



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité :  
Sciences et génie des matériaux

---

Présentée et soutenue par  
Laurent PUECH

Le 3 décembre 2009

### Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques

---

#### JURY

##### Président

**Thierry CAMPS**

*Professeur d'Université (Toulouse)*

##### Rapporteurs

**Agnès GRANIER  
Nathalie VIART**

*Directeur de Recherche CNRS (Nantes)  
Professeur d'Université (Strasbourg)*

##### Examineurs

**Jean-Christophe PEYRARD  
Philippe TAILHADES  
Christophe VALLEE**

*Ingénieur DGA (Rennes)  
Directeur de Recherche CNRS (Toulouse)  
Maître de Conférence (Grenoble)*

---

École doctorale : Sciences de la Matière

Unités de recherche : CIRIMAT/LETI-Minatec/LITEN

Directeur de Thèse : Philippe TAILHADES

Co-encadrants : Christophe DUBARRY et Jean-Louis OUVRIER-BUFFET



# Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Jean-Christophe Peyrard et Michel Vilain, ainsi qu'à l'institution et à l'entreprise que chacun d'eux représente dans ce jury, respectivement la Délégation Générale de l'Armement et Ulis, pour leurs soutiens à ces travaux. Je remercie également Agnès Granier, Nathalie Viart, Thierry Camps et Christophe Vallée pour leur participation au jury.

Je remercie vivement Jean-Louis Ouvrier-Bufferet pour m'avoir accueilli au LIR puis guidé durant ma thèse. Merci à Agnès Arnaud, Valérie Goudon, Claire Vialle, Jessica Eid, Jean-Jacques Yon, Wilfried Rabaud, Pierre Imperinetti, Geoffroy Dumont, Emmanuel Rolland, Jérôme Meilhan... pour leur accueil et leurs conseils. Bonne chance à Florian Bourgeois pour la suite de ses travaux. Je n'oublie pas non plus de remercier Éric Mottin, Raymond Boch, Vincent Cachard et Pierre Castelein pour leur écoute.

Je remercie chaleureusement Christophe Dubarry pour son expertise et son accueil au LITEN. Je remercie également Pierre Garrec dont la maîtrise de l'Oxford DIBS 500 fut précieuse. Merci à Étienne Quesnel et Guillaume Ravel pour leurs lumières ainsi qu'à Viviane Muffato, Maryse Reymermier, Françoise Geffraye, Nathalie Baclet, Émilie Debourg, Nicolas Charat, Jean-Guillaume Coutard, Philippe Bouchut, Alexandre Pereira, Henri Boucher, Fabrice Émieux... pour leur aide ou simplement leur compagnie.

Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse, Philippe Tailhades, pour sa disponibilité malgré son emploi du temps et la distance qui nous séparaient, et qui m'a beaucoup apporté grâce à sa curiosité et à l'étendue de sa culture scientifique.

Je remercie également, pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter, Claude Chabrol pour les analyses DRX, Denis Rouchon pour les spectres Raman, Éric de Vito pour les spectres XPS, Kévin Garello pour les analyses VSM, Guillaume Audoit pour le MET et Brigitte Florin pour le MEB.

Je n'oublie pas mes voisins de bureau du DOPT/SIONA à qui je dois mes progrès dans la programmation Matlab et au ski : Luc alias « Charlie RGB », Salim, Yann et ses contrepétries, Alexandros, Fanny... Je remercie aussi mes parents, mon frère et le reste de ma famille et de mes amis pour leurs soutiens.

Enfin, je remercie tous ceux que j'oublie mais avec qui mes rapports furent aussi heureux qu'enrichissants durant cette thèse.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction bibliographique</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Applications bolométriques</b>	<b>11</b>
1.1	L'infrarouge . . . . .	11
1.2	La détection infrarouge . . . . .	12
1.2.1	Historique . . . . .	12
1.2.2	Les photodétecteurs . . . . .	13
1.2.3	Les détecteurs thermiques . . . . .	14
1.3	Le microbolomètre résistif non-refroidi . . . . .	15
1.3.1	Description de la planche bolométrique . . . . .	15
1.3.2	Acquisition du signal . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Performances des thermistors</b>	<b>23</b>
2.1	Introduction . . . . .	23
2.2	Dépendance de la résistance à la température . . . . .	23
2.3	Les bruits de courant . . . . .	25
2.3.1	Bruit thermique . . . . .	25
2.3.2	Bruit basses fréquences . . . . .	25
2.3.3	Facteur de mérite . . . . .	27
2.4	Conductivité d'un mélange conducteur – isolant . . . . .	29
2.4.1	Variations par loi d'échelle . . . . .	29
2.4.2	Conduction par percolation . . . . .	30
2.5	Revue des performances de thermistors usuels . . . . .	32
2.6	Conclusion . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Les oxydes de fer</b>	<b>35</b>
3.1	Introduction . . . . .	35
3.2	Les ferrites spinelles . . . . .	36

3.2.1	La structure spinelle . . . . .	36
3.2.2	Configuration électronique . . . . .	39
3.2.3	Propriétés électriques . . . . .	41
3.2.4	Propriétés magnétiques . . . . .	43
3.3	Autres phases d'oxydes de fer . . . . .	46
3.3.1	La wustite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . . . . .	46
3.3.2	L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	48
3.4	Conclusion . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Élaboration des couches minces</b>	<b>51</b>
4.1	Introduction . . . . .	51
4.2	Dépôts physiques en phase vapeur . . . . .	51
4.2.1	Pulvérisation cathodique . . . . .	52
4.2.2	Pulvérisation par faisceau d'ions . . . . .	54
4.3	Pulvérisation de cible . . . . .	57
4.3.1	Théorie des moments . . . . .	57
4.3.2	Évolution du rendement de pulvérisation avec l'énergie . . . . .	57
4.3.3	Évolution du rendement de pulvérisation avec l'angle d'incidence . . . . .	59
4.3.4	Distribution angulaire des particules émises . . . . .	59
4.4	Pulvérisation réactive . . . . .	61
4.4.1	Principe . . . . .	61
4.4.2	Adsorption du gaz réactif . . . . .	62
4.4.3	Hystérésis de pression partielle . . . . .	65
4.4.4	Procédé IBS réactif . . . . .	66
4.5	Modèles de dépôts . . . . .	67
4.5.1	Modèle de Thornton . . . . .	67
4.5.2	Modèle de Berg . . . . .	68
4.5.3	Application du modèle de Berg . . . . .	70
4.6	Conclusion . . . . .	73
<b>II</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>75</b>
<b>1</b>	<b>Élaboration des couches minces</b>	<b>77</b>
1.1	Pulvérisation par faisceau d'ions . . . . .	77
1.2	Détermination de l'épaisseur du dépôt . . . . .	79

1.3	Gravure de la couche d'oxyde par usinage ionique . . . . .	80
<b>2</b>	<b>Caractérisations et analyses</b>	<b>81</b>
2.1	Diffraction des rayons X . . . . .	81
2.2	Spectroscopie de type Raman . . . . .	81
2.3	Spectroscopie de photoélectrons X . . . . .	82
2.4	Mesures magnétiques . . . . .	83
2.5	Mesure du niveau de contrainte . . . . .	83
2.6	Analyses par MET . . . . .	84
2.6.1	Préparation des échantillons . . . . .	84
2.6.2	Observations MET . . . . .	85
<b>3</b>	<b>Caractérisation électrique</b>	<b>87</b>
3.1	Mesure de résistivité sur couche . . . . .	87
3.1.1	Principe de la mesure « quatre pointes » . . . . .	87
3.1.2	Mesure du TCR . . . . .	88
3.2	Caractérisation des dispositifs de test . . . . .	88
3.2.1	Description des dispositifs . . . . .	88
3.2.2	Mesure de la résistivité . . . . .	89
3.2.3	Caractérisation du bruit en $1/f$ . . . . .	90
<b>III</b>	<b>Élaboration de ferrites par pulvérisation réactive</b>	<b>93</b>
	<b>Introduction</b>	<b>95</b>
<b>1</b>	<b>Étude de la pulvérisation</b>	<b>97</b>
1.1	Introduction . . . . .	97
1.2	Analyse de la surface de cibles pulvérisées . . . . .	98
1.2.1	Introduction . . . . .	98
1.2.2	Analyse de la contamination par XPS . . . . .	98
1.2.3	Analyse des raies du fer par XPS . . . . .	100
1.2.4	Conclusion . . . . .	103
1.3	Détermination de rendement de pulvérisation . . . . .	103
1.3.1	Rendement de pulvérisation sans $O_2$ . . . . .	103
1.3.2	Rendement de pulvérisation avec $O_2$ . . . . .	105
1.3.3	Conclusion . . . . .	105

1.4	Détermination de l'énergie cinétique des particules pulvérisées . . . . .	105
1.5	Conclusion . . . . .	108
<b>2</b>	<b>Étude de l'influence des conditions d'élaboration</b>	<b>109</b>
2.1	Identification des phases déposées . . . . .	109
2.1.1	Analyses par diffraction des rayons X . . . . .	109
2.1.2	Analyse par spectroscopie Raman . . . . .	113
2.1.3	Conclusion des analyses DRX et SR . . . . .	117
2.2	Caractérisations magnétiques . . . . .	118
2.2.1	Couche mince de magnétite . . . . .	118
2.2.2	Couches minces magnétite – hématite . . . . .	119
2.2.3	Conclusion . . . . .	120
2.3	Caractérisation des contraintes mécaniques . . . . .	121
2.3.1	Influence de l'énergie de pulvérisation . . . . .	121
2.3.2	Influence du débit d'oxygène introduit . . . . .	122
2.3.3	Conclusion . . . . .	122
2.4	Caractérisation de la microstructure des dépôts . . . . .	123
2.4.1	Conditions d'élaboration . . . . .	123
2.4.2	Description de la microstructure . . . . .	123
2.4.3	Conclusion . . . . .	125
2.5	Synthèse . . . . .	126
<b>3</b>	<b>Modélisation du procédé de dépôt</b>	<b>129</b>
3.1	Introduction . . . . .	129
3.2	Influence de la quantité de O <sub>2</sub> . . . . .	130
3.2.1	Détermination de l'état du système . . . . .	130
3.2.2	Résultats de la modélisation . . . . .	134
3.2.3	Conclusion . . . . .	141
3.3	Étude de l'homogénéité par modélisation . . . . .	142
3.3.1	Hétérogénéité de la composition du dépôt . . . . .	142
3.3.2	Hétérogénéité de l'épaisseur de dépôt . . . . .	144
3.3.3	Conclusion de l'étude de l'homogénéité . . . . .	145
3.4	Conclusion . . . . .	146
	<b>Synthèse</b>	<b>147</b>

---

<b>IV Étude des propriétés électriques</b>	<b>149</b>
<b>Introduction</b>	<b>151</b>
<b>1 Caractérisations électriques des couches</b>	<b>153</b>
1.1 Introduction . . . . .	153
1.2 Résistivité des couches . . . . .	153
1.2.1 Influence de la composition . . . . .	153
1.2.2 Loi d'échelle . . . . .	155
1.3 Cartographie de résistance . . . . .	158
1.3.1 Évolution de la résistance avec le rayon . . . . .	158
1.3.2 Homogénéité de la résistance . . . . .	161
1.4 Coefficient de température de la résistance (TCR) . . . . .	162
1.5 Conclusion . . . . .	164
<b>2 Caractérisations des dispositifs de tests</b>	<b>167</b>
2.1 Introduction . . . . .	167
2.2 Dépôt <i>I</i> . . . . .	168
2.2.1 Résistivité et coefficient thermique de résistance . . . . .	168
2.2.2 Résistance à $L = 0$ . . . . .	170
2.2.3 Mesures de bruit . . . . .	172
2.3 Dépôt <i>II</i> . . . . .	174
2.4 Qualification de l'étape de gravure . . . . .	176
2.4.1 Introduction . . . . .	176
2.4.2 Gravure « humide » . . . . .	176
2.4.3 Gravure « sèche » . . . . .	177
2.4.4 Réduction par flux d'ions incidents . . . . .	180
2.5 Conclusion . . . . .	183
<b>Synthèse</b>	<b>185</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>187</b>
<b>Annexes</b>	<b>193</b>
<b>A Paramètres communs aux modèles de pulvérisation et de dépôt</b>	<b>195</b>

A.1	Géométrie de l'enceinte de dépôt . . . . .	195
A.2	Variables et constantes . . . . .	195
<b>B</b>	<b>Modèle de pulvérisation</b>	<b>201</b>
B.1	Expression de la probabilité d'émission . . . . .	201
B.2	Pulvérisation sans gaz réactif . . . . .	201
B.3	Pulvérisation avec gaz réactif . . . . .	203
<b>C</b>	<b>Modèle de dépôt</b>	<b>205</b>
C.1	Expressions des taux de recouvrement . . . . .	205
C.1.1	Au niveau de la cible . . . . .	205
C.1.2	Au niveau du dépôt . . . . .	206
C.1.3	Mode dynamique . . . . .	207
C.2	Expression du débit d'oxygène introduit $\phi_{O_2}$ . . . . .	208
C.2.1	Contribution du pompage . . . . .	208
C.2.2	Contribution de l'adsorption sur le dépôt . . . . .	209
C.2.3	Contribution de l'adsorption sur la cible . . . . .	209
C.2.4	Intégration sur l'aire $A_D$ . . . . .	209
	<b>Bibliographie</b>	<b>211</b>

# Première partie

## Introduction bibliographique



# Chapitre 1

## Applications bolométriques

### 1.1 L'infrarouge

Bien après la décomposition de la lumière par Newton en 1666, l'existence du rayonnement infrarouge ne fut démontrée qu'en 1800 par l'expérience de Sir Frederick William Herschel. Ce dernier entreprit de mesurer, au moyen d'un thermomètre à mercure, l'échauffement provoqué par les différentes couleurs du spectre issu d'un prisme. Herschel constata un échauffement hors du spectre de la lumière visible, à côté du rouge.

Le terme infrarouge se rapporte aux rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre 780 nm et 1 mm, respectivement les limites du rayonnement visible et du rayonnement micro-onde. Pour les applications courantes de détection infrarouge, le spectre s'étend de 1,4 à 15  $\mu\text{m}$  et se subdivise en trois domaines :

- Les courtes longueurs d'onde ou SWIR<sup>a</sup> de 1,4 à 3  $\mu\text{m}$ ;
- Les moyennes longueurs d'onde ou MWIR<sup>b</sup> de 3 à 5  $\mu\text{m}$ ;
- Les grandes longueurs d'onde ou LWIR<sup>c</sup> de 8 à 14  $\mu\text{m}$ .

Cette subdivision du rayonnement correspond aux fenêtres de transmission autorisées dans l'atmosphère terrestre (cf. Fig. 1.1 page suivante). Du fait de la présence de gaz à effet de serre comme l'eau ou le dioxyde de carbone, une partie du rayonnement infrarouge est absorbée par la vibration des liaisons de l'oxygène avec l'hydrogène et le carbone : la présence d'eau explique à elle seule la bande d'absorption entre 5 et 8  $\mu\text{m}$ ; l'absorption au delà de 14  $\mu\text{m}$  est due au  $\text{CO}_2$ .

---

a. *Short-wavelength infrared.*

b. *Mid-wavelength infrared.*

c. *Long-wavelength infrared.*

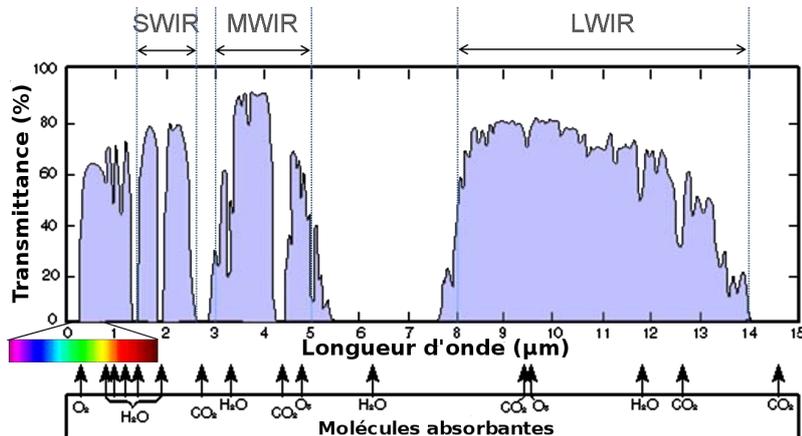


FIG. 1.1 – Spectre de transmission du rayonnement dans l’atmosphère en fonction de sa longueur d’onde (en  $\mu\text{m}$ ).

Sous l’effet de la température, l’agitation moléculaire provoque la vibration de dipôles dans la matière qui émet un rayonnement électromagnétique dans l’infrarouge. L’intensité de ce rayonnement est proportionnelle à l’échauffement de sa source : sa caractérisation revient à mesurer la température, sans contact avec le corps émetteur. La détection infrarouge permet ainsi de repérer les corps chauds sans qu’une source primaire extérieure ne soit nécessaire comme c’est le cas pour la détection visible.

Les applications de vision nocturne et de thermographie sont basées sur la détection de rayonnement infrarouge des bandes MWIR et LWIR, parce qu’elles correspondent aux longueurs d’onde émises par la matière dans des conditions de températures terrestres, et transmises par l’atmosphère. Dans cette étude, les microbolomètres exploitent la bande LWIR, de 8 à 14  $\mu\text{m}$ .

## 1.2 La détection infrarouge

### 1.2.1 Historique

Le premier détecteur infrarouge est le bolomètre, du grec *bolé* pour radiation et *métron* pour mesure. Il est inventé vers 1880 par l’astronome américain Samuel Pierpont Langley [1] pour caractériser l’intensité d’un rayonnement infrarouge. Il consiste alors en un pont de Wheastone dont deux branches sur quatre sont des feuilles de platine avec une résistivité qui croît avec la température.

Ainsi, par définition, le bolomètre caractérise l'échauffement provoqué par l'absorption du rayonnement en mesurant la variation de résistivité que provoque cette variation de température.

Par la suite, d'autres dispositifs de détection infrarouge sont apparus. Dans la littérature, Rogaski [2], Buser et Tompsett [3] et Gaussorgues [4] traitent de ces différentes technologies. Elles se classent en deux grandes catégories :

- Les détecteurs photoniques, dont la réponse est liée à la détection de photons, et dont font partie les photodiodes;
- Les détecteurs thermiques, dont la réponse est liée à la mesure de l'échauffement provoqué par l'absorption d'un rayonnement, et dont font partie les bolomètres.

Bien qu'historiquement développé pour la détection infrarouge, le principe de fonctionnement du bolomètre peut théoriquement être appliqué à la détection d'autres rayonnements électromagnétiques, pour peu que le dispositif absorbe dans la gamme de longueurs d'onde visée.

### 1.2.2 Les photodétecteurs

Parmi les photodétecteurs, les photodiodes sont capables de générer des paires électron-trou sous l'effet de l'excitation par un flux de photons incidents. La mesure du courant électrique ainsi généré permet de quantifier le nombre de photons captés et donc l'intensité du signal infrarouge. Nous pouvons également citer les détecteurs photovoltaïques pour lesquels l'absorption de photons génère une variation de tension aux bornes.

L'agitation thermique, en créant de nouvelles paires électron-trou, limite les performances des photodétecteurs à température ambiante. Il est donc nécessaire de les maintenir à basse température, typiquement 77 K, la température de l'azote liquide, pour optimiser la quantification de l'absorption des photons. Le surcout et l'encombrement découlant de la présence du dispositif de refroidissement réservent cette catégorie de détecteurs à des applications hautes performances telles que l'intégration dans des sondes spatiales ou des applications militaires.

Parmi les matériaux utilisés, les photodiodes HgCdTe se présentent sous différentes compositions et différentes architectures pour la détection dans les bandes MWIR et LWIR.

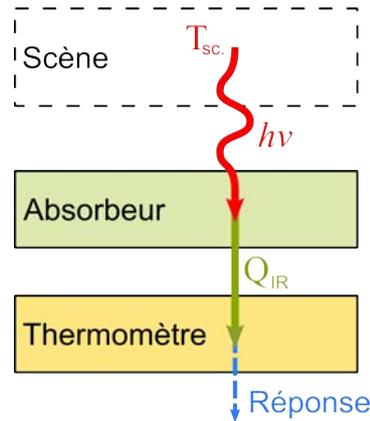


FIG. 1.2 – Principe de fonctionnement des détecteurs thermiques.

### 1.2.3 Les détecteurs thermiques

Les détecteurs thermiques regroupent deux fonctions : une fonction absorption du rayonnement électromagnétique sous forme de chaleur, et une fonction thermomètre qui quantifie l'échauffement (cf. Fig. 1.2). Cette dernière exploite l'évolution des propriétés d'un matériau avec la température. Contrairement aux photodétecteurs, la détection thermique n'est pas limitée par la libération de porteurs de charge induite par l'agitation thermique.

Conçus pour fonctionner à température ambiante, les détecteurs thermiques ont généralement des performances plus modestes que celles des photodétecteurs refroidis. Toutefois, l'absence de dispositif de refroidissement et une plus grande facilité de mise en œuvre permettent d'en diminuer le coût et l'encombrement. Ces deux points permettent une intégration dans des dispositifs embarqués comme ceux destinés à la vision nocturne dans les transports.

Parmi les détecteurs thermiques les plus courants, nous pouvons citer les bolomètres, qui exploitent la variation de l'impédance avec la température, ou les détecteurs pyroélectriques [5], qui exploitent l'aptitude à générer un champ électrique lors de variation de température.

Les dispositifs bolométriques sont basés sur l'utilisation de thermistors, les plus courants étant les oxydes de vanadium et les couches de silicium amorphes. Nous parlerons par la suite de microbolomètre résistif non-refroidi pour désigner un dispositif basé sur l'utilisation d'un thermistor et fonctionnant à température ambiante.

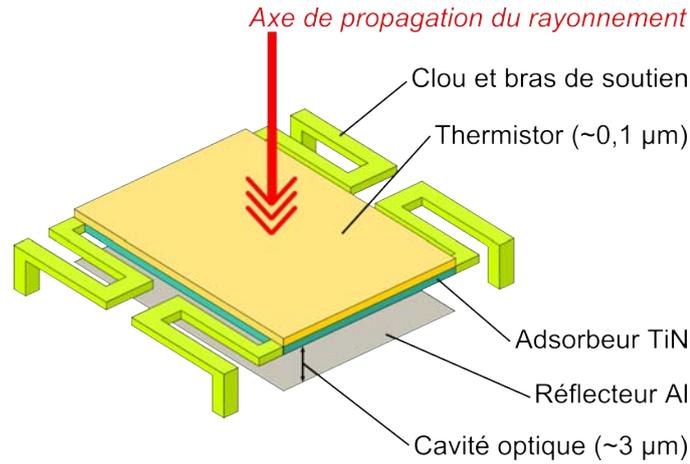


FIG. 1.3 – Schéma d'un bolomètre.

## 1.3 Le microbolomètre résistif non-refroidi

### 1.3.1 Description de la planche bolométrique

Le bolomètre est constitué d'une planche d'une surface de l'ordre de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , suspendue au dessus de son support par des clous et des bras de soutien. L'ensemble suspendu regroupe les fonctions d'absorbeur du rayonnement et de thermomètre. Cette suspension permet d'isoler thermiquement la planche de son support et d'optimiser ainsi l'échauffement du thermomètre.

En plus de leur rôle de soutien, les clous et les bras servent d'une part de bornes d'entrées et de sorties du signal électrique du thermomètre, et d'autre part de ponts thermiques pour dissiper la chaleur stockée dans la planche. Leur dimensionnement est donc un paramètre important pour remplir cette dernière fonction.

#### a Couche absorbeur

Le matériau absorbeur a pour fonction de transformer l'énergie du rayonnement infrarouge incident sous forme de chaleur. Afin de maximiser son exposition au rayonnement, il se présente sous la forme d'une couche mince perpendiculaire à l'axe de propagation de l'onde électromagnétique (cf. Fig. 1.3).

La suspension de la planche permet de créer une cavité optique sous l'absorbeur. D'une hauteur d'un quart de longueur d'onde ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ), cet espace permet d'obtenir une interac-

tion additive entre l'onde transmise de la scène et l'onde réfléchiée par une couche réfléchive à la surface du support, typiquement en aluminium. La quantité d'énergie absorbée est donc maximisée.

La gamme des longueurs d'onde mesurée par le bolomètre dépend de la nature de l'absorbeur, et plus précisément de son spectre d'absorption. Dans le cadre de cette étude, il s'agit d'une couche de nitrure de titane TiN choisie pour son absorption dans la bande LWIR.

## b Couche thermomètre

Le matériau thermomètre a pour fonction de traduire l'évolution de l'échauffement de la planche bolométrique en un signal exploitable par un circuit de lecture. Il s'agit d'une couche mince en contact avec l'absorbeur (cf. Fig. 1.3 page précédente) : le transfert de chaleur est donc optimisé par l'importante surface de contact entre les deux couches.

Dans les microbolomètres résistifs, la fonction de thermomètre est remplie par un matériau thermistor, c'est-à-dire qui présente une dépendance de sa résistivité avec la température. Celle-ci est quantifiée par le TCR<sup>d</sup>  $\alpha$ , soit la variation normalisée de la résistance  $R$ , ou de la résistivité  $\rho$ , avec la température  $T$ . Pour les semiconducteurs thermistors les plus communs,  $\alpha$  est négatif et de l'ordre de  $-2\%/K$ .

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

Parmi les matériaux couramment utilisés, nous pouvons citer l'oxyde de vanadium  $VO_x$  exploité par les firmes américaines *Honeywell Inc.* et *Raytheon* et le silicium amorphe de la société française *Ulis*. Cette étude porte sur un nouveau type de matériaux thermomètres : les oxydes de fer à base de ferrites spinelles [6, 7]. Une revue plus détaillée des matériaux thermistors est présentée dans le chapitre suivant (cf. page 32).

## c Contraintes mécaniques

La suspension du dispositif est obtenue par le dépôt de l'ensemble absorbeur et thermomètre sur une couche de résine. Celle-ci est ensuite sacrifiée pour libérer la cavité optique.

---

d. *Temperature coefficient of resistance.*

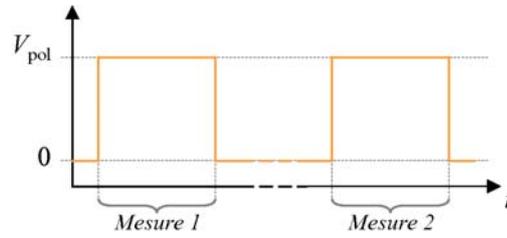


FIG. 1.4 – Signal de polarisation en tension du bolomètre en « créneau » .

Afin de conserver la planéité de la planche bolométrique au moment de sa libération, il est important de maîtriser l'état de contrainte mécanique de l'empilement. On estime que des contraintes planaires de l'ordre de quelques centaines de mégapascal peuvent être tolérées par la planche.

### 1.3.2 Acquisition du signal

#### a Lecture de l'échauffement

Basée sur la loi d'Ohm  $V = RI$ , la lecture de la résistance  $R$  peut s'effectuer de deux manières :

- Soit par l'application d'un courant  $I_{\text{pol}}$  connu et la lecture de la tension  $V$  aux bornes du bolomètre;
- Soit par l'application d'une tension  $V_{\text{pol}}$  connue et la lecture de l'intensité  $I$  à travers le bolomètre.

Le TCR étant négatif dans le cas des semiconducteurs, une augmentation de la température de la planche bolométrique se traduit par une diminution de sa résistance  $R$  ( $\frac{\delta R}{\delta T} < 0$ ). Ainsi, lors d'une polarisation en courant, un échauffement provoque une diminution de la tension ( $\frac{\delta V}{\delta T} < 0$ ). À l'inverse, lors d'une polarisation en tension, l'échauffement provoque une augmentation de l'intensité ( $\frac{\delta I}{\delta T} > 0$ ).

La contribution à l'échauffement de la polarisation par effet Joule, égale à  $IV$ , sera affectée différemment par l'évolution de la résistance selon le mode de polarisation.  $IV$  diminuera avec l'échauffement du bolomètre lors d'une polarisation en courant ( $\frac{\delta V}{\delta T} < 0$ );  $IV$  croîtra lors d'une polarisation en tension ( $\frac{\delta I}{\delta T} > 0$ ). Dans ce dernier cas, l'échauffement par effet Joule entraîne un accroissement de l'amplitude du signal; aussi, le bolomètre à  $\text{TCR} < 0$  est polarisé en tension plutôt qu'en courant.

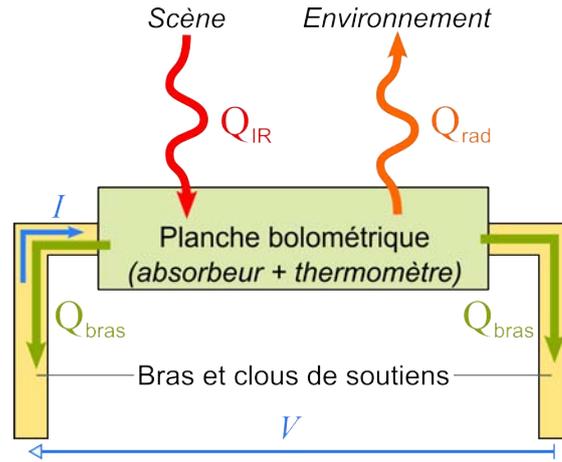


FIG. 1.5 – Schéma du bilan calorifique du bolomètre thermique.

Cependant, si la polarisation était continue, un échauffement en cascade pourrait provoquer la destruction du bolomètre. Il est donc appliqué aux bolomètres une tension discontinue en « créneau », ce qui permet de réaliser des séries de mesures (cf. Fig. 1.4 page précédente).

### b Constante de temps thermique

Entre deux mesures d'intensité du rayonnement, il est nécessaire d'attendre que la planche bolométrique ait atteint sa température d'équilibre pour que la deuxième mesure ne soit pas faussée par la première. Afin de définir une constante de temps, il nous faut considérer le bilan calorifique de la planche pendant la mesure (cf. Fig. 1.5).

Selon Wood [8], les contributions à l'augmentation de la quantité de chaleur  $Q_{\text{planche}}$  stockée par la planche sont d'une part la quantité de chaleur  $Q_{\text{IR}}$  résultant de l'absorption du rayonnement infrarouge, et d'autre part le gain en chaleur  $IV$  par effet Joule causé par la polarisation du thermomètre. Les contributions à la diminution de  $Q_{\text{planche}}$  sont les pertes par conduction thermique  $Q_{\text{bras}}$  à travers les bras et les clous de soutien du micropont, et les pertes radiatives  $Q_{\text{rad}}$ .

$$\frac{dQ_{\text{planche}}}{dt} = Q_{\text{IR}} + IV - Q_{\text{bras}} - Q_{\text{rad}}.$$

La constante de temps  $\tau$  est définie comme le ratio de la capacité calorifique de la planche  $C_{\text{planche}}$  sur la conductance thermique totale  $G$  entre la planche et son environnement. Lorsque l'on néglige la conduction par radiation devant la conduction par les bras

de soutien, on peut estimer la conductance totale proche de celle des bras :  $G \approx G_{\text{bras}}$ . De sorte que :

$$\tau = \frac{C_{\text{planche}}}{G_{\text{bras}}}$$

Cependant, la constante de temps  $\tau$  n'est valide que lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée. La constante de temps effective  $\tau_{\text{eff}}$  prend donc en compte la variation de chaleur induite par la polarisation lors de la mesure de la résistance électrique.

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau}{1 + \alpha\Delta T} = \frac{C_{\text{planche}}}{G_{\text{bras}}} \times \frac{1}{1 + \alpha\Delta T}$$

Avec  $\alpha$  le TCR du thermomètre et  $\Delta T$  la variation de température que subit la planche. La constante de temps  $\tau_{\text{eff}}$  permet de définir la fréquence maximale de mesure. Afin d'être compatible avec des dispositifs de capture vidéo qui ont des fréquences de prises d'images comprises entre 50 et 100 Hz, la constante de temps est généralement inférieure à 10 ms.

### c Matrice de microbolomètres

Disposée à l'arrière d'un système optique, une matrice de  $l \times c$  pixels microbolométriques permet d'acquérir et de reconstituer l'image infrarouge d'une scène. La polarisation des bolomètres s'effectue ligne par ligne pendant qu'un circuit de lecture traite les signaux en sortie des  $c$  colonnes, qui correspondent en fait aux  $c$  pixels de la ligne polarisée (cf. Fig. 1.6 page suivante). L'opération de polarisation – acquisition est répétée pour les  $l$  lignes de la matrice. Puis l'image suivante est capturée de la même manière, une fois que la première ligne de pixels a atteint sa température d'équilibre.

Les matrices de microbolomètres ont des dimensions correspondant aux formats de vidéo standard, tel que le format  $640 \times 480$ . Le pas de répétition des microbolomètres est aujourd'hui de  $17 \mu\text{m}$  pour les dispositifs les plus miniaturisés.

L'image obtenue est représentée par un contraste en niveau de gris, avec un taux de blanc fonction de l'intensité du rayonnement (cf. Fig. 1.7 page 21). Il est cependant courant en thermographie d'affecter des couleurs chaudes comme le rouge ou le jaune aux intensités les plus élevées, et des couleurs froides comme le bleu aux intensités les plus faibles, l'intensité du rayonnement étant fonction de la température du corps émetteur (cf. Fig. 1.8 page 21).

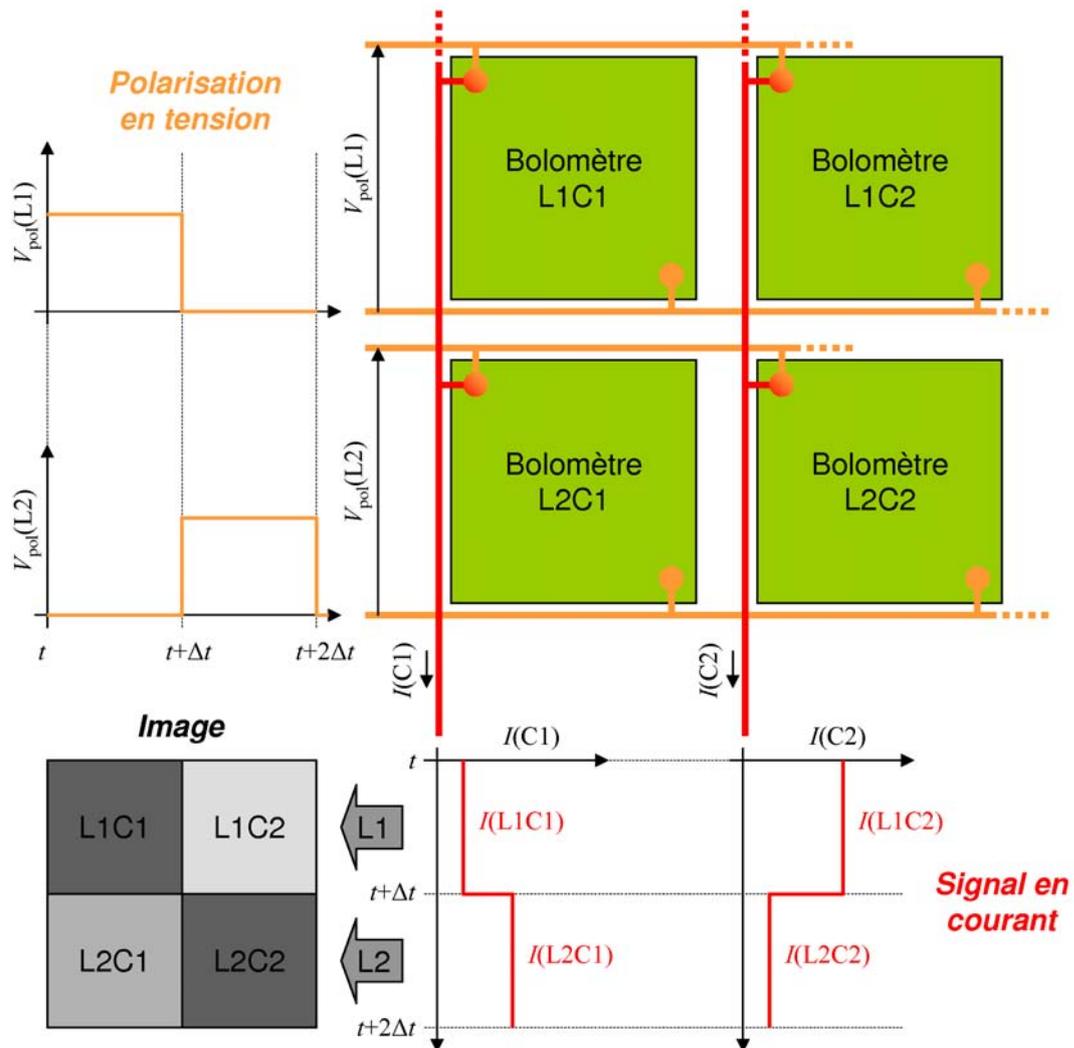


FIG. 1.6 – Schéma du principe de polarisation – acquisition sur une matrice de bolomètres  $2 \times 2$ .



FIG. 1.7 – Image infrarouge en niveau de gris.

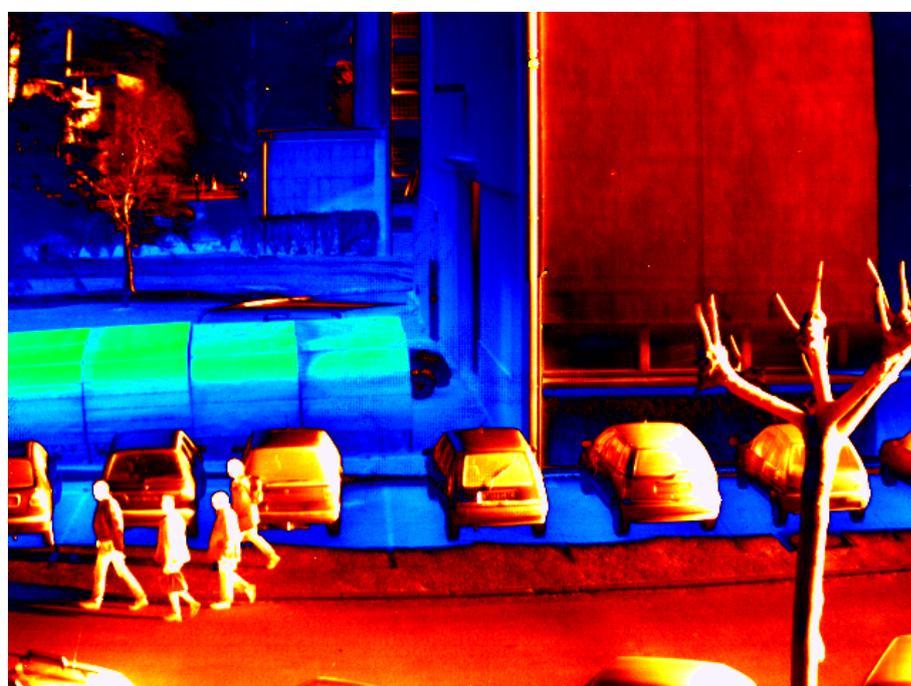


FIG. 1.8 – Thermographie en contraste couleur.



# Chapitre 2

## Performances des thermistors

### 2.1 Introduction

Outre la résistance qui définit le dimensionnement du circuit de lecture du signal du bolomètre, les performances du matériau thermomètre sont caractérisées en termes de dépendance de la résistivité à la température. Nous nous intéressons dans un premier temps à ce paramètre dont l'accroissement permet d'améliorer la sensibilité du bolomètre aux variations de l'intensité du signal infrarouge.

Cependant, le signal électronique en sortie du bolomètre peut être perturbé par des fluctuations aléatoires de courant ayant pour origine la microstructure du thermistor. Parmi ces bruits électroniques, nous discuterons des plus communs dans les applications microbolométriques : le bruit thermique et le bruit basses fréquences.

L'optimisation fine des performances du thermistor nécessitant l'emploi de phases de différentes résistivités, nous verrons, dans le cadre de la théorie de la percolation, comment évoluent les performances de mélanges biphasés avec les proportions de phases.

Enfin, une dernière section rapporte les performances des principaux matériaux thermistors existants, et les compare à celles des oxydes de fer.

### 2.2 Dépendance de la résistance à la température

La conductivité d'une couche mince et sa dépendance à la température découlent des propriétés intrinsèques des phases dont elle est constituée et de leur organisation micro-

structurale. Les propriétés de conduction des phases sont caractérisées d'une part par le nombre de porteurs de charge et d'autre part par leur mobilité. La microstructure de la couche mince est généralement constituée de joints de grains de propriétés de conduction différentes des grains et dont le nombre et le volume influent sur la conductivité.

Pour caractériser la dépendance de la conductivité à la température, on définit le coefficient de température  $\alpha$  de la résistance  $R$  (TCR<sup>a</sup>) comme la variation normalisée de la résistance (ou de la résistivité  $\rho$ ) par rapport à la température  $T$  :

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

Pour les semiconducteurs, l'expression la plus générale de la résistivité en fonction de la température est de la forme d'une loi de Mott [9] :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\lambda$$

La littérature [10, 11] rapporte  $\lambda = 1/4$  pour des semiconducteurs amorphes comme le silicium ou le carbone amorphes. Cette relation se généraliserait à certains métaux granulaires ou semiconducteurs désordonnés avec  $\lambda = 1/2$  [11]. Cependant, d'autres auteurs [12, 13] proposent des lois en  $\lambda = 1$  avec une dépendance à la température du terme pré-exponentiel  $\rho_0$  dans le cadre de la théorie des polarons (cf. page 41).

Toutefois, les différences de température caractérisées dans les plaques bolométriques étant de quelques millikelvins, il est possible d'approximer  $\rho(T)$  par une loi de type Arrhénius, et de dériver cette expression pour obtenir le TCR d'un semiconducteur  $\alpha_{sc}$ .

$$\rho \simeq \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

$$\alpha_{sc} \simeq -\frac{E_A}{k_B T^2}$$

L'énergie d'activation  $E_A$  est la somme des énergies activant d'une part la création de charges libres et d'autre part leur mobilité. Elle est donc fortement corrélée à la conductivité du semiconducteur : dans le cas le plus général, elle augmente avec la résistivité, comme le rapportent Radford et al. [14] pour le semiconducteur  $\text{VO}_x$ .

---

a. *Temperature coefficient of resistance.*

Le TCR  $\alpha_{sc}$  augmentant avec la résistivité  $\rho$ , il apparaît que l'augmentation de la résistivité tend à accroître l'amplitude du signal, ce qui va dans le sens d'une amélioration des performances du thermistor. Parmi les moyens d'augmenter finement la résistivité au moment de l'élaboration des couches, il est possible d'introduire des précipités d'une phase de plus faible conductivité.

## 2.3 Les bruits de courant

Parmi les formes de fluctuations aléatoires affectant les porteurs de charges dans les semiconducteurs, les deux principales sont le bruit thermique d'une part, et le bruit basses fréquences d'autre part. Ils impactent la valeur de la résolution thermique de mesure des détecteurs, couramment appelée NETD<sup>b</sup> et exprimée en mK.

### 2.3.1 Bruit thermique

Le bruit thermique, ou bruit de Johnson [15], provient de fluctuations thermiquement activées de courant ou de tension. Les densités spectrales de bruit thermique  $\mathcal{S}_V^*$  et  $\mathcal{S}_I^*$ , respectivement exprimées en tension et en courant, s'écrivent en fonction de la constante de Boltzmann  $k_B$ , de la température  $T$  et de la résistance  $R$ .

$$\mathcal{S}_V^* = 4k_B T R$$

$$\mathcal{S}_I^* = \frac{4k_B T}{R}$$

Les contributions des fluctuations thermiques sont, du fait de leurs dépendances à la température, relativement aisées à isoler des autres contributions du bruit électronique.

### 2.3.2 Bruit basses fréquences

#### a Définition

Le bruit basses fréquences, ou bruit en  $1/f$ , se manifeste sous la forme d'une variation aléatoire de la conductivité, dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la fréquence  $f$ . Son origine est encore discutée : il s'agit selon les auteurs soit d'une variation du nombre de porteurs de charge impliqués dans la conduction, soit d'une variation de leur mobilité.

---

b. *Noise equivalent temperature difference* : écart de température correspondant au bruit.

La dépendance à la fréquence de l'amplitude du bruit peut se comprendre en considérant le bruit basses fréquences comme la conséquence d'un changement de comportement d'un certain nombre de porteurs de charge indépendants. Le changement de comportement d'un petit nombre de porteurs dans un matériau sera relativement fréquent, bien qu'un tel événement conduise à une variation de la conductivité de faible amplitude. A contrario, le changement de comportement d'un grand nombre de porteurs simultanément conduira à une variation de forte amplitude, mais la probabilité et la fréquence d'apparition d'un tel événement seront d'autant plus faibles.

*Une analogie grossière peut être faite avec les tremblements sismiques issus du frottement entre plaques de la croûte terrestre : la fréquence d'apparition d'un séisme de forte amplitude sera plus faible que celle d'un séisme de plus faible amplitude.*

## b Loi de Hooge

Proposée par Hooge [16], une loi empirique exprime les densités spectrales  $\mathcal{S}_I$ ,  $\mathcal{S}_V$  et  $\mathcal{S}_R$  de bruit en  $1/f$  respectivement exprimées en courant, en tension et en résistance, en fonction du nombre de porteurs de charge  $N$  et de la fréquence  $f$  :

$$\frac{\mathcal{S}_I}{I^2} = \frac{\mathcal{S}_V}{V^2} = \frac{\mathcal{S}_R}{R^2} = \frac{\alpha_H}{Nf}$$

Ainsi, pour un thermistor donné et dont le volume est fixé par la constante de temps thermique, une manière de réduire l'influence du bruit en  $1/f$  est d'augmenter le nombre de porteurs  $N$ .

La valeur du coefficient de Hooge  $\alpha_H$  dépend du matériau considéré. Selon Hooge [16], si sa valeur moyenne est proche de  $2.10^{-3}$ , elle peut être inférieure de 2 ou 3 décades lorsque le matériau comporte peu de défauts. Khan et al. [17] notent une augmentation du coefficient  $\alpha_H$  avec la résistivité de couches de  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  :  $\alpha_H$  augmente de deux décades, de  $3,0.10^{-3}$  à  $0,37$ , lorsque  $\rho$  s'élève de  $1,8.10^{-2}$  à  $5,1 \Omega.\text{cm}$ . Le niveau de bruit est donc globalement moindre pour des matériaux de plus faibles résistivités.

## c Influence de la microstructure

Le densité spectrale de bruit étant inversement proportionnelle au nombre de porteurs  $N$ , un courant traversant un volume subira d'autant plus de bruit que le volume sera petit et/ou que la densité en porteurs sera faible. Autrement dit, le niveau de bruit sera d'autant plus important que la densité en courant sera élevée.

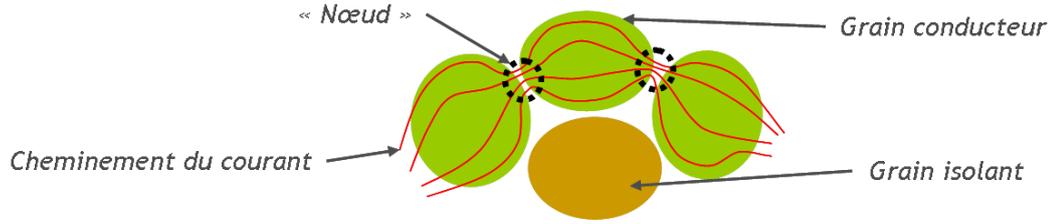


FIG. 2.1 – Schématisation de la concentration du courant dans un mélange de domaines conducteurs et isolants.

À ce titre, au sein d'un matériau constitué de domaines conducteurs et de domaines isolants, les zones des domaines isolants où le passage du courant est néanmoins facilité par le voisinage de domaines conducteurs sont d'importantes sources de bruit basses fréquences, du fait de la forte densité de courant locale (cf. Fig. 2.1).

Une microstructure constituée de grains semiconducteurs et de joints de grains isolants présente des « nœuds » de courant au niveau des joints de grains qui sont autant de sources de bruit. Plus généralement, dans les matériaux cristallins, les sources de bruit de courant sont localisées au niveau de tout ce qui constitue une barrière isolante, c'est-à-dire les défauts structuraux que sont les joints de grains, les dislocations ou les précipités isolants.

La mesure du bruit basses fréquences est donc un moyen de caractériser ces défauts de structure. Chicca et al. [18] notent une dépendance du niveau de bruit à des paramètres microstructuraux comme la taille des grains; ils rapportent ainsi la dépendance du bruit en  $1/f$  à la concentration en défauts microstructuraux comme les joints de grains.

### 2.3.3 Facteur de mérite

Comme le rappellent Wood [8] et Chausse [19], la résolution thermique des détecteurs (NETD) est par définition la contribution du bruit au signal ( $i_B$ ) sur la réponse du détecteur  $\mathfrak{R}_I$  en courant.

$$\text{NETD} = \frac{\sqrt{i_B^2}}{\mathfrak{R}_I}$$

La réponse  $\mathfrak{R}_I$ , en A/K, est définie comme la variation du signal, c'est-à-dire le courant  $I$ , en fonction de la température de la scène  $T_{sc}$  :

$$\mathfrak{R}_I = dI/dT_{sc}.$$

$\mathfrak{R}_I$  s'exprime en fonction de la puissance  $\mathcal{A}$  transmise par l'optique du détecteur par degré de variation de la température de la scène (en W/K) :

$$\mathfrak{R}_I = \mathcal{A} \times \mathcal{R}_{\text{th.}} \times \frac{V_{\text{pol.}}}{R} \times |\alpha|$$

Où  $\mathcal{R}_{\text{th.}}$  est la résistance thermique du détecteur (en K/W),  $R$  sa résistance électrique (en  $\Omega$ ),  $V_{\text{pol.}}$  la tension de polarisation, et  $|\alpha|$  la valeur absolue du TCR.

Le courant de bruit total  $i_B$  est donné par la somme quadratique des différentes contributions, principalement celle du bolomètre ( $i_{\text{B,b.}}$ ) et celle du circuit de lecture ( $i_{\text{B,c.l.}}$ ) :

$$i_B = \sqrt{i_{\text{B,b.}}^2 + i_{\text{B,c.l.}}^2}$$

Par la suite, nous négligeons la contribution du circuit de lecture pour nous focaliser sur celle du bolomètre, généralement prépondérante. Le courant de bruit du bolomètre s'exprime en fonction des densités spectrales du bruit thermique ( $\mathcal{S}_I^*$ ) et du bruit en  $1/f$  ( $\mathcal{S}_I$ ) :

$$i_{\text{B,b.}}^2 = \int_f^{f+\Delta f} (\mathcal{S}_I^* + \mathcal{S}_I) df$$

Après son intégration entre  $f$  et  $f + \Delta f$ , les bornes de la bande passante,  $i_{\text{B,b.}}$  s'exprime en fonction du temps d'intégration  $t_{\text{int.}}$  :

$$i_{\text{B,b.}} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R} \times \left( \frac{1}{2t_{\text{int.}}} + K_F V_{\text{pol.}}^2 \ln \frac{1}{2t_{\text{int.}}} \right)}$$

Afin de caractériser le bruit électronique, on introduit le paramètre  $K_F$  (en Hz/V<sup>2</sup>) comme le produit du carré de la tension  $V$  et de la fréquence de coupure  $f_c$ . Celle-ci est définie comme la fréquence pour laquelle la densité spectrale  $\mathcal{S}_I$  du bruit en  $1/f$  est égale à la densité spectrale  $\mathcal{S}_I^*$  du bruit thermique. Elle est donc la limite maximale du domaine de prédominance du bruit en  $1/f$  sur le bruit thermique.

$$\mathcal{S}_I = \mathcal{S}_I^* \times \frac{f_c}{f} = \frac{4k_B T}{R} \times \frac{K_F V^2}{f}$$

$K_F$  permet d'évaluer le niveau de bruit basses fréquences pour une tension de polarisation  $V$  donnée; comme pour  $f_c$ , une valeur basse de  $K_F$  indique un matériau peu sujet au bruit en  $1/f$ . Le principe de sa mesure est rapporté en partie II (cf. page 90).

Phénomène	Grandeur $F$	Paramètre $x$
Conduction par percolation	Conductivité $\sigma$	Proportion de conducteur
Solidification d'un liquide	Proportion de solide	Température $T$
Transition ferro/paramagnétique	Aimantation $M$	Température $T$
Formation d'un continent	Nombre d'îles	Surface émergée

TAB. 2.1 – Exemples de phénomènes faisant apparaître des variations par loi d'échelle.

À partir des expressions de  $\mathfrak{R}_I$  et de  $i_B$ , nous pouvons exprimer le NETD du détecteur en fonction de  $K_F$ , de la résistance  $R$  et du TCR  $\alpha$  :

$$\text{NETD} = \frac{\sqrt{4k_B T \times R \times \left( \frac{1}{2t_{\text{int.}}} + K_F V_{\text{pol.}}^2 \ln \frac{1}{2t_{\text{int.}}} \right)}}{\mathcal{A} \times \mathcal{R}_{\text{th.}} \times V_{\text{pol.}} \times |\alpha|} \propto \frac{\sqrt{K_F R}}{|\alpha|}$$

Dans cette expression, lorsque l'on optimise les paramètres non liés au thermistor, c'est-à-dire  $V_{\text{pol.}}$ ,  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{R}_{\text{th.}}$  et  $t_{\text{int.}}$ , le facteur  $\sqrt{K_F R}/|\alpha|$  apparaît comme la limite du NETD. Ceci nous permet de définir le facteur de mérite simplifié FMS, proportionnel au NETD :

$$\text{FMS} = \frac{\sqrt{K_F R}}{|\alpha|} \propto \text{NETD}$$

Ce facteur de mérite s'exprime dans les mêmes unités que les mesures dont il est le résultat, c'est-à-dire en  $(\text{Hz}^{1/2}/\text{V}) \cdot \Omega^{1/2}/(\%/K)$ .

## 2.4 Conductivité d'un mélange conducteur – isolant

### 2.4.1 Variations par loi d'échelle

Les mécanismes de conduction par percolation s'inscrivent dans les phénomènes de variation par loi d'échelle [20]. Ces phénomènes se caractérisent par la divergence que subit une grandeur  $F$  lorsqu'un paramètre  $x$  atteint une valeur critique. Outre la conduction par percolation dans un réseau de liens conducteurs et isolants, nous pouvons citer la solidification d'un liquide, la transition ferromagnétique/paramagnétique à l'approche de la température de Curie ou la formation d'un continent à partir d'un réseau d'îles (cf. Tab. 2.1).

Couramment,  $x_c$  désigne la valeur de  $x$  pour laquelle la divergence de  $F$  est observée. Les lois d'échelle expriment  $F$  en fonction de l'écart  $(x - x_c)$  entre  $x$  et sa valeur seuil

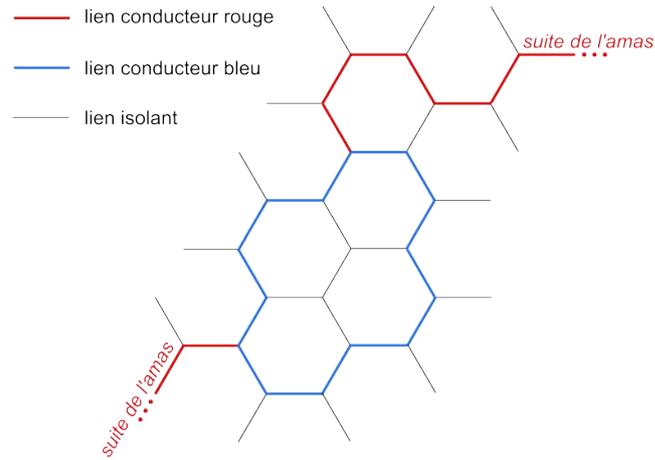


FIG. 2.2 – Représentation d'un amas dans un réseau de liens conducteurs et isolants.

élevé à un exposant  $a$ . Couramment, la détermination empirique de cet exposant permet de comprendre le mécanisme du phénomène étudié, par comparaison avec des modèles théoriques.

$$F \propto (x - x_c)^a$$

## 2.4.2 Conduction par percolation

### a Définitions

Dans le mécanisme de conduction par percolation, le matériau conducteur est formalisé dans le cas le plus simple sous la forme d'un réseau de liens, conducteurs ou isolants. Les liens peuvent être des cristallites ou des zones amorphes de différentes conductivités.

Des liens conducteurs adjacents forment un « amas » caractérisé par sa « masse », c'est-à-dire par le nombre de liens conducteurs qu'il agrège (cf. Fig. 2.2). On définit « l'amas infini » comme l'amas qui s'étend dans toutes les directions du réseau et est capable de transporter un courant entre ses bords. Pike et Stanley [21] introduisent les notions de « liens bleus » et de « liens rouges » :

- Les liens bleus désignent les ramifications correspondant à autant de chemins alternatifs entre deux nœuds de l'amas; on parle également de « sous-amas »;
- Les liens rouges sont les portions de l'amas ne comportant pas de sous-amas, de sorte que la rupture d'un lien rouge entraîne la formation de deux amas distincts.

## b Conductivité au seuil de percolation

Selon l'écart entre la proportion  $x$  de liens conducteurs et  $x_c$  sa valeur critique, la forme de l'amas infini et la conductivité du réseau varient :

- Pour  $x - x_c < 0$ , le réseau ne comporte pas d'amas infini et sa conductivité est au niveau de celle des liens isolants; lorsque  $x - x_c$  croît, la conductivité augmente progressivement avec l'augmentation de la masse des amas finis.
- Pour  $0 < x - x_c \ll 1$ , il existe un amas infini essentiellement constitué de liens rouges; la conductivité du réseau est celle de l'amas infini.
- Pour  $x - x_c > 0$ , la part de liens bleus dans l'amas infini augmente avec  $x$ ; la conductivité augmente progressivement vers celle d'un réseau de liens conducteurs.

La conductivité  $\sigma$  s'exprime au voisinage du seuil de percolation en fonction d'une constante  $C$  :

$$\sigma = C (x - x_c)^t$$

Laguës et Lesne [20] attribuent à l'exposant  $t$  l'expression :

$$t = \nu \left( D + 2 \frac{D_F}{D_S} - D_F - 2 \right)$$

Où  $\nu$  est l'exposant critique ( $\nu > 0$ ) de la loi de variation de la longueur de cohérence du système;  $D$  est la dimension de l'espace;  $D_S$  et  $D_F$  désignent respectivement la dimension spectrale et fractale de l'amas infini. Contrairement à  $D_F$ ,  $D_S$  dépend peu de  $D$ . Selon ce modèle, l'exposant  $t$  est égal à 1,99 pour  $D = 3$ .

Pour une dispersion de polyaniline (PANI) dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) isolante, Fraysse et Planès [22] notent une dépendance de l'exposant  $t$  à la température  $T$  tel que  $t \propto T^{-1}$ . Elle s'explique par le fait qu'au seuil de percolation, les ruptures de liens rouges constituent autant de barrières isolantes dont le franchissement est thermiquement activé.

## c Bruit au seuil de percolation

Les ruptures des liens rouges qui se produisent au seuil de percolation entraînent la formation d'autant de barrières isolantes. Celles-ci sont, à cause de la forte densité de courant locale, d'importantes sources de bruit basses fréquences. Le niveau de bruit varie donc sensiblement au seuil de percolation.

Rammal et al. [23] proposent une loi d'échelle pour expliquer l'évolution du bruit basses fréquences dans un réseau au seuil de percolation. Ils modélisent un réseau d'éléments de résistance  $r_\epsilon$ , chacun parcouru par un courant  $i_\epsilon$ . Reprise par François [24], la densité spectrale de bruit en  $1/f$  de résistance  $\mathcal{S}_R$  s'écrit :

$$\frac{\mathcal{S}_R}{R^2} = \frac{\rho^2 \left(\frac{1}{f}\right)}{r_\epsilon^2} \times \frac{\sum_\epsilon i_\epsilon^4}{\left(\sum_\epsilon i_\epsilon^2\right)^2}$$

Le terme  $\frac{\rho^2 \left(\frac{1}{f}\right)}{r_\epsilon^2}$  est le bruit relatif d'un élément de résistance  $r_\epsilon$ , ce terme contenant par hypothèse la dépendance à la fréquence  $f$ ;

Le terme  $\frac{\sum_\epsilon i_\epsilon^4}{\left(\sum_\epsilon i_\epsilon^2\right)^2}$  est purement géométrique, et diverge au seuil de percolation selon une loi d'échelle, ce qui permet aux auteurs [23, 24] d'écrire :

$$\mathcal{S}_R \propto (x - x_c)^{-\kappa}$$

$\kappa$  et  $t$ , les exposants respectifs de l'expression de la densité spectrale  $\mathcal{S}_R$  du bruit en  $1/f$  et de l'expression de la conductivité  $\sigma$ , sont différents. La densité spectrale du bruit thermique  $\mathcal{S}_V^*$  est également une fonction de l'écart  $(x - x_c)$  mais élevée à l'exposant  $-t$ , comme la résistance dont elle dépend :

$$\mathcal{S}_V^* \propto (x - x_c)^{-t}$$

À cause des variations des densités spectrales selon des lois d'échelle, les performances en termes de bruits thermiques ou basses fréquences sont particulièrement dégradées à l'approche du seuil de percolation de réseaux conducteurs – isolants. Dans le cas de microstructures biphasées mêlant des cristallites conducteurs et isolants, il importe de maintenir la proportion  $x$  en grains conducteurs au-dessus du seuil percolant  $x_c$ .

## 2.5 Revue des performances de thermistors usuels

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux matériaux thermistors développés pour des applications bolométriques.

Les couches d'oxyde de vanadium sont exploitées par les sociétés *Honeywell* et *Raytheon* depuis les années 1980. Ces thermistors présentent de bonnes performances en termes de TCR, couramment meilleures que  $-2 \text{ \%}/\text{K}$ , et de bruit de courant. En 2005, Murphy et

al. [25] rapportent un NETD inférieur à 22 mK pour des matrices de bolomètres  $320 \times 240$  pixels de pas égal à 25  $\mu\text{m}$ . Cependant, ces matériaux sont connus pour être relativement onéreux à intégrer en microbolomètre.

Le silicium amorphe (a-Si) est développé par les équipes du LIR au CEA-LETI et exploité par la société *Ulis*. Il présente l'avantage d'être totalement compatible avec la technologie silicium mise en œuvre pour l'élaboration du bolomètre. Son TCR est relativement important, meilleur que  $-2 \text{ \%}/\text{K}$ . Toutefois, son importante résistivité, de l'ordre de la centaine d' $\Omega\cdot\text{cm}$ , limite ses performances. Cependant, des développements récents ont permis d'atteindre un NETD inférieur à 30 mK [26].

Enfin, les ferrites spinelles ont fait ces dernières années l'objet d'études au sein du CIRIMAT en collaboration avec le LIR, avec les travaux de Capdeville [6] puis de Mauvernay [7]. Dans ces derniers travaux sur les oxydes de fer, les performances en termes de TCR sont prometteuses, de  $-1,6 \text{ \%}/\text{K}$  pour des mélanges de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible magnétite – wustite. De plus, la faible résistivité des dépôts (0,36  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) va dans le sens d'une meilleure maîtrise du niveau de bruit par rapport au silicium amorphe.

Toutefois, l'utilisation d'une cible céramique rend une éventuelle industrialisation du procédé complexe. Il est donc nécessaire d'explorer d'autres techniques d'élaboration. Nous verrons en outre que les performances de la couche d'oxyde de fer peuvent être optimisées par le choix d'une autre composition.

## 2.6 Conclusion

Pour des semiconducteurs, la résistivité et sa dépendance à la température croissent ensemble. Le TCR d'un thermomètre est donc meilleur lorsque l'on augmente la résistance, par exemple en augmentant le volume de phases isolantes. Ce faisant, les performances en termes de bruits électroniques sont globalement dégradées avec l'augmentation de la résistivité. L'optimisation du thermistor passe par une maîtrise de sa résistivité et un compromis entre le TCR et le niveau de bruit.

Dans des mélanges biphasés, les densités spectrales du bruit thermique et du bruit en  $1/f$  obéissent, comme la résistivité, à des lois d'échelle en fonction de la proportion de vo-

lumes conducteurs à l'approche du seuil de percolation. Les mélanges biphasés permettent d'optimiser finement la résistivité, la dépendance de celle-ci à la température et le bruit de courant, en augmentant la part de volumes isolants sans toutefois que celle-ci n'atteigne son seuil critique entre un comportement globalement conducteur et un comportement globalement isolant.

Les dépôts d'oxydes de fer, de par leurs forts TCR et leurs faibles résistivités, se posent en alternative des thermistors à base de  $\text{VO}_x$  ou de a-Si. Nous verrons dans le chapitre suivant que les propriétés de conduction des différentes phases d'oxyde de fer permettent de concevoir des mélanges aux propriétés de percolants conducteur – isolant.

# Chapitre 3

## Les oxydes de fer

### 3.1 Introduction

Les oxydes de fer sont connus pour leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés électriques. Celles-ci sont la conséquence de la configuration électronique de l'élément fer ( $[\text{Ar}]\mathbf{3d^64s^2}$ ) et des structures cristallographiques des différentes phases.

Parmi les phases du système binaire Fe – O, les principales sont les différentes formes du fer pur,  $\alpha$ -Fe et  $\gamma$ -Fe, la wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , les ferrites spinelles dont la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et l'hématite  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans des conditions standards de pression et de température ( $p = 1,013$  bar et  $T = 300$  K), seules les phases  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont stables (cf. Fig. 3.1 page suivante). Parmi celles-ci, la formation de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est favorisée par la pression partielle d'oxygène atmosphérique.

Mis à part les phases de fer pur qui sont des métaux conducteurs, les phases de fer et d'oxygène sont soit semiconductrices ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) soit isolantes ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); leurs conductivités augmentent avec la température. Une telle dépendance leur confère des propriétés de thermistors potentiellement intéressantes pour une intégration comme matériau thermomètre dans un dispositif microbolométrique.

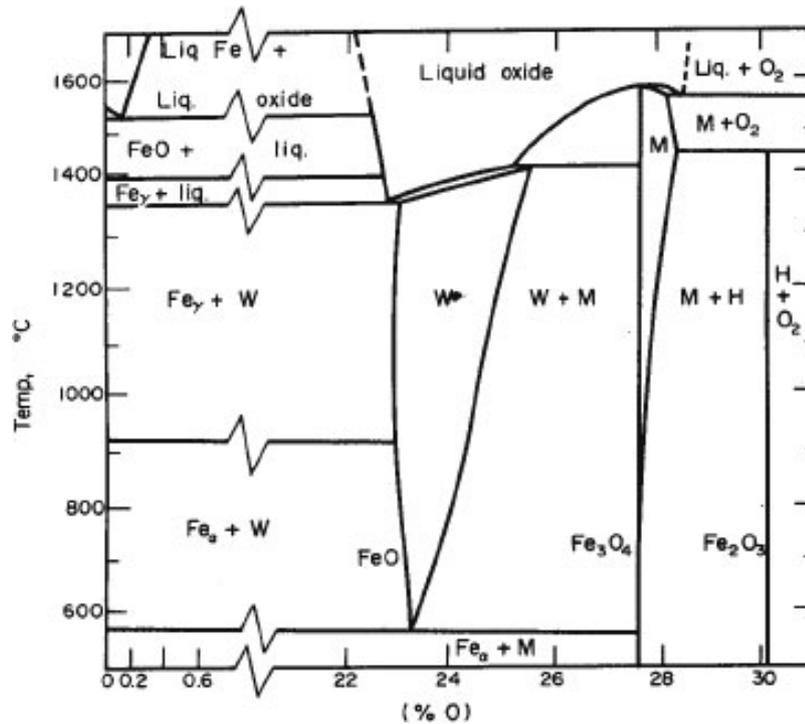


FIG. 3.1 – Diagramme binaire d'équilibre du système Fe – O, en proportion massique de O, avec  $W \Leftrightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $M \Leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $H \Leftrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , d'après Darken et Gurry [27] et Vaish et al. [28].

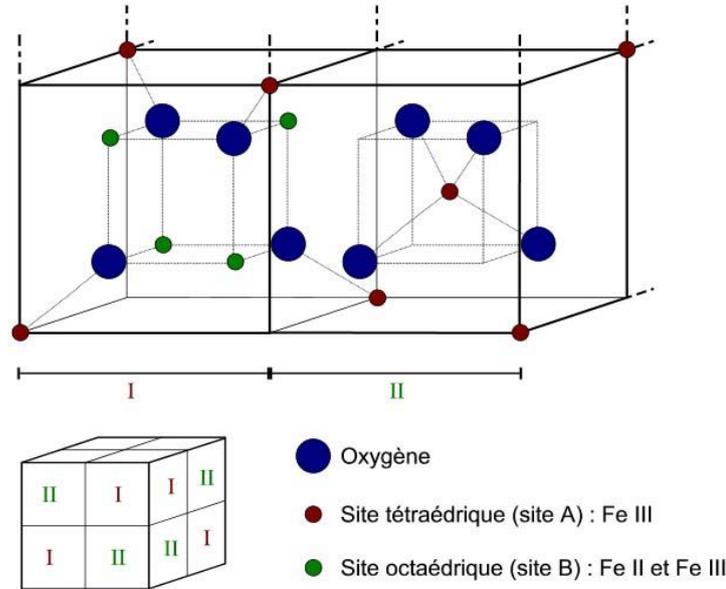
## 3.2 Les ferrites spinelles

### 3.2.1 La structure spinelle

Ces oxydes de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  sont isostructuraux du spinelle naturel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Sa structure se présente sous la forme d'un empilement compact d'atomes d'oxygène de symétrie cubique (cf. Fig. 3.2 page ci-contre). Les atomes métalliques se répartissent entre les sites interstitiels tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh). La maille complète de volume  $(2a)^3$  comporte 32 sites Oh et 64 sites Td pour 32 atomes d'oxygènes. 16 atomes métalliques hexa-coordonnés occupent la moitié des sites Oh et 8 tétra-coordonnés occupent 1/8 des sites Td.

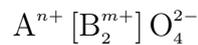
La formulation du spinelle s'écrit de la sorte, avec, de gauche à droite, les cations en sites tétraédriques, les cations en sites octaédriques entre crochets, puis les anions d'oxygène :

$$\text{A}_{1-\delta}^{n+}\text{B}_{\delta}^{m+} [\text{A}_{\delta}^{n+}\text{B}_{2-\delta}^{m+}] \text{O}_4^{2-} \text{ avec } 0 \leq \delta \leq 1$$

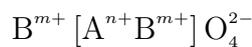

 FIG. 3.2 – Maille de la structure du spinelle  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_8$ .

La répartition des atomes métalliques définit les deux formes limites de la structure du spinelle :

- Le « spinelle normal » qui correspond au cas où les sites octaédriques seraient exclusivement occupés par l'espèce  $\text{B}^{m+}$  ( $\delta = 0$ );

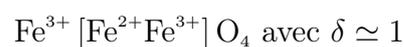


- Le « spinelle inverse » où les sites octaédriques sont occupés pour moitié par l'espèce  $\text{B}^{m+}$  et pour l'autre moitié par l'espèce  $\text{A}^{n+}$  ( $\delta = 1$ ).



L'arrangement cationique au sein du spinelle dépend de la nature des cations. L'introduction d'espèces diverses dans la structure spinelle peut favoriser l'une ou l'autre des deux formes limites pour des raisons d'encombrement stérique notamment, et ainsi faire varier le degré d'inversion  $\delta$  entre 0 et 1. Certaines espèces sont connues pour leur affinité à un type de site particulier, Td ou Oh.

Dans le cas des ferrites où  $\text{A}^{n+}$  et  $\text{B}^{m+}$  correspondent respectivement à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se présente sous la forme d'un spinelle inverse.



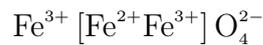
Dans les ferrites de zinc, où les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont substitués par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec une proportion  $x$ , ces derniers vont privilégier les sites Td, déplaçant le degré d'inversion  $\delta$  du spinelle vers 0.



Dans ce cas, le degré d'inversion  $\delta$  est directement relié à la proportion  $x$  de  $\text{Zn}^{2+}$  par la relation  $\delta = 1 - x$ . Des conditions d'élaboration particulières peuvent toutefois conduire à l'introduction d'une partie des  $\text{Zn}^{2+}$  en sites Oh, augmentant le degré d'inversion :  $\delta > 1 - x$ .

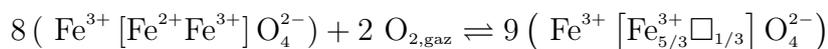
### a La magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Pour respecter l'électronéutralité de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la présence des 32 anions  $\text{O}^{2-}$  est compensée par 16 cations  $\text{Fe}^{3+}$  et 8 cations  $\text{Fe}^{2+}$ . La structure de la magnétite est de type spinelle inverse : les 16 sites octaédriques sont occupés par 8  $\text{Fe}^{2+}$  et 8  $\text{Fe}^{3+}$  alors que la totalité des 8 sites tétraédriques est occupée par des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .



### b La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghémite, contraction de « magnétite » et de « hématite », est un oxyde ferrique constitué de  $\text{Fe}^{3+}$ . Elle possède une structure de type spinelle comme la magnétite et la même stœchiométrie que l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Par rapport à la magnétite, tous les cations  $\text{Fe}^{2+}$  en sites octaédriques sont oxydés en  $\text{Fe}^{3+}$ , avec la création d'une lacune de fer pour 3 cations  $\text{Fe}^{2+}$  pour préserver l'électronéutralité de la maille.

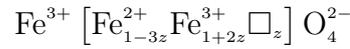


Bien que ce ferrite spinelle soit métastable, il est couramment obtenu lors de recuit de magnétite sous atmosphère oxydante au lieu d'une phase hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pourtant stable pour un large domaine de température et de pression d'oxygène.

### c La bertholide $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$

Dans certaines conditions de recuit, l'oxydation progressive de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  dans la phase magnétite fait apparaître une phase mixte, couramment appelée bertholide, de structure de type spinelle et dont la stœchiométrie est comprise entre celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et celle de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le paramètre  $z$  est tel que  $0 < z < 1/3$ , où  $z = 0$  correspond à la

stœchiométrie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $z = 1/3$  à celle de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dans le formalisme propre aux spinelles, cette phase s'écrit de la manière suivante :



#### d Analyses structurales

Les structures des phases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$  étant proches, l'analyse structurale par diffraction des rayons X ou diffraction électronique ne permet de les différencier qu'en considérant leurs paramètres de maille respectifs. L'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  générant des lacunes dans la maille du spinelle, son paramètre de maille diminue avec l'avancement de l'oxydation, ce qui amoindrit les distances  $d$  entre plans cristallins et décale les pics de diffraction vers des angles  $\theta$  supérieurs d'après la loi de Bragg :

$$2d = \frac{n\lambda}{\sin \theta}$$

$\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement diffracté, et  $n$  le paramètre d'ordre de la diffraction.

Toutefois, la discrimination de ces phases peut être complexe lors de la présence de contraintes déformant leurs mailles, ce qui est le généralement le cas dans les couches minces préparées par les procédés PVD<sup>a</sup> de cette étude. D'autres techniques d'analyses sont alors nécessaires, comme celles basées sur l'excitation des liaisons fer – oxygène telles que la spectroscopie FTIR<sup>b</sup> ou la spectroscopie Raman.

### 3.2.2 Configuration électronique

La configuration électronique de l'atome de fer, c'est-à-dire la répartition énergétique de ses électrons sur les différentes orbitales, s'écrit  $[\text{Ar}]\mathbf{3d}^6\mathbf{4s}^2$ , celles de ses principaux états d'oxydation  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  s'écrivent respectivement  $[\text{Ar}]\mathbf{3d}^6$  et  $[\text{Ar}]\mathbf{3d}^5$ . Au sein des oxydes à bases de fer, les orbitales de plus haute énergie que sont les 5 orbitales  $\mathbf{3d}$  ont un rôle dans les mécanismes de conduction électronique et dans les propriétés magnétiques.

Toutefois, si de telles configurations électroniques sont valables lorsque ces cations sont isolés, la présence de ligands tel les anions  $\text{O}^{2-}$  implique des levées de dégénérescences selon l'environnement du cation. Ainsi, les cinq orbitales  $\mathbf{3d}$  se partagent en deux sous-groupes [29] : un triplet  $\mathbf{t}_{2g}$  et un doublet  $\mathbf{e}_g$ .

a. *Physical vapor deposition* : dépôt physique en phase vapeur.

b. *Fourier transform infrared spectroscopy* : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

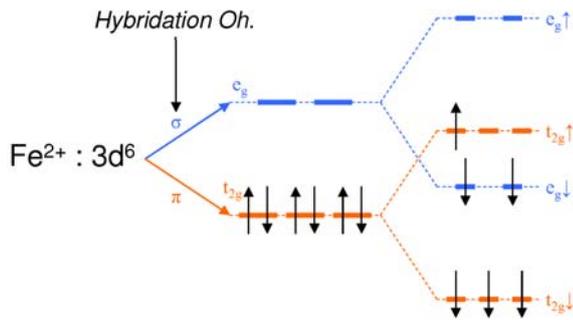


FIG. 3.3 – Configuration électronique de  $\text{Fe}^{2+}$  dans un champ octaédrique de ligands O.

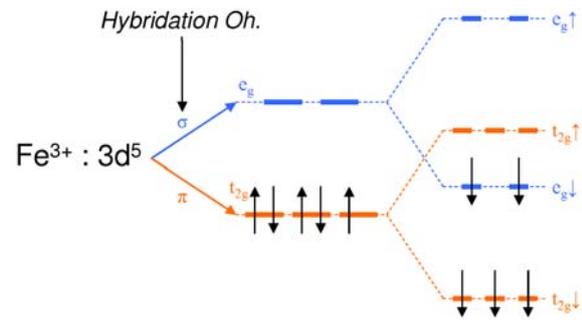


FIG. 3.4 – Configuration électronique de  $\text{Fe}^{3+}$  dans un champ octaédrique de ligands O.

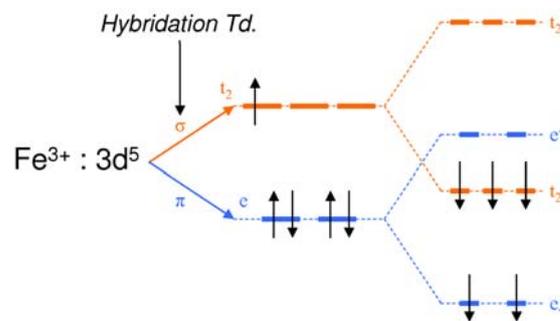


FIG. 3.5 – Configuration électronique de  $\text{Fe}^{3+}$  dans un champ tétraédrique de ligands O.

Dans un champ octaédrique formé par six ligands oxygène, l'énergie du doublet  $e_g$  est supérieure à celle du triplet  $t_{2g}$  (cf. Fig. 3.3 à 3.4 pages 40–40). L'hybridation entre les orbitales  $2p$  de l'oxygène et celles du fer prend la forme d'une première orbitale moléculaire de liaison  $\sigma$  impliquant  $e_g(\text{Fe})$  et  $2p(\text{O})$  avec un fort recouvrement, et une seconde orbitale moléculaire  $\pi$  de recouvrement inférieur impliquant  $t_{2g}(\text{Fe})$  et  $2p(\text{O})$ . Cet ordre s'inverse dans un champ tétraédrique formé par quatre ligands O, les trois orbitales  $t_2$  ayant une énergie supérieure aux orbitales  $e$  (cf. Fig. 3.5).

De plus, les interactions d'échanges avec les électrons des orbitales  $2p$  de l'oxygène conduisent en un partage des deux groupes d'orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  en quatre : spins parallèles  $e_g \uparrow$  et  $t_{2g} \uparrow$  et spins antiparallèles  $e_g \downarrow$  et  $t_{2g} \downarrow$ . Les six électrons  $3d$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et les cinq de  $\text{Fe}^{3+}$  se répartissent alors sur ces quatre niveaux d'énergie, remplissant d'abord les plus bas. L'orientation des spins influe directement sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.

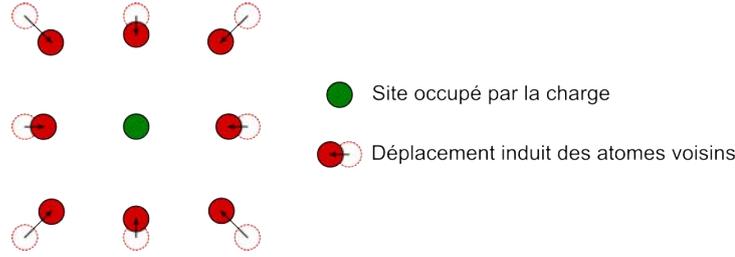


FIG. 3.6 – Représentation d'un petit polaron dans un réseau d'atomes.

### 3.2.3 Propriétés électriques

#### a Théorie du polaron

L'introduction d'une charge négative ou positive sous la forme d'un électron ou d'un trou dans un réseau d'ions modifie les positions d'équilibre des ions voisins. Cette interaction entre le réseau et la charge abaisse l'énergie de la charge qui se trouve dès lors dans un puits de potentiel. Si l'interaction est suffisamment forte, la charge est liée au réseau de sorte que son déplacement nécessite le déplacement des atomes voisins. On parle alors de charge « auto-piégée » (cf. Fig. 3.6).

La charge et la polarisation qu'elle induit sur le réseau constituent le « polaron ». Plus l'interaction entre la charge et le réseau est forte, plus le polaron est localisé. On parle de « petit polaron » lorsque celui-ci est localisé sur un seul site atomique.

#### b Expression de la conductivité

Le puits de potentiel induit par la formation d'un petit polaron implique un mécanisme de conduction thermiquement activé à température ambiante d'après Moliton et Lucas [12]. La mobilité  $\mu_p$  des polarons s'exprime par la relation d'Einstein en fonction de la probabilité  $P$  de saut entre deux sites voisins et de la distance inter-sites  $d_{\text{saut}}$ .

$$\mu_p = \frac{d_{\text{saut}}^2 e}{k_B T} P$$

Pour que la charge  $e$  soit transférée entre deux sites voisins, la condition de coïncidence doit être remplie, c'est-à-dire que son énergie sur le site de départ doit être identique à celle qu'elle aurait sur le site d'arrivée. Par conséquent, la probabilité  $P$  est le produit de deux probabilités, la probabilité de coïncidence énergétique  $P_c$  et la probabilité de transfert  $P_t$  lorsque la condition de coïncidence est remplie.

$$P = P_c \times P_t$$

La probabilité de coïncidence  $P_c$  s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhénius, avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\epsilon_\mu$  l'énergie d'activation et  $\nu_0$  la fréquence de vibration du réseau.

$$P_c = \nu_0 \exp - \frac{\epsilon_\mu}{k_B T}$$

La probabilité de transfert  $P_t$  diffère selon que l'on considère soit un régime adiabatique où  $P_t = 1$ , soit un régime non adiabatique. Dans ce dernier cas où le mouvement des charges est lent par rapport aux vibrations du réseau,  $P_t$  est inférieur à 1 et s'écrit :

$$P_t = \frac{J^2}{\hbar \nu_0} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_\mu k_B T}}$$

Avec  $J$  l'intégrale de transfert électronique, indépendante de la température, et  $\hbar$  la constante de Plank réduite. La mobilité s'écrit donc :

$$\mu_p = \frac{d_{\text{saut}}^2 e}{k_B T} \nu_0 P_t \exp - \frac{\epsilon_\mu}{k_B T}$$

La densité de porteur  $N$  suit également une loi d'Arrhénius, avec  $\epsilon_n$  l'énergie d'activation nécessaire à la formation de polaron :

$$N = N_c \exp - \frac{\epsilon_n}{k_B T}$$

La conductivité s'exprime donc en fonction de la température :

$$\sigma = N e \mu_p = N_c \frac{d_{\text{saut}}^2 e^2}{k_B T} P_t \nu_0 \exp - \frac{\epsilon_\mu + \epsilon_n}{k_B T}$$

Il est à noter que Hurd [13] propose une autre relation pour la probabilité de transfert telle que  $P_t \propto \exp T$  en prenant en considération les oscillations thermiques affectant le réseau. Cette nouvelle relation permet d'expliquer les évolutions en  $\ln \sigma \propto T$  observées pour certains matériaux tel que VO<sub>2</sub> dopé Ti.

Cependant, Guskos et al. [30] notent pour la magnétite une loi empirique en  $\ln \sigma \propto -1/T$ , plus en accord avec la relation proposée par Moliton et Lucas [12] qu'avec celle de Hurd.

### c Conduction au sein des ferrites spinelles

Les ferrites de type spinelle possèdent du fer sous deux états de valence, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, qui se répartissent sur les sites interstitiels de type octaédrique (Oh), la teneur en Fe<sup>2+</sup> variant entre 1/3 des Fe pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et 0 pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Au sein des spinelles, d'après Verwey [31], la conduction se fait par saut de petits polarons entre sites équivalents et voisins. Comme les distances entre sites Td occupés sont trop grandes, les sauts de charges se font entre les sites Oh occupés suffisamment proches. Toutefois, les sauts de charges entre deux sites ne sont permis que lorsqu'ils sont occupés par des métaux de même numéro atomique et ayant un degré de valence de différence, par exemple entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Il apparaît donc que la forme spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  maximise la probabilité de saut de charges, le même nombre de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  occupant les sites Oh. La conduction au sein de la bertholide  $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$  dépend de la teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  et donc du degré d'avancement  $z$  de l'oxydation du ferrite spinelle. La teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  de la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  étant nulle, de tels sauts de charges n'y sont pas autorisés.

La résistivité des ferrites spinelles est comprise entre  $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  pour la magnétite, semiconductrice, et  $10^{19} \Omega\cdot\text{cm}$  pour la maghémite, isolante. La dépendance de la résistivité à la température est liée, comme la résistivité, à la probabilité de saut de charges et donc au paramètre  $z$  (cf. page 38) : d'après les résultats de Smit et Wijn [32], le TCR des ferrites spinelles est de  $-1,3\%/K$  pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $-6,4\%/K$  pour les ferrites les plus oxydés ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Selon Oh et Yu [33], les origines du bruit basses fréquences au sein de la magnétite sont localisées aux sauts de charges entre sites Oh occupés par  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La diminution de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  entraînant la diminution du nombre de porteur, le niveau de bruit augmente comme la résistance avec le degré d'oxydation des ferrites spinelles, de la magnétite à la maghémite.

### 3.2.4 Propriétés magnétiques

#### a Le ferrimagnétisme

La théorie du ferrimagnétisme est énoncée en 1948 par Néel pour expliquer les propriétés magnétiques des ferrites spinelles [34]. Comme les matériaux antiferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques possèdent deux sous-réseaux magnétiques dont le couplage provoque un alignement anti-parallèle de leurs moments respectifs. Toutefois, à la différence de l'antiferromagnétisme où la somme des moments est nulle, les moments des sous-réseaux ne sont pas de mêmes valeurs et leur somme ne s'annule pas.

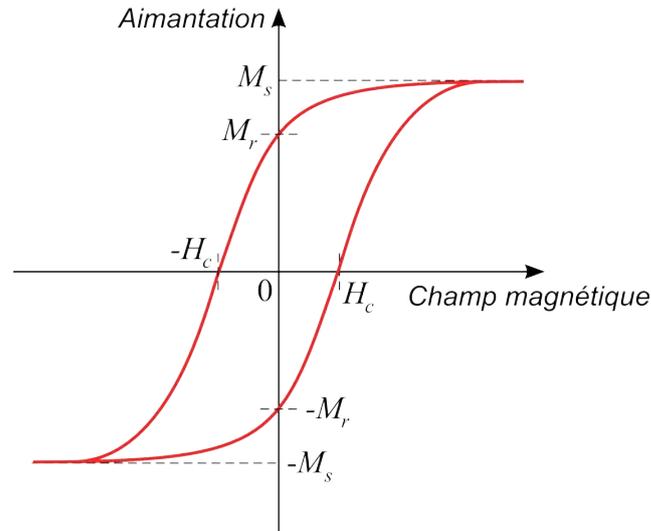


FIG. 3.7 – Représentation d'un cycle d'hystérésis magnétique.

Au sein des ferrites spinelles, l'ordre magnétique résulte de couplage entre les spins des cations en site Oh d'une part et de ceux en site Td d'autre part. Les couplages entre cations Oh-Oh' ou Td-Td' sont en général négligeables, à cause des distance entre sites trop élevées. Le couplage entre les deux sous-réseaux Oh et Td est permis grâce à l'existence d'un superéchange au travers des anions oxygènes.

### b Cycle d'hystérésis magnétique

Soumis à un champ magnétique, l'aimantation du matériau ferrimagnétique décrit un cycle d'hystérésis (cf. Fig. 3.7). À champ infini, l'aimantation atteint une valeur maximale, appelée aimantation à saturation  $M_s$ . Cette valeur correspond à l'alignement du moment du matériau avec le champ appliqué. Lorsque le champ magnétique devient nul, le matériau conserve une aimantation rémanente  $M_r$ . Il faut appliquer un champ coercitif  $H_c$  de sens opposé à celui précédemment appliqué pour annuler l'aimantation.

### c Aimantation à saturation

Le moment magnétique à saturation  $\mu_s$  se calcule à 0 K comme la différence entre la somme des moments des cations Oh  $\mu_{Oh}$  et la somme des moments des cations Td  $\mu_{Td}$  :

$$\mu_s = \left| \sum \mu_{Oh} - \sum \mu_{Td} \right| \neq 0$$

Les moments magnétiques de chaque cation se calculent en considérant leur configuration électronique (cf. Fig. 3.3 à 3.5 pages 40–40) : la différence du nombre de spins

Site	Oh		Td
Cation	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Moment $\mu$	$4\mu_B$	$5\mu_B$	$5\mu_B$

TAB. 3.1 – Détermination des moments des cations Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en sites Oh ou Td.

parallèles et du nombre de spins anti-parallèles est multipliée par le magnéton de Bohr  $\mu_B$ , c'est-à-dire le moment élémentaire (cf. Tab. 3.1).

Au sein de la magnétite et de la maghémite, les moments magnétiques à saturation valent respectivement, pour quatre oxygènes :

$$\mu_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4} = (\mu_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{Oh}} + (\mu_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{Oh}} - (\mu_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{Td}} = 4 \times \mu_B$$

$$\mu_s^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 5/3 (\mu_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{Oh}} - (\mu_{\text{Fe}^{3+}})_{\text{Td}} \simeq 3,33 \times \mu_B$$

L'aimantation est définie comme le moment magnétique par unité de volume. L'aimantation à saturation  $M_s$  est déduite du moment par la relation :

$$M_s = \mu_s \frac{n}{(2a)^3}$$

Où  $n = 8$  est le nombre de formule Fe<sub>3-z</sub>O<sub>4</sub> dans une maille spinelle complète (Fe<sub>3-z</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub> et  $(2a)^3$  le volume de la maille complète.

La valeur de l'aimantation à saturation à 0 K est habituellement proche de 480 emu/cm<sup>3</sup> pour de la magnétite, ce qui est inférieur aux 500 emu/cm<sup>3</sup> calculés à partir du moment des cations (cf. Tab. 3.2 page suivante). On retrouve un décalage similaire pour la maghémite, qui peut s'expliquer par une densité inférieure à celle de la maille théorique, en raison de la présence de porosités par exemple.

Il est rapporté par Liu et al. [35] que l'aimantation décroît sensiblement pour des couches minces de magnétite de moins de 100 nm d'épaisseur. Le désordre induit par la présence de joints de grains, la présence d'une phase minoritaire ou la présence de porosité sont les principales raisons avancées pour expliquer cet effet de taille. De plus, l'aimantation tend également à diminuer avec la température, ce qui peut expliquer les écarts observés entre des mesures effectuées à quelques kelvins et à température ambiante.

Ferrites spinelles	$(M_s)_{\text{th.}}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$(M_s)_{\text{m.}}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$(M_s)_{\text{c.m.}}$ (emu/cm <sup>3</sup> )
Magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	500	480	~ 300 [35, 36, 37]
Maghémite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	408 [38]	

TAB. 3.2 – Valeurs de l’aimantation à saturation des ferrites spinelles calculées à partir des moments des cations  $(M_s)_{\text{th.}}$  et rapportées dans la littérature pour des matériaux massifs ( $>1 \mu\text{m}^3$ )  $(M_s)_{\text{m.}}$  et pour des couches minces d’environ 100 nm d’épaisseur  $(M_s)_{\text{c.m.}}$ .

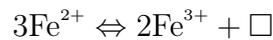
### 3.3 Autres phases d’oxydes de fer

#### 3.3.1 La wustite Fe<sub>1-x</sub>O

##### a Structure cristallographique

La wustite stœchiométrique FeO est un oxyde ferreux constitué de Fe<sup>2+</sup>. Elle possède une structure de type NaCl qui se présente sous la forme d’un réseau cubique faces centrées d’atomes d’oxygène dans lequel les atomes de fer occupent les sites octaédriques (Oh) (cf. Fig. 3.8 page suivante).

Cependant, la forme la plus stable de la wustite est la forme non-stœchiométrique Fe<sub>1-x</sub>O (cf. Fig. 3.1 page 36), avec un défaut  $x$  en fer ( $0,03 \leq x \leq 0,16$ ) qui se traduit par l’apparition de lacunes de fer d’une part et de Fe<sup>3+</sup> d’autre part, pour la conservation de l’équilibre des charges dans la structure.



Ces lacunes induisent une nouvelle organisation des atomes de fer sous la forme de clusters. Le cluster le plus élémentaire est noté 4:1 par Koch et Cohen [39] : il correspond à l’arrangement de 4 atomes de fer hexa-coordonnés et de 4 lacunes de fer en sites octaédriques (Oh) autour d’un Fe<sup>3+</sup> tétra-coordonné dans un site tétraédrique (Td).

Ce premier cluster peut croître, soit suivant ses arrêtes, soit à partir d’une de ses lacunes. Cette organisation est la première étape d’une transformation progressive de la wustite en magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En effet, les Fe<sup>3+</sup> tétra-coordonnés préfigurent ceux de la structure de type spinelle inverse de la magnétite.

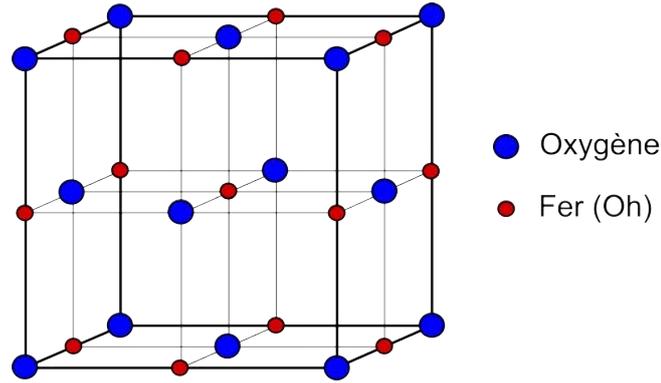


FIG. 3.8 – Représentation de la maille de la wustite FeO stœchiométrique.

### b Propriétés électriques

Sa non-stœchiométrie est à l'origine des propriétés de semi-conduction de la wustite : la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ , de  $\text{Fe}^{3+}$  et de lacunes autorise les sauts de charges soit entre les espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , soit en faisant intervenir les lacunes, ces dernières pouvant accepter un électron.

Comme la localisation des charges sur un seul site du réseau conduit à la création d'un puits de potentiel, leur mobilité nécessite l'apport d'une énergie d'activation. Par conséquent, la conductivité de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  augmente avec la température. Alors que la phase stœchiométrique FeO est isolante,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  possède une résistivité relativement faible, de l'ordre de  $0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , avec une dépendance à la température du même ordre de grandeur que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de  $-1$  à  $-2 \text{ } \%/K$ .

### c Propriétés magnétiques

FeO est antiferromagnétique à basse température, c'est-à-dire que les moments portés par les spins des cations  $\text{Fe}^{3+}$  s'alignent de manière antiparallèles et s'annulent. Au-delà de sa température de Néel ( $T_{\text{Néel}} = 198 \text{ K}$ ), l'agitation thermique rompant l'alignement des moments, la wustite devient paramagnétique.

Cependant, Kim et Oliviera [36] caractérisent une couche de wustite avec des propriétés ferrimagnétiques. Ils pointent la possible formation de clusters dans la wustite non-stœchiométrique tels que ceux présentés par Koch et Cohen [39]. La formation de ces clusters de structure proche de celle des spinelles expliquerait ces propriétés ferrimagnétiques, comme dans la magnétite.

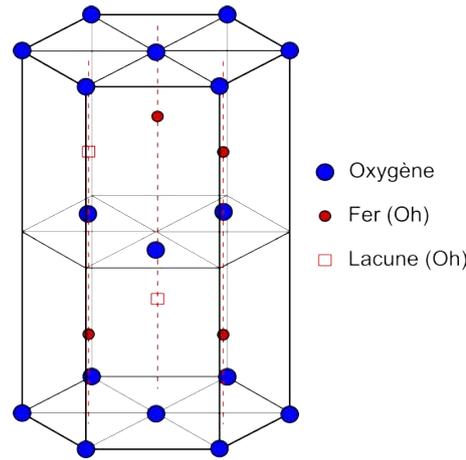


FIG. 3.9 – Représentation de la maille de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### d Méta-stabilité à température ambiante

À pression ambiante, la wustite n'est stable qu'au-dessus de  $560^\circ\text{C}$  (cf. Fig. 3.1 page 36). En dessous, elle se dismute sous la forme d'un mélange de  $\alpha\text{-Fe}$  (10,3% atomique) et de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (89,7% atomique).



Du fait de sa méta-stabilité, ses propriétés électriques ou magnétiques sont susceptibles d'évoluer dans le temps à température ambiante, principalement à cause de la précipitation de fer. La cinétique de la dismutation peut être accélérée par des cycles de recuit à des températures inférieures à  $560^\circ\text{C}$ .

L'intégration de cette phase dans un dispositif bolométrique peut dès lors s'avérer problématique, si du fer conducteur précipite dans la couche de wustite semiconductrice lors des étapes d'élaboration du dispositif, lors du fonctionnement ou en situation de sur-éclairage, où la température de la planche bolométrique augmente.

### 3.3.2 L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### a Structure cristallographique

L'hématite possède une structure rhomboédrique. Les atomes d'oxygène se répartissent dans une maille hexagonale compacte, au sein de laquelle les atomes de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) occupent les  $2/3$  des sites octaédriques (cf. Fig. 3.9).

## **b Propriétés électriques**

La présence du fer sous un seul état de valence limite les sauts de charges dans l'hématite. La résistivité est proche de celle de la maghémite, de l'ordre de  $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$  à température ambiante. Le niveau de bruit augmente également avec la diminution de la probabilité de saut de charges.

La nécessité d'un apport énergétique conséquent pour créer des porteurs libres fait que la résistivité de cette phase isolante présente une forte dépendance à la température. Comme la maghémite, son TCR est grand devant celui de la magnétite.

## **c Propriétés magnétiques**

De la même manière que la wustite stœchiométrique, l'hématite présente une transition antiferromagnétique/paramagnétique. Sa température de Néel est toutefois plus élevée, de l'ordre de 955 K, de sorte qu'elle conserve l'alignement antiparallèle de spin à température ambiante.

Cependant, une autre transition magnétique est rapportée à 260 K, régulièrement appelée transition de Morin [40]. Elle s'explique par un couplage antiparallèle incomplet, qui entraîne la présence de faibles propriétés ferromagnétiques à température ambiante.

En caractérisant l'évolution de l'aimantation de mélanges magnétite – hématite en fonction du champ appliqué, Hejda et al. [41] notent l'apparition d'une constriction sur les cycles d'hystérésis, qu'ils surnomment « taille de guêpe ». Cette différence avec la somme des contributions ferrimagnétiques et antiferromagnétiques marquent l'existence de possibles interactions magnétiques entre des grains de magnétite et d'hématite.

## **d Résistance aux bains acides**

La littérature fait état de la forte tenue des couches minces d'hématite vis-à-vis des bains de gravures usuels en microélectronique : Peters et al. [42] notent que la solubilité de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est bien plus faible que celle du fer. Il faut par exemple quelques secondes pour graver un dépôt de fer et plus d'une heure pour un dépôt d'hématite dans le même bain d'acide chlorhydrique (6M) à 25°C. Ce constat conduit les auteurs à proposer l'usage de dépôts de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comme masque inorganique de gravure.

La dissolution de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  peut être thermiquement activée ou nécessiter des concentrations en acide plus élevées. Cependant, l'intégration des couches minces fait intervenir des masques organiques en résine polyamide qu'il convient de ne pas détériorer; la température et la concentration en acide doivent donc rester relativement basses.

Du fait de cette résistance aux bains acides, la gravure de l'hématite doit se faire par d'autres procédés comme la gravure par bombardement ionique (cf. page 80). Toutefois, du fait de l'absence de sélectivité de ce type d'attaque, et donc du risque de détériorer les couches inférieures, ce dernier procédé est peu compatible avec l'élaboration d'un micropont.

### 3.4 Conclusion

L'optimisation des propriétés de la couche thermomètre du microbolomètre implique un compromis entre des caractéristiques pouvant se révéler contradictoires : un faible niveau de bruit de courant d'une part et une forte dépendance de la conductivité à la température d'autre part. Ce compromis peut être atteint par le mélange d'un semiconducteur et d'un isolant à proximité du seuil de percolation.

Parmi les phases semiconductrices, l'utilisation de magnétite est à préférer à celle de wustite, à cause du risque de précipitation de fer à température ambiante dans cette dernière qui peut se révéler problématique pour le maintien des performances du thermomètre dans le temps. L'hématite ou la maghémite peuvent constituer la phase isolante du mélange. Il est toutefois nécessaire de résoudre les problèmes de solubilité de ces matériaux afin de les rendre compatibles avec l'élaboration de dispositifs microbolométriques.

# Chapitre 4

## Élaboration des couches minces

### 4.1 Introduction

Les couches minces de taille nanométrique sont obtenues à partir de techniques de dépôt à faible vitesse de croissance, de l'ordre du nanomètre par seconde au maximum. Parmi les techniques d'élaboration utilisées en microélectronique, les procédés de dépôt à partir de phases vapeurs, PVD<sup>a</sup> ou CVD<sup>b</sup>, permettent la synthèse d'une grande variété de matériaux semiconducteurs selon les réactifs et les conditions d'élaboration.

Parmi les procédés PVD, de nombreux exemples d'obtention de couches d'oxyde de fer sont rapportés dans la littérature, que ce soit par pulvérisation de cible céramique, c'est-à-dire d'oxyde de fer [7, 37], ou par pulvérisation de cible métallique, c'est-à-dire de fer, en présence d'un oxydant [36, 42, 43].

Nous verrons par la suite comment un procédé de dépôt peut être modélisé afin de prévoir les caractéristiques de la couche mince à partir de ses conditions d'élaboration.

### 4.2 Dépôts physiques en phase vapeur

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur, dites PVD, consistent en la condensation de la forme vaporisée d'atomes pour l'obtention de couches minces. Ces techniques ne font appel qu'à des procédés dits physiques pour la vaporisation et la condensation. Elles s'opposent en cela aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur, dites CVD,

---

a. *Physical vapor deposition* : dépôt physique en phase vapeur.

b. *Chemical vapor deposition* : dépôt chimique en phase vapeur.

où le dépôt est le produit d'une réaction chimique telle que la décomposition de molécules organo-métalliques. La vaporisation des éléments qui constituent le dépôt peut résulter d'un échauffement, par exemple par un faisceau laser, ou d'un bombardement par un flux d'ions dans le cas de la pulvérisation cathodique.

Les effets de pulvérisation cathodique sont rapportés dès 1852 par Grove [44]. Alors qu'une décharge est appliquée entre deux électrodes placées dans une enceinte où règne une faible pression de gaz inerte, Grove note sur l'une des deux électrodes l'apparition d'une couche mince de l'espèce constituant l'autre électrode.

Cet effet a été longtemps vu comme un phénomène limitant la durée de vie des tubes à gaz. Ce n'est qu'à partir de la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle avec l'émergence de la microélectronique que cet effet trouve une application pour l'élaboration de couches minces. Le terme « PVD » apparaît ainsi à partir des années 1960 dans le livre de Powell et al. [45].

### 4.2.1 Pulvérisation cathodique

Les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique consistent à établir un plasma de gaz rare (Ar, Xe, He...) au voisinage de la cible d'un matériau à pulvériser par décharge (cf. Fig. 4.1 page ci-contre) : un potentiel négatif  $U < 0$  est appliqué à la cible alors que le substrat et le reste de l'enceinte de dépôt sont reliés à la masse. Le potentiel négatif de la cible expose cette dernière au bombardement des cations du plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{He}^+$ ...).

Leur énergie cinétique, couramment supérieure à 100 eV, est suffisante pour transférer aux atomes ou clusters d'atomes un moment cinétique suffisant pour quitter la cible. La matière pulvérisée se dépose sous forme de couches d'adatoms sur les surfaces en regard de la cible, où se trouve le substrat du dépôt.

Ces techniques de dépôt se classent selon le type de décharge appliquée, « continue » (DC<sup>c</sup>) ou « radio-fréquence » (RF<sup>d</sup>), et selon la présence ou non d'un dispositif d'assistance par « magnétron ». La décharge continue ne s'applique essentiellement qu'aux cibles métalliques. Pour les cibles de matériaux isolants, il est généralement nécessaire d'appli-

---

c. *Direct current.*

d. *Radio frequency.*

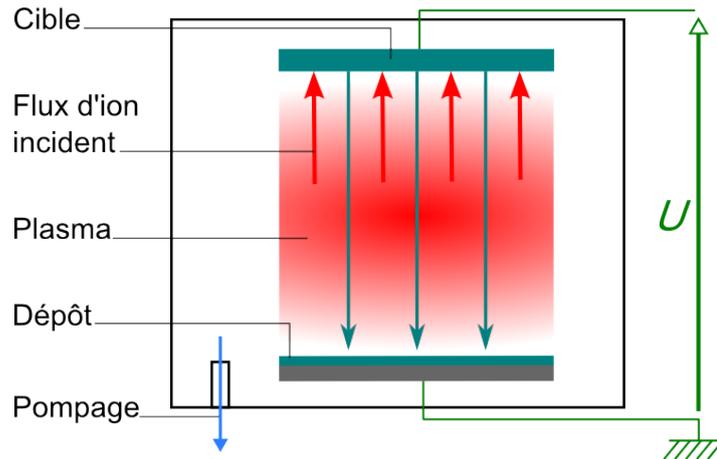


FIG. 4.1 – Schéma d'un bâti de pulvérisation cathodique; avec  $U < 0$ .

quer une décharge radio-fréquence afin d'éviter l'accumulation de charges à la surface de la cible.

Le procédé magnétron consiste à appliquer un champ magnétique au voisinage de la cible pour piéger les électrons secondaires émis lors de la pulvérisation de la cible dans son voisinage. Ce procédé permet d'une part de limiter l'émission d'électrons secondaires vers le substrat, et d'autre part d'augmenter le rendement de pulvérisation et la vitesse de dépôt.

La pression de l'enceinte est généralement de  $\sim 1$  Pa. L'intensité du flux de cations et leur énergie cinétique sont contrôlées par l'introduction du gaz rare et la différence de potentiel appliquée. Elles sont respectivement de l'ordre de 0,1 A et de 0,5 à 2 keV.

En raison de la proximité entre le plasma et le dépôt, ce dernier adsorbe une partie du gaz rare non ionisé : ces contaminants gazeux se retrouvent piégés pendant la croissance du dépôt, ce qui diminue la densité de la couche mince. De plus, la pression de gaz au sein du plasma peut provoquer un « effet d'ombrage » : comme le rapportent Oudrhiri-Hassani et al. [46], la perte d'énergie cinétique des adatoms par collisions avec les atomes du plasma dégrade l'arrangement du dépôt et diminue sa densité.

Un moyen de s'affranchir de ces artefacts est d'isoler le plasma du dépôt, comme cela est fait en pulvérisation par faisceau d'ions.

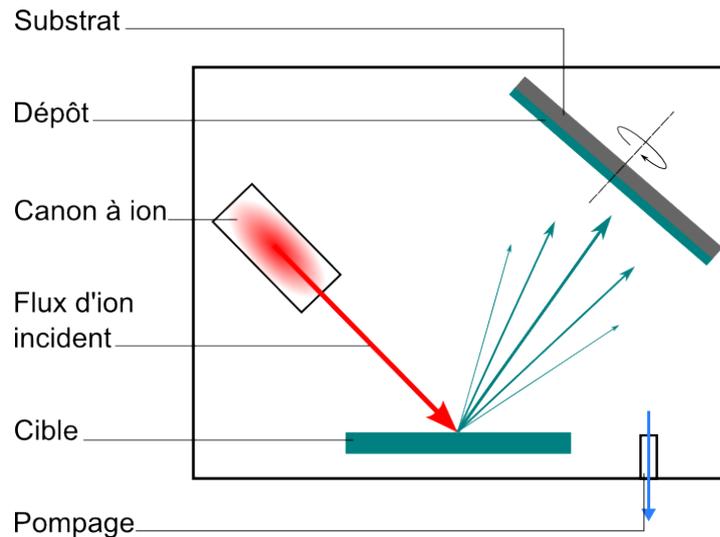


FIG. 4.2 – Schéma d'un bâti de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

### 4.2.2 Pulvérisation par faisceau d'ions

La pulvérisation par faisceau d'ions, dite IBS<sup>e</sup>, est une technique de pulvérisation par bombardement d'ions comme l'est la pulvérisation cathodique. Elle en diffère par la façon dont la décharge du plasma est opérée : un canon à ions est dédié à l'établissement du plasma et dirige un faisceau d'ions vers la cible, qui n'est pas polarisée (cf. Fig. 4.2).

L'usage des canons à ions était réservé dans les années 1960 à la collecte d'informations sur les mécanismes de pulvérisation, cette technique permettant notamment de contrôler l'angle d'incidence des ions. Les canons sont également utilisés pour modifier par bombardement ou implémentation les propriétés de couches minces comme par exemple pour le contrôle du gap des semiconducteurs par dopage. L'utilisation de l'IBS connaît un essor dans les années 1970 avec l'apparition de canons de grands diamètres pour l'élaboration de couches minces pour l'optique notamment.

#### a Principe

L'établissement du plasma d'ions de gaz rare (Ar, Xe...) a lieu par décharge dans un canon à ions placé à quelques 20 cm face à la cible. Un faisceau d'ions est extrait du plasma et dirigé vers la cible au moyen de grilles polarisées, dites « grilles d'accélération ».

<sup>e</sup>. *Ion beam sputtering.*

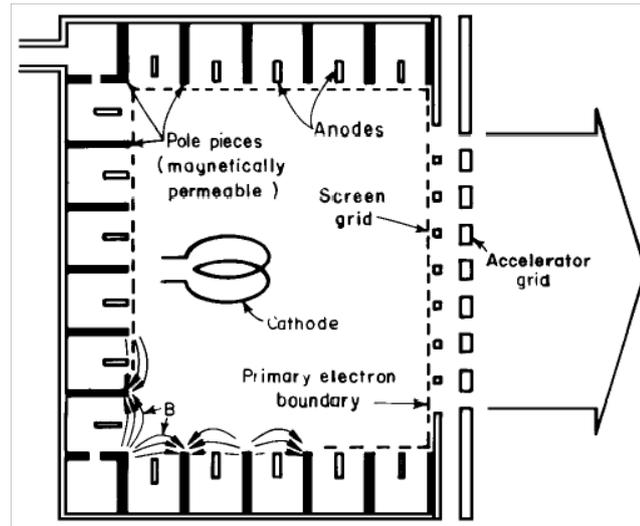


FIG. 4.3 – Schéma du corps d'un canon à ions avec décharge multipôle, d'après Kaufman et al. [47]; *poles pieces* : pièces polaires.

La pression dans l'enceinte de dépôt, assujettie principalement à la vitesse de pompage, est maintenue à des faibles niveaux, de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa, afin d'éviter qu'un trop grand nombre de collisions ne limite le déplacement des cations vers la cible par transfert de moment cinétique aux espèces de l'atmosphère. La faible pression de travail ainsi que le confinement du plasma dans le canon à ions contribuent en outre à limiter la contamination par des espèces gazeuses neutres, et à augmenter la densité de la couche déposée.

## b Canon à ions

Une quantité contrôlée de gaz neutre, couramment de l'argon ou du xénon, est introduite dans le corps du canon. Une différence de potentiel est établie entre une cathode thermoionique et une anode et génère un flux d'électrons; cette décharge peut être soit continue soit modulée par radio-fréquence. L'ionisation du gaz sous forme de cations résulte du bombardement des atomes neutres par le flux d'électrons.

Kaufman [48] indique que la forme de l'anode a un effet sur la forme des lignes de champ magnétique et la répartition des charges (cf. Fig. 4.3). Dans le cas où l'anode est constituée d'une pièce unique cylindrique, les charges se concentrent dans l'axe du canon, ce qui génère un faisceau d'ions non uniforme à sa sortie. Afin d'obtenir une émission uniforme sur l'ensemble du diamètre de l'ouverture du canon, l'anode se présente sous la forme d'électrodes multiples séparées par des pièces polaires afin de distribuer les charges

Procédé de dépôt	IBS	Pulvérisation cathodique
Localisation du plasma	Canon à ion	Entre cible et substrat
Pression de dépôt (Pa)	$\sim 10^{-2}$	$\sim 1$
Vitesse de pompage (l/s)	$\sim 3000$	$\sim 500$
Vitesse de dépôt (nm/s)	$\sim 0,1$	$\sim 1$

TAB. 4.1 – Caractéristiques « typiques » de l'IBS et de la pulvérisation cathodique.

sur l'ensemble du volume de la chambre de décharge. Ce type de source d'ions permet de générer des faisceaux d'ions uniformes de grands diamètres, jusqu'à environ 30 cm.

Une succession de grilles polarisées négativement permet d'accélérer les cations du plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{He}^+$ , etc) et de les extraire du corps du canon sous la forme d'un faisceau dirigé vers la cible. Un dispositif de neutralisation du faisceau, dit PBN<sup>f</sup>, émet un flux d'électrons en sortie du canon perpendiculairement au flux d'ions, afin d'éviter l'accumulation de charges dans les cibles isolantes et/ou une trop grande divergence du faisceau d'ions. Son usage n'est pas toujours nécessaire dans le cas des cibles métalliques.

### c Différences avec la pulvérisation cathodique

L'absence de différence de potentiel entre la cible et la masse limite l'émission d'espèces chargées négativement vers le dépôt, tels que les électrons secondaires. Son échauffement par bombardement est ainsi mieux contrôlé dans le cas de l'IBS que dans le cas de la pulvérisation cathodique.

Avec l'utilisation de dispositifs de pompage plus performants, la pression dans l'enceinte de dépôt est maintenue inférieure de deux à trois décades par rapport à la pulvérisation cathodique (cf. Tab. 4.1), afin de limiter les pertes d'énergie cinétique par transfert de moment cinétique des cations pulvérisant la cible. En conséquent, les pertes d'énergie cinétique par collision sont également plus faibles pour les atomes ou clusters d'atomes pulvérisés de la cible. À la surface du dépôt, ces adatoms possèdent de plus grandes mobilités, ce qui optimise leur arrangement. De plus, l'atmosphère raréfiée réduit l'incorporation dans le dépôt d'espèces gazeuses. Ainsi, la faible pression des enceintes IBS permet d'augmenter la densité des dépôts.

f. *Plasma bridge neutralizer.*

## 4.3 Pulvérisation de cible

### 4.3.1 Théorie des moments

Plusieurs interprétations furent avancées pour comprendre la pulvérisation. En 1908, Stark [49] proposa un mécanisme de transfert de moment cinétique entre l'ion incident et un atome de la cible. En 1926, von Hippel [50] avança la théorie d'une volatilisation locale de la cible consécutive au transfert de l'énergie cinétique de l'ion incident à la cible sous forme de chaleur. Cependant, dans les années 1950, Wehner [51] démontra la validité de la théorie des moments par une série d'expériences. Il constata notamment la dépendance du taux de pulvérisation à l'angle de pulvérisation.

Cette théorie est reprise par Richard et Durand [52], dont nous reprenons les notations. Une particule de masse  $M_i$  et de vitesse  $v_i$  du flux d'ions incident impacte une particule au repos de masse  $M_r$  de la cible. Sous incidence normale, la particule  $M_i$  repousse  $M_r$  vers l'intérieur de la cible par transfert d'énergie cinétique. Cela implique que l'éjection d'une particule de la cible est la conséquence d'une série de collisions. Ces collisions en cascade se produisent jusqu'à 5 à 10 nm sous la surface impactée. Toutefois, la profondeur des particules éjectées de la cible étant de l'ordre de leur libre parcours moyen, celle-ci ne dépasse pas 1 nm. L'énergie cinétique  $\varepsilon$  transférée de la particule  $M_i$  à  $M_r$  s'écrit en fonction de l'énergie cinétique  $E$  de la particule incidente :

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_r}{(M_i + M_r)^2} E$$

Le rendement de pulvérisation  $S$  s'écrit en fonction de  $\varepsilon$  et de  $E$  :

$$S = \frac{\varepsilon E}{U} \times \alpha \left( \frac{M_r}{M_i} \right)$$

$\alpha \left( \frac{M_r}{M_i} \right)$  étant une fonction linéaire du ratio  $\frac{M_r}{M_i}$  et  $U$  l'énergie de sublimation de la cible.

### 4.3.2 Évolution du rendement de pulvérisation avec l'énergie

Selon Richard et Durand [52], l'évolution du rendement de pulvérisation  $S$  en fonction de l'énergie cinétique  $E_c$  des particules incidentes obéit aux mécanismes d'éjection de la matière (cf. Fig. 4.4 page suivante) :

- Pour les plus faibles énergies, lorsque  $E_c$  est inférieure à une énergie seuil  $E_{\text{seuil}}$ , le rendement  $S$  est nul. Cette énergie seuil  $E_{\text{seuil}}$  varie entre 5 et 30 eV selon la nature

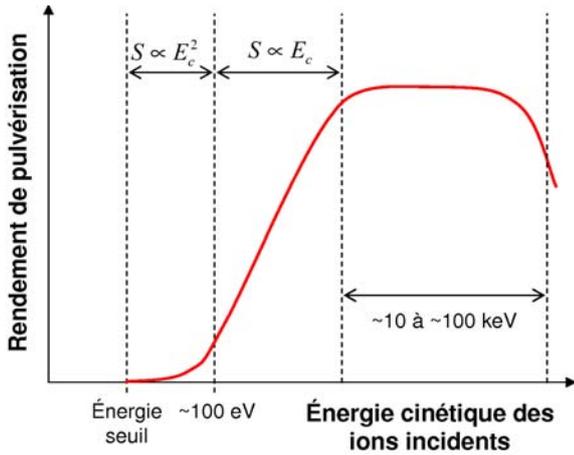


FIG. 4.4 – Évolution du rendement de pulvérisation  $S$  en fonction de l'énergie de pulvérisation  $E_c$ .

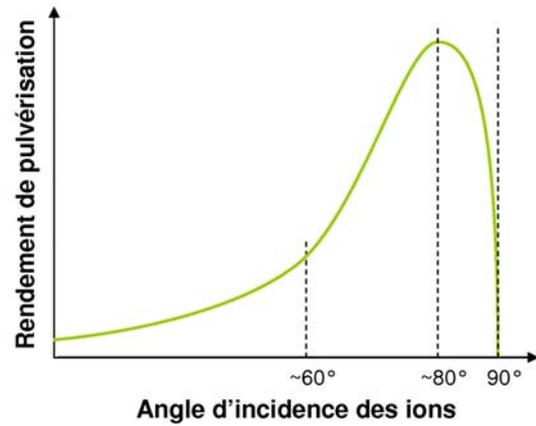


FIG. 4.5 – Évolution du rendement de pulvérisation  $S$  en fonction de l'angle d'incidence  $\Theta_i$ .

du matériau pulvérisé. Elle dépend notamment de l'énergie des liaisons chimiques et de la masse atomique de l'espèce pulvérisée.

- Le rendement augmente ensuite, d'abord selon une loi en  $E_c^2$  pour  $E_c < 100$  eV, puis linéairement pour  $E_c > 100$  eV. L'augmentation de l'énergie entraîne une augmentation du nombre de collisions dans la cible et une augmentation du nombre d'atomes pulvérisés.
- Vers  $E_c \approx 100$  keV, le rendement atteint un palier puis décroît : leurs énergies cinétiques permettent alors aux particules incidentes d'atteindre des couches plus profondes de la cible. Cependant, la trop grande distance à la surface limite l'éjection des particules et favorise l'implémentation de l'espèce incidente.

Une loi empirique proposée par Yamamura et al. [53] permet de déterminer le rendement de pulvérisation d'un projectile de nombre atomique  $Z_i$ , de masse  $M_i$  et d'énergie cinétique  $E_c$  à incidence normale sur une cible constituée d'atomes de masse  $M$  et de nombre atomique  $Z$  :

$$S(E_c) = \frac{A}{U_{surf}} \times \frac{S_n(E_c)}{1 + \Gamma s_e(\epsilon)} \left(1 - \sqrt{\frac{E_{seuil}}{E_c}}\right)^i$$

$A$  est une fonction de  $Z$  et de  $M/M_i$  indépendante de l'énergie  $E_c$ . Le facteur  $\Gamma$  est une fonction de  $Z$  et de  $M_i$  également indépendante de  $E_c$ .  $S_n$  désigne la section de choc d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie  $E_c$ ,  $s_e$  le pouvoir d'arrêt électronique en fonction

de l'énergie réduite  $\epsilon \propto E_c$ . La valeur de l'exposant  $i$  est légèrement dépendante de la nature de la cible, avec  $i = 2,5$  pour une cible de fer. Les tables données par Yamamura et Tawara [53] permettent ainsi de calculer le rendement de pulvérisation en fonction de la nature et de l'énergie des ions, et de la nature de la cible.

### 4.3.3 Évolution du rendement de pulvérisation avec l'angle d'incidence

L'angle d'incidence  $\Theta_i$  entre la normale à la cible et le faisceau d'ions incidents définit la profondeur du volume d'interaction entre les ions et la matière. La profondeur limitant la diffusion des atomes vers la surface, le rendement de pulvérisation varie avec cet angle d'incidence (cf. Fig. 4.5 page précédente) :

- Pour les incidences proches de la normale à la cible ( $\Theta_i \sim 0^\circ$ ), la profondeur atteinte par les ions est maximale. L'énergie transmise aux particules arrachées de leurs positions ne leur suffit pas pour atteindre la surface de la cible et être éjectées. Le rendement de pulvérisation reste alors faible et augmente légèrement avec  $\Theta_i$ , c'est-à-dire avec la diminution de la profondeur du volume d'interaction entre la matière et le flux incident.
- Au-delà de  $\Theta_i \approx 60^\circ$ , le rendement de pulvérisation augmente fortement avec l'angle d'incidence, jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur maximale à l'angle optimal  $\Theta_i \approx 80^\circ$ .
- À proximité de l'incidence rasante ( $\Theta_i \rightarrow 90^\circ$ ), le volume d'interaction tendant à s'annuler, le rendement de pulvérisation tend également vers 0.

La dépendance angulaire du rendement de pulvérisation fait l'objet de divers modèles empiriques. Parmi ceux-ci, Yamamura et al. [54] introduisent une loi en fonction de l'angle de pulvérisation maximale  $\Theta_{i,\max}$  et d'un paramètre  $f$  :

$$S(\Theta_i) = S(0^\circ) \times \left( \frac{1}{\cos \Theta_i} \right)^f \times \exp \left( -f \left( \frac{1}{\cos \Theta_i} - 1 \right) \cos \Theta_{i,\max} \right)$$

L'exposant  $f$  dépend des masses de l'élément incident et de l'élément pulvérisé ainsi que de l'énergie cinétique de l'élément incident. Il est déterminé par Wetz et al. [55] égal à 1,80 pour la pulvérisation d'une cible de fer par un flux de  $\text{Xe}^+$  de 200 keV.

### 4.3.4 Distribution angulaire des particules émises

La distribution angulaire de la matière pulvérisée est couramment modélisée par des lois en  $\cos \Theta_M$  [56, 57],  $\Theta_M$  étant l'angle d'émission par rapport à une direction de référence,

couramment celle où la probabilité d'émission est maximale. Des paramètres sont introduits dans ces lois afin d'améliorer l'accord de leur dépendance en  $\Theta_M$  avec les données expérimentales.

Ainsi, afin de modéliser la pulvérisation de matière par un flux à incidence normale, Chao et al. [56] proposent une loi empirique de distribution angulaire des particules émises de la forme :

$$P(\Theta_M) = \cos^{c_1} \Theta_M + a \sin^{c_2} 2\Theta_M$$

Le premier terme modélise la distribution de matière pulvérisée centrée sur la normale. L'exposant  $c_1$  définit la forme de la distribution : « cosinusoidale » pour  $c_1 = 1$ , « sur-cosinusoidale » pour  $c_1 > 1$  et « sous-cosinusoidale » pour  $c_1 < 1$ . Le second terme est ajouté pour prendre en considération les distributions décentrées par rapport à la normale, le facteur  $a$  pouvant être nul ou positif.

Tsuge et al. [57] modélisent la distribution angulaire des particules émises par une loi de distribution de probabilité ellipsoïdale. Les probabilités angulaires d'émission ont pour support un ellipsoïde de révolution (cf. Fig. 4.6 page ci-contre). Le point d'émission E de la cible se situe à l'intersection entre l'axe de révolution et la surface de l'ellipsoïde;  $\beta$  désigne l'angle entre la normale à la cible et l'axe de l'ellipsoïde.

Les coefficients d'émissions  $P(\Theta_M)$  sont proportionnels aux longueurs des cordes  $p(\Theta_M)$  issues du point E.

$$p(\Theta_M) = \frac{2b \cos \Theta_M}{\frac{b^2}{a^2} \sin^2 \Theta_M + \cos^2 \Theta_M} = \frac{2b \cos \Theta_M}{(1 - e^2) \cos^2 \Theta_M + e^2}$$

Où  $b$  est le rayon de l'ellipsoïde dans la direction de l'axe de révolution,  $a$  le rayon dans la direction perpendiculaire.  $e$  désigne l'excentricité  $b/a$  de l'ellipsoïde et définit ainsi la forme de la distribution. Nous retrouvons une loi de distribution cosinusoidale lorsque  $e = 1$ , sur-cosinusoidale lorsque  $e > 1$  et sous-cosinusoidale lorsque  $e < 1$ .

Par la suite, nous supposons que  $e > 1$  : ce cas définit une direction de distribution préférentielle correspondant à l'axe de révolution de l'ellipsoïde, au contraire du cas  $e < 1$  où la pulvérisation peut être maximale pour un angle  $\Theta_M > 0$ .

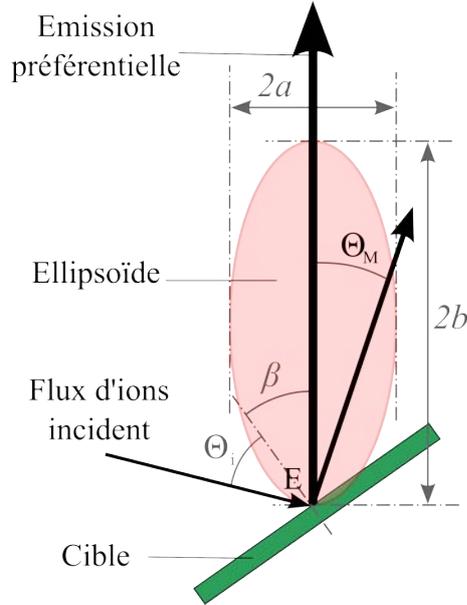


FIG. 4.6 – Ellipsoïde de révolution représentant la distribution angulaire de la matière pulvérisée.

Le coefficient d'émission  $P(\Theta_M)$  par unité de surface se calcule en normalisant la longueur  $p(\Theta_M)$  par son intégrale sur l'ensemble de la demi-sphère  $\Omega$  au-dessus de la cible :

$$P(\Theta_M) = \frac{p(\Theta_M)}{\iint_{\Omega} p(\Theta_M) d\Omega}$$

Avec :  $d\Omega = r^2 \sin \Theta_M d\Theta_M d\Phi_M$ ,  $\Theta_M \in [0; \pi/2]$  et  $\Phi \in [0; 2\pi]$ .

$$\iint_{\Omega} p(\Theta_M) d\Omega = 2br_M^2 \left[ \frac{\pi \ln(e^2 \sin^2 \Theta_M + \cos^2 \Theta_M)}{e^2 - 1} \right]_{\Theta_M=0}^{\pi/2} = 2br_M^2 \frac{2\pi \ln e}{e^2 - 1}$$

D'où :

$$P(\Theta_M) = \frac{e^2 - 1}{2\pi \ln e} \times \frac{\cos \Theta_M}{(1 - e^2) \cos^2 \Theta_M + e^2} \times \frac{1}{r_M^2}$$

$r_M$  désigne la distance entre le point d'émission  $E$  et le point recevant  $M$ .

## 4.4 Pulvérisation réactive

### 4.4.1 Principe

L'élaboration de couches minces par pulvérisation réactive consiste à introduire dans l'enceinte de dépôt une espèce gazeuse susceptible de réagir avec la matière pulvérisée. La

cible est couramment constituée d'un seul métal de transition, tel que Ti, Fe, Si... Dans les cas les plus courants, l'espèce réactive est soit du dioxygène, soit du diazote. Le gaz réactif peut être soit sous sa forme stable, soit ionisé s'il est introduit dans le plasma. La phase ainsi déposée est un oxyde ou un nitrure selon la nature du réactif.

D'autres espèces oxydantes sont également utilisées lors de la pulvérisation de fer, comme l'eau [58] ou des oxydes de carbone [42]. Il est cependant rapporté dans ce dernier cas le dépôt de carbonate  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$  en quantités non négligeables en plus des phases oxydes [59]. De la même manière, il est possible que la pulvérisation de fer en présence d'eau entraîne la formation d'hydroxydes. Pour ces raisons, l'oxygène peut être préféré à d'autres espèces oxydantes pour la synthèse d'oxyde de fer, comme dans les travaux de Kim et Oliveria [36].

Malgré l'introduction d'un gaz réactif, la pulvérisation réactive n'est pas un procédé CVD : la formation de la couche mince n'est pas conditionnée par l'apport du réactif et donc par le déroulement de la réaction, puisqu'il est toujours possible de déposer le métal de la cible. La couche mince reste le résultat de la condensation de la matière pulvérisée, comme dans tous procédés PVD.

Le principal intérêt des techniques de pulvérisation réactive est la facilité de leur industrialisation, apportée par l'utilisation de cibles élémentaires aisément approvisionnables et de faibles coûts par rapport à des cibles céramiques. La composition des cibles élémentaires est en outre plus facile à contrôler et à maîtriser.

#### 4.4.2 Adsorption du gaz réactif

Lors des dépôts par pulvérisation, les faibles pressions de travail ( $\sim 10^{-2}$  Pa) induisent de grands libres parcours moyens pour les molécules de gaz. Le libre parcours moyen d'une molécule de  $\text{O}_2$  est de l'ordre de 50 cm pour une pression de  $10^{-2}$  Pa et une température de 300 K, ce qui est supérieur à la distance parcourue par les particules de métal pulvérisées (de 10 à 30 cm). Dans ces cas où les collisions entre atomes sont rares, il est couramment admis que les réactions se produisent sur les surfaces après adsorption des molécules gazeuses [60], c'est-à-dire sur la surface du dépôt en croissance et sur la surface de la cible érodée dans le cas d'un procédé de dépôt par pulvérisation.

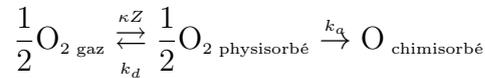
L'adsorption sur la surface du dépôt et de la cible a pour conséquence la formation de couches d'oxyde ou de nitrure. L'épaisseur de la couche formée sur la cible est limitée par la pulvérisation, les atomes du gaz réactif étant éjectés vers le dépôt où ils peuvent soit s'adsorber, soit se recombinaer entre eux.

La réactivité du gaz est définie par son coefficient de collage  $\alpha$ , proportionnel à la vitesse d'adsorption. Celui-ci est déterminé par la cinétique de l'adsorption du gaz.

### a Expression du coefficient de collage $\alpha$

L'adsorption de molécules diatomiques telle  $O_2$  ou  $N_2$  suit un mécanisme de chimisorption dissociative. D'après Simmons et Dwyer [61], ce type d'adsorption peut se modéliser par un mécanisme en deux étapes :

- Une première étape de physisorption, réversible, durant laquelle la molécule diatomique est piégée par la surface, c'est-à-dire qu'il s'établit avec la surface des liaisons physiques, de faibles énergies;
- Une deuxième étape de chimisorption durant laquelle la liaison chimique de la molécule est rompue alors qu'il s'établit des liaisons chimiques entre les atomes adsorbés et la surface.



Dans cette équation, les grandeurs se rapportent à un atome ou une demi-molécule de gaz réactif.  $\kappa$  est la probabilité qu'un atome incident soit piégé sur un site d'adsorption;  $Z$  est le nombre d'atomes incidents par site d'adsorption;  $k_d$  et  $k_a$  sont respectivement les constantes cinétiques de désorption et d'adsorption d'un atome piégé par physisorption.

Le coefficient de collage  $\alpha$  s'exprime en fonction de la proportion  $\theta$  de sites d'adsorption occupés par des atomes chimisorbés :

$$\alpha(\theta) = \frac{1}{Z} \frac{d\theta}{dt}$$

L'étape de chimisorption est considérée comme nettement plus favorable que l'étape de physisorption, considérée comme l'étape limitante. Ceci permet, en supposant la quantité de molécules physisorbées constante, d'exprimer  $\alpha$  en fonction de  $\kappa$  et  $k_d/k_a$  :

$$\alpha(\theta) = \kappa(1 - \theta) \times \frac{(1 - \theta)^2}{\frac{k_d}{k_a} + (1 - \theta)^2}$$

Si on considère que la chimisorption est nettement favorisée par rapport à la désorption, c'est-à-dire que  $k_a \gg k_d$ ,  $\alpha$  peut s'écrire :

$$\alpha(\theta) = \kappa(1 - \theta)$$

Cette relation vérifie  $\alpha(1) = 0$  et  $\alpha(0) = \kappa$ . La probabilité  $\kappa$  du piégeage du précurseur correspond donc également au coefficient de collage dans le cas limite où aucun site d'adsorption n'est occupé. Dans le cas de l'adsorption de  $O_2$  sur du fer propre, c'est-à-dire avec  $\theta = 0$ , Simmons et Dwyer [61] mentionnent un coefficient de collage égal à l'unité, ce qui correspond à  $\kappa \simeq 1$ .

L'équation différentielle  $Z\kappa(1 - \theta) = d\theta/dt$  découlant de la définition de  $\alpha$  a pour solution :

$$\theta(Z,t) = 1 - \exp(-\kappa Zt)$$

D'où :

$$\alpha(Z,t) = \kappa \exp(-\kappa Zt)$$

Dans la cadre d'une étude de l'adsorption de  $O_2$  sur une surface de fer menée par Arbab et Hudson [62], la caractérisation de  $\alpha(t)$  fait apparaître un changement de mécanisme d'adsorption selon le taux de sites occupés  $\theta$ . Le mécanisme de chimisorption décrit ci-dessus est observé pour les plus faibles  $\theta$ . Au-delà d'un certain seuil, les auteurs constatent une évolution linéaire de  $\alpha$  avec le temps qu'ils expliquent par une régénération des sites d'adsorption suite à des réarrangements d'adatoms.

Les mécanismes de chimisorption dissociative ne concernent pas uniquement l'adsorption de molécule diatomique comme  $O_2$  ou  $N_2$ . Un tel modèle peut se transposer à d'autres espèces telles  $H_2O$  ou  $CO_2$  : la molécule doit d'abord être piégée par physisorption pour que la réaction d'oxydation ait lieu. Toutefois, dans ces cas cités, du fait de la formation de sous-produits réducteurs comme  $H_2$  ou  $CO$ , l'étape de chimisorption correspond à un équilibre réduction-oxydation; les simplifications opérées ci-dessus pour la détermination du coefficient de collage de  $O_2$  ne peuvent pas être appliquées.

## **b Effets de l'adsorption**

L'introduction d'un gaz réactif a pour conséquence la formation d'un composé sur les surfaces métalliques de l'enceinte. L'adsorption au niveau du dépôt conduit aux dépôts de

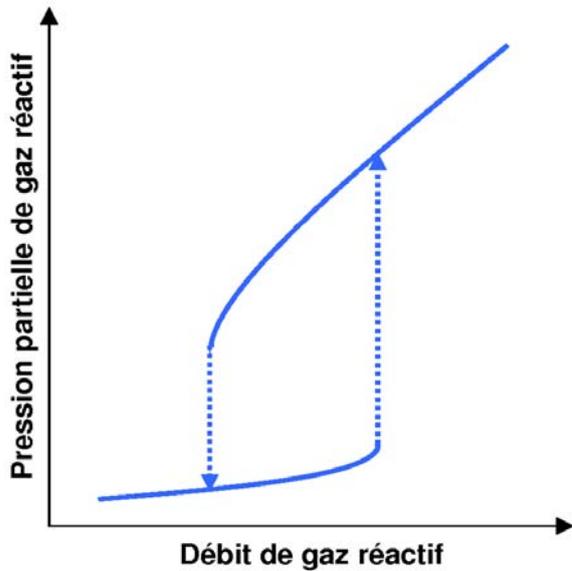


FIG. 4.7 – Hystérésis de pression schématisée pour un débit de gaz réactif.

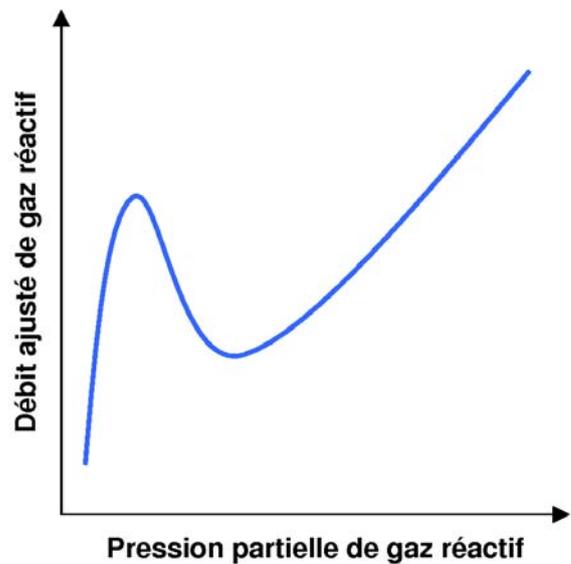


FIG. 4.8 – Évolution schématisée du débit ajusté avec la pression de gaz réactif.

composés : de nombreux exemples d'obtention d'oxyde de fer par cette voie sont donnés dans la littérature [36, 43, 58, 63].

La formation d'une couche de composé sur la cible métallique se traduit généralement par une diminution du rendement de pulvérisation et donc par une diminution de la vitesse de dépôt. Zhou et al. [58] rappellent que l'hématite possède un rendement de pulvérisation inférieur au fer. Cet effet va dans le sens d'une diminution de la vitesse de dépôt.

### 4.4.3 Hystérésis de pression partielle

Une instabilité de pression partielle de gaz réactif peut être observée dans certaines conditions de débit introduit : le tracé de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit diffère selon que l'on impose au système des valeurs de débit croissantes ou décroissantes, comme le notent Berg et al. [64] pour le dépôt de TiN (cf. Fig. 4.7). Selon ces auteurs, cette hystérésis marque la frontière entre un état « cible métallique » et un état « cible contaminée ».

À l'aide d'un asservissement adéquat du débit de  $N_2$  à sa pression partielle lors de la pulvérisation de Ti en vue de l'obtention de TiN, Hmiel [65] obtient l'évolution du débit en fonction de la pression partielle. Il note que pour une pression partielle croissante, le

débit ajusté passe par un maximum, puis décroît avant de croître à nouveau (cf. Fig. 4.8 page précédente).

Hmiel explique la présence d'un maximum relatif de débit par le fait que la pression du système permet alors l'adsorption du gaz réactif sur la cible. La contamination de la cible provoque une diminution de la quantité de matière pulvérisée, une diminution de la quantité de gaz réactif adsorbé par la croissance du dépôt et donc un surplus de gaz réactif dans l'enceinte, que le système compense en diminuant le débit d'introduction.

Inversement, le minimum relatif correspondrait à la saturation des sites d'adsorption de la cible. Le système, afin de compenser l'augmentation de la consommation de gaz réactif par la croissance de dépôt et le système de pompage, doit alors augmenter le débit.

Lors d'un asservissement de la pression par le débit, une telle évolution ne peut pas être observée : à partir de l'état « cible métallique », quand le débit atteint son maximum relatif, le système passe brusquement dans l'état « cible contaminée »; la même rupture se produit lors de la diminution du débit, cette fois au niveau de son minimum relatif. La pression décrit alors une hystérésis (cf. Fig. 4.7 page précédente).

Kadlec et al. [66] notent que l'augmentation de la vitesse de pompage permet de réduire la largeur de cette hystérésis, voire de s'en affranchir. Lorsque le volume de gaz réactif extrait par le dispositif de pompage est suffisamment important, le débit introduit pour compenser les variations induites par le début de l'adsorption ou de la désorption sur la cible est négligeable devant celui nécessaire à la compensation de l'extraction.

#### 4.4.4 Procédé IBS réactif

Le procédé « IBS réactif », qui consiste en la pulvérisation d'un métal par faisceau d'ions en présence de gaz réactif, est utilisé pour le dépôt de nitrures et d'oxydes. Il n'est pas rapporté, contrairement aux dépôts par pulvérisation cathodique [64, 65], de cas d'apparition d'hystérésis en fonction du débit de gaz introduit. Ce meilleur contrôle du procédé peut s'expliquer par les dispositifs de maintien sous vide et leurs vitesses de pompage [66] : celle d'un bâti IBS peut être cinq fois supérieure à celle d'un bâti de pulvérisation cathodique (cf. Tab. 4.1 page 56).

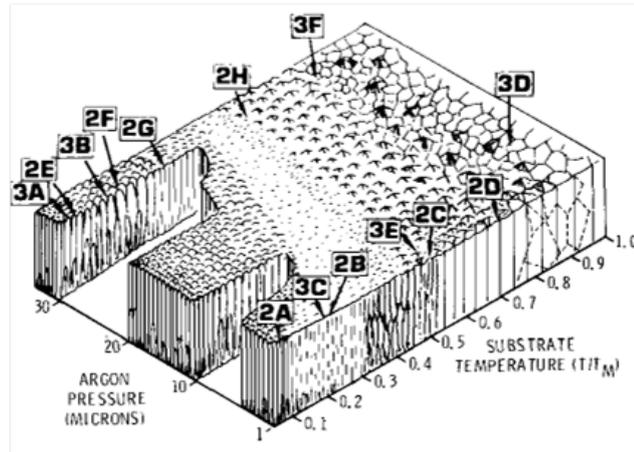


FIG. 4.9 – Microstructure du dépôt en fonction de la pression partielle d'argon et du ratio  $\frac{T}{T_M}$ ,  $T$  étant la température du substrat et  $T_M$  la température de fusion du dépôt (d'après Thornton [71]).

Parmi les matériaux déposés, la pulvérisation d'une cible de titane permet la synthèse de couches minces de TiN en présence d'azote [67], ou bien de TiO<sub>2</sub> en présence d'oxygène [68]; la pulvérisation d'une cible de vanadium en présence d'oxygène permet le dépôt d'oxydes de vanadium tels que VO<sub>2</sub> ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [69, 70].

D'après Kim et al. [63], la pulvérisation d'une cible de fer en présence d'oxygène permet l'obtention de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pour une température de substrat proche de l'ambiante; les auteurs notent l'apparition d'une phase de fer lorsque la température du substrat est maintenue au-dessus de 300°C. Lai et al. [43] parviennent à identifier les phases Fe, FeO puis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur des dépôts obtenus à partir de débits d'introduction d'oxygène croissants, respectivement 0, 1,0 et 1,2 sccm<sup>g</sup>.

## 4.5 Modèles de dépôts

### 4.5.1 Modèle de Thornton

À partir de données empiriques issues de caractérisations de dépôt par pulvérisation cathodique, Thornton [71] propose un modèle de microstructure selon les conditions d'élaboration (cf. Fig. 4.9). Il note des évolutions de la microstructure colonnaire en fonction de la température du substrat et la pression partielle d'argon dans le plasma.

<sup>g</sup>. Standard cubic centimeter per minute : cm<sup>3</sup>/min pour un gaz à T=25°C et p=1,013 bar.

Il apparaît avec l'augmentation de la température du substrat une tendance à la disparition des joints de grain et la croissance des cristallites du dépôt. Cette évolution de la microstructure vers une organisation à plus longue distance est due à l'accroissement de l'énergie et de la mobilité des adatoms à la surface du dépôt : avec l'augmentation de la température, ceux-ci ont assez d'énergie pour s'organiser en cristallites de plus grandes dimensions.

En revanche, l'augmentation de la pression partielle d'argon entraîne une diminution de la taille des grains et la formation de vides intergranulaires, ce que Thornton explique par une plus grande quantité de gaz adsorbé aux hautes pressions qui limiterait la mobilité des adatoms sur le dépôt. Il note la même tendance avec l'augmentation de la vitesse de croissance de dépôt qui figerait la microstructure avant qu'elle s'organise.

Dans le cas de l'IBS réactif, l'influence de l'échauffement du substrat est également noté par Kim et al. [63], avec des cristallites dont la taille augmente avec la température. D'autres facteurs sont susceptibles d'augmenter la mobilité de surface des adatoms comme une augmentation de l'énergie cinétique du flux d'adatoms, comme dans les travaux de Cevro et Carter [68]. Ce paramètre peut être contrôlé par l'énergie cinétique du flux d'ions incidents sur la cible, qui est ensuite transférée aux adatoms. Dans un bâti DIBS<sup>h</sup>, la mobilité des adatoms peut également être améliorée grâce à l'énergie apportée par un faisceau d'ions incidents au dépôt, comme le rapportent Iwatsubo et al. [72].

### 4.5.2 Modèle de Berg

Le modèle développé par Berg et al. [64, 73, 74] est un modèle analytique qui considère que l'adsorption du gaz réactif sur les surfaces métalliques conduit à la formation de composés, oxydes ou nitrures selon la nature du réactif. Il permet de prévoir les vitesses de croissance et les proportions en phases déposées.

#### a Flux de matière pulvérisée

La cible métallique est couverte par un composé issu de la chimisorption du gaz réactif, pour lequel on définit un taux de recouvrement  $\theta_T$ . À la partie métallique de la surface de la cible est attribué le taux de recouvrement  $(1 - \theta_T)$ . De la même manière, on définit

---

h. *Dual ion beam sputtering* : pulvérisation par deux faisceaux d'ions.

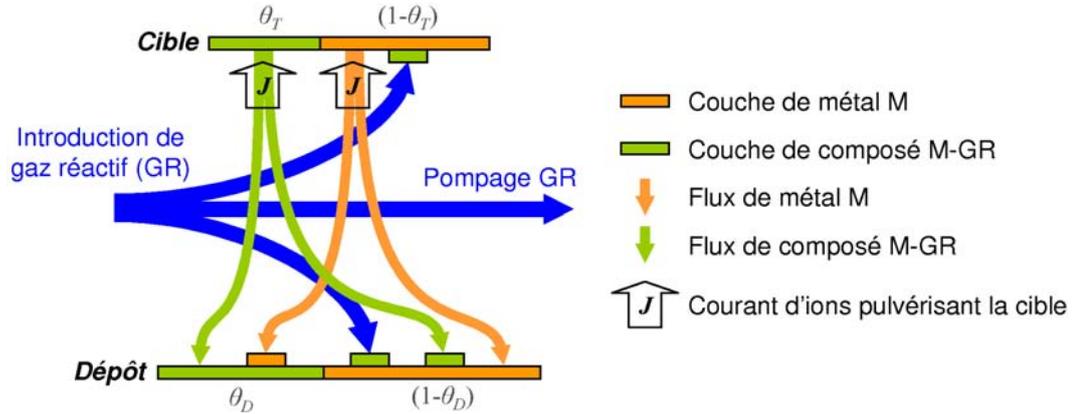


FIG. 4.10 – Schéma des flux de matière considérés dans le modèle de Berg.

$\theta_D$  comme le taux de recouvrement du dépôt par le composé et  $(1 - \theta_D)$  comme celui du dépôt par le métal.

Le modèle prévoit quatre flux de matière pulvérisée de la cible vers le dépôt (cf. Fig. 4.10) : un flux de métal issu de  $(1 - \theta_T)$  se déposant sur la partie métallique  $(1 - \theta_D)$ , un second flux de métal se déposant sur la partie composée  $\theta_D$ , un flux de composé issu de  $\theta_T$  se déposant sur la partie composée  $\theta_D$  et un second flux de composé se déposant sur la partie métallique  $(1 - \theta_D)$ .

Les équations du modèle reposent sur l'hypothèse d'un état stationnaire où les taux de recouvrement  $\theta_T$  et  $\theta_D$  seraient invariants. Ainsi, au niveau de la cible, la formation d'un composé par chimisorption sur le métal est compensée par la pulvérisation du composé. L'état stationnaire au niveau de la cible permet de déterminer  $\theta_T$  en fonction des flux de molécules de gaz réactif et d'ions pulvérisant.

De la même manière, au niveau du dépôt, l'arrivée du flux de métal sur la partie composée du dépôt, c'est-à-dire la formation d'une couche métallique sur le composé, est compensée par l'arrivée du flux de composé et la chimisorption du gaz réactif sur la partie métallique. L'état stationnaire nous donne ici  $\theta_D$  en fonction du flux de gaz réactif et des flux de matière pulvérisée. Ces derniers s'expriment en fonction de  $\theta_T$  et des rendements de pulvérisation du métal  $S_0$  et du composé  $S_1$ , avec couramment  $S_1 < S_0$ .

## b Flux de gaz réactif

Le gaz réactif introduit est extrait de l'atmosphère de l'enceinte par deux voies : par la chimisorption sur les parties métalliques de la cible et du dépôt, et par le dispositif de pompage de l'enceinte (cf. Fig. 4.10 page précédente). Les autres surfaces de l'enceinte étant considérées comme non-réactives, l'adsorption du gaz y est compensée par sa désorption et est donc négligeable dans le bilan de consommation du gaz réactif.

En appliquant l'hypothèse de l'existence d'un état stationnaire à l'atmosphère de l'enceinte, considérer la pression partielle de gaz réactif stationnaire permet d'exprimer le débit d'introduction  $\phi_{GR}$  en fonction des volumes de gaz adsorbés sur le dépôt et la cible et du volume extrait par le dispositif de pompage de l'enceinte. Ce dernier s'exprime en fonction de la pression partielle  $p_{GR}$  et de la vitesse de pompage.

Le flux de molécules de gaz réactif  $\varphi_{GR}$  et sa pression partielle  $p_{GR}$  sont reliés par l'équation :

$$p_{GR} = \varphi_{GR} \times \sqrt{2\pi m_{GR} k_B T}$$

Avec  $m_{GR}$  la masse d'une molécule de gaz réactif,  $T$  la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

## c Grandeurs calculées

Le modèle de Berg permet de calculer la composition du dépôt en fonction des conditions d'élaboration tel que le débit  $\phi_{GR}$ , l'intensité et l'énergie du flux d'ions incidents à la cible : le taux de recouvrement  $\theta_D$ , stationnaire pendant la croissance du dépôt, correspond à sa teneur en composé.

Le calcul des flux de composé et de métal de la cible vers le dépôt ainsi que le volume de gaz réactif adsorbé sur le dépôt permettent de déterminer la vitesse de croissance du dépôt.

### 4.5.3 Application du modèle de Berg

#### a Dépôts de plusieurs composés

Le modèle de Berg précédemment décrit peut être appliqué au cas où la pulvérisation du métal en présence de gaz réactif conduit à la formation de plusieurs phases de compo-

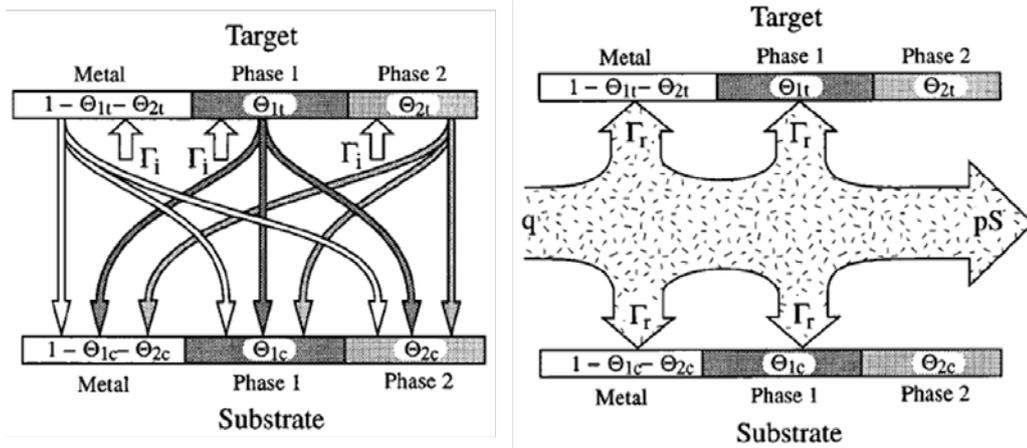


FIG. 4.11 – Application du modèle de Berg aux dépôts d’un métal (*metal*), d’un composé 1 (*phase 1*) et d’un composé 2 (*phase 2*) d’après Nyberg et al. [73].  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_r$  désignent respectivement les flux d’ions pulvérisant et les flux de molécules de gaz réactif;  $q$  et  $pS$  sont les quantités de gaz réactif respectivement introduites et extraites par pompage.

sés [73]. Dans le cas le plus simple, où coexistent deux composés, respectivement 1 et 2, tels que la teneur en atomes de gaz réactif est plus élevée dans le composé 2 que dans le composé 1, le gaz réactif peut s’adsorber sur le métal et sur le composé 1, de sorte que la chimisorption sur le métal forme une couche de composé 1 et que la chimisorption sur le composé 1 forme le composé 2 (cf. Fig. 4.11).

La détermination de  $(1 - \theta_{1t} - \theta_{2t})$ , de  $\theta_{1t}$  et de  $\theta_{2t}$ , respectivement les taux de recouvrement sur la cible du métal, du composé 1 et du composé 2, et de  $(1 - \theta_{1c} - \theta_{2c})$ ,  $\theta_{1c}$  et  $\theta_{2c}$ , respectivement les taux de recouvrement du métal, du composé 1 et du composé 2 sur le dépôt, s’effectue, tout comme précédemment, en considérant un état stationnaire où ces taux de recouvrement seraient constants pendant le dépôt.

L’application du modèle de Berg nécessite une collecte de données sur les caractéristiques des différentes surfaces de métaux et de composés présents dans le système, dont leurs rendements de pulvérisation et le coefficient de collage du gaz réactif. Les données concernant le métal et le composé 2 sont relativement faciles à collecter expérimentalement : on peut supposer que le premier est obtenu dans le cas limite où l’introduction de gaz réactif est nulle, et que le second est obtenu avec un débit d’introduction maximal.

Les données concernant les phases intermédiaires tel que le composé 1 sont plus difficiles à collecter dans la mesure où il faut auparavant déterminer les conditions de leurs apparitions dans le système.

Toutefois, il est possible de simplifier le système en émettant l'hypothèse que chaque caractéristique  $X_1$  du composé 1 est la moyenne pondérée par la proportion d'atomes de gaz réactif entre celle du métal  $X_0$  et celle du composé 2  $X_2$ .

$$X_1 = \left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) X_0 + \frac{n_1}{n_2} X_2$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  le nombre d'atomes de gaz réactif par atome de métal respectivement du composé 1 et du composé 2.

Ce faisant, on suppose que le rendement de pulvérisation et le coefficient de collage de chaque phase ne dépendent que de la proportion d'atomes de gaz réactif dans un métal, et on néglige les propriétés spécifiques que peut avoir le composé 1, comme une structure cristallographique particulière qui influencerait sur le mécanisme d'adsorption du gaz réactif et donc sur la valeur du coefficient de collage.

## **b Application à l'IBS réactif**

Le modèle de Berg est couramment appliqué à des procédés de pulvérisation cathodique où le taux de pulvérisation de matière est supposé uniforme sur une part significative de la cible et du substrat (cf. Fig. 4.1 page 53).

À l'inverse, la modélisation de procédés IBS requiert de considérer la distribution angulaire de l'émission de matière à partir de la cible (cf. Fig. 4.6 page 61). De plus, comme les substrats décrivent un mouvement rotatif afin d'assurer l'uniformité des dépôts, il faut également considérer que les niveaux de flux de matière reçus en un point donné du dépôt ne sont pas constants sur la durée de la croissance du dépôt.

Les flux de matière en un point M du dépôt peuvent être calculés en fonction d'une échelle de temps discrète : on considère qu'entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$  la position du substrat et les flux de matière sont constants, en choisissant toutefois une valeur de  $\delta t$  suffisamment petite.

## 4.6 Conclusion

La pulvérisation réactive permet assez aisément la synthèse de dépôt d'oxyde de fer à partir de la pulvérisation d'une cible de fer et de l'introduction d'oxyde. Parmi les divers procédés de pulvérisation en présence d'un gaz réactif, l'IBS réactif est plus aisé à mettre en œuvre parce qu'il n'apparaît pas, contrairement à la pulvérisation cathodique réactive, d'hystérésis sur les courbes de la pression partielle du gaz réactif en fonction du débit d'introduction. Ce procédé permet en outre de diminuer la contamination des couches par des éléments gazeux et d'augmenter ainsi leurs densités.

L'évolution de la quantité et de l'énergie cinétique des particules pulvérisées avec des paramètres comme l'énergie cinétique des ions est prédite par de nombreux modèles proposés dans la littérature, comme les équations de Yamamura et al. [53, 54] et de Tsuge et al. [57].

Des modèles, comme ceux de Thornton [71] ou de Berg [64, 73, 74], permettent de prévoir l'évolution des caractéristiques du dépôt en fonction des conditions d'élaboration, dont les caractéristiques du flux de matière pulvérisée de la cible ou le volume de gaz réactif introduit. Bien que ces modèles aient généralement été établis et appliqués à des techniques de pulvérisation cathodique, la connaissance des mécanismes de pulvérisation de matière permet de les appliquer aux dépôts d'oxydes de fer par l'IBS réactif.



## Deuxième partie

### Techniques expérimentales



# Chapitre 1

## Élaboration des couches minces

### 1.1 Pulvérisation par faisceau d'ions

Le bâti de pulvérisation est un appareil Oxford DIBS 500 constitué :

- D'un canon de pulvérisation de type Kaufman (multipôle) générant un flux d'ions dirigé vers la cible avec un angle d'incidence par rapport à la normale de la cible de  $55^\circ$ . Le plasma est établi par la polarisation continue d'un filament de tungstène (cathode).
- D'un porte-cible refroidi par eau acceptant trois cibles de 360 mm de diamètre. Une commande permet de sélectionner la cible du dépôt et de la positionner face au canon de pulvérisation.
- D'un canon d'attaque de type Kaufman à décharge continue générant un flux d'ions dirigé vers les supports des substrats.
- De quatre supports de substrat fixés sur un planétaire et effectuant une double rotation sur eux-même d'une part, et autour du centre du planétaire d'autre part. L'ensemble du support est dimensionné pour accepter quatre plaques de 100 mm de diamètre ou deux plaques de 200 mm.
- D'une jauge de pression à filament.
- D'un dispositif de maintien sous vide constitué de deux pompes cryogéniques de type CTI 10, générant une vitesse de pompage effective de 3700 l/s.
- D'une entrée de gaz argon ou xénon au niveau de chaque canon, chacune contrôlée par un débitmètre massique.
- D'une entrée de gaz azote ou oxygène dans l'enceinte de dépôt contrôlée par un débitmètre massique.



FIG. 1.1 – Bâti Oxford DIBS 500 de cette étude.

Dans cette étude, les dépôts sont effectués au moyen du canon de pulvérisation orienté vers une cible de fer. Le second canon d'attaque orienté vers les substrats est utilisé pour une simulation d'attaque de cible, dans le cadre d'une étude de la pulvérisation (cf. page 98). La nature métallique des cibles rendent inutiles l'utilisation de neutraliseurs de faisceaux PBN<sup>a</sup>, les charges pouvant être aisément évacuées des surfaces attaquées vers le bâti.

Les débitmètres massiques sont étalonnés pour des débits d'un gaz référence : l'azote. Les facteurs de corrections des gaz utilisés dans cette étude, le xénon pour l'introduction dans les canons et l'oxygène pour l'introduction directe dans l'enceinte, sont rapportés dans le tableau 1.1. Le débit réel de gaz utilisé est tel que :

$$\phi_{\text{réel}} = K \times \phi_{\text{référence}}$$

Le débit de xénon est ainsi fixé à  $4 \times 6,7$  sccm<sup>b</sup>. Le choix du gaz du plasma est dicté par le dispositif électronique de contrôle des canons de l'Oxford DIBS 500, qui assure une meilleure régulation d'un flux de xénon que d'un flux d'argon.

a. *Plasma bridge neutralizer.*

b. *Standard cubic centimeters per minute* : cm<sup>3</sup>/min d'un gaz à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $p = 1,013$  bar.

Entrée de gaz	Gaz introduit	Gaz étalon	Facteur correctif $K$
Canons à ions	Xe	N <sub>2</sub>	~ 6,7
Enceinte	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	~ 1

TAB. 1.1 – Facteurs correctifs des débitmètres de l'introduction du xénon et de l'oxygène.

Les sessions de dépôt se déroulent selon la séquence suivante :

- « Préchauffage » (5 à 10 min) : le filament du canon de pulvérisation est polarisé, de sorte à générer un plasma de xénon dans le canon.
- « Prépulvérisation » (10 à 15 min) : le faisceau de xénon est extrait du canon vers la cible afin de pulvériser sa surface sur laquelle ont pu s'adsorber des espèces contaminantes lors d'une remise à l'atmosphère ambiante de l'enceinte.
- « Étape de dépôt » (30 à 120 min) : le cache recouvrant les substrats durant la prépulvérisation est relevé; la durée du dépôt est ajustée selon la vitesse de croissance (de 0,01 à 0,05 nm/s) et l'épaisseur souhaitée (généralement de 100 nm ici).

Les premières étapes de préchauffage et de prépulvérisation sont incontournables : elles permettent de s'assurer de la stabilité du plasma puis du faisceau avant l'étape de dépôt.

Lorsqu'il est nécessaire d'ouvrir l'enceinte pour changer les substrats, il faut également prendre en compte les temps de mise sous pression ambiante (12 min) puis de mise sous vide, à  $p \sim 10^{-5}$  Pa (3 heures). Nous pouvons donc évaluer le temps nécessaire à la préparation d'un dépôt sur l'Oxford DIBS 500 entre 4 et 6 heures. Toutefois, sur d'autres bâtis PVD, des sas de chargement des substrats permettent de réduire ces durées.

## 1.2 Détermination de l'épaisseur du dépôt

L'épaisseur du dépôt est déterminée par la mesure de marche sur un substrat témoin. Avant le dépôt, une marque  $y$  est tracée au feutre indélébile. Après le dépôt, de l'éthanol est utilisé comme solvant pour découvrir le substrat sous la marque de feutre. La hauteur de marche est ensuite caractérisée sur un profilomètre à pointe Veeco Dektak 8. La mesure de l'épaisseur permet de déterminer la vitesse de dépôt et d'ajuster par la suite le temps de dépôt pour l'épaisseur souhaitée.

### 1.3 Gravure de la couche d'oxyde par usinage ionique

La gravure de la couche d'oxyde de fer est faite au moyen d'un usineur ionique Veeco RF250A équipé de deux sas de chargement de plaques de diamètre 200 mm, d'un automate et d'une chambre d'attaque maintenue sous vide ( $5 \cdot 10^{-4}$  Pa). Le flux d'ions est issu d'un canon de fort diamètre d'ouverture (36 cm) afin de garantir l'homogénéité de la gravure sur toute la surface du dépôt. Une décharge radio fréquence établit le plasma d'argon, dont la pression est contrôlée par son débit d'introduction au sein du canon. La polarisation de deux grilles de molybdène à la sortie du canon permet de maîtriser l'énergie cinétique des ions et l'intensité du flux, maintenues respectivement à 500 eV et 480 mA.

Afin de prévenir les phénomènes de charge par incorporation d'espèces ioniques au niveau de la couche gravée, qui peuvent se traduire par l'apparition d'inhomogénéités, les ions  $\text{Ar}^+$  sont neutralisés par un flux d'électrons introduit perpendiculairement dans le flux d'ions à la sortie du canon par un dispositif PBN. Le flux d'argon étant électriquement neutre, la gravure n'est pas à proprement parler « ionique ».

Un « tilt », c'est-à-dire un angle de  $5^\circ$  entre la normale de la plaque et le faisceau incident, permet d'éviter le redépôt de la matière pulvérisée sur les flancs de résine et des motifs libérés.

La vitesse de l'attaque est telle qu'un dépôt de 100 nm est entièrement gravé au bout de 7 minutes. La fin de la gravure est contrôlée par microscopie optique et par la mesure de la résistivité de la surface gravée : une résistivité infinie signifie que le substrat isolant est découvert.

# Chapitre 2

## Caractérisations et analyses

### 2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 en incidence rasante. L'angle d'incidence est fixé à un degré par rapport au plan de la couche. La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre.

$$\lambda_{\text{Cu}} = \frac{(2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})}{3} = 0,15418 \text{ nm}$$

Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux tabulés dans les fiches JCDPS<sup>a</sup> des phases cristallisées étudiées, le fer  $\alpha$ -Fe, la wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et la maghémite  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cf. Tab. 2.1 page suivante).

L'examen des fiches JCPDS de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permet de noter la proximité de leurs structures cristallographiques respectives. La diffraction des rayons X peut ne pas suffire à les différencier à cause des déformations de mailles dues aux importantes contraintes dans le cas de matériaux sous forme de couches minces.

### 2.2 Spectroscopie de type Raman

Les techniques d'identification des modes de vibrations des atomes, soit la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman, permettent de différencier la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la maghémite  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nous avons donc recours à la spectroscopie Raman en complément des analyses par diffraction des rayons X.

---

a. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*

Nom	Formule	Structure	N° JCPDS
Fer	$\alpha$ -Fe	Cubique centré	03-065-4899
Wustite	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	Type NaCl	01-089-0687
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Type spinelle	01-079-0416
Maghémite	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Type spinelle	00-039-1346

TAB. 2.1 – Fiches JCPDS correspondant aux phases identifiées dans cette étude.

Les spectres Raman visibles sont réalisés à partir d'un rayonnement laser de longueur d'onde  $\lambda = 514,532$  nm et de puissance  $P = 0,5$  mW. Un microscope est équipé d'un objectif  $\times 100$  avec une ouverture numérique  $ON = 0,9$ . La gamme de longueurs d'onde analysée, de 200 à 750 nm, comprend les raies caractéristiques de la magnétite, de la maghémite et de l'hématite  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , précédemment calculées par Chamritski et Burns [75].

## 2.3 Spectroscopie de photoélectrons X

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X, XPS<sup>b</sup> ou ESCA<sup>c</sup>, est basé sur les interactions entre le rayonnement et la matière. L'échantillon reçoit un rayonnement X incident; l'interaction avec les atomes de l'échantillon entraîne pour un petit nombre d'entre eux leur ionisation et l'émission d'électrons des orbitales de plus fortes énergies.

La collection des électrons émis par un détecteur permet la mesure de leur énergie cinétique, reliée à l'énergie de liaison à l'atome émetteur. Cette énergie caractéristique permet d'identifier la nature de l'atome, de l'orbitale ainsi que le degré d'oxydation. L'acquisition de spectres en énergie de liaison peut être ainsi appliquée à l'identification des degrés d'oxydation du fer, comme dans l'étude rapportée par Grosvenor et al. [76].

Dans notre étude, les spectres sont acquis au moyen d'un spectromètre SSI – SProbe avec une radiation monochromatique Al- $\text{K}_\alpha$  d'énergie 1486,6 eV.

L'angle de détection est tantôt de  $30^\circ$ , tantôt de  $80^\circ$  par rapport au plan de la couche analysée : les angles les plus proches de la normale permettent la collection des photoélectrons émis des atomes les plus profonds alors que les angles les plus rasants accroissent

b. *X-ray photoelectron spectroscopy.*

c. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.*

la collection des photoélectrons proches de la surface. L'analyse à différents angles de détection permet ainsi d'évaluer la profondeur relative des différentes espèces identifiées.

## 2.4 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques, et en particulier la mesure de l'aimantation à saturation  $M_s$ , peuvent permettre d'estimer le volume d'une phase magnétique comme la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $M_s$  étant proportionnelle au volume, sous réserve que l'aimantation de la phase pure soit connue et que celle-ci soit le seul constituant ayant des propriétés magnétiques.

Le principe du VSM<sup>d</sup> consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique uniforme d'orientation et d'intensité contrôlées. Un mouvement sinusoïdal est appliqué à l'échantillon. À cause du principe de réciprocité, ce déplacement de l'échantillon aimanté génère lui-même un champ. Son intensité peut être reliée à la valeur de l'aimantation par la mesure de la tension induite aux bornes des bobines de détection.

Les mesures magnétiques sont ainsi effectuées à température ambiante sur un VSM LakeShore avec des intensités de champs appliqués comprises entre  $-10$  et  $+10$  kOe afin de déterminer l'aimantation à saturation  $M_s$  à champ  $H$  infini. Lorsque le palier de saturation n'est pas atteint,  $M_s$  est estimée au moyen d'une extrapolation en  $1/H^2$ .

## 2.5 Mesure du niveau de contrainte

Les couches minces de thermistor étant destinées à une intégration sous la forme de micro-ponts suspendus, il est nécessaire de contrôler de l'état de contraintes mécaniques dans le plan du dépôt. Un niveau de contrainte trop important ( $> 1$  GPa en valeur absolue) risquerait de déformer la couche au moment de la libération de la cavité optique inférieure.

La mesure de la contrainte moyenne  $\sigma$  dans la couche mince utilise la relation établie par Stoney en 1909 [77] :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

---

d. *Vibrating sample magnetometer* : magnétomètre à échantillon vibrant.

Matériau du substrat	Si
Orientation cristallographique	[100]
Module d'Young $E_s$	180,5 GPa
Coefficient de Poisson $\nu_s$	0,28

TAB. 2.2 – Caractéristiques mécaniques du substrat utilisé.

Où  $E_s$  est le module d'Young et  $\nu_s$  le coefficient de Poisson du substrat,  $t_s$  et  $t_f$  sont les épaisseurs respectives du substrat et du film,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure du substrat respectivement avant et après le dépôt. Les caractéristiques mécaniques des substrats utilisés dans cette étude sont rapportées dans le tableau 2.2.

Les rayons de courbure sont mesurés par le profilomètre Veeco Dektak 8 : une pointe parcourt le diamètre du substrat pendant que son déplacement vertical  $\Delta z$  est enregistré.

Le logiciel de pilotage du profilomètre permet de calculer le rayon de courbure en fonction de la position  $x$  de la pointe sur le diamètre  $\overrightarrow{Ox}$ . À partir de la relation de Stoney et de la mesure du rayon de courbure avant dépôt  $R_1(x)$  et après dépôt  $R_2(x)$ , le logiciel calcule la contrainte en fonction de la position  $x$ .  $\sigma(x)$  est ensuite moyennée sur l'ensemble du diamètre  $\overrightarrow{Ox}$  pour obtenir la contrainte moyenne  $\sigma_{\overrightarrow{Ox}}$ .

Cette opération est répétée pour l'axe perpendiculaire  $\overrightarrow{Oy}$  pour obtenir  $\sigma_{\overrightarrow{Oy}}$ . Dans le cas de dépôts isotropes, les mesures de contrainte vérifient  $\sigma \approx \sigma_{\overrightarrow{Ox}} \approx \sigma_{\overrightarrow{Oy}}$ .

## 2.6 Analyses par MET

L'observation d'échantillons par MET<sup>e</sup> nous permet de caractériser la microstructure des dépôts, dont la présence de cristallites, leurs dimensions et leurs organisations, et éventuellement la présence de zones amorphes ou de porosités. Ces caractéristiques influent sur les propriétés de conduction des matériaux.

### 2.6.1 Préparation des échantillons

L'analyse des dépôts par MET nécessite une préparation d'échantillon :

e. Microscopie électronique en transmission.

- Pour l’observation de la couche mince dans le plan de sa coupe;
- Afin que l’épaisseur autorise la transmission du faisceau d’électrons, l’interaction du faisceau avec la matière étant trop importante au-delà de quelques dizaines de nanomètres.

L’échantillon est usiné sous la forme d’une lamelle par lithographie par faisceau d’ions focalisé (FIB<sup>f</sup>). L’équipement utilisé, un bâti FEI Strata DB400, délivre un faisceau d’ions Ga<sup>+</sup> avec une énergie de 30 keV pour la lithographie et un faisceau d’électrons pour un contrôle in situ par microscopie électronique à balayage (MEB).

Avant l’usinage de l’échantillon, le dépôt est recouvert d’une résine protectrice puis d’une couche de tungstène déposée par un procédé MOCVD<sup>g</sup> assisté par faisceau d’ions. La couche de résine a pour fonction de protéger la surface de l’échantillon lors du dépôt de la couche de tungstène. Le procédé MOCVD assisté par faisceau d’ions consiste à introduire une espèce organo-métallique en phase gazeuse au contact d’une surface, puis à dissocier les molécules adsorbées en apportant l’énergie d’activation par flux d’ions : la partie organique s’évapore alors que la partie métallique forme une couche de tungstène qui sert par la suite de support pour des soudures en tungstène.

Les flancs de l’échantillon sont libérés par passages répétés de la sonde FIB sur la surface du dépôt, puis sur un des flancs pour désolidariser l’échantillon de son substrat. Des soudures et des libérations successives permettent de transporter l’échantillon à l’aide d’une tige jusqu’à sa grille de support en molybdène. Une dernière attaque par FIB permet de nettoyer les surfaces de l’échantillon des redépôts puis de l’amincir.

## 2.6.2 Observations MET

L’équipement dans le cadre de cette étude est un FEI Tecnai G<sup>2</sup> F-Twin. En plaçant un diaphragme dans le plan focal du microscope, et selon la position du détecteur, il est possible d’obtenir soit une image en mode « champ clair », soit une image en mode « champ sombre » [78].

---

f. *Focused ion beam.*

g. *Metal-organic chemical vapor deposition.*

**a Mode « champ clair »**

Le mode champ clair consiste à la captation du flux d'électrons transmis directement au travers de l'échantillon. Le détecteur est disposé dans l'axe optique et dans le plan image du microscope pour capter le faisceau direct. Le détecteur acquiert ainsi l'image de l'échantillon par transparence.

L'intensité du faisceau est notamment décroissante avec l'épaisseur et la densité de l'échantillon. Le contraste dépend donc de la nature du matériau traversé.

**b Mode « champ sombre »**

Le mode champ sombre exploite le comportement ondulatoire des électrons : l'interaction du faisceau avec un réseau cristallisé provoque la transmission de faisceaux diffractés par rapport au faisceau direct, dont la direction dépend de la nature du réseau et de son orientation par rapport au faisceau incident.

N'étant plus dans l'axe optique microscope, le détecteur ne capte plus le faisceau direct mais seulement les faisceaux diffractés dans sa direction. Le contraste clair correspond ainsi aux grains diffractant dans cette direction. Un changement d'angle de détection permet de distinguer d'autres réseaux cristallins. Le mode champ sombre permet de discerner les grains dans le matériau.

# Chapitre 3

## Caractérisation électrique

### 3.1 Mesure de résistivité sur couche

La résistivité du thermistor constitue le premier paramètre caractérisé; en effet, sa mesure est :

- Aisée et non-destructive;
- Nécessaire à la définition d'un circuit de lecture;
- Le seul moyen d'évaluer le TCR<sup>a</sup> du thermistor.

#### 3.1.1 Principe de la mesure « quatre pointes »

La résistance carrée  $R_{\square}$ , définie comme la résistance d'un centimètre carré de couche mince, est mesurée par des dispositifs dit « quatre pointes ». Ce type de mesure utilise quatre contacts pour la mesure de l'intensité en fonction de la polarisation : deux des contacts A et D servent à la polarisation par une tension connue  $V_{\text{pol}}$ . alors que les deux autres, B et C, servent à la mesure du courant  $I$ , la loi d'Ohm permettant de calculer la résistance correspondante. La disposition des contacts peut être soit en carré selon un dispositif dit de « van der Pauw » (cf. Fig. 3.1 page suivante), soit en ligne (cf. Fig. 3.2 page suivante). Dans les deux cas, les distances entre points sont telles que :

$$L = AB = BC = CD$$

La valeur de la résistivité  $\rho$  est déterminée à partir de la connaissance de l'épaisseur  $w$  de la couche par la relation suivante, où  $w$  est exprimée en cm pour obtenir  $\rho$  en  $\Omega \cdot \text{cm}$  :

$$\rho = R_{\square} \times w$$

---

a. *Temperature coefficient of resistance.*

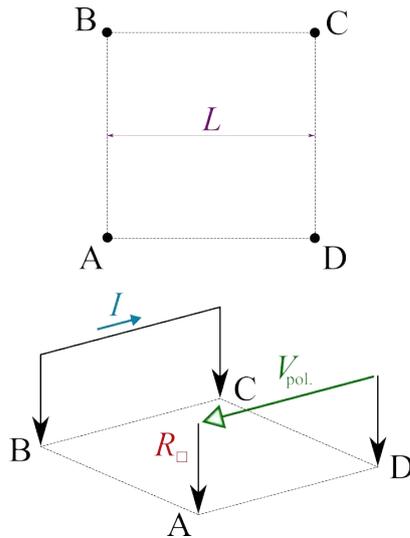


FIG. 3.1 – Dispositif quatre pointes en carré, dit de « van der Pauw ».

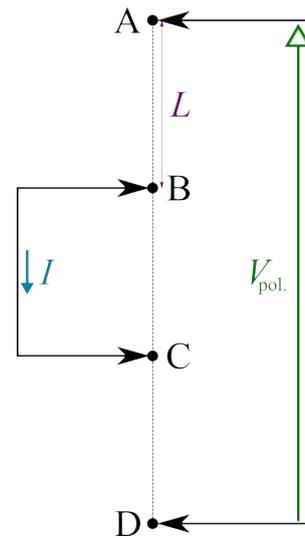


FIG. 3.2 – Dispositif quatre pointes en ligne.

### 3.1.2 Mesure du TCR

La mesure du TCR, exprimée en  $\%/K$ , est réalisée par la mesure de la résistance carré à deux températures. Un contrôle thermostaté permet des mesures dans une gamme de température proche de l'ambiante, entre  $10^{\circ}C$  et  $40^{\circ}C$ . Le TCR à  $30^{\circ}C$  est approximé par la moyenne des résistances à  $28$  et  $32^{\circ}C$  divisée par la différence de température ( $4^{\circ}C$ ).

$$\alpha_T \simeq \frac{R_{\square, T_1} - R_{\square, T_2}}{R_{\square, T_1} + R_{\square, T_2}} \times \frac{2}{T_1 - T_2}$$

$$\alpha_{30^{\circ}C} \simeq \frac{R_{\square, 32^{\circ}C} - R_{\square, 28^{\circ}C}}{R_{\square, 32^{\circ}C} + R_{\square, 28^{\circ}C}} \times \frac{1}{2}$$

Compte tenu de la précision de la température, de  $\pm 0,2^{\circ}$ , la précision est de  $\pm 10\%$  de la valeur du TCR.

## 3.2 Caractérisation des dispositifs de test

### 3.2.1 Description des dispositifs

Parmi les différents motifs, les masques de gravure permettent l'élaboration de couches carrées de thermistor de quelques  $\mu m$  de côté avec quatre électrodes disposées aux quatre coins (cf. Fig. 3.3 page suivante). Ces motifs de van der Pauw permettent la mesure directe de la résistance carrée  $R_{\square}$  de la couche de thermistor.

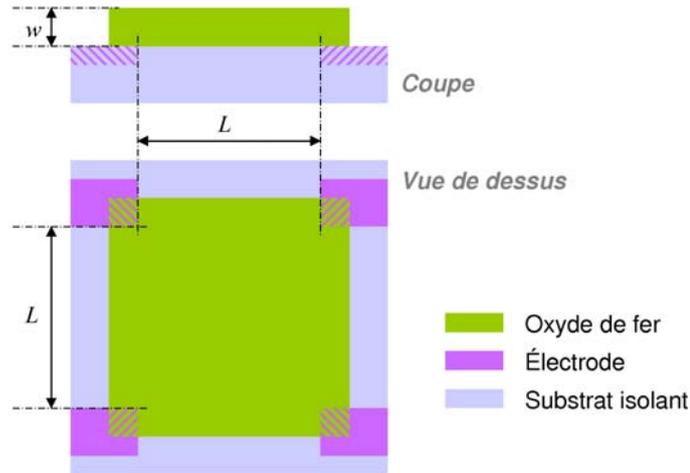


FIG. 3.3 – Représentation d'un motif de van der Pauw permettant la mesure de  $R_{\square}$  de la couche de thermistor, avec la distance inter-électrodes  $L$  et l'épaisseur  $w \sim 100$  nm.

D'autres motifs consistent en des barreaux de thermistor de largeur  $l$  de  $5 \mu\text{m}$  et de distance inter-électrodes  $L$  comprise entre  $4$  et  $26 \mu\text{m}$  (cf. Fig. 3.4 page suivante). Il existe également des motifs où la distance  $L$  est nulle pour la mesure de la résistance des électrodes seules. Une première série de barreaux dispose de deux électrodes en TiN aux extrémités pour simuler une résistance série  $R_{\text{série}}$  introduite par les bras de la planche bolométrique; dans une deuxième série, ces électrodes TiN sont en grande partie court-circuitées par des volumes métalliques en Al-Cu pour s'affranchir de  $R_{\text{série}}$ . En règle générale, les électrodes sont dessinées de sorte qu'il n'existe pas d'interfaces Al-Cu/oxyde de fer : les migrations d'espèces comme l'oxygène sont susceptibles de générer des phases de fortes résistivités comme l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho \sim 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

Ces motifs en barreaux permettent d'une part la mesure de la résistance du thermistor et de son TCR, et d'autre part l'évaluation du bruit électronique.

### 3.2.2 Mesure de la résistivité

La résistivité est déterminée soit à partir de la résistance du motif carrée, soit à partir de la résistance des barreaux, par la connaissance de l'épaisseur de matériau déposée. Les mesures sont effectuées en milieux thermostatés à  $30^\circ\text{C}$ .

Des mesures de la résistance des barreaux à  $29,5^\circ\text{C}$  puis à  $30,5^\circ\text{C}$  dans une enceinte régulée en température, avec une précision de quelques dizaines de millikelvins, permettent

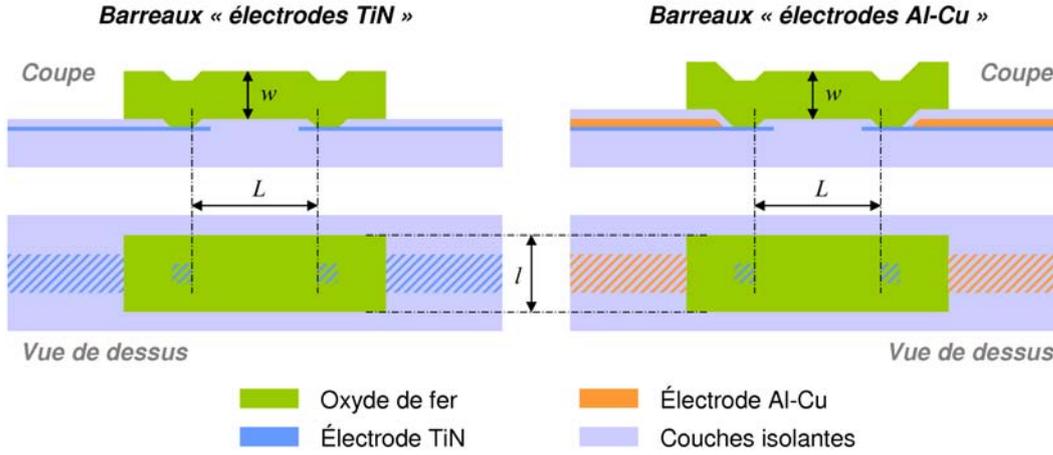


FIG. 3.4 – Représentation des motifs en barreau pour la caractérisation du thermistor, avec la largeur  $l = 5 \mu\text{m}$ , la distance inter-électrodes  $0 \leq L \leq 26 \mu\text{m}$ , et l'épaisseur  $w \sim 100 \text{ nm}$ .

de déterminer le TCR moyen à  $30^\circ\text{C}$   $\alpha_{30^\circ\text{C}}$  du matériau ainsi intégré. Si l'écart de seulement  $1^\circ\text{C}$  augmente l'incertitude sur l'écart de température, il accroît la validité de l'approximation du TCR par la valeur moyenne de la résistance à  $30^\circ\text{C}$ .

$$\alpha_{30^\circ\text{C}} \simeq \frac{R_{\square, 30,5^\circ\text{C}} - R_{\square, 29,5^\circ\text{C}}}{R_{\square, 30,5^\circ\text{C}} + R_{\square, 29,5^\circ\text{C}}} \times 2$$

Enfin, des mesures en fonction de la longueur  $L$  des barreaux permettent de vérifier que la résistance varie bien en  $1/L$ . Le cas contraire signifierait que le dispositif de test est défectueux.

### 3.2.3 Caractérisation du bruit en $1/f$

La densité spectrale du bruit électronique total est la résultante de deux contributions, celle du bruit thermique ou de Johnson et celle du bruit basses fréquences. Alors que la première est indépendante de la fréquence  $f$ , la seconde évolue en  $1/f$ . La mesure de la densité spectrale de courant en fonction de la fréquence permet de définir une fréquence de coupure  $f_c$  pour laquelle on constate une rupture de pente (cf. Fig. 3.5 page suivante) :

- Pour les plus faibles fréquences ( $f < f_c$ ), la courbe présente une variation en  $1/f$  correspondant à la contribution du bruit basses fréquences;
- Pour les plus fortes fréquences ( $f > f_c$ ), la densité spectrale est constante et égale à la densité spectrale du bruit de Johnson.

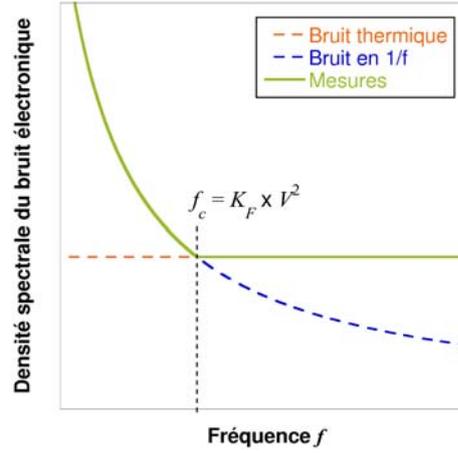


FIG. 3.5 – Évolution de la densité spectrale de bruit électronique en fonction de la fréquence et détermination de la fréquence de coupure  $f_c$ .

On définit le paramètre  $K_F$  à partir du ratio de  $f_c$  par le carré de la tension de polarisation. Expérimentalement, l'application d'une tension de 1 V permet d'identifier directement la valeur du  $K_F$  à la fréquence de coupure.

$$K_F = \frac{f_c}{V^2}$$

Le niveau de bruit  $K_F$  s'exprime en fonction de la constante de Hooge  $\alpha_H$ , du nombre de porteurs de charge  $N$ , de la constante de Boltzmann  $k_B$ , de la température  $T$  et de la résistance  $R$ .

$$K_F = \frac{\alpha_H}{N} \times \frac{1}{4k_B T} \times \frac{1}{R}$$

Avec  $N = n \times L \times wl$  et  $R = \rho \times L / (wl)$ ,  $n$  étant la densité de porteur,  $\rho$  la résistivité,  $w$  l'épaisseur du motif testé,  $l$  sa largeur et  $L$  sa distance inter-électrodes, nous avons :

$$K_F = \frac{\alpha_H}{4k_B T} \times \frac{1}{n\rho L^2}$$

L'expression du  $K_F$  faisant apparaître une dépendance à la température  $T$  et à la distance inter-électrodes  $L$  du matériau testé, la mesure se pratique en milieu thermostaté sur les motifs en barreaux de différentes longueurs  $L$  pour vérifier la relation  $K_F \propto L^{-2}$ .  $K_F$  est exprimé en Hz/V<sup>2</sup> pour une distance inter-électrodes de 19  $\mu\text{m}$  et une température de 30°C.

**a Barreaux « électrodes Al-Cu/TiN »**

La résistance du volume de TiN étant très faible dans les électrodes court-circuitées par Al-Cu, la mesure du  $K_F$  sur ces barreaux correspond à la caractérisation du bruit électronique dans le thermistor.

**b Barreaux « électrodes TiN »**

Les électrodes de TiN, en introduisant une résistance série  $R_{\text{série}}$ , sont une source de bruit de courant correspondant au paramètre  $K_F^{\text{série}}$ , lui-même déterminé avec le motif  $L = 0$ . Le paramètre  $K_F$  du thermistor est donc calculé à partir du  $K_F^{\text{motif}}$  déterminé sur ces barreaux selon la relation :

$$K_F = \frac{K_F^{\text{motif}} \times R_{\text{motif}}^3 - K_F^{\text{série}} \times R_{\text{série}}^3}{(R_{\text{motif}} - R_{\text{série}})^3}$$

Où  $R_{\text{motif}}$  est la résistance totale du motif, c'est-à-dire la somme de la résistance des électrodes  $R_{\text{série}}$  et de la résistance du thermistor. Le  $K_F$  ainsi calculé doit être égal à celui directement mesuré sur les motifs à « électrodes Al-Cu/Tin ».

Troisième partie

Élaboration de ferrites par  
pulvérisation réactive



# Introduction

L'élaboration de couches par IBS réactif consiste dans notre étude en la pulvérisation d'une cible de fer par un faisceau d'ions xénon en présence d'oxygène. L'introduction du gaz réactif  $O_2$  est pilotée par un débitmètre, la pression partielle  $p_{O_2}$  étant supposée être une fonction du débit d'introduction  $\phi_{O_2}$ .

L'introduction de  $O_2$  pendant la pulvérisation d'un métal est connue pour son effet contaminant : il est rapporté une diminution de la vitesse de dépôt avec l'apport de gaz réactif à cause de son adsorption sur la cible [64]. Ainsi, dans un premier temps, nous étudierons l'influence de l'apport de  $O_2$  sur l'état d'oxydation de la surface d'une cible de fer simulée, puis sur le rendement de pulvérisation déterminé expérimentalement.

Cette étude doit nous renseigner sur la nature du flux de matière émis par la cible de fer durant sa pulvérisation. Elle sera complétée par des calculs menés par le logiciel de simulation d'impacts d'ions avec la matière SRIM<sup>b</sup> [79]. Nous pourrons ainsi définir les flux de fer et d'oxygène parvenant aux dépôts ainsi que les énergies cinétiques de ces espèces après leurs extractions de la cible.

Nous étudierons ensuite l'influence des conditions d'élaboration, principalement le débit d'introduction  $\phi_{O_2}$ , sur la nature des phases synthétisées à l'aide d'analyses par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman et par mesures d'aimantation. La microstructure de la couche sera également étudiée par microscopie électronique en transmission.

Un modèle analytique a été proposé par Berg et al. [64] pour les procédés de pulvérisation cathodique en présence d'un gaz réactif : un dernier chapitre rapporte les résultats de l'application d'un tel modèle à l'IBS réactif, permise par les études menées sur la pulvérisation puis sur le dépôt. Enfin, ce modèle est appliqué dans le cadre d'une étude de l'influence des conditions d'élaboration sur l'homogénéité des dépôts.

---

b. *Stopping and range of ions in matter.*



# Chapitre 1

## Étude de la pulvérisation

### 1.1 Introduction

Dans les procédés PVD, la manière dont les espèces sont amenées en phase vapeur conditionne la forme que prend la matière lors de sa condensation. Il est donc nécessaire de connaître les principales caractéristiques des espèces pulvérisées en IBS réactif pour comprendre les mécanismes de formation du dépôt.

Parmi ces paramètres, le flux d'atomes de chaque espèce pulvérisée qui atteint la surface du dépôt apparaît comme le plus important puisqu'il conditionne à la fois la vitesse de la croissance du dépôt et sa stœchiométrie. Il est proportionnel au nombre d'ions incidents auquel on le rapporte couramment pour définir le rendement de pulvérisation  $S_M$  : le nombre d'atomes M pulvérisés par ion incident. Des phénomènes de contamination de cible par adsorption du gaz réactif peuvent expliquer une diminution du rendement de pulvérisation avec la quantité introduite de gaz réactif, exprimée en sccm<sup>a</sup>. Nous étudierons donc l'état de surface de cibles de fer en fonction de l'introduction de O<sub>2</sub> pour mettre en évidence une telle contamination. Nous étudierons ensuite son effet sur le rendement de pulvérisation.

De plus, les espèces pulvérisées conservent une partie de l'énergie cinétique qui leur permet de s'extraire de la cible. Comme elles sont ensuite susceptibles de transmettre cette énergie au dépôt sous forme de chaleur, celle-ci apparaît comme un paramètre important pour comprendre les caractéristiques microstructurales de la couche formée. Nous tenterons donc de la quantifier dans un dernier paragraphe.

---

a. *Standard cubic centimeter per minute* : cm<sup>3</sup>/min d'un gaz à l'état standard (25°C, 1,013 bar).

Nom d'échantillon	A	B
Énergie $E_c$ de pulvérisation (eV)	400	
Intensité $I$ de pulvérisation (mA)	40	
Débit introduit $\phi_{O_2}$ (sccm)	0	10

TAB. 1.1 – Conditions de bombardement ionique des couches analysées par XPS.

## 1.2 Analyse de la surface de cibles pulvérisées

### 1.2.1 Introduction

Afin d'étudier l'effet de l'introduction d'oxygène sur la cible pendant sa pulvérisation, deux dépôts de fer ( $10 \pm 5$  nm), préparés par pulvérisation de la cible de fer quelques minutes auparavant, sont soumis à un faisceau d'ions  $Xe^+$  issu du canon dirigé vers les substrats. L'échantillon témoin (A) est pulvérisé en l'absence de  $O_2$  hormis la pression partielle résiduelle, le second échantillon (B) avec un débit d'oxygène introduit  $\phi_{O_2} = 10$  sccm (cf. Tab. 1.1).

L'analyse des surfaces impactées par le faisceau d'ions est faite par XPS (cf. page 82). Cette technique d'analyse, après l'excitation d'un échantillon par un rayonnement X, permet d'attribuer l'espèce émettrice et son degré d'oxydation à l'énergie cinétique d'électrons collectés.

Les spectres dits de survol (cf. Fig. 1.1 à 1.4 pages 99–100), c'est-à-dire acquis sur un large domaine d'énergie (de 250 à 750 eV), permettent d'identifier les raies du fer entre 706 eV et 721 eV, de l'oxygène à 530 eV, du carbone à 285 eV, du xénon à 670 et 690 eV et du tantale à 405 eV. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la contamination des échantillons par les éléments C, Xe et Ta. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur les raies du fer afin d'identifier ses degrés d'oxydation, et d'évaluer l'état d'oxydation de la surface selon les conditions de pulvérisation.

### 1.2.2 Analyse de la contamination par XPS

Outre les raies propres au fer entre 706 eV et 721 eV, les spectres acquis sur un large domaine d'énergie possèdent chacun deux raies de fortes intensités pour 285 eV et 530 eV, respectivement attribuables au carbone (orbitale 1s) et à l'oxygène (orbitale 1s) (cf. Fig.

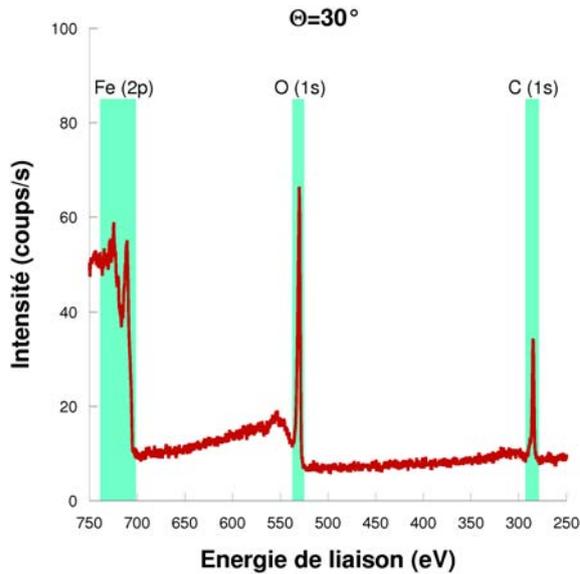


FIG. 1.1 – XPS de « survol » avec un angle de collection  $\Theta = 30^\circ$  de l'échantillon A ( $\phi_{\text{O}_2} = 0$ ).

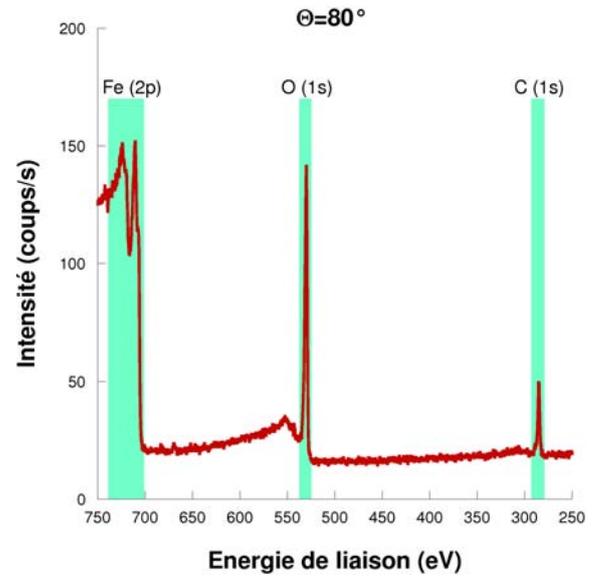


FIG. 1.2 – XPS de « survol » avec un angle de collection  $\Theta = 80^\circ$  de l'échantillon A ( $\phi_{\text{O}_2} = 0$ ).

1.1 à 1.4 pages 99–100). L'augmentation de l'intensité de ces raies par rapport à celles du fer constatée pour les faibles angles de détection ( $\Theta = 30^\circ$ ) est compatible avec une localisation de ces éléments près de la surface des échantillons.

Ils peuvent provenir de l'adsorption de polluants sur la surface de l'échantillon, tels que l'oxygène, l'eau ou le dioxyde de carbone. Ces gaz peuvent s'adsorber sur une surface de fer pour respectivement former un oxyde, un hydroxyde tel  $\alpha\text{-FeOOH}$  ou un carbonate. Une relativement courte durée d'exposition de la surface des dépôts à l'atmosphère (15 min) a pu suffire à la contamination des échantillons à cause de la forte affinité du fer.

Les spectres de l'échantillon pulvérisé avec un débit d'oxygène non nul (B) mettent en évidence des raies propres au xénon et au tantale, respectivement vers 670–690 eV et vers 230–250 eV (cf. Fig. 1.3 à 1.4 pages 100–100). Le xénon est apporté par le bombardement ionique dont il est l'élément majoritaire. Le tantale provient des filaments qui constituent la cathode du canon : au cours de la décharge d'ionisation du plasma, cet élément a pu être éjecté de la cathode puis ionisé et accéléré avec le flux d'ions xénon.

Cette contamination par les ions incidents reste toutefois très faible; le fait qu'elle n'apparaisse que pour l'échantillon B n'est pas forcément lié à l'introduction de l'oxygène

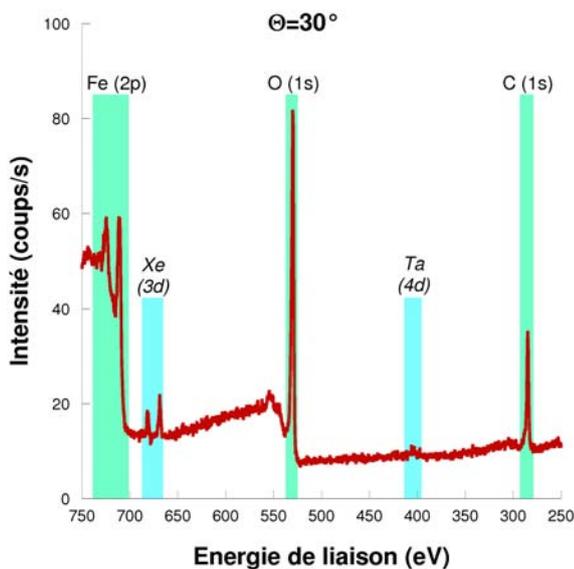


FIG. 1.3 – XPS de « survol » avec un angle de collection  $\Theta = 30^\circ$  de l'échantillon B ( $\phi_{O_2} = 10$  sccm).

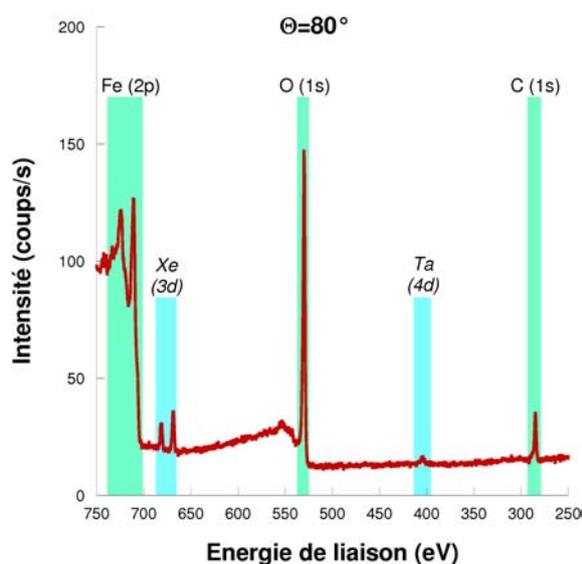


FIG. 1.4 – XPS de « survol » avec un angle de collection  $\Theta = 80^\circ$  de l'échantillon B ( $\phi_{O_2} = 10$  sccm).

durant la pulvérisation, mais peut être dû aux conditions de l'établissement du flux d'ions comme par exemple l'état des filaments de tantale au moment de l'expérience.

### 1.2.3 Analyse des raies du fer par XPS

#### a Identifications des degrés d'oxydation

L'ensemble des spectres des dépôts analysés présente des raies attribuables au fer, quelques soient l'angle de détection et les conditions de bombardement (cf. Fig. 1.1 à 1.4 pages 99–100). Nous nous intéressons plus particulièrement à la partie du spectre dont les énergies correspondent aux orbitales  $2p_{3/2}$  du fer réduit et oxydé, entre 706 et 716 eV (cf. Fig. 1.5 à 1.8 pages 101–102); ces spectres sont tracés en intensité en unité arbitraire, à laquelle nous avons retiré l'intensité identifiée comme le fond du signal.

Une première raie centrée à 707 eV correspond à la forme réduite du fer  $Fe^0$ . Nous notons que son intensité augmente lorsque le détecteur se rapproche de la normale : la source de cette excitation est localisée relativement profondément dans la couche. À cette profondeur, la couche de fer a été épargnée par les modifications consécutives à l'adsorption des gaz oxydants que sont  $O_2$ ,  $H_2O$  ou  $CO_2$ .

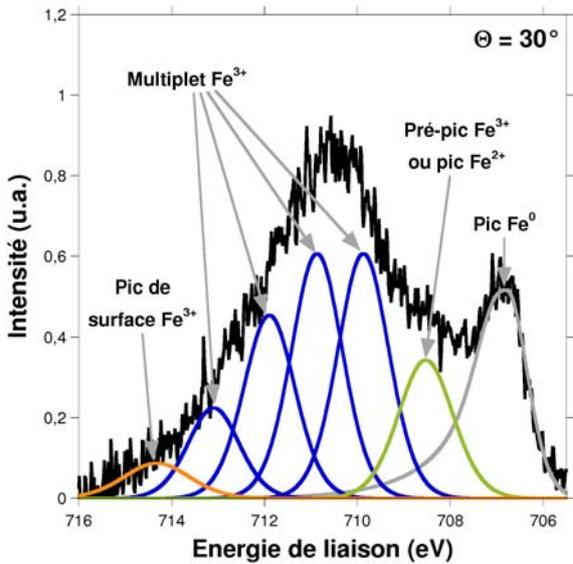


FIG. 1.5 – XPS des orbitales  $2p_{3/2}$  du fer avec un angle de collection  $\Theta = 30^\circ$  de l'échantillon A ( $\phi_{O_2} = 0$ ).

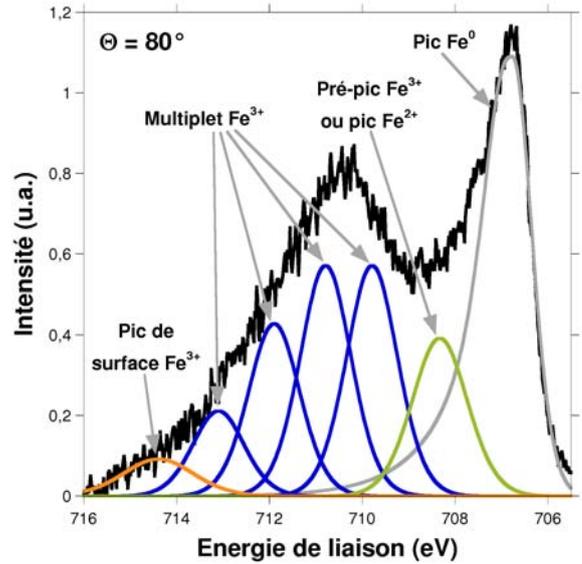


FIG. 1.6 – XPS des orbitales  $2p_{3/2}$  du fer avec un angle de collection  $\Theta = 80^\circ$  de l'échantillon A ( $\phi_{O_2} = 0$ ).

Une seconde raie entre 707,5 eV et 716 eV correspond à la forme oxydée du fer  $Fe^{3+}$ . D'après Grosvenor et al. [76], cette dernière est en fait la résultante d'un multiplet à quatre pics auxquels s'ajoutent un pré-pic vers 708 eV et un pic de surface vers 714,5 eV. Toutefois, une accentuation du pré-pic à 708 eV pour la détection à fort angle ( $\Theta = 80^\circ$ ) nous permet de supposer qu'il s'ajoute dans cette partie du spectre une contribution d'origine plus profonde que le multiplet de  $Fe^{3+}$ . D'après les travaux de Grosvenor et al., il peut s'agir de la contribution de la forme  $Fe^{2+}$ .

Nous aurions un gradient de degrés d'oxydation du fer :  $Fe^{3+}$  en surface, puis  $Fe^{2+}$  et enfin  $Fe^0$  en profondeur. Ce gradient est compatible avec un mécanisme de diffusion d'oxygène depuis la surface. Comme le suggère l'identification de la contribution du carbone sur les spectres de survol, cet oxygène peut être apporté par l'adsorption de molécules de dioxyde de carbone.

Les spectres de l'échantillon A bombardé sans  $O_2$  (cf. Fig. 1.5 à 1.6 pages 101–101) et de l'échantillon B avec  $O_2$  (cf. Fig. 1.7 à 1.8 pages 102–102) présentent des différences d'intensités pour la raie à 707 eV attribuée à  $Fe^0$  : celle-ci est plus intense sur les spectres de l'échantillon pulvérisé sans oxygène. Cela peut signifier que la pulvérisation sous oxygène entraîne la croissance d'une couche d'oxyde superficielle.

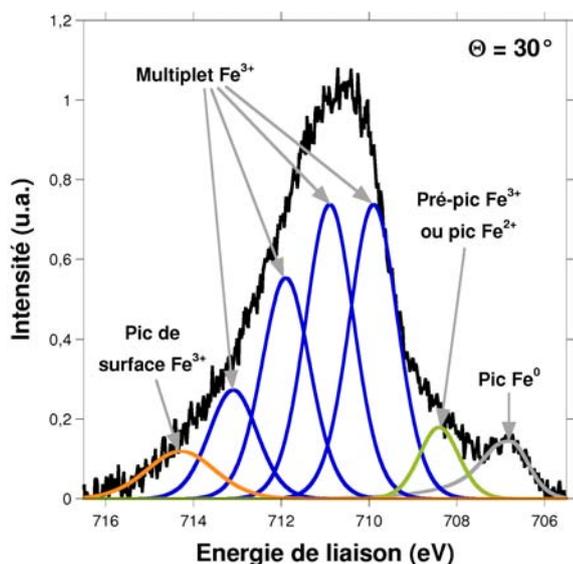


FIG. 1.7 – XPS des orbitales  $2p_{3/2}$  du fer avec un angle de collection  $\Theta = 30^\circ$  de l'échantillon B ( $\phi_{O_2} = 10$  sccm).

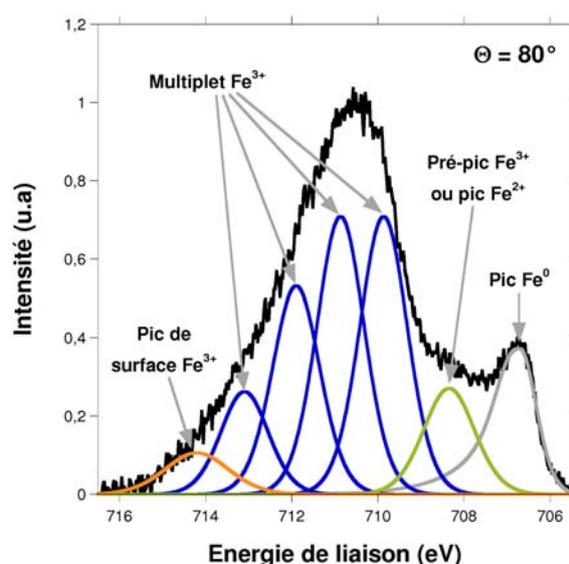


FIG. 1.8 – XPS des orbitales  $2p_{3/2}$  du fer avec un angle de collection  $\Theta = 80^\circ$  de l'échantillon B ( $\phi_{O_2} = 10$  sccm).

Angle de détection	$30^\circ$	$80^\circ$
Échantillon pulvérisé sans $O_2$ (A)	1,7 nm	2,6 nm
Échantillon pulvérisé avec $O_2$ (B)	2,8 nm	4,2 nm

TAB. 1.2 – Résultats de la modélisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

## b Modélisation de l'épaisseur des couches d'oxyde

Nous supposons maintenant que la présence des différents degrés d'oxydation du fer est due à la présence en surface d'une couche d'oxyde de fer, telle  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le calcul du libre parcours moyen des photo-électrons transmis de manière inélastique (IMFP<sup>b</sup>) par le logiciel Quases-IMFP-TPP2M [80] permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde pour chaque spectre (cf. Tab. 1.2).

Les épaisseurs déterminées sont fortement dépendantes de l'angle de détection. Cette incertitude s'explique notamment par la difficulté à attribuer la raie à 708 eV : il s'agit vraisemblablement de la somme de deux contributions, celle de la forme  $\text{Fe}^{3+}$  localisée en surface et celle de la forme  $\text{Fe}^{2+}$  localisée en profondeur. Cette modélisation fait toutefois

b. *Inelastic mean free path.*

apparaître un fort accroissement de la couche d'oxyde avec l'introduction d'oxygène lors de la pulvérisation du fer.

#### 1.2.4 Conclusion

Les analyses de surface par XPS font apparaître une forte contamination par des éléments atmosphériques O et C provenant de carbonates et due à la forte affinité du fer pour les molécules de dioxyde de carbone. De l'analyse des contributions du fer, il apparaît un gradient d'oxydation du fer, avec les formes les plus oxydées en surface et les formes les plus réduites en profondeur, ce qui indique une diffusion d'oxygène à partir de la surface.

L'intensité des raies attribuées aux différentes formes du fer ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est compatible avec un accroissement de l'épaisseur d'une couche d'oxyde de fer avec l'introduction de l'oxygène pendant le bombardement de l'échantillon. Ce constat valide l'hypothèse de la formation d'une couche d'oxyde en surface de la cible métallique dans les procédés de pulvérisation réactive.

### 1.3 Détermination de rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation  $S_{\text{Fe}}$  est défini comme le nombre d'atomes de fer pulvérisés par ion xénon incident. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement par la mesure de l'épaisseur en fonction des coordonnées  $(x_M, y_M)$  par rapport au centre du porte-substrat pour différentes énergies  $E_c(\text{Xe}^+)$  de pulvérisation, à partir des équations rapportées en annexes (cf. page 201).

#### 1.3.1 Rendement de pulvérisation sans $\text{O}_2$

La variation du rendement en fonction de l'énergie sur le domaine d'étude est proche d'une variation linéaire du type  $S_{\text{Fe}} \propto E_c$  (cf. Fig. 1.9 page suivante), telles que celles rapportées dans la littérature par Chapman [81] ainsi que par Richard et Durand [52]. De plus, les valeurs déterminées expérimentalement sont du même ordre de grandeur que les valeurs calculées par le logiciel de modélisation de pulvérisation SRIM [79] dans des conditions équivalentes, et un angle d'incidence d'environ 45 à 50°.

Ces résultats valident les hypothèses émises pour la modélisation de la pulvérisation de la cible de fer.

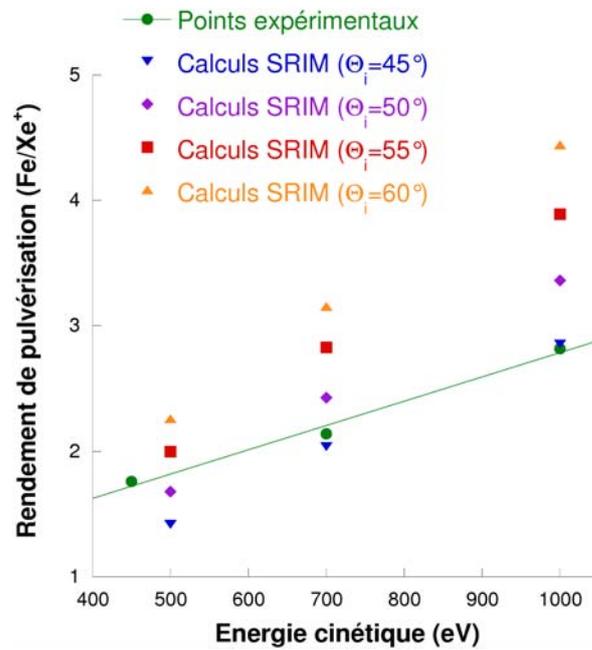


FIG. 1.9 – Rendements de pulvérisation de la cible de fer avec un débit  $\phi_{O_2} = 0$  en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents, déterminés expérimentalement et calculés pour différents angles d'incidence par SRIM.

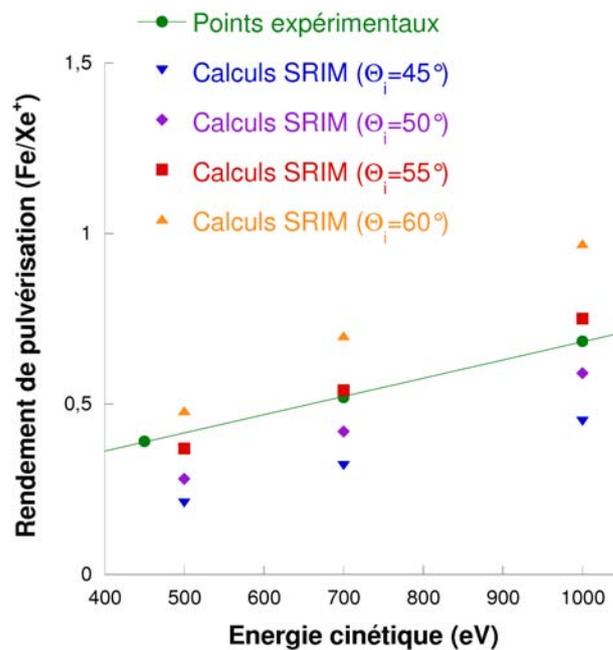


FIG. 1.10 – Rendements de pulvérisation de la cible de fer avec un débit  $\phi_{O_2} = 10$  sccm en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents, déterminés expérimentalement et calculés pour différents angles d'incidence par SRIM.

### 1.3.2 Rendement de pulvérisation avec $O_2$

Nous avons vu précédemment que l'introduction d'un débit d'oxygène de 10 sccm entraîne par adsorption la formation d'une couche d'oxyde sur la cible de fer (cf. Tab. 1.2 page 102). Nous supposons ici qu'il s'agit d'une forme de plus haut degré d'oxydation, de composition  $Fe_2O_3$ . Le rendement de pulvérisation  $S_{Fe_2O_3}$ , défini comme le nombre d'atomes de fer pulvérisés par ion incident, peut être déterminé expérimentalement de la même manière que  $S_{Fe}$ .

Comme pour la cible non oxydée, les rendements expérimentaux évoluent linéairement avec l'énergie cinétique des ions (cf. Fig. 1.10 page ci-contre). En outre, ces valeurs sont proches de celles données dans les mêmes conditions et pour un angle d'incidence d'environ  $55^\circ$  sur une cible d'hématite par le logiciel SRIM [79].

Ces résultats valident les hypothèses émises pour la modélisation de la pulvérisation de la cible et confirment sa nature oxydée.

### 1.3.3 Conclusion

La comparaison des rendements de pulvérisation déterminés expérimentalement avec la modélisation par SRIM nous permet de valider les hypothèses précédemment émises. Celles-ci concernent d'une part la modélisation de la pulvérisation de la cible, principalement le modèle de distribution angulaire proposé par Tsuge et al. [57], et d'autre part la nature de la cible dans les deux cas limites où le débit d'introduction d'oxygène est soit nul, soit maximal.

## 1.4 Détermination de l'énergie cinétique des particules pulvérisées

Le logiciel SRIM permet, entre autres paramètres, de calculer l'énergie cinétique des particules pulvérisées de la cible (cf. Fig. 1.11 à 1.12 pages 106–106). En réalité, le résultat du logiciel est une distribution des atomes en fonction de leur énergie; pour simplifier, nous rapportons ici l'énergie cinétique qui correspond au maximum de la distribution.

Entre  $45^\circ$  et  $65^\circ$  d'incidence, l'énergie cinétique des atomes de fer dépend peu ou pas de la présence d'une pression partielle d'oxygène. Elle augmente au fur et à mesure que

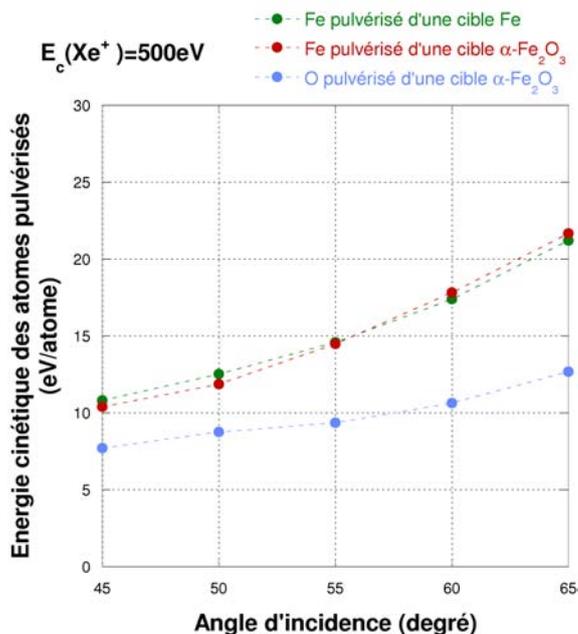


FIG. 1.11 – Détermination par le logiciel SRIM des énergies cinétiques des atomes pulvérisés (Fe et O) de cibles réduites (Fe) et oxydées ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) par des flux d'ions  $Xe^+$  à 500 eV en fonction de l'angle d'incidence.

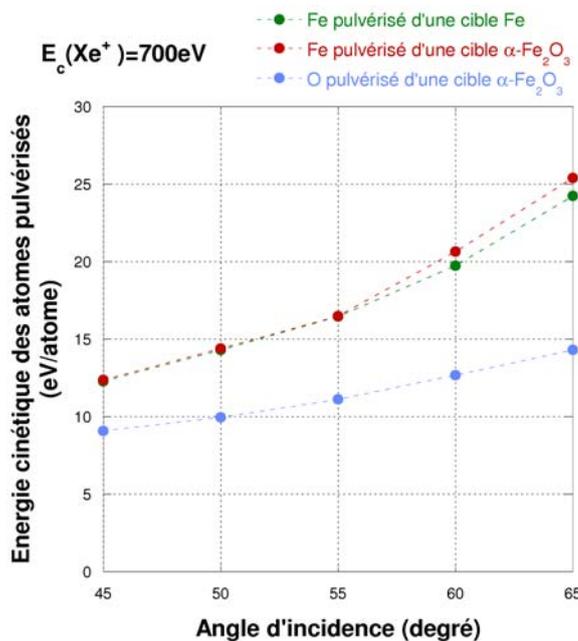


FIG. 1.12 – Détermination par le logiciel SRIM des énergies cinétiques des atomes pulvérisés (Fe et O) de cibles réduites (Fe) et oxydées ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) par des flux d'ions  $Xe^+$  à 700 eV en fonction de l'angle d'incidence.

Atome		Fe	O
Masse molaire $M$	(g/mol)	55,8	16,0
Énergie cinétique $E_c$	(eV)	16,5	11,1
Vitesse	(m/s)	$7,55 \cdot 10^3$	$11,6 \cdot 10^3$

TAB. 1.3 – Énergies cinétiques et vitesses des atomes pulvérisés, pour un flux de xénon incident à 700 eV et 55° d'incidence (calculs SRIM).

l'incidence devient rasante par rapport à la surface de la cible, ce qui s'explique par la diminution de la profondeur de pénétration des ions dans la cible : la diminution de la distance parcourue dans la cible atténue la perte énergétique des atomes pulvérisés.

Selon les calculs SRIM, l'énergie cinétique des atomes de fer est comprise entre 10 et 20 eV pour un flux de  $\text{Xe}^+$  à 500 eV et entre 12 et 25 eV à 700 eV. Cette augmentation s'explique par des moments cinétiques transférés plus élevés à 700 eV.

L'énergie cinétique calculée des atomes d'oxygène pulvérisés, entre 8 et 14 eV selon l'angle d'incidence et l'énergie de pulvérisation, est inférieure à celle des atomes de fer, ce qui peut s'expliquer par leurs masses inférieures. En effet, la théorie des moments fait apparaître une dépendance en  $1/M_r$  de l'énergie cinétique de la particule impactée de masse  $M_r$  (cf. page 57).

À partir du rapport de l'énergie cinétique sur la masse  $M_r$ , nous pouvons calculer la vitesse de chaque espèce pulvérisée. D'après la théorie des moments, il est attendu que les vitesses du fer et de l'oxygène soient identiques. Or nous constatons que la vitesse de l'oxygène est bien plus élevée que celle du fer (cf. Tab. 1.3) : cela peut traduire la moindre énergie nécessaire au déplacement des atomes d'oxygène de leur position d'équilibre, et leur pulvérisation préférentielle par rapport aux atomes de fer.

Du fait de la faible pression dans l'enceinte de dépôt et du faible nombre de collisions avec les molécules de gaz, chaque particule pulvérisée de la cible conserve une grande partie de son énergie cinétique jusqu'à la surface du dépôt. Ce niveau d'énergie est trop faible pour provoquer à nouveau une pulvérisation, l'énergie seuil d'émission de matière, d'environ 50 eV, n'étant pas atteinte.

Il est donc fortement probable que la matière pulvérisée se condense à la surface du substrat face à la cible. Son énergie cinétique est dès lors transmise sous forme de chaleur au dépôt. Cet échauffement peut se traduire, d'après Thornton [71], par une croissance de la taille des cristaux grâce à l'activation thermique de la mobilité des adatoms; il peut également provoquer la formation de phases stables à hautes températures; enfin, il peut activer la recombinaison des atomes d'oxygène pulvérisés de la cible en molécules de gaz.

## 1.5 Conclusion

Les analyses XPS sur des couches simulant les surfaces de cibles de fer pulvérisées démontrent l'adsorption de l'oxygène au cours de l'érosion du fer par un faisceau d'ions. Cette adsorption forme une couche d'oxyde qui amoindrit le rendement de pulvérisation du fer, comme le démontrent les déterminations expérimentales et les calculs menés à l'aide du logiciel SRIM.

Grâce à ces calculs, nous notons la dépendance du rendement de pulvérisation à l'énergie cinétique des ions incidents ainsi qu'à leur angle d'incidence. Dans les conditions d'incidence imposées par le bâti Oxford DIBS 500, et avec un flux de  $\text{Xe}^+$  de 700 eV, nous évaluons ce rendement à 2,14  $\text{Fe}/\text{Xe}^+$  dans le cas d'un débit de  $\text{O}_2$  nul, et à 0,52  $\text{Fe}/\text{Xe}^+$  dans le cas où  $\phi_{\text{O}_2} = 10$  sccm.

Cependant, la pulvérisation de la cible, en plus d'un déplacement de matière dont rend compte le rendement de pulvérisation, entraîne un transfert d'énergie des ions incidents à la surface du dépôt via l'énergie cinétique des espèces pulvérisées. D'après des calculs par le logiciel SRIM, on estime la valeur de cette énergie cinétique comprise entre 10 et 20 eV.

L'arrivée d'atomes avec une telle énergie au niveau du dépôt ne peut pas, a priori, entraîner à nouveau une pulvérisation de matière : ces énergies sont inférieures à l'énergie seuil pour l'éjection de matière, qui est de l'ordre de 50 eV. En revanche, le transfert de ces énergies au dépôt sous forme de chaleur pourrait activer la formation d'une microstructure que nous ne pourrions pas obtenir à température ambiante.

# Chapitre 2

## Étude de l'influence des conditions d'élaboration

### 2.1 Identification des phases déposées

Des analyses structurales par diffraction des rayons X (DRX) et des analyses par spectroscopie Raman (SR) sont menées sur des couches minces afin d'identifier les phases déposées en fonction de la quantité d'oxygène introduite pendant l'élaboration. Pour les dépôts *a*) à *h*) et  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ), le débit d'oxygène introduit  $\phi_{O_2}$  varie entre 0,4 et 4 sccm, l'énergie cinétique des ions  $Xe^+$  est de 450 ou de 700 eV et l'intensité du flux d'ions est fixée à 50 mA (cf. Tab. 2.1 page suivante).

#### 2.1.1 Analyses par diffraction des rayons X

##### a Contributions du fer $\alpha$ -Fe

Aux plus faibles débits d'oxygène ( $\phi_{O_2} = 0,4$  et  $1,0$  sccm), les diffractogrammes permettent d'identifier la présence de fer  $\alpha$ -Fe (cf. Fig. 2.1 page 111). Sa contribution se présente sous la forme de deux raies de diffraction bien définies, la première à  $2\Theta = 44,2^\circ$  et la seconde à  $81,8^\circ$  (cf. Tab. 2.2 page 112). À un plus fort débit d'oxygène ( $\phi_{O_2} = 1,2$  sccm), une raie de très faible intensité est visible à  $44,2^\circ$  qui pourrait également correspondre aux plans (1 1 0) de  $\alpha$ -Fe et indiquer la présence de fer dans ce dépôt.

Le décalage observé par rapport aux valeurs tabulées dans les fiches JCPDS est dû à une augmentation du paramètre cristallin de la maille. Cette déformation de la maille peut être la conséquence de contraintes de compression dans le dépôt.

Dépôt	$E_c$ (Xe <sup>+</sup> ) (eV)	$I$ (Xe <sup>+</sup> ) (mA)	$\phi_{O_2}$ (sccm)	Analyses
<i>a</i> )	700	50	0,4	DRX
<i>b</i> )			1,0	DRX
<i>c</i> )			1,2	DRX
<i>d</i> )			1,4	DRX
<i>e</i> )			2,0	DRX, SR, VSM
<i>f</i> )			3,0	SR, VSM
<i>g</i> )			3,5	SR, VSM
<i>h</i> )			4,0	SR, VSM
$\alpha$ )	450	50	1,5	SR, MET
$\beta$ )			1,8	SR
$\gamma$ )			2,2	SR
$\delta$ )			2,4	SR
$\varepsilon$ )			2,5	SR, MET

TAB. 2.1 – Conditions d'élaboration des dépôts *a*) à *h*) et de  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ) analysés par DRX et SR; certains de ces dépôts sont par ailleurs observés en microscopie électronique en transmission (MET) et caractérisés par un magnétomètre (VSM).

## b Contributions de la wustite Fe<sub>1-x</sub>O

Avec des débits d'oxygène croissants, il apparaît des phases plus oxydées. La structure de la wustite Fe<sub>1-x</sub>O est identifiable sur les diffractogrammes *b*), *c*) et *d*) des dépôts à des débits d'oxygène respectivement de 1,0, 1,2 et 1,4 sccm. Les raies à  $2\Theta = 36,0^\circ$ ,  $41,8^\circ$ ,  $60,7^\circ$  et  $72,5^\circ$ , bien définies, sont ainsi attribuables aux plans du réseau cristallin de Fe<sub>1-x</sub>O (cf. Tab. 2.3 page 112). Une cinquième raie attribuable aux plans (2 2 2) est visible à  $76^\circ$  sur le diffractogramme du dépôt *d*) préparé avec  $\phi_{O_2} = 1,4$  sccm.

La wustite est connue pour n'être stable qu'au-dessus de  $560^\circ\text{C}$ . Son apparition peut donc surprendre si l'on considère que le substrat est maintenu à température ambiante, à cause de son importante surface de contact avec le bâti de dépôt : l'enceinte joue le rôle d'une « masse thermique », par analogie avec la masse d'un circuit électrique.

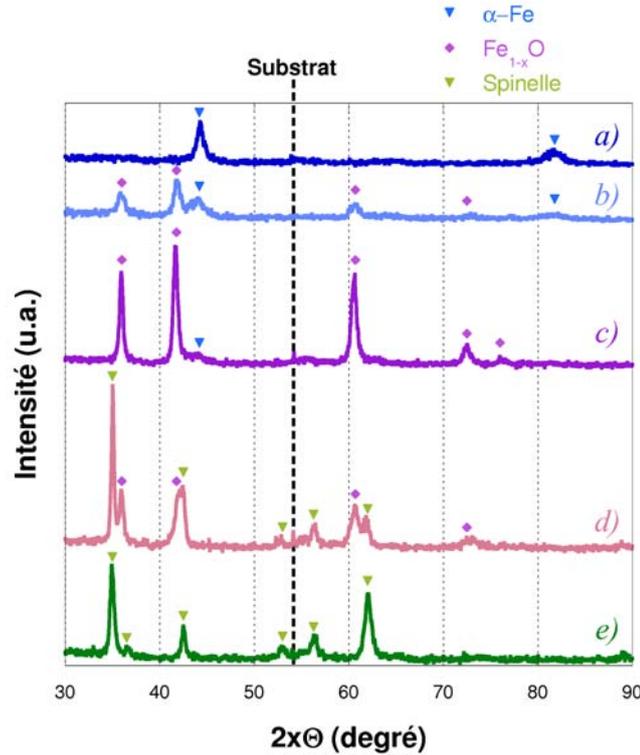


FIG. 2.1 – Diffractogrammes de rayons X des dépôts *a* à *e*, avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 700 \text{ eV}$ .

Toutefois, l'énergie cinétique des adatoms en provenance de la cible, évaluée à environ 15 eV, peut être transformée en énergie thermique et permettre aux adatoms d'atteindre la température du domaine de stabilité de la wustite. Puis la rapide dissipation de cette chaleur à travers le substrat fige la composition du dépôt par trempe en empêchant l'activation de la dismutation de la wustite en fer et en magnétite.

### c Contributions du ferrite spinelle

Les contributions d'une phase à structure de type spinelle sont visibles aux plus forts des débits étudiés ( $\phi_{\text{O}_2} = 1,4$  et  $2,0 \text{ sccm}$ ), respectivement les dépôts *d*) et *e*), aux angles  $2\Theta$  de  $35^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $42,5^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $56,3^\circ$  et  $62^\circ$ .

Toutefois, les diffractogrammes présentent un décalage systématique vers les petits angles de Bragg par rapport aux valeurs tabulées dans les fiches JCPDS correspondantes (cf. Tab. 2.4 à 2.5 pages 113–113), probablement dû à des déformations subies par la maille du spinelle. Ces couches minces possèdent généralement de fortes contraintes de compression, de l'ordre de 1 à 2 GPa comme rapporté par Windischmann [82], qui peuvent être à l'origine de telles déformations structurales.

Plan (hkl)	JCPDS		Mesures	
	2 $\Theta$ (°)	$d$ (Å)	2 $\Theta$ (°)	$d$ (Å)
(1 1 0)	44,663	2,02728	44,2	2,05
(2 1 1)	82,314	1,17045	81,8	1,18

TAB. 2.2 – Angles de diffraction  $2\Theta$  et distances  $d$  entre les plans cristallins de  $\alpha$ -Fe sur les diffractogrammes  $a)$ ,  $b)$  et  $c)$ , d'après la fiche JCPDS n° 03-065-4899.

Plan (hkl)	JCPDS		Mesures	
	2 $\Theta$ (°)	$d$ (Å)	2 $\Theta$ (°)	$d$ (Å)
(1 1 1)	35,927	2,49762	36,0	2,49
(2 0 0)	41,725	2,16300	41,8	2,16
(2 2 0)	60,482	1,52947	60,7	1,53
(3 1 1)	72,394	1,30434	72,5	1,30
(2 2 2)	76,170	1,24881	76,0	1,25

TAB. 2.3 – Angles de diffraction  $2\Theta$  et distances  $d$  entre les plans cristallins de la wustite sur les diffractogrammes  $b)$ ,  $c)$  et  $d)$ , d'après la fiche JCPDS n° 01-089-0687.

Ce décalage rend très difficile la discrimination entre les différentes phases de structure de type spinelle :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$ . L'identification formelle du spinelle nécessite donc de faire appel à une autre technique d'analyse telle la spectroscopie Raman.

#### d Conclusion

Les diffractogrammes de dépôts préparés sous des débits d'oxygène croissants permettent l'identification de phases de ratios oxygène sur fer croissants :  $\alpha$ -Fe pour 0,4, 1,0 et 1,2 sccm,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  pour 1,0, 1,2 et 1,4 sccm, un ferrite spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour 1,4 et 2,0 sccm. Dans le domaine de débit étudié, la teneur globale en oxygène semble ainsi augmenter avec la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de dépôt.

L'apparition de la wustite, métastable à température ambiante, est la marque d'une condensation de matière à haute température ( $T > 560^\circ\text{C}$ ), suivi d'une trempe à une température proche de l'ambiante. L'échauffement est apporté par l'énergie cinétique des adatoms alors que la trempe est la conséquence de sa dissipation à travers le substrat.

Plan (hkl)	JCPDS		Mesures	
	$2\Theta$ (°)	$d$ (Å)	$2\Theta$ (°)	$d$ (Å)
(3 1 1)	35,439	2,53092	35,0	2,56
(2 2 2)	37,071	2,42317	36,5	2,46
(4 0 0)	43,070	2,09853	42,5	2,13
(4 2 2)	53,431	1,71344	53,0	1,73
(5 1 1)	56,958	1,61545	56,3	1,63
(4 4 0)	62,545	1,48388	62,0	1,50

TAB. 2.4 – Comparaison des angles des raies de diffractions du spinelle sur les diffractogrammes  $d$ ) et  $e$ ) avec ceux de la magnétite, d'après la fiche JCPDS n° 01-079-0416.

Plan (hkl)	JCPDS		Mesures	
	$2\Theta$ (°)	$d$ (Å)	$2\Theta$ (°)	$d$ (Å)
(3 1 1)	35,631	2,51770	35,0	2,56
(2 2 2)	37,250	2,41190	36,5	2,46
(4 0 0)	43,285	2,08860	42,5	2,13
(4 2 2)	53,734	1,70450	53,0	1,73
(5 1 1)	57,273	1,60730	56,3	1,63
(4 4 0)	62,927	1,47580	62,0	1,50

TAB. 2.5 – Comparaison des angles des raies de diffractions du spinelle sur les diffractogrammes  $d$ ) et  $e$ ) avec ceux de la maghémite, d'après la fiche JCPDS n° 00-039-1346.

### 2.1.2 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence les modes de vibration que subissent les liaisons chimiques excitées par un faisceau laser incident traversant le volume de l'échantillon. Ces modes de vibration sont caractéristiques de la géométrie des liaisons interatomiques, et permettent d'identifier les phases en présence. Le domaine de mesure est compris entre 200 et 750  $\text{cm}^{-1}$  (cf. Fig. 2.2 à 2.3 pages 114–115). Sur chacun des spectres, deux raies ne sont pas attribuables aux modes de vibration du dépôt :

- La raie à 235  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable au faisceau laser incident à l'échantillon;
- La raie à 520  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable au mode de vibration du silicium constituant le substrat de l'échantillon [83].

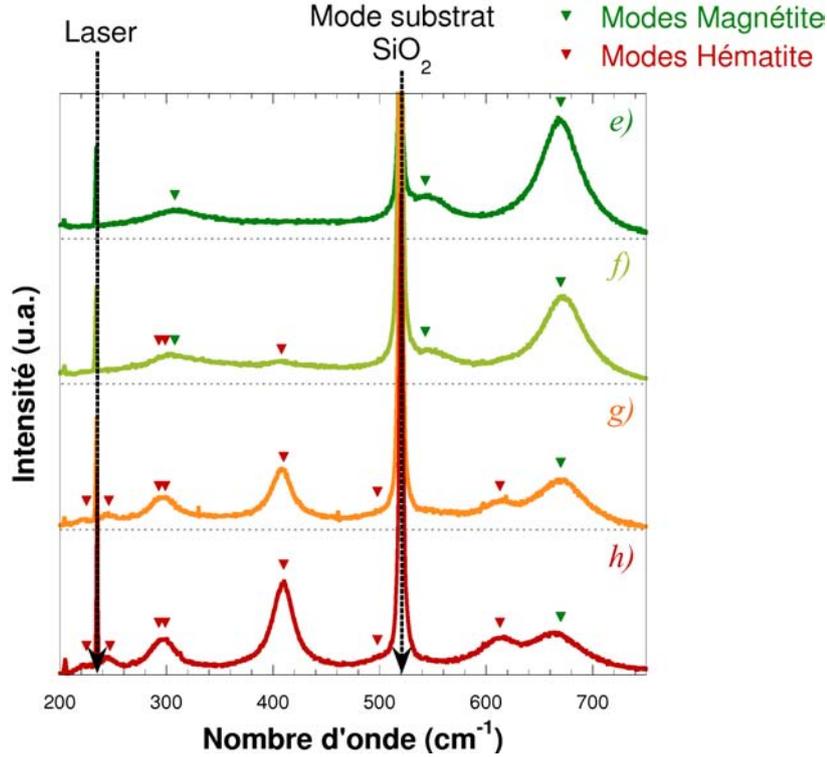


FIG. 2.2 – Spectres Raman des dépôts *e)* à *h)*, préparés avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 700$  eV.

### a Contribution de la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Le dépôt *e)* préparé avec un débit d'oxygène de 2 sccm et une énergie de pulvérisation de 700 eV présente trois des modes de vibration caractéristiques de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (cf. Tab. 2.6 page 116). Cela permet d'identifier la phase de type spinelle caractérisée en diffraction des rayons X sur ce même dépôt *e)* à la magnétite. Le dépôt  $\alpha)$  préparé avec  $\phi = 1,5$  sccm et  $E_c = 450$  eV présente les mêmes modes de vibration : il s'agit également d'un dépôt de magnétite.

Deux modes tabulés dans la littérature [75],  $\mathbf{T}_{2g}^{(1)}$  et  $\mathbf{E}_{1g}$ , ne sont pas observés, le premier parce que son nombre d'onde calculé ( $\sim 190$   $\text{cm}^{-1}$ ) est hors des spectres analysés ici, le second, calculé vers  $\sim 505$   $\text{cm}^{-1}$ , parce que probablement masqué par la raie caractéristique du substrat silicium à  $520$   $\text{cm}^{-1}$  [83].

Le ferrite spinelle du dépôt *d)* ayant été obtenu avec un débit introduit  $\phi_{\text{O}_2}$  inférieur à celui du dépôt *e)*, il est raisonnable de l'identifier également comme de la magnétite et non comme une phase plus oxydée telle  $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Bien que les contributions de la magnétite restent visibles sur les spectres *e)* à *h)* et  $\alpha)$  à  $\varepsilon)$ , celles-ci diminuent

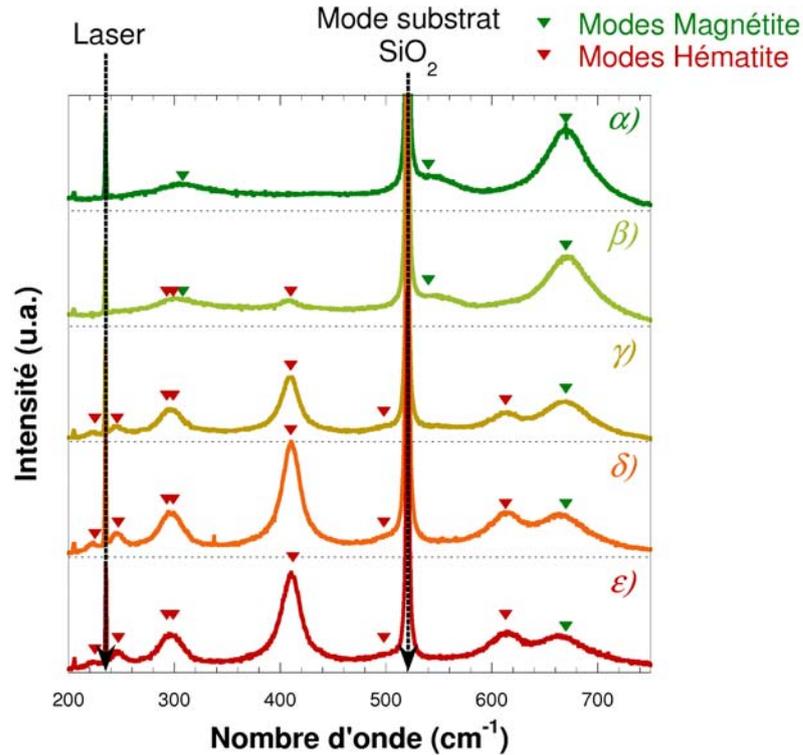


FIG. 2.3 – Spectres Raman des dépôts  $\alpha)$  à  $\varepsilon)$ , préparés avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 450$  eV.

en intensité avec le débit d'oxygène au profit d'autres modes de vibration, traduisant un changement progressif de la nature des phases déposées.

### b Contribution de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Avec l'augmentation du débit d'oxygène, il apparaît les modes de vibration de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (cf. Tab. 2.7 page suivante). La raie à  $410\text{ cm}^{-1}$  attribuable au mode  $\mathbf{E}_g$  est discernable sur les spectres  $f)$  et  $\beta)$ . L'ensemble des modes de vibration est aisément discernable sur les spectres  $g)$  et  $h)$  pour les dépôts avec  $E_c = 700$  eV et sur les spectres  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  pour les dépôts avec  $E_c = 450$  eV.

Avec l'augmentation du débit d'oxygène, une augmentation des intensités des modes caractéristiques de l'hématite est notée et va de pair avec une diminution de l'intensité des modes caractéristiques de la magnétite. Ceci est la traduction d'une augmentation de la teneur en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au détriment de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec l'apport d'oxygène.

Il est notable que l'hématite est observée dès  $1,8\text{ sccm}$  de  $\text{O}_2$  (spectre  $\beta)$ ) dans le cas de la pulvérisation à plus basse énergie ( $E_c = 450$  eV), alors qu'elle n'est pas observable

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
<i>Mode non observé</i>	$\mathbf{T}_{2g}^{(1)}$
308	$\mathbf{T}_{2g}^{(2)}$
<i>Mode non observé</i>	$\mathbf{E}_{1g}$
540	$\mathbf{T}_{2g}^{(3)}$
670	$\mathbf{A}_{1g}$

TAB. 2.6 – Attribution des modes de vibration de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
225	$\mathbf{A}_{1g}$
247	$\mathbf{E}_g$
293	$\mathbf{E}_g$
299	$\mathbf{E}_g$
410	$\mathbf{E}_g$
498	$\mathbf{A}_{1g}$
613	$\mathbf{E}_g$

TAB. 2.7 – Attribution des modes de vibration de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

à 2 sccm (spectre *e*) à plus haute énergie ( $E_c = 700$  eV). En effet, l'augmentation du flux de fer pulvérisé avec  $E_c$  nécessite d'augmenter le débit  $\phi_{O_2}$  pour obtenir un dépôt de même stoechiométrie.

### c Conclusion

Les analyses de spectroscopies Raman sur les dépôts élaborés avec des débits d'oxygène compris entre 2 et 4 sccm pour  $E_c = 700$  eV et compris entre 1,5 et 2,5 sccm pour  $E_c = 450$  eV mettent en évidence la présence de magnétite et d'hématite.

La diminution des intensités des raies caractéristiques des modes de la magnétite et l'augmentation des intensités de celles de l'hématite avec le débit d'oxygène traduisent une augmentation de la teneur globale en oxygène dans ces domaines de débit.

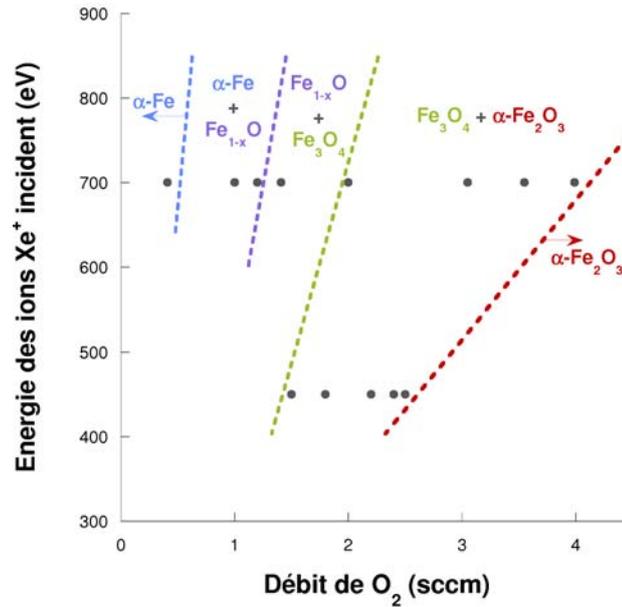


FIG. 2.4 – Diagramme de phases expérimental établi d'après les analyses par DRX et SR.

### 2.1.3 Conclusion des analyses DRX et SR

Suite aux analyses menées sur les dépôts d'oxyde de fer, nous pouvons proposer un diagramme de phases établi selon les conditions d'élaboration suivantes : le débit  $\phi_{\text{O}_2}$  et l'énergie cinétique  $E_c(\text{Xe}^+)$  (cf. Fig. 2.4).

L'identification des phases confirme l'augmentation de la teneur globale en oxygène des dépôts avec l'introduction croissante d'oxygène dans l'enceinte. En outre, elle démontre la possibilité d'obtenir des phases métastables à température ambiante comme la wustite par IBS réactif, grâce à un mécanisme de condensation à haute température suivi d'une trempe.

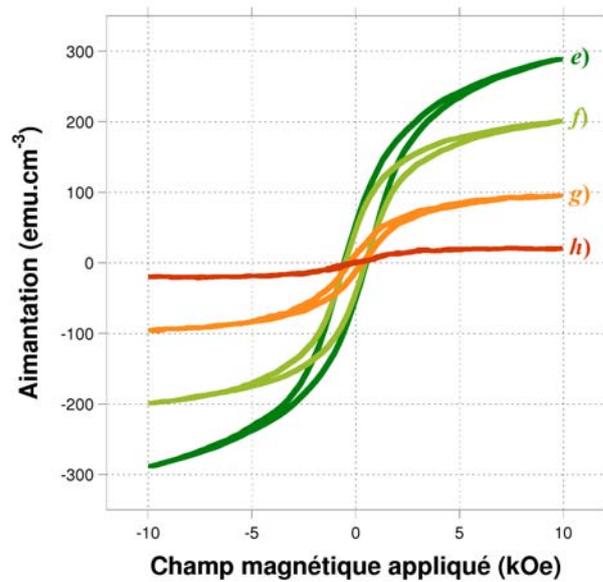


FIG. 2.5 – Courbes aimantation – champ magnétique appliqué des échantillons *e*), *f*), *g*) et *h*) à 300 K.

## 2.2 Caractérisations magnétiques

### 2.2.1 Couche mince de magnétite

L'aimantation de l'échantillon *e*), précédemment identifié comme de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , présente une hystérésis en fonction du champ magnétique appliqué (cf. Fig. 2.5). L'aimantation à saturation  $M_s$ , l'aimantation rémanente  $M_r$  à champ nul et le champ coercitif  $H_c$  de la phase ferrimagnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont mesurés à température ambiante à partir de la courbe de l'aimantation (cf. Tab. 2.8 page suivante).

Il est à noter que les moyens de caractérisation utilisés ici ne permettent pas d'appliquer des champs magnétiques supérieurs à 10 kOe pour lesquels nous pourrions atteindre le plateau de saturation de l'aimantation. À l'aide d'une extrapolation en  $1/H^2$ , celle-ci est estimée à  $310 \text{ emu.cm}^{-3}$ , avec une incertitude qui prend en compte l'indétermination du volume précis de l'échantillon sur lequel est rapportée l'aimantation.

L'aimantation déterminée est inférieure aux valeurs habituellement mesurées pour la magnétite sous forme d'échantillon massif ( $480 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) mais reste proche des valeurs mesurées sur des couches minces [35, 36, 37].

Aimantation à saturation $M_s$	(emu.cm <sup>-3</sup> )	310 ± 40
Aimantation rémanente $M_r$	(emu.cm <sup>-3</sup> )	50 ± 5
Champ coercitif $H_c$	(kOe)	~ 0,55

TAB. 2.8 – Paramètres caractéristiques de l’hystérésis de la magnétite mesurés à 300 K (échantillon  $e$ ).

Cette différence peut provenir, comme le notent Mauvernay et al. [37], de la présence d’une phase minoritaire, telle la wustite ou l’hématite. Cependant, les analyses par diffraction des rayons X (cf. Fig. 2.1 page 111) et surtout par spectroscopie Raman (cf. Fig. 2.2 page 114) ne permettent pas d’identifier une phase dont la teneur serait suffisante pour expliquer un tel écart.

Cette différence peut être la conséquence de la microstructure du matériau. La valeur tabulée correspond à un échantillon massif de magnétite, alors qu’il s’agit ici d’une couche mince nanostructurée. L’existence de porosités intergranulaires peut ainsi diminuer le volume réel de phase ferrimagnétique dans l’échantillon et limiter son aimantation. Ainsi, Oudrhiri-Hassani et al. [46] rapportent la présence d’importantes porosités dans une couche mince (300 nm) de CoMnFe<sub>4</sub> préparée par pulvérisation cathodique, avec une surface spécifique de 75 m<sup>2</sup>/g. De plus, Iwatsubo et al. [72] rapportent une diminution de l’aimantation à saturation de dépôts de fer obtenus par DIBS<sup>a</sup> avec l’augmentation de leur rugosité.

Si les couches minces obtenues par IBS sont connues pour leurs grandes densités, comme le rapporte Windischmann [82], d’autres défauts microstructuraux que les porosités entraînent de telles divergences. Liu et al. [35] notent une diminution de l’aimantation à saturation avec la diminution de l’épaisseur, qui va de pair avec une diminution de la taille des grains de magnétite. La différence d’aimantation peut ainsi provenir du désordre induit par les joints de grains dans les couches nanostructurées.

### 2.2.2 Couches minces magnétite – hématite

Pour les dépôts de mélanges magnétite – hématite, il apparaît des cycles d’hystérésis de même forme que celui de la magnétite pure (cf. Fig. 2.5 page ci-contre). De la même

a. *Dual ion beam sputtering.*

Échantillon	<i>e)</i>	<i>f)</i>	<i>g)</i>	<i>h)</i>
$\phi_{O_2}$ (sccm)	2,0	3,0	3,5	4,0
$M_s$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	310 ± 40	224 ± 30	100 ± 10	23 ± 3
Teneur en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	~ 100	~ 72	~ 32	< 10

TAB. 2.9 – Estimation de l'aimantation à saturation et de la teneur en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> correspondante.

manière que l'échantillon *e)*, la saturation de l'aimantation de l'échantillon *f)* n'est pas atteinte;  $M_s$  est alors estimée à 224 emu.cm<sup>-3</sup> par extrapolation en fonction de  $1/H^2$ . Si le champ coercitif varie peu ( $H_c \simeq 0,5$  kOe), la valeur de l'aimantation à saturation  $M_s$  décroît fortement avec l'augmentation de la quantité d'oxygène introduite  $\phi_{O_2}$ , tendant vers zéro pour les oxydations les plus avancées.

L'aimantation à saturation étant proportionnelle aux volumes des phases magnétiques, sa diminution traduit une diminution de la teneur en magnétite, l'unique phase aux propriétés ferrimagnétiques révélée par les spectres Raman. La teneur volumique en magnétite est estimée en divisant les différentes valeurs de l'aimantation  $M_s$  par la valeur de l'échantillon *e)*, lequel est supposé correspondre à un dépôt de magnétite pure (cf. Tab. 2.9). Comme attendu et observé par ailleurs sur les spectres Raman correspondant (cf. Fig. 2.2 page 114), la teneur en magnétite diminue sensiblement avec l'augmentation du débit d'oxygène introduit.

Il n'apparaît pas de changement de forme des cycles d'hystérésis tels que ceux en « taille de guêpe » constatés par Hejda et al. [41]. Cette forme traduirait des interactions particulières entre les grains d'hématite et de magnétite. Qu'elle n'apparaisse pas ici peut être dû à la microstructure fort différente de celle étudiée par Hejda et al., où les cristallites sont disposés dans une matrice diamagnétique.

### 2.2.3 Conclusion

Les dépôts identifiés comme des mélanges de magnétite et d'hématite présentent des cycles d'hystérésis avec des aimantations à saturation proportionnelles à leurs teneurs en magnétite, permettant une estimation de la proportion du volume de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, malgré d'importantes incertitudes de mesure.

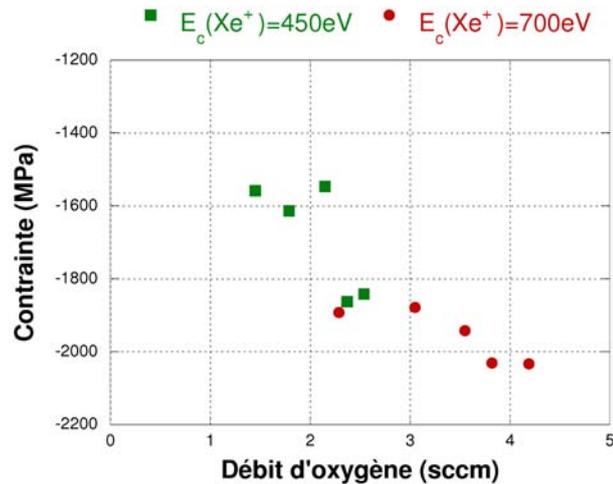


FIG. 2.6 – Contraintes dans le plan de dépôts préparés avec une énergie cinétique de  $\text{Xe}^+$  de 450 eV et de 700 eV en fonction du débit d'oxygène introduit.

## 2.3 Caractérisation des contraintes mécaniques

Les caractérisations cristallographiques par diffraction des rayons X mettent en évidence d'importantes déformations de la maille du spinelle; celles-ci peuvent être la conséquence de contraintes mécaniques dans le dépôt.

L'état de contrainte des couches est évalué grâce à la mesure du rayon de courbure du substrat par profilométrie avant puis après le dépôt. D'après les mesures (cf. Fig. 2.6), les couches présentent d'importantes contraintes de compression (valeurs négatives) dans le plan du dépôt. Comprises entre  $-1,6$  GPa et  $-2$  GPa, elles évoluent avec la quantité d'oxygène introduite et l'énergie de la pulvérisation.

Ces valeurs de contraintes sont de l'ordre de grandeur de celles observées pour d'autres couches déposées par IBS. Windischmann [82] rapporte des contraintes de compression comprises entre 0,15 et 2,77 GPa pour des dépôts de métaux et entre 1,45 et 2,90 pour des nitrures. Il note une contrainte de 0,79 GPa pour un dépôt de fer.

### 2.3.1 Influence de l'énergie de pulvérisation

Le niveau de contrainte de compression augmente sensiblement avec l'énergie cinétique des ions xénon : la valeur moyenne de la contrainte passe ainsi de  $-1,7$  GPa pour 450 eV à  $-1,95$  GPa pour 700 eV. Ceci peut être la conséquence d'une augmentation de la densité

des couches, causée par un meilleur réarrangement des adatoms à la surface du dépôt; en effet, l'accroissement de l'énergie de pulvérisation s'accompagne d'un accroissement de l'énergie cinétique des espèces pulvérisées de la cible, qui peut améliorer la mobilité de surface des adatoms.

### 2.3.2 Influence du débit d'oxygène introduit

Pour le domaine de débit correspondant aux mélanges magnétite – hématite, c'est-à-dire au-dessus de 1,5 sccm pour  $E_c(Xe^+) = 450$  eV et au-dessus de 2 sccm pour  $E_c(Xe^+) = 700$  eV, le niveau de contrainte augmente avec la diminution de la teneur en magnétite (cf. Fig. 2.6 page précédente). Elle passe ainsi de  $-1,57$  GPa à  $-1,85$  GPa pour la pulvérisation à plus faible énergie, et de  $-1,9$  GPa à  $-2,02$  GPa pour la pulvérisation à plus forte énergie.

On observe dans les travaux de Windischmann [82] des valeurs de contraintes globalement plus élevées pour des dépôts de nitrures que pour des dépôts de métaux correspondants : elles sont ainsi de 0,15 GPa pour un dépôt de Al et de 2,90 GPa pour AlN. Ces augmentations peuvent toutefois s'expliquer par la méthode d'élaboration des nitrures : c'est un faisceau d'ions azote incidents au dépôt qui réagit avec l'élément métallique pulvérisé de la cible. Un tel apport énergétique supplémentaire peut augmenter la densité des couches.

Dans notre cas, la chimisorption d'oxygène sur la cible pendant sa pulvérisation peut entraîner l'émission d'atomes d'oxygène avec des énergies cinétiques de l'ordre de 10 eV. Il est possible que l'augmentation de la valeur des contraintes de compression soit la conséquence d'une augmentation du flux d'atomes oxygène pulvérisés de la cible, qui augmenterait la densité de la couche par transfert de leurs énergies cinétiques. Toutefois, un tel effet pourrait être contrarié par la diminution du flux de fer induite par la contamination de la cible, et donc par une diminution du transfert d'énergie cinétique des atomes de fer.

### 2.3.3 Conclusion

Les mesures de rayons de courbure révèlent d'importantes contraintes de compression, supérieures à 1,6 GPa. Elles sont du même ordre de grandeur que les contraintes habituellement mesurées dans des couches préparées par IBS. Ces états de contraintes s'expliquent par l'arrivée sur le dépôt de particules avec de fortes énergies cinétiques.

Numéro d'échantillon	$\alpha$ )	$\varepsilon$ )
Débit de O <sub>2</sub> (sccm)	1,5	2,5
Intensité du flux de Xe <sup>+</sup> (mA)	50	
Énergie cinétique des Xe <sup>+</sup> (eV)	450	
<i>Phase majoritaire</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

TAB. 2.10 – Conditions d'élaborations des dépôts caractérisés par MET.

## 2.4 Caractérisation de la microstructure des dépôts

### 2.4.1 Conditions d'élaboration

Afin d'étudier les effets des conditions d'élaboration des dépôts sur leur microstructure, deux échantillons  $\alpha$  et  $\varepsilon$ , obtenus dans des conditions de débit  $\phi_{\text{O}_2}$  différentes (cf. Tab. 2.10), sont observés par MET<sup>b</sup> en mode champ clair et en mode champ sombre (cf. page 84). La nature de la phase majoritaire dans chacun des échantillons a précédemment été identifiée par spectroscopie Raman (cf. Fig. 2.3 page 115) : il s'agit de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour  $\alpha$ ) et de l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour  $\varepsilon$ ).

Les micrographies sont orientées de sorte que les couches successives correspondent, de bas en haut, au substrat SiO<sub>2</sub>, à la couche d'oxyde de fer, à la résine protectrice et à la couche de W (cf. Fig. 2.7 page suivante).

Toutefois, la résine est absente d'un des échantillons (cf. Fig. 2.9 page 126) : le dépôt de la couche de W assisté par un faisceau d'ions a alors provoqué une importante modification de la microstructure du dépôt sur une dizaine de nm sous l'interface.

### 2.4.2 Description de la microstructure

Pour l'ensemble des échantillons, les micrographies champ clair (cf. Fig. 2.9 page 126 et 2.11 page 128) et champ sombre (cf. Fig. 2.10 page 127 et 2.12 page 128) mettent en évidence la présence de structures colonnaires. Ces colonnes sont perpendiculaires au dépôt et ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm. Il n'apparaît pas de porosités intergranulaires, ni même de volumes amorphes.

b. Microscopie électronique en transmission.

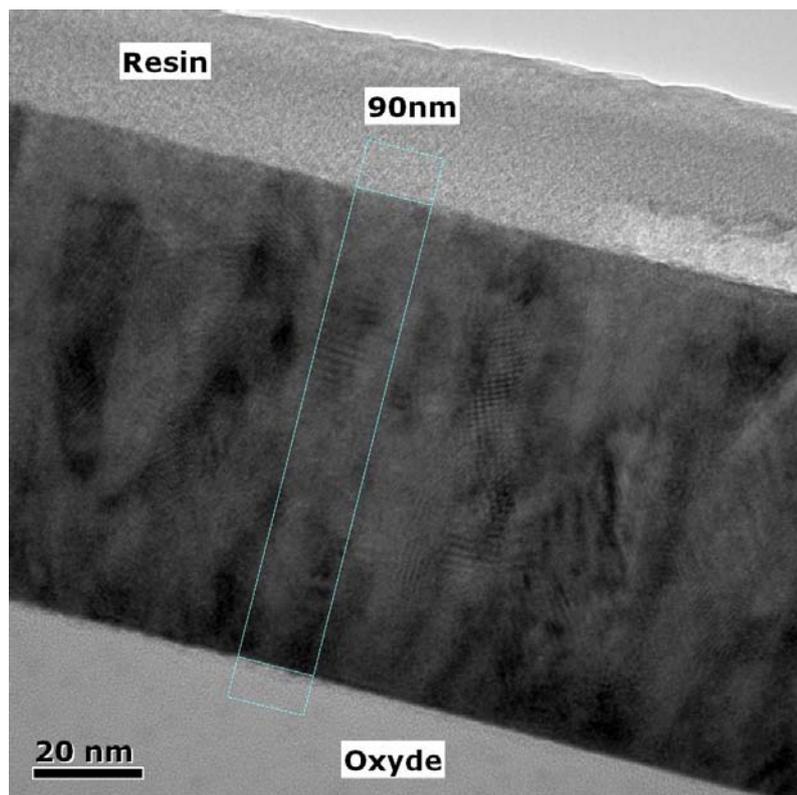


FIG. 2.7 – Image *champ clair* et mesure de l'épaisseur de la couche  $\alpha$ ).

Il apparaît également des réseaux de traits sombres, appelés « franges de moiré ». De telles figures sont observables lorsqu'il y a chevauchement de plusieurs réseaux cristallins. Elles trahissent donc la cristallinité des échantillons et la présence de plusieurs grains dans l'épaisseur de matière analysée. Celle-ci ne dépassant pas 50 nm, la taille des cristallites dans le plan du dépôt doit donc également être de l'ordre de la dizaine de nm.

L'observation d'alignements d'atomes à plus haute résolution confirme la présence de cristallites (cf. Fig. 2.8 page ci-contre). Les images champ sombre permettent également d'identifier de nombreux cristallites avec la variation de la direction de diffraction. Ils constituent l'essentiel du volume des colonnes. Nous pouvons estimer leur taille moyenne comprise entre 10 et 20 nm. Dans les conditions d'élaboration étudiées, il n'apparaît pas d'évolution de la microstructure avec le débit d'oxygène. La microstructure est donc indépendante de la phase déposée.

Les relativement petites tailles des cristallites, ainsi que les petits diamètres des colonnes, sont les marques d'une croissance cristalline limitée dans le plan du dépôt. D'après les travaux de Thornton [71], ceci est la conséquence de la faible mobilité des adatoms

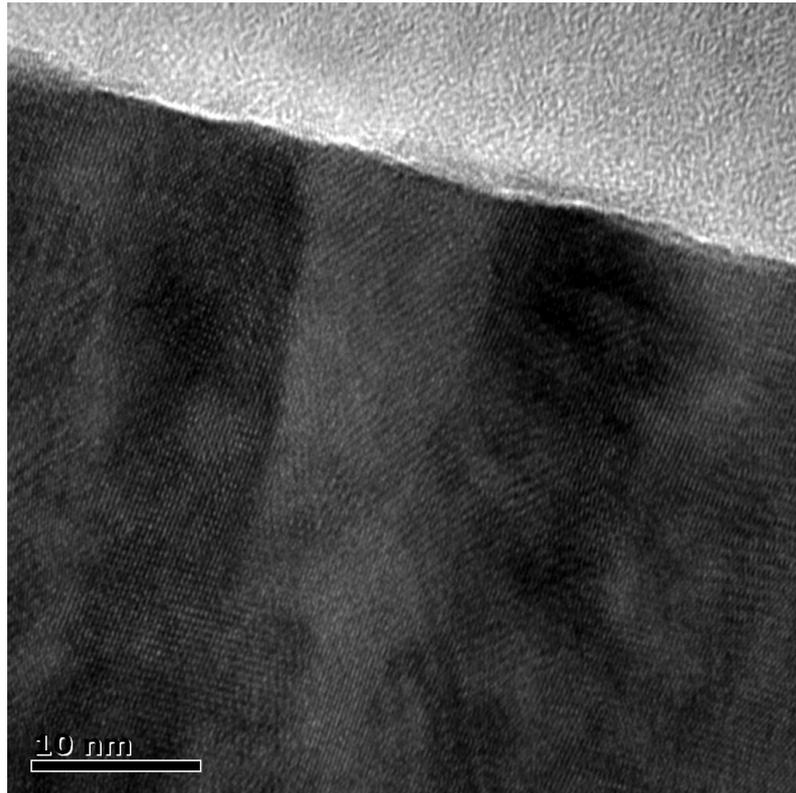


FIG. 2.8 – Image *champ clair* haute résolution de la couche  $\alpha$ ).

sur la surface. On peut estimer que la distance parcourue par les adatoms ne dépasse pas la taille des grains, c'est-à-dire environ 10 nm.

L'importante énergie cinétique des particules pulvérisées de la cible, d'environ 15 eV, ne permet pas le réarrangement de surface qui ferait grossir les grains. Cette énergie est très rapidement dissipée sous forme de chaleur dans le substrat, lui-même maintenu à température ambiante par contact avec les parois de l'enceinte de dépôt. La microstructure du dépôt serait donc le résultat d'une trempe par contact avec une « masse thermique » à température ambiante.

### 2.4.3 Conclusion

Les dépôts observés en MET présentent une microstructure constituée de colonnes parallèles à l'axe de croissance et elles-mêmes formées par plusieurs cristaux empilés. Les cristallites, qui occupent la quasi-totalité du volume de la couche ont des tailles de l'ordre de 10 à 20 nm.

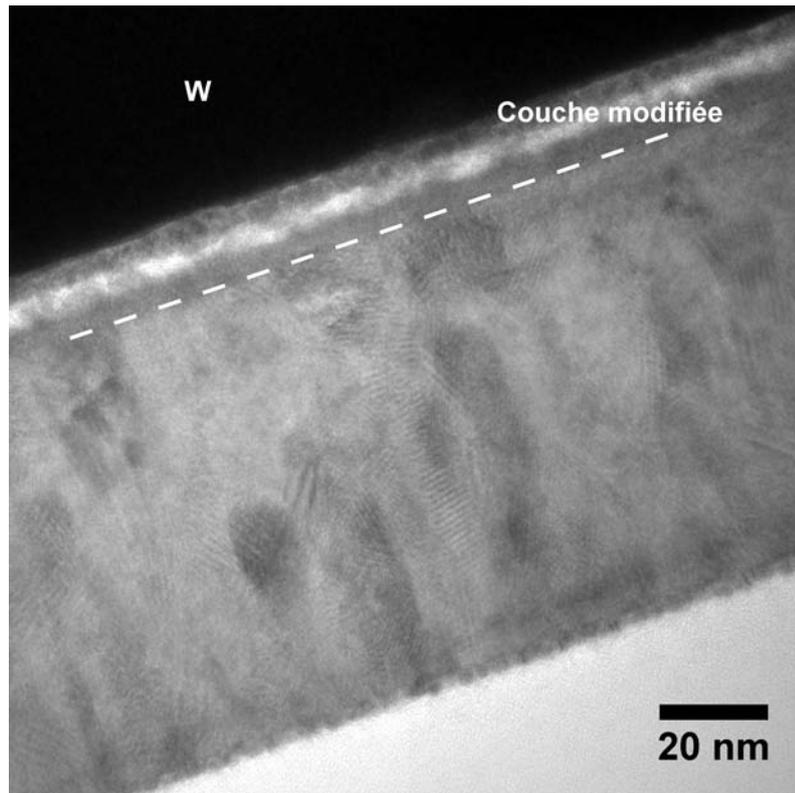


FIG. 2.9 – Micrographie de l'échantillon  $\alpha$ ) en mode champ clair. La ligne discontinue blanche représente la limite du volume modifié au cours du dépôt de la couche de W.

---

Ces caractéristiques ne semblent pas varier avec le type de phase déposée et la quantité d'oxygène introduite; elles sont davantage le résultat d'une trempe pendant la croissance du dépôt que le résultat d'une organisation induite par la structure des phases en présence. Il est probable qu'un apport d'énergie, par exemple sous la forme d'un contrôle en température du substrat pendant le dépôt, modifie la microstructure en permettant une croissance cristalline plus importante.

## 2.5 Synthèse

L'identification des phases par diffraction des rayons X puis par spectroscopie Raman démontre la présence des phases  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  selon le débit d'oxygène introduit et l'énergie de pulvérisation, et nous permet de proposer un diagramme de phase expérimental (cf. Fig. 2.4 page 117).

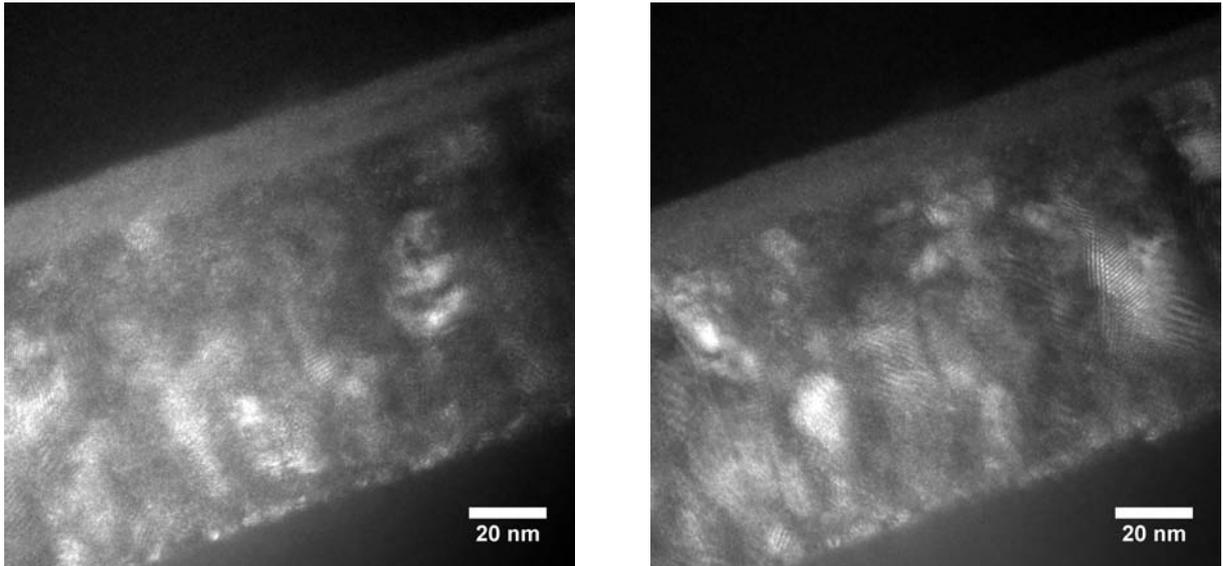


FIG. 2.10 – Micrographies de l'échantillon  $\alpha$ ) en mode champ sombre pour deux directions de diffraction différentes; *le volume observé est le même que celui de la micrographie précédente (cf. Fig. 2.9 page ci-contre).*

---

Les mesures magnétiques des mélanges magnétite – hématite permettent de quantifier l'aimantation à saturation des échantillons et d'en estimer la teneur en magnétite. Celle-ci décroît avec le débit d'oxygène, ce qui est en accord avec les conclusions des identifications de phases.

L'obtention de wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  est la preuve d'un transfert de l'énergie cinétique des particules pulvérisées à la surface du dépôt sous forme de chaleur. Sous l'effet de la rapide dissipation de cette chaleur à travers le substrat, le dépôt subit une trempe qui fige la phase  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  métastable et limite la taille des cristallites à 10 ou 20 nm en réduisant la mobilité des adatoms.

Cette microstructure colonnaire présente d'importantes contraintes de compression, de l'ordre de 2 GPa, potentiellement limitantes pour l'élaboration des planches bolométriques.

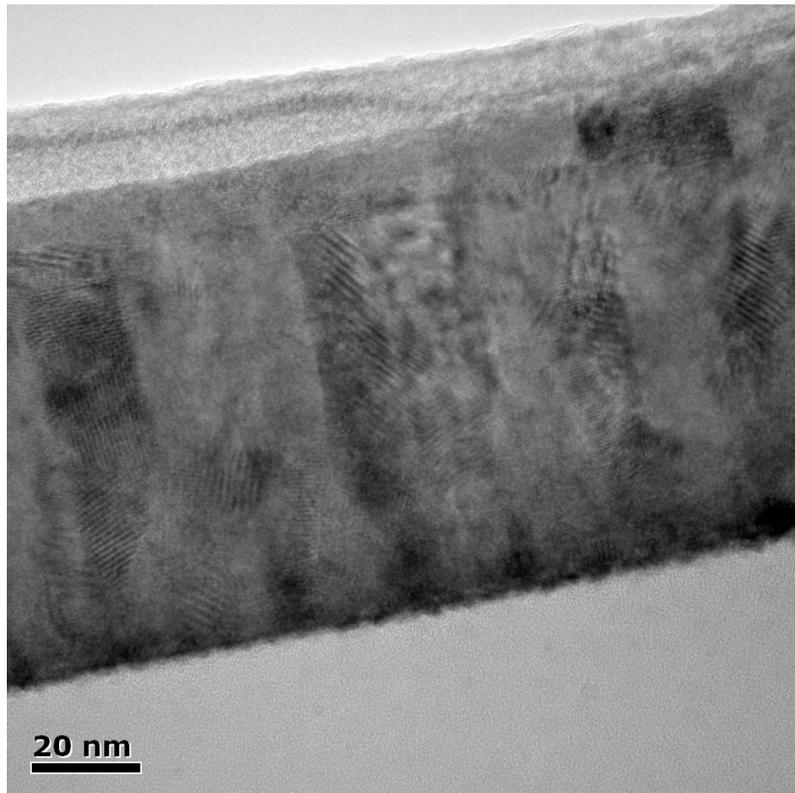


FIG. 2.11 – Micrographie de l'échantillon  $\varepsilon$ ) en mode champ clair.

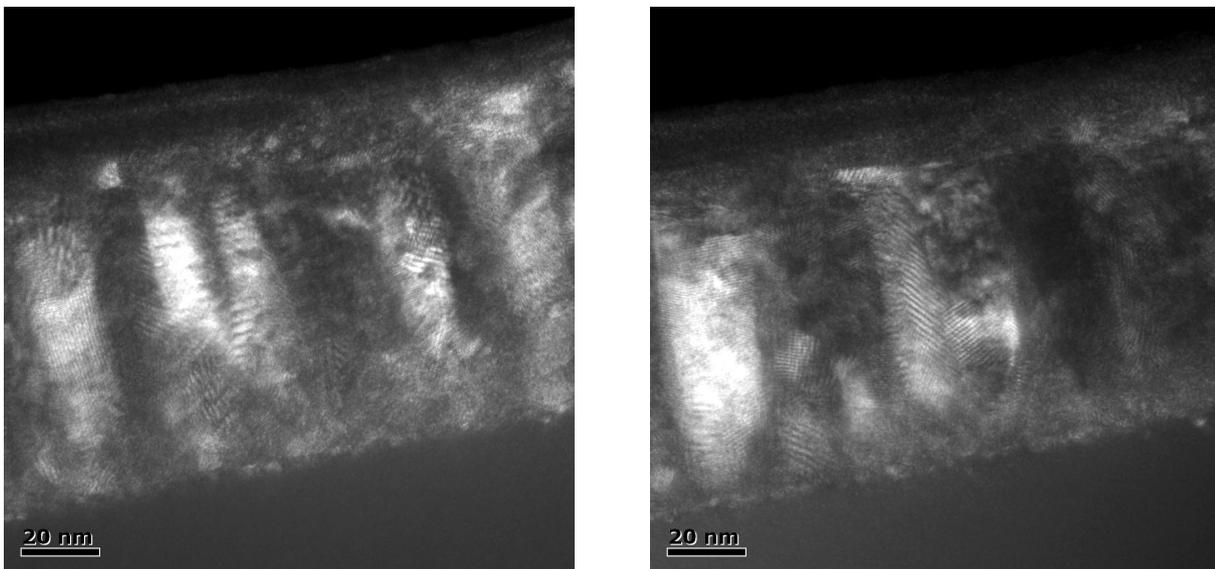


FIG. 2.12 – Micrographies de l'échantillon  $\varepsilon$ ) en mode champ sombre pour deux directions de diffraction différentes; le volume observé est le même que celui de la micrographie précédente (cf. Fig. 2.11).

# Chapitre 3

## Modélisation du procédé de dépôt

### 3.1 Introduction

Berg et al. [64, 73, 74] proposent un modèle analytique afin de prédire les vitesses de croissance et les compositions de dépôts élaborés selon des procédés « PVD<sup>a</sup> réactif ».

Cependant, dans la littérature, ce modèle n'est appliqué qu'à des procédés de pulvérisations cathodiques. Son application à l'IBS réactif se fait en prenant en compte l'hétérogénéité de la pulvérisation de matière par faisceau d'ions. À cette fin, nous utilisons la loi de distribution angulaire proposée par Tsuge et al. [57]; les équations permettant son application à la pulvérisation dans l'Oxford DIBS 500 sont rapportées en annexes (cf. page 201).

Le modèle permet l'étude de l'évolution de la vitesse de dépôt et de la composition du dépôt en fonction des conditions d'élaboration. Les relations permettant le calcul des résultats rapportés dans cette partie sont également en annexes (cf. page 205). Sauf mention contraire, les conditions d'élaboration correspondent à celles tabulées ci-après (cf. Tab. 3.1 page suivante).

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la quantité d'oxygène introduite dans l'atmosphère de l'enceinte sur la vitesse de dépôt et sur la composition des couches. Dans un second temps, nous étudierons les variations de l'épaisseur et de la composition avec la distance au centre du substrat afin de caractériser l'hétérogénéité des couches.

---

a. *Physical vapor deposition.*

Énergie cinétique des ions Xe <sup>+</sup>	(eV)	700
Intensité du faisceau d'ion Xe <sup>+</sup>	(mA)	50
Rayon de la cible	(cm)	6
Rayon du point M sur le substrat	(cm)	5
Vitesse de pompage	(1/s)	3700

TAB. 3.1 – Conditions d'élaboration utilisées dans les calculs par défaut.

## 3.2 Influence de la quantité de O<sub>2</sub>

### 3.2.1 Détermination de l'état du système

#### a Paramétrisation de l'apport de O<sub>2</sub> dans le système

Le modèle de Berg se propose de simuler des procédés de dépôts pilotés par l'introduction de l'oxygène, c'est-à-dire le débit  $\phi_{O_2}$  exprimé en sccm<sup>b</sup>, et non par la pression partielle  $p_{O_2}$ .

Mais, selon l'hypothèse de l'établissement d'un état stationnaire, la valeur de la pression partielle est le résultat d'un équilibre entre les différents débits d'oxygène dans l'enceinte. Pour les pertes, il s'agit de l'extraction par le pompage et de l'adsorption sur les différentes surfaces (cf. Fig. C.1 page 208); le débit d'introduction doit compenser l'ensemble de ces pertes afin de maintenir la pression stationnaire.

Dès lors, le modèle ne permet pas de considérer le débit d'introduction  $\phi_{O_2}$  comme un paramètre puisqu'il est lui-même le résultat de l'état du système. Celui-ci est défini, tant au niveau de l'adsorption de l'oxygène qu'au niveau de l'extraction par le dispositif de maintien sous vide, par la pression partielle  $p_{O_2}$  ou par le flux de molécule d'oxygène par unité de surface  $\varphi_{O_2}$ , proportionnel à  $p_{O_2}$ .

En conséquence, l'ensemble des calculs pour modéliser l'influence de l'apport d'oxygène est effectué en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$ . La pression partielle  $p_{O_2}$  et le débit d'introduction  $\phi_{O_2}$  sont ensuite calculés en fonction de  $\varphi_{O_2}$ .

b. *Standard cubic centimeter per minute* : cm<sup>3</sup>/min d'un gaz à l'état standard (25°C, 1,013 bar).

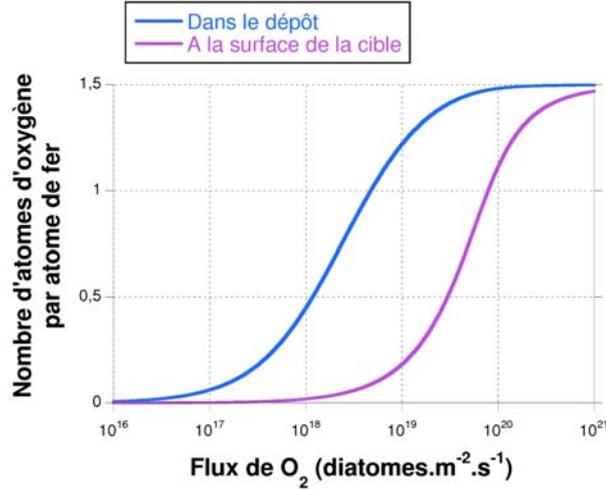


FIG. 3.1 – Nombre d’atomes d’oxygène par atome de fer dans le dépôt et à la surface de la cible en fonction du flux d’oxygène.

### b Calcul des ratios oxygène sur fer

Le nombre d’atomes d’oxygène par atome de fer sur la surface de la cible définit, d’une part, le volume d’oxygène qui s’adsorbe par unité de temps sur la cible, et d’autre part, le flux de fer pulvérisé de la cible. Au niveau du dépôt, le ratio oxygène sur fer définit également le volume de gaz réactif adsorbé par unité de temps.

À la surface de la cible, le ratio O/Fe  $\Pi_T$  est proportionnel au taux de recouvrement par l’oxygène des sites d’adsorption  $\theta_T$  tel que  $\Pi_T = \frac{3}{2}\theta_T$ . Le facteur  $\frac{3}{2}$  correspond au nombre maximal d’atomes d’oxygène par atome de fer; le calcul de  $\theta_T$  fait intervenir les grandeurs caractéristiques du mécanisme d’adsorption de l’oxygène (cf. page 62).

À la surface du dépôt, le taux de recouvrement varie dans le temps en fonction de la position du substrat à l’instant  $t$  donné. Nous calculons donc un taux de recouvrement instantané  $\theta_{D,i}$  qui se rapporte à un dépôt d’épaisseur  $w_i$ ; le taux de recouvrement  $\theta_D$  est la moyenne des taux de recouvrement  $\theta_{D,i}$  pondérés par les épaisseurs  $w_i$ . Le ratio  $\Pi_D$  du dépôt est tel que  $\Pi_D = \frac{3}{2}\theta_D$ .

$\Pi_T$  et  $\Pi_D$  sont ainsi calculés en fonction du flux de  $O_2$  dans les conditions de dépôts par défaut (cf. Fig. 3.1). Le calcul conclut sur une oxydation moindre de la surface de la cible par rapport à celle du dépôt, en raison de son érosion par le faisceau d’ions qui révèle de nouveaux sites d’adsorption.

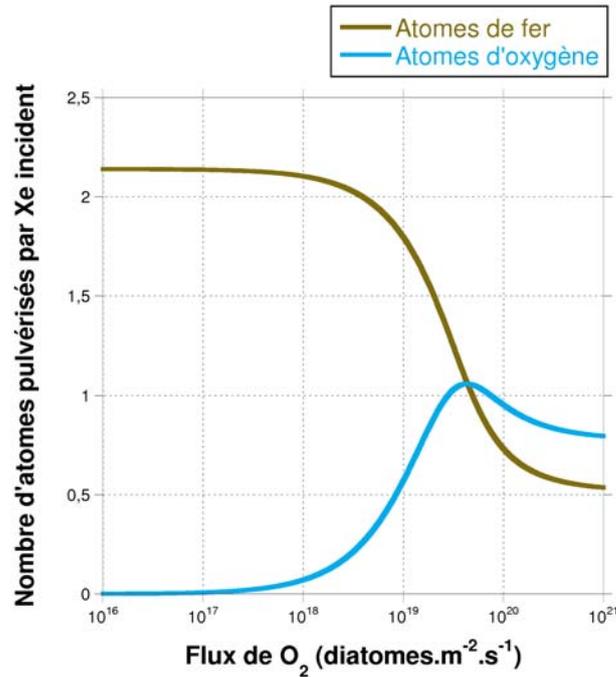


FIG. 3.2 – Nombres d'atomes de fer et d'oxygène pulvérisés de la cible par ion xénon incident en fonction du flux de O<sub>2</sub>.

### c Calcul des flux de matières pulvérisées

Le rendement de pulvérisation du fer a précédemment été déterminé pour les deux cas limites, celui où l'on considère le taux d'adsorption de l'oxygène sur la cible comme nul et celui où on le considère comme maximal. Entre les deux, nous estimons que le nombre d'atomes de fer pulvérisés varie linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta_T$ .

Le calcul du ratio oxygène sur fer au niveau de la cible nous permet dès lors de déterminer les quantités d'atomes pulvérisés en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$  (cf. Fig. 3.2). Le nombre d'atomes d'oxygène pulvérisés est égal au nombre d'atomes d'oxygène par fer sur la cible que multiplie le nombre d'atomes de fer pulvérisés. Nous supposons alors que le volume de matière pulvérisée a le même ratio O/Fer que la surface adsorbant l'oxygène; ceci est possible si ce volume est suffisamment petit et proche de la surface.

Alors que le nombre d'atomes de fer pulvérisés décroît vers sa valeur minimale avec le flux d'oxygène, le nombre d'atomes d'oxygène passe par un maximum, parce qu'il est le produit du ratio oxygène sur fer, qui augmente avec le flux, et du rendement de pulvérisation, qui diminue. Chaque atome d'oxygène possède une énergie cinétique de

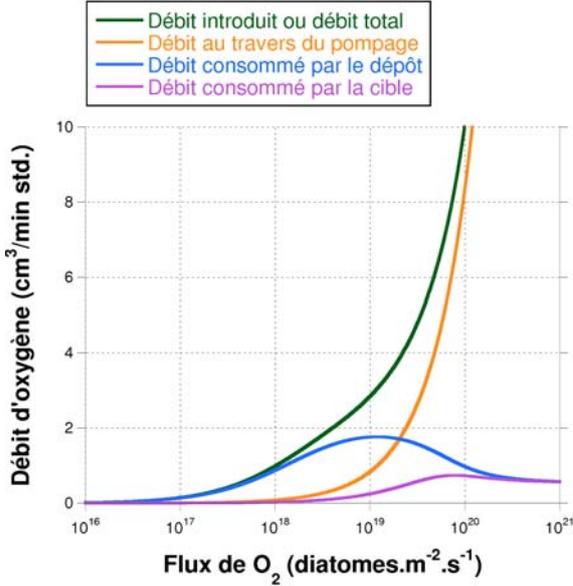


FIG. 3.3 – Débit introduit  $\phi_{O_2}$  et les trois contributions à la consommation de l'oxygène de l'atmosphère de l'enceinte en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$ , avec  $v_P = 3700$  l/s.

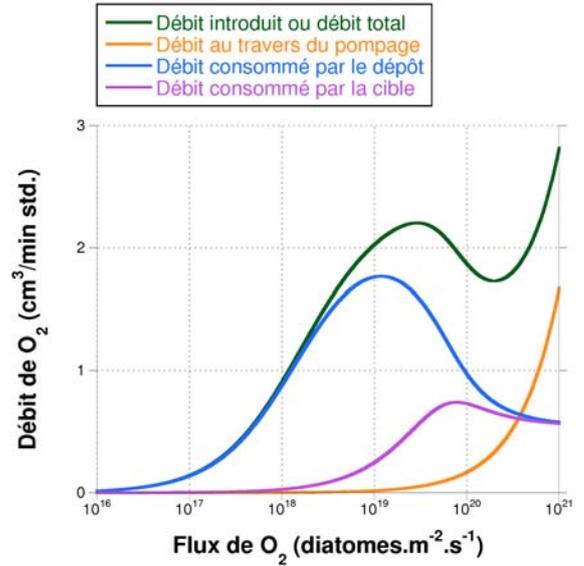


FIG. 3.4 – Débit introduit  $\phi_{O_2}$  et les trois contributions à la consommation de l'oxygène en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$ , avec  $v_P = 740$  l/s.

l'ordre de 10 eV et est supposé être dirigé vers le dépôt. Bien qu'une partie de cette énergie soit probablement dissipée par la croissance du dépôt, nous supposons par la suite qu'elle sert principalement à activer la recombinaison des atomes sous forme de molécules  $O_2$ . Au niveau du dépôt, nous considérons donc l'apport d'atomes O par pulvérisation négligeable devant l'apport de  $O_2$  par adsorption.

#### d Calcul du débit d'introduction

La détermination des taux de recouvrement par l'oxygène des surfaces de la cible et du dépôt permet de calculer les volumes d'oxygène qui sont, par unité de temps, adsorbés sur la cible et incorporés dans le dépôt (cf. Fig. 3.3 et 3.4). Les relations permettant le calcul de ces différents volumes sont rapportées en annexes (cf. page 205).

Ces volumes présentent un maximum pour un flux donné,  $\varphi_{O_2} = 1,2 \cdot 10^{19} m^{-2}.s^{-1}$  pour l'incorporation dans le dépôt et  $\varphi_{O_2} = 7,7 \cdot 10^{19} m^{-2}.s^{-1}$  pour l'adsorption sur la cible. De telles évolutions s'expliquent par le fait que ces volumes augmentent avec le flux de  $O_2$  jusqu'à ce que les sites d'accueil pour l'adsorption de l'oxygène soient saturés du fait de l'augmentation du flux, c'est-à-dire jusqu'à ce que les ratios O/Fe atteignent leur valeur

limite,  $3/2$  (cf. Fig. 3.1 page 131). Le volume incorporé dans le dépôt est supérieur au volume adsorbé sur la cible à cause de la consommation par la croissance de la couche d'oxyde.

Afin de maintenir la quantité d'oxygène dans l'atmosphère de l'enceinte stationnaire, le débit introduit est égal à la somme des volumes d'oxygène extraits par unité de temps soit par chimisorption sur la cible, soit par incorporation dans le dépôt, soit par le dispositif de pompage. Cette dernière contribution varie linéairement avec le flux et est fonction de la vitesse de pompage  $v_P$ . Le débit total est ainsi calculé avec deux valeurs de  $v_P$  :

- La première,  $v_P = 3700$  l/s, simule le dispositif de maintien sous vide de l'Oxford DIBS 500, l'équipement utilisé dans cette étude (cf. Fig. 3.3 page précédente);
- La seconde,  $v_P = 740$  l/s, correspond à la vitesse de pompage typique d'un dispositif de pulvérisation cathodique (cf. Fig. 3.4 page précédente).

Pour la plus faible vitesse de pompage, le volume de  $O_2$  extrait par le dispositif de maintien sous vide est significativement bas devant les autres contributions pour un flux  $\varphi_{O_2} \lesssim 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'incorporation dans le dépôt est alors le principal mode de consommation de l'oxygène de l'enceinte. Le volume introduit doit donc compenser le maximum de consommation de l'oxygène qui apparaît pour  $\varphi_{O_2} = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  : il apparaît un domaine pour lequel trois valeurs de flux de  $O_2$  partagent la même valeur de débit introduit, comprise entre 1,7 et 2,2 sccm.

### 3.2.2 Résultats de la modélisation

Le calcul des différentes variables en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$ , dont le débit d'introduction  $\phi_{O_2}$ , permet de représenter l'évolution du système en fonction du débit introduit. Cela permet de modéliser une série de dépôts élaborés avec des débits d'introduction d'oxygène croissants en supposant que la pression partielle d'oxygène ait atteint sa valeur d'équilibre stationnaire. Dès lors, nous représentons le débit introduit  $\phi_{O_2}$  comme un paramètre.

#### a Évolution de la pression partielle

La pression partielle d'un gaz est proportionnelle au flux de molécules de ce gaz. Elle se calcule dans le cas de  $O_2$  en fonction du flux  $\varphi_{O_2}$ , de la constante de Boltzmann  $k_B$ , de la température  $T$  et de la masse  $M_{O_2}$  d'une molécule  $O_2$  :

$$p_{O_2} = \varphi_{O_2} \sqrt{2\pi k_B T M_{O_2}}$$

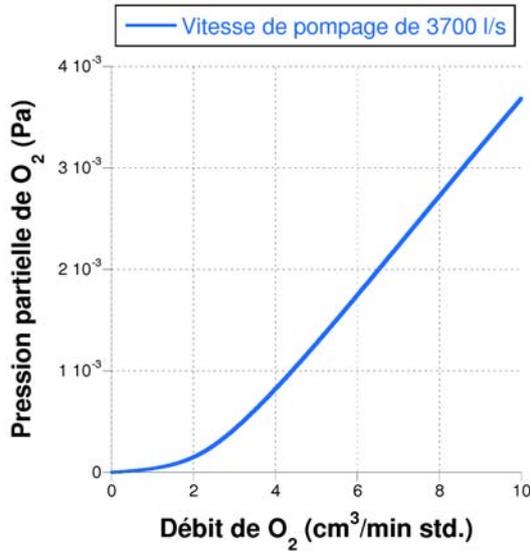


FIG. 3.5 – Pression partielle d’oxygène en fonction du débit  $\phi_{O_2}$ , avec  $v_P = 3700$  l/s (IBS).

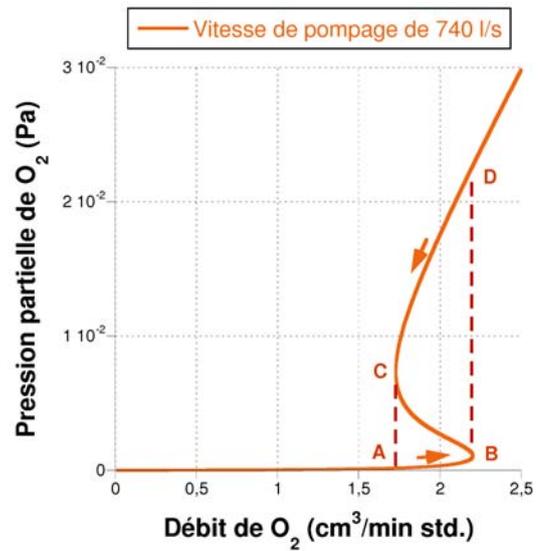


FIG. 3.6 – Pression partielle d’oxygène en fonction du débit  $\phi_{O_2}$ , avec  $v_P = 740$  l/s (pulvérisation cathodique); flèches : sens d’évolution de  $\phi_{O_2}$  lors d’un contrôle du procédé par le débit.

Son évolution en fonction du débit est représentée pour les deux valeurs de vitesses de pompage, celle équivalente à un dispositif de dépôt par IBS (cf. Fig. 3.5) et celle équivalente à un dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique (cf. Fig. 3.6).

De la même manière que pour l’évolution correspondante du débit en fonction du flux, il apparaît, dans le cas de l’extraction avec une faible vitesse de pompage ( $v_P = 740$  l/s), un domaine où une valeur de débit correspond à trois valeurs de pressions distinctes. Le système décrit, selon la valeur de la pression, trois types de variation de la pression en fonction du débit :

- Pour les pressions inférieures à celles du point B ( $p_{O_2} < 1,1 \cdot 10^{-3}$  Pa), l’augmentation de la pression avec le débit est essentiellement due à l’augmentation du volume incorporé dans le dépôt avec le flux  $\varphi_{O_2}$ ;
- Entre les pressions du point B et du point C ( $1,1 \cdot 10^{-3} < p_{O_2} < 7,3 \cdot 10^{-3}$  Pa), la pression diminue avec le débit : cette évolution découle de la diminution du volume d’oxygène incorporé dans le dépôt avec  $\varphi_{O_2}$  du fait de la saturation des sites d’adsorption;

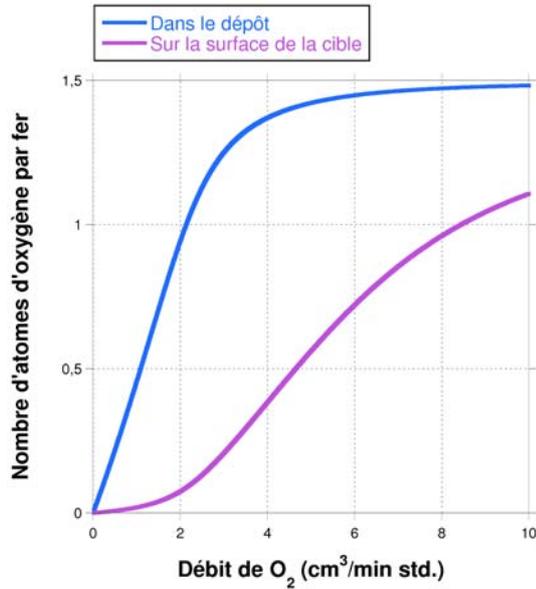


FIG. 3.7 – Nombre d'atomes d'oxygène par fer en fonction du débit  $\phi_{O_2}$  sur la surface de la cible et dans le dépôt, avec  $v_p = 3700$  l/s (IBS).

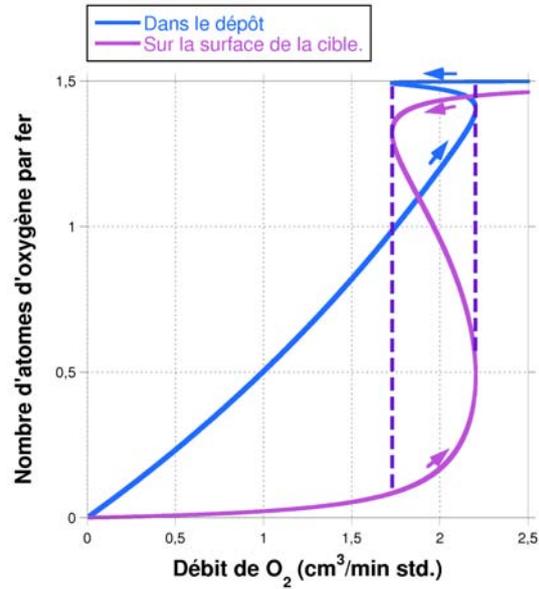


FIG. 3.8 – Nombre d'atomes d'oxygène par fer en fonction du débit  $\phi_{O_2}$  sur la surface de la cible et dans le dépôt, avec  $v_p = 740$  l/s (pulvérisation cathodique); *flèches : sens d'évolution de  $\phi_{O_2}$  lors d'un contrôle du procédé par le débit.*

- Pour les pressions supérieures au point C ( $p_{O_2} > 7,3 \cdot 10^{-3}$  Pa), la pression augmente avec le débit. Cette évolution tend à être linéaire : le débit introduit compense en grande partie le volume extrait par le dispositif de pompage du système.

Toutefois, avec un contrôle du débit d'introduction, il n'est pas possible d'observer expérimentalement le passage de l'état B à l'état C. Avec un débit croissant, le système passe directement de l'état B à l'état D, et, avec un débit décroissant, de l'état C à l'état A (cf. flèches et lignes discontinues sur Fig. 3.6).

Cet hystérésis prend la forme d'une transition entre une cible métallique, avec un taux de recouvrement par l'oxygène proche de 0, à une cible oxydée, avec un taux de recouvrement maximal (cf. Fig. 3.8), la valeur du débit de transition étant différente selon que celui-ci augmente ou diminue. On observe dans le même temps une transition entre deux valeurs de ratio O/Fe au sein du dépôt pour un même débit  $\phi_{O_2}$ .

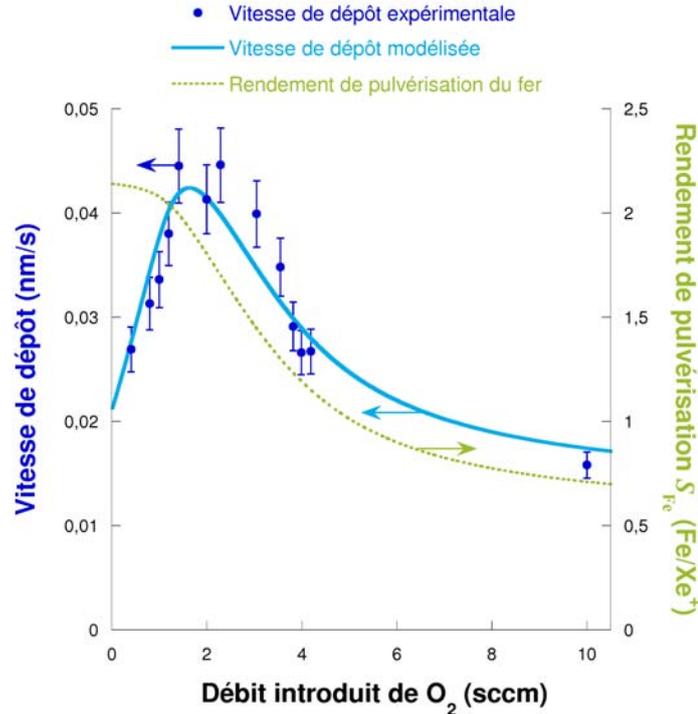


FIG. 3.9 – Comparaison entre les vitesses de dépôt déterminées expérimentalement et les vitesses prédites en fonction du débit d'oxygène introduit.

Expérimentalement, lors de l'élaboration de couches par pulvérisation cathodique, on constate l'existence d'un domaine de débit où la composition du dépôt et la vitesse présentent de grandes incertitudes, selon la pression partielle d'équilibre de l'enceinte. Néanmoins, comme le notent Kadlec et al. [66], l'augmentation de la vitesse de pompage permet de réduire ce phénomène, voire de l'inhiber totalement dans le cas d'un procédé IBS : selon notre modélisation, la pression partielle  $p_{O_2}$  (cf. Fig. 3.5 page 135) ainsi que le ratio O/Fe dans le dépôt (cf. Fig. 3.7 page précédente) ne présentent aucune hystérésis en fonction du débit  $\phi_{O_2}$ .

### b Évolution de la vitesse de dépôt $v_D$

La vitesse de dépôt est calculée en fonction du débit introduit  $\phi_{O_2}$  (cf. Fig. 3.9) et d'après les relations rapportées en annexes (cf. page 205). Les vitesses du modèle sont comparables aux vitesses expérimentales, ce qui tend à valider le modèle en ce qui concerne les niveaux de flux d'atomes parvenant au dépôt.

La vitesse de dépôt, qu'elle soit modélisée ou expérimentale, passe par un maximum pour un débit  $\phi_{O_2}$  proche de 2 sccm :

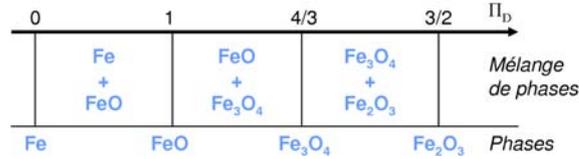


FIG. 3.10 – Diagramme de phases retenu selon la valeur de  $\Pi_D$ .

- Pour des débits inférieurs à 2 sccm, la vitesse augmente avec l'introduction d'oxygène en quantité croissante, à cause de l'incorporation de l'oxygène dans le dépôt.
- Pour des débits supérieurs à 2 sccm, la vitesse diminue avec l'introduction d'oxygène en quantité croissante, à cause de la diminution du rendement de pulvérisation de la cible provoquée par l'augmentation du taux de recouvrement  $\theta_T$ .

### c Évolution de la composition du dépôt

Le ratio oxygène sur fer  $\Pi_D$  est calculé à partir du taux de recouvrement  $\theta_D$  et de l'épaisseur instantanée déposée  $w_i$ . Il permet d'évaluer la composition des dépôts, si on estime que le dépôt ne peut être constitué que de Fe, de FeO, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  selon le diagramme de phases retenu pour cette étude (cf. Fig. 3.10).

Il en résulte en fonction du débit introduit d'oxygène une succession de domaines biphasés. Connaissant les ratios O/Fe des différentes phases, nous calculons la teneur  $X_{\text{phase } i}$  en phase  $i$  dans un mélange de phases  $i$  et  $j$  en fonction du ratio O/Fe  $\Pi_D$  du dépôt.

$$X_{\text{phase } i} = \frac{\Pi_D - \Pi_{\text{phase } j}}{\Pi_{\text{phase } i} - \Pi_{\text{phase } j}}$$

Cette estimation est en accord avec les analyses structurales et les identifications de phases menées par ailleurs, ce qui va dans le sens de la validité du modèle (cf. Fig. 3.11 page suivante).

Cependant, les teneurs en phases ferrimagnétiques précédemment estimées à partir de mesures magnétiques des échantillons *f*) et *h*) divergent des teneurs en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  issues du modèles (cf. Fig. 3.12 page 140). Ces deux estimations de la teneur en magnétite reposent chacune sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Ainsi, pour l'estimation des proportions par mesures magnétiques, et conformément aux conclusions des analyses par spectroscopie Raman, nous avons estimé que la magnétite

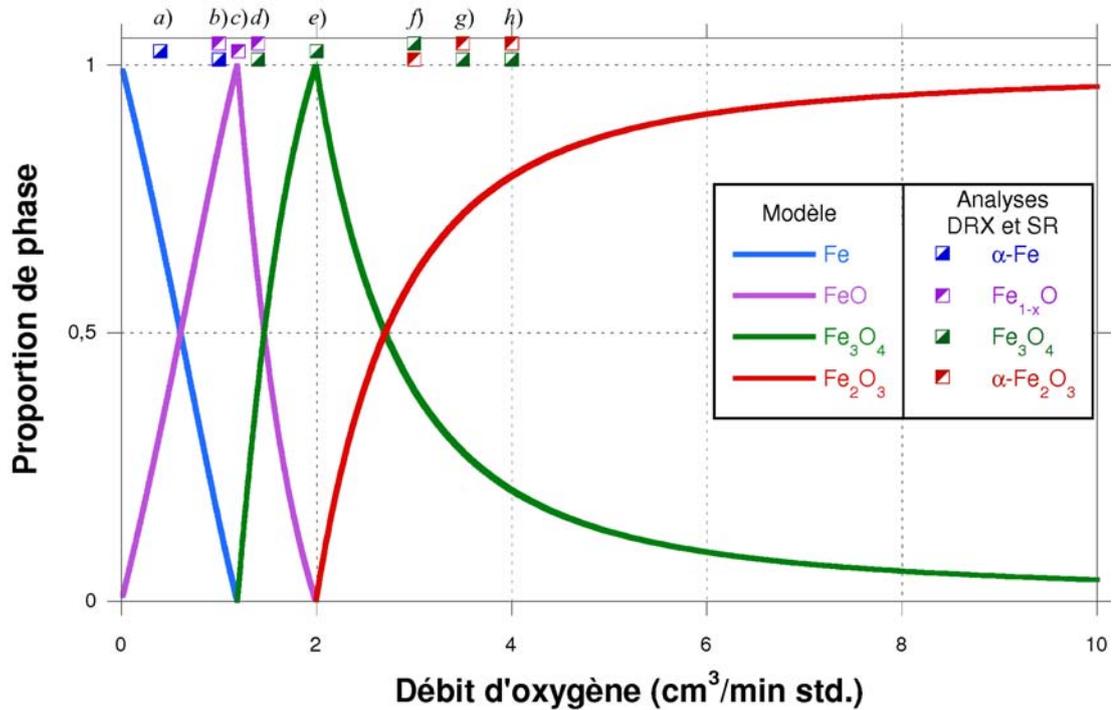


FIG. 3.11 – Calcul de la composition en phases Fe, FeO,  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$  d'après le ratio  $\Pi_D$  issu du modèle en fonction du débit  $\phi_{O_2}$ ; comparaison avec les résultats de l'identification des dépôts a) à h) par diffraction des rayons X (DRX) ou spectroscopie Raman (SR).

$Fe_3O_4$  est l'unique phase présentant une aimantation, et que sa teneur est de 100% dans le cas du dépôt e) (cf. Tab. 2.9 page 120); l'aimantation de ce dépôt est la référence pour le calcul de composition des autres dépôts.

L'incertitude sur la détermination des proportions est donc relativement importante. D'une part, les aimantations à saturation sont obtenues à la suite d'extrapolations à cause de la limite à 10 kOe du champ applicable, et à la suite d'une détermination du volume de l'échantillon à 10% près. D'autre part, nous négligeons la présence d'autres phases ferrimagnétiques telles  $Fe_{3-z}O_4$  et  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  ainsi que les volumes intergranulaires vides ou amorphes.

Toutefois, ces derniers points sont validés par l'identification des phases par spectroscopies Raman (cf. page 113) et par les caractérisations des microstructures par MET (cf. page 123).

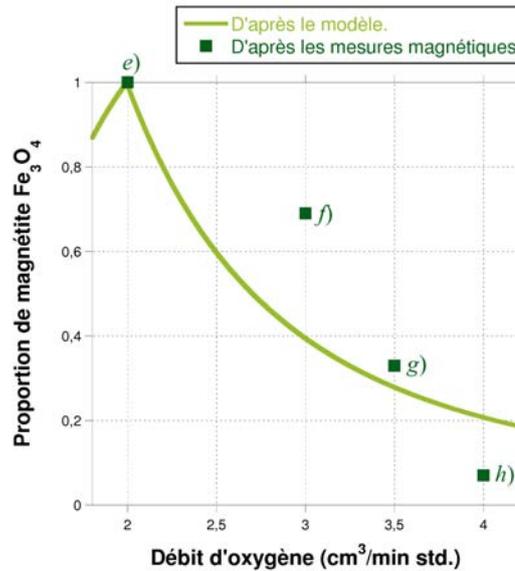


FIG. 3.12 – Comparaison entre la proportion de magnétite calculée d'après les résultats du modèle et la proportion de phase ferrimagnétique estimée par mesures magnétique.

Pour l'estimation des proportions à partir du ratio O/Fe, nous avons supposé que les dépôts n'étaient constitués que de deux phases, mais ce point a également été vérifié par les analyses de spectroscopie Raman et de diffraction des rayons X. Néanmoins, il subsiste une incertitude sur le ratio O/Fe exact de chacune des phases identifiées, notamment pour la wustite et dans une moindre mesure pour la magnétite.

Cependant, la principale incertitude concerne le mécanisme d'adsorption de l'oxygène utilisé et qui permet d'appliquer le modèle de dépôt aux oxydes de fer. En effet, nous négligeons les éventuels réarrangements atomiques pendant l'adsorption qui pourraient influencer sur l'évolution du coefficient de collage, comme cela est rapporté par Arbab et Hudson [62]. Nous négligeons également le rôle que peut jouer l'évolution de la structure cristallographique avec l'adsorption d'oxygène sur l'évolution du rendement de pulvérisation de la cible.

Malgré un mécanisme d'adsorption de l'oxygène simplifié, le modèle parvient à prévoir les différents domaines de phases à partir du calcul des flux de matière. Aucune donnée thermodynamique autre que le coefficient de collage de l'oxygène sur le fer n'est prise en considération. En ce qui concerne l'obtention des phases intermédiaires que sont la wustite et la magnétite, le système se comporte comme s'il suffisait que les flux de fer et d'oxygène correspondent au ratio O/Fe d'une phase donnée pour que celle-ci se condense.

Ainsi, les conditions thermodynamiques au niveau du dépôt sont telles qu'elles permettent la précipitation de wustite lorsque les quantités atomiques d'oxygène et de fer apportées au dépôt sont proches, ce qui n'est pas le cas dans des conditions normales de température et de pression d'oxygène. Il est probable que les fortes énergies cinétiques des adatoms (15 eV) suffisent à activer la formation de cette phase.

### 3.2.3 Conclusion

La modélisation du procédé de dépôt par IBS ne fait pas apparaître de brusques variations de compositions ou de vitesses comme cela a pu être constaté pour des procédés de dépôt par pulvérisation cathodique, et qui traduiraient l'existence d'une hystérésis dans la variation de la pression partielle en fonction du débit de O<sub>2</sub>. La raison en est la plus forte vitesse de pompage nécessaire au maintien sous vide du bâti IBS.

La comparaison des vitesses de dépôt expérimentales et calculées démontre la validité du modèle en ce qui concerne le calcul de la vitesse. De plus, la prédiction des domaines d'obtention des différentes phases d'oxydes de fer est conforme aux analyses par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. En revanche, les teneurs en magnétite d'après le modèle divergent de celles estimées à partir des mesures magnétiques. Ce dernier point est toutefois à nuancer compte tenu des fortes incertitudes qui affectent tant l'estimation que la prédiction de la teneur.

La principale limite du modèle semble être le mécanisme simplifié de l'adsorption de l'oxygène, qui néglige par exemple les possibles réarrangements atomiques avec l'augmentation du taux d'oxygène adsorbé. Cependant, leur prise en compte nécessiterait d'importantes études sur la cinétique de l'adsorption de l'oxygène durant la pulvérisation.

Malgré ces approximations, ce modèle de dépôt permet de prédire assez justement l'ordre de grandeur de la vitesse ainsi que la nature des phases du dépôt en fonction des principales conditions d'élaboration : le débit  $\phi_{O_2}$ , l'énergie des ions incidents  $E_c(\text{Xe}^+)$  et l'intensité du flux d'ions  $I(\text{Xe}^+)$ .

Débit $\phi_{O_2}$ (sccm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Ratio O/Fe $\Pi_D$	Composition
0	0,021	0,01	~100% Fe
1,2	0,040	1,00	~100% FeO
2	0,041	1,33	~100% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5	0,025	1,48	88% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

TAB. 3.2 – Conditions de débit modélisées pour l'étude de l'homogénéité, et valeurs correspondantes de la vitesse de dépôt, du ratio O/Fe et de la composition, calculées au centre des substrats.

### 3.3 Étude de l'homogénéité par modélisation

La pulvérisation de la cible par un faisceau d'ions induit une distribution anisotrope du flux de matière émise vers les substrats, dont le dispositif de double rotation du porte-substrat corrige en partie les effets. Il est ainsi attendu une hétérogénéité de l'épaisseur ou de la composition du dépôt sur la surface des substrats.

Le modèle de dépôt appliqué à l'IBS réactif prend en compte la répartition spatiale de la pulvérisation ainsi que les équations de mouvement des substrats. Sur un substrat en forme de disque de 200 mm de diamètre, la vitesse du dépôt et sa teneur en oxygène sont calculées en fonction de la distance entre le point M considéré et le centre du substrat pour différents débits d'oxygène introduits.

#### 3.3.1 Hétérogénéité de la composition du dépôt

Le ratio  $\Pi_D$  du nombre d'atomes d'oxygène par nombre d'atomes de fer est calculé en fonction de la distance au centre du substrat pour différents débits d'oxygène introduits (cf. Fig. 3.13 page suivante). Afin de comparer l'homogénéité de la composition des couches, le ratio est normalisé par sa valeur au centre du substrat ( $R_M = 0$ ).

Avec un débit de O<sub>2</sub> de 0 sccm, le ratio  $\Pi_D$  augmente de près de 9% pour un rayon de 100 mm par rapport au centre; cette grande variation est toutefois à relativiser dans la mesure où ces conditions correspondent au dépôt de fer avec un ratio  $\Pi_D$  très faible, presque nul.

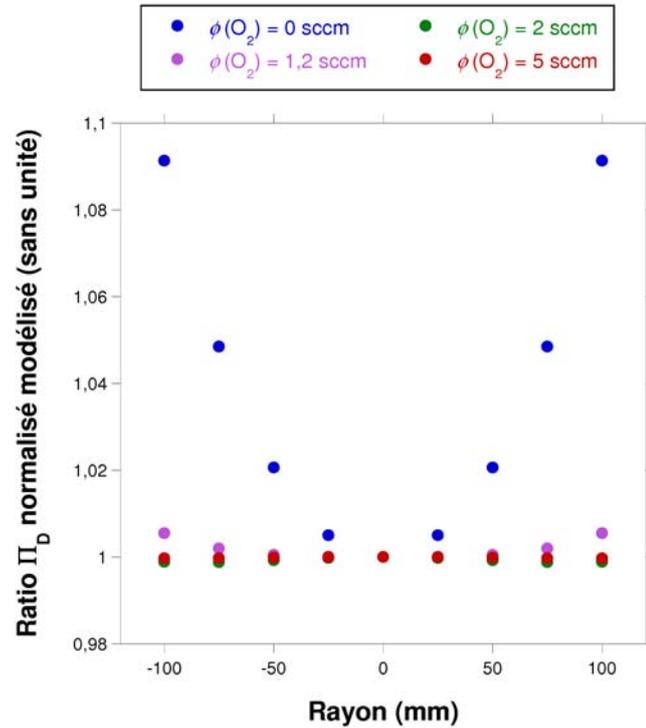


FIG. 3.13 – Ratio  $\Pi_D$  du nombre d'atomes d'oxygène par atome de fer normalisé par sa valeur au centre du substrat en fonction de la distance au centre, et modélisé pour quatre valeurs de débits d'oxygène : 0, 1,2, 2 et 5 sccm.

Pour un débit de 1,2 sccm, le ratio  $\Pi_D$  augmente de moins de 1%; ce débit correspond à un dépôt de wustite, avec  $\Pi_D$  légèrement supérieur à 1. L'augmentation de la proportion d'oxygène implique la formation de magnétite, ce qui signifie que des propriétés de la couche ne vont pas être uniformes. Il est ainsi attendu une diminution de sa résistivité électrique avec le rayon, la magnétite étant plus conductrice.

Ces évolutions du ratio  $\Pi_D$  avec le rayon  $R_M$  ont pour origine l'importante variation de  $\Pi_D$  avec le flux  $\varphi_{O_2}$  pour  $\phi_{O_2} < 2$  sccm (cf. Fig. 3.7 page 136) : une petite différence de niveau de flux entraîne une grande variation de la stœchiométrie du dépôt.

Pour des débits  $\phi_{O_2}$  de 2 et de 5 sccm, qui correspondent respectivement aux dépôts de magnétite et d'hématite, le ratio  $\Pi_D$  est pratiquement constant sur l'ensemble de la surface du substrat, de sorte que nous pouvons estimer la composition modélisée constante sur l'ensemble du dépôt. Le procédé IBS réactif semble donc apte à fournir des dépôts de mélanges magnétite – hématite de grandes dimensions avec une grande homogénéité de composition.

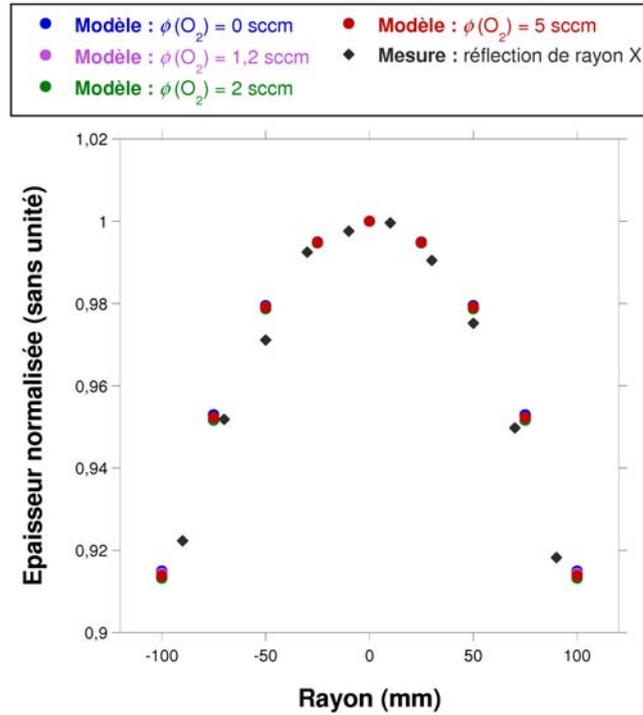


FIG. 3.14 – Épaisseurs modélisées pour quatre valeurs de débits d'oxygène, 0, 1,2, 2 et 5 sccm, et épaisseurs mesurées par réflexion des rayons X en fonction de la distance au centre du substrat. Les épaisseurs sont normalisées par leurs valeurs au centre du substrat; les conditions d'élaboration de la couche mesurées par réflexion de rayons X sont :  $E_c(Xe^+) = 700$  eV,  $I(Xe^+) = 90$  mA et  $\phi_{O_2} = 4,6$  sccm.

Toutefois, nous avons précédemment vu que les compositions déterminées par le modèle présentaient d'importants écarts avec les compositions estimées à partir de caractérisations magnétiques. Les hypothèses émises pour l'élaboration du modèle limitent le calcul de la quantité d'oxygène incorporée dans le dépôt.

### 3.3.2 Hétérogénéité de l'épaisseur de dépôt

Quel que soit le débit d'oxygène introduit, l'épaisseur du dépôt modélisée diminue d'approximativement 9% entre le centre du substrat et le bord à  $R_M = 100$  mm. Le gradient d'épaisseur ainsi calculé correspond au gradient d'épaisseur mesuré par ailleurs par réflexion de rayons X (cf. Fig. 3.14).

L'homogénéité de l'épaisseur sur le substrat dépend des caractéristiques de la machine de dépôt comme les dimensions et les vitesses angulaires du porte-substrat planétaire, et

de la distribution angulaire de la matière pulvérisée, mais dépend très peu de la quantité d'oxygène introduite et donc de la stœchiométrie de l'oxyde de fer déposé.

Avec l'Oxford DIBS 500, la vitesse de dépôt diminue de seulement 2% sur des substrats de 100 mm de diamètre ( $R_M = 50$  mm), et de 9% pour des substrats de 200 mm de diamètre ( $R_M = 100$  mm). L'écart admissible pour les performances de composants définit donc la dimension du substrat utilisable. Dans notre cas, l'Oxford DIBS 500 est plutôt conçu pour des substrats de diamètre n'excédant pas 100 mm.

### 3.3.3 Conclusion de l'étude de l'homogénéité

Selon les résultats de la modélisation, les écarts du ratio oxygène sur fer et de l'épaisseur entre le centre et le bord ne dépassent pas 2% de la valeur au centre pour un substrat de 100 mm de diamètre. Le gradient d'épaisseur étant surtout la conséquence de la géométrie de la pulvérisation, il dépend peu de la quantité d'oxygène introduite et de la composition du dépôt. En revanche, le gradient de composition est marqué pour les plus faibles débits, à cause de l'importante variation de la quantité d'oxygène adsorbée avec le flux  $\varphi_{O_2}$  pour  $\phi_{O_2} > 2$  sccm.

Ainsi, selon les résultats du modèle, il serait attendu globalement une augmentation de la résistance électrique sur les bords des couches à cause de la diminution de l'épaisseur. Cependant, cette tendance pourrait ne pas s'appliquer aux mélanges wustite – magnétite à faible teneur en magnétite, à cause de l'augmentation attendue de la teneur en magnétite sur les bords du substrat et de la plus grande conductivité de cette dernière phase.

Toutefois, du fait des hypothèses simplificatrices émises, le modèle de dépôt ne permet pas une véritable prédiction de la résistance : si l'estimation de l'épaisseur est validée par des mesures expérimentales, ce n'est pas le cas de l'estimation des compositions, en particulier celle en phase semiconductrice  $Fe_3O_4$  dont dépend la résistivité de la couche. La variation de la résistivité sur la surface du substrat fait néanmoins l'objet d'une étude qui permettra de discuter des prédictions du modèle dans la partie suivante.

### 3.4 Conclusion

L'application du modèle de Berg à un procédé de type IBS réactif permet de prévoir l'ordre de grandeur de la vitesse de dépôt, et donc son épaisseur, ainsi que la nature des phases déposées. Néanmoins, les trop grandes approximations introduites pour simplifier les calculs ne permettent pas d'évaluer de manière satisfaisante la composition du dépôt.

Cette simplification permet cependant d'appliquer le modèle à un grand nombre de systèmes : il est ainsi possible d'introduire plusieurs cibles ou plusieurs gaz réactifs. Il est également possible comme nous l'avons fait dans cette étude d'appliquer ce modèle à un autre procédé de pulvérisation que la pulvérisation cathodique pour laquelle il est originellement développé.

Ainsi, l'étude de l'influence de la vitesse de pompage met en avant l'intérêt des procédés de dépôt réactifs par IBS par rapport à ceux par pulvérisation cathodique pour le contrôle par le débit d'introduction de gaz réactif : la plus grande vitesse de pompage empêche l'apparition d'une hystérésis de pression partielle en IBS.

L'étude de l'homogénéité de l'épaisseur démontre la pertinence de la loi de distribution proposée par Tsuge et al. [57]. Elle permet de modéliser le gradient d'épaisseur avec un bon accord avec les mesures expérimentales. Dans le cas de l'Oxford DIBS 500, ce gradient reste toutefois faible sur les substrats de 100 mm de diamètre couramment utilisés dans cette étude.

# Synthèse

Le bombardement de la cible par le faisceau d'ions xénon incidents entraîne l'émission vers le dépôt d'éléments Fe et O avec des énergies cinétiques de 10 à 20 eV, selon leurs masses, l'énergie des ions incidents et l'angle d'incidence des ions  $\text{Xe}^+$ . La probabilité d'émission selon la direction considérée peut être estimée grâce à une loi de distribution ellipsoïdale proposée par Tsuge et al. [57]. Les valeurs des rendements de pulvérisation ainsi estimées expérimentalement montrent un bon accord avec celles modélisées par le logiciel SRIM [79].

L'anisotropie de la distribution de la matière déposée conduit à la formation d'un gradient d'épaisseur de matière déposée, que vient en partie corriger un dispositif de rotation des substrats. Toutefois, le calcul par la loi de distribution et les mesures d'épaisseurs expérimentales démontrent que l'uniformité peut être jugée convenable pour des substrats de 100 mm de diamètre dans le bâti Oxford DIBS 500 utilisé dans cette étude.

L'énergie cinétique des particules pulvérisées est transférée sous forme de chaleur à la surface du dépôt et permet d'activer la formation de phases métastables à température ambiante, telle la wustite. Cette énergie thermique est cependant très rapidement dissipée à travers le substrat vers les parois du bâti de pulvérisation. Le dépôt subit ainsi l'équivalent d'une trempe lors de sa croissance, ce qui permet de conserver la wustite à température ambiante et également de limiter la croissance des cristaux dans le plan du dépôt. La microstructure est ainsi constituée de colonnes de cristaux de 10 à 20 nm de diamètre.

Un modèle analytique habituellement appliqué à des procédés de dépôt par pulvérisation cathodique a pu être appliqué à l'élaboration d'oxyde de fer par IBS réactif : il permet une prédiction de la vitesse de dépôt et de la nature des phases déposées. L'apport d'oxygène permet d'obtenir, par ordre de débit introduit  $\phi_{\text{O}_2}$  croissant, les phases  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pour différentes énergies de pulvérisation (cf. Fig. 2.4 page 117). Le procédé de dépôt IBS réactif autorise un contrôle par le débit  $\phi_{\text{O}_2}$  plutôt que par la pression partielle  $p_{\text{O}_2}$  : en effet, il n'apparaît pas d'hystérésis sur les courbes  $p_{\text{O}_2} = f(\phi_{\text{O}_2})$ , ou sur l'évolution de la vitesse de dépôt ou de la composition en fonction du débit, comme cela peut être le cas pour des procédés de dépôt par pulvérisation cathodique. La raison en est une vitesse d'extraction du dispositif de maintien sous vide de l'enceinte de dépôt suffisamment élevée pour qu'il n'apparaisse pas de domaine où la pression partielle diminue avec le débit.

Le procédé IBS réactif étudié ici est simple à mettre en œuvre pour l'élaboration de couches de thermistors pour les bolomètres : d'une part, les cibles utilisées, en fer pur, sont facilement approvisionnables, et d'autre part, il permet un contrôle aisé de la nature des phases synthétisées par le pilotage du débit d'oxygène introduit. L'obtention de mélanges de magnétite semiconductrice et d'hématite isolante permet une optimisation fine des propriétés du thermistor par le choix de la teneur en magnétite : celle-ci est fonction du débit d'oxygène et évaluable par des mesures magnétiques. Toutefois, l'important niveau de contrainte de compression des couches élaborées peut se révéler être un frein à l'élaboration de planches bolométriques suspendues.

## Quatrième partie

### Étude des propriétés électriques



# Introduction

La précédente partie a permis d'identifier la nature des dépôts en fonction des conditions d'élaboration. L'objet de cette partie est l'évaluation de leurs performances en tant que thermistors. Parmi ces caractéristiques, les mesures de la résistance carrée permettent :

- D'évaluer la résistivité des couches en fonction de la nature de leurs phases;
- De caractériser l'uniformité des couches grâce à des cartographies de résistance;
- De calculer le TCR, grâce à des mesures sous plusieurs températures.

Il est attendu que la proportion de phase isolante  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  influence grandement sur les performances des couches : le TCR devrait ainsi croître en valeur absolue avec la résistivité; cependant, le niveau de bruit basses fréquences devrait également augmenter avec la part de phase isolante.

Un premier chapitre est dédié aux mesures de résistances carrées des couches précédemment analysées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Nous en déduisons le TCR et la résistivité, ainsi que l'homogénéité en résistance des couches.

Dans un second chapitre, deux couches d'oxydes sont intégrées dans des dispositifs de tests électriques tels que ceux décrits dans la partie II (cf. page 88). La connaissance précise de leurs volumes permet d'en évaluer précisément la résistivité et le TCR. En outre, il permet la caractérisation du paramètre  $K_F$  de bruit, et donc d'évaluer le facteur de mérite simplifié « FMS » du thermistor.

La réalisation de ces dispositifs de test est également l'occasion de valider l'intégration des couches sous la forme de volumes micrométriques, avec des dimensions proches de celles d'une planche bolométrique. Ces dispositifs sont toutefois plus simples : il n'est pas réalisé de microponts qui permettrait d'évaluer la capacité calorifique et la résistance thermique du bolomètre.



# Chapitre 1

## Caractérisations électriques des couches

### 1.1 Introduction

Les différents dépôts dont les caractérisations microstructurales sont rapportées dans la partie III font l'objet dans ce chapitre de mesures de résistances carrées. Ces mesures se font par la méthode des « quatre pointes » à température ambiante ou dans des enceintes de mesures thermostatées pour les mesures de résistances en fonction de la température (cf. page 87).

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution de la résistivité avec l'introduction de l'oxygène pendant le dépôt. Ces mesures permettent de relier la résistivité des couches à leur composition respective. Dans un deuxième temps, nous analysons l'évolution de la résistance carrée à la surface des couches afin d'évaluer leurs uniformités. Cette étude répond aux conclusions formulées à la suite de la modélisation du procédé de dépôt en fonction de la position du point considéré sur le substrat (cf. page 142). Enfin, des mesures de résistance à 28 et 32°C nous permettent d'évaluer la dépendance de  $\rho$  à la température par le TCR à 30°C, en fonction de la composition des couches.

### 1.2 Résistivité des couches

#### 1.2.1 Influence de la composition

Les résistivités des dépôts  $a$ ) à  $h$ ) et  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ) (cf. Fig. 1.1 page suivante) sont déterminées à partir de la mesure des résistances carrées par la méthode « quatre pointes » (cf. page 87).

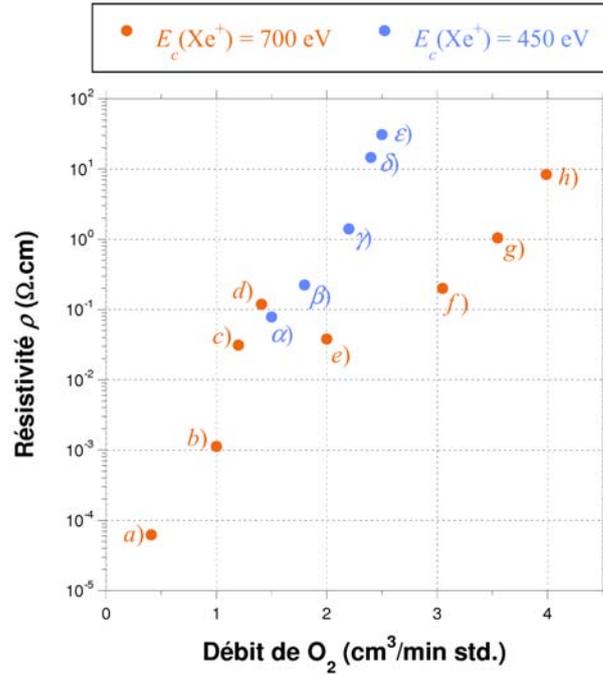


FIG. 1.1 – Résistivité  $\rho$  des dépôts a) à h) préparés avec une énergie de pulvérisation  $E_c(\text{Xe}^+) = 700 \text{ eV}$  et des dépôts  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ) préparés avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 450 \text{ eV}$  en fonction du débit introduit  $\phi_{\text{O}_2}$ .

Pour les dépôts a) à h) élaborés avec une énergie de pulvérisation  $E_c(\text{Xe}^+) = 700 \text{ eV}$ , l'évolution de la résistivité en fonction du débit d'oxygène  $\phi_{\text{O}_2}$  est liée à la nature des phases déposées, identifiée par diffraction des rayons X (cf. Fig. 2.1 page 111) et par spectroscopie Raman (cf. Fig. 2.2 page 114) :

- $\rho$  augmente quand le débit passe de 0,4 à 1,4 sccm (dépôts a) à d). Ces conditions d'élaboration correspondent aux mélanges de fer  $\alpha\text{-Fe}$  et de wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  avec la teneur en wustite qui augmente avec le débit. La diminution de la proportion de phase conductrice  $\alpha\text{-Fe}$  dans le dépôt en accroît la résistivité.
- Vers  $\phi_{\text{O}_2} = 1,4 \text{ sccm}$  (d),  $\rho$  atteint un maximum relatif ( $\rho \approx 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ), à cause de la présence de wustite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Des débits supérieurs permettent d'augmenter la proportion  $x$  en cations  $\text{Fe}^{3+}$ , puis de former la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , semiconducteur de conductivité supérieure à  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , ce qui diminue la résistivité du dépôt.
- Vers  $\phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ sccm}$  (e),  $\rho$  atteint un minimum relatif ( $\rho \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ); ces conditions permettent la formation d'un dépôt de magnétite pure. L'augmentation de  $\phi_{\text{O}_2}$  conduit à la synthèse de la phase isolante hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ce qui augmente la résistivité du dépôt e) au dépôt h) de deux décades.

De la même manière, pour la série de dépôts  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ) élaborés avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 450$  eV, la teneur en hématite dans le mélange magnétite – hématite augmente avec le débit (cf. Fig. 2.3 page 115); la diminution de la part de phase semiconductrice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entraîne également une augmentation de la résistivité de deux décades.

### 1.2.2 Loi d'échelle

Dans le cas des mélanges magnétite – hématite, nous avons vu que la taille et la forme des grains ne dépendaient pas de la teneur en magnétite. Nous pouvons donc supposer que les dépôts  $e$ ) à  $h$ ) et  $\alpha$ ) à  $\varepsilon$ ) se présentent comme des mélanges de grains semiconducteurs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de grains isolants  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de mêmes formes et de mêmes tailles (10 à 20 nm de diamètre).

L'augmentation de la part de grains isolants dans les dépôts explique l'augmentation de la résistivité. Dans ce type de matériaux granulaires mêlant liens conducteurs et liens isolants, la conductivité  $\sigma$  est connue pour présenter une variation modélisable par des lois d'échelle [22, 24] :

$$\sigma = C \times (x - x_c)^t$$

Avec  $x$  la part de liens conducteurs,  $x_c$  la valeur critique pour laquelle la variation se produit,  $t$  l'exposant critique et  $C$  une constante.

Dans le cas des dépôts de magnétite – hématite, la part de liens conducteurs, c'est-à-dire la part de grains  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a pu être évaluée par des mesures d'aimantation d'une part, et par les résultats du modèle de dépôt d'autre part, dans la partie III (cf. Fig. 3.12 page 140). Malheureusement, le nombre de mesures d'aimantation est trop faible pour permettre une détermination précise de  $x_c$  et de  $t$ . De plus, ces deux méthodes pour la détermination de la part de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont trop incertaines pour qu'une telle étude soit pertinente.

Nous choisissons donc un autre paramètre pour modéliser l'évolution de la conductivité  $\sigma$  : le débit d'oxygène introduit  $\phi_{\text{O}_2}$  dont dépend la part de magnétite. Il faut toutefois noter que l'exposant  $t'$  relevé de  $\sigma = f(\phi_{\text{O}_2})$  se rapporte, en plus des mécanismes de conduction, aux mécanismes d'incorporation de l'oxygène dans le dépôt.

$$\sigma = C' \times |(\phi_{\text{O}_2})_c - \phi_{\text{O}_2}|^{t'}$$

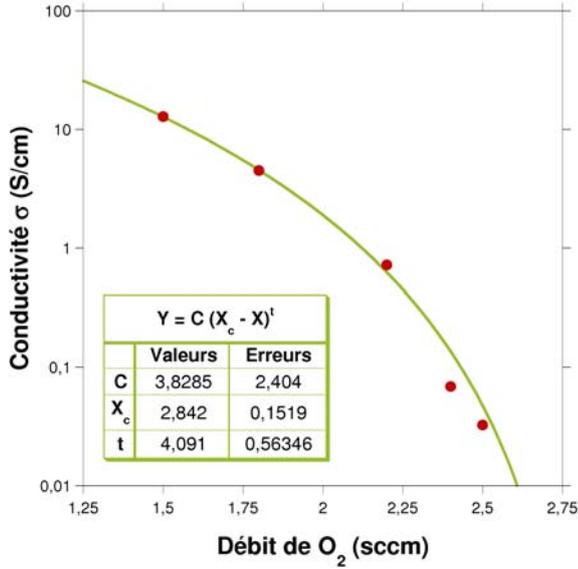


FIG. 1.2 – Détermination des paramètres de loi d'échelle de la variation  $\sigma = f(\phi_{O_2})$ , avec  $E_c(Xe^+) = 450$  eV.

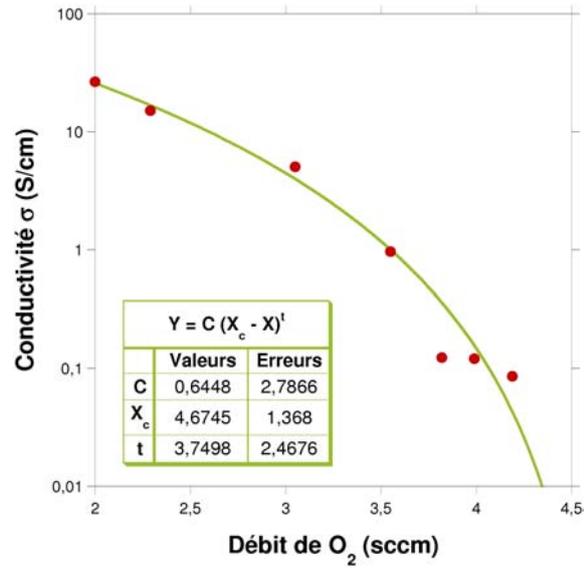


FIG. 1.3 – Détermination des paramètres de loi d'échelle de la variation  $\sigma = f(\phi_{O_2})$ , avec  $E_c(Xe^+) = 700$  eV.

Il est ainsi possible d'évaluer  $C'$ ,  $(\phi_{O_2})_c$  et  $t'$  pour différentes conditions de pulvérisation de la cible, avec  $E_c(Xe^+) = 450$  eV (cf. Fig. 1.2) et 700 eV (cf. Fig. 1.3). Les valeurs respectives de la constante  $C'$  et du seuil de percolation  $(\phi_{O_2})_c$  dépendent des conditions de dépôt; ceci était attendu puisque, comme nous l'avons vu, la résistivité elle-même dépend des conditions de pulvérisation de la cible.

Il est en revanche notable que les valeurs de l'exposant  $t'$  sont identiques aux incertitudes de détermination près ( $t' \approx 3,9$ ). Ceci semble traduire une universalité à la fois de l'évolution avec le débit de la conductivité et de celle de l'incorporation de l'oxygène dans le domaine de conditions d'élaboration étudié. Cependant, pour les deux conditions de pulvérisation étudiées, il apparaît pour les plus faibles conductivités des divergences avec les lois d'échelles déterminées. Celles-ci peuvent résulter d'une évolution des mécanismes que simulent les lois d'échelles, comme le rappellent Laguës et Lesne [20].

Afin de caractériser ce changement de comportement, nous traçons l'évolution de la conductivité en échelles logarithmiques (cf. Fig. 1.4 à 1.5 pages 157–157). Sur ces diagrammes, les points des mesures peuvent se superposer à des droites d'équation :

$$\ln \sigma = A + B \ln |(\phi_{O_2})_c - \phi_{O_2}|$$

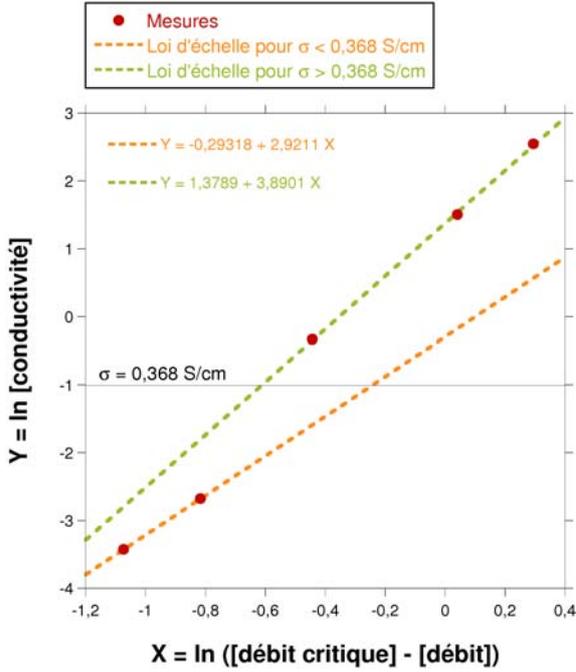


FIG. 1.4 – Évolution de la conductivité sous la forme  $\ln \sigma = f(\ln |(\phi_{\text{O}_2})_c - \phi_{\text{O}_2}|)$ , avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 450$  eV.

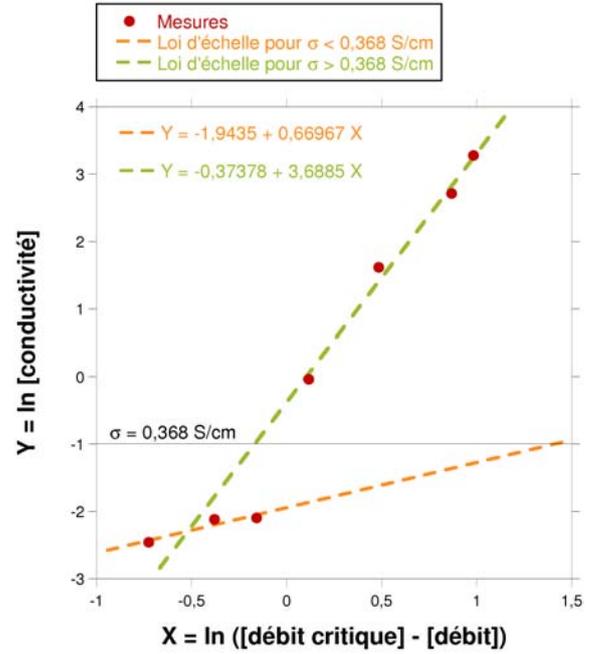


FIG. 1.5 – Évolution de la conductivité sous la forme  $\ln \sigma = f(\ln |(\phi_{\text{O}_2})_c - \phi_{\text{O}_2}|)$ , avec  $E_c(\text{Xe}^+) = 700$  eV.

Où  $A$  s'identifie à  $\ln C'$  et  $B$  à l'exposant  $t'$ . Les seuils de percolation  $(\phi_{\text{O}_2})_c$  choisis pour ces représentations sont ceux précédemment déterminés dans les mêmes conditions de pulvérisation (cf. Tab. 1.1 page suivante).

Dans les deux conditions de pulvérisation, il apparaît une rupture de pente entre les points « hautes conductivités » ( $\ln \sigma > -1 \Leftrightarrow \sigma > 0,368$  S/cm) et les points « basses conductivités » ( $\ln \sigma < -1 \Leftrightarrow \sigma < 0,368$  S/cm) (cf. Tab. 1.1 page suivante).

Pour les plus fortes conductivités, les valeurs de  $t'$  sont proches entre elles et de celles précédemment déterminées pour l'ensemble des mesures, donc la loi déterminée traduit un comportement reproductible dans les deux conditions de pulvérisation. Autrement dit, la formation des oxydes de fer et l'organisation des amas de liens conducteurs évoluent de la même manière avec le débit pour une énergie de pulvérisation de 450 eV et pour 700 eV.

L'exposant  $t' \approx 3,8$  est bien plus élevé que la valeur théorique de l'exposant  $t$  pour la conduction dans un réseau à 3 dimensions ( $t = 1,99$  d'après Laguës et Lesne [20]). Toute-

$E_c(\text{Xe}^+)$ (eV)	$\sigma \in ]0, +\infty]$			$\ln \sigma < -1$		$\ln \sigma > -1$	
	$(\phi_{\text{O}_2})_c$ (sccm)	$C'$ (S/cm/sccm)	$t'$	$C'$ (S/cm/sccm)	$t'$	$C'$ (S/cm/sccm)	$t'$
450	2,8	3,8	4,1	0,75	2,9	4,0	3,9
	<i>cf. Fig. 1.2</i>			<i>cf. Fig. 1.4</i>		<i>cf. Fig. 1.4</i>	
700	4,7	0,64	3,7	0,14	0,67	0,69	3,7
	<i>cf. Fig. 1.3</i>			<i>cf. Fig. 1.5</i>		<i>cf. Fig. 1.5</i>	

TAB. 1.1 – Paramètres des lois d'échelle appliquées aux variations de la conductivité pour  $E_c(\text{Xe}^+) = 450$  et  $700$  eV.

fois, des exposants  $t = 3$  sont prédits dans le cas de dimensions  $\geq 6$ , selon l'approximation de Bethe [84]. Il est en effet possible qu'une organisation particulière des phases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou des hétérogénéités à l'intérieur des cristallites complexifient le cheminement du courant en augmentant sa dimension fractale.

Néanmoins, il se peut aussi que la valeur élevée de l'exposant  $t'$  provienne de la loi, méconnue, de l'évolution de la teneur en phase semiconductrice en fonction du débit  $\phi_{\text{O}_2}$ .

Pour les plus faibles conductivités, les valeurs de l'exposant  $t'$  diffèrent fortement entre eux; les paramètres proposés ne se rapportent donc pas à un comportement reproductible. En outre, le nombre restreint de mesures disponibles introduit une importante incertitude quant à la validité des lois proposées. Toutefois, ces différences peuvent aussi s'interpréter comme un effet de l'incorporation de l'oxygène, qui dépend de l'énergie de pulvérisation  $E_c(\text{Xe}^+)$ .

## 1.3 Cartographie de résistance

### 1.3.1 Évolution de la résistance avec le rayon

Des cartographies de résistances carrées  $R_{\square}$  sont réalisées sur différents dépôts afin d'évaluer la dispersion de la résistance du matériau.

Dans le domaine des mélanges magnétite – hématite, les cartographies possèdent un point de symétrie au centre du substrat qui correspond au minimum de  $R_{\square}$  (cf. Fig.

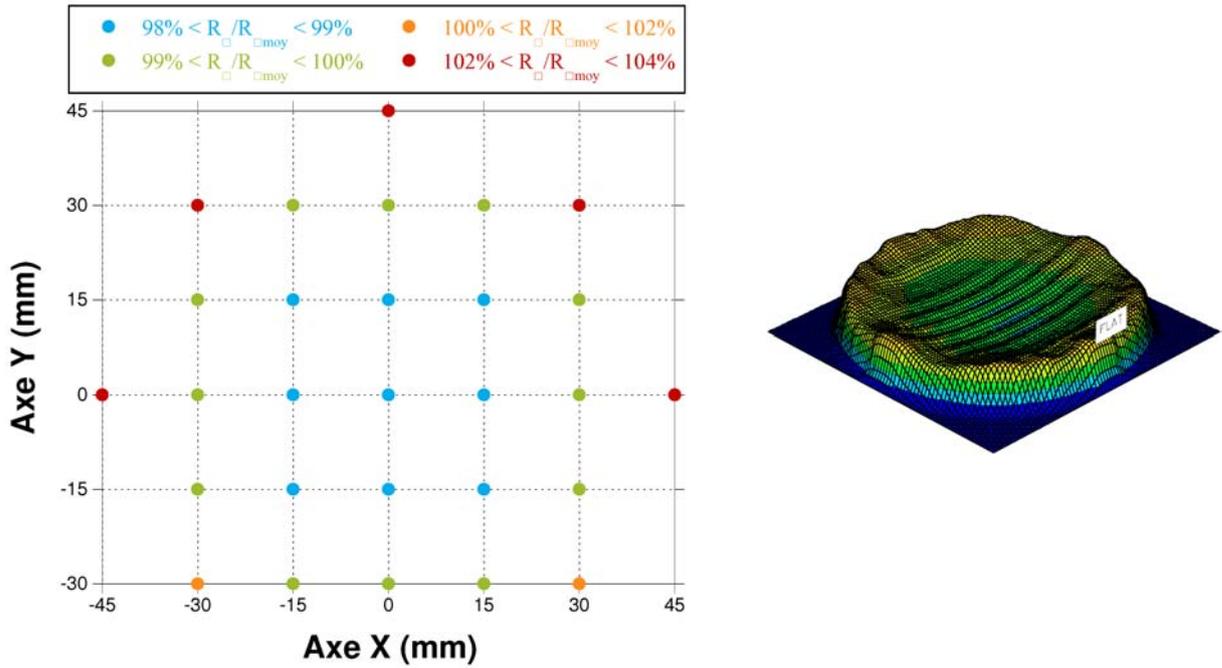


FIG. 1.6 – Cartographie de ratio de résistances carrées  $R_{\square}/R_{\square_{\text{moy}}}$  réalisée sur un dépôt de 100 mm de diamètre et de 80 nm d'épaisseur, avec la résistance moyenne  $R_{\square_{\text{moy}}} = 635 \text{ k}\Omega$ ; les conditions d'élaboration sont celles du dépôt h) :  $E_c(Xe^+) = 700 \text{ eV}$ ,  $I = 50 \text{ mA}$ ,  $\phi_{O_2} = 4,0 \text{ sccm}$ .

1.6). Cette géométrie est le résultat du positionnement des substrats sur le planétaire. L'augmentation de la résistance sur les bords du substrat s'explique par la diminution de l'épaisseur déposée constatée précédemment (cf. page 142),  $R_{\square}$  étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

Par définition, la conductance carrée  $G_{\square} = 1/R_{\square}$  d'une couche est proportionnelle à son épaisseur. Ainsi, pour une couche de conductivité homogène, le ratio de la conductance en un point M par rapport à la conductance au centre doit être égal au ratio de l'épaisseur en M par rapport à l'épaisseur au centre. Or, nous voyons que le ratio des conductances diminue avec le rayon plus fortement que celui des épaisseurs (cf. Fig. 1.8 page 161).

En plus de la variation de l'épaisseur, nous notons une augmentation de la résistivité. Cette évolution traduit donc une augmentation de la proportion d'hématite sur les bords du substrat, autrement dit un accroissement de la quantité d'oxygène incorporée.

En revanche, dans le cas de dépôts de mélange wustite – magnétite, par exemple le dépôt d), on constate que les bords sont plus conducteurs que le centre du substrat (cf.

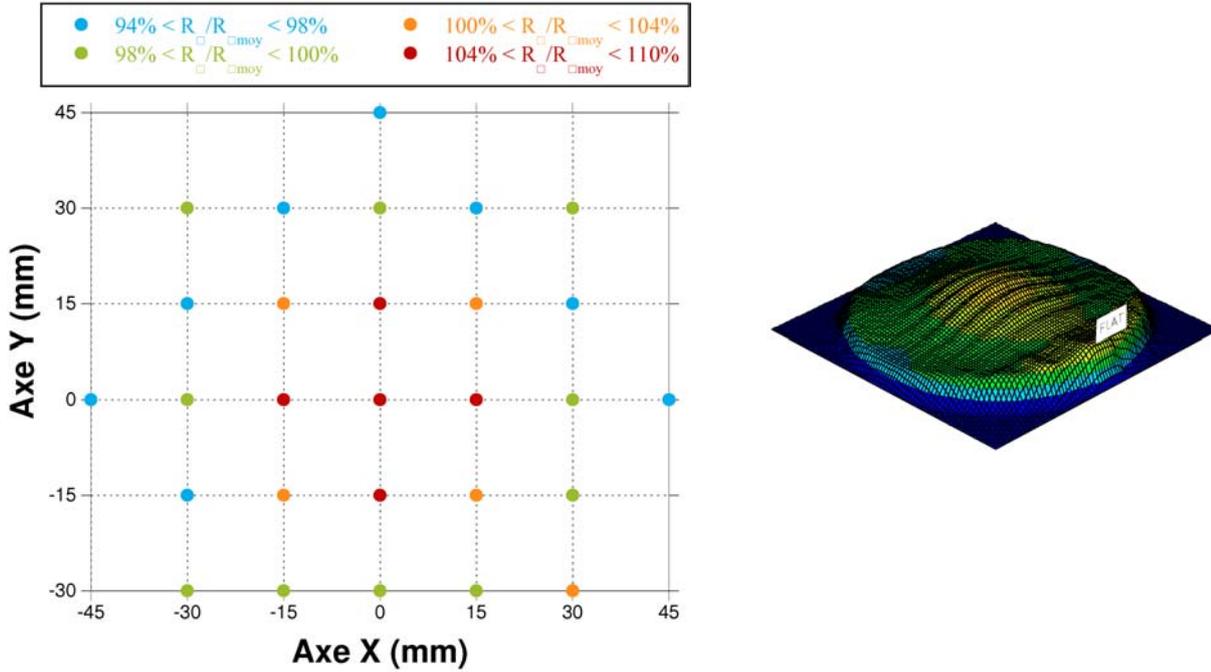


FIG. 1.7 – Cartographie de ratio de résistances carrées  $R_{\square}/R_{\square\text{moy}}$  réalisée sur un dépôt de 100 mm de diamètre et de 120 nm d'épaisseur, avec la résistance moyenne  $R_{\square\text{moy}} = 9,05 \text{ k}\Omega$ ; les conditions d'élaboration sont celles du dépôt d) :  $E_c(\text{Xe}^+) = 700 \text{ eV}$ ,  $I = 50 \text{ mA}$ ,  $\phi_{\text{O}_2} = 1,4 \text{ sccm}$ .

Fig. 1.7), alors que l'épaisseur  $y$  est inférieure. Cette hétérogénéité ne peut s'expliquer que par un changement de composition du dépôt qui compenserait largement le gradient d'épaisseur.

La diminution du flux de fer sur les bords du substrat peut conduire à la formation d'un dépôt plus oxydé. Dans ce domaine de composition, l'oxydation du dépôt diminue la proportion de wustite et augmente la proportion de magnétite. Ceci a pour effet de diminuer la résistance puisque la magnétite ( $\rho \sim 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ ) est plus conductrice que la wustite ( $\rho \sim 10^{-1} \Omega.\text{cm}$ ). La diminution de la résistivité avec l'oxydation peut également se concevoir comme une augmentation de la proportion d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans un réseau d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , augmentant ainsi la probabilité de saut de charge entre cations de fer.

Par rapport aux conclusions de l'étude de l'homogénéité des couches menée par modélisation du procédé de dépôt (cf. page 142), la mesure de la résistance vérifie la variation de la composition modélisée pour le dépôt de wustite – magnétite. En revanche, les résultats du modèle ne faisaient pas apparaître de variation notable de la composition pour les

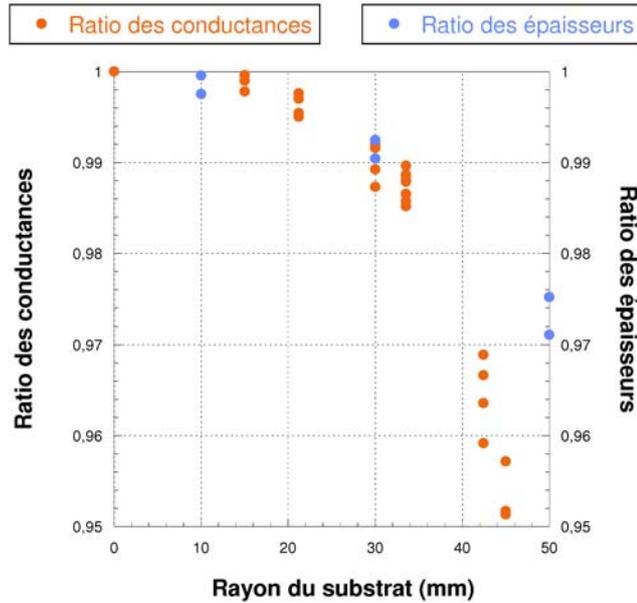


FIG. 1.8 – Comparaison des ratios des conductances  $G_{\square}$  et des ratios des épaisseurs. Les conductances sont déterminées à partir des  $R_{\square}$  du dépôt  $h$ ) (cf. Fig. 1.6 page 159); les épaisseurs, mesurées par réflexion de rayonnement  $X$ , sont celles auparavant présentées dans la partie III (cf. Fig. 3.14 page 144).

mélanges de magnétite – hématite. Nous avons cependant noté par ailleurs que la prédiction de la composition était limitée par certaines simplifications, notamment concernant le mécanisme d'adsorption de  $O_2$ .

### 1.3.2 Homogénéité de la résistance

Les résistances carrées de la couche de wustite – magnétite (dépôt  $d$ ) sont davantage dispersées que celles de la couche de magnétite – hématite (dépôt  $h$ ) (cf. Tab. 1.2 page suivante), à cause d'un relativement plus grand écart de résistance entre le centre et le bord du substrat. Ainsi, le gradient de composition dans le domaine d'obtention des phases wustite – magnétite est tel qu'il dégrade sensiblement l'uniformité en résistance des dépôts.

En raison de la trop grande dispersion des valeurs de résistivité, il semble préférable d'éviter les dépôts wustite – magnétite pour l'intégration comme thermistor. Néanmoins, il paraît possible de diminuer cette dispersion en modifiant par exemple les vitesses de rotation des substrats ou la géométrie du planétaire.

Condition d'élaboration		Dépôt $h$ )	Dépôt $d$ )
Cartographie		Fig. 1.6	Fig. 1.7
$R_{\square}$ moyen	(k $\Omega$ )	635	9,05
Écart-type	(%)	1,66	3,64
$R_{\square,\max}$	(k $\Omega$ )	691	9,91
$R_{\square,\min}$	(k $\Omega$ )	656	8,56
Uniformité $U$	(%)	2,50	7,31

TAB. 1.2 – Évaluation de la dispersion des 29 mesures de  $R_{\square}$  issues des cartographies 1.6 et 1.7; *l'uniformité est telle que :  $U = (R_{\square,\max} - R_{\square,\min}) / (R_{\square,\max} + R_{\square,\min})$ .*

## 1.4 Coefficient de température de la résistance (TCR)

De la même manière que la résistivité des dépôts, le TCR dépend des conditions d'élaboration tels que le débit introduit  $\phi_{O_2}$  et l'énergie de pulvérisation  $E_c$  ( $Xe^+$ ) (cf. Fig. 1.9 page suivante). Ainsi, nous constatons qu'à  $\phi_{O_2}$  constant, le TCR est globalement plus élevé pour la plus faible énergie de pulvérisation.

Cependant, les identifications par spectroscopie Raman en fonction de l'énergie  $E_c$  ( $Xe^+$ ) et du débit  $\phi_{O_2}$  ont démontré que, pour obtenir les mêmes phases d'oxyde, un débit plus important était nécessaire dans le cas des plus fortes énergies, afin de compenser l'accroissement du rendement de la pulvérisation du fer. Ainsi, si nous supposons que des dépôts de magnétite – hématite ayant la même résistivité ont la même composition quelles que soient les conditions de pulvérisation, nous pouvons comparer l'évolution du TCR en fonction de la résistivité de l'ensemble des couches (cf. Fig. 1.10 page 164).

En considérant les dépôts de résistivités proches, nous notons que le TCR dépend des conditions de pulvérisation de la cible : le plus fort TCR des couches obtenues à plus faible  $E_c$  ( $Xe^+$ ) peut être dû à une évolution de la microstructure non caractérisée dans cette étude.

Toutefois, dans les deux conditions de pulvérisation, nous retrouvons la même évolution du TCR avec la résistivité : alors que la valeur absolue du TCR reste inférieure à 1,5%/K pour une résistivité maximale de quelques  $\Omega.cm$ , elle est de l'ordre de 2%/K pour des résistivités de quelques dizaines de  $\Omega.cm$ . Une telle évolution avec l'augmentation de

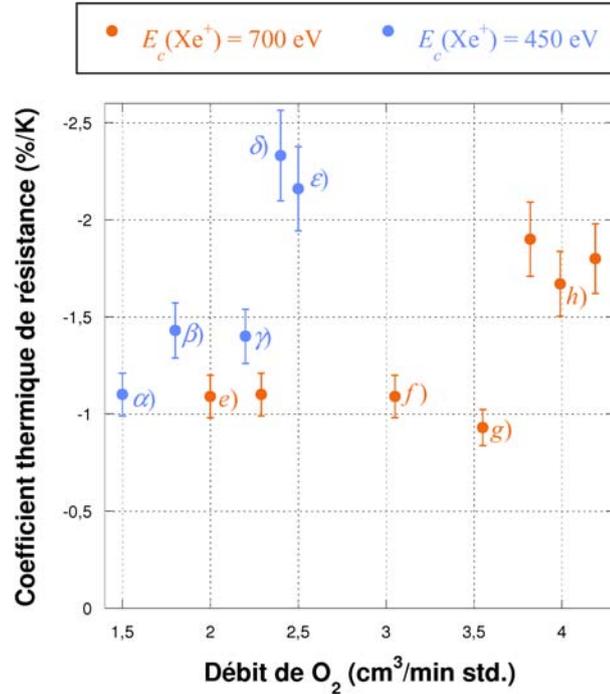


FIG. 1.9 – Coefficient de température de la résistance (TCR) en fonction du débit introduit  $\phi_{O_2}$  et de l'énergie de pulvérisation  $E_c(\text{Xe}^+)$ .

la part d'hématite évoque un changement de mode de conduction, comme celui observé précédemment avec l'évolution de la résistivité en fonction du débit, où nous avons identifié des lois d'échelle « fortes conductivités » et « faibles conductivités » différentes (cf. Tab. 1.1 page 158).

Nous vérifions ainsi l'augmentation du TCR avec la résistivité constatée dans la littérature [7, 14]. L'accroissement de la proportion en hématite isolante tend donc à améliorer la dépendance de la résistivité à la température, et donc à améliorer l'amplitude du signal issu du thermistor.

Dans le cas de conduction par sauts de petits polarons (cf. page 41), les modèles d'évolution de la résistivité avec la température introduisent une relation de la résistivité en exponentielle de  $E_A/(k_B T)$ , où  $E_A$  serait une énergie d'activation de la conduction,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. D'après les relations établies à partir des mécanismes de sauts de polarons [12, 13], cette énergie  $E_A$  est la somme de l'énergie  $\epsilon_n$  pour activer la libération des porteurs de charge d'une part et de l'énergie  $\epsilon_\mu$  nécessaire à l'activation des sauts de charge d'autre part.

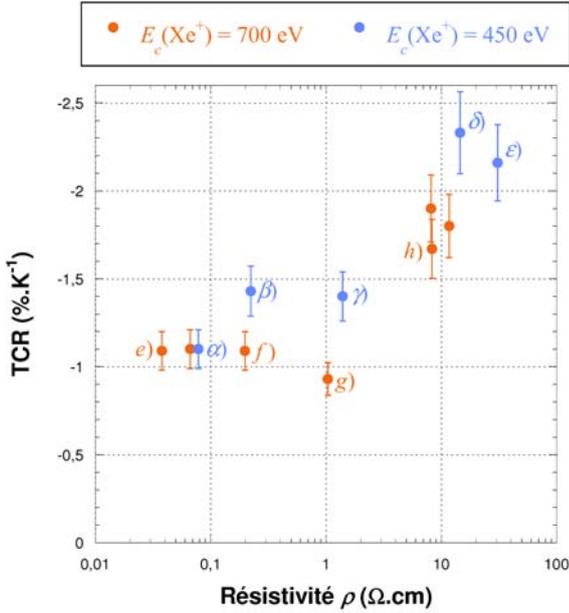


FIG. 1.10 – TCR en fonction de la résistivité  $\rho$  pour les dépôts élaborés avec des énergies de pulvérisation  $E_c(\text{Xe}^+) = 450$  eV et  $700$  eV.

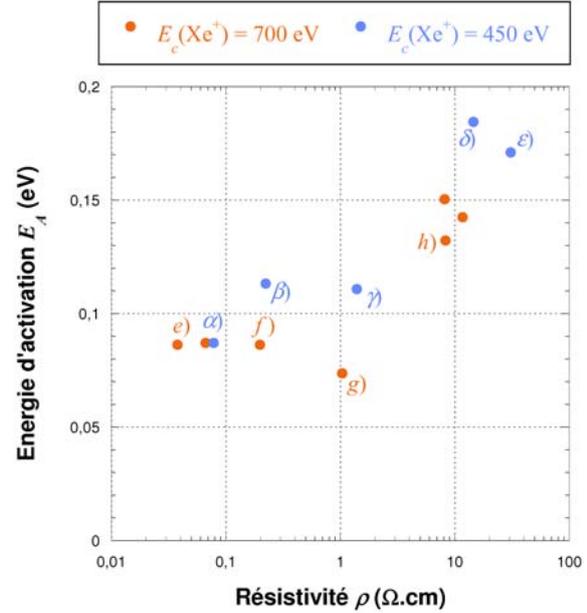


FIG. 1.11 – Énergie d'activation  $E_A$  calculée à partir du TCR  $\alpha \approx -E_A/k_B T^2$  en fonction de la résistivité  $\rho$ .

La définition du TCR  $\alpha$  en fonction de la résistivité nous permet d'écrire :

$$\alpha = -\frac{E_A}{k_B T^2}$$

Cette énergie d'activation, proportionnelle à la valeur absolue du TCR, est comprise entre 0,08 et 0,18 eV (cf. Fig. 1.11). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles pour les ferrites spinelles rapportées par Smit et Wijn [32], comprises entre 0,1 et 0,5 eV. Elles sont toutefois bien plus faibles que celles relevées par Guskos et al. [30], qui rapportent 0,478 eV pour la magnétite et 0,735 eV pour l'hématite.

## 1.5 Conclusion

La résistivité des couches dépend des degrés de valence du fer qu'elles contiennent, c'est-à-dire de la nature des phases formées. Ainsi, nous constatons une augmentation globale de la résistivité avec l'introduction croissante d'oxygène, à l'exception notable du domaine wustite – magnétite. Là, l'apport d'oxygène croissant permet de générer des cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans un dépôt constitué de cations  $\text{Fe}^{2+}$ . La possibilité de saut de charge

entre ces deux espèces permet de diminuer la résistivité, jusqu'à ce que la couche soit constituée de magnétite pure.

Des débits  $\phi_{O_2}$  supérieurs conduisent à la formation de mélanges magnétite – hématite, dont la résistivité augmente avec la diminution de la proportion de magnétite. La conduction de telles couches pourrait obéir à un mécanisme de percolation, la résistivité augmentant brutalement lorsque le nombre de grains de magnétite devient insuffisant pour permettre la constitution d'un amas infini de liens conducteurs. La difficulté à doser la magnétite fait toutefois obstacle à la définition d'une loi d'échelle.

La mesure des résistances carrées sur l'ensemble de la surface des couches démontre l'existence d'un gradient de concentration en plus du gradient d'épaisseur induit par la pulvérisation de la cible selon une direction préférentielle. Ce gradient est tel, pour les couches de wustite – magnétite, qu'il compense largement les effets de la diminution de l'épaisseur avec l'augmentation du rayon.

Nous avons auparavant noté que la présence de wustite  $Fe_{1-x}O$  pouvait conduire à une dégradation des performances des thermistors avec la précipitation de grains de fer à TCR faible et positif. Il apparaît désormais que l'uniformité en résistance des couches à base de mélange wustite – magnétite est fortement dégradée, à cause d'un fort gradient en composition. Il nous paraît dès lors préférable de poursuivre l'étude des performances des thermistors avec des couches de magnétite – hématite, qui offrent une meilleure uniformité.

De plus, l'augmentation du TCR ainsi que l'augmentation de la résistivité avec la teneur en hématite rendent pertinente une évaluation des performances en termes de bruit basses fréquences de ces couches, afin de déterminer les proportions en magnétite et en hématite optimales pour les performances du thermistor.



# Chapitre 2

## Caractérisations des dispositifs de tests

### 2.1 Introduction

Les dispositifs de tests consistent en des volumes déterminés de matériaux thermistors pour évaluer de façon précise leurs performances. Sont ainsi caractérisés la résistivité, le coefficient de température de la résistance et le paramètre de bruit du thermistor.

Une description des principaux motifs de tests est rapportée dans la partie « Techniques expérimentales » (cf. page 88) : il s'agit soit de motifs carrés à quatre électrodes pour mesurer la résistance carrée  $R_{\square}$  de la couche, soit de barreaux de longueurs variables pour la mesure de la résistance en fonction du volume du matériau et de son paramètre de bruit.

D'autres motifs servent à vérifier la conformité des différentes étapes d'intégration, comme l'incorporation des électrodes. Il est à noter que le dispositif de test ne comporte aucun volume de thermistor suspendu comme dans les planches bolométriques, plus complexe à réaliser, mais qui permettrait une évaluation plus complète de la planche bolométrique, dont l'accès à sa constante de temps et sa résistance thermique.

À partir de l'étude des propriétés des dépôts, deux couches de mélanges magnétite – hématite sont choisies pour être intégrées sous la forme de dispositifs de test (cf. Tab. 2.1 page suivante) : il s'agit d'un dépôt (*I*) de faible résistivité ( $\rho \sim 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), proche de la magnétite pure, et d'un dépôt (*II*) de plus forte résistivité ( $\rho \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ), plus riche en hématite. Cette intégration doit permettre d'évaluer plus précisément la résistance et le TCR, et de mesurer le paramètre  $K_F$  de bruit basses fréquences.

N° de substrat	Dépôt <i>I</i>		Dépôt <i>II</i>	
	1 et 2	3 et 4	1	2
$E_c$ (Xe <sup>+</sup> ) (eV)	500		700	
$I$ (Xe <sup>+</sup> ) (mA)	50		50	
Débit $\phi_{O_2}$ (sccm)	1,7		3,7	
Épaisseur $w$ (nm)	51	54	101	99
Résistivité ( $\Omega$ .cm)	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,76	0,66
TCR (%/K)	$\sim -1,1$		$\sim -1,3$	
Procédé de gravure	Voie humide <i>Bain H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>		Voie sèche <i>Flux de Ar<sup>+</sup></i>	

TAB. 2.1 – Conditions d’élaboration et caractéristiques des dépôts avant intégration. *Les résistivités sont mesurées sur des couches témoins non gravées; les TCR sont estimés grâce aux mesures précédentes (cf. Fig. 1.10 page 164).*

Il s’agit également de vérifier la faisabilité de l’intégration de la couche d’oxyde de fer sous forme de volumes de quelques  $\mu\text{m}^2$  pour 50 à 100 nm d’épaisseur. La gravure du dépôt *I* se fait par voie « humide », c’est-à-dire par dissolution dans des bains acides, alors que le dépôt *II* est gravé en voie « sèche », plus précisément par pulvérisation par flux d’ions. Les conditions de la gravure ionique ont été rapportées plus en détail dans la partie « Techniques expérimentales » (cf. page 80).

Afin de discuter de la possibilité de l’intégration des oxydes de fer étudiés, la dernière section de ce chapitre porte sur la qualification des procédés de gravure utilisés pour l’élaboration des motifs précédemment décrits.

## 2.2 Dépôt *I*

### 2.2.1 Résistivité et coefficient thermique de résistance

La mesure de la résistance  $R$  de barreaux de différentes longueurs permet de vérifier que la résistance augmente bien de manière linéaire avec la longueur  $L$  du barreau (cf. Fig. 2.1 à 2.2 pages 171–171). Que cette condition ne soit pas remplie pourrait signifier que les motifs n’aient pas été correctement intégrés.

Substrat	« Barreaux »			« Quatre pointes »	
	Électrodes	$b = \rho_1/S$ (k $\Omega/\mu\text{m}$ )	$\rho_1 = S \times b$ ( $\Omega.\text{cm}$ )	$R_{\square}$ (k $\Omega$ )	$\rho_2 = R_{\square} \times w$ ( $\Omega.\text{cm}$ )
N°1	TiN	3,75	$9,56.10^{-2}$	18,7	$9,54.10^{-2}$
	Al-Cu/TiN	3,68	$9,38.10^{-2}$		
N°2	TiN	3,84	$9,79.10^{-2}$	18,9	$9,64.10^{-2}$
	Al-Cu/TiN	3,77	$9,61.10^{-2}$		
N°3	TiN	3,47	$9,37.10^{-2}$	17,4	$9,40.10^{-2}$
	Al-Cu/TiN	3,41	$9,21.10^{-2}$		
N°4	TiN	3,40	$9,18.10^{-2}$	17,0	$9,18.10^{-2}$
	Al-Cu/TiN	3,34	$9,02.10^{-2}$		

TAB. 2.2 – Détermination de la résistivité de l'oxyde de fer du dépôt I à partir de la pente des mesures de résistances des barreaux de longueur  $L$  ( $\Rightarrow \rho_1$ ) et de la mesure de la résistance carrée  $R_{\square}$  d'un motif « quatre pointes » ( $\Rightarrow \rho_2$ ).

Le dépôt I ayant été élaboré en deux fois (substrats n°1 et n°2 puis substrats n°3 et n°4), il est normal que les motifs n°1 et n°2 puis n°3 et n°4 aient des résistances proches. La différence de résistivité entre les paires de motifs peut découler de l'incertitude sur la valeur du débit d'oxygène introduit, sur la vitesse de pompage, ou sur le rendement de pulvérisation de la cible. Comme attendu, les mesures des résistances des barreaux sont linéaires avec leurs longueurs pour l'ensemble des substrats.

La pente  $b$  de la droite  $R = f(L)$  est identifiable au ratio de la résistivité de la couche d'oxyde de fer sur l'aire  $S$  de la section du barreau;  $S$  est le produit de l'épaisseur  $w$  de la couche et de la largeur  $l = 5 \mu\text{m}$  du barreau. La résistivité  $\rho_1 = b \times S$  ainsi déterminée peut ensuite être comparée à la résistivité  $\rho_2$  déterminée à partir de la mesure de la résistance carrée  $R_{\square}$  du motif « quatre pointes » du substrat (cf. Tab. 2.2).

Les valeurs des résistivités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  de chaque substrat sont proches, les différences résultant de l'incertitude sur la pente  $b$  ou sur les dimensions des motifs. Elles sont légèrement supérieures aux valeurs de résistivités calculées à partir des résistances carrées des couches témoins correspondantes (cf. Tab. 2.1 page ci-contre) : celles-ci sont de  $8,6.10^{-2} \Omega.\text{cm}$  pour les n°1 et n°2 et de  $8,5.10^{-2} \Omega.\text{cm}$  pour les n°3 et n°4.

Ces augmentations de près de 10% de la résistivité du matériau peuvent résulter d'artefacts lors de l'élaboration, tel un échauffement qui modifierait légèrement ses caractéristiques microstructurales. Ces changements restent toutefois modérés et ne semblent pas être destructeurs vis-à-vis des propriétés du matériau thermistor.

La mesure de la résistance des barreaux permet en outre une détermination relativement précise du coefficient thermique de résistance TCR à 30°C. Il est ainsi évalué pour le dépôt du substrat n°4 à -1,2%/K. Cette valeur est proche de celles déterminées sur des couches non gravées de résistivités proches : le TCR avait précédemment été estimé à -1,1%/K pour une résistivité  $\rho \approx 9.10^{-2} \Omega.cm$  (cf. Fig. 1.10 page 164). L'intégration de la couche dans les dispositifs de test permet toutefois une plus grande précision de mesure de la résistivité puis du TCR.

### 2.2.2 Résistance à $L = 0$

Les motifs des quatre substrats possèdent tous des résistances non nulles à  $L = 0$  (cf. Tab. 2.3 page 172). Celles-ci sont soit mesurées directement sur les motifs  $L = 0$  où les électrodes sont en contact, soit calculées par extrapolation à partir des droites  $R = f(L)$ .

Les résistances  $R(L = 0)$  mesurées directement à partir des motifs avec des électrodes en TiN (cf. Fig. 2.1 page suivante) sont dues aux résistances des volumes de TiN, l'oxyde de fer étant absent. L'écart de  $\sim 5 \text{ k}\Omega$  par rapport aux valeurs extrapolées en fonction de  $L$  (ordonnées à l'origine) s'explique par la présence d'une résistance de contact à l'interface TiN/thermistor. Une résistance de contact, entre 5 et 8 k $\Omega$ , est également caractérisée par extrapolation sur les motifs avec des électrodes en Al-Cu/TiN (cf. Fig. 2.2 page ci-contre) : la résistance  $R(L = 0)$  y est largement supérieure à la résistance des électrodes en Al-Cu/TiN (de l'ordre de quelques  $\Omega$ ).

Il est possible que, lors du dépôt de la couche d'oxyde de fer, l'énergie cinétique des espèces pulvérisées de la cible ( $\sim 15 \text{ eV}$ ) soit transmise à la surface de l'électrode et active une diffusion de l'oxygène par exemple. Ainsi, en caractérisant l'interface entre une couche de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et une couche de TiN, les travaux de Lussier et al. [85] suggèrent la précipitation de wustite et de  $\text{TiO}_2$  par migration de l'oxygène de l'oxyde de fer vers la couche de TiN. Ces phases étant isolantes, leur apparition au niveau du contact entre le thermistor et l'électrode est susceptible de générer une forte résistance.

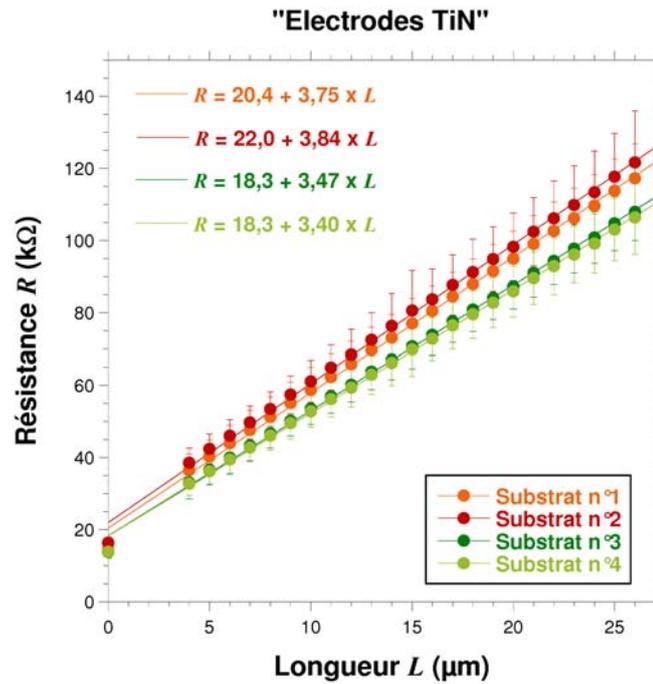


FIG. 2.1 – Mesures de la résistance de barreaux de différentes longueurs  $L$  comprises entre 0 et 26  $\mu\text{m}$ , du dépôt  $I$  avec électrodes en TiN.

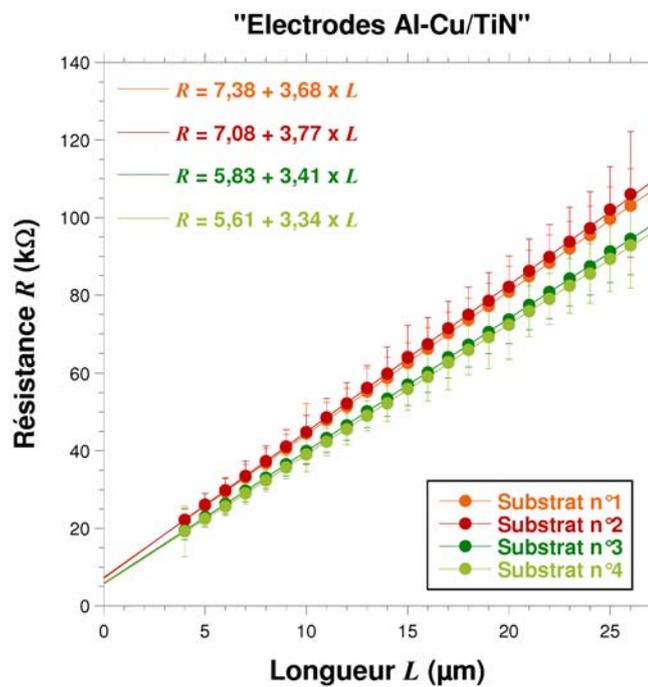


FIG. 2.2 – Mesures de la résistance de barreaux de différentes longueurs  $L$  comprises entre 4 et 26  $\mu\text{m}$ , du dépôt  $I$  avec électrodes en Al-Cu/TiN.

Électrodes	Détermination de $R(L = 0)$ par :	$R(L = 0)$ (k $\Omega$ )			
		N°1	N°2	N°3	N°4
TiN	Mesure directe	14,6	16,4	13,8	13,9
	Extrapolation	20,4	22,0	18,3	18,3
Al-Cu/TiN	Extrapolation	7,38	7,01	5,83	5,61

TAB. 2.3 – Résistances  $R$  (en k $\Omega$ ) des motifs  $L = 0$ , mesurées et extrapolées pour les substrats n°1 à n°4 du dépôt  $I$ .

De plus, le fait que, tout comme la résistivité de la couche, la résistance de contact soit inférieure pour les substrats n°3 et n°4 par rapport aux substrats n°1 et n°2 peut signifier qu'elle dépend de la quantité d'oxygène incorporée, ce qui va dans le sens d'une oxydation de la surface du contact en TiN. La présence d'une résistance de contact de plusieurs k $\Omega$  est dommageable aux performances des bolomètres : d'une part, le TCR du dispositif, inversement proportionnel à la résistance totale, diminue, et d'autre part, ce mauvais contact électrique peut se révéler être une source de bruits électroniques.

Grâce à sa métastabilité, la précipitation de la wustite est réversible : il suffit par exemple d'imposer un recuit en dessous de 560°C pour activer sa dismutation en fer et en magnétite, et ainsi diminuer la résistance. En revanche, la précipitation de TiO<sub>2</sub> dans la couche de TiN est plus contraignante, en raison de la stabilité de cette phase. Cependant, nous proposons dans un brevet [86] de diminuer la résistance de contact en réduisant l'empilement oxyde de fer – TiN au niveau des contacts : le départ de l'oxygène pourrait entraîner la formation d'un volume de fer et de titane de très faible résistivité au niveau du contact entre le thermistor et ses électrodes.

Toutefois, la présence d'une résistance de contact ne pose pas a priori de difficultés pour une caractérisation du paramètre  $K_F$  de bruit électronique au sein du matériau.

### 2.2.3 Mesures de bruit

L'intégration réussie des motifs nous permet de poursuivre les caractérisations sur les motifs du dépôt  $I$ . Le paramètre  $K_F$  de bruit basses fréquences est ainsi mesuré en fonction des longueurs  $L$  des barreaux (cf. Fig. 2.3 page suivante); la méthode de mesure est rapportée dans la partie « Techniques expérimentales » (cf. page 90).

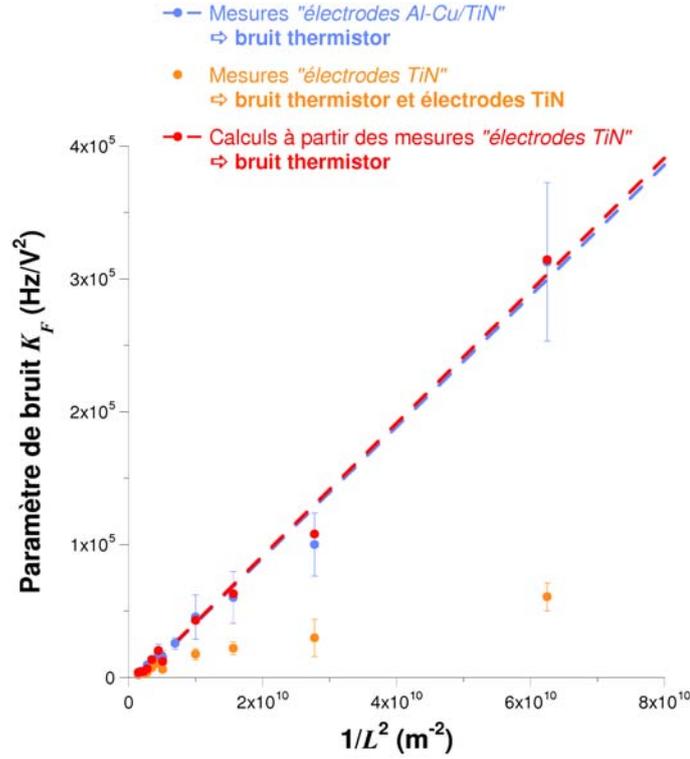


FIG. 2.3 – Paramètre  $K_F$  du bruit basses fréquences à 30°C pour une polarisation de 1 V sur des barreaux de différentes longueurs  $L$  d'oxyde de fer et avec des électrodes en Al-Cu/TiN et en TiN.

Par la mesure sur les barreaux avec électrodes en Al-Cu/TiN (*cercles bleus sur la figure 2.3*), nous avons directement accès à la caractérisation du bruit du motif d'oxyde de fer. Ces mesures sont validées par la caractérisation du bruit des barreaux avec électrodes TiN (*cercles oranges sur la figure 2.3*). Cependant, il est alors nécessaire de tenir compte du bruit généré par la résistance des électrodes en TiN. Leur contribution est calculée à partir de mesures de sur les motifs  $L = 0$ . Le bruit ainsi déterminé (*cercles rouges sur la figure 2.3*) valide les mesures effectuées directement sur les barreaux avec électrodes en Al-Cu/TiN.

L'expression de  $K_F$  fait apparaître une dépendance en  $L^{-2}$ ,  $\alpha_H$  étant la constante de Hooge,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $n$  le nombre de porteurs de charge :

$$K_F = \frac{\alpha_H}{4k_B T} \times \frac{1}{n\rho L^2}$$

Les mesures vérifient cette relation. Le paramètre de bruit est évalué pour une température de 30°C et pour une longueur  $L = 19 \mu\text{m}$  à  $K_F = 5900 \text{ Hz.V}^{-2}$ .

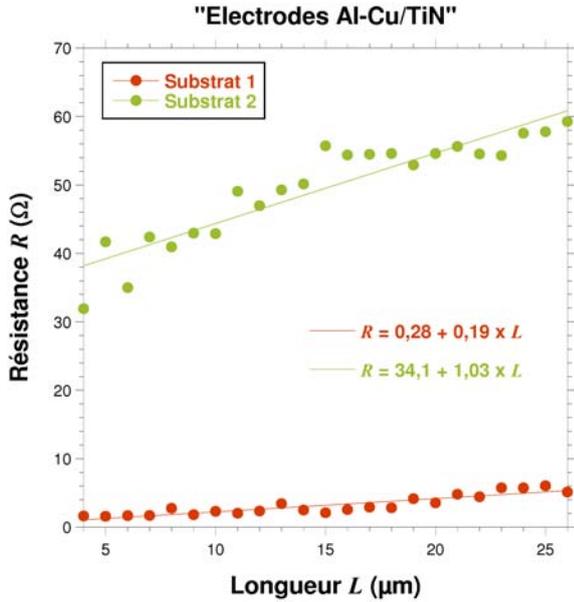


FIG. 2.4 – Mesure de la résistance de barreaux ( $4 \leq L \leq 26 \mu\text{m}$ ) du dépôt *II* avec des électrodes en Al-Cu/TiN.

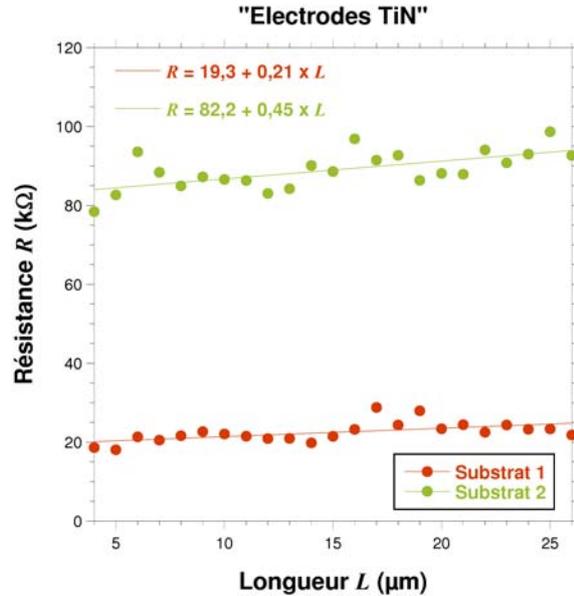


FIG. 2.5 – Mesure de la résistance de barreaux ( $4 \leq L \leq 26 \mu\text{m}$ ) du dépôt *II* avec des électrodes en TiN.

Cette mesure nous permet d'évaluer le FMS<sup>a</sup> du thermistor.

$$\text{FMS} = \frac{\sqrt{K_F R}}{\text{TCR}}$$

Pour le dépôt *I*, il est de  $2,06 \cdot 10^6$ , exprimé dans les unités des mesures dont il est le résultat, c'est-à-dire en  $(\text{Hz}^{1/2}/\text{V}) \cdot \Omega^{1/2}/(\%/K)$ .

## 2.3 Dépôt *II*

Contrairement aux dépôts *I*, les résistances des barreaux de dépôt *II* sont très dispersées (cf. Fig. 2.4 à 2.5 pages 174–174) : l'écart-type dépasse 50% de la valeur moyenne des 40 mesures effectuées pour chaque longueur de barreau.

De plus, les résistivités  $\rho_1$  déduites de la pente de la droite  $R = a + b \times L$  sont très variables d'un substrat à l'autre (cf. Tab. 2.4 page suivante). Les mesures de résistances carrées  $R_{\square}$  des motifs dédiés sont également très dispersées, avec parfois une décade entre la valeur maximale et la valeur minimale.

a. Facteur de mérite simplifié.

Substrat	« Barreaux »			« Quatre pointes »			
	Électrodes	$b = \rho_1/S$	$\rho_1$	$R_{\square}$ (k $\Omega$ )		$\rho_2$ ( $\Omega$ .cm)	
		(k $\Omega/\mu\text{m}$ )	( $\Omega$ .cm)	Max	Min	Max	Min
N°1	TiN	0,21	$1,1 \cdot 10^{-2}$	69	4,3	0,69	0,043
	Al-Cu/TiN	0,19	$9,6 \cdot 10^{-3}$				
N°2	TiN	0,45	$2,2 \cdot 10^{-2}$	110	49	1,1	0,49
	Al-Cu/TiN	1,03	$5,1 \cdot 10^{-2}$				

TAB. 2.4 – Détermination de la résistivité de l'oxyde de fer du dépôt II à partir de la pente des mesures de résistances des barreaux de longueur  $L$  ( $\Rightarrow \rho_1$ ) et de la mesure de la résistance carrée  $R_{\square}$  d'un motif « quatre pointes » ( $\Rightarrow \rho_2$ ).

Globalement, les valeurs de résistivités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont inférieures aux valeurs déterminées par ailleurs sur les couches continues correspondantes, de l'ordre de 0,7  $\Omega$ .cm (cf. Tab. 2.1 page 168). Les résistivités des motifs sont également beaucoup moins précises. De plus, la dépendance de la résistance à la longueur est inférieure à ce qui est attendu. Ceci semble traduire un court-circuit du dispositif de test.

Cette forte dégradation des propriétés du matériau thermistor lors de son intégration ne rend pas pertinente la poursuite des caractérisations : il semble peu probable que les résistances mesurées se rapportent à la couche d'oxyde de fer.

Les qualifications de l'intégration des autres matériaux du dispositif, Al-Cu et TiN notamment, permettent d'exclure un artefact issu d'une des étapes d'élaboration. Il s'agit d'un problème lors des étapes de dépôt ou de gravure de la couche d'oxyde de fer. Les caractéristiques des couches non gravées étant conformes aux attentes, nous suspectons un artefact de la gravure du dépôt II, d'autant que la voie choisie diffère de la gravure du dépôt I pour lequel l'intégration est réussie.

## 2.4 Qualification de l'étape de gravure

### 2.4.1 Introduction

Nous avons établi, lors la caractérisation électrique des motifs de dépôt *II*, un possible court-circuit des dispositifs de test. Non observé lors des tests des motifs de dépôt *I*, il est possible que cet artefact soit le produit de l'élaboration des motifs par usinage ionique.

Après nous être intéressés aux limites de la voie « humide » utilisée pour l'élaboration des motifs du dépôt *I*, nous allons confronter l'hypothèse de l'apparition d'un volume conducteur lors de la gravure ionique à des observations et analyses par microscopie électronique des motifs du dépôt *II*.

### 2.4.2 Gravure « humide »

Des études antérieures ont été menées au sein du LIR pour l'intégration de couches d'oxyde de fer obtenues par d'autres procédés de dépôt, tel la pulvérisation cathodique ou IBS de cible en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Elles ont permis de mettre au point un procédé de gravure à base de bain acide, typiquement de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dilué.

Ce type de procédé convient à la gravure de dépôts de faible résistivité ( $\rho \sim 0,1 \Omega.\text{cm}$ ), tel que le dépôt *I* contenant essentiellement de la magnétite, comme le montre la micrographie d'un essai de gravure mené par Geoffroy Dumont au LIR (cf. Fig. 2.6 page suivante). En revanche, il a été noté que les bains de gravure ne convenaient pas à la gravure d'une couche plus résistive ( $\rho \sim 1 \Omega.\text{cm}$ ), tel que le dépôt *II* contenant de la magnétite et de l'hématite (cf. Fig. 2.7 page ci-contre).

Le bain de gravure ne permet alors pas d'éliminer l'ensemble du dépôt. L'hypothèse la plus probable est que le bain ne parvient pas à dissoudre la phase hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  du dépôt. Celle-ci est en effet connue pour sa faible solubilité dans les bains acides, comme le rapportent Peters et al. [42] qui suggèrent l'utilisation de couches de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comme masques de gravure.

Les procédés de gravure par dissolution sont connus pour leur sélectivité : celle-ci permet de limiter la gravure au seul matériau à éliminer et d'éviter la gravure de son substrat. Cependant, cette sélectivité est limitante dans le cas de l'intégration de couches de mélange

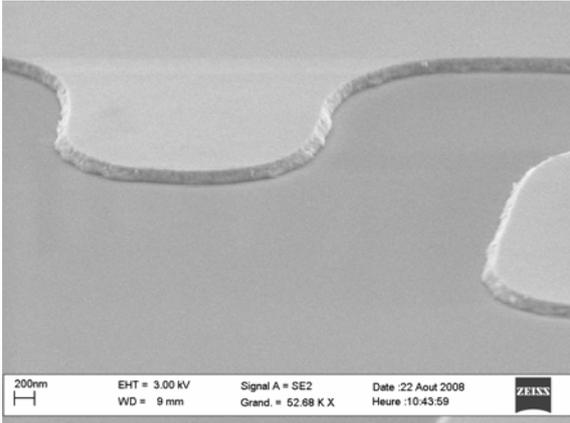


FIG. 2.6 – Motifs d'un dépôt d'oxyde de fer de faible résistivité ( $\rho \sim 0,1 \Omega.cm$ ) proche du dépôt *I*, gravés par bain d'acide.

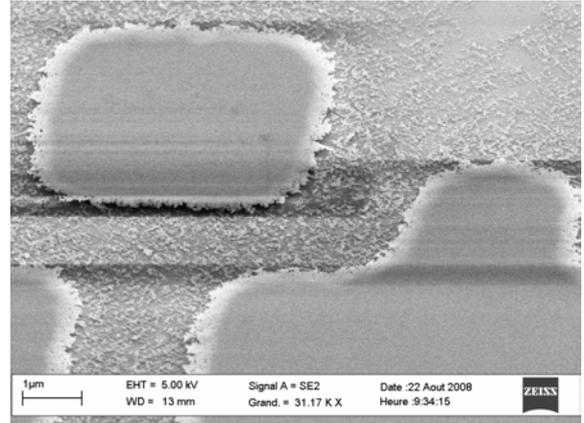


FIG. 2.7 – Motifs d'un dépôt d'oxyde de fer de forte résistivité ( $\rho \sim 1 \Omega.cm$ ) proche du dépôt *II*, gravés par bain d'acide.

magnétite – hématite. Pour éviter ce problème, l'élaboration des dispositifs de test du dépôt *II* est faite au moyen d'une méthode de gravure « sèche » non sélective : la gravure par flux d'ions.

### 2.4.3 Gravure « sèche »

La voie « humide » ne permettant pas la gravure de couches d'oxydes de fer tel que le dépôt *II*, l'élaboration des motifs de test est effectuée par usinage ionique, selon le procédé rapporté dans la partie « Techniques expérimentales » (cf. page 80). Parmi les hypothèses permettant d'expliquer l'apparition, lors de la gravure, d'un volume court-circuitant les dispositifs de test de résistance, nous pouvons envisager que :

- La gravure de la couche n'est pas complète, un volume d'oxyde de fer infini devant ceux des barreaux les court-circuite;
- La pulvérisation de la couche d'oxyde de fer, puis du substrat  $SiO_2$  a généré sur les flancs des motifs la croissance d'un redépôt de fer puis de Si, l'oxygène étant évacué par le dispositif de pompage;
- L'impact du flux d'ions  $Ar^+$  avec la couche d'oxyde de fer a entraîné la pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène au niveau de la bordure des motifs, réduisant ainsi l'oxyde en fer métallique.

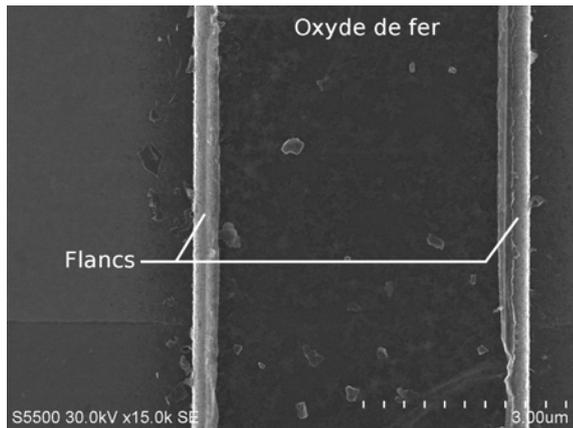


FIG. 2.8 – Micrographie d'un barreau d'oxyde de fer gravé par voie « sèche ».

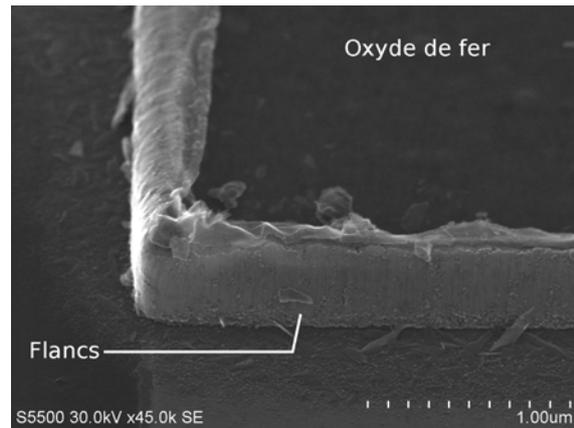


FIG. 2.9 – Micrographie des flancs d'un motif d'oxyde de fer gravé par voie « sèche », observés avec un « tilt » de 40°.

### a Observation MEB

Les observations par MEB<sup>b</sup> font apparaître la présence d'un liseré clair en bordure des motifs gravés (cf. Fig. 2.8). Ce contraste clair n'est pas dû à la nature chimique de l'échantillon, mais à l'angle d'incidence entre le faisceau d'électrons de la sonde et la surface balayée au niveau des flancs : comme dans le cas de la pulvérisation de matière par un flux d'ions, la quantité d'électrons secondaires émis est plus élevée avec un faisceau d'électrons en incidence rasante qu'en incidence normale.

Ainsi, l'observation des flancs avec un tilt non nul, c'est-à-dire une inclinaison de l'échantillon (40°), permet de noter la présence de bords arrondis (cf. Fig. 2.9). De telles bordures peuvent résulter du bombardement par le faisceau d'ions :

- La couche protectrice de résine peut être de plus faible épaisseur sur les bords du motif et ne pas protéger convenablement le dépôt d'oxyde de fer;
- De plus, l'inclinaison de 5° imposée aux plaques pendant la gravure permet au faisceau d'atteindre les flancs, afin d'éviter les mécanismes de redépôt des espèces pulvérisées lors de la gravure.

Il apparaît sur les micrographies des résidus, probablement de résine calcinée, notamment au niveaux des flancs : ils empêcheront par la suite d'autres caractérisations comme

b. Microscopie électronique à balayage.

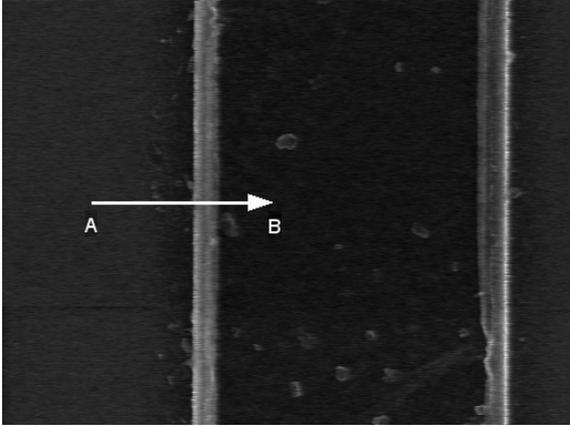


FIG. 2.10 – Trajet [AB] de la sonde électronique sur l'échantillon analysé.

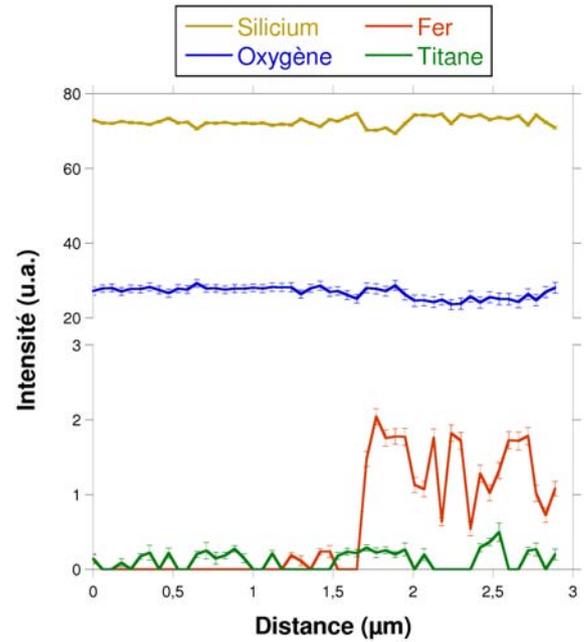


FIG. 2.11 – Intensités des raies K de Fe, de Si, de O et de Ti en fonction de la distance entre le point de départ A et la sonde électronique (cf. Fig. 2.10).

des cartographies de résistance par sonde AFM<sup>c</sup> par exemple, qui permettraient pourtant de mettre en évidence la présence d'un volume conducteur court-circuitant les motifs d'oxyde de fer.

## b Analyse EDX

L'excitation par le faisceau du microscope électronique peut également servir à une identification des espèces par spectroscopie EDX<sup>d</sup>. L'acquisition et l'analyse des spectres des rayons X émis par les atomes excités par la sonde du microscope nous permet d'identifier la présence de Fe, de Si, de O et de Ti (cf. Fig. 2.10 à 2.11 pages 179–179).

Nous notons l'apparition de la contribution du fer dès que la sonde atteint le bord du flanc, à 1,7 μm du point de départ de l'analyse. L'absence de fer hors du motif nous permet d'exclure l'hypothèse d'une gravure inachevée; sa présence au niveau du flanc exclut la formation d'un redépôt de métal Si.

c. *Atomic force microscopy* : Microscopie à force atomique.

d. *Energy dispersive X-ray spectrometry*.

Parmi les autres éléments identifiés, les fortes intensités des raies du silicium et de l'oxygène sont dues au substrat  $\text{SiO}_2$  excité par le faisceau électronique : en effet, la profondeur du volume émetteur de photons X ( $> 1 \mu\text{m}$ ) dépasse largement l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer ( $w \sim 100 \text{ nm}$ ). La très grande contribution de l'oxygène du substrat ne nous permet pas d'identifier celui de la couche d'oxyde de fer : il n'est donc pas possible d'identifier un volume de fer réduit à l'état métallique par exemple.

Les traces de titane proviennent de la couche TiN de faible épaisseur ( $< 10 \text{ nm}$ ) en dessous de l'oxyde de fer; la contribution de l'azote n'est pas détectée à cause de sa trop faible quantité et de son énergie proche de celle de l'oxygène. Pour les mêmes raisons, le carbone qui constitue les résidus de résine ne peut pas apparaître sur les spectres.

#### 2.4.4 Réduction par flux d'ions incidents

Les caractérisations par MEB du dépôt *II* excluent l'hypothèse d'une gravure incomplète en ne révélant pas la présence de fer hors des motifs. Il est probable que le court-circuit soit le résultat d'un liseré conducteur autour des motifs.

En effet, bien qu'une diminution locale de la résistance n'ait pu être caractérisée en raison de la présence de résidus de résine calcinée sur les échantillons, le profil arrondi des flancs est compatible avec une modification de leur composition, soit à la suite d'un mécanisme de pulvérisation/redépôt tel que décrit par Tsuge et al. [57], soit par une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène de l'oxyde de fer, tel que décrit par Agarwala et al. [87].

Toutefois, l'inclinaison du dépôt *II* par rapport au flux d'ions ainsi que le mouvement de rotation imposé lors de la gravure permettent au flux incident d'atteindre l'ensemble des flancs, ce qui rend moins probable la formation d'un redépôt de fer et de silicium sur les bords du motif. Ceci permet en revanche aux ions incidents d'interagir avec la couche d'oxyde, d'autant que le recouvrement par la résine peut être imparfait au niveau des bordures des motifs.

Lors de la pulvérisation de la couche d'oxyde par les ions argon, l'oxygène peut être pulvérisé préférentiellement par rapport aux atomes de fer. La poursuite de la pulvérisation provoque ensuite le départ des atomes de fer superficiels, de sorte que l'épaisseur de la couche diminue. Il subsiste un défaut d'oxygène dans le volume de l'interaction entre les

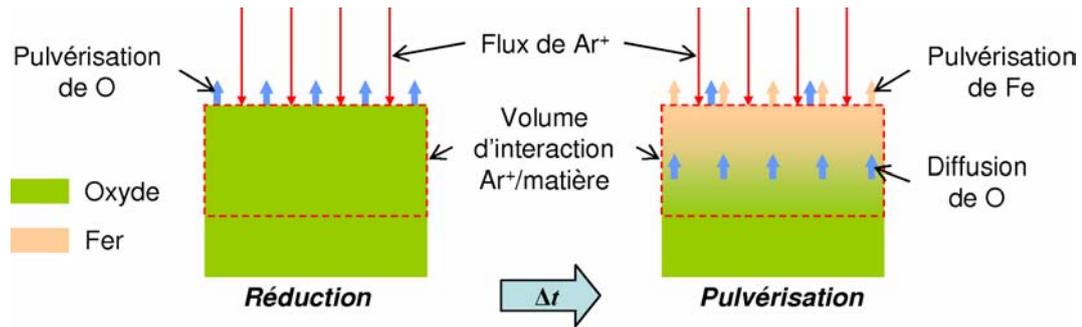


FIG. 2.12 – Formation d'un volume réduit lors de la pulvérisation d'une couche d'oxyde de fer par un flux d'ions.

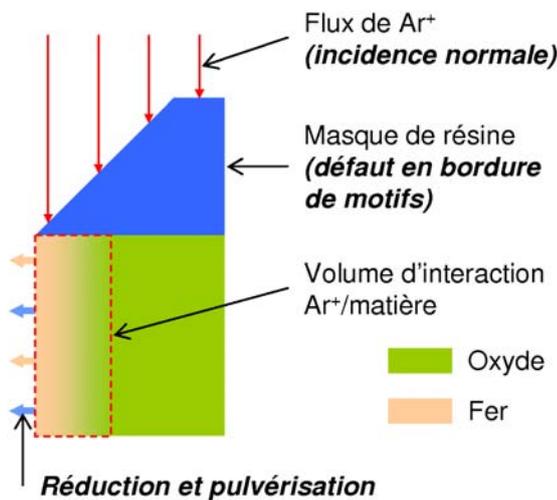


FIG. 2.13 – Pulvérisation du flanc au travers de la résine de protection, imparfaite au niveau des bordures des motifs.

ions incidents et les atomes d'oxygène (cf. Fig. 2.12). Cette réduction peut se propager par la migration des atomes d'oxygène vers le volume réduit, activée par le transfert de l'énergie cinétique des ions incidents à la couche sous forme de chaleur. Ce volume réduit disparaît toutefois à la fin de la gravure de la couche.

En revanche, aux bordures des motifs, le défaut d'oxygène subsiste puisque l'avancement du front de gravure est empêché par la résine de protection. Mais le volume réduit est d'autant plus grand que, généralement, le recouvrement par la résine est imparfait sur les bords et permet à un certain nombre d'ions d'atteindre la couche (cf. Fig. 2.13). Avec l'avancement de la gravure, le volume duquel peuvent être extraits les atomes d'oxygène est important du fait de la proximité de la surface du flanc.

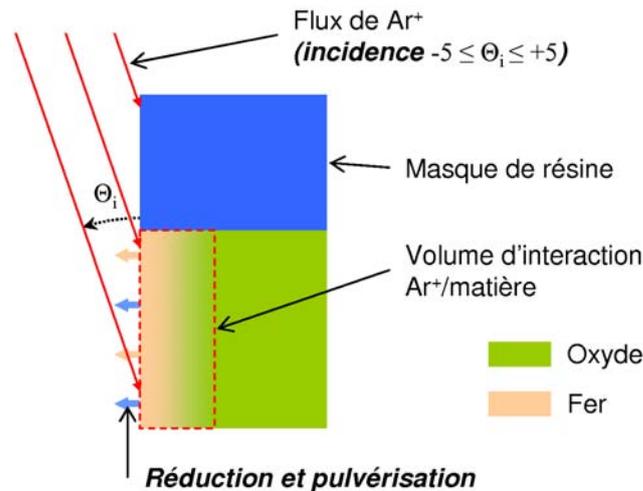


FIG. 2.14 – Pulvérisation du flanc pendant la rotation du substrat incliné : l'angle d'incidence  $\Theta_i$  varie entre  $-5^\circ$  et  $+5^\circ$ .

De plus, pendant une demi-rotation du substrat, le flanc du motif est exposé au flux d'ions avec une incidence de  $5^\circ$  maximum, à cause de son inclinaison. Or le taux de pulvérisation à ces angles est maximal, du fait de la faible distance entre la surface et les atomes déplacés. Le volume réduit est alors important, mais ne disparaît pas puisque la résine empêche l'avancement du front de gravure pendant la demi-rotation suivante durant laquelle le flanc n'est plus exposé au flux d'ions (cf. Fig. 2.14).

L'incidence des ions pendant la gravure pourrait donc générer la formation d'un volume de fer en bordure des motifs, bien que cela n'ait pu être démontré de manière formelle.

Une voie d'amélioration de l'usinage ionique de l'oxyde de fer serait de vérifier l'épaisseur de la résine sur les bords des motifs et d'exposer le dépôt au flux d'ions en incidence normale afin d'éviter les interactions avec les flancs. Le redépôt de métal pulvérisé (Fe ou Si) sur les flancs pourrait être contrôlé par l'introduction d'une quantité suffisante d'oxygène pendant la gravure, comme cela est fait lors du dépôt de l'oxyde de fer dans l'Oxford DIBS 500 : les espèces métalliques pulvérisées s'oxyderaient en se condensant.

Il serait également possible d'éliminer le fer, sous produit de la gravure ionique, par un bain d'attaque sélectif, tel que celui utilisé pour la gravure du dépôt *I*, à condition de protéger les autres matériaux solubles comme les électrodes Al-Cu.

D'une manière générale, l'utilisation de la gravure ionique peut poser des difficultés pour l'élaboration de planches microbolométriques, notamment à cause de sa non-sélectivité qui pourrait endommager les couches inférieures.

## 2.5 Conclusion

L'intégration du dépôt *I* a permis de mesurer sa résistivité, de  $9,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , son TCR, de  $-1,2\%/K$ , et son paramètre de bruit basses fréquences, de  $5900 \text{ Hz}/V^2$  pour une distance inter-électrodes de  $19 \mu\text{m}$  et une température de  $30^\circ\text{C}$ . Il n'a en revanche pas été possible de caractériser le dépôt *II* de plus forte résistivité.

La raison en est un artefact de la gravure des motifs par flux d'ions. Bien que la présence d'un volume court-circuitant le dispositif n'ait pas été démontrée de manière formelle, par une cartographie de résistivité acquise par microscopie à force atomique par exemple, les micrographies du dispositif de test sont compatibles avec l'existence d'une interaction entre les ions incidents d'argon et les bordures des motifs d'oxyde de fer lors de la gravure.

Il est en effet probable que l'incidence des ions argon sur l'oxyde de fer entraîne la pulvérisation préférentielle de l'oxygène tel que cela est décrit par Agarwala et al. [87]. Cette réduction provoquerait la formation d'un volume de fer en bordure des motifs qui les court-circuiterait lors des mesures de résistance électrique.

Pour l'élaboration des dispositifs de test, et surtout pour une future intégration du matériau thermistor, il apparaît nécessaire de développer un nouveau procédé de gravure pour les couches de magnétite – hématite. La sélectivité de la voie humide ne permet pas la gravure des dépôts biphasés, probablement à cause de la trop faible solubilité de l'hématite. La voie sèche génère un gradient de concentration en oxygène en bord de motifs pouvant fortement dégrader les performances de l'oxyde de fer. En outre, cette voie n'est pas compatible avec l'élaboration de microponts suspendus à cause de sa non-sélectivité.

La réduction localisée de couches d'oxyde de fer, par flux d'ions incidents comme celle observée ici, a donné lieu au dépôt d'un brevet [86]. Ces mécanismes et l'incorporation de volumes réduits pourraient en effet avoir un intérêt pour l'élaboration de microbolomètres. Il serait par exemple envisageable de soumettre les zones de la couche à graver à

un flux d'ions incidents d'énergie et d'intensité contrôlées afin d'accroître leur solubilité en réduisant  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ou  $\alpha\text{-Fe}$  par pulvérisation préférentielle de l'oxygène. Ce procédé pourrait également permettre d'améliorer les performances du bolomètre en réduisant les phases isolantes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}\dots$ ) à l'origine des résistances de contact de plusieurs  $\text{k}\Omega$  aux interfaces entre l'absorbeur  $\text{TiN}$  et l'oxyde de fer.

# Synthèse

Parmi les différentes couches d'oxydes de fer, l'examen des diagrammes d'équilibre nous avait conduit à écarter celles à base de wustite, en raison de la métastabilité de cette phase et du risque de précipitation de fer lors de l'échauffement du matériau pendant l'élaboration du bolomètre ou son utilisation. Les mesures de résistances nous permettent de noter que ces couches sont également peu uniformes et présentent un important gradient de composition. S'il existe aussi un gradient de composition dans les couches de mélanges magnétite – hématite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), l'uniformité de ces dernières est meilleure.

L'étude des propriétés de conduction des mélanges  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  permet de noter une augmentation du TCR et de la résistivité avec la teneur en phase isolante  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ceci pourrait être la traduction d'un mécanisme de conduction par percolation; cependant, le manque de données concernant la proportion de magnétite limite la détermination expérimentale du seuil de percolation et de l'exposant de la loi d'échelle s'y rattachant.

Il pourrait également découler de la diminution de la proportion en magnétite une forte augmentation du bruit électronique basses fréquences. Mesuré sur une couche à forte proportion de magnétite et faible résistivité ( $\rho \approx 0,1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ ), le paramètre de bruit est d'environ  $5900 \text{ Hz/V}^2$ .

Toutefois, l'élaboration de dispositifs de test n'a pas permis de caractériser l'évolution du niveau de bruit avec la composition des couches, à cause de la difficulté à graver des motifs de couches  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En effet, si les couches de magnétite sont aisées à graver par un procédé « voie humide », celui-ci, trop sélectif, n'est pas adapté à la gravure de l'hématite.

Un procédé « voie sèche » non sélectif a donc été expérimenté pour la gravure de dépôts renfermant une proportion notable de grains d'hématite. Malheureusement, la gravure par flux d'ions utilisée a généré des volumes conducteurs court-circuitant les dispositifs de test,

empêchant ainsi la caractérisation des propriétés de conduction des couches de thermistor, et donc la détermination du paramètre de bruit.

Le phénomène mis en jeu pour expliquer l'apparition d'un volume court-circuitant implique le bombardement ionique des flancs des motifs qui pulvériserait préférentiellement les atomes d'oxygène et réduirait ainsi l'oxyde de fer semiconducteur en fer métallique. Il est à noter que la réduction localisée d'une couche d'oxyde de fer permettrait d'inclure localement des volumes de propriétés conductrices dans une couche isolante ou semiconductrice [86]. De tels volumes permettraient par exemple d'améliorer un contact électrique, d'accroître localement la solubilité de la couche, ou d'inclure un dispositif d'antenne.

Les couches  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont difficilement intégrables sous la forme de volumes micrométriques à cause de la sélectivité des méthodes de gravure « voie humide » auxquelles résiste  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La non-sélectivité de la méthode « voie sèche » utilisée est également une difficulté à cause du risque d'érosion des couches inférieures à la couche d'oxyde. Une solution serait d'améliorer la solubilité des couches  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en les réduisant, par exemple par un flux d'ions incidents d'énergie cinétique contrôlée.

Actuellement, une nouvelle voie d'élaboration de motifs d'oxyde de fer est à l'étude au Légi : elle consiste à soumettre des dépôts de magnétite élaborés par IBS et gravés par voie humide à des recuits oxydants pour obtenir des couches de thermistor à fortes valeurs de résistivité et de TCR. Cependant, il est probable que ces traitements thermiques, en modifiant la microstructure, changent également les caractéristiques du bruit électronique du matériau par rapport aux couches développées dans cette étude.

# Conclusion générale



# Conclusion générale

Le premier objectif de cette étude était l'élaboration de couches de magnétite par pulvérisation réactive de type IBS<sup>a</sup>. Nous avons démontré que cette technique de dépôt permettait la condensation de magnétite, mais également de fer, de wustite et d'hématite à partir d'une cible de fer pulvérisée et d'une pression d'oxygène. Le débit d'introduction de l'oxygène ainsi que l'énergie et l'intensité du flux d'ions pulvérisant la cible contrôlent directement la stœchiométrie du dépôt (cf. Fig. 2.4 page 117). Observées par microscopie électronique en transmission, les couches se présentent sous la forme de cristallites de 10 à 20 nm de diamètre organisés en colonnes parallèles à l'axe de croissance du dépôt.

Ces différentes observations ont permis d'établir un modèle de dépôt. Basé sur les travaux de Tsuge et al. [57] d'une part et de Berg et al. [64, 73, 74] d'autre part, ce modèle analytique prédit la vitesse de croissance et la composition du dépôt, malgré les hypothèses simplificatrices nécessaires à son établissement.

Ces observations ont également permis la compréhension des mécanismes de la formation de la couche : à la surface du dépôt, l'apport énergétique des atomes pulvérisés de la cible autorise leur organisation selon des phases parfois connues pour leurs métastabilités à température ambiante (la wustite). Cependant, cette énergie est très vite dissipée sous forme de chaleur à travers l'importante surface de contact entre le substrat et les parois de l'enceinte. Le dépôt subit ainsi une trempe au fur et à mesure de sa croissance qui fige les phases obtenues à la surface et limite la croissance des cristallites.

Il est attendu que cette microstructure, tant par sa stœchiométrie que par la morphologie de ses grains, ait un effet sur les propriétés de conduction. Les proportions en cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  des couches en modifient la conductivité, alors que les joints de grains sont autant d'obstacles au passage du courant et de sources de bruits électroniques.

---

a. *Ion beam sputtering* : pulvérisation par faisceau d'ions.

Le second objectif de cette étude était l'optimisation et la caractérisation des propriétés des couches pour des applications microbolométriques. Parmi les critères de choix d'un matériau thermistor, le principal est une forte dépendance de la résistivité à la température. Ceci exclut les dépôts de fer ou de fer – wustite, à cause du caractère conducteur de  $\text{Fe}^0$  ( $\text{TCR}^b > 0$ ). La maîtrise du bruit basses fréquences nécessitant une faible résistivité de la couche, celle-ci doit être constituée d'une part importante de phases semiconductrices wustite ou magnétite.

La wustite étant connue pour sa métastabilité, et donc du risque de précipitation de  $\text{Fe}^0$  lors d'échauffement du matériau, nous choisissons un mélange de magnétite – hématite pour la poursuite de l'étude. De plus, une proportion maîtrisée d'hématite isolante augmente sensiblement la dépendance à la température de la résistivité du thermistor.

Ainsi, l'étude des propriétés électriques des couches permet de constater l'augmentation de la résistivité d'une part et de sa dépendance à la température d'autre part avec l'augmentation de la proportion d'hématite : de  $\sim -1,1\%/K$  pour de la magnétite pure, le TCR passe ainsi à  $\sim -2,3\%/K$  avec l'augmentation de la part d'hématite. La résistivité s'élève alors de  $\sim 0,04 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $\sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ .

La conductivité semble ainsi obéir à un mécanisme de conduction par percolation, dans lequel les grains de magnétite peuvent s'organiser en un amas conducteur infini. La disparition de cet amas au seuil de percolation peut conduire à une augmentation du niveau de bruit électronique, tel que rapporté par Frayse et Planès [22]. Le choix de la composition optimale du dépôt nécessite donc une étude sur l'évolution du niveau de bruit basses fréquences avec la résistance.

La caractérisation d'un dispositif de test intégrant un dépôt de magnétite ( $\rho \sim 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ ) a révélé une valeur de TCR conforme aux mesures auparavant menées sur des couches non gravées ( $-1,2\%/K$  à  $30^\circ\text{C}$ ). La caractérisation du bruit basses fréquences permet d'évaluer le facteur de mérite simplifié du thermistor à  $2,1 \cdot 10^6$  en  $(\text{Hz}^{1/2}/\text{V}) \cdot \Omega^{1/2}/(\%/K)$ , à  $30^\circ\text{C}$  et pour une distance inter-électrodes de  $19 \mu\text{m}$ .

Toutefois, l'hématite est connue pour sa résistance à la gravure par les procédés « voie humide » tels que ceux habituellement utilisés pour l'élaboration de couches d'oxyde de

---

b. *Temperature coefficient of resistance* : coefficient de température de la résistance.

fer bolométriques, comme le rapportent Sinclair et al. [42, 59]. L'intégration de thermistor magnétite – hématite a donc nécessité une étude sur un procédé de gravure par « voie sèche » : la gravure par faisceau d'ions. Il est apparu que l'interaction du faisceau d'ions avec la couche d'oxyde de fer pouvait entraîner sa réduction en bordure des motifs. Dans le cadre de notre étude, cet artefact empêche l'étude de l'évolution du bruit avec la résistivité des couches, à cause du court-circuit des dispositifs de test.

Néanmoins, il est possible de s'en affranchir par la suppression de l'angle d'incidence du flux d'ions, afin de limiter son interaction avec les flancs du motifs, et par l'introduction d'oxygène dans l'enceinte de gravure, afin de prévenir la formation d'un redépôt de fer. Par ailleurs, cette réduction localisée de l'oxyde de fer peut être appliquée pour rendre localement une couche d'hématite compatible à la gravure par voie humide, ou d'inclure un volume métallique dans une couche semiconductrice ou isolante.

Malgré ces difficultés d'intégration, ainsi que le fort niveau de contraintes de compression des couches ( $\sim 2$  GPa), le procédé IBS réactif développé dans cette étude présente plusieurs avantages. Par rapport aux techniques de CVD<sup>c</sup> ou aux procédés de pulvérisation de cibles céramiques, il présente l'intérêt d'être relativement aisé à mettre en œuvre industriellement, grâce à un approvisionnement facile en réactifs : une cible de fer pur et de l'oxygène. Par rapport aux techniques de pulvérisation cathodique à partir de cible de fer, l'IBS ne présente pas d'hystérésis de pression d'oxygène, quelque soit la valeur du débit de O<sub>2</sub> introduit : ce procédé offre ainsi une bonne reproductivité des couches d'oxydes de fer.

Quant au matériau thermistor, l'IBS réactif permet d'accéder à une large gamme de composition, de la wustite à l'hématite en passant par les mélanges à base de magnétite, ainsi qu'à une large gamme de conductivité. Les mélanges wustite – magnétite ont ainsi des propriétés de semiconducteur. Toutefois, les mélanges magnétite – hématite offrent, en plus d'une excellente stabilité, de bien plus larges gammes de résistivité et de TCR.

---

c. *Chemical vapor deposition* : dépôt chimique en phase vapeur.



# Annexes



# Annexe A

## Paramètres communs aux modèles de pulvérisation et de dépôt

### A.1 Géométrie de l'enceinte de dépôt

Les figures A.1 et A.2 page suivante décrivent la géométrie de l'enceinte de dépôt. La définition des différents points introduits pour la description de la géométrie est donnée dans le tableau A.1 page 197.

Les valeurs des angles et des longueurs constants sont données dans le tableau A.2, alors que le tableau A.3 décrit les principales variables géométriques.

### A.2 Variables et constantes

Les tableaux A.4, A.6 et A.7 pages 198-199 définissent l'ensemble des variables utilisées dans les équations du modèle de dépôt développé ci-après. Le tableau A.5 page 198 liste les valeurs des constantes se rapportant aux calculs des volumes de O<sub>2</sub>. Parmi elles, la probabilité  $\eta$  de recombinaison des atomes d'oxygène est estimée égale à 0, la valeur de cette constante ayant peu d'impact sur les résultats des calculs. Il est à noter que les débits s'expriment en sccm<sup>a</sup>.

---

a. *Standard cubic centimeter per minute* : cm<sup>3</sup>/min d'un gaz à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $p = 1,013$  bar.

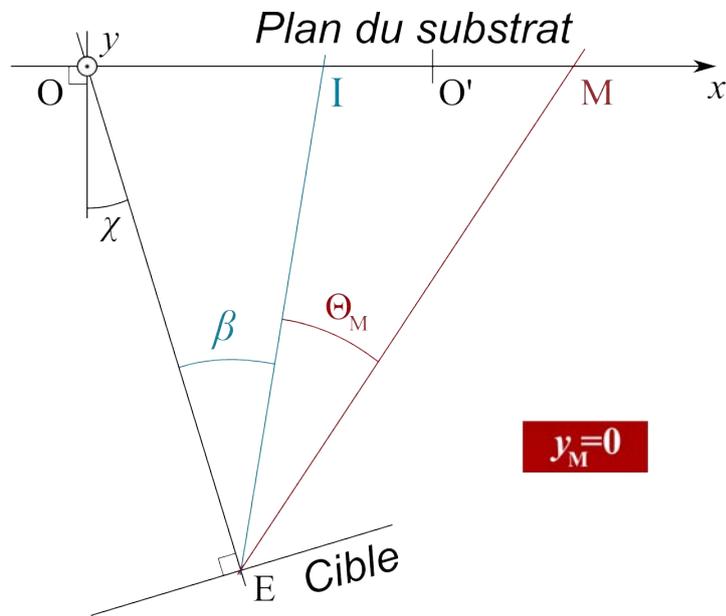


FIG. A.1 – Géométrie de l'enceinte dans le plan horizontal EOI; on suppose ici que  $y_M = 0$ .

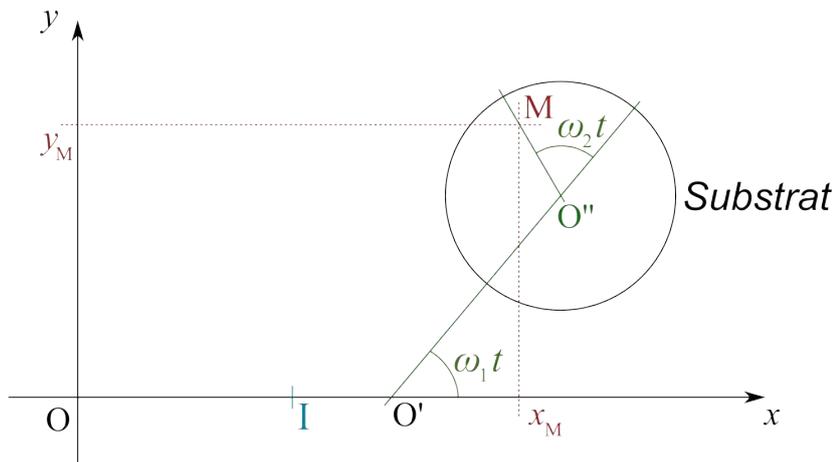


FIG. A.2 – Géométrie du plan du porte-substrat.

Point	Définition
E	Point de la cible d'où est émise la matière pulvérisée.
M	Point quelconque du substrat.
O	Intersection entre la normale de la cible en E et le plan du substrat.
O'	Centre du planétaire.
O''	Centre du substrat.
I	Point du plan du substrat où la quantité de matière reçue est maximale.

TAB. A.1 – Positions des points dans l'enceinte de dépôt.

Constante géométrique	Symbole	Valeur	Unité
Aire de la cible	$A_T$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$\text{m}^2$
Angle entre les normales de la cible et du substrat	$\chi$	0,262	rad
Distance $\ \vec{EO}\ $	$D$	0,33	m
Distance $\ \vec{OO'}\ $	$R$	0,25	m
Distance $\ \vec{O'O''}\ $	$R_1$	0,145	m
Vitesse de rotation du planétaire	$\omega_1$	$\pi$	rad/s
Vitesse de rotation du substrat	$\omega_2$	$1,36\pi$	rad/s

TAB. A.2 – Principales constantes géométriques de l'enceinte de dépôt.

Variable géométrique	Symbole	Unité
Coordonnée horizontale de M dans le plan du substrat	$x_M$	m
Coordonnée verticale de M dans le plan du substrat	$y_M$	m
Rayon de M sur le substrat (distance $\ \vec{O''M}\ $ )	$R_M$	m
Distance $\ \vec{EM}\ $	$r_M$	m
Angle entre $\vec{EM}$ et la normale au dépôt en M	$\gamma_M$	rad
Angle $\widehat{IEM}$	$\Theta_M$	rad
Aire du dépôt	$A_D$	$\text{m}^2$
Aire élémentaire du dépôt	$dA_D$	$\text{m}^2$

TAB. A.3 – Principales variables géométriques de l'enceinte de dépôt.

Variable	Symbole	Unité
Flux de O <sub>2</sub> sur les surfaces	$\varphi_{O_2}$	/m <sup>2</sup> /s
Pression partielle de O <sub>2</sub>	$p_{O_2}$	Pa
Débit d'introduction de O <sub>2</sub>	$\phi_{O_2}$	sccm
Débit extrait par le dispositif de pompage	$\phi_{O_2}^{\text{pompage}}$	sccm
Vitesse de pompage	$v_P$	l/s
Débit extrait au niveau du dépôt	$\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$	sccm
Débit extrait au niveau de la cible	$\phi_{O_2}^{\text{cible}}$	sccm
Flux de O <sub>2</sub> extrait au niveau du dépôt	$\xi_{O_2}^{\text{dépôt}}$	/m <sup>2</sup> /s
Flux de O <sub>2</sub> extrait au niveau de la cible	$\xi_{O_2}^{\text{cible}}$	/m <sup>2</sup> /s
Coefficient de collage de O <sub>2</sub> sur la cible	$\alpha_T$	
Coefficient de collage de O <sub>2</sub> sur le dépôt	$\alpha_D$	
Taux de recouvrement des sites d'adsorption de Fe par O	$\theta$	
" $\theta$ sur la cible	$\theta_T$	
" $\theta$ sur la dépôt	$\theta_D$	

TAB. A.4 – Variables se rapportant aux flux d'oxygène dans l'enceinte.

Constante	Symbole	Valeur	Unité
Probabilité de piégeage de O <sub>2</sub> sur une surface Fe	$\kappa$	$\sim 1$	
Probabilité de recombinaison des O* pulvérisés	$\eta$	$\sim 0$	
Masse d'une molécule O <sub>2</sub>	$M_{O_2}$	$5,31 \cdot 10^{-26}$	kg
Température du système à l'état standard	$T_0$	300	K
Pression du système à l'état standard	$p_0$	$1,013 \cdot 10^5$	Pa
Facteur de conversion de débit	B	$6 \cdot 10^7$	sccm/(m <sup>3</sup> /s)

TAB. A.5 – Constantes se rapportant aux flux d'oxygène et à l'atmosphère de l'enceinte.

Variable	Symbole	Unité
Flux de Xe <sup>+</sup> sur la cible	$\Psi$	/m <sup>2</sup> /s
Rendement de pulvérisation de Fe par Xe <sup>+</sup> incident	$S_{\text{Fe}}$	
" $S_{\text{Fe}}$ d'une surface de Fe ( $\theta = 0$ )	$S_0$	
" $S_{\text{Fe}}$ d'une surface de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\theta = 1$ )	$S_1$	
Coefficient d'émission de matière sous l'angle $\Theta_M$	$P(\Theta_M)$	/m <sup>2</sup>
Coefficient de réception de matière au point M	$\Gamma_M$	/m <sup>2</sup>
Excentricité de la distribution de la matière pulvérisée	$e = b/a$	
Angle $\widehat{\text{OEI}}$	$\beta$	rad

TAB. A.6 – Variables se rapportant à la pulvérisation de la cible.

Variable	Symbole	Unité
Nombre de O sur la cible	$n_T$	
Ratio nombre de O par nombre de Fe sur la cible	$\Pi_T$	
Nombre de O sur le dépôt	$n_D$	
Ratio nombre de O par nombre de Fe sur le dépôt	$\Pi_D$	
Quantité d'atomes déposés au point M	$Q_M$	/m <sup>2</sup> /s
Épaisseur déposée en M	$w_M$	m
Durée de dépôt	$t_D$	s
Pas de temps de dépôt	$\delta t$	s

TAB. A.7 – Variables se rapportant au dépôt.



# Annexe B

## Modèle de pulvérisation

### B.1 Expression de la probabilité d'émission

La modélisation de la distribution de la matière pulvérisée de la cible fait appel à la loi de distribution ellipsoïdale proposée par Tsuge et al. [57]. Trois paramètres interviennent dans cette modélisation : le rendement de pulvérisation du fer  $S_{\text{Fe}}$ , l'angle de pulvérisation préférentielle  $\beta$  et l'excentricité  $e = b/a$  de la loi de distribution ellipsoïdale. Dans le but de les déterminer, nous considérons ici le flux de matière reçu par un point M fixe situé dans le plan des substrats.

Selon la relation rapportée dans la partie I (cf. page 59), le coefficient d'émission  $P(\Theta_M)$  est proportionnel à la longueur de la corde  $p(\Theta_M)$  à un facteur de normalisation près. Ce dernier est choisi de sorte que la probabilité d'émission au travers de la demi-sphère  $\Omega$  au dessus de la cible soit égale à 1.

$$P(\Theta_M) = \frac{e^2 - 1}{2\pi \ln e} \times \frac{\cos \Theta_M}{(1 - e^2) \cos^2 \Theta_M + e^2} \times \frac{1}{r_M^2} \quad (\text{B.1})$$

### B.2 Pulvérisation sans gaz réactif

En l'absence de gaz réactif ( $\phi_{\text{O}_2} = 0$ ), la quantité d'atomes  $Q_M$  déposés au point M sur le substrat s'exprime en fonction du coefficient d'émission  $P(\Theta_M)$  et du nombre total d'atomes de fer pulvérisés de la cible  $S_{\text{Fe}} \times \Psi \times A_T$ . Il faut également tenir compte de  $\gamma_M$  qui correspond à l'angle d'incidence des particules émises de la cible vers le point M.

$$Q_M(\phi_{\text{O}_2} = 0) = P(\Theta_M) \times S_{\text{Fe}} \times \Psi \times A_T \times \cos \gamma_M \quad (\text{B.2})$$

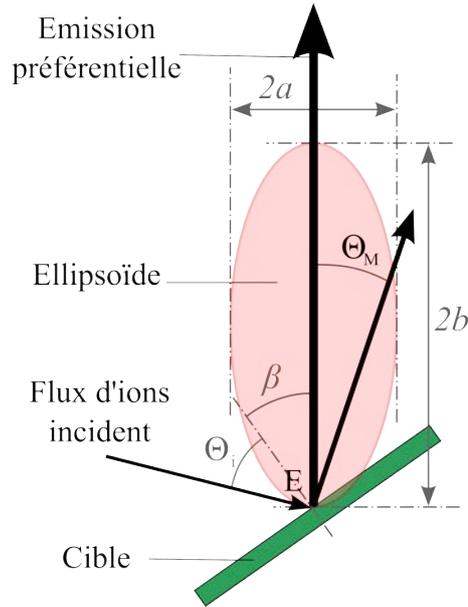


FIG. B.1 – Ellipsoïde de révolution représentant la distribution angulaire de la matière pulvérisée.

Dans les expressions de  $P(\Theta_M)$  et de  $Q_M$  ci-dessus,  $\cos \Theta_M$ ,  $\cos \gamma_M$  et  $r_M$  s'expriment en fonction des paramètres géométriques de la chambre de dépôt et des coordonnées  $(x_M, y_M)$  du point M dans le repère du substrat.

$$\cos \Theta_M = \frac{x_M \sin(\beta - \chi) + D \cos \beta}{r_M} \quad (\text{B.3})$$

$$\cos \gamma_M = \frac{D \cos \chi}{r_M} \quad (\text{B.4})$$

$$r_M = \sqrt{x_M^2 + y_M^2 - D^2 - 2Dx_M \sin \chi} \quad (\text{B.5})$$

L'épaisseur  $w_M$  de matière déposée au point M est reliée à  $Q_M$  par l'expression B.6. Sa dépendance aux coordonnées  $x_M$  et  $y_M$  du point M est déduite des relations B.2, B.3, B.4 et B.5. La densité atomique  $d_{\text{at.}}$  de l'ensemble des phases du système de fer – oxygène peut être estimée à  $8,5 \cdot 10^{22}$  atomes Fe ou O par  $\text{cm}^3$ .

$$w_M = \frac{Q_M \times t_D}{d_{\text{at.}}} \quad (\text{B.6})$$

Ainsi, la détermination de l'épaisseur  $w_M$  en plusieurs points statiques dans le plan du substrat nous permet d'identifier l'angle  $\beta$  de pulvérisation préférentielle, l'excentricité  $e$  et le rendement de pulvérisation  $S_{Fe}$ . Un exemple est donné ci-après (cf. Fig. B.2 page suivante). En l'absence de  $O_2$  dans l'enceinte, le rendement de pulvérisation  $S_{Fe}$  s'identifie au rendement  $S_0$  d'une surface de fer pur.

### B.3 Pulvérisation avec gaz réactif

Avec l'introduction de gaz réactif, il nous faut tenir compte de la quantité d'oxygène incorporée dans le calcul de  $Q_M$ . Cette quantité est proportionnelle à la quantité de fer déposée, avec un facteur  $\Pi_D$  qui en fait le nombre d'atomes d'oxygène par atome de fer dans le dépôt.

$$Q_M = P(\Theta_M) \times S_{Fe} \times \Psi A_T \times \cos \gamma_M \times (1 + \Pi_D) \quad (B.7)$$

L'expression de l'épaisseur  $w_M$  en fonction de  $x_M$  et  $y_M$  se déduit comme précédemment des équations B.3, B.4, B.5 et B.6, en prenant en compte la quantité totale d'atomes déposés (cf. éq. B.7).

Dans le cas où le débit de  $O_2$  est suffisamment important pour obtenir un dépôt de degré d'oxydation maximal, c'est-à-dire  $Fe_2O_3$ , nous avons  $\Pi_D = 3/2$ . Si nous supposons le débit  $\phi_{O_2}$  suffisamment important pour avoir une contamination maximale de la cible, nous pouvons en outre identifier  $S_{Fe}$  au rendement de pulvérisation du fer  $S_1$  d'une surface de stoechiométrie  $Fe_2O_3$ .

Pour des débits  $\phi_{O_2}$  intermédiaires, la détermination de  $S_{Fe}$  passe par une approximation. Il n'est pas possible de déterminer le taux de recouvrement  $\theta_T$  de l'oxygène sur la cible sans des analyses de surface incompatibles avec les dimensions de la cible, et donc d'associer des valeurs de  $S_{Fe}$  expérimentales à des valeurs de  $\theta_T$ . Nous supposons que le rendement de pulvérisation varie linéairement avec  $\theta_T$  entre ses valeurs limites  $S_0$  et  $S_1$  (cf. éq. B.8).

$$S_{Fe} = S_0 + \theta_T \times (S_1 - S_0) \quad (B.8)$$

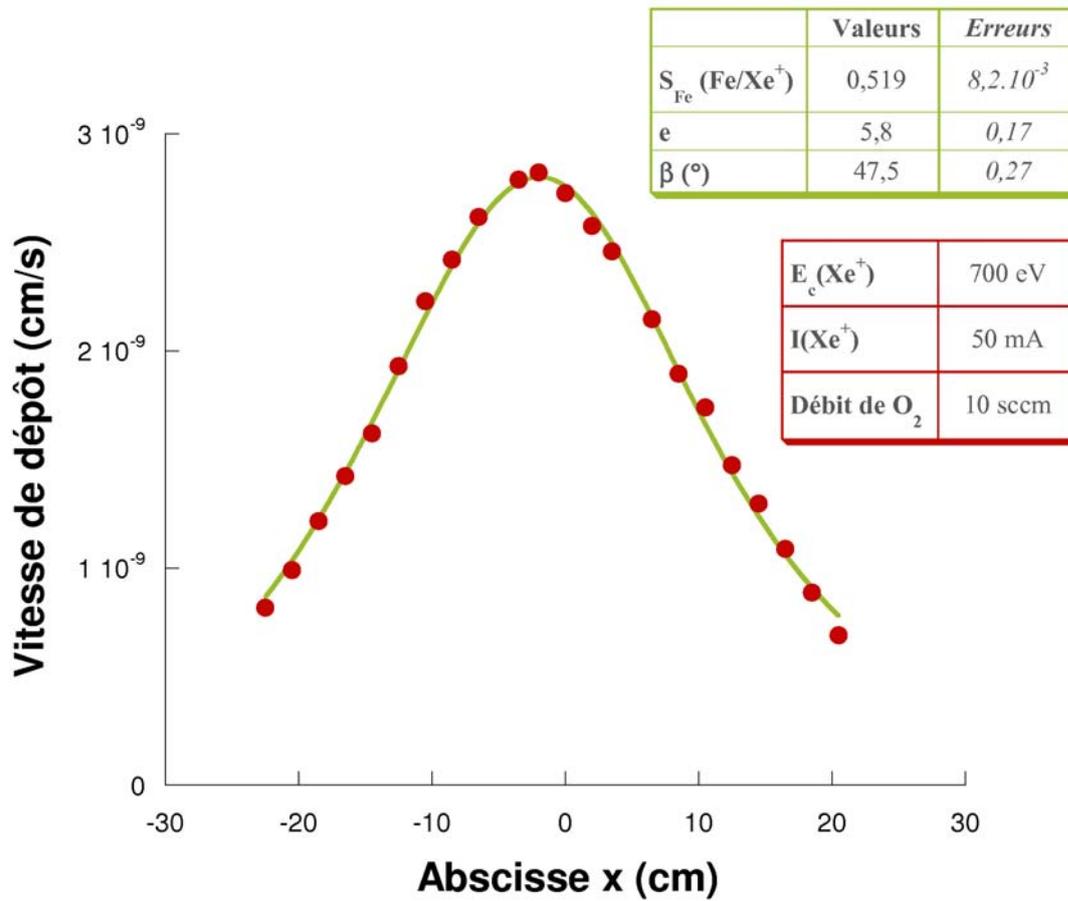


FIG. B.2 – Exemple de détermination du rendement de pulvérisation  $S_{\text{Fe}}$ , de l'excentricité  $e$  et de l'angle  $\beta$  à partir des valeurs de la vitesse de dépôt en fonction de l'abscisse  $x_M$ .

# Annexe C

## Modèle de dépôt

Les paramètres du flux de matière pulvérisée ayant été précédemment déterminés en mode statique, ils peuvent dès lors être introduits dans les équations du modèle de dépôt. Le coefficient  $\Gamma_M = P(\Theta_M) \times \cos \Theta_M$  caractérise la dépendance spatiale des paramètres de la croissance du dépôt, c'est-à-dire le taux de recouvrement  $\theta_D$  de l'oxygène à sa surface et l'épaisseur du dépôt  $w$ .

Les équations basées sur le modèle analytique de Berg et al. [64, 73, 74] permettent le calcul de  $\theta_D$  et de  $w$  en chaque point M situé dans le plan du substrat. Afin de tenir compte du mouvement des substrats,  $\Gamma_M$  est calculé par pas de temps  $\delta t$  pour les coordonnées successives de M  $x_M(t)$  et  $y_M(t)$ . Nous en déduisons les couples de valeurs de  $\theta_D$  et de  $w$ .

### C.1 Expressions des taux de recouvrement

#### C.1.1 Au niveau de la cible

Les flux de matière à considérer dans l'expression de la variation du nombre de sites d'adsorption occupés au niveau de la cible sont l'adsorption d'oxygène (cf. (i) éq. C.1) et la pulvérisation des atomes d'oxygène  $O^*$  précédemment chimisorbés (cf. (ii) éq. C.1). Nous pouvons raisonnablement estimer que la disparition de sites par pulvérisation des atomes de fer est compensée par l'arrivée de nouveaux atomes de fer suite à l'érosion de la surface.

$$\frac{dn_T}{dt} = \underbrace{2\alpha_T \times \varphi_{O_2}}_{(i)} - \underbrace{\Pi_T \times S_{Fe} \times \Psi}_{(ii)} \quad (C.1)$$

Les équations issues du mécanisme d'adsorption, rapportées dans la partie I (cf. page 62), permettent d'exprimer le coefficient de collage  $\alpha_T$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta_T$  (cf. éq. C.2). Les définitions de  $\Pi_T$  (cf. éq. C.3) et de  $S_{Fe}$  (cf. éq. B.8 page 203) introduisent également une dépendance au taux de recouvrement dans l'expression C.1.

$$\alpha_j = \kappa \times (1 - \theta_j) \text{ avec } j \equiv T \text{ ou } j \equiv D \quad (\text{C.2})$$

$$\Pi_j = \frac{3}{2} \times \theta_j \text{ avec } j \equiv T \text{ ou } j \equiv D \quad (\text{C.3})$$

L'établissement d'un régime stationnaire au niveau de la cible se traduit par une absence de variation de la quantité d'oxygène  $n_T$  adsorbée sur la cible. Cette hypothèse nous permet d'écrire une équation du second degré dont l'une des solutions est l'expression de  $\theta_T$  (cf. éq. C.4). Par définition, le taux de recouvrement est tel que  $0 \leq \theta \leq 1$ ; cette condition nous permet d'identifier l'unique solution et expression de  $\theta_T$  (cf. éq. C.5).

$$\frac{dn_T}{dt} = 2\kappa(1 - \theta_T)\varphi_{O_2} - \frac{3}{2}\theta_T[S_0 + \theta_T(S_1 - S_0)]\Psi = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$\theta_T = \frac{2\kappa\varphi_{O_2} + \frac{3}{2}S_0\Psi - \sqrt{(2\kappa\varphi_{O_2} + \frac{3}{2}S_0\Psi)^2 + 12\kappa(S_1 - S_0)\varphi_{O_2}\Psi}}{3(S_0 - S_1)\Psi} \quad (\text{C.5})$$

### C.1.2 Au niveau du dépôt

Afin d'établir l'expression de la variation du nombre  $n_D$  d'atomes d'oxygène dans le dépôt, nous considérons la chimisorption de l'oxygène (cf. (i) éq. C.6), le flux d'oxygène pulvérisé  $O^*$  vers les sites libres du dépôt (cf. (ii) éq. C.6) et la création de sites par dépôt du fer pulvérisé sur les sites occupés (cf. (iii) éq. C.6).

$$\frac{dn_D}{dt} = \underbrace{2\alpha_D \times \varphi_{O_2}}_{(i)} + \underbrace{(1 - \eta)\theta_T\Gamma_M \times S_{Fe}\Psi A_T \times \frac{3}{2}(1 - \theta_D)}_{(ii)} - \underbrace{\Gamma_M \times S_{Fe}\Psi A_T \times \frac{3}{2}\theta_D}_{(iii)} \quad (\text{C.6})$$

Comme pour la cible, l'expression du coefficient de collage  $\alpha_D$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta_D$  sur le dépôt nous est donnée par la relation C.2. L'hypothèse de l'existence d'un état stationnaire nous permet d'exprimer  $\theta_D$  (cf. éq. C.7).

$$\theta_D = \frac{2\kappa\varphi_{O_2} + \frac{3}{2}\eta\theta_T\Gamma_M \times S_{Fe}\Psi A_T}{2\kappa\varphi_{O_2} + \frac{3}{2}(\eta\theta_T + 1)\Gamma_M \times S_{Fe}\Psi A_T} \quad (\text{C.7})$$

Lors de la croissance d'une couche, on considère que le taux de recouvrement  $\theta_D$  à la surface définit le ratio O/Fe  $\Pi_D = \frac{3}{2}\theta_D$  de toute l'épaisseur déposée : la surface du dépôt à l'instant  $t$  conserve sa stœchiométrie à l'instant  $t + \delta t$  lorsqu'elle se retrouve recouverte par une nouvelle épaisseur déposée  $w(\delta t)$ .

L'expression de l'épaisseur  $w(\delta t)$  est la même que celle de  $w$  précédemment rapportée, la valeur de la durée de dépôt  $t_D$  étant remplacée par celle du pas de temps  $\delta t$  (cf. éq. B.6 page 202).

### C.1.3 Mode dynamique

Le mouvement du point M dans le plan du porte-substrat est décrit dans le repère cartésien  $(\vec{Ox}, \vec{Oy})$ . Les équations de  $x_M(t)$  et  $y_M(t)$  font apparaître les vitesses de rotation du planétaire  $\omega_1$  et du substrat  $\omega_2$ . Elles permettent le calcul de  $\Gamma_M$  à chaque instant  $t$ .

$$x_M(t) = R + R_1 \cos(\omega_1 \times t) + R_M \cos([\omega_1 + \omega_2] \times t) \quad (\text{C.8})$$

$$y_M(t) = R_1 \sin(\omega_1 \times t) + R_M \sin([\omega_1 + \omega_2] \times t) \quad (\text{C.9})$$

Le calcul de  $\Gamma_{M,i}$  se fait à chaque pas de temps  $\delta t$  : on considère ainsi le dépôt d'une couche de ratio  $\Pi_{D,i} = \Pi_D(\delta t)$  et d'épaisseur  $w_i = w(\delta t)$ . Le pas de temps  $\delta t$  doit être suffisamment petit pour que l'on puisse estimer le dépôt uniforme dans son épaisseur entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$ .

L'épaisseur du dépôt totale  $w_{\text{tot.}}$  est la somme des épaisseurs  $w_i$  déposées au cours des  $i$  pas de temps (cf. éq. C.10). Le ratio O/Fe du dépôt  $\Pi_{D,\text{tot.}}$  se calcule comme la moyenne des ratios  $\Pi_{D,i}$  pondérée par les épaisseurs  $w_i$  correspondantes (cf. éq. C.11).

$$w_{\text{tot.}} = \sum_i w_i \quad (\text{C.10})$$

$$\Pi_{D,\text{tot.}} = \frac{\sum_i \Pi_{D,i} \times w_i}{\sum_i w_i} \quad (\text{C.11})$$

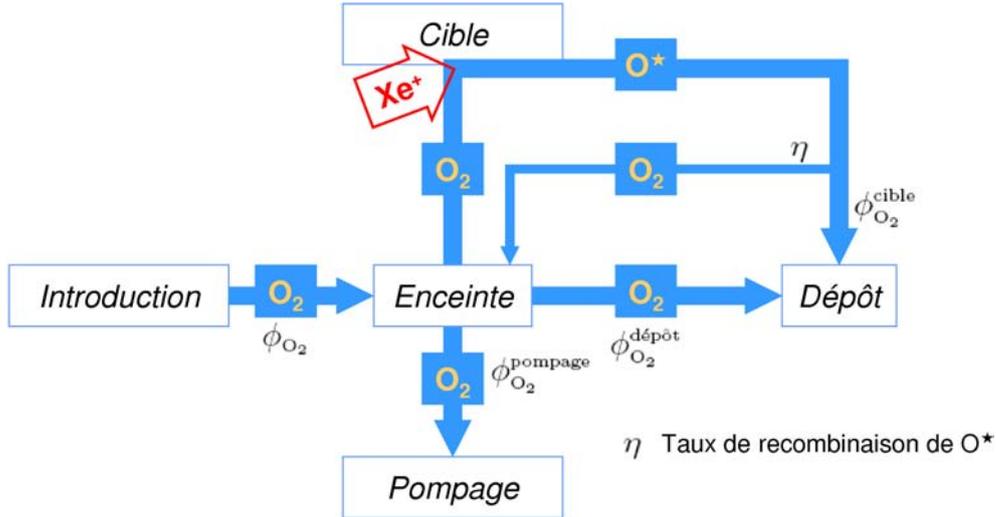


FIG. C.1 – Schéma des flux d'oxygène gaz ( $O_2$ ) et pulvérisé ( $O^*$ ) dans l'enceinte de dépôt.

## C.2 Expression du débit d'oxygène introduit $\phi_{O_2}$

L'hypothèse d'un état stationnaire implique une pression partielle d' $O_2$  constante dans l'enceinte au cours du dépôt. Le débit d'introduction de l'oxygène est par conséquent égal à la somme des contributions de l'adsorption sur le dépôt ( $\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$ ), de l'adsorption sur la cible ( $\phi_{O_2}^{\text{cible}}$ ) et de l'extraction par le dispositif de pompage ( $\phi_{O_2}^{\text{pompage}}$ ) (cf. éq. C.12) (cf. Fig. C.1). Nous pouvons estimer que l'adsorption sur les surfaces non-réactives de l'enceinte, c'est-à-dire toutes les parois hormis la cible et le dépôt, est compensée par la désorption. Il en est de même sur la cible où,  $\theta_r$  étant constant, la chimisorption de l'oxygène est compensée par la pulvérisation de la surface de la cible.

$$\phi_{O_2} = \phi_{O_2}^{\text{pompage}} + \phi_{O_2}^{\text{dépôt}} + \phi_{O_2}^{\text{cible}} \quad (\text{C.12})$$

### C.2.1 Contribution du pompage

Le débit de  $O_2$  extrait par le dispositif de pompage est proportionnel à la vitesse de pompage et à la pression partielle de  $O_2$ , elle-même proportionnelle au flux de  $O_2$  (cf. éq. C.13). Le facteur  $B$  permet d'exprimer le débit en sccm.

$$\phi_{O_2}^{\text{pompage}} = B \times p_{O_2} \times v_P = B \times \varphi_{O_2} \sqrt{2\pi k_B T_0 M_{O_2}} \times v_P \quad (\text{C.13})$$

### C.2.2 Contribution de l'adsorption sur le dépôt

Le débit  $\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$  consommé par l'adsorption sur le dépôt s'exprime en fonction du facteur  $B$  et du flux  $\xi_{O_2}^{\text{dépôt}}$  à l'aide de la loi des gaz parfaits (cf. éq. C.14).

$$\phi_{O_2}^{\text{dépôt}} = B \times \frac{k_B T_0}{p_0} \times \xi_{O_2}^{\text{dépôt}} \quad (\text{C.14})$$

Le flux de  $O_2$  consommé par l'adsorption sur le dépôt se calcule en intégrant la quantité de  $O_2$  adsorbée sur l'ensemble de la surface de dépôt  $A_D$ . Dans l'équation C.15, nous pouvons isoler  $\theta_D$  des autres grandeurs, puisqu'elle seule présente une dépendance spatiale.

$$\xi_{O_2}^{\text{dépôt}} = \kappa \varphi_{O_2} \iint_{A_D} (1 - \theta_D) dA_D \quad (\text{C.15})$$

### C.2.3 Contribution de l'adsorption sur la cible

Comme pour le calcul de  $\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$ , le débit  $\phi_{O_2}^{\text{cible}}$  consommé par la cible s'exprime en fonction du flux  $\xi_{O_2}^{\text{cible}}$  grâce à la loi des gaz parfaits (cf. éq. C.16).

$$\phi_{O_2}^{\text{cible}} = B \times \frac{k_B T_0}{p_0} \times \xi_{O_2}^{\text{cible}} \quad (\text{C.16})$$

Parmi les atomes d'oxygène adsorbés à la surface de la cible, seuls ceux qui sont ensuite pulvérisés et incorporés dans le dépôt sont considérés comme extrait de l'atmosphère; ceci explique la présence du facteur  $(1 - \eta)$  dans l'équation C.17. Seuls  $\Gamma_M$  et  $\theta_D$  présentent une dépendance spatiale et doivent être intégrés sur la surface du dépôt  $A_D$ .

$$\xi_{O_2}^{\text{cible}} = (1 - \eta) \Pi_T S_{Fe} \Psi A_T \iint_{A_D} \Gamma_M (1 - \theta_D) dA_D \quad (\text{C.17})$$

### C.2.4 Intégration sur l'aire $A_D$

Les calculs de  $\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$  et de  $\phi_{O_2}^{\text{cible}}$  nécessitent d'intégrer respectivement  $(1 - \theta_D) dA_D$  et  $\Gamma_M (1 - \theta_D) dA_D$  sur l'ensemble de la surface du dépôt. Nous choisissons pour cela un repère sphérique d'origine E dans lequel l'aire élémentaire  $dA_D$  s'exprime en fonction des coordonnées  $\Theta_M$  et  $\Phi_M$  (cf. éq. C.18 page suivante).  $\Phi_M$  est l'angle orienté entre le plan des vecteurs  $\vec{E\hat{I}}$  et  $\vec{O\hat{I}}$  d'une part et le plan des vecteurs  $\vec{E\hat{I}}$  et  $\vec{E\hat{M}}$  d'autre part, projeté sur un plan perpendiculaire à  $\vec{E\hat{I}}$  (cf. Fig. C.2 page suivante).

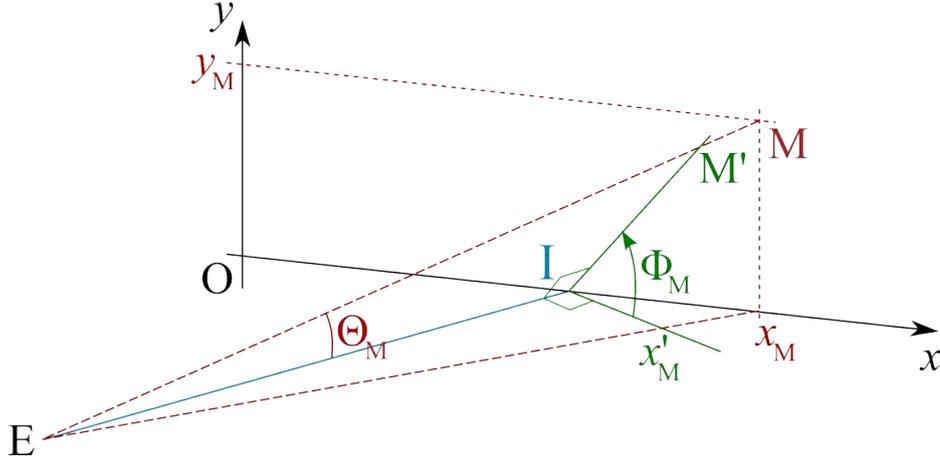


FIG. C.2 – Le point M du substrat dans un repère cartésien  $(x_M, y_M)$  et dans un repère sphérique  $(\Theta_M, \Phi_M)$ .

$$dA_D = \frac{D^2 \cos^2 \chi}{\cos^2(\beta + \chi)} \times \frac{\sin^2 \Theta_M \sin \Phi_M}{\cos^2 [\Theta_M + (\beta - \chi) \cos \Phi_M]} d\Theta_M d\Phi_M \quad (\text{C.18})$$

En exprimant la distance  $r_M = \|\overrightarrow{EM}\|$  en fonction de  $\Theta_M$  et  $\Phi_M$  (cf. éq. C.19), nous obtenons, à partir des expressions de  $P(\Theta_M)$  (cf. éq. B.1 page 201) et de  $\cos \gamma_M$  (cf. éq. B.4 page 202), l'expression de  $\Gamma_M = P(\Theta_M) \times \cos \gamma_M$  dans ce nouveau repère sphérique. Cela nous permet d'exprimer également  $\theta_D$  dont  $\Gamma_M$  est l'unique dépendance spatiale.

$$r_M = \frac{D \cos \chi}{\cos(\beta - \chi)} \times \frac{\cos [(\beta - \chi) \cos \Phi_M]}{\cos [\Theta_M + (\beta - \chi) \cos \Phi_M]} \quad (\text{C.19})$$

Les débits  $\phi_{O_2}^{\text{dépôt}}$  et  $\phi_{O_2}^{\text{cible}}$  sont obtenus par une intégration pour laquelle  $0 \leq \Theta_M < \frac{\pi}{2}$  et  $0 \leq \Phi_M \leq 2\pi$  : on estime en effet que la quantité de matière déposée avec un angle d'émission  $\Theta_M \geq \frac{\pi}{2}$  est négligeable.

# Bibliographie



# Bibliographie

- [1] S. P. LANGLEY, « The bolometer and radiant energy », *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, n° XVI, 1881.
- [2] A. ROGALSKI, « Infrared detectors: status and trends », *Prog. Quantum Electron.*, vol. 27, n° 2-3, p. 59–210, 2003.
- [3] R. G. BUSER et M. F. TOMPSETT, « Historical overview », in *Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems*, vol. 47 in *Semiconductors and Semimetals*, chap. 1, p. 1–16, Academic Press, 1997.
- [4] G. GAUSSORGUES, « Détecteurs infrarouges », *Tech. Ing.*, n° E 4060, 1996.
- [5] D. L. POLLA et J. R. CHOI, « Monolithic pyroelectric bolometer arrays », in *Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems*, vol. 47 in *Semiconductors and Semimetals*, chap. 5, p. 175–201, Academic Press, 1997.
- [6] S. CAPDEVILLE, *Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres*. Thèse doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2005.
- [7] B. MAUVERNAY, *Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique*. Thèse doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [8] R. A. WOOD, « Monolithic silicon microbolometer arrays », in *Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems*, vol. 47 in *Semiconductors and Semimetals*, chap. 3, p. 43–121, Academic Press, 1997.
- [9] N. F. MOTT, « Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands », *Philos. Mag.*, vol. 19, n° 16, p. 835–852, 1969.

- [10] V. AMBEGAOKAR, B. I. HALPERIN et J. S. LANGER, « Hopping conductivity in disordered systems », *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 4, n° 8, p. 2612–2620, 1971.
- [11] P. SHENG, B. ABELES et Y. ARIE, « Hopping conductivity in granular metals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 31, n° 1, p. 44–47, 1973.
- [12] A. MOLITON et B. LUCAS, « Propriétés électroniques dans les solides désordonnés. III. Les mécanismes de transport par saut faisant appel aux modèles des paires et à la conduction par polarons », *Ann. Phys. (Fr.)*, vol. 19, p. 299–352, 1994.
- [13] C. M. HURD, « On the temperature dependence of electron transport by small-polaron model », *Philos. Mag. B*, vol. 50, n° 3, p. L29–L32, 1984.
- [14] W. RADFORD, D. MURPHY, M. RAY, S. PROPST, A. KENNEDY, K. SOCH, R. CODA, G. LUNG, E. MOODY et D. GLEICHMAN, « 320 x 240 microbolometer focal plane array for uncooled applications », in *Photodetectors: Materials and Devices* (G. J. BROWN et M. RAZEGHI, eds), vol. 2685 in *Proc. SPIE*, p. 80–90, 1996.
- [15] J. B. JOHNSON, « Thermal agitation of electricity in conductors », *Phys. Rev.*, vol. 32, n° 1, p. 97–109, 1928.
- [16] F. N. HOOGE, « 1/f noise sources », *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 41, n° 11, p. 1926–1935, 1994.
- [17] M. W. KHAN, R. KUMAR, R. J. CHOUDHARY, J. P. SRIVASTAVA, S. I. PATIL et W. K. CHOI, « Electrical transport and 1/f noise properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ) thin films », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 175409, 2008.
- [18] S. CHICCA, C. CIOFI, A. DILIGENTI, A. NANNINI et B. NERI, « Dependence of electromigration noise on geometrical and structural characteristics in aluminium – based resistors », *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 41, n° 11, p. 2173–2175, 1994.
- [19] E. CHAUSSE, *Test et modélisation de détecteurs infrarouges microbolométriques à température ambiante*. Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, 2000.
- [20] M. LAGUËS et A. LESNE, *Invariances d'échelles; Des changements d'états à la turbulence*. Belin, 2003.
- [21] R. PIKE et H. E. STANLEY, « Order propagation near the percolation threshold », *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 14, 1981.

- [22] J. FRAYSSE et J. PLANÈS, « Interplay of hopping and percolation in organic conducting blends », *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 218, n° 1, p. 273–277, 2000.
- [23] R. RAMMAL, C. TANNOUS, P. BRETON et A.-M. S. TREMBLAY, « Flicker (1/f) noise in percolation networks: A new hierarchy of exponents », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, n° 15, p. 1718–1721, 1985.
- [24] A. FRANÇOIS, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites : polyaniline/polyméthacrylate de méthyle*. Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2003.
- [25] D. MURPHY, M. RAY, A. KENNEDY, J. WYLES, C. HEWITT, R. WYLES, E. GORDON, T. SESSLER, S. BAUR, D. VAN LUE, S. ANDERSON, R. CHIN, H. GONZALEZ, C. LE PERE, S. TON et T. KOSTRZEWA, « Expanded applications for high performance VOx microbolometer FPAs », in *Infrared Technology and Applications XXXI* (B. F. ANDRESEN et G. F. FULOP, édés), vol. 5783 in *Proc. SPIE*, p. 448–459, 2005.
- [26] J.-J. YON, E. MOTTIN et J.-L. TISSOT, « Latest amorphous silicon microbolometer developments at LETI-LIR », in *Infrared Technology and Applications XXXIV* (B. F. ANDRESEN, G. F. FULOP et P. R. NORTON, édés), vol. 6940 in *Proc. SPIE*, 2008.
- [27] L. S. DARKEN et R. W. GURRY, « The system iron – oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, n° 5, p. 798–816, 1946.
- [28] A. K. VAISH, S. P. MEHROTRA et R. C. GUPTA, « Thermodynamics and reduction kinetics of iron ore in direct reduction processes », *Journal of Metallurgy and Materials Science*, vol. 48, n° 2, 2006.
- [29] T. SCHEDEL-NIEDRIG, W. WEISS et R. SCHLÖGL, « Electronic structure of ultrathin ordered iron oxide films grown onto Pt(111) », *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 52, n° 24, p. 17449–17460, 1995.
- [30] N. GUSKOS, G. C. PAPADOPOULOS, V. LIKODIMOS, S. PATAPIS, D. YARMIS, A. PRZEPIERA, K. PRZEPIERA, J. MAJSZCZYK, Y. TYPEK, M. WABIA, K. AIDINIS et Z. DRAZEK, « Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite », *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, n° 6, p. 1051–1061, 2002.
- [31] E. J. VERWEY, P. W. HAAYMAN et F. C. ROMEYN, « Semi-conductors with large negative temperature coefficient of resistance », *Philips Tech. Rev.*, vol. 9, n° 8, 1947/1948.

- [32] J. SMIT et H. P. J. WIJN, « Ferrites: Physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications. », *Philips Tech. Lib.*, 1959.
- [33] S. OH et I. YU, « Electrical conduction noise in magnetite thin films », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 31, n° 4, p. 621–624, 1997.
- [34] L. NÉEL, « Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme », *Ann. Phys. (Fr.)*, vol. 3, p. 137–198, 1948.
- [35] H. LIU, E. Y. JIANG, H. L. BAI, R. K. ZHENG et X. X. ZHANG, « Thickness dependence of magnetic and magneto-transport properties of polycrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films prepared by reactive sputtering at room temperature », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, n° 23, p. 2950–2953, 2003.
- [36] Y. K. KIM et M. OLIVERIA, « Magnetic properties of reactively sputtered  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 1, p. 431–437, 1994.
- [37] B. MAUVERNAY, L. PRESMANES, C. BONNINGUE et P. TAILHADES, « Nanocomposite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  thin films prepared by RF sputtering and revealed by magnetic coupling effects », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 1-2, p. 58–62, 2008.
- [38] P. P. VAISHNAVA, U. SENARATNE, E. C. BUC, R. NAIK, V. M. NAIK, G. M. TSOI et L. E. WENGER, « Magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles incorporated in a polystyrene resin matrix », *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, vol. 76, n° 2, p. 024413, 2007.
- [39] F. KOCH et J. B. COHEN, « The defect structure of  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  », *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, vol. 25, n° 2, p. 275–287, 1969.
- [40] F. J. MORIN, « Magnetic susceptibility of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with added titanium », *Phys. Rev.*, vol. 78, n° 6, p. 819–820, 1950.
- [41] P. HEJDA, A. KAPIČKA, E. PETROVSKÝ et B. A. SJÖBERG, « Analysis of hysteresis curves of samples with magnetite and hematite grains », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 30, n° 2, p. 881–883, 1994.
- [42] F. G. PETERS, W. R. SINCLAIR et M. V. SULLIVAN, « Sputtered  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films for uses in "see through" masks », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n° 3, p. 305–309, 1972.
- [43] C.-H. LAI, P.-H. HUANG, Y.-J. WANG et R. T. HUANG, « Room-temperature growth of epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films by ion beam deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 11, p. 7222–7224, 2004.
- [44] W. R. GROVE, « On the electrochemical polarity of gases », *Philos. Trans. Royal Soc. (London)*, vol. B142, p. 87, 1852.

- [45] C. F. POWELL, J. H. OXLEY et J. M. BLOCHER, *Vapor Deposition*. John Wiley, 1966.
- [46] F. OUDRHIRI-HASSANI, L. PRESMANES, A. BARNABÉ et P. TAILHADES, « Microstructure, porosity and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterisation and modelization », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 18, p. 5796–5802, 2008.
- [47] H. R. KAUFMAN, J. J. CUOMO et J. M. E. HARPER, « Technology and applications of broad-beam of ion sources used in sputtering. Part I. Ion source technology », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 3, p. 725–738, 1982.
- [48] H. R. KAUFMAN, « Technology of ion beam sources used in sputtering », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 2, p. 272–276, 1978.
- [49] J. STARK *Z. Elektrochem.*, vol. 14, p. 752, 1908.
- [50] A. von HIPPEL, « Kathodenzerstäubungsprobleme », *Ann. Physik*, vol. 385, n° 15, p. 672–706, 1926.
- [51] G. K. WEHNER, « Controlled sputtering of metals by low-energy Hg ions », *Phys. Rev.*, vol. 102, n° 3, p. 690–704, 1956.
- [52] A. RICHARD et A.-M. DURAND, *Les Interactions ions énergétiques-solides*. In Fine, 1997.
- [53] Y. YAMAMURA et H. TAWARA, « Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, n° 2, p. 149–253, 1996.
- [54] Y. YAMAMURA, Y. ITIKAWA et N. ITOH, « Angular dependence of sputtering yields of monoatomic solids », *IPPJ-AM Report*, vol. 26, 1983.
- [55] P. WETZ, W. KRÜGER, A. SCHARMANN et K.-H. SCHARTNER, « The angular dependence of the sputtering yield of Ag, Ni, and Fe by high energy noble gas ions », *Radiat. Meas.*, vol. 27, n° 4, p. 569–574, 1997.
- [56] S. CHAO, T.-R. JENG, V.-S. LO, D.-R. HUANG et T.-C. HSIAO, « Angular distribution of the sputtered atoms from TbFeCo targets », *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 9, p. 5354–5359, 1993.
- [57] H. TSUGE, S. ESHO et H. GOKAN, « Simulation of ion-beam etched pattern profiles », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 2, p. 221–224, 1981.
- [58] Z.-J. ZHOU et J.-J. YAN, « Sputtering iron oxide films by a water vapor process », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 115, p. 87–98, 1992.

- [59] R. W. SINCLAIR, D. L. ROUSSEAU et STANCAVISH, « Iron oxide - an inorganic photoresist and mask material », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, n° 7, p. 925–928, 1974.
- [60] A. von KEUDEL, « Surface processes during thin-film growth », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, p. 455–467, 2000.
- [61] G. W. SIMMONS et D. J. DWYER, « A LEED-AES study of the initial stages of oxidation of Fe(001) », *Surf. Sci.*, vol. 48, p. 373–392, 1975.
- [62] M. ARBAB et J. B. HUDSON, « The kinetics and mechanism of oxygen uptake on a polycrystalline iron surface », *Surf. Sci.*, vol. 206, n° 1-2, p. 317–337, 1988.
- [63] K. J. KIM, D. W. MOON, S. K. LEEB et K.-H. JUNG, « Formation of a highly oriented FeO thin film by phase transition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe nanocrystallines », *Thin Solid Films*, vol. 360, p. 118–121, 2000.
- [64] S. BERG, H.-O. BLOM, T. LARSSON et C. NENDER, « Modeling of reactive sputtering of compound materials », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, n° 2, p. 202–207, 1987.
- [65] A. F. HMIEL, « Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3, n° 3, p. 592–595, 1985.
- [66] S. KADLEC, J. MUSIL et J. VYSKOCIL, « Influence of the pumping speed on the hysteresis effect in the reactive sputtering of thin films », *Vacuum*, vol. 37, n° 10, p. 729–738, 1987.
- [67] N. POPOVIĆ, Ž. BOGDANOV, B. GONCIĆ, S. ZEC, Z. RAKOČEVIĆ, M. ZLATANOVIĆ et D. PERUŠKO, « TiN thin films deposited by ion beam sputtering: effects of energetic particles bombardment », *Thin Solid Films*, vol. 459, n° 1-2, p. 286–291, 2004.
- [68] M. CEVRO et G. CARTER, « Ion beam sputtering and dual ion beam sputtering of titanium oxide films », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, n° 9, p. 1962–1976, 1995.
- [69] S. B. WANG, S. B. ZHOU et X. J. YI, « Preparation of homogeneous VO<sub>x</sub> thin films by ion beam sputtering and annealing process », *Vacuum*, vol. 75, n° 1, p. 85–90, 2004.
- [70] H. WANG, X. YI et S. CHEN, « Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 47, n° 3, p. 273–277, 2006.
- [71] J. A. THORNTON, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 666–670, 1974.

- [72] S. IWATSUBO, T. TAKAHASHI et M. NAOE, « Effect of surface roughness on magnetic properties of Fe films deposited by dual ion beam sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 343-344, p. 67–70, 1999.
- [73] T. NYBERG, P. SKYTT, B. GALNANDER, C. NENDER, J. NORDGREN et S. BERG, « Studies of reactive sputtering of multi-phase chromium nitride », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, n° 2, p. 248–252, 1997.
- [74] S. BERG et T. NYBERG, « Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes », *Thin Solid Films*, vol. 476, p. 215–230, 2005.
- [75] I. CHAMRITSKI et G. BURNS, « Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, p. 4965–4968, 2005.
- [76] A. P. GROSVENOR, B. A. KOBE, M. C. BIESINGER et N. S. MCINTYRE, « Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, p. 1564–1574, 2004.
- [77] G. G. STONEY *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 82, p. 172, 1909.
- [78] M. KARLIK et B. JOUFFREY, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) », *Tech. Ing.*, n° M 4 135, 2008.
- [79] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK et U. LITTMARK, *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, 1985.
- [80] S. TANUMA, C. J. POWELL et D. R. PENN, « Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range », *Surf. Interf. Anal.*, vol. 21, p. 165–176, 1994.
- [81] B. CHAPMAN, *Glow Discharge Processes*. Wiley-interscience publication, 1980.
- [82] H. WINDISCHMANN, « An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 62, n° 5, p. 1800–1807, 1987.
- [83] W. ZHANG, S. ZHANG, Y. LIU et T. CHEN, « Evolution of Si suboxides into Si nanocrystals during rapid thermal annealing as revealed by XPS and Raman studies », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, p. 1296–1301, 2009.
- [84] H. A. BETHE, « Statistical theory of superlattices », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 150, n° 871, p. 552–575, 1935.
- [85] A. LUSSIER, Y. U. IDZERDA, S. STADLER, S. B. OGALE, S. R. SHINDE et V. VENKATESAN, « Characterization for stontium titanate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and TiN/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, n° 4, p. 1609–1613, 2002.

- 
- [86] J.-L. OUVRIER-BUFFET, C. DUBARRY et L. PUECH, *Procédé de fabrication d'un détecteur bolométrique*. Brevet, n° EN 09 00215, 2009. Non publié.
- [87] P. AGARWALA, S. ANNAPOORNI, M. P. SRIVASTAVA, R. S. RAWAT et P. CHAUHAN, « Magnetite phase due to energetic argon ion irradiation from a dense plasma focus on hematite thin film », *Phys. Lett. A*, vol. 231, n° 5-6, p. 434–438, 1997.



**Résumé :**

Des couches minces à base de magnétite sont élaborées afin d'être intégrées comme matériau thermistor dans des microbolomètres pour la détection de rayonnements infrarouges.

La pulvérisation par faisceau d'ions (ou IBS) d'une cible de fer pur, en présence d'oxygène, permet d'élaborer des couches minces de 100 nm à base de fer, de wustite, de magnétite ou d'hématite selon la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de dépôt. Ces dépôts présentent une microstructure colonnaire avec des diamètres de grains compris entre 10 et 20 nm.

Ces couches mêlant des grains de tailles nanométriques de magnétite semiconductrice et d'hématite isolante présentent des propriétés de thermistor optimisées. En effet, l'hématite accroît la dépendance de la résistance à la température, alors que la conductivité de la magnétite et la microstructure permettraient de maîtriser le niveau de bruits électroniques. Ces paramètres affectent la sensibilité des microbolomètres aux variations de température de la scène.

**Mots-clés :**

Magnétite, hématite, wustite, couche mince, pulvérisation par faisceau d'ions, microbolomètre, détecteur infrarouge non-refroidi, résistivité, coefficient de température de la résistance.

**Summary:**

Magnetite based thin films are synthesized to be integrated as thermistor of microbolometer in uncooled infrared detector.

Ion beam sputtering (IBS) of pure iron target under oxygen allows to elaborate iron, wustite, magnetite or hematite based thin films (~100 nm) varying the supply rate of oxygen in the chamber. These deposits have columnar microstructure with grain sizes in between 10 and 20 nm.

These thin films with nanometric grains of semiconductor (magnetite) and insulator (hematite) have optimized properties of thermistor. Insulating hematite enhance thermal dependence of resistivity while conductivity of magnetite and microstructure will restrain level of electronic noises. These parameters affect sensitivity of microbolometers to thermal variation of scene.

**Keywords:**

Magnetite, hematite, wustite, thin film, ion beam sputtering, microbolometer, uncooled infrared detector, resistivity, temperature coefficient of resistance.