

N° d'Ordre : D.U. 2367

# UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R Sciences et Technologies

## ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 754

### THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

### DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par

**Fadi ZOUBIAN**

**Couches minces d'oxynitride de tantale déposées par pulvérisation réactive.**

**Étude du système Ta-Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et caractérisation des films.**

Soutenue publiquement le 9 juillet 2013 devant la commission d'examen :

***Président :***

E. MILLON, *Professeur, GREMI, Université d'Orléans*

***Rapporteurs :***

M. BELMAHI, *Professeur, IJL, Université de Lorraine, Nancy*

L. THOMAS, *Professeur, PROMES, Université de Perpignan*

***Examineurs :***

C. TAVIOT-GUEHO, *Professeure, ICCF, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*

E. TOMASELLA, *MCF (HDR), ICCF, Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (directeur de thèse)*

A. BOUSQUET, *MCF (HDR), ICCF, Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (co-directrice de thèse)*

***Invité :***

R. MAHIOU, *ICCF, Directeur de recherche CNRS, Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*



*« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès.*

*Essayez de devenir un homme qui a de la valeur. »*

*Albert Einstein*

*À ma mère...*



## **REMERCIEMENTS**



*Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé, de près ou du loin, dans la réalisation de cette thèse.  
Et particulièrement :*

*Eric TOMASELLA et Angélique BOUSQUET, qui ont dirigé et encadré cette thèse. C'est grâce à leurs expertises, leurs conseils et leur écoute que ce travail a pu aboutir. Je les remercie pour le temps considérable, mais nécessaire, qu'ils ont passé à relire et corriger des présentations, des articles et ce manuscrit de thèse.*

*Rachid MAHIOU, de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Matériaux pour l'Optique pour effectuer cette thèse. Je le remercie également pour avoir participé à mon jury de thèse.*

*Eric MILLON, Professeur à l'université d'Orléans, d'avoir présidé mon jury de thèse ; Mohammed BELMAHI, Professeur à l'université de Lorraine, Nancy et Laurent THOMAS, Professeur à l'université de Perpignan, d'avoir accepté de juger mon travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et les discussions menées au cours de ma soutenance.*

*Christine TAVIOT-GUEHO, Professeur à l'Université Blaise Pascal, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de me faire bénéficier de sa précieuse expérience dans le domaine de la cristallographie.*

*Je remercie également tous ceux qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à Luc BIDEUX et Guillaume MONIER de l'Institut Pascal, pour les analyses XPS, Christelle VARENNE, de l'Institut Pascal, pour les mesures électriques, Thierry SAUVAGE du laboratoire CEMHTI – Orléans, pour les analyses RBS et Anne-Marie GELINAUD de CASIMIR pour les micrographies en MEB.*

*Un énorme merci à Joël CELLIER, d'avoir partagé sans compter ses connaissances en instrumentation, et d'avoir été toujours à l'écoute de mes interrogations.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de l'équipe pour leur contribution à une bonne ambiance de travail.*

*Je tiens à remercier Hubert COITOUT et Damien VACHER qui m'ont accompagné durant mon service d'enseignement à l'IUT de Clermont.*

*Je garde de très bons souvenirs de tous les moments passés avec mes amis Libanais, ma famille en France.*

*Pour finir, un grand merci à ma famille, qui a constitué ma principale motivation pour affronter la vie et ses embuches.*



## SOMMAIRE



**INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1**

**CHAPITRE I LES COMPOSÉS DE TANTALE ET LA MÉTHODE D'ÉLABORATION ..... 7**

**I.1 Couches minces et matériaux antireflets ..... 11**

I.1.1 Bref historique ..... 11

I.1.2 Principe et différents designs des systèmes AR ..... 12

**I.2 Le tantale et ses composés ..... 19**

I.2.1 Le tantale ..... 19

I.2.2 Le pentoxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ..... 20

I.2.3 Le nitrure de tantale TaN ..... 22

I.2.4 L'oxynitrure de tantale TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ..... 23

**I.3 Les techniques d'élaboration de couches minces TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ..... 26**

I.3.1 L'oxydation et la nitruration thermique ..... 27

I.3.2 Le dépôt chimique en phase vapeur avec précurseurs organométalliques ..... 27

I.3.3 Le dépôt par couche atomique ..... 28

I.3.4 Les dépôts physiques en phase vapeur..... 29

**I.4 La pulvérisation cathodique : technique appliquée pour élaborer les couches minces de TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ..... 30**

I.4.1 Principe de la pulvérisation cathodique..... 30

I.4.2 Rendement de la pulvérisation ..... 33

I.4.3 Libre parcours moyen ..... 33

I.4.4 Croissance et microstructure d'une couche mince..... 35

I.4.5 Choix de la source d'excitation ..... 38

I.4.6 Le dispositif de la pulvérisation cathodique utilisé ..... 41

I.4.7 Préparation des échantillons ..... 44

**I.5 Conclusion ..... 45**

**CHAPITRE II ÉTUDE DU PROCÉDÉ : IDENTIFICATION DE LA ZONE D'EMPOISONNEMENT..... 49**

**II.1 L'effet d'hystérésis et l'empoisonnement de la cible ..... 53**

II.1.1 Instabilité de la pulvérisation réactive ..... 53

II.1.2	Lien entre modes de pulvérisation et rendement de pulvérisation .....	55
II.1.3	Modélisation du procédé .....	57
II.1.4	Solutions pour supprimer l'hystérésis .....	60
<b>II.2</b>	<b>Corrélation procédé-Matériau : approche SOE-RBS .....</b>	<b>61</b>
II.2.1	La spectrométrie optique d'émission SOE .....	61
a.	Théorie .....	61
b.	Dispositif expérimental .....	64
II.2.2	Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford .....	65
a.	Principe .....	65
b.	Conditions expérimentales et traitement des résultats .....	67
<b>II.3</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>68</b>
II.3.1	Analyse en présence d'un seul gaz réactif .....	69
a.	Mélange Argon/Oxygène .....	69
b.	Mélange Argon/Azote .....	72
II.3.2	Analyse en présence de deux gaz réactifs, mélange Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	74
a.	N <sub>2</sub> fixe, O <sub>2</sub> variable .....	74
a.i	Analyse du plasma .....	74
a.ii	Analyse des films .....	76
b.	O <sub>2</sub> fixe, N <sub>2</sub> variable .....	78
b.i	Analyse du plasma .....	78
b.ii	Analyse des films .....	80
c.	Cartographie du procédé .....	83
d.	Variation simultanée de O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> .....	85
d.i	Analyse du plasma .....	85
d.ii	Analyse des films .....	87
<b>II.4</b>	<b>Choix des conditions de dépôt de couches minces de TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> .....</b>	<b>91</b>
<b>II.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>91</b>

## **CHAPITRE III CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE COUCHES MINCES DE TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.....95**

<b>III.1</b>	<b>Composition et morphologie .....</b>	<b>99</b>
III.1.1	Analyse de la composition élémentaire par RBS .....	99

<b>III.2</b>	<b>Caractérisation structurale et microstructurale par Diffraction de Rayons X (DRX)</b>	<b>102</b>
III.2.1	Principe de la DRX	102
III.2.2	Orientation préférentielle	103
III.2.3	Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé	104
a.	Affinement LE BAIL [78]	104
b.	Affinement Rietveld [79]	105
III.2.4	Analyse microstructurale	107
III.2.5	Dispositif expérimental	109
III.2.6	Analyse par diffraction des rayons X des échantillons qui n'ont subi aucun traitement thermique	110
a.	Familles $TaN_x$	111
b.	Famille $TaO_xN_y$ et $TaO_x$	112
<b>III.3</b>	<b>Caractérisation de l'environnement des atomes par XPS</b>	<b>113</b>
III.3.1	Principe de la XPS	113
III.3.2	Analyse de la nature des liaisons	115
a.	Famille $TaN_x$	119
b.	Famille $TaO_xN_y$	124
c.	Famille $TaO_x$	128
<b>III.4</b>	<b>Effet du traitement thermique sur les couches minces <math>TaO_xN_y</math></b>	<b>130</b>
III.4.1	Appareillage et conditions expérimentales	131
III.4.2	Influence du traitement thermique sur la composition des couches minces $TaO_xN_y$	133
III.4.3	Influence du traitement thermique sur la structure des $TaO_xN_y$	134
a.	Famille $TaN_x$	135
b.	Famille $TaO_xN_y$	138
c.	Famille $TaO_x$	145
<b>III.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>146</b>

## **CHAPITRE IV PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE $TaO_xN_y$** .....153

<b>IV.1</b>	<b>Caractérisations optiques</b>	<b>157</b>
IV.1.1	Détermination indirecte du gap optique par Spectroscopie UV-visible	157
a.	Rappel	157
b.	Transmission des films	158

c.	Gap optique et paramètre d'Urbach.....	159
IV.1.2	Détermination des indices optiques par ellipsométrie spectroscopique .....	163
a.	Principe de l'ellipsométrie spectroscopique .....	163
b.	Description des modèles utilisés.....	167
c.	Modélisation de nos échantillons .....	172
d.	Indices optiques des films .....	174
IV.1.3	Influence du traitement thermique RTA sur les propriétés optiques.....	176
a.	Modélisation ellipsométrique des échantillons après recuit .....	177
b.	Indices optiques des films après traitement thermique .....	178
c.	Gap optique des films .....	181
<b>IV.2</b>	<b>Caractérisation électrique .....</b>	<b>183</b>
IV.2.1	Préparation des structures MIS .....	184
a.	Nettoyage des substrats .....	184
b.	Dépôt des couches et réalisation des contacts électriques .....	185
c.	Mesures Capacité-Tension C(V) [127].....	186
c.i	Principe de la mesure C(V) .....	186
c.ii	Appareillage .....	190
IV.2.2	Traitement thermique sous atmosphère réductrice .....	191
IV.2.3	Exploitation des résultats.....	192
<b>IV.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>196</b>
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>201</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>207</b>
	<b>ANNEXE.....</b>	<b>213</b>

## INTRODUCTION GÉNÉRALE





Les matériaux déposés sous forme de couches minces occupent une place importante pour la modification des propriétés du substrat sur lequel ils sont déposés. Nous pouvons citer à titre d'exemple leur application dans le domaine de la chimie, de la mécanique, de la médecine, de la micro-électronique ou bien encore de l'optique. L'étude menée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand porte sur ces deux derniers thèmes.

En effet, le monde industriel ou de la recherche demande des performances toujours accrues concernant la mise en forme de matériaux répondant à un cahier des charges extrêmement strict. Si une parfaite connaissance du revêtement est exigée en terme de composition, structure et propriétés, il n'en demeure pas moins que la maîtrise du procédé d'élaboration est capitale pour le transfert technologique qui peut en être fait.

Dans le domaine de l'optique, les dispositifs actuels ophtalmique ou photovoltaïque disposent de couches minces antireflets permettant une meilleure transmission des ondes électromagnétiques : confort visuel dans le premier cas, augmentation du rendement de photoconversion dans le second.

Dans le domaine de la microélectronique, la réduction de la taille des dispositifs permet d'améliorer leurs performances tout en réduisant leur coût. Des estimations montrent que tous les trois ans, une diminution de l'ordre de 50 à 70 % des dimensions peut être atteinte avec une baisse du prix de 25 %. Toutefois, les matériaux et les technologies utilisés atteignent des limites fondamentales.

Le chercheur, dans ce domaine scientifique de l'optoélectronique, aura donc pour but d'obtenir de « bons » matériaux en optimisant les procédés d'élaboration.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux potentialités de l'utilisation de l'oxynitride de tantale déposé par un procédé plasma qui est la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Si nous partons des deux matériaux de base que sont l'oxyde et le nitrure de tantale nous pouvons remarquer que :

- l'oxyde possède une constante diélectrique de 24, qui peut atteindre 44 dans certains cas, un indice de réfraction de 2 et a une grande résistance aux produits chimiques (HF et KOH).

- le nitrure possède de très bonnes qualités mécaniques, optiques et peut être utilisé en tant que barrière de diffusion.

Ces considérations montrent que nous pourrions trouver des combinaisons intéressantes concernant les propriétés, si nous arrivons à déposer des matériaux intermédiaires composés de tantale, d'oxygène et d'azote et ceci dans une large gamme de composition.

Le but de notre travail a donc été dans une première partie, de contrôler le procédé d'élaboration des couches minces en utilisant une cible de tantale et différentes atmosphères d'argon-oxygène-azote afin d'en assurer la reproductibilité. Une deuxième partie a été consacrée à la détermination des compositions, structures, propriétés optiques et électriques dans l'ultime but de pouvoir valoriser ces activités de recherche dans le domaine industriel de l'optique et/ou de la microélectronique.

Cette thèse comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré, dans une première partie, à la présentation bibliographique du tantale et de ses composés oxyde et nitrure. Nous présentons ensuite les différents domaines d'application en fonction des propriétés de chaque matériau. Dans un second temps, nous présentons certains aspects techniques des méthodes d'élaboration sous vide de couches minces appliquées pour élaborer l'oxynitrure de tantale. La troisième partie représente la pulvérisation cathodique, méthode choisie pour ce travail, avec une description détaillée de son principe et de ses différents mécanismes.

Le deuxième chapitre est une approche entre le procédé et la composition des couches élaborées. Il débute par une présentation du phénomène d'instabilité de la pulvérisation réactive géré par l'empoisonnement de la cible due à l'utilisation de gaz réactifs. Une étude du plasma par spectroscopie optique d'émission (SOE) nous permettra d'identifier ses composants en fonction du mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Cette étude sera réalisée pour différents mélanges gazeux, et ceci en fixant dans un premier temps le débit de l'un des gaz réactifs et en changeant le débit de l'autre et en changeant par la suite les deux débits en même temps. Des couches seront ainsi déposées pour différents mélanges gazeux. Leurs compositions, analysées par RBS, seront comparées à l'émission du plasma pour en déduire une relation procédé-matériau. À la fin de ce

chapitre, nous déterminerons les conditions favorables pour élaborer des oxynitrides de tantale sur une gamme de composition étendue.

Le troisième chapitre traite des propriétés physico chimique de nos matériaux : la composition chimique analysée par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la structure étudiée par la diffraction des rayons X suivie par des affinements microstructuraux selon les méthodes de Rietveld ou Le Bail, et l'étude de l'environnement des atomes de tantale par XPS. La combinaison des résultats obtenus par ces trois techniques va nous permettre de déterminer les différentes stœchiométries existantes dans chaque couche. Une seconde partie de ce chapitre nous montrera l'influence du traitement thermique sur ces propriétés.

Le dernier chapitre concerne l'étude des propriétés optiques et électriques de nos matériaux en fonction de leurs compositions avant et après traitement thermique. Nous présentons tout d'abord l'énergie du gap, calculée à partir des mesures de transmittance par spectroscopie UV-visible. Ensuite, nous étudions l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, qui sont extraits des simulations des spectres expérimentaux obtenus par ellipsométrie spectroscopique. Pour finir, nous réalisons des mesures capacité-tension qui vont nous permettre de déterminer les constantes diélectriques.



## CHAPITRE I

### LES COMPOSÉS DE TANTALE ET LA MÉTHODE D'ÉLABORATION



Le premier chapitre de cette thèse est tout d'abord consacré à une présentation générale des matériaux déposés sous forme de couches minces dans le domaine de l'optique et plus particulièrement celui des antireflets. Nous verrons en particulier quelques architectures utilisées à l'heure actuelle pour remplacer les dispositifs traditionnels (mono, bi ou tri couches) bien connus. Le matériau d'étude, le tantale, ainsi que ses dérivés de type oxyde, nitrure ou oxynitrure seront présentés. Nous décrirons ensuite la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron qui est la méthode d'élaboration utilisée durant cette thèse pour la synthèse des couches minces d'oxynitrure de tantale. Nous expliquerons les phénomènes qui naissent dans le plasma, depuis la création de la décharge jusqu'à la croissance de la couche mince. Nous terminerons ce chapitre par une présentation de la station de dépôt utilisée.





## I.1 Couches minces et matériaux antireflets

### I.1.1 Bref historique

Une couche mince est un matériau qui a pour principale vocation la modification des propriétés de surface du substrat sur lequel il est déposé sans altérer les caractéristiques intrinsèques de celui-ci. Son épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques microns. Les domaines d'application de ces revêtements sont très nombreux. Ils concernent autant la mécanique, la biologie, l'électronique que l'astronomie, la médecine ou bien encore l'optique. C'est sur ce dernier domaine d'application et plus précisément sur les revêtements antireflets que nous porterons notre attention dans ce chapitre.

Dans le domaine de l'optique, historiquement, c'est en 1892, que Denis Taylor, un chercheur anglais, révèle qu'une ancienne lentille qui a été oxydée transmet plus de lumière qu'une nouvelle lentille grâce à l'oxydation de sa surface. En 1904, il a alors breveté une technique chimique qui permet le vieillissement artificiel des lentilles et l'amélioration de leur transmittance [1].

Mais c'est en 1938 que les premiers vrais revêtements anti reflets (AR) sont développés par Katharine Blodgett. En effet, en collaboration avec Irving Langmuir, cette jeune chercheuse américaine a réussi à déposer des couches minces de stéarate de baryum sur des verres. La méthode de dépôt consistait à former le revêtement couche par couche en partant d'une solution qui s'appelait le savon de stéarate de baryum. En contrôlant l'épaisseur du film pour qu'elle soit égale au quart de la longueur d'onde moyenne du visible, ils ont réussi à éliminer la majorité des réflexions. Leur verre a été appelé à l'époque « le verre invisible » [2].

En 1943, H. R. Moulton de l'American Optical Co, a annoncé son invention du premier procédé sous vide pratique pour le traitement anti reflet des petites et grandes surfaces. Son invention consistait en un simple revêtement qui rend le verre et autres matériaux non réflecteurs et virtuellement invisible. Le matériau utilisé a été gardé secret car son utilisation était réservée pour des applications militaires [3].

Finalement, quelle que soit la méthode d'élaboration employée, ces revêtements sont devenus indispensables pour les systèmes optiques et optoélectroniques modernes. En fait, pour des coûts

de fabrication relativement faibles, ces revêtements apportent un gain significatif en termes d'efficacité ou même de rendement lorsqu'il s'agit de panneaux solaires.

### I.1.2 Principe et différents designs des systèmes AR

Le principe des revêtements AR consiste à déposer un matériau d'un certain indice de réfraction  $n_1$  sur la surface que l'on veut traiter dont l'indice de réfraction est  $n_2$ .

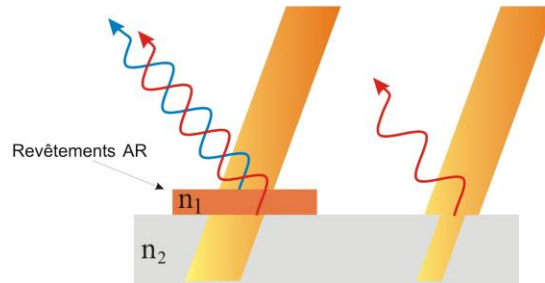


Figure 1. Principe de fonctionnement d'un revêtement AR

La lumière se réfléchit d'abord sur la face externe puis sur la face interne du revêtement (figure 1). L'épaisseur de la couche est calculée de telle sorte que, pour chaque longueur d'onde, les deux ondes réfléchies soient en opposition de phase. Ces deux ondes s'annulent alors par le phénomène d'interférence destructive et les reflets disparaissent. Cette épaisseur doit être égale au quart de la longueur d'onde incidente. Pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'épaisseur  $d$  d'un revêtement antireflet d'indice  $n$  qui provoque la réflexion minimale peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$d = \frac{\lambda}{4n} \quad (\text{I-1})$$

Plusieurs modèles de revêtements sont utilisés pour former des antireflets. Ils peuvent être constitués d'une seule ou de plusieurs couches avec des indices de réfraction différents (figure 2) en fonction de l'application à laquelle nous nous intéressons.

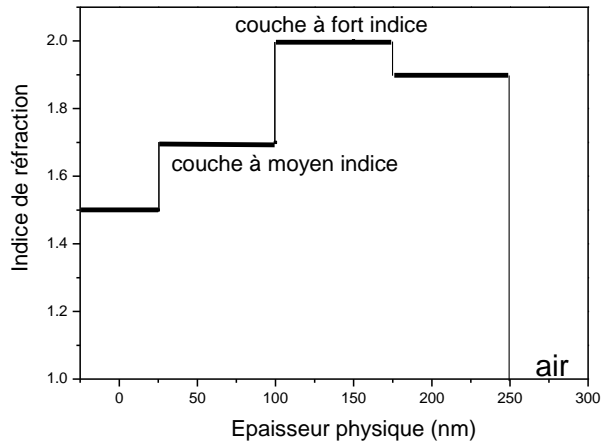


Figure 2. Représentation de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur dans un système AR multicouche.

Ainsi, nous favoriserons l'application d'une couche dans le cas de la transmission maximale d'une longueur d'onde spécifique alors qu'un système multicouche sera employé dans le cas d'une gamme spectrale étendue. Le choix des matériaux que nous voudrions utiliser sera bien évidemment dicté par leur indice de réfraction et leur coefficient d'extinction.

Li *et al.* [4] présentent un système multicouche composé d'un empilement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  déposé par voie sol-gel en face avant et arrière de module photovoltaïque (figure 3).

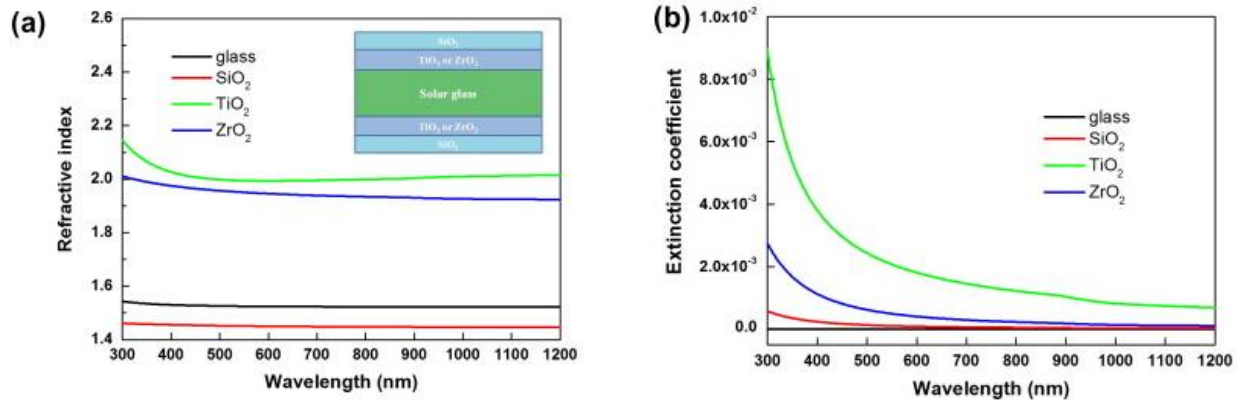


Figure 3. (a) indices de réfraction et représentation schématique du système à multicouches et (b) coefficients d'extinction du substrat de verre et des films  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ .

Ce design leur permet d'augmenter la transmission de plus de 3% sur une gamme de 300 à 1100 nm.

Les recherches sur les systèmes AR ont également exploré l'intérêt de la nanostructuration. Ainsi, toujours par voie sol-gel, Nostell *et al.* [5] indiquent que des revêtements constitués de

nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  (figure 4) ont pour avantage d'atteindre des transmissions de l'ordre de 99% pour une longueur d'onde proche de 600 nm en fonction de la taille des grains.

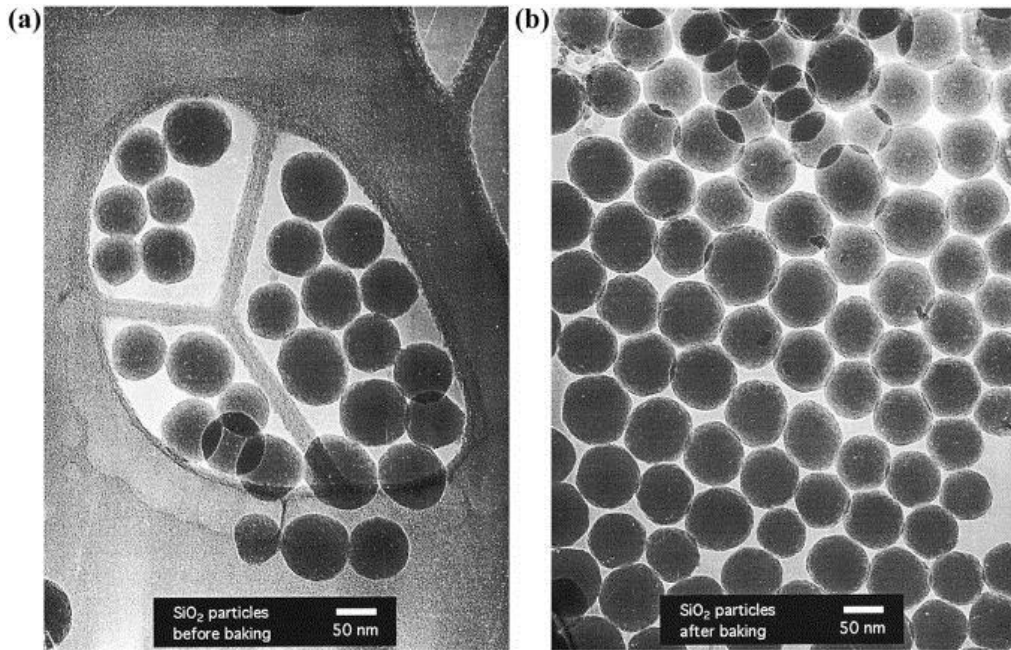


Figure 4. Micrographies MET de particules de silice avant et après recuit [5].

Dans le même esprit d'utiliser du  $\text{SiO}_2$ , Wang *et al.* [6] proposent un procédé « Spin on glass » pour déposer des sphères micrométriques sur quartz (figure 5) et ainsi obtenir un gain de transmittance de 89.2 à 92.7% vers 400 nm et de 90.8 à 92.5% vers 1100 nm. Comme nous pouvons le voir sur la figure 6, la réflexion de certains rayonnements d'une sphère vers une autre provoque la transmission de celui-ci d'une manière plus efficace vers l'absorbeur.

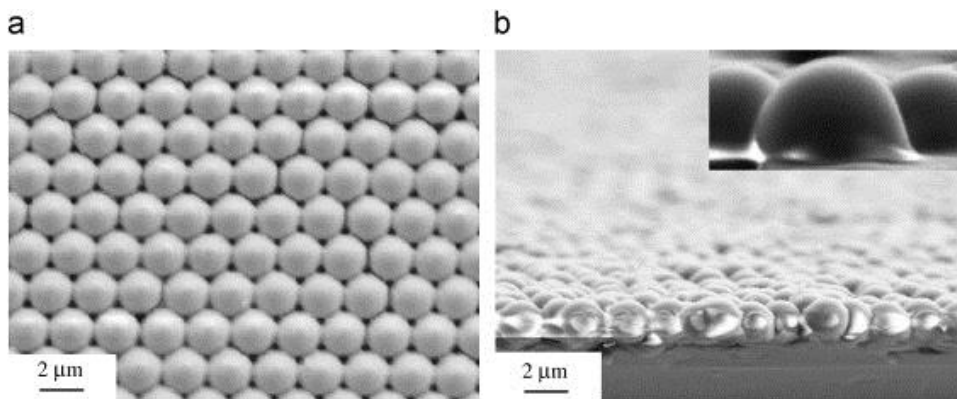


Figure 5. Images MEB d'une monocouche de sphère de  $\text{SiO}_2$  de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un substrat de quartz : (a) vue de dessus et (b) vue en coupe transversale avec une image en haut-grossissement [6].

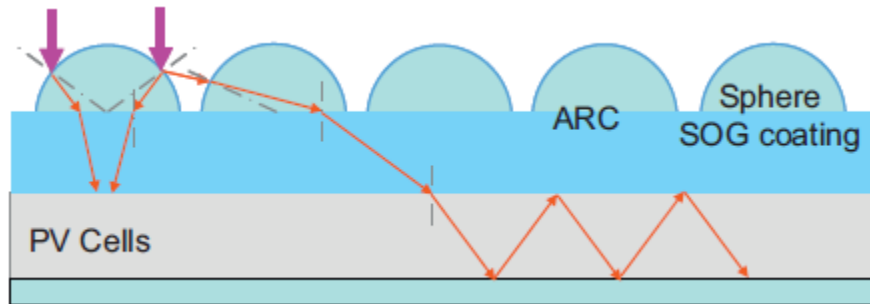


Figure 6. Principe de réduction des réflexions par un revêtement anti reflet formé par des sphères de  $\text{SiO}_2$ .

Des systèmes submicroniques désordonnés peuvent aussi être réalisés à la surface de cellule à partir de nanoparticules d'argent (figure 7) obtenus après traitement thermique rapide (RTA). Cela permet d'obtenir une transition graduelle de l'indice de réfraction et ainsi une diminution de la réflexion [7].

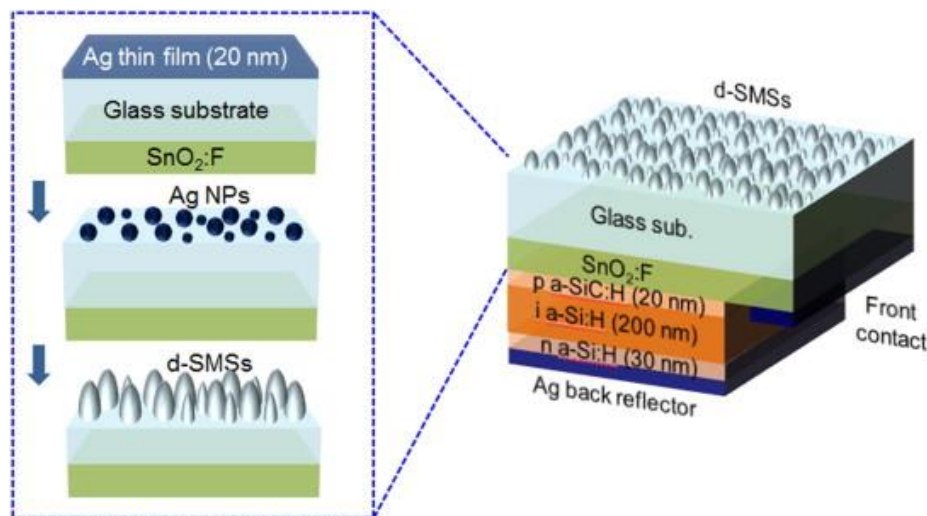


Figure 7. Illustration schématique des cellules solaires formées par des couches minces de silicium amorphe avec un système AR formé par des structures submicroniques désordonnées réalisées à partir de nanoparticules d'argent [7].

Encore une fois, le design ou l'architecture des systèmes coniques influence beaucoup la réflectance du dispositif optique. La figure 8 illustre l'effet de la hauteur et l'aspect tronqué des cônes sur les réflexions en fonction de la longueur d'onde. La diminution de la réflectance est observée lorsque les cônes sont coupés à leur extrémité.

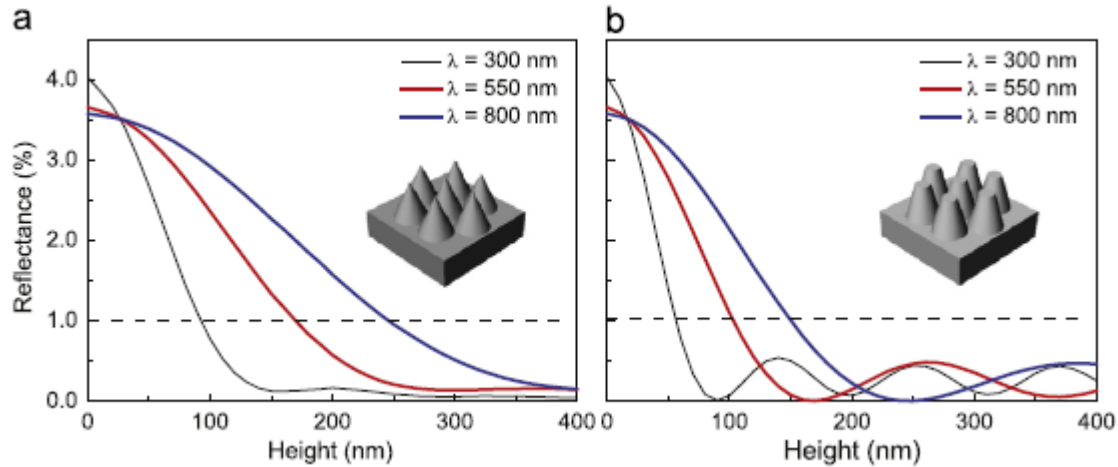


Figure 8. La réflectance calculée des structures submicroniques désordonnées avec (a) une forme conique et (b) une forme conique tronquée, en fonction de leur hauteur (0-400 nm) pour trois longueurs d'onde incidentes différentes [7].

Cependant la multiplication de couches de matériaux différents ainsi que la nano structuration augmente d'autant le coût de fabrication de ces systèmes. D'autres voies sont donc exploitées et utilisent à la fois des designs plus simples et des procédés plus proches de l'industrie, comme des procédés plasma. Glöß *et al.* [8] montrent que des systèmes AR peuvent être aisément déposés par pulvérisation pulsée avec une fonction supplémentaire « autonettoyante » en ajoutant au dispositif un film de TiO<sub>2</sub>. La réflectance passe ainsi de 6 à 2 % à 550 nm (figure 9).

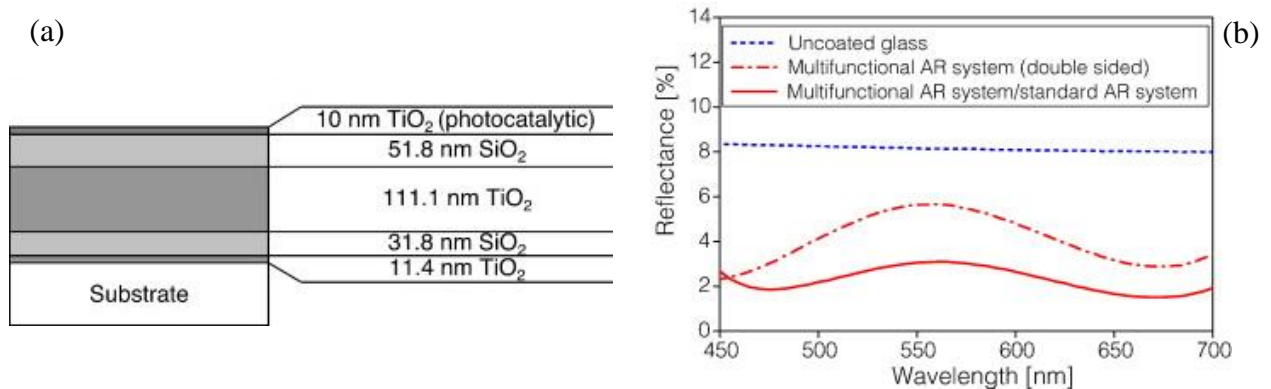


Figure 9. (a) conception de couches multifonctionnelles à haute réflectivité et (b) réflectance mesurée sur du verre non traité, traité AR sur les deux faces et sur une seule face [8].

Nous terminerons en présentant un procès hybride PECVD-pulvérisation cathodique utilisé par l'équipe de Peter Frach (figure 10) [9].

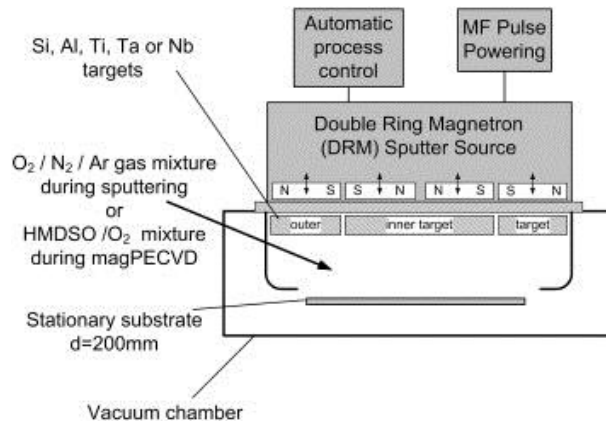


Figure 10. Schéma représentatif de la pulvérisation PECVD à magnétron [9].

Ce système permet de déposer des couches minces périodiques de SiTaO en jouant sur la composition de Ta et/ou de Si pour faire varier les indices de réfraction (figure 11).

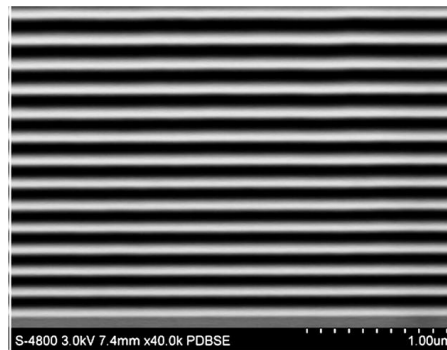


Figure 11. Image MEB d'une couche mince périodique de  $Si_xTa_yO_z$  ; zone sombre : couche riche en Ta, zone claire : couche riche en Si.

Une autre voie de recherche sur les antireflets s'oriente vers le remplacement des dispositifs mono ou multicouches par des couches à gradient d'indice (figure 12).

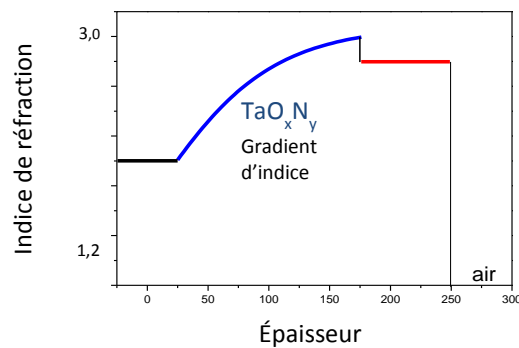


Figure 12. Représentation de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur dans un système AR à gradient d'indice.

L'avantage de ces gradients d'indice est qu'ils sont plus performants et moins sensibles au changement de l'épaisseur en comparaison des systèmes multicouches classiques. De plus, ils présentent une faible dépendance à l'angle d'incidence de la lumière et une meilleure réponse sur tout le domaine du visible. Des matériaux plus complexes, ayant des propriétés plus contrôlables, sont au cœur des études.

Dans ce cadre, des recherches ont été menées dans notre laboratoire sur les oxynitrides de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) durant la thèse de F. Rebib [10]. Ces résultats montrent que les  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  possèdent des propriétés optiques très intéressantes, notamment un indice de réfraction variant entre 1,4 et 2. La méthode d'élaboration utilisée, la pulvérisation réactive, permet le contrôle des conditions de dépôt et ainsi de la composition et des propriétés optiques des films élaborés ce qui fait de ces matériaux de bons candidats pour des applications AR.

Ma thèse se situe dans la continuité de ces premiers résultats en nous intéressant cette fois aux  $\text{TaO}_x\text{N}_y$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  présente une bonne transparence dans le visible (très faible coefficient d'extinction). Déposé par voie sol-gel, Rehg *et al.* [11] l'ont utilisé comme revêtement AR sur le silicium. Il a diminué les pertes par réflexion de 86% pour une longueur d'onde de 370 nm. De plus, ce matériau possède une constante diélectrique très élevée qui peut atteindre une valeur de 110, répondant aux exigences de la nouvelle génération des dispositifs de mémoire [12]. En plus de ces propriétés optiques, le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  présente de faibles contraintes thermiques. Par contre, il constitue une mauvaise barrière à la diffusion des ions et des dopants. Le TaN qui possède des contraintes mécaniques plus importantes, constitue une meilleure barrière à la diffusion [13] mais il présente un indice de réfraction plus élevé.

L'objectif de notre étude est donc de trouver un compromis entre les qualités de ces deux composés du tantale en élaborant des matériaux intermédiaires sur une gamme étendue de composition : les oxynitrides de tantale ( $\text{TaO}_x\text{N}_y$ ). Ma thèse va donc porter sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitride de tantale et sur leurs potentialités dans de nombreux domaines d'applications. Nous allons maintenant développer plus en avant les caractéristiques du tantale et de ses composés.



## I.2 Le tantale et ses composés

### I.2.1 Le tantale

Découvert en 1802 par Anders Gustaf Ekeberg [14], le tantale présente des propriétés voisines de celles de niobium. C'est un métal rare, gris et lourd, dur mais ductile, avec une température de fusion élevée. Grâce à ses propriétés physiques et thermiques très intéressantes (tableau 1), il est utilisé en industrie en tant que métal pur ou lié à l'azote ou l'oxygène pour former des composés de types nitrure ou oxyde.

Tableau 1. Propriétés physiques (à 293K) et thermiques du Tantale massif [14].

Propriétés physiques	
Densité / $\text{g.cm}^{-3}$	16,7
Volume molaire / $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	10,9
Résistivité électrique / $\mu\Omega\text{cm}$	13,1
Propriétés thermiques	
Conductibilité thermique / $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	57,5
Point de fusion / K	3290
Point d'ébullition / K	5731
Enthalpie de fusion / $\text{kJ.mol}^{-1}$	31,4
Enthalpie d'évaporation / $\text{kJ.mol}^{-1}$	758,2
Chaleur d'atomisation / $\text{kJ.mol}^{-1}$	781,4

D'un point de vue cristallographique (figure 13), le tantale possède une structure cubique centrée [15].

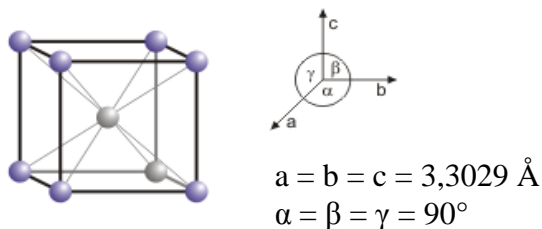


Figure 13. Structure cubique centrée du tantale cristallin.

### I.2.2 Le pentoxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le pentoxyde de tantale est l'un des matériaux les plus prometteurs pour des applications en microélectronique, plus précisément dans les RAM (Random Access Memory). Sa constante diélectrique, mesurée à une fréquence de 1 MHz, à l'état amorphe est autour de 24 et elle augmente pour les structures cristallisées pour atteindre une valeur de 44 [16-19]. À titre de comparaison, le tableau 2 montre les constantes diélectriques pour certains milieux diélectriques.

Tableau 2. Comparaison des constantes diélectriques de différents matériaux [16]

Milieu diélectrique	Constante diélectrique
Vide	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0
SiO <sub>2</sub>	3,8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26,0

Ce matériau présente aussi des propriétés optiques très intéressantes qui font de lui un candidat puissant pour les revêtements antireflets. Déposé par pulvérisation réactive, Rubio [20] a testé le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme antireflet sur des plaques du silicium. Ayant un indice de réfraction proche de 2 dans le visible, ce revêtement augmente l'efficacité du silicium de 9,5% à 12,9%.

En raison de sa grande résistance aux produits chimiques (HF et KOH), les couches minces de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été utilisées comme revêtements de protection du verre et du silicium lors de la gravure en ces solutions. Ces films peuvent être utilisés pour protéger complètement une face du substrat ou pour créer des masques pour la gravure [19].

Selon les conditions de recuit du pentoxyde de tantale, deux phases cristallines peuvent être identifiées: une phase orthorhombique et une phase hexagonale.

Fu *et al.* [21] ont déposé, par ablation laser réactive, du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe qui, après recuit à 700°C, adopte une structure orthorhombique β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La phase orthorhombique peut être divisée, selon la température, en deux formes séparées par une transition réversible aux alentours de 1360°C : une forme dite haute température et une forme dite basse température et dénommée L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [22].

Kavanagh *et al.* [23] ont utilisé le  $Ta_2O_5$  comme couche isolante dans leur dispositif électroluminescent à couches minces (TFEL pour Thin Film ElectroLuminescent devices) (figure 14)

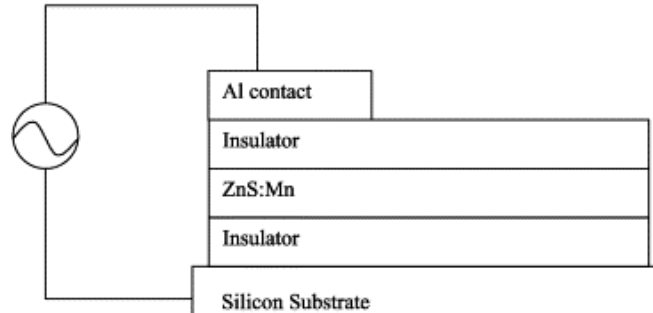


Figure 14. Schéma d'un TFEL montrant une structure inversée [23]

Ce dispositif TFEL a été fabriqué en utilisant la méthode sol-gel. Ils ont obtenu du  $Ta_2O_5$  orthorhombique avec une constante diélectrique élevée de 50 et une résistivité supérieure à  $10^{12} \Omega.cm$  après recuit sous oxygène à  $700^\circ C$ . Ce recuit améliore aussi l'adhérence entre le  $Ta_2O_5$  et les couches adjacentes. Un écran fabriqué en utilisant ce  $Ta_2O_5$  cristallin avec une couche électroluminescente de ZnS:Mn présente une luminescence orange.

Choi *et al.* [24] ont montré que la propriété isolante du  $Ta_2O_5$  peut être améliorée par un traitement thermique rapide sous  $O_2$  et  $N_2O$  pendant 200 s. Ils suggèrent que cette amélioration est due à une couche de  $SiO_2$  formée à l'interface Si- $Ta_2O_5$  durant le recuit.

Chanelière *et al.* [25] ont déposé par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) des couches minces de  $Ta_2O_5$  amorphes. Après recuit à  $800^\circ C$  sous  $O_2$ , ils ont obtenu la phase hexagonale  $\delta$ - $Ta_2O_5$ . La structure cristalline est représentée sur la figure 15.

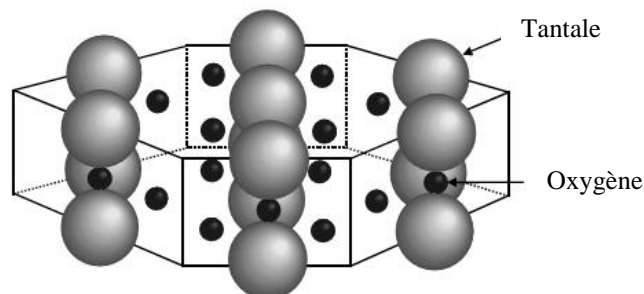


Figure 15. Structure de l'oxyde de tantale en phase hexagonale [26].

### I.2.3 Le nitrure de tantale TaN

Les travaux de Wang *et al.* [27] ont montré que l'incorporation d'azote dans des couches de tantale, forme du TaN qui est utilisé comme barrière de diffusion de cuivre dans les structures Cu-TaN-p<sup>+</sup>n, ce qui augmente la stabilité de la structure jusqu'à 700°C.

D'après Y.-L. Kuo *et al.* [28], l'effet de barrière de diffusion dépend de la composition de TaN<sub>x</sub>. Pour le système Cu (70 nm) / TaN<sub>x</sub> (25 nm, x = 0,37 ou 0,81) / Si, le film TaN<sub>0,81</sub> garde ses propriétés de barrière de diffusion jusqu'à 800 °C tandis que le film TaN<sub>0,37</sub> les perd dès 700 °C.

Le nitrure de tantale possède des propriétés mécaniques très intéressantes. Il a été utilisé depuis les années 1940 comme matériau biomédical en orthopédie grâce à sa grande résistance à la corrosion. En optimisant la pression partielle de N<sub>2</sub> lors du dépôt, Leng *et al.* [29] ont observé, pour des couches minces de TaN, une dureté maximale égale à 40 GPa. En plus, le TaN peut remplacer le TiN dans les valves cardiaques artificielles grâce à sa compatibilité avec le sang supérieure à celle du TiN.

La structure du nitrure de tantale dépend du débit d'azote utilisé lors de la croissance de la couche. La séquence de changement de phases produites en augmentant ce débit d'azote peut être présentée comme suit : α-Ta cubique centrée ou la phase métastable tétragonale β-Ta (Pour N ≤ 5% at) → hexagonale δ-TaN → hexagonale Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> → tétragonale Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> → tétragonale Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [30].

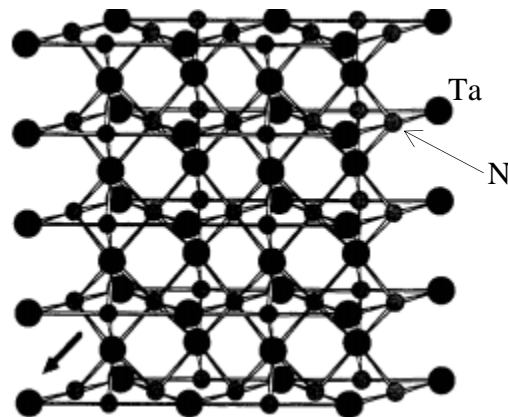


Figure 16. Structure hexagonale du δ-TaN [31].

La présentation des propriétés de ces deux composés de tantale montre leur potentialité d'utilisation dans plusieurs domaines. L'oxyde de tantale possède des propriétés électriques et optiques qui font de lui un composant essentiel pour des applications en microélectronique et pour des revêtements antireflets. Le nitrure de tantale avec ses propriétés mécaniques est utilisé quant à lui en tant que revêtement de protection à effet durable. L'idée de trouver un compromis entre ces deux composés est ainsi devenue logique. Ce sont les oxynitrides de tantale ( $TaO_xN_y$ ) qui font l'objet de nombreuses études au cours de cette dernière décennie.

#### **1.2.4 L'oxynitride de tantale $TaO_xN_y$**

L'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitride de tantale montre que ces matériaux présentent, entre autres, d'importantes potentialités dans de nombreux domaines d'application. Plus particulièrement, ce sont de bons candidats pour la réalisation des couches antireflets.

Suivant la teneur des couches en oxygène et azote, l'indice de réfraction du  $TaO_xN_y$  peut varier entre celui de l'oxyde ( $\approx 2,1$ ) et celui du nitrure ( $\approx 3,8$ ). Cette large gamme de variation est une condition essentielle dans le cahier des charges pour le dépôt d'un revêtement antireflet à gradient d'indice.

Stavrev *et al.* [32] ont montré que l'incorporation de l'oxygène et de l'azote dans les couches de tantale conduit à des films contenant des nano cristallites au sein des structures amorphes. Ce phénomène augmente la stabilité des couches minces de  $TaO_xN_y$  en tant que barrière de diffusion du Cu dans les substrats de silicium.

D'autres travaux ont étudié l'effet photocatalytique des couches minces de  $TaO_xN_y$ . Hara *et al.* [33] ont montré que ces matériaux, déposés par nitruration thermique du  $Ta_2O_5$ , possèdent des gap optiques entre 2,1 et 2,5 eV. Ils absorbent alors la lumière visible autour de 500-600 nm et réduisent les ions  $H^+$  en  $H_2$  (figure 17) ou oxyde l'eau en  $O_2$  sans dégradation significative des matériaux. Ces oxynitrides de tantale sont donc des photocatalyseurs stables qui fonctionnent sous la lumière visible et possèdent des bons potentiels réducteurs et oxydants.

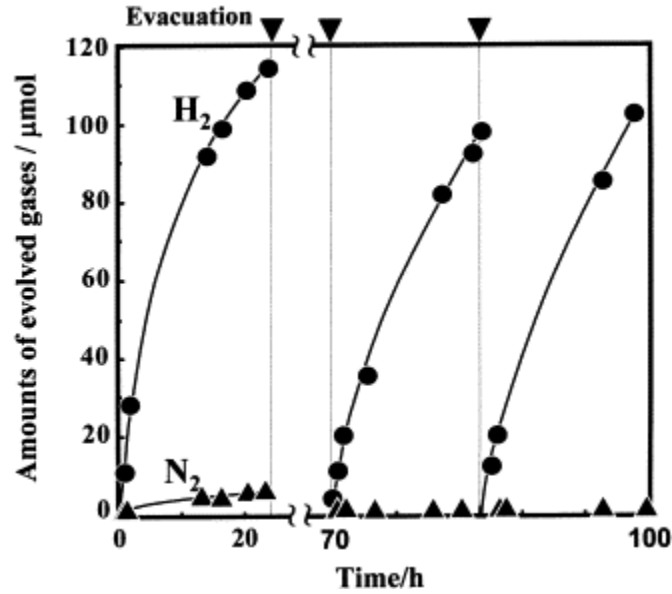


Figure 17. Évolution du H<sub>2</sub> en fonction du temps par l'effet photocatalytique du TaON sous lumière visible ( $\lambda \geq 420$  nm) [33].

La composition chimique de couches minces d'oxynitrides de tantale déposées par procédé plasmas est gérée par les conditions de dépôt, notamment par la teneur de l'environnement de dépôt en azote et oxygène. Elle peut varier entre celle du nitrure et celle de l'oxyde de tantale comme le montre le diagramme ternaire de la figure 18 pour des TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposés par pulvérisation réactive à débit de gaz pulsé [34]. Cette évolution de la composition suggère le remplacement successif des atomes d'azote par ceux d'oxygène dans la structure.

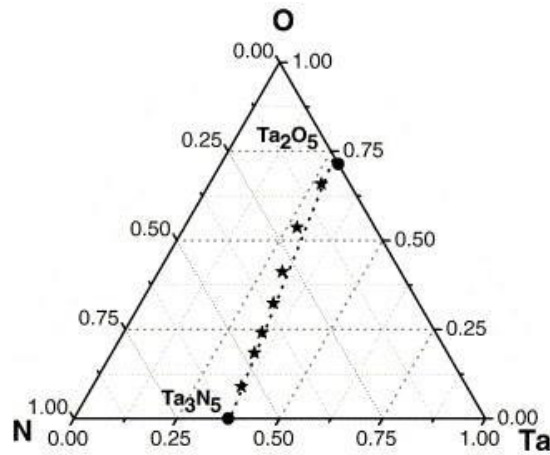


Figure 18. Diagramme ternaire du système Ta-O-N représentant la composition chimique des films déposés. Les compositions du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> sont illustrées comme référence [34].

Cependant, il est impossible de réaliser un tel remplacement sans avoir des effets sur la structure et les propriétés du matériau. Dans leurs études sur les oxynitrures de tantale, Dréo *et al.* [34] supposent que ce sont des matériaux complexes composés de plusieurs phases (TaN, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...), où la fraction de chaque phase dépend de la composition du film. Venkataraj *et al.* [35] ont déposé des TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par pulvérisation magnétron en DC. Ils ont obtenu des structures différentes suivant le débit d'azote injecté : amorphe pour les couches déposées avec moins de 80% d'azote dans le mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, et hexagonales pour les couches déposées à des pourcentages d'azote supérieurs.

Chung *et al.* [36] ont aussi mis en évidence cette dépendance entre la composition des couches et leurs structures. Ils ont étudié la variation de la structure en fonction du rapport **O/(O+N)** (que nous notons **R<sub>C</sub>, Rapport de Composition**, dans la suite du manuscrit) dans les couches :

- Pour  $R_C \leq 0,22$ , l'étude de la structure montre une phase cristalline associée au TaN avec un faible nombre d'atomes d'oxygène inclus dans la structure. La composition correspond au TaO<sub>0,06</sub>N<sub>0,21</sub>.
- Pour  $0,22 < R_C < 0,79$ , le remplacement successif de l'azote par l'oxygène mène à des oxynitrures de tantale, de compositions TaO<sub>0,46</sub>N<sub>0,22</sub> et TaO<sub>0,88</sub>N<sub>0,24</sub>, et de structures plus désordonnées ou amorphes contenant des nanocristallites.
- Pour  $R_C \geq 0,79$ , ce qui correspond à la composition TaO<sub>0,86</sub>N<sub>0,23</sub>, la structure devient complètement amorphe.

Hsieh *et al.* [37] ont étudié l'influence du traitement thermique sur la structure des TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Avant traitement les couches étaient amorphes. Après traitement thermique à 800 °C les couches sont cristallisées mais suivant des structures qui dépendent de la composition. Ainsi ils ont différencié les structures obtenues en fonction du rapport des gaz plasmagènes (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)/Ar :

- Pour  $(O_2+N_2)/Ar \leq 9,1\%$ , les films cristallisent suivant la phase TaON.
- Pour  $9,7 \leq (O_2+N_2)/Ar \leq 10,3\%$ , un mélange de deux phases TaON et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- Pour  $10,9 \leq (O_2+N_2)/Ar \leq 12,9\%$ , la cristallisation se fait suivant la phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec des grains de TaON de petite taille.
- Pour  $13 \leq (O_2+N_2)/Ar$ , les films cristallisent suivant la phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

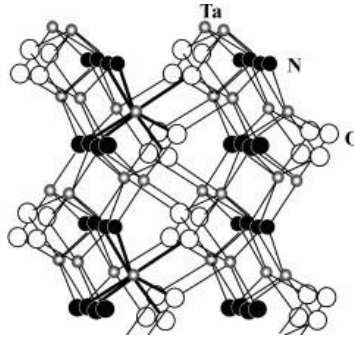


Figure 19. Structure schématique du TaON monoclinique [33].

La structure de l'oxynitride de tantale dépend non seulement de la composition des couches minces en oxygène et azote, mais aussi de la méthode d'élaboration.

### I.3 Les techniques d'élaboration de couches minces TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

Plusieurs méthodes sont proposées et évaluées pour l'élaboration des couches minces d'oxynitride de tantale par voie sèche. Les principales méthodes font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition), et de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition). Chacune présente des avantages et des inconvénients quant aux propriétés des films obtenus. Une classification des méthodes est présentée sur la figure 20.

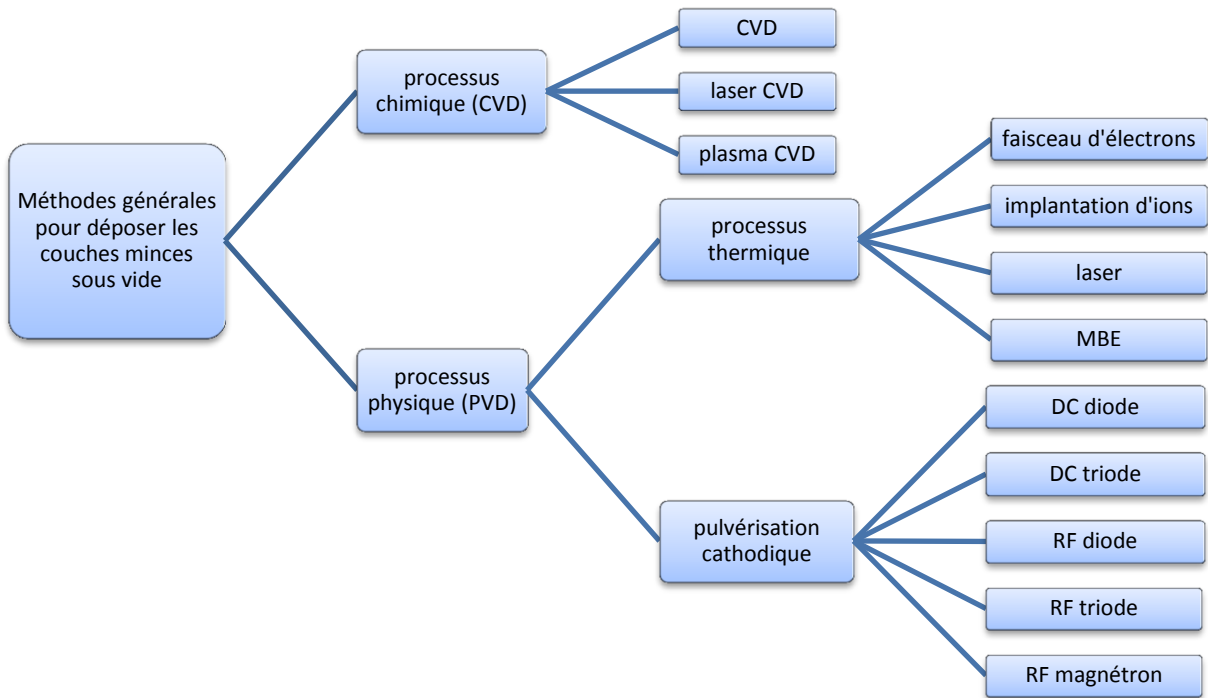


Figure 20. Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.



Le paragraphe suivant décrit brièvement les principales techniques par voie sèche utilisées pour l'élaboration des couches minces d'oxynitride de tantale.

### **I.3.1 L'oxydation et la nitruration thermique**

Cette méthode, appliquée par Chun *et al.* [38], consiste à oxyder un échantillon de tantale massif (pureté 99%) sous air à 823 K durant 30 minutes. Une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est ainsi formée. Cette couche est ensuite exposée au NH<sub>3</sub> pendant 4 heures à une température de 1123 K. Cette technique permet l'obtention de couches minces de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et TaON. L'inconvénient de cette méthode est que les films présentent une faible adhérence au substrat.

### **I.3.2 Le dépôt chimique en phase vapeur avec précurseurs organométalliques**

D'une manière générale, la CVD utilise des précurseurs gazeux pour la croissance de la couche mince. Le fait de chauffer permet de fournir l'énergie nécessaire au déclenchement de la réaction chimique (qui peut être une simple réaction de décomposition ou une réaction de combinaison) et pour permettre une mobilité suffisante des adatoms pour former la structure désirée.

Un gaz à base de tantale qui peut être comprimé et qui reste à l'état gazeux à température ambiante n'existe pas actuellement. C'est pourquoi la formation des oxynitrides de tantale par CVD est effectuée avec des précurseurs organométalliques. Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés pour déposer le TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> :

- Le dichloro-diéthoxy-acétylacétonate de tantale TaCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>
- Le chloro-tétradipivaloyméthane de tantale Ta(DMP)<sub>4</sub>Cl
- Le pentamétoxyde de tantale Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>
- Le pentaétoxyde de tantale Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>

Ce dernier est la source organométallique la plus utilisée car il présente une excellente volatilité ainsi que la meilleure résistance à la chaleur. Ainsi Cho *et al.* [39] ont déposé du TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par CVD en utilisant le Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> comme précurseur et en présence de NH<sub>3</sub> à 400°C. Le remplacement du NH<sub>3</sub> par l'O<sub>2</sub> leur permet de déposer du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les procédés CVD ont des vitesses de dépôts intéressantes (jusqu'à 100 μm/h). Toutefois, ces techniques présentent plusieurs inconvénients provenant :

- de la température : le substrat peut subir des déformations ou des modifications structurales. Une voie de recherche active consiste donc à rechercher des précurseurs qui réagissent à plus basse température. L'assistance du procédé par un plasma est particulièrement efficace pour abaisser les températures de dépôt.
- du procédé qui est en équilibre thermodynamique : les phases métastables ne peuvent généralement pas être obtenues par CVD.
- la toxicité de certains précurseurs (notamment organométalliques).

### I.3.3 Le dépôt par couche atomique

Le dépôt par couche atomique (ALD pour Atomic Layer Deposition) consiste à exposer successivement une surface à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra minces. Le dépôt d'une couche atomique se déroule en 4 étapes :

1. Injection du premier précurseur gazeux sur la surface du substrat et formation d'une monocouche constituée d'espèces chimisorbées et d'autres physisorbées.
2. Purge de la chambre de réaction par de l'azote ultra pur pour éliminer toutes espèces n'ayant pas réagi mais aussi pour éliminer les sous-produits de réaction,
3. Injection du second précurseur gazeux sur la surface et formation de la couche du matériau souhaité,
4. Purge des sous-produits de réaction.

L'avantage de cette technique est évidemment de déposer des couches de très faibles épaisseurs de haute pureté d'un très grand nombre de matériaux. La composition des films est gérée par les précurseurs injectés.

Ritala *et al.* [40] ont déposé des TaN, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et des TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par ALD. Les TaN et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> sont obtenus en injectant du NH<sub>3</sub> et en utilisant le TaCl<sub>5</sub> comme précurseur. En oxydant les films de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> déjà obtenus par le simple ajout d'impulsions de vapeur d'eau, des films de TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sont élaborés. La composition des TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est contrôlée par le nombre des cycles de dépôt du Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> entre les impulsions de la vapeur d'eau. L'inconvénient principal de cette méthode est sa faible vitesse de croissance (inférieure à 0,25 Å /cycle).

### I.3.4 Les dépôts physiques en phase vapeur

Au contraire de ces deux méthodes décrites précédemment, les dépôts physiques en phase vapeur ne nécessitent pas l'utilisation des précurseurs organométalliques qui sont parfois toxiques. Les techniques PVD sont préférées pour l'élaboration des couches métalliques et diélectriques. Elles sont plus faciles à mettre en œuvre et peuvent opérer à basse température (entre 70 et 400°C). C'est pourquoi de nombreux travaux menés sur les couches minces de  $TaO_xN_y$  utilisent la PVD.

Stavrev *et al.* [41] ont étudié les Ta, TaN et TaON élaborés par pulvérisation réactive radio fréquence à partir d'une cible de tantale pur et en variant les débits d'oxygène et d'azote. Ils ont déterminé une valeur critique d'azote au-delà de laquelle ils obtiennent une transition de la phase tétragonale polycristalline Ta vers une phase cubique centrée Ta(N), ainsi qu'une valeur seuil d'azote qui déclenche la transition d'un mode de pulvérisation métallique vers une pulvérisation de nitrure. Cette transition provoque la formation de la phase cubique face centrée. L'addition d'oxygène à un débit fixe d'azote provoque la croissance des couches amorphes de  $TaO_xN_y$ .

Hsieh *et al.* [37] ont déposé du  $TaO_xN_y$  par pulvérisation cathodique diode en courant continu à partir d'une cible de tantale pure (incliné de 30° par rapport au porte substrat). Leurs résultats montrent que les films de  $TaO_xN_y$  et  $Ta_2O_5$  déposés sont amorphes. Ils cristallisent après un recuit à 800°C. De plus, les auteurs montrent que le gap optique diminue de 2,95 jusqu'à 2,4 eV avec l'augmentation de la teneur en azote dans les couches, contrairement à l'indice de réfraction qui passe de 2,1 à 2,8.

Venkatarj *et al.* [35] montrent eux aussi la dépendance des propriétés optiques de  $TaO_xN_y$  déposés par pulvérisation réactive magnétron, à partir d'une cible de tantale pure en fonction de la teneur en azote dans le plasma. L'indice de réfraction est compris entre 2,05 et 2,5 alors que le gap optique diminue de 4,2 à 2,5 eV lorsque la proportion d'azote dans le milieu réactif dépasse les 80 %. Le Dréo *et al.* [34] ont utilisé la pulvérisation réactive en maintenant le flux d'azote constant et en pulsant périodiquement le débit d'oxygène. Des compositions chimiques couvrant la gamme entre  $Ta_3N_5$  et  $Ta_2O_5$  ont été obtenues. Le gap optique varie entre 1,85 et 4,0 eV suivant les stœchiométries. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène des couches.

#### I.4 La pulvérisation cathodique : technique appliquée pour élaborer les couches minces de $TaO_xN_y$

La pulvérisation cathodique (appelée cathodique car la cible joue le rôle de cathode) connaît un très grand essor dans les milieux industriels. Cependant cette technique peut être sujette à un certain nombre d'inconvénients si une parfaite maîtrise du procédé et de la connaissance des mécanismes réactionnels n'est pas réalisée par l'expérimentateur. Ces inconvénients sont liés à la nature des gaz plasmagènes utilisés. Pour le dépôt de couches minces de  $TaO_xN_y$ , deux possibilités s'offrent à nous concernant le choix de la cible à utiliser : nous pouvons partir d'une cible du matériau à déposer (mais dans ce cas il faudra autant de cibles que de compositions recherchées) ou alors partir d'une cible de tantale pur et ajouter dans l'atmosphère de dépôt de l'azote et de l'argon. Cette pulvérisation est alors dite réactive. C'est celle que nous allons utiliser dans ce travail. Le paragraphe suivant est consacré à la description du principe de la pulvérisation cathodique et à la représentation du réacteur de dépôt utilisé.

##### I.4.1 Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide (cible) lorsque celui-ci est bombardé par un flux d'ions énergétiques (ions d'argon la plupart du temps). L'éjection des atomes a lieu suite au transfert d'énergie (quantité de mouvement) entre les ions incidents et les atomes de la cible. L'ensemble de ces réactions a lieu dans un milieu contenant toutes sortes de particules mais qui est électriquement neutre : « le plasma ».

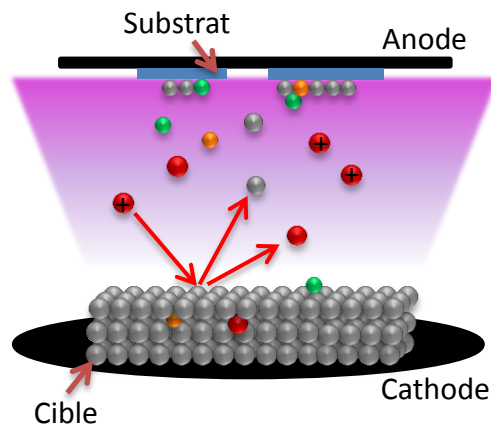


Figure 21. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible (cathode) et l'anode (où sont disposés les substrats) au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma (figure 21). Le plasma est constitué par de nombreuses espèces chimiques qui diffèrent par leurs charges et leurs masses [42], on distingue :

- ***Les électrons :***

Ils constituent le véritable moteur de la décharge électrique grâce à leur rôle principal dans les réactions produites dans le plasma. Ils suivent les variations du champ électrique sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que celles des ions grâce à leur faible masse. Leur grande mobilité fait des électrons les responsables de la conductivité des plasmas. Plusieurs paramètres influent sur leur comportement et leur énergie tels que la nature du gaz, la pression et la puissance électrique de la décharge.

- ***Les neutres (espèces atomiques et fragments moléculaires) :***

Dans les plasmas froids, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules contenues dans le plasma. Ils présentent une concentration environ  $10^4$  fois plus grande que celle des ions. À basse pression, ils réagissent peu entre eux. Ils sont responsables de la formation des dépôts solides. Les neutres peuvent être des atomes simples (H, O...) ou des édifices moléculaires plus complexes comme les radicaux de la chimie traditionnelle ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}\dots$ ). Ils réagissent, au bout d'un temps assez court, avec d'autres molécules ou avec les parois de l'enceinte.

- ***Les photons :***

Émis par la désexcitation des états électroniques excités, les photons possèdent des énergies bien définies. Ils ont des longueurs d'onde caractéristiques des espèces émissives, et sont donc des porteurs d'information sur la composition du plasma.

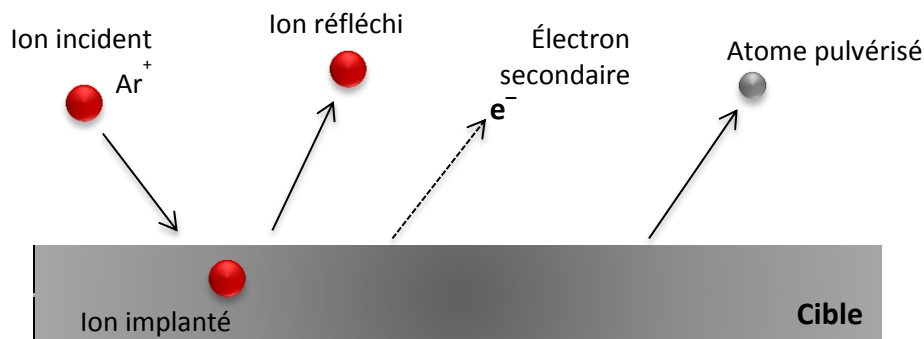
- ***Les ions :***

Ils sont en général de composition chimique simple et peuvent être multichargés en fonction de la puissance appliquée. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'argon et en appliquant une décharge électrique, on peut avoir des ions  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^{3+}$ . Ils existent principalement sous forme d'ions positifs, mais dans le cas des gaz électronégatifs (oxygène, halogène...) on peut aussi avoir des

ions négatifs. Ils présentent un comportement très différent de celui des électrons à cause de leur masse importante et donc de leur faible mobilité.

Attirés par le champ électrique négatif de la cible, les ions entrent en collision avec la surface de celle-ci. Il en résulte plusieurs effets cinématiques qui peuvent être présentés par les aspects suivants (figure 22) :

- Réflexion des ions et des atomes neutres
- Émission d'électrons secondaires injectés vers le plasma
- Éjection des atomes de la cible
- Implantation d'ion argon dans la cible
- Changement de la topographie de la surface de la cible, due à l'érosion de celle-ci.



**Figure 22. Interactions des ions avec la cible.**

Suivant l'énergie de l'ion incident  $E_i$  et l'énergie de cohésion du solide  $E_s$ , on peut identifier trois domaines d'énergie [43]:

1.  $E_i < E_s$  :  $E_i$  n'est pas assez suffisante pour éjecter les atomes de la cible. L'interaction conduit à des échanges électroniques par transitions résonantes et transition Auger.
2.  $E_i \approx E_s$  :  $E_i$  est suffisante pour éjecter des atomes, mais elle ne peut pas provoquer des collisions en cascade.
3.  $E_i > E_s$  : dans ce cas, l'énergie de l'ion incident est assez grande pour provoquer de collisions multiples. C'est le régime principal de la pulvérisation cathodique (régime de cascades linéaires).

### I.4.2 Rendement de la pulvérisation

Le phénomène de pulvérisation est caractérisé par le rendement de pulvérisation  $S$  défini comme étant égal au rapport du nombre d'atomes pulvérisés  $N_p$  sur le nombre d'ions incidents  $N_+$  :

$$S = \frac{N_p}{N_+} = \frac{\text{Nombre d'atomes éjectés}}{\text{Nombre d'ions incidents}} \quad (\text{I-2})$$

Le rendement de pulvérisation dépend principalement des facteurs suivants :

- du gaz utilisé : plus son numéro atomique est élevé, plus il est efficace.
- de l'énergie des ions : elle dépend directement de la tension de la cible. Plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il pulvérisera d'atomes.
- du matériau bombardé : plus la chaleur latente de sublimation des atomes de la cible sera faible, plus le rendement de pulvérisation sera élevé.

### I.4.3 Libre parcours moyen

En se déplaçant dans le plasma, chaque atome d'un gaz subit plusieurs collisions et change de direction. Il décrit alors une trajectoire aléatoire comme le montre la figure 23.

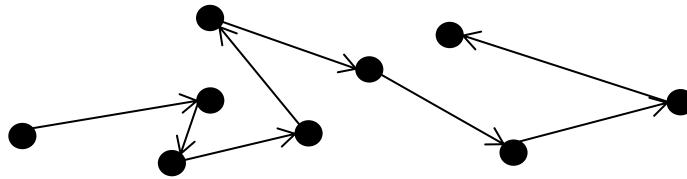


Figure 23. Trajectoire décrite par une particule suite à de nombreuses collisions dans le plasma.

La distance moyenne parcourue par cet atome entre deux collisions successives est appelée le libre parcours moyen.

Pour une molécule de gaz de diamètre  $d$  à la pression  $P$  et à une température  $T$ , le libre parcours moyen «  $\lambda$  » est calculé par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma P} \quad (\text{I-3})$$

avec :

- $k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K)
- $\sigma$  : section efficace de collision ( $= \pi \cdot d^2$  (m<sup>2</sup>))
- $P$  : pression (Pa)
- $T$  : température (Kelvin)

La pression a une influence directe sur le libre parcours moyen. En effet, quand la pression augmente, la densité de gaz augmente. La probabilité qu'un atome rencontre des atomes du gaz résiduel augmente et par conséquent le libre parcours moyen diminue.

Le tableau 3 représente les valeurs du libre parcours moyen pour un gaz composé d'atomes d'argon (de diamètre  $71 \cdot 10^{-12}$  m) à une température de 300 K, pour différentes valeurs de pression totale.

**Tableau 3. Variation du libre parcours moyen avec la pression.**

Pression (Pa)	$\lambda$ (cm)
$10^{-2}$	462
$10^{-1}$	46,2
1	4,62
10	0,462
100	0,0462

Pour avoir le maximum d'efficacité, nous essayerons de travailler avec une pression qui représente un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur de la distance cible-substrat. Si la pression était suffisamment basse pour obtenir un libre parcours moyen largement supérieur à la distance cible-substrat, la probabilité de collision électrons-atomes serait trop réduite, et le plasma risquerait de s'éteindre faute de présence d'ions Ar<sup>+</sup> [44]. Un libre parcours moyen plus petit, aura pour conséquence une plus faible énergie des espèces pulvérisées, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dépôt et une variation de la morphologie des films déposés [45].



#### I.4.4 Croissance et microstructure d'une couche mince

Lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, les atomes pulvérisés migrent d'un site d'adsorption à un autre avant d'être ré-évaporés ou d'être chimisorbés. Ils forment des clusters dans un premier temps, puis des îlots, pour ensuite coalescer et donner naissance à ce que nous appelons la couche mince proprement dite.

Plusieurs paramètres peuvent influencer les modes de croissance des couches. Certains concernent le procédé d'élaboration, telles que la température du substrat, la pression, la puissance..., d'autres concernent les matériaux mis en jeu (matériaux déposés et substrats). Nous décrirons, dans ce paragraphe, les mécanismes de croissance des couches minces en envisageant deux approches. La première est basée sur le bilan d'énergie du système substrat-couche et est une approche générale pour la plupart des procédés de dépôt par voie sèche. La deuxième, employée par la PVD, est basée sur le rapport de température décrit par Thornton [46].

- Première approche :

Dans cette approche, on distingue trois modes de croissance selon les énergies de surface relatives du film et du substrat (figure 24) :

1. La croissance bidimensionnelle ou de type Franck-Van der Merwe : Elle se produit lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des atomes est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance.
2. La croissance tridimensionnelle ou de type Volmer-Weber. Cette croissance est favorisée lorsque les énergies de liaison entre le dépôt et le substrat sont faibles. Des petits groupes d'atomes (clusters) distincts se forment par nucléation sur la surface du substrat. D'autres atomes rejoignent les clusters pour former des îlots qui grossissent et coalescent pour former une couche continue.
3. Le troisième mode est une combinaison entre les deux modes de croissance précédents. Ce mode est dit Stranski-Krastanov. La croissance commence sous forme bidimensionnelle et devient tridimensionnelle après une ou plusieurs monocouches.

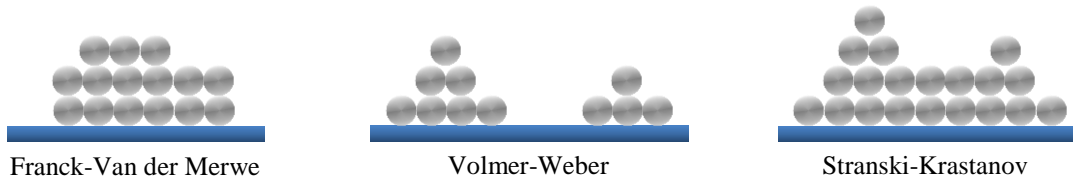


Figure 24. Les trois modèles de la croissance de la couche mince suivant le bilan d'énergie substrat-couche

- Deuxième approche :

La mobilité des atomes adsorbés à la surface (adatomes) croît avec l'augmentation de la température du substrat. Quand la température augmente, la coalescence des clusters est plus facile et la couche formée est plus dense. Nous savons aussi que la pression dans l'enceinte de dépôt influe sur l'énergie des particules incidentes comme nous avons pu le voir dans la partie relative au libre parcours moyen. Ainsi, à forte pression, nous enregistrons une diminution de mobilité des adatoms ce qui conduit à des couches moins denses.

En se basant sur le modèle proposé par Movchan et Demchisin [47] (figure 25-a), Thornton [46] a proposé un modèle plus complet représentant un diagramme de zones microstructurales pour la morphologie de croissance de couche mince en fonction du rapport entre la température de dépôt ( $T$ ) et la température de fusion du matériau déposé ( $T_f$ ) et de la pression du dépôt. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume sur la morphologie des couches obtenues, via des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique. Dans son modèle, Thornton fait apparaître quatre zones (figure 25-b) :

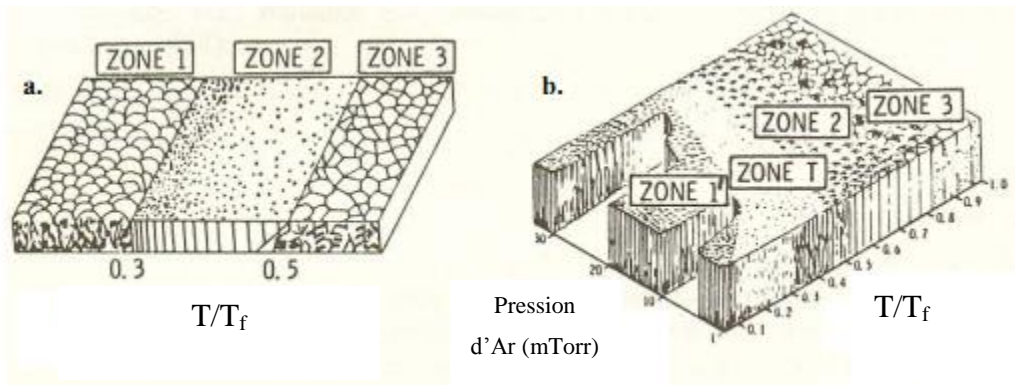


Figure 25. (a) diagramme de zones proposé par Movchan et Demchisin en fonction de la température [47], (b) diagramme proposé par Thornton en fonction de la température et la pression [46].

- **Zone 1** : est définie pour  $T/T_f < 0,3$ , la faible température limite la mobilité des adatoms. Les îlots croissent normalement au plan du substrat dans le sens du flux des atomes pulvérisés. Il en résulte une structure colonnaire avec des espaces vides entre les colonnes. Aux fortes pressions de dépôt, des atomes d'argon peuvent être adsorbés sur la surface du substrat, ce qui limite la diffusion de surface et conserve cette structure pour des valeurs de  $T/T_f$  plus élevées. À basse pression, au contraire, l'énergie des espèces incidentes permet de former des couches plus denses à de plus faibles rapports  $T/T_f$ .
- **Zone T** : zone de transition qui apparaît pour un rapport de températures supérieur à celui de la zone 1. La mobilité des adatoms augmente de manière significative ce qui améliore leur diffusion en surface. Les espaces entre les colonnes sont plus remplis. Il en résulte une structure de grains fibreux séparés par des joints de grain denses et une surface très peu rugueuse.
- **Zone 2** : est obtenue pour  $T/T_f$  compris entre 0,3 et 0,5. La mobilité des adatoms est très élevée et les joints de grain sont capables de migrer. La structure représente des grains colonnaires séparés par des joints intercrystallins denses.
- **Zone 3** : est présente pour les températures les plus élevées ( $0,5 < T/T_f < 1$ ). La diffusion volumique des adatoms est prépondérante grâce à leur grande mobilité. La relaxation et la recristallisation engendrent une structure très compacte formée de grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours exactement selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau déposé et les conditions de dépôt (puissance, distance cible-substrat, géométrie de l'enceinte...), les différentes zones peuvent se trouver décalées. Il peut également y avoir des variations dans l'étendue de ces domaines.

Messier *et al.* [48] rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans ce diagramme, toujours en fonction de  $T/T_f$ , mais en remplaçant l'influence de la pression par celle de la polarisation du substrat, qui permet d'agir sur l'énergie et la directivité des espèces déposées, sur des films de  $TiB_2$ ,  $WO_3$ , BN ou encore SiC. Ils parviennent ainsi à un nouveau diagramme de zones.

De la même manière, divers auteurs ont développé des modèles de diagrammes de zones, prenant en considération l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans les films déposés ou les évolutions de texture des films [49].

#### I.4.5 Choix de le la source d'excitation

En DC, la pulvérisation continue de matériaux isolants par des ions positifs provoque l'accumulation de charges à la surface de la cible. Cela crée une polarisation positive au niveau de la cible et empêche l'attraction des ions  $Ar^+$ . À terme, cela provoque l'arrêt de la pulvérisation. L'utilisation d'un champ électrique alternatif radio fréquence (13,56 MHz) à la place du champ électrique continu permet de déposer avec un seul appareil des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Cette technique repose sur la différence de mobilité entre les ions et les électrons.

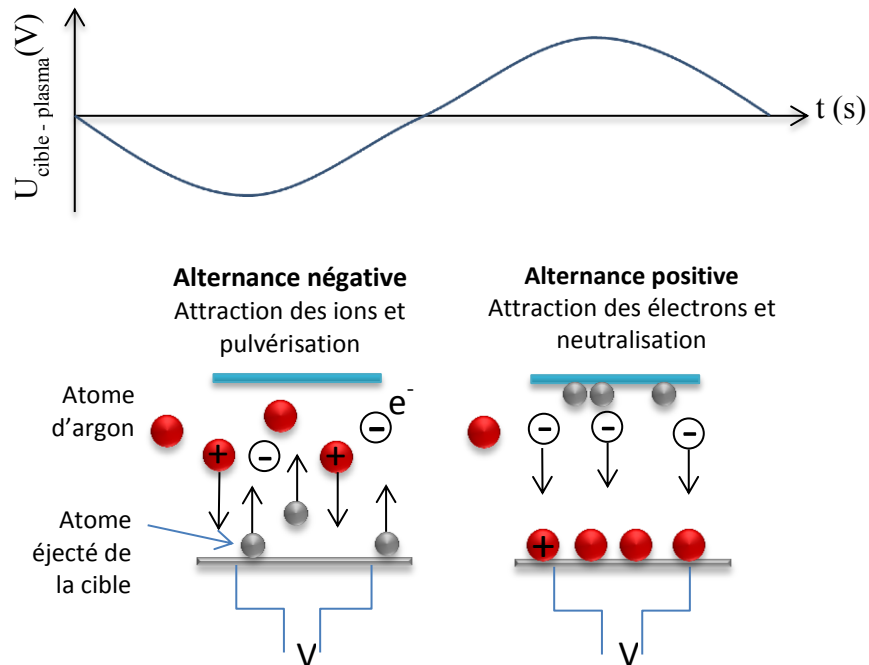


Figure 26. Principe de la pulvérisation cathodique radio fréquence.

Dans un champ électrique RF, les électrons très mobiles suivent les variations du champ électrique alors que les ions ne voient que le champ électrique moyen. Comme le montre la figure 26, durant l'alternance négative, les ions sont attirés vers la cible et la pulvérisent, mais ils la chargent positivement. L'alternance positive permet, à cette électrode, d'attirer les électrons et de

se décharger. La pulvérisation en mode RF est plus complexe qu'en mode continu. Le générateur RF est couplé à l'électrode par deux condensateurs et une bobine (figure 27) qui sont adaptés automatiquement ou manuellement afin de minimiser la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales varient, et ainsi d'accorder le maximum de puissance RF au plasma.

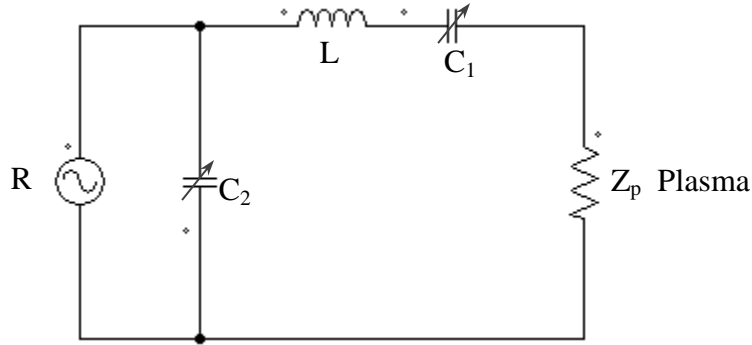
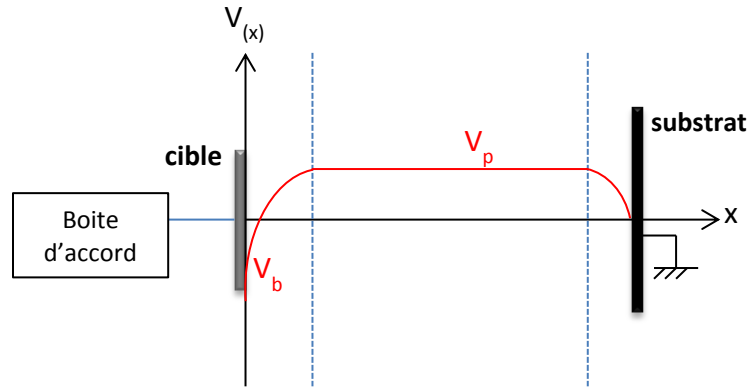


Figure 27. Schéma de la boîte d'accord: deux capacités réglables et une inductance fixe.

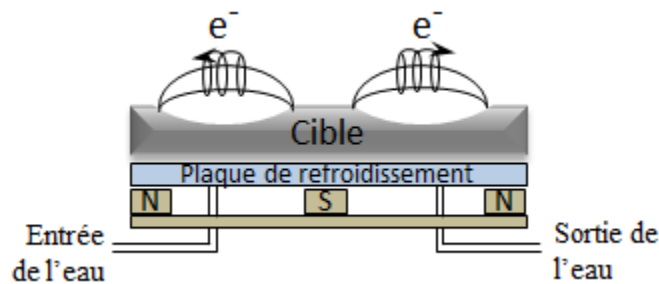
Quand la puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage, une tension continue d'autopolarisation ( $V_b$ ) apparaît sur l'électrode RF. Cette tension dépend du rapport des aires de la surface de la cathode polarisée en RF et de la surface à la masse (qui tient compte de l'électrode à la masse et de toutes les autres surfaces autour du plasma et reliées à la masse). L'apparition d'une telle tension négative continue peut s'expliquer de la façon suivante : lors de la demi-période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que durant la demi-période négative peu d'ions sont attirés, ceci est dû à la grande différence de mobilité des deux types de particules (électrons et ions). Puisqu'aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface électrode doit se porter à un potentiel moyen négatif. Le potentiel d'autopolarisation  $V_b$  est ajusté de façon à égaliser les flux de charges positives et négatives sur une période. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'autopolarisation, les électrons plus mobiles suivent le signal instantané qui correspond à la somme de  $V_b$  et du signal alternatif, soit

$$V = V_b + V_{rf} \sin \omega_{rf} t \quad (\text{I-4})$$



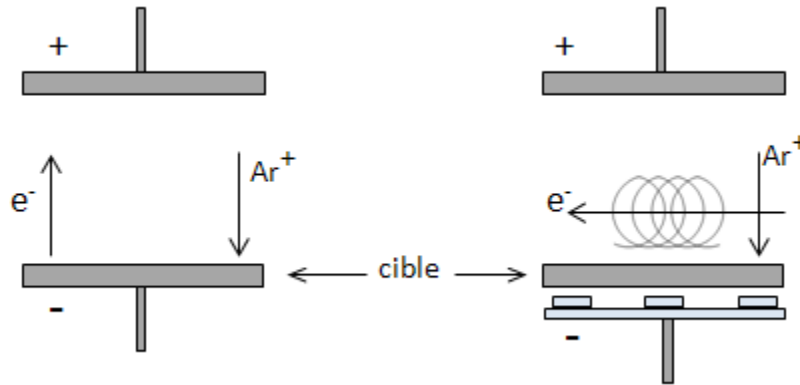
**Figure 28.** Représentation de la répartition des potentiels entre les électrodes.  $V_p$  potentiel plasma,  $V_b$  potentiel d'autopolarisation.

Cependant, l'utilisation de la radio fréquence réduit la vitesse de dépôt. Pour améliorer cette dernière, on peut augmenter la puissance RF appliquée ou le débit du gaz pulvérisant, mais il en résulte une augmentation du bombardement ce qui entraîne l'échauffement et éventuellement la destruction de la cible. Une autre solution est de placer un aimant sous la cathode, ce qui crée un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique, ce qui constitue un piège pour les électrons (figure 29).



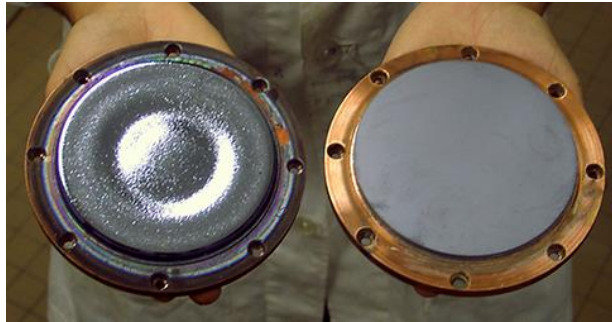
**Figure 29.** Schéma d'une cathode magnétron.

Dans le cas d'une diode normale, les ions  $Ar^+$  se dirigent vers la cible et les électrons vont vers l'anode (figure 30). Sous l'effet du champ magnétique, les électrons décrivent des trajectoires cycloïdales autour des lignes de champ et sont confinés au voisinage immédiat de la cible. Cela augmente la densité d'ionisation des atomes d'argon. Un plasma plus intense est obtenu avec des vitesses de dépôt plus élevées.



**Figure 30. Différence du trajet des électrons et des ions  $Ar^+$  entre cible normale (à gauche) et cible avec magnétron (à droite).**

L'un des inconvénients de l'effet magnétron est l'usure irrégulière de la cible suivant la position de l'aimant (figure 31). De plus, il est difficile de déposer des matériaux magnétiques car ils confinent le champ magnétique et ils font disparaître l'effet magnétron.



**Figure 31. Photo montrant une cible neuve (à droite) et une cible utilisée en pulvérisation magnétron (à gauche).**

#### **I.4.6 Le dispositif de la pulvérisation cathodique utilisé**

Dans cette thèse, nous avons déposé les couches minces d'oxy-nitride de tantale par pulvérisation réactive radio fréquence à effet magnétron, dans un réacteur de dépôt Alcatel SCM 450 dont le schéma est représenté dans la figure 32.

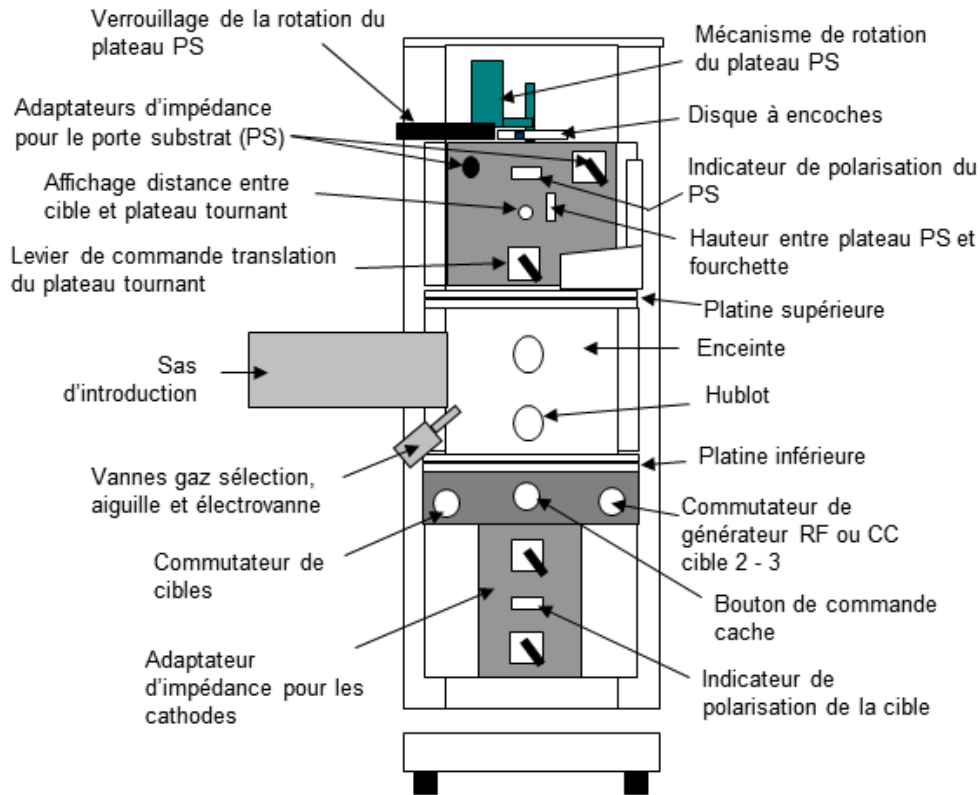
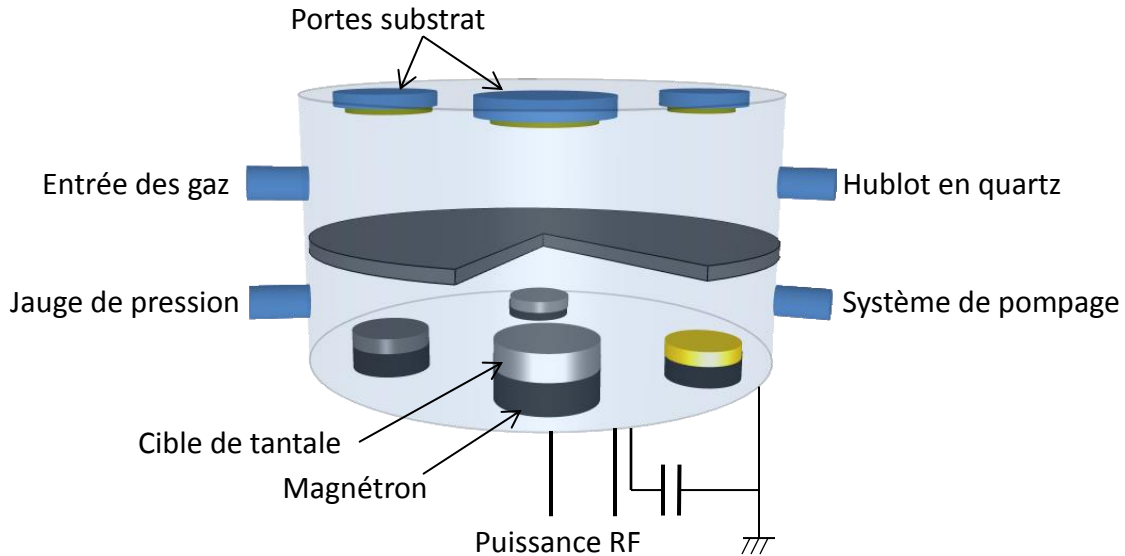


Figure 32. Schéma du réacteur de pulvérisation Alcatel SCM 450.

Ce dispositif est constitué de six parties :

- Une enceinte de dépôt sous vide
- Un système de pompage (primaire et secondaire)
- Un sas d'introduction des substrats
- Un dispositif d'introduction des gaz
- Un circuit d'alimentation électrique en radio fréquence
- Une armoire de commande munie d'un automate qui permet de gérer des diverses opérations à effectuer pour contrôler le dépôt.





**Figure 33. Schéma représentatif de l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation.**

La figure 33 montre les différentes composantes de l'enceinte de dépôt :

- Quatre cathodes planes et circulaires, dont trois à effet magnétron de diamètre 100 mm, et une simple de diamètre 50 mm.
- Quatre postes porte-substrats, dont trois sont refroidis et un qui est chauffant, situés sur un plateau circulaire et réglable en hauteur et en rotation pour amener le substrat en face de la cathode souhaitée.
- Un cache rotatif situé entre les portes-substrats et les cathodes, qui permet de cacher les substrats durant la préparation de la cible.
- Un hublot qui permet de fixer une fibre optique pour faire les analyses spectroscopiques du plasma.

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire à palette qui pompe jusqu'à  $10^{-4}$  mbar, et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permet d'atteindre un vide secondaire de  $10^{-7}$  mbar. Des jauges de type Piranni et Penning sont utilisées essentiellement pour mesurer la pression à l'intérieur de l'enceinte, mais afin d'améliorer la précision, une jauge Alcatel ACR 100 est installée près de la zone de pulvérisation.

Les débits des gaz introduits dans l'enceinte sont contrôlés par un système constitué par trois lignes munies de régulateurs de débit massique de modèle Hastings HPS 400 permettant de fournir des débits entre 0 et 10 sccm (standard centimeter cube per minute). Nous devons souligner qu'il n'existe pas sur notre dispositif de vanne papillon assurant une régulation de pression.

Le circuit d'alimentation électrique est constitué d'un générateur radio fréquence Alcatel ARF 601 (13,56 MHz) pouvant délivrer une puissance maximale de 600 W sur une impédance de sortie de 50  $\Omega$ . Ce générateur est relié à la boîte d'accord décrite auparavant. Il peut également être relié au porte-substrat, ce qui permet de le décaper ou de le traiter par un plasma réactif.

### **I.4.7 Préparation des échantillons**

Suivant la technique de caractérisation que nous souhaitons appliquer, plusieurs types de substrats ont été utilisés pour déposer les couches minces de  $\text{TaO}_x\text{N}_y$  :

- Des lames de quartz pour les mesures d'épaisseur et la spectroscopie UV-visible.
- Du carbone vitreux pour l'analyse de la composition chimique par RBS.
- Des plaquettes de silicium pour les mesures ellipsométriques et l'analyse de la microstructure par diffraction des rayons X et les mesures électriques.

Tous les substrats ont été nettoyés dans un bain ultrasonique d'éthanol pendant vingt minutes, sauf le silicium utilisé pour les mesures électriques qui a subi un nettoyage spécial que nous décrirons dans le chapitre 4.

## **I.5 Conclusion**

Ce premier chapitre nous a permis de décrire le matériau d'étude qui est l'oxynitride de tantale mais aussi le procédé d'élaboration utilisé : la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Nous souhaitons étudier les potentialités de ce matériau en termes d'utilisation dans le domaine des antireflets. Cela passe donc par une maîtrise parfaite de la technique d'élaboration qui nous permettra d'une part de nous assurer d'une bonne reproductibilité et d'autre part d'obtenir des couches minces avec une large gamme de compositions (de l'oxyde au nitrure en passant par l'oxynitride de tantale) via le choix des débits d'azote et d'oxygène injectés dans le plasma. Toutefois, la mise en place de ce procédé n'est pas immédiate, car des phénomènes de pollution de cible encore appelés empoisonnement peuvent avoir lieu en présence de gaz réactifs. C'est pourquoi le chapitre suivant sera consacré à une étude fine de celui-ci.







CHAPITRE II  
ÉTUDE DU PROCÉDÉ : IDENTIFICATION DE LA ZONE  
D'EMPOISONNEMENT





Nous avons décrit, dans le premier chapitre, les phénomènes d'interaction entre la cible et le gaz pulvérisant, l'argon inerte. Or, pour déposer les couches minces d'oxy-nitride de tantale à partir d'une cible de tantale pur, nous avons ajouté à l'argon les gaz réactifs appropriés pour nos composés, c'est à dire l'oxygène et l'azote. Contrairement à l'argon, les réactions qui naissent entre les gaz réactifs et la cible de tantale ne sont pas seulement de nature physique (choc, transfert d'énergie...), mais aussi chimiques (adsorption, désorption...). Les particules du gaz réactif peuvent réagir avec la surface de la cible pour former un composé à sa surface. Ce phénomène est connu sous le nom d' « empoisonnement de la cible ». Le taux d'empoisonnement influe non seulement sur les vitesses de dépôt, mais aussi sur la composition des couches élaborées. Pour pouvoir maîtriser la pulvérisation réactive et contrôler la composition des couches, il faut d'abord comprendre et contrôler le phénomène d'empoisonnement. C'est l'objectif majeur de ce chapitre. L'empoisonnement peut être mis en évidence par des variations sur différents paramètres du procédé : la tension d'autopolarisation de la cible, la pression totale des gaz à l'intérieur de l'enceinte, ou l'intensité de l'émission optique des espèces présentes dans le plasma.

Nous débuterons ce chapitre par une description détaillée des phénomènes responsables de l'empoisonnement. Puis nous expliquerons comment cela modifie les paramètres du procédé. Nous exploiterons ensuite les études réalisées sur ces paramètres en corrélant par exemple les mesures d'émission optique de différentes espèces du plasma avec les compositions des couches déposées, déterminées par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Nous terminerons par le choix des conditions de dépôts que nous adopterons dans la suite de notre travail.



## II.1 L'effet d'hystérésis et l'empoisonnement de la cible

### II.1.1 Instabilité de la pulvérisation réactive

Le problème de la pulvérisation réactive est que les gaz réactifs injectés réagissent, non seulement avec la couche en croissance, mais aussi avec les parois de l'enceinte de pulvérisation, et la cible, conduisant à ce que l'on appelle l'empoisonnement de celle-ci. Berg *et al.* [50] ont réalisé des modélisations qui leur ont permis d'identifier ce phénomène. Ils ont ainsi montré qu'il dépend de la nature des gaz et de la cible utilisée. Rousselot *et al.* [51] ont également été confrontés à ce phénomène durant la pulvérisation réactive d'une cible de titane en utilisant l'oxygène et l'azote comme gaz réactifs. Pour décrire qualitativement ce phénomène, nous représentons, sur la figure 34, la variation de la pression totale à l'intérieur de l'enceinte en fonction du flux de gaz réactif injecté.

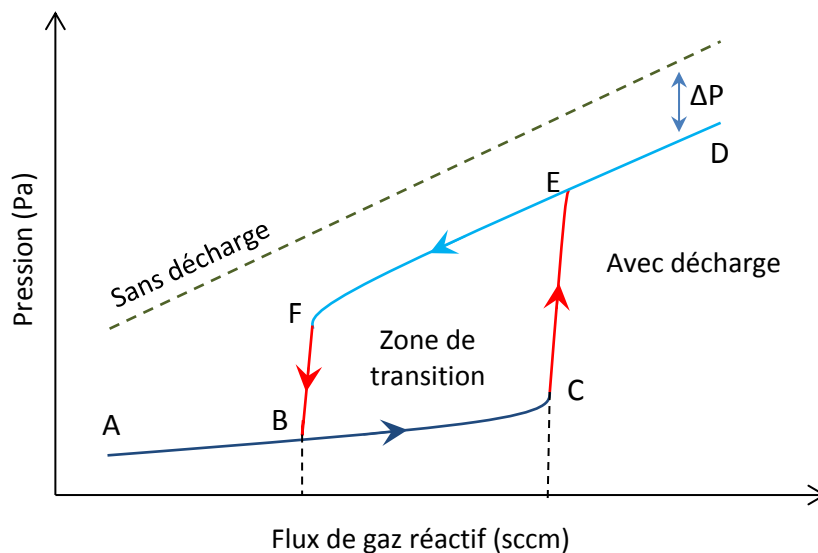


Figure 34. Hystérésis sur la pression en fonction du flux de gaz réactif.

Sans l'application d'une décharge, la pression de gaz réactif varie linéairement avec le flux de ce gaz réactif injecté.

En appliquant une tension au niveau de la cathode, la variation de la pression en fonction du flux du gaz réactif décrit une hystérésis formée de différentes parties :

- **A→C** : pour les faibles débits de gaz réactif, la majorité des espèces réactives sont piégées par des atomes pulvérisés (effet getter) pour former la couche mince. Le reste des

espèces est évacué par le système de pompage. En conséquence, la pression demeure faible et la cible reste élémentaire. C'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE).

- **C→E** : au-delà d'une valeur critique de débit du gaz réactif (point C), la pression augmente brusquement. En effet, au-delà de celui-ci, le gaz réactif a réagi non seulement avec le film mais aussi avec la cible, formant un composé à sa surface. Les sites de réaction sont saturés limitant la consommation de gaz réactif. Ce gaz se retrouve donc davantage dans le plasma, augmentant ainsi la pression dans l'enceinte.
- **E→D** : Le gaz injecté ne peut être consommé davantage. L'augmentation du débit injecté se traduit par une augmentation linéaire de la pression. La cible est empoisonnée. On est dans le régime de pulvérisation de composé (RPC).
- **D→F** : en diminuant ensuite le débit du gaz réactif, la pression diminue linéairement avec ce débit mais elle reste élevée tant que la cible n'est pas totalement dépolluée. Au point F, la cible redevient élémentaire, le gaz réactif est à nouveau consommé par les espèces pulvérisées. La pression dans l'enceinte baisse.
- **F→A** : on retourne à la situation initiale avec une diminution linéaire de la pression avec le débit.

Ainsi, les parties CE et FB définissent une hystérésis dont la présence complique la maîtrise du procédé. En effet, dans cette zone, pour un débit de gaz réactif donné, il existe deux points de fonctionnement mais avec un état de surface de la cible complètement différent : cible élémentaire pour la branche BC et empoisonnée pour la branche EF.

Ce phénomène peut aussi être mis en évidence en suivant d'autres paramètres :

- La tension d'autopolarisation de la cible change lors du passage du mode de pulvérisation élémentaire au mode de pulvérisation de composé. En effet, la formation du composé à la surface de la cible modifie le coefficient d'émission d'électrons secondaires induits par les ions (CEESII). En général, les oxydes et les nitrures ont un CEESII plus grand que celui du métal pur ce qui conduit à une diminution de la tension de la cible en régime de pulvérisation de composé [52]. Cependant, le mélange gazeux même peut lui aussi modifier la tension d'autopolarisation.
- L'intensité lumineuse des espèces pulvérisées est également utilisée pour détecter un empoisonnement de la cible. Lors du passage en régime de pulvérisation de composé, le

rendement de pulvérisation de l’élément de la cible chute conduisant à une plus faible densité de cette espèce dans le plasma, et donc une baisse de l’intensité lumineuse émise par celle-ci [53].

### II.1.2 Lien entre modes de pulvérisation et rendement de pulvérisation

En pulvérisation réactive, le passage d’un mode de pulvérisation à un autre entraîne de forte modification du rendement de pulvérisation de la cible et donc de la vitesse de dépôt des films. Afin de vérifier cela, nous avons calculé, à l’aide du code SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter [54]), le rendement de pulvérisation du tantale ( $S_{Ta}$ ) par des ions  $Ar^+$  pour quatre types de cibles:

- de tantale pur,
- de nitrure de tantale TaN et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et
- d’oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les résultats des simulations sont représentés sur la figure 35 en fonction de l’énergie des ions incidents.

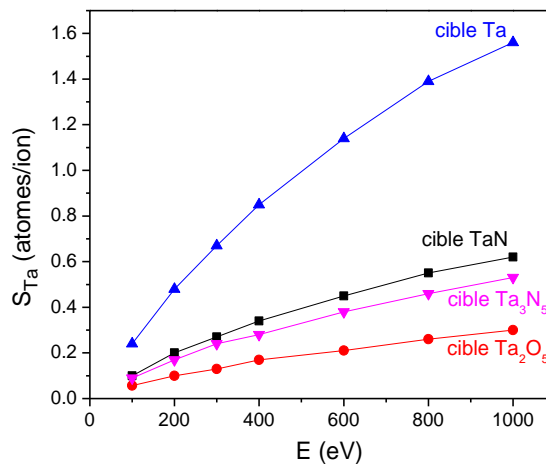


Figure 35. Rendement de pulvérisation du tantale par des ions  $Ar^+$  de différentes énergies pour différents types de cibles calculés par le logiciel SRIM [54].

On vérifie sur cette figure que le rendement de pulvérisation du tantale à partir d’une cible composée (oxyde ou nitrure) est inférieur à celui obtenu à partir de la cible élémentaire. Pour une énergie donnée de particules incidentes, le rendement chute environ d’un facteur 3 dans le cas de

la formation d'un nitrure et de 7 dans le cas de la formation d'un oxyde. Connaissant les énergies des différentes liaisons (Ta-Ta ( $390 \pm 96$  kJ/mol), Ta-N ( $607 \pm 84$  kJ/mol) et Ta-O ( $799 \pm 13$  kJ/mol)) [55], on retrouve que plus l'énergie de liaison est faible et plus le rendement de pulvérisation est élevé.

Si l'on cherche à comprendre plus finement le passage d'un mode de pulvérisation à un autre, deux phénomènes sont à prendre en compte : la chimisorption et l'implantation des espèces réactives.

- ***Les phénomènes de chimisorption et de piégeage***

Le premier phénomène proposé pour expliquer l'origine de l'empoisonnement de la cible est la chimisorption du gaz réactif à sa surface [56]. Cette chimisorption se produit sur toutes les parois du réacteur et en surface du film. Elle est donc à l'origine de l'incorporation des éléments du gaz réactif dans la couche en croissance. Cet effet est aussi souvent appelé piégeage ou effet getter. En surface de la cible, ce phénomène tendant à former un composé, se retrouve en compétition avec la pulvérisation tendant à l'enlever. Cependant, au-delà d'un certain débit de gaz réactif introduit, la chimisorption peut devenir prépondérante. Des liaisons commencent à se former entre l'élément de la cible et le gaz réactif. Ces liaisons réduisent l'érosion de la cible ce qui favorise encore davantage la chimisorption. Par effet d'avalanche, le système passe rapidement de quelques liaisons chimiques à la formation d'un composé de surface, faisant basculer le procédé en régime de pulvérisation de composé.

- ***Les phénomènes d'implantation***

En étudiant la pulvérisation réactive d'une cible d'aluminium en plasma argon/oxygène, Depla *et al.* [57, 58] montrent que la chimisorption seule ne peut expliquer l'hystérésis. Ils proposent donc un second phénomène : l'implantation. Ils rappellent que lors de la pulvérisation de la cible, des ions sont en permanence implantés quelques nanomètres en dessous de la surface de celle-ci. En plasma d'argon pur, les espèces implantées ne peuvent être que des ions d'argon, mais en pulvérisation réactive, des espèces provenant du gaz réactif peuvent également s'implanter et réagir avec le matériau de la cible pour former des liaisons, comme Lifshitz *et al.* l'ont montré [59]. Lors de l'érosion de la cible, ces liaisons, plus difficiles à rompre, se retrouvent en surface. Leur présence réduit le rendement de pulvérisation laissant davantage de temps à l'implantation

d'autres ions réactifs. De nouveau, un effet d'avalanche s'enclenche et conduit rapidement à la formation d'un composé en surface de la cible et au passage du procédé d'un mode de fonctionnement à un autre.

Dernièrement, Snyders *et al.* [60] ont montré que ces deux phénomènes coexistaient dans la plupart des systèmes. Selon la réactivité du gaz vis à vis du matériau de la cible, la chimisorption ou l'implantation est prépondérante dans le phénomène d'avalanche.

### II.1.3 Modélisation du procédé

Berg fut le premier en 1987 à proposer un modèle pour la pulvérisation réactive [61]. C'est un modèle global et très simple basé uniquement sur l'effet getter. Dans ce modèle, sont pris en compte les débits d'injection et de pompage des gaz et, à l'intérieur de l'enceinte, la consommation du gaz réactif par chimisorption sur les parois et la cible. Le schéma global est représenté sur la figure 36.

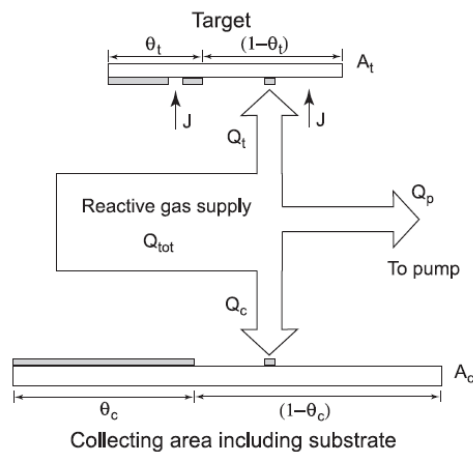


Figure 36. Schéma global permettant de modéliser le procédé de pulvérisation réactive [61].

Le bilan de matière s'écrit donc :

$$Q_0 = Q_t + Q_c + Q_p$$

Avec  $Q_0$  : le flux de gaz réactif injecté dans l'enceinte ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$Q_t$  : le flux de gaz réactif consommé par la cible ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$Q_c$  : le flux de gaz réactif consommé par les parois de l'enceinte ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$Q_p$  : le flux de gaz réactif consommé par pompage ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ ).

Au niveau des surfaces (cible, parois de l'enceinte, film), le flux de gaz consommé est lié au coefficient de collage de ce gaz qui dépend de la nature de la surface rencontrée. Cette surface peut être élémentaire ou composée. Dans le procédé de pulvérisation, on considère de manière différenciée les parois du réacteur et la cible. En effet, du fait du fort bombardement ionique que cette dernière subit, elle est le siège d'un équilibre différent. On peut alors schématiser l'ensemble des interactions gaz/surface avec la figure 37, prenant l'exemple d'une cible de tantale en plasma argon/oxygène.

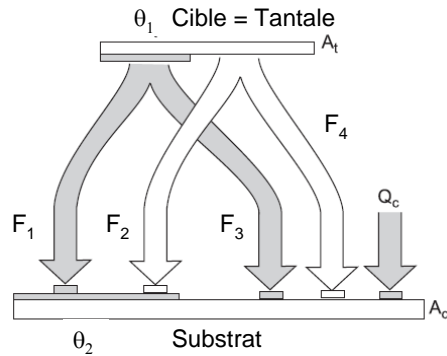


Figure 37. Schéma représentant les flux de matière entre la cible et le substrat en pulvérisation réactive [61].

Chaque surface est composée d'une zone couverte de composé, décrite par le taux de couverture en composé, noté  $\theta$ , et d'une zone restée élémentaire, décrite par  $(1 - \theta)$ . La pulvérisation de la cible par les ions  $Ar^+$ , caractérisée par la densité de courant  $J$ , produit des flux de matière de nature différente suivant la zone de la cible pulvérisée et a des effets différents suivant la nature de la surface qu'il atteint. On peut résumer cela en 4 flux :

- $F_1$  : Flux de composé  $Ta_2O_5$  pulvérisé de la zone oxydée  $\theta_1$  de la cible et se déposant sur la zone oxydée  $\theta_2$  du film (molécules de  $Ta_2O_5 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
- $F_2$  : Flux de Ta pulvérisé de la zone élémentaire  $(1-\theta_1)$  de la cible et se déposant sur la zone oxydée  $\theta_2$  du film (atomes de Ta  $\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
- $F_3$  : Flux de composé  $Ta_2O_5$  pulvérisé de la zone oxydée  $\theta_1$  de la cible et se déposant sur la zone élémentaire  $(1-\theta_2)$  du film (molécules de  $Ta_2O_5 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
- $F_4$  : Flux de Ta pulvérisé de la zone élémentaire  $(1-\theta_1)$  de la cible et se déposant sur la zone élémentaire  $(1-\theta_2)$  du film (atomes de Ta  $\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )



**Bilan d'oxygène sur la cible :**

À l'équilibre, la quantité d'oxygène qui est consommée par la cible est égale à la quantité d'oxygène pulvérisée sous forme de composé Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Donc la variation  $dN$  d'atomes d'oxygène consommés pendant l'intervalle de temps  $dt$  est :

$$\frac{dN}{dt} = \underbrace{\frac{k}{n} \alpha_m F (1 - \theta_1)}_{\text{Oxygène consommé par la partie non oxydée de la cible}} + \underbrace{\frac{k}{n} \alpha_n F \theta_1}_{\text{Oxygène consommé par la partie oxydée de la cible}} - \underbrace{\frac{J}{e} S_n \theta_1}_{\text{Oxygène restitué par la pulvérisation de la partie oxydée de la cible}}$$

- Avec  $k$  : le nombre d'atomes d'oxygène par molécule injectée,  
 $n$  : le nombre d'atomes d'oxygènes dans le composé Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
 $\alpha_m$  : le coefficient de collage de O<sub>2</sub> sur la surface de Ta de la cible,  
 $\alpha_n$  : le coefficient de collage de O<sub>2</sub> sur la surface de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la cible,  
 $F$  : le flux de O<sub>2</sub> (molécules m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)  
 $J$  : la densité de courant en ions Ar<sup>+</sup> (A. m<sup>-2</sup>)  
 $e$  : la charge de l'électron,  
 $S_n$  : le rendement de pulvérisation du composé Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

À l'équilibre on a  $dN/dt = 0$ , on peut en déduire le taux de couverture  $\theta_1$  de composé à la surface de la cible.

$$\theta_1 = \frac{\alpha_m F}{F(\alpha_m - \alpha_n) + \frac{J n S_n}{ke}}$$

**Bilan d'oxygène sur les parois :**

De la même manière, on peut faire le bilan de la consommation de l'oxygène sur les parois.

$$\frac{dN'}{dt} = \underbrace{\frac{k}{n} \alpha_{cm} F (1 - \theta_2)}_{\text{oxygène consommé par la partie non oxydée des parois}} + \underbrace{\frac{k}{n} \alpha_{cn} F \theta_2}_{\text{oxygène consommé par la partie oxydée des parois}} + \underbrace{\frac{J}{e} S_n \theta_1 \frac{A_t}{A_c} (1 - \theta_2)}_{\text{oxygène restitué par la pulvérisation de la partie oxydée de la cible}} - \underbrace{\frac{J}{e} S_m (1 - \theta_1) \frac{A_t}{A_c} \theta_2}_{\text{oxygène des parois recouvert par du tantale pulvérisé de la cible}}$$

- Avec  $S_m$  : le rendement de pulvérisation du Ta,  
 $\alpha_{cm}$  : le coefficient de collage de O<sub>2</sub> sur la surface de Ta,

$\alpha_{cn}$  : le coefficient de collage de  $O_2$  sur la surface de  $Ta_2O_5$ .

$A_t$  : la surface de la cible de tantale ( $m^2$ ).

$A_c$  : la surface de l'enceinte couverte par Ta ou  $Ta_2O_5$  ( $m^2$ ).

À nouveau, à l'équilibre  $dN'/dt = 0$ , on peut en déduire le taux de couverture  $\theta_2$  de composé sur les parois.

$$\theta_2 = \frac{\frac{k}{n} \alpha_{cm} F + \frac{J}{e} S_n \theta_1 \frac{A_t}{A_c}}{\frac{k}{n} \alpha_{cm} F + \frac{J}{e} S_n \theta_1 \frac{A_t}{A_c} - \frac{k}{n} \alpha_{cn} F + \frac{J}{e} S_m (1 - \theta_1) \frac{A_t}{A_c}}$$

Depuis, de nombreux raffinements sont apparus à partir de ce modèle. On peut noter celui de Depla *et al.* [62] qui ont proposé un modèle intégrant le phénomène d'empoisonnement de la cible par implantation ionique sous sa surface.

Comme on peut le voir d'après ces équations, le taux de pulvérisation est difficilement estimable théoriquement. La difficulté est accrue lorsque deux gaz réactifs tels que  $O_2$  et  $N_2$  sont utilisés pour l'élaboration de couches minces.

Au vu des difficultés liées à la présence de l'hystérésis en pulvérisation réactive, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour tenter de la supprimer.

#### II.1.4 Solutions pour supprimer l'hystérésis

Spencer [63] a montré qu'une augmentation de la vitesse de pompage remplace la transition brutale du mode élémentaire au mode réactif par une transition plus graduelle et réversible (figure 38). Cependant, cette solution nécessite des pompes plus puissantes et engendre des coûts très élevés.

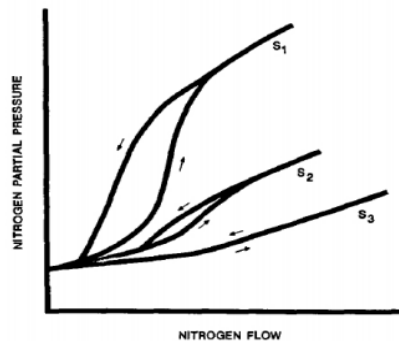


Figure 38. Variation de l'hystérésis avec l'augmentation de la vitesse de pompage ( $S_1 < S_2 < S_3$ ) [64].

Danroc [65] a montré qu’en plaçant le point d’injection du gaz réactif près de la pompe, la majorité de ce gaz est pompée. Un gradient de concentration de gaz réactif se crée entre la pompe et la cible ce qui permet d’éliminer l’hystérésis. Schiller [66] a suggéré que, si l’on augmentait la distance cible-substrat, on diminue le flux de gaz réactif nécessaire pour obtenir un film stœchiométrique ce qui évite l’empoisonnement de la cible. Néanmoins, l’inconvénient de ces deux solutions est la diminution considérable de la vitesse de dépôt.

### ***Présentation du problème***

Dans notre cas, l’utilisation de deux gaz réactifs pour déposer des oxynitrides, ajoute à la difficulté de maîtriser le procédé de pulvérisation réactive un phénomène de compétition entre les deux gaz réactifs. L’étude du procédé et l’analyse du plasma sont donc une partie essentielle de mon travail afin de choisir judicieusement les conditions de dépôt et ainsi contrôler de manière reproductible la composition des films.

Plusieurs techniques sont utilisées pour analyser les plasmas, telles que la sonde de Langmuir, la spectrométrie de masse et la spectrométrie optique d’émission. C’est cette dernière technique que nous avons utilisé. Des mesures de pression à l’intérieur de l’enceinte et de tension d’autopolarisation de la cible viendront compléter cette technique. Des analyses RBS de la composition des films seront également présentées.

## **II.2 Corrélation procédé-Matériau : approche SOE-RBS**

### **II.2.1 La spectrométrie optique d’émission SOE**

#### **a. Théorie**

L’analyse du plasma par spectroscopie optique d’émission (SOE) nous permet d’identifier certaines espèces présentes dans la phase gazeuse et ainsi de comprendre la nature des couches déposées.

Cette technique, outre sa facilité de mise en œuvre, présente l’avantage d’être non perturbatrice et de fournir les informations sur les espèces excitées radiatives en temps réel. Cependant,

l'intensité des raies dépend de plusieurs paramètres (densité et température électronique, section efficace d'excitation...) ce qui empêche cette analyse d'être facilement quantitative.

En SOE, l'élément émetteur dans un état excité se désexcite vers un état d'énergie plus faible, éventuellement l'état fondamental, en émettant une radiation caractéristique de cette transition, ce que l'on peut écrire comme :



L'ensemble des photons émis par toutes espèces radiatives présentes constitue alors le spectre d'émission optique. Les longueurs d'onde de désexcitation étant connues pour une espèce  $X^*$  donnée, les spectres recueillis permettent d'identifier les espèces radiatives présentes.

Le tableau 4 représente certaines des réactions dans notre système tantale/argon/oxygène/azote, donnant naissance aux différentes espèces présentes dans le plasma.

**Tableau 4. Exemples de réactions observables dans un plasma tantale-argon-oxygène-azote.**

<b>Atome</b>	<b>Type de réaction</b>	<b>Réaction</b>
<b>Argon</b>	Excitation	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$
	Ionisation	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$
<b>Oxygène</b>	Excitation	$\text{O} + e^- \rightarrow \text{O}^* + e^-$
	Ionisation	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e^-$
		$\text{O} + e^- \rightarrow \text{O}^+ + 2e^-$
	Dissociation	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O} + \text{O} + e^-$
		$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$
<b>Azote</b>	Excitation	$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}_2^* + e^-$
		$\text{N} + e^- \rightarrow \text{N}^* + e^-$
	Ionisation	$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e^-$
		$\text{N} + e^- \rightarrow \text{N}^+ + 2e^-$
	Dissociation	$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + e^-$
		$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N} + \text{N} + e^-$
<b>Tantale</b>	Excitation	$\text{Ta} + e^- \rightarrow \text{Ta}^* + e^-$
	Ionisation	$\text{Ta} + e^- \rightarrow \text{Ta}^+ + 2e^-$

Toutes les espèces présentes dans le plasma ne sont pas issues de collisions électrons-atomes ou électrons-molécules. Les collisions entre atomes et/ou molécules peuvent aussi participer à la création des nombreuses entités neutres, excitées et ionisées. Parmi les collisions entre molécules et atomes, on peut citer :

- les collisions avec transfert de charge entre espèces
  - $\text{Ar}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{Ar}$
  - $\text{Ar}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{Ar}$
  - $\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$
  - $\text{Ar}^+_{(1)} + \text{Ar}_{(2)} \rightarrow \text{Ar}_{(1)} + \text{Ar}^+_{(2)}$
- les collisions avec désexcitation de l’argon métastable  $\text{Ar}^M$ 
  - $\text{Ar}^M + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^* + \text{Ar}$
  - $\text{Ar}^M + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^* + \text{Ar}$
- les dissociations de molécules par l’argon métastable  $\text{Ar}^M$ 
  - $\text{Ar}^M + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^* + \text{O}^* + \text{Ar}$
  - $\text{Ar}^M + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^* + \text{N}^* + \text{Ar}$

Pour notre étude, nous avons sélectionné des raies intenses et isolées dans un spectre dominé par les pics d’argon et d’azote. Nous n’avons pas à proprement parler utilisé la technique de l’actinométrie (décrite en Annexe A) qui nécessite une faible quantité de gaz inerte injecté. Nous avons néanmoins utilisé une normalisation des intensités mesurées par celle de l’argon afin de s’affranchir au moins partiellement des paramètres du plasma tels que la densité ou la température électronique [10].

**Tableau 5. Positions et transitions électroniques des raies étudiées.**

Élément	Longueur d’onde (nm)	Transition
<b>Ar*</b>	703	$^2\text{P}^0_{5/2} \rightarrow ^2\text{P}^0_{3/2}$
<b>O*</b>	844	$^3\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P}$
<b>N<sub>2</sub>*</b>	337	$^4\text{P}^0 \rightarrow ^4\text{P}$
<b>Ta*</b>	690	Inconnu $_{5/2} \rightarrow 2\text{D}_{5/2}$

La position des raies ainsi que les transitions électroniques dont elles sont issues (tableau 5) ont été identifiées à l'aide d'une base de données en ligne de spectres atomiques [67].

### b. Dispositif expérimental

Le spectromètre optique d'émission utilisé est un Jobin-Yvon 270M. La lumière émise par le plasma est transmise au spectromètre via la fibre optique placée au milieu de la distance cible-substrat et assure alors une étude en volume du plasma (figure 39). Cette lumière rencontre un miroir de collimation qui la renvoie sur le réseau de diffraction (de résolution 0,1 nm sur une plage de 200 à 1000 nm). Le réseau est monté sur une tourelle équipée d'un moteur pas-à-pas qui permet d'en fixer la position et de balayer le spectre par plage de longueur d'onde. Les radiations ainsi séparées selon leur longueur d'onde sont renvoyées sur un autre miroir qui les envoie sur une camera CCD  $1024 \times 256$  pixels. La camera CCD convertit le nombre de photons recueillis sur chaque pixel en un signal électrique permettant d'obtenir le spectre de raies d'émission optique.

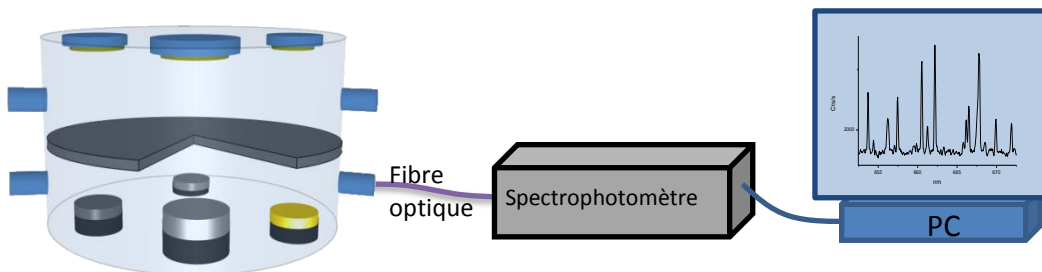


Figure 39. Schéma du montage d'acquisition de la spectrométrie d'émission optique.

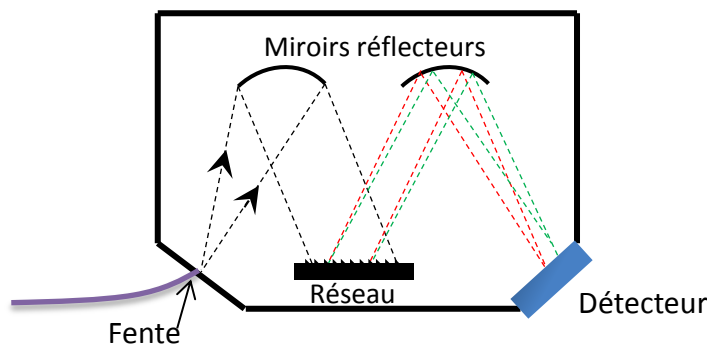


Figure 40. Séparation des longueurs d'onde à l'intérieur du spectromètre.

Pour comprendre l'influence du phénomène d'empoisonnement de la cible sur la composition des couches, nous avons réalisé des analyses de la composition chimique des films par la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans.

## **II.2.2 Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford**

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet l'analyse élémentaire des couches minces. C'est une méthode quantitative ayant une précision de 1-2 % atomique et permettant des analyses en volume pour des couches d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

### **a. Principe**

Lorsqu'on bombarde un solide avec un faisceau de particules légères chargées positivement, les particules qui rencontrent des noyaux de la cible sont diffusées élastiquement par répulsion coulombienne. La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford consiste à analyser l'énergie des particules rétrodiffusées dans une direction donnée. La représentation du nombre de particules détectées en fonction de leur énergie constitue le spectre RBS. C'est un profil de la composition chimique des premiers micromètres d'un solide.

Les particules incidentes sont des particules alpha ( ${}^4_2\text{He}^+$ ). Leur énergie est comprise entre 1 et 5 MeV. Ces particules alpha sont focalisées sur l'échantillon placé dans la chambre de rétrodiffusion maintenue sous vide secondaire. L'échantillon est posé sur un goniomètre permettant de régler l'angle d'incidence des particules alpha. Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur qui les dénombre en fonction de leur énergie. Le signal obtenu est envoyé, après être traité et amplifié par un système électronique analogique, vers un ordinateur d'acquisition de données (figure 41).

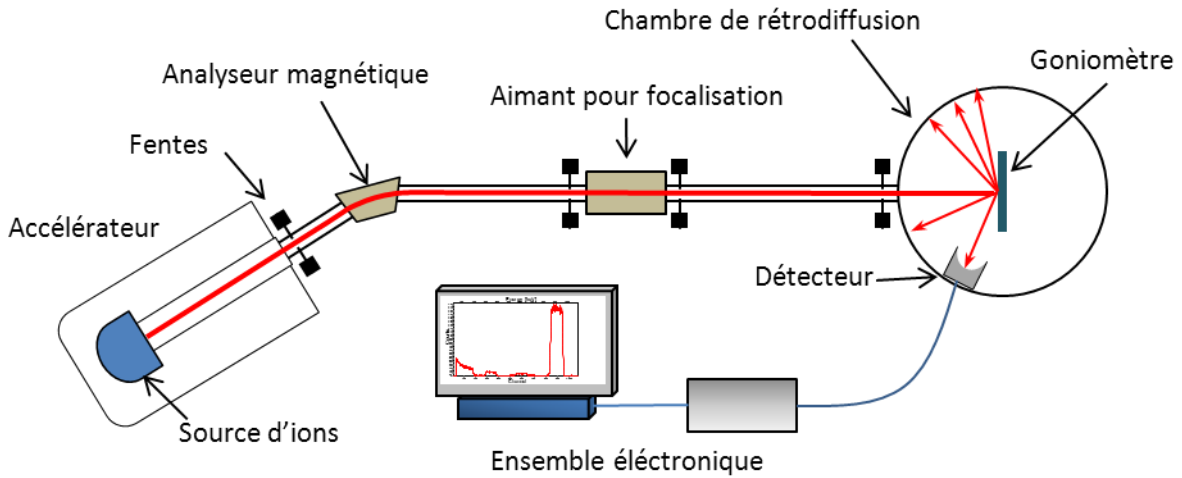


Figure 41. Schéma du dispositif expérimental de la RBS.

L'énergie des particules incidentes  $E_0$  étant connue, on mesure l'énergie des particules rétrodiffusées  $E_1$ . Le facteur cinématique  $k$  permet de déterminer la nature de l'élément sondé. L'écart d'énergie  $\Delta E$  entre l'énergie  $E_1$  des particules rétrodiffusées à la surface de l'échantillon et celle des particules rétrodiffusées sur la surface du substrat,  $E_2$ , permet de déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche étudiée.

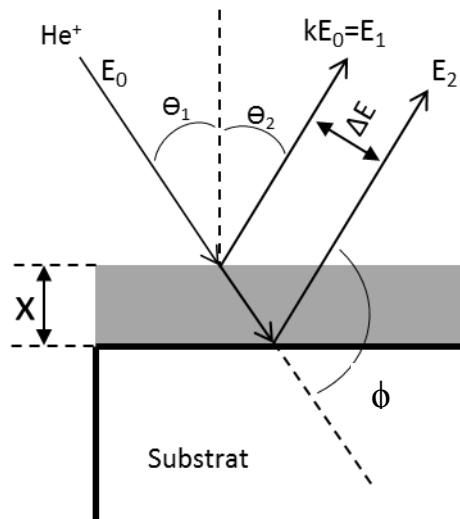


Figure 42. Principe de la RBS



Le spectre expérimental représente pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. L'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface, ce qui permet d'accéder à la composition de la couche [68].

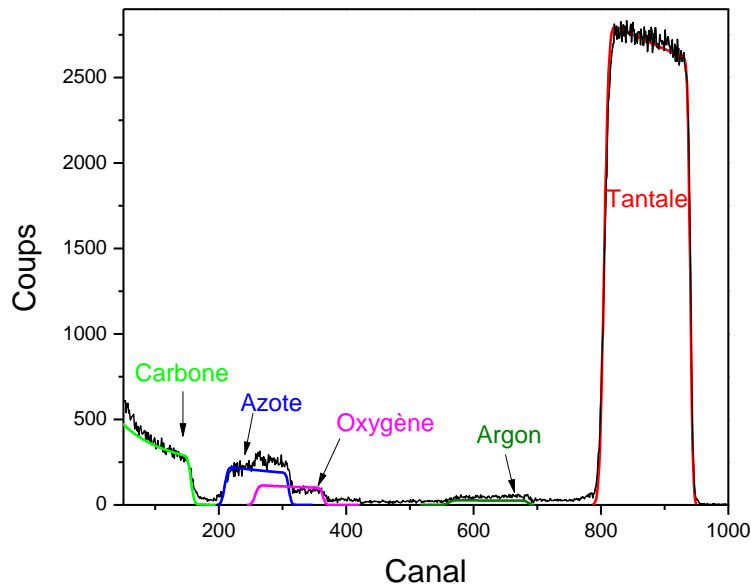


Figure 43. Spectre expérimental et sa simulation pour une couche mince de  $TaO_xN_y$  d'épaisseur 250 nm.

### b. Conditions expérimentales et traitement des résultats

Afin d'éviter le chevauchement des signaux RBS des constituants de nos films (Ta, O et N) avec le signal du substrat, nous avons déposé les couches à analyser sur du carbone vitreux, c'est-à-dire constitué d'un élément plus léger. La figure 43 montre un spectre RBS expérimental avec sa simulation. Les particules alpha d'incidence normale à la surface de l'échantillon ( $\theta_1=0$ ) ont une énergie de 2 MeV. La chaîne de détection est calibrée en analysant quatre étalons (C, Si, Ni, Pt) et chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule diffusée.

Les spectres expérimentaux sont simulés par le code SIMNRA [69] en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6. Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS [70].

Grandeur physique	Expression
<p><b>Facteur cinématique K :</b> le rapport entre l'énergie de l'ion incident avant et après la collision avec l'atome cible</p>	$K = \left[ \frac{\left[ (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_1 \cos \phi \right]}{M_1 + M_2} \right]^2$
<p><b>Section efficace :</b> la probabilité de la diffusion à un angle <math>\theta</math> donné (<math>\phi = \Pi - (\theta_1 + \theta_2)</math>)</p>	$\sigma_R(E_0, \phi) = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \times \frac{4 \left[ \left( (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_2 \cos \phi \right) \right]^2}{M_2 \sin^4 \phi \left( (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \right)}$
<p><b>Facteur de perte en énergie :</b> <math>\Delta E = [S].x</math></p>	$[S] = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]$
<p><b>Densité atomique détectée</b> (atom.cm<sup>-2</sup>)</p>	$N_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_{r,e}(E_0, \phi)}$

Considérons une couche de composition  $A_m B_n$ . Le nombre  $N_i$  d'atomes par unité d'aire (ou densité atomique) pour l'élément  $i$  peut être calculé au moyen de l'expression figurant dans le tableau 6 à partir de la connaissance de l'angle solide de détection  $\Omega$ , de l'intégrale du pic  $A_i$  pour une fluence  $Q$  et de la section efficace  $\sigma_i(E, \phi)$ . La concentration relative des éléments de cette couche est calculable au moyen de la relation suivante :

$$\frac{n}{m} = \frac{N_b}{N_a} = \frac{A_b}{A_a} \times \frac{\sigma_a(E, \phi)}{\sigma_b(E, \phi)} \quad (\text{II-2})$$

Si par ailleurs on a calculé l'épaisseur de la couche, on peut en déduire la masse volumique :

$$\rho_{AB} = \frac{N_A m_A + N_B m_B}{e} \quad (\text{II-3})$$

Où  $m_A$  et  $m_B$  sont respectivement les masses des atomes A et B.

### II.3 Résultats expérimentaux

Pour le dépôt d'oxynitrides, nous avons choisi d'utiliser une cible élémentaire de tantale et un mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En présence de ces deux gaz réactifs, la délimitation des différents

régimes de pulvérisation devient complexe. C'est pourquoi, pour une meilleure compréhension de notre procédé, nous commencerons par l'étude de mélanges gazeux plus simples : à un seul gaz réactif (Ar/O<sub>2</sub> et Ar/N<sub>2</sub>). Ensuite, nous étudierons le cas de la présence simultanée des deux gaz réactifs (Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), mais en fixant un des deux débits. Nous étudierons enfin le cas le plus compliqué, mais le plus proche de nos conditions de dépôt : le mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avec des débits variables pour les deux gaz réactifs.

Pour l'ensemble de cette étude et pour le dépôt des films, nous avons choisi un débit d'argon fixe de 5 sccm. Avec ce débit, nous avons une pression dans l'enceinte comprise entre 0,9 et 1,2 Pa ce qui assure un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur de la distance cible-substrat (10 cm).

Dans toutes les expériences qui suivent, et en partant d'une pression de base de 10<sup>-5</sup> Pa, nous avons tout d'abord injecté ce débit fixe de gaz et allumé un plasma à une puissance radiofréquence de 250 W. Cette étape nous permet un décapage préalable de la cible pendant 20 minutes afin d'éliminer d'éventuels composés surfaciques. Ensuite seulement, les gaz réactifs sont introduits. Dans ces plasmas de mélange et pour chaque condition, nous avons relevé la pression totale dans l'enceinte et la tension d'autopolarisation de la cible. Nous avons également effectué des acquisitions des raies d'émission dans le plasma. Après chaque changement de mélange gazeux, nous avons attendu 10 minutes de stabilisation du plasma avant de mesurer les différents paramètres.

### **II.3.1 Analyse en présence d'un seul gaz réactif**

#### **a. Mélange Argon/Oxygène**

Dans un premier temps, nous avons introduit l'oxygène à débit croissant de 0 à 2 sccm avec un pas de 0,2 sccm. Puis nous avons diminué ce débit avec le même pas. La figure 44 représente l'évolution des différents paramètres de contrôle avec l'augmentation puis la diminution du débit d'oxygène. Toutes les courbes présentent une hystérésis telle que décrite dans le paragraphe II.1.1, montrant une zone de transition entre les deux régimes de pulvérisation élémentaire (RPE) et composé (RPC).

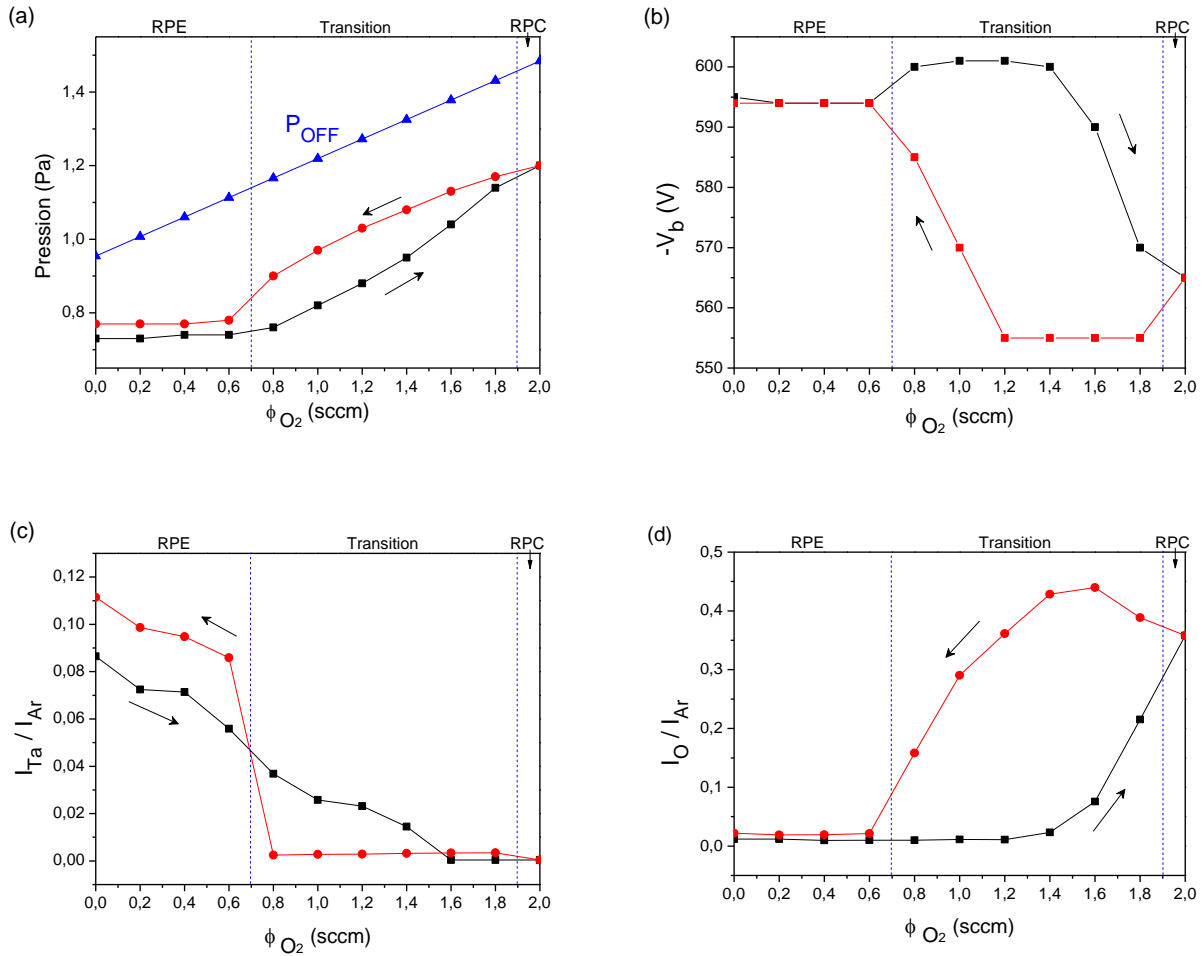


Figure 44. (a) Pression sans plasma ( $P_{OFF}$ ) et avec plasma, (b) Tension d'autopolarisation de la cible, (c)  $I_{Ta}/I_{Ar}$ , (d)  $I_O/I_{Ar}$  pour un plasma Ar/O<sub>2</sub>.

Pour les faibles débits d'oxygène ( $\leq 0,5\text{sccm}$ ), nous nous trouvons en régime de pulvérisation élémentaire. La pression totale dans l'enceinte quand le plasma est allumé est inférieure à celle en plasma éteint et reste constante. Ce comportement indique une forte consommation du gaz réactif injecté. L'oxygène atomique, réagissant efficacement avec les parois du réacteur, sa densité dans le plasma reste très faible et son intensité mesurée par SOE est quasi nulle. Dans ces conditions, la cible reste élémentaire et la pulvérisation du tantale est efficace. L'intensité de la raie du tantale dans le plasma est donc élevée.

Pour les débits importants d'oxygène ( $\geq 2.0\text{ sccm}$ ), le procédé est en régime de pulvérisation de composé. Les parois ainsi que la cible sont oxydées, réduisant ainsi les sites de réaction pour

l’oxygène atomique. Cette espèce se retrouve alors davantage dans le plasma et son intensité lumineuse est plus forte. Pour la même raison, la pression totale augmente dans l’enceinte. Dans le même temps, à cause de l’oxydation de la cible, la pulvérisation du tantale à partir de l’oxyde de tantale de la cible est moins efficace. L’intensité de cette espèce dans le plasma diminue.

Dans les zones de débits intermédiaires ( $0,8 \leq \Phi_{O_2} \leq 1,8$  sccm), les courbes décrivent une hystérésis. C’est le régime de transition.

Afin de vérifier l’influence de chaque zone sur les couches, nous avons réalisé des dépôts à différents débits d’oxygène en couvrant les trois zones de l’hystérésis. Les vitesses de dépôt ainsi que les compositions chimiques élémentaires obtenues par RBS sont présentées sur la figure 45.

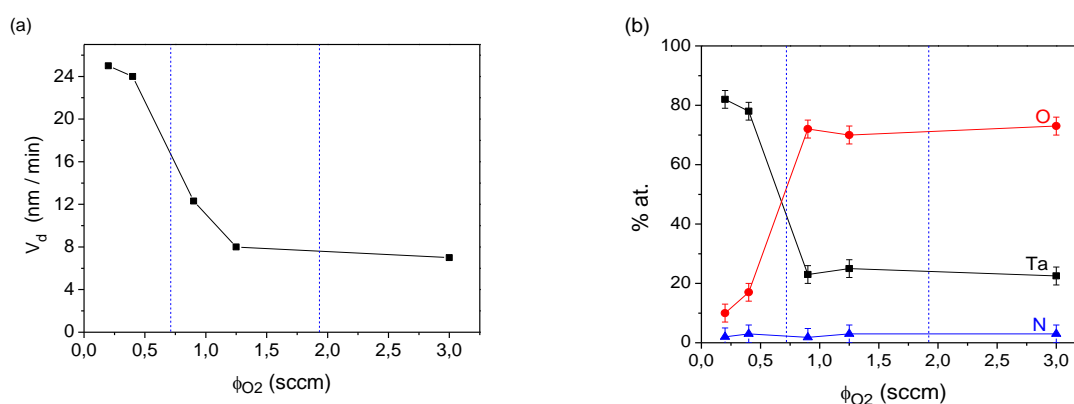


Figure 45. (a) Vitesse de dépôt et (b) composition élémentaire obtenue par RBS en fonction du débit d’oxygène.

Les limites entre les différents régimes de pulvérisation, déterminées à partir de l’analyse du plasma, sont représentées en pointillés sur les figures. L’observation de la variation de la composition des couches nous permet de diviser le processus en deux parties :

- Pour  $\Phi_{O_2} \leq 0,4$  sccm, les films déposés contiennent plus que 80% de tantale et moins de 20% d’oxygène. Les vitesses de dépôts sont élevées ( $\approx 24$  nm/min) et proches de celles reportées en plasma d’argon pur. Ces valeurs sont la conséquence d’un rendement de pulvérisation de tantale élevé quand la cible est élémentaire et le système en mode RPE.
- Pour  $\Phi_{O_2} \geq 0,8$  sccm, la concentration des couches en oxygène augmente ( $\geq 70\%$  d’oxygène at.) et celle en tantale diminue ( $\leq 30\%$  at.). En mode RPC, les faibles vitesses

de dépôt s'expliquent par l'oxydation de la cible alors qu'en régime de transition, la valeur intermédiaire obtenue peut aussi être due à une modification du procédé.

### b. Mélange Argon/Azote

Les mêmes types de mesures ont été réalisés dans un plasma d'argon/azote avec des débits d'azote de 0 à 4 sccm. Contrairement au cas d'O<sub>2</sub>, un débit de 2 sccm n'était pas suffisant pour provoquer la pollution de la cible. Ceci peut être dû à la différence d'affinité entre O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> pour le Tantale. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 46.

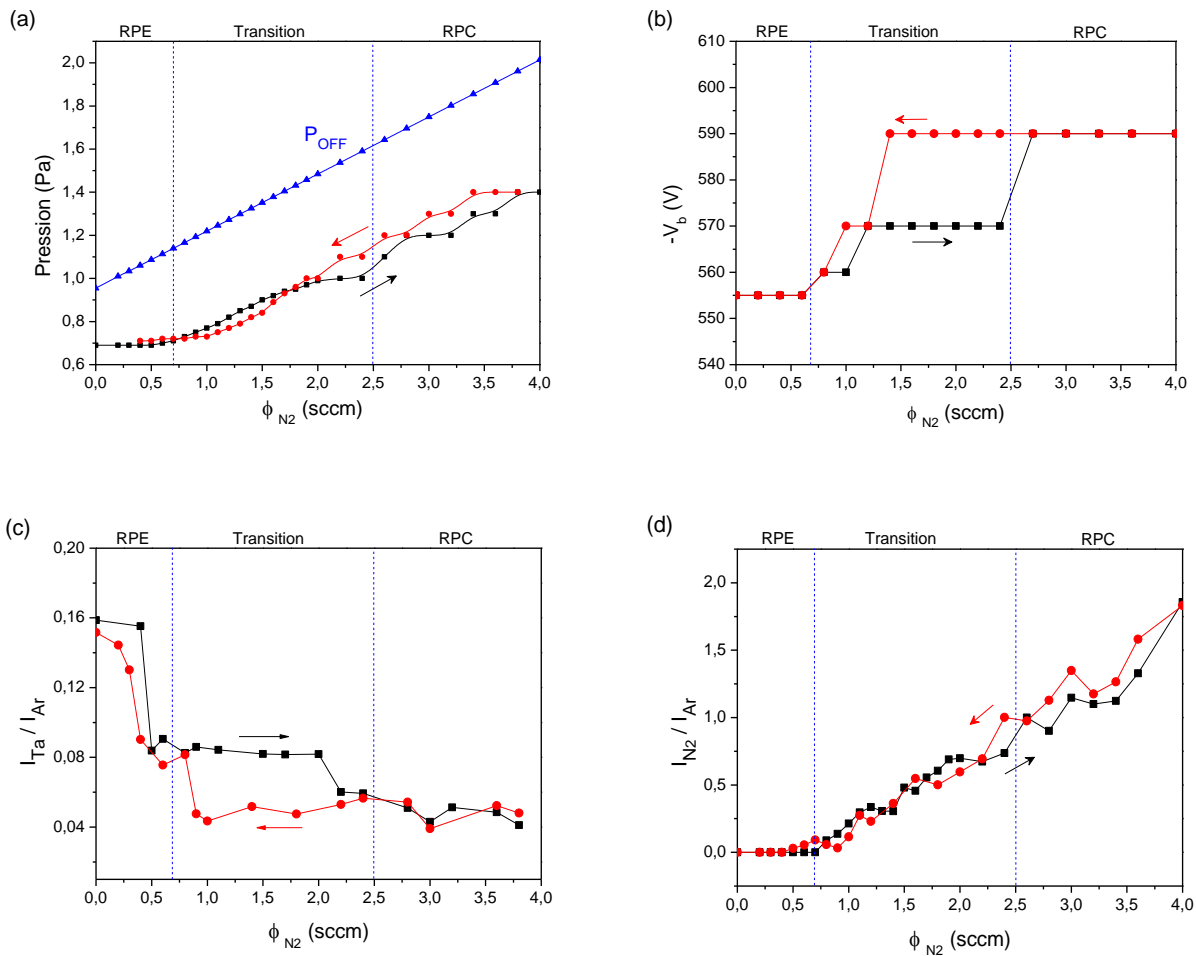


Figure 46. (a) Pression sans plasma ( $P_{OFF}$ ) et avec plasma, (b) Tension d'autopolarisation de la cible, (c)  $I_{Ta}/I_{Ar}$ , (d)  $I_N/I_{Ar}$  pour un mélange Ar/N<sub>2</sub>.

L'étude de ce cas montre des résultats semblables à ceux obtenus par Schulte *et al.* [71] pour une cible d'aluminium avec un plasma Ar/N<sub>2</sub> ; à savoir une transition entre les trois modes moins

nette. Néanmoins, en nous basant sur la variation de la tension d’autopolarisation de la cible et la raie d’émission du tantale, nous pouvons estimer que le procédé reste en régime de pulvérisation élémentaire pour  $\Phi_{N_2} \leq 0,6$  sccm, qu’il est en régime de pulvérisation de composé pour  $\Phi_{N_2} \geq 2,7$  sccm et que la zone de transition est élargie par rapport au cas d’un plasma Ar/O<sub>2</sub> et se situe entre 0,7 et 2,5 sccm.

L’étude de la composition des films et de la vitesse de dépôt, représentées sur la figure 47, montre un bon accord avec les analyses du plasma :

- En mode RPE ( $\Phi_{N_2} \leq 0,6$  sccm), la vitesse de dépôt est élevée ( $\geq 20$  nm/min) car la cible est élémentaire donc le rendement de pulvérisation du tantale est important. Les films déposés sont riches en cet élément ( $\geq 70$  % at.).
- En mode RPC ( $\Phi_{N_2} \geq 2,7$  sccm), la vitesse de dépôt est plus faible à cause de la baisse du rendement de pulvérisation de tantale en cas de nitruration de la surface de la cible. Les films déposés sont des nitrures.
- Entre ces deux débits, les vitesses de dépôt ainsi que les compositions sont intermédiaires entre les deux modes RPE et RPC.

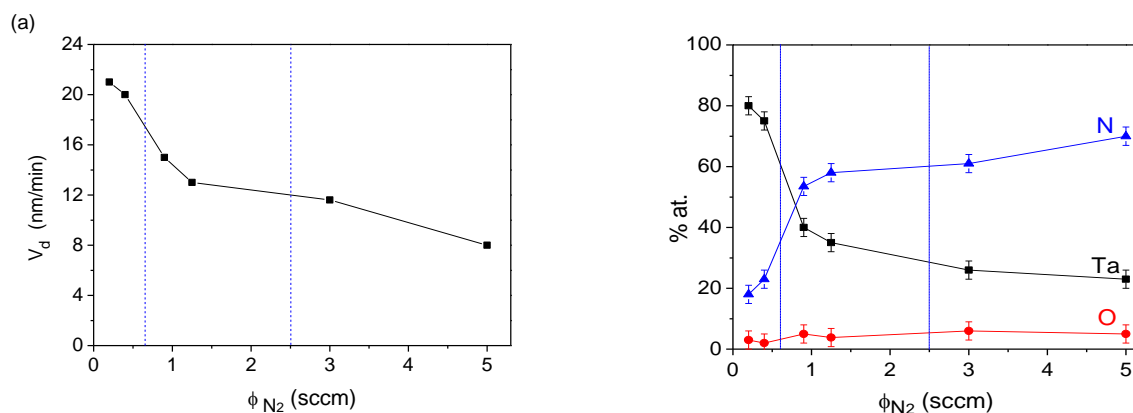


Figure 47. (a) Vitesse de dépôt et (b) composition élémentaire obtenue par RBS en fonction du débit d'azote.

En étudiant les paramètres du procédé dans le cas de mélange d’un seul gaz réactif, il est donc possible de déterminer les débits critiques délimitant les trois régimes du fonctionnement du système. On a remarqué lors de cette étude que l’évolution des rapports d’intensité obtenus par SOE donne des informations qui semblent pertinentes. En régime de pulvérisation élémentaire,

$I_{Ta}/I_{Ar}$  est élevé ( $> 0,06$ ) alors que l'intensité des raies provenant des gaz réactifs est quasi nulle. En régime de pulvérisation de composé, les intensités de raies provenant des gaz réactifs augmentent alors que  $I_{Ta}/I_{Ar}$  chute autour de 0,04 pour une cible nitrurée et passe à zéro pour une cible oxydée. Le SOE est donc particulièrement utile pour la compréhension de la pulvérisation réactive.

### **II.3.2 Analyse en présence de deux gaz réactifs, mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

En mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, les deux gaz réactifs sont en compétition pour les sites de réaction de surface de la cible ou du film, ce qui rend la pulvérisation plus délicate à contrôler. Barankova *et al.* [72] ont montré qu'il existe une interaction forte entre les deux gaz réactifs injectés et qu'elle dépend non seulement de leurs débits, mais aussi de l'ordre d'injection de ces deux gaz mais ils n'ont pas fait le lien avec la nature des films déposés. Dans un premier temps, nous avons donc repris le même type d'étude que ce groupe en injectant d'abord un débit fixe pour un des gaz réactifs et en étudiant l'effet de celui-ci sur l'hystérésis obtenu lors de l'ajout du second gaz réactif. Pour aller plus loin, nous avons également relié le comportement du procédé déterminé à partir de l'analyse du plasma avec la nature des films déposés.

#### **a. N<sub>2</sub> fixe, O<sub>2</sub> variable**

##### **a.i Analyse du plasma**

Nous avons commencé par étudier l'influence d'une injection initiale d'azote sur l'hystérésis observée en Ar/O<sub>2</sub>. Pour rappel, le débit d'Ar est toujours fixé à 5 sccm, le débit initial de N<sub>2</sub> est noté  $\Phi_{N_2 \text{ ini}}$  et est fixé à 0,5 sccm. Ces deux gaz sont préalablement injectés dans le plasma. L'O<sub>2</sub> est ensuite ajouté avec un débit croissant puis décroissant. La variation de la pression totale, la tension d'autopolarisation de la cible ainsi que les raies d'émission normalisées du tantale atomique, de l'oxygène atomique et de l'azote moléculaire sont représentées sur la figure 48.



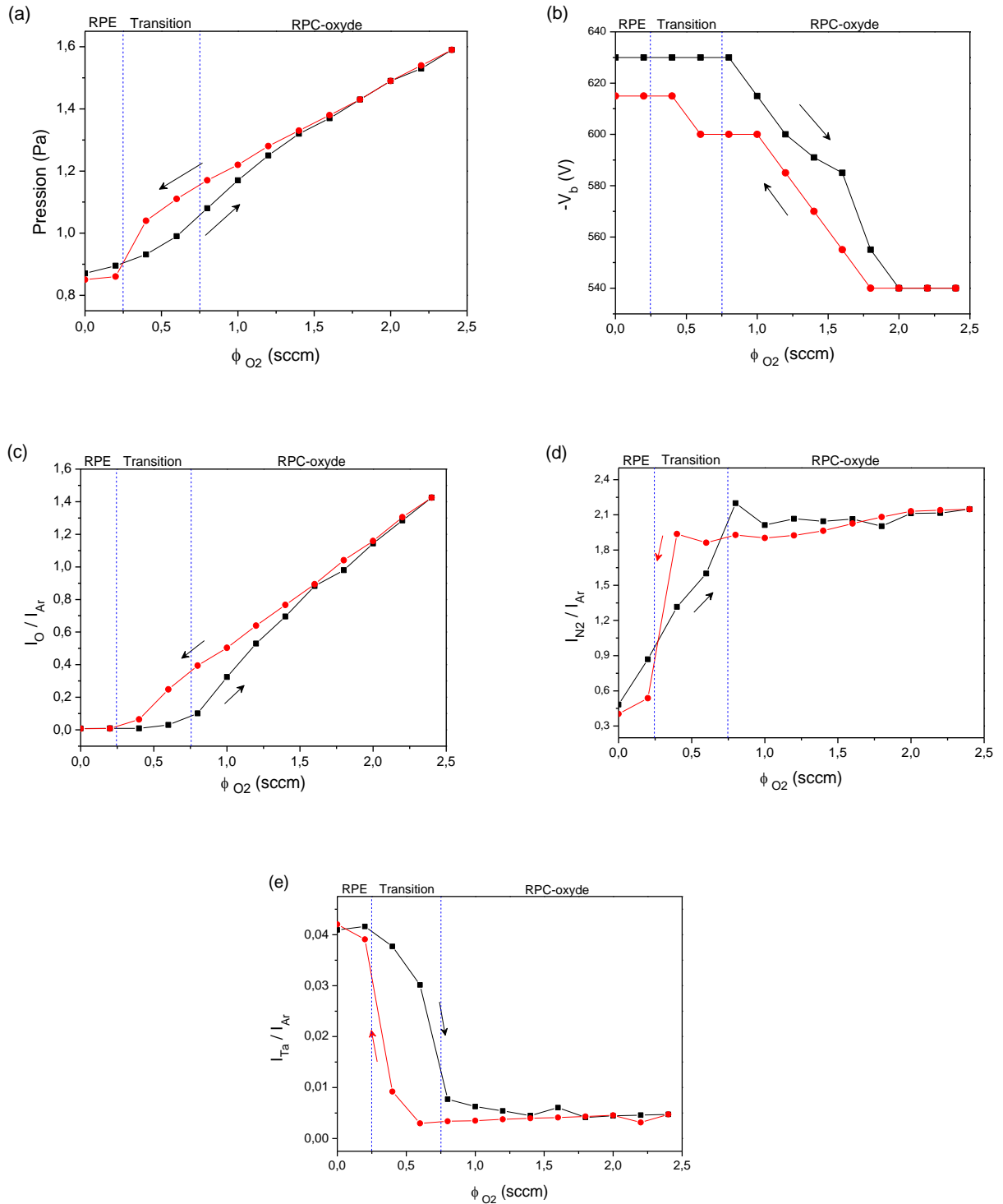


Figure 48. (a) Pression à l'intérieur du réacteur, (b) tension d'autopolarisation de la cible, (c)  $I_O/I_{Ar}$ , (d)  $I_{N_2}/I_{Ar}$ , (e)  $I_{Ta}/I_{Ar}$  à débits d'argon et d'azote fixes (5 et 0,5 sccm respectivement) et débit d'oxygène croissant puis décroissant.

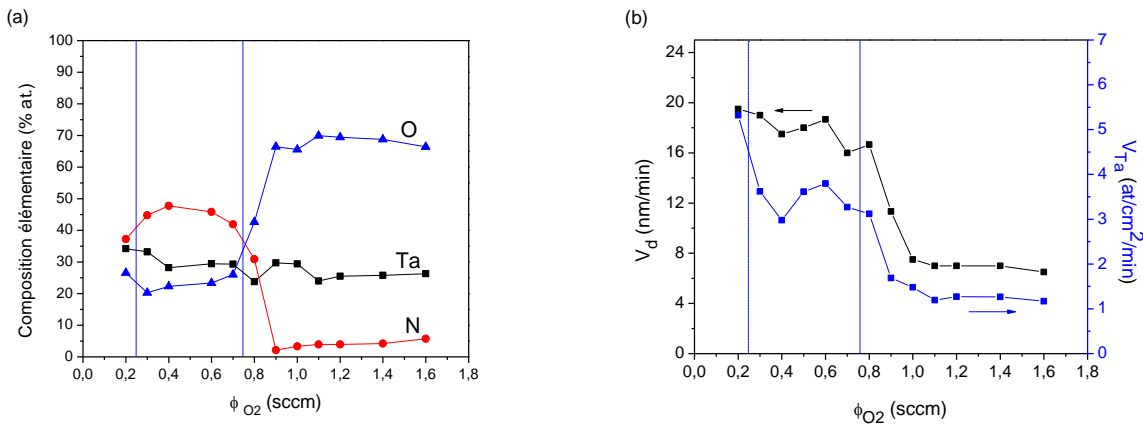
Le phénomène d'hystérésis, déjà observé dans le cas d'un seul gaz réactif, est toujours présent. L'intensité du tantale illustre bien le passage d'un mode RPE (intensité élevée), à une zone de

transition (présence d’hystérésis) et enfin à un mode RPC (intensité faible et proche de zéro). De même, l’intensité de l’oxygène atomique reste faible tant que la cible reste élémentaire et augmente quand elle est recouverte d’un composé de surface. Les valeurs observées en SOE (notamment l’intensité du tantale proche de zéro) laissent à penser que l’empoisonnement de la cible est principalement dû à la formation d’un oxyde à sa surface.

Par contre, les débits critiques qui limitent les trois régimes de pulvérisation sont plus faibles que ceux observés précédemment. En effet, le passage en mode RPC se fait par exemple dès 0,8 sccm ici (valeur en accord avec les résultats présentés ensuite en RBS) contre 2,0 sccm sans azote initialement injecté. Ce résultat s’explique facilement par le fait qu’en mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, non seulement l’oxygène mais aussi l’azote réagissent avec la surface de la cible. Comme un débit d’azote est injecté en permanence, la quantité d’oxygène nécessaire pour réagir avec la cible est plus faible. Barankova *et al.* [72] ont observé le même comportement en pulvérisant une cible de titane dans un plasma Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

**a.ii Analyse des films**

Une série de films a ensuite été déposée dans les mêmes conditions : débit d’Ar ( $\phi_{Ar}$ ) = 5 sccm,  $\phi_{N_2\ ini} = 0,5$  sccm et  $\phi_{O_2}$  croissant de 0,2 à 1,6 sccm. La vitesse de dépôt et la composition élémentaire des films déterminée par RBS, sont représentées sur la figure 49. À nouveau, les limites entre les 3 régimes de pulvérisation, déterminées d’après l’analyse précédente du plasma, sont matérialisées par les traits en pointillés sur les figures.



**Figure 49. (a) Composition des films, (b) vitesse de dépôt et nombre de tantale arrivant sur le film par surface et unité de temps en fonction du débit d'oxygène pour  $\Phi_{N_2} = 0,5$  sccm (et  $\Phi_{Ar} = 5$  sccm).**

La composition des films déposés dépend fortement du mode dans lequel se trouve la cible :

- Pour  $\Phi_{O_2} \leq 0,7$  sccm, la cible est élémentaire donc la vitesse de dépôt est élevée ; mais les gaz réactifs réagissent avec le film en croissance formant des oxynitrides de tantale de composition variant de  $TaO_{0,6}N_{1,1}$  à  $TaO_{0,9}N_{1,7}$ .
- Au-delà de ce débit (à partir de 0,9 sccm), la cible est oxydée, la vitesse de dépôt chute et les films déposés sont des oxydes de tantale possédant moins de 10% d’azote. Ils présentent des formules élémentaires comprises entre  $TaO_{2,2}N_{0,06}$ , et  $TaO_{2,7}N_{0,2}$  (proche de  $Ta_2O_5$ ).

On peut vérifier que la variation de la vitesse de dépôt est directement liée à la chute du rendement de pulvérisation du tantale lors de l’oxydation de la cible en déterminant, à partir des mesures RBS sur les films, la quantité de tantale ayant formé le dépôt par unité de temps. Pour cela, nous avons utilisé la quantité totale d’atomes (par unité de surface),  $Q_{at}$ , déterminée par la simulation des mesures RBS. Connaissant la part des atomes de tantale sur cette quantité totale, i.e. la composition élémentaire en tantale,  $\%Ta$ , et la durée de dépôt,  $t_{dépôt}$ , il est possible de calculer,  $V_{Ta}$ , la quantité de tantale ayant constitué le film par unité de temps (et par unité de surface) :

$$V_{Ta} = \frac{Q_{at}(\%Ta)}{t_{dépôt}} \quad (II-4)$$

Cette grandeur, qui est comparable à un flux de tantale arrivant sur l’échantillon, est représentée sur la figure 49-b. Cette tendance, n’est que relative, puisque la densité du matériau change en fonction de la composition. Toutefois, nous vérifions ici expérimentalement, que lors de l’empoisonnement de la cible (autour de 0,8 sccm), la baisse de la vitesse de dépôt peut directement être attribuée à la chute de la quantité de tantale formant le film, c’est-à-dire à la diminution de la quantité de tantale pulvérisée à partir de la cible, comme le prévoyaient les simulations SRIM.

**b. O<sub>2</sub> fixe, N<sub>2</sub> variable**

**b.i Analyse du plasma**

Nous avons reproduit le même type d'étude avec un débit initial d'oxygène fixe, noté  $\Phi_{O_2 \text{ ini}}$  et en ajoutant un débit d'azote croissant puis décroissant. Nous avons choisi quatre débits initiaux d'oxygène correspondant à différents régimes sur l'hystérésis du plasma Ar/O<sub>2</sub>:  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,2$  sccm (au début du RPE),  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,5$  sccm (mode RPE proche de la zone de transition),  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0$  sccm (dans le régime de transition) et  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 2,5$  sccm (mode RPC). Nous allons étudier chaque cas en suivant la variation de l'émission du tantale et de l'oxygène en fonction du débit d'azote injecté. Les résultats sont représentés sur la figure 50.

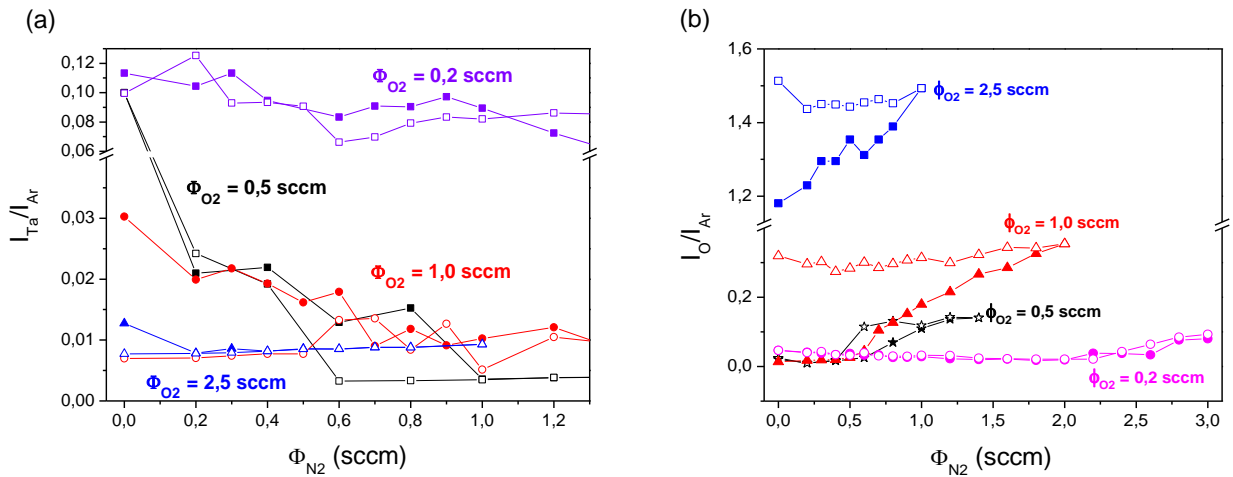


Figure 50. (a)  $I_{Ta}/I_{Ar}$  et (b)  $I_O/I_{Ar}$  en fonction du flux d'azote  $\phi_{N_2}$  (plein =  $\phi$  croissant et ouvert =  $\phi$  décroissant) ( $P = 250W$ ,  $\phi_{Ar} = 5$  sccm).

•  **$\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,2$  sccm : début du régime de pulvérisation élémentaire**

Ici, l'intensité du tantale reste élevée ( $> 0,06$ ) quel que soit le débit d'azote injecté. L'intensité de l'oxygène reste globalement faible et n'augmente que pour un débit d'azote supérieur ou égal à 2,2 sccm. Cette augmentation de l'intensité de l'oxygène dans le plasma alors que le débit injecté ne change pas s'explique par une meilleure dissociation des molécules O<sub>2</sub>. Comme dans le cas précédent, le régime de pulvérisation de composé apparaît pour des débits de gaz réactif plus faibles : pour  $\phi_{N_2} \geq 2,2$  sccm ici contre 2,6 sccm sans oxygène initialement injecté. Pour ce

mélange,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  reste à des valeurs supérieures à 0,06 en mode empoisonné. On peut donc supposer que ce mode correspond à la formation d’un nitrure sur la cible.

- **$\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,5 \text{ sccm}$  : limite RPE - zone de transition**

Pour  $\phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,5 \text{ sccm}$ , le comportement des intensités est complètement différent. En effet, quand  $\phi_{N_2}$  augmente de 0 à 0,6 sccm,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  diminue fortement jusqu’à 0,02 et  $I_O/I_{Ar}$  reste proche de zéro. Cette allure ressemble au régime de transition en plasma Ar/O<sub>2</sub>. Quand le débit  $\phi_{N_2}$  augmente au-delà de 0,8 sccm,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  est autour de zéro et  $I_O/I_{Ar}$  augmente, comme en régime de pulvérisation de composé pour un plasma Ar/O<sub>2</sub>. Quand ensuite  $\phi_{N_2}$  est réduit, les courbes présentent des hystérésis mais finissent par revenir à leurs valeurs initiales. Ce comportement très différent du cas précédent laisse à penser que les interactions des gaz réactifs avec la cible, conduisant à son empoisonnement, sont différentes. À ce stade, on ne peut identifier clairement la nature du composé formé en surface de la cible et faisant basculer le procédé en régime de pulvérisation de composé.

Par contre, comme précédemment, ce régime de pulvérisation de composé apparaît pour un débit d’azote plus faible (à partir de  $\phi_{N_2} = 0,8 \text{ sccm}$ ).

- **$\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0 \text{ sccm}$  : dans le régime de transition**

Pour  $\phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0 \text{ sccm}$ , on retrouve un comportement proche du cas précédent quand  $\phi_{N_2}$  augmente. Pour  $\phi_{N_2}$  de 0 à 0,6 sccm,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  diminue fortement jusqu’à 0,02 et  $I_O/I_{Ar}$  reste proche de zéro, comme dans le cas d’une cible qui reste élémentaire. Puis, pour  $\phi_{N_2}$  de 0,7 à 2,0 sccm,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  reste constant et faible (autour de 0,02) alors que  $I_O/I_{Ar}$  augmente, comme dans le cas d’un régime de pulvérisation de composé. Par contre, quand le débit d’azote diminue, les rapports mesurés par SOE restent constants. Ce qui signifie que la cible reste empoisonnée. Ce comportement déjà observé par Barankova *et al.* [72] est appelé piégeage en mode empoisonné. Nous pouvons montrer ici qu’il s’observe typiquement quand  $\phi_{O_2 \text{ ini}}$  se situe dans la zone de transition du système Ar/O<sub>2</sub>. En effet, dans cette zone, le débit d’oxygène est trop faible pour empoisonner à lui seul une cible élémentaire mais suffisamment élevé pour la maintenir empoisonnée si elle l’est déjà. Ainsi, en début d’expérience, la cible est élémentaire même avec le débit initial d’oxygène introduit, mais l’ajout du second gaz réactif, N<sub>2</sub>, l’empoisonne. Ensuite, partant de cette cible empoisonnée, quand le débit d’azote est réduit jusqu’à zéro, le débit initial

d'oxygène continuant à être injecté suffit pour maintenir la cible empoisonnée. Cet empoisonnement de la cible, par un composé que l'on ne peut déterminer à priori, apparaît à nouveau pour un plus faible débit d'azote (à partir de  $\phi_{N_2} = 0,7$  sccm).

- **$\Phi_{O_2\ ini} = 2,5$  sccm : mode de pulvérisation de composé.**

Quand on commence l'expérience avec une cible oxydée ( $\phi_{O_2\ ini} = 2,5$  sccm), l'ajout d'azote ne change pas les valeurs de rapports d'intensité mesurées par SOE. Les débits d'azote injectés (jusqu'à 2 sccm) ne suffisent donc pas pour modifier la nature de la surface de la cible.

On remarque que, dans les différents modes RPC, les intensités émises diffèrent suivant les conditions de débit initial d'oxygène. Pour les deux conditions extrêmes, on peut supposer que le composé formé en surface de la cible est un nitrure dans le cas du faible débit d'oxygène ( $\phi_{O_2\ ini} = 0,2$  sccm) et un oxyde pour le plus fort débit ( $\phi_{O_2\ ini} = 2,5$  sccm). Par contre pour les débits d'oxygène intermédiaires, émettre des hypothèses est plus hasardeux, c'est pourquoi nous avons analysé la composition des films pour ces deux séries.

### **b.ii Analyse des films**

La composition et la vitesse de dépôt des films obtenus à  $\phi_{N_2}$  croissant pour deux valeurs de  $\phi_{O_2\ ini}$  (= 0,5 et 1,0 sccm) sont présentées sur la figure 51. Sur ces figures, les débits limites entre les différents régimes de pulvérisation, déterminés à partir de l'analyse du plasma, sont représentés par des pointillés. De manière générale, on remarque que la composition des films et leur vitesse de dépôt sont en bon accord avec les observations faites lors de l'analyse du plasma. En RPE et en régime de transition, les compositions sont variables et les vitesses de dépôt relativement élevées ; alors qu'en mode RPC les compositions sont fixes et les vitesses de dépôt faibles.

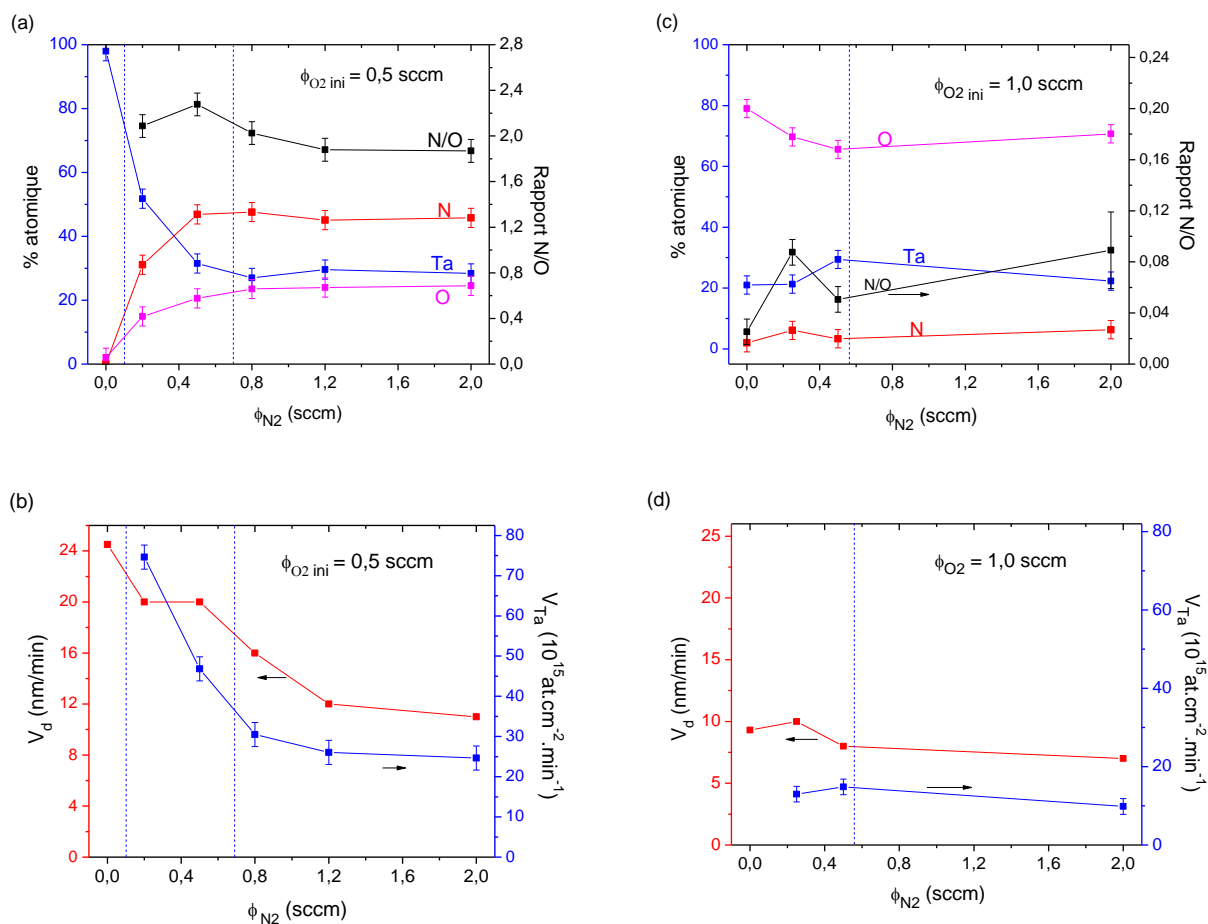


Figure 51. (Haut) Composition élémentaire et (bas) vitesse de dépôt et quantité de Ta déposée par unité de surface et de temps pour les films déposés (a et b) à  $\Phi_{O_2\ ini} = 0,5\ sccm$  et (c et d) à  $\Phi_{O_2\ ini} = 1,0\ sccm$ .

Pour  $\Phi_{O_2\ ini} = 0,5\ sccm$ , et  $\Phi_{N_2} = 0\ sccm$ , un film contenant moins de 10% d'oxygène atomique est déposé avec une vitesse élevée (25 nm/min). Le procédé est en régime de pulvérisation élémentaire. En augmentant le débit d'azote injecté dans le plasma, la teneur non seulement en azote, mais aussi en oxygène augmente dans les films pour atteindre une composition constante, quand la cible est en régime de pulvérisation de composé. Dans le même temps, la vitesse de dépôt diminue progressivement pour atteindre une valeur proche de 8 nm/min en RPC.

En RPC, la composition des films atteinte est celle d'un oxynitride proche de  $TaO_{0,8}N_{1,5}$ . La composition des films peut être différente de celle de la cible, mais le dépôt d'un oxynitride dans ces conditions va dans le sens d'un régime d'empoisonnement dû à la formation d'un oxynitride à la surface de la cible. On peut noter que ce genre d'empoisonnement a déjà été suggéré par Rousselot *et al.*[51] sur une cible de titane, mais à notre connaissance, il n'a jamais été relié à la composition des films.

**Pour  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0 \text{ sccm}$** , quand  $\Phi_{N_2}$  augmente, d'après les analyses SOE, le plasma passe d'un régime de transition avec une cible élémentaire à un régime de pulvérisation de composé, mais dans tous les cas, les films sont des oxydes avec une teneur en azote inférieure à 10%. Avec ce constat sur la nature des films, on peut supposer que l'empoisonnement de la cible est lié à la formation d'un oxyde à sa surface. Par rapport au cas précédent, les plus faibles vitesses de dépôt observées sont liées à une plus faible quantité de tantale atteignant le film. Pour mettre cela en évidence, nous avons représenté, aux mêmes échelles, la vitesse de dépôt et les quantités de tantale pulvérisées pour  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0 \text{ sccm}$  (figure 51-d) et pour  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,5 \text{ sccm}$  (figure 51-b).

### Composition des films

La composition du film est le résultat de la compétition entre deux phénomènes : d'une part la quantité de tantale arrivant de la cible, liée à son rendement de pulvérisation, et d'autre part les débits de gaz réactifs et leur coefficient de collage.

**Pour  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 0,5 \text{ sccm}$** , on remarque, que le rapport des teneurs azote sur oxygène dans les films est quasi constant. Ce rapport dépend donc très peu du mélange gazeux utilisé. Au contraire, la teneur en tantale diminue énormément avec le débit d'azote, de la même manière que le taux de tantale provenant de la cible baisse. Il semble donc que la composition des films est d'avantage liée ici au rendement de pulvérisation de la cible. Ainsi, aux faibles débits d'azote, le rendement de pulvérisation de la cible est élevé. La quantité de tantale arrivant sur le film par unité de temps est importante laissant peu de temps aux gaz pour réagir avec celui-ci. Quand  $\Phi_{N_2}$  augmente, la quantité de tantale provenant de la cible diminue, laissant davantage de temps aux gaz réactifs pour réagir et s'incorporer dans le dépôt en croissance. La teneur en azote et oxygène dans le film augmente alors. Les débits relatifs d' $O_2$  et  $N_2$  ainsi que les coefficients de collage de ces espèces sur une surface de tantale fixent le rapport d'azote sur oxygène incorporé dans le film.

**Pour  $\Phi_{O_2 \text{ ini}} = 1,0 \text{ sccm}$** , les teneurs en tantale, oxygène et azote dans les films varient peu. Dans ces conditions, la quantité de tantale provenant de la cible est faible et constante, ce qui explique d'une part le peu de variation de la teneur de cet élément dans les films et d'autre part que leur composition est davantage liée aux débits de gaz réactif dans l'enceinte. Le débit initial d'oxygène permet à lui seul de déposer des films d'oxyde d'après l'étude en plasma Ar/ $O_2$ , ce qui explique que sa concentration dans les films dépasse 60% atomique. L'ajout de  $N_2$  dans le plasma



entraîne une légère augmentation de la teneur en azote dans le revêtement mais ces derniers restent des oxydes de tantale avec une faible concentration d’azote (proche du  $TaO_{2,8}N_{0,2}$ ). Finalement, suivant que les films déposés dans les séries soient riches en tantale ou non, leur composition est pilotée soit par la quantité de tantale atteignant le film (contrôlée par la pulvérisation de la cible), soit par le mélange de gaz réactif. Cependant, en ne modifiant qu’un des deux débits de gaz réactifs, comme c’est le cas dans ces expériences, il n’est pas possible de déposer des films de composition allant du nitrure à l’oxyde. En effet, pour une série de films donnée, le rapport des teneurs N/O varie peu.

### c. Cartographie du procédé

Nous avons donc vu qu’en plasma de pulvérisation à deux gaz réactifs, une forte interaction entre les deux gaz existe. Par exemple, suivant le débit initial d’ $O_2$ , l’ajout de  $N_2$  peut conduire à l’empoisonnement de la cible par un nitrure, un oxyde ou encore un oxynitrure. Grâce à l’analyse plasma, nous avons déterminé la nature de la cible suivant les débits d’oxygène et d’azote injectés. La figure 52 représente cette cartographie : en noir apparaissent les conditions pour lesquelles la cible est en régime de pulvérisation élémentaire, en bleu celles où la cible est oxydée, en vert celle où la cible est nitrurée. En rouge apparaissent les conditions de la zone de transition.

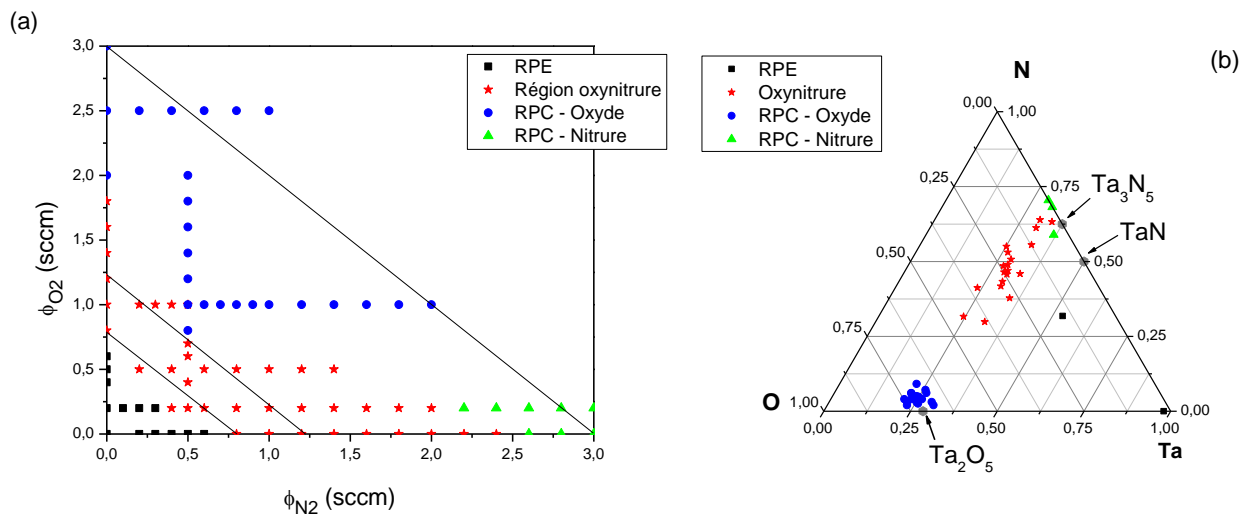


Figure 52. (a) Cartographie du procédé, nature de la cible en fonction des débits d’oxygène et d’azote (droites représentant des conditions de  $\phi_{total}$  constant) et (b) diagramme ternaire des films obtenus.

Tout d'abord, on retrouve sur cette cartographie le fait que l'introduction d'un second gaz réactif accélère l'apparition du mode de pulvérisation de composé (écart entre séries à  $\phi_{N_2} = 0$  et 0,5 sccm). Elle montre aussi la plus grande affinité qui existe entre le tantale et l'oxygène avec une zone d'oxydation de la cible beaucoup plus étendue que celle de sa nitruration. Ainsi même avec de forts débits en azote, la cible reste majoritairement oxydée, comme par exemple pour  $\phi_{O_2} = 1,0$  sccm et  $\phi_{N_2} = 0,5 - 2,0$  sccm.

En parallèle, nous avons représenté sur la figure 52-b, sous forme de diagramme ternaire, la composition de l'ensemble des films déposés jusqu'ici. Sur ce diagramme, apparaissent en noir les films déposés en régime de pulvérisation élémentaire, en bleu ceux obtenus en régime de pulvérisation d'un oxyde, en vert en régime de pulvérisation d'un nitrure et enfin en rouge ceux correspondant au régime de transition. De manière attendue, quand la cible est oxydée ou nitrurée (points bleus et verts, respectivement), les films ont des compositions fixes d'oxydes ou de nitrures. De plus, quand le procédé est en régime élémentaire (points noirs), les films déposés sont riches en tantale. Enfin, quand le procédé est en régime de transition (points rouges), les films ont des compositions variables d'oxynitrure. C'est la raison pour laquelle nous appelons dans ce cas, le régime de transition, régime oxynitrure.

Finalement, le grand intérêt de cette cartographie est de mettre en lumière les quatre différents régimes de fonctionnement de pulvérisation en plasma Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et de montrer, avec le diagramme ternaire, que ces régimes sont directement liés à la composition des films qu'il est possible de déposer.

### ***Conclusion sur les plasmas Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à un seul débit variable***

La particularité des plasmas à deux gaz réactifs est qu'ils peuvent conduire à différents types d'empoisonnement : par un oxyde, par un nitrure ou par un oxynitrure. Grâce à l'analyse du plasma, il est possible d'établir une cartographie faisant apparaître les différents régimes : RPE, Transition, RPC par un oxyde, RPC par un nitrure. La composition des films est fortement corrélée à ces différentes régions. Dans les modes RPC, la composition des films est fixée par l'empoisonnement de la cible, par un oxyde ou par un nitrure. Dans les modes RPE et oxynitrures, cette composition est le résultat de la compétition entre la quantité de tantale atteignant le film et celle des espèces réactives (via leur débit). Pour les films riches en tantale,

obtenus en mode RPE, c’est la quantité de tantale atteignant le film qui est prépondérante. La composition des films est alors très sensible aux modifications du plasma et/ou de la surface de la cible, induisant un changement du rendement de pulvérisation. Par contre, dans le reste du régime de transition, les films ont une composition davantage pilotée par le mélange gazeux injecté.

#### **d. Variation simultanée de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>**

##### **d.i Analyse du plasma**

La partie précédente nous a montré l’influence sur la composition des films du débit des gaz réactifs, en fixant l’un des deux. Nous allons maintenant étudier l’influence sur les films de la variation simultanée des deux gaz réactifs. Pour cela, on fixe le débit d’argon, d’une part, et le débit de gaz réactifs, noté  $\Phi_{O_2+N_2}$ , d’autre part. On fait alors varier les débits de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> d’une façon inverse en gardant constant leur débit total. Les résultats seront représentés en fonction du rapport du débit d’oxygène sur le débit total de gaz réactifs. Ce rapport, noté  $R_F$ , est défini comme suit :

$$R_F = \Phi_{O_2} / \Phi_{O_2+N_2}$$

Nous avons choisi d’étudier trois cas correspondants à trois valeurs de  $\Phi_{O_2+N_2}$  traversant différentes parties de notre cartographie (figure 52) :

- $\Phi_{O_2+N_2} = 0,6$  sccm, dans la zone du mode oxynitride proche de RPE,
- $\Phi_{O_2+N_2} = 1,25$  sccm, dans la même zone mais plus loin de RPE,
- $\Phi_{O_2+N_2} = 3,0$  sccm, dans les modes empoisonnés.

La figure 53 présente  $I_{Ta}/I_{Ar}$  et  $I_O/I_{Ar}$  mesurés pour ces différentes valeurs de  $\Phi_{O_2+N_2}$  en fonction de  $R_F$ . Les mesures ont été effectuées à  $R_F$  croissant de 0 (en Ar/N<sub>2</sub> pur) à 1 (en Ar/O<sub>2</sub> pur) puis décroissant.

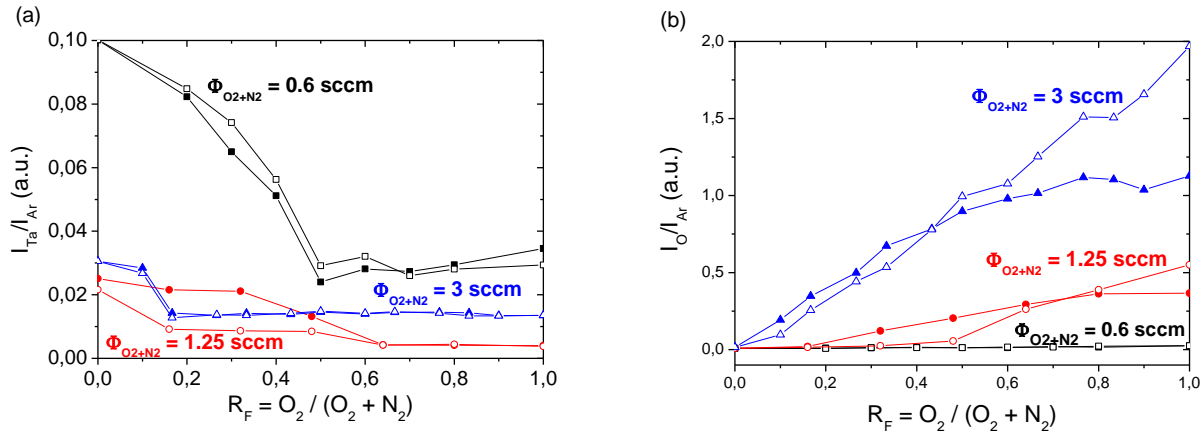


Figure 53. (a)  $I_{Ta}/I_{Ar}$  et (b)  $I_O/I_{Ar}$  pour  $\Phi_{O_2+N_2} = 0,6, 1,25$  et  $3,0$  sccm (plein : croissant, ouvert : décroissant).

**Pour  $\Phi_{O_2+N_2} = 0,6$  sccm**,  $I_O/I_{Ar}$  reste toujours proche de zéro ce qui nous indique que la cible ne passe pas en RPC. Dans le même temps,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  diminue de 0,1 à 0,03 pour  $R_F$  de 0 à 0,5 puis reste constant. Cette évolution peut s'interpréter comme un passage du mode RPE ( $R_F \leq 0,4$ ) au mode oxynitride ( $R_F \geq 0,5$ ), mais reste à confirmer.

**Pour  $\Phi_{O_2+N_2} = 3,0$  sccm**, quand  $R_F$  croît puis décroît,  $I_O/I_{Ar}$  augmente puis diminue linéairement alors que  $I_{Ta}/I_{Ar}$  ne prend que deux valeurs, ce qui indique que le procédé reste en mode empoisonné : par un nitride pour  $R_F \leq 0,1$  et par un oxyde pour  $R_F \geq 0,17$ . Ce passage d'un mode empoisonné à un autre est en bon accord avec notre cartographie puisque la droite représentant cette série de mesure traverse ces deux modes. Sur notre cartographie, le passage d'une cible nitrurée à une cible oxydée se situe approximativement à  $0,2 \leq \phi_{O_2} \leq 1,0$  sccm, ce qui correspond à  $0,07 \leq R_F \leq 0,3$  ; en accord avec la figure 53 situant ce changement plus précisément pour  $R_F$  entre 0,1 et 0,17.

**Pour  $\Phi_{O_2+N_2} = 1,25$  sccm**, l'évolution des rapports SOE est plus complexe puisqu'elle présente une hystérésis. Quand  $R_F$  augmente de 0 à 0,48,  $I_{Ta}/I_{Ar}$  reste constant et  $I_O/I_{Ar}$  est quasi nul, indiquant que la cible n'est pas empoisonnée. Le procédé est en régime de transition (ou régime oxynitride). Puis pour  $R_F \geq 0,64$ ,  $I_O/I_{Ar}$  augmente et  $I_{Ta}/I_{Ar}$  chute à une valeur proche de zéro : le procédé passe en mode de cible oxydée. Quand  $R_F$  est maintenant réduit, la cible reste oxydée pour une valeur de  $R_F$  plus faible ( $R_F \geq 0,16$ ), qui est visible sur la faible valeur de  $I_{Ta}/I_{Ar}$  et la valeur non nulle de  $I_O/I_{Ar}$ . Pour  $R_F \leq 0,17$ , les rapports d'intensité reprennent leur valeur initiale,

la cible redevient élémentaire. Cette évolution est encore une fois en bon accord avec notre cartographie. En effet, au point correspondant à  $R_F = 0,64$ , nos conditions de dépôt passent tout près de la zone de cible oxydée ( $\phi_{O_2} = 0,8$  sccm et  $\phi_{N_2} = 0,5$  sccm). La cible s'oxyde donc à partir de  $R_F = 0,64$  et le reste pour des débits d'oxygène et donc des valeurs de  $R_F$  supérieures.

### d.ii Analyse des films

Les analyses du plasma en mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à deux débits de gaz réactifs variables peuvent s'expliquer à partir de la cartographie (figure 52-b) obtenue avec un seul débit de gaz réactif variable. Nous avons vérifié ensuite que la composition des films déposés était, elle aussi, en accord avec cette figure. La figure 54 présente les compositions des films obtenus à  $R_F$  croissant de 0 à 1 pour différents  $\phi_{O_2+N_2}$ .

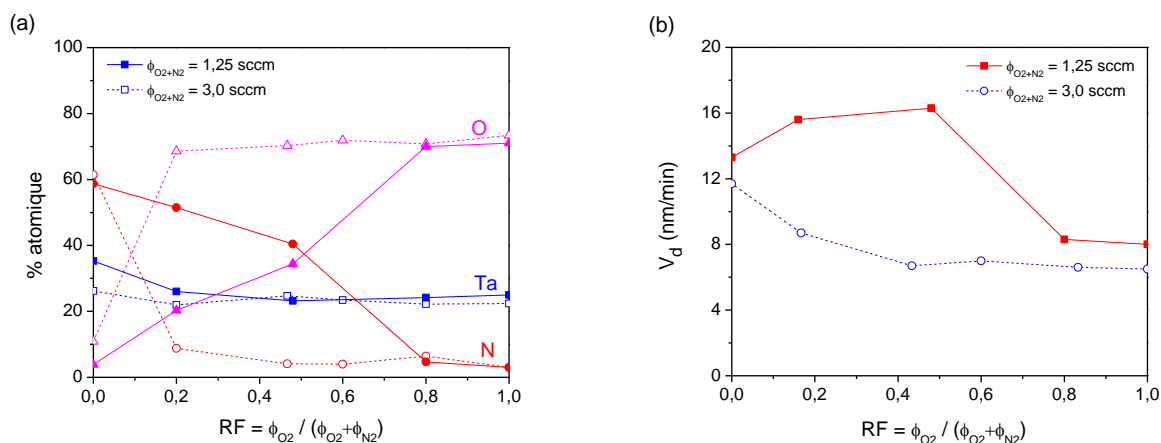


Figure 54. (a) composition élémentaire et (b) vitesse de dépôt des films déposés à  $R_F$  croissant à pour  $\Phi_{O_2+N_2} = 1,25$  (plein) et 3,0 sccm (ouvert).

La composition des films déposés est cohérente avec l'analyse du plasma.

**Pour  $\phi_{O_2+N_2} = 3,0$  sccm**, comme la cible passe d'un régime de pulvérisation d'oxyde à un régime de pulvérisation d'un nitrure, seul des films d'oxyde ( $R_F \geq 0,2$ ) ou de nitrure ( $R_F = 0$ ) peuvent être obtenus. Dans ces modes empoisonnés, les vitesses de dépôt sont faibles (7-12 nm/min) à cause du faible flux du tantale pulvérisé de la cible ( $\leq 2.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>).

**Pour  $\phi_{O_2+N_2} = 1,25$  sccm**, pour  $0 \leq R_F \leq 0,7$ , des films de compositions variables peuvent être déposés. Dans ce cas, le taux de tantale est quasiment constant et seule la teneur en oxygène et en azote dans le film varie. Pour des valeurs de  $R_F \geq 0,8$ , la cible étant oxydée, les films sont à nouveau des oxydes. On peut noter qu'à cette valeur de  $\phi_{O_2+N_2}$  des oxynitrides de tantale peuvent

être déposés à des vitesses moyennes (16 à 20 nm/min) entre celles observées pour une cible en mode RPE ( $\approx 25$  nm/min) et en mode RPC ( $\approx 12$  nm/min quand on a formation d'un nitrure et  $\approx 8$  nm/min quand on a formation d'un oxyde sur la cible).

***Relation entre la vitesse de dépôt et l'état de la cible***

Nous avons ensuite cherché à relier la vitesse de dépôt mesurée avec l'état de surface de la cible. Pour cela, nous avons utilisé une solution très simplifiée du modèle de Berg (présenté au paragraphe II.1.3) proposée par Lin *et al.* [73]. Ces derniers se sont basés sur le modèle cinétique de Shinoki *et al.* [74] auquel ils ont rajouté l'effet getter du matériau déposé.

Dans le cas d'un recouvrement de la cible par un gaz réactif, le taux de pulvérisation,  $R$ , de la cible dans son ensemble dépend du rendement de pulvérisation du tantale,  $R_m$ , à partir de la zone restée métallique ainsi que le rendement  $R_{\text{recouvert}}$ , à partir de la zone recouverte. La part de la zone recouverte sur la totalité de la surface de la cible est caractérisée par le taux de couverture  $\theta$ . Les simulations SRIM montrent que le rendement de pulvérisation du Tantale à partir d'une cible nitrurée ( $R_N$ ) ou oxydée ( $R_O$ ) est inférieur à celui d'une cible de tantale propre ( $R_m$ ). Dans les deux cas simples de plasmas Ar/O<sub>2</sub> et Ar/N<sub>2</sub>, nous pouvons écrire  $R$  en fonction du  $R_m$ ,  $R_N$  et  $R_O$  selon les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{Plasma Ar/N}_2 \rightarrow R &= R_m(1-\theta_N) + R_N\theta_N = (1-\theta_N)(R_m - R_N) + R_N \\
 \text{Plasma Ar/O}_2 \rightarrow R &= R_m(1-\theta_O) + R_O\theta = (1-\theta_O)(R_m - R_O) + R_O
 \end{aligned}
 \tag{II-5}$$

Où  $\theta_N$  et  $\theta_O$  représentent le taux de couverture de la cible respectivement par l'azote et l'oxygène.

En supposant que les vitesses de dépôt,  $V_m$ ,  $V_O$  et  $V_N$ , à partir d'une cible métallique, oxydée et nitrurée, respectivement, sont proportionnelles aux rendements de pulvérisation du Tantale à partir de ces différentes cibles, les équations précédentes deviennent:

$$\begin{aligned}
 \text{Plasma Ar/N}_2 \rightarrow V_d &= V_m(1-\theta_N) + V_N\theta_N \\
 \text{Plasma Ar/O}_2 \rightarrow V_d &= V_m(1-\theta_O) + V_O\theta_O
 \end{aligned}
 \tag{II-6}$$

Il vient qu’à partir des différentes vitesses de dépôt, on peut déterminer le taux de couverture de la cible et ainsi connaître son état de surface.

Cependant, dans le cas d’un plasma avec deux gaz réactifs  $O_2$  et  $N_2$ , ces équations deviennent beaucoup plus complexes puisqu’il faut définir alors un taux de couverture par un oxyde et par un nitrure.

$$\begin{aligned} \text{Plasma Ar/O}_2\text{/N}_2 \rightarrow \quad R &= R_m(1-\theta_O-\theta_N) + R_O\theta_O + R_N\theta_N \\ V &= V_m(1-\theta_O-\theta_N) + V_O\theta_O + V_N\theta_N \end{aligned} \quad (\text{II-7})$$

Avec une seule valeur de vitesse de dépôt, on ne peut alors plus déterminer les deux inconnues que sont les deux taux de couverture.

Ne pouvant résoudre ce problème dans le cas de deux gaz réactifs, nous avons considéré les deux cas extrêmes que représentent les plasmas de  $Ar/O_2$  et  $Ar/N_2$ . À partir des équations (II-6), nous avons calculé le taux de couverture correspondant à un recouvrement seulement par un nitrure ou seulement par un oxyde. L’état de la cible dans notre système à deux gaz réactifs est certainement intermédiaire entre ces deux cas. La figure 55-a représente le taux de couverture calculé en considérant ces deux cas extrêmes et la figure 55-b les vitesses de dépôt mesurées en fonction de  $R_F$ .

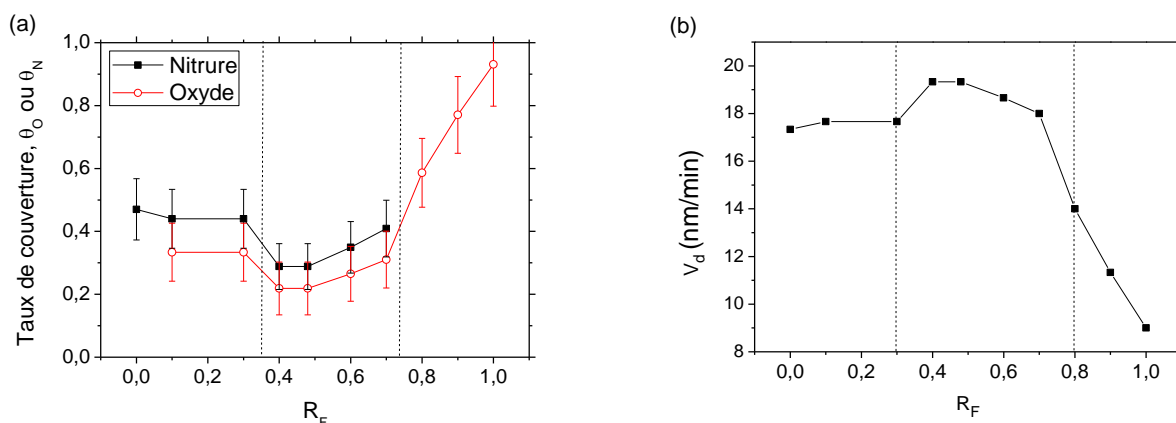


Figure 55. (a) Taux de couverture de la cible par les gaz réactifs et (b) vitesse de dépôt en fonction de  $R_F$ .

Pour de faibles valeurs de  $R_F$  ( $\leq 0,3$ ), la vitesse de dépôt est constante et relativement élevée. Pour ces mélanges riches en azote, on peut considérer que le recouvrement reste majoritairement lié à un nitrure et en déduire un taux de couverture de la cible de l'ordre de 0,4-0,5. Ces taux de couverture sont de l'ordre de grandeur de ceux observés dans les zones de transition en pulvérisation réactive [72]. Ces valeurs confirment que la cible n'est pas entièrement recouverte d'un nitrure, que le procédé n'est pas en régime de pulvérisation de composé, ce qui explique le maintien de vitesse de dépôt élevée.

Pour  $0,3 < R_F < 0,8$ , des vitesses de dépôt légèrement plus élevées se traduisent par une diminution des taux de couverture déduits sans qu'il soit possible de dire si la cible est réellement moins recouverte de composé dans ces mélanges de gaz intermédiaires. En effet, la vitesse peut aussi être modifiée par des changements de densité des films liés à l'incorporation d'oxygène à la place de l'azote.

Finalement, au-delà de 0,8, nous avons déjà montré par des analyses du plasma que le procédé passe en régime de pulvérisation de composé. Dans ces mélanges riches en oxygène, c'est le taux de couverture par un oxyde qui est certainement le plus proche de la réalité. On remarque que celui-ci augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de 1, cohérentes avec l'empoisonnement complet de la cible par un oxyde.

### *Conclusion sur la maîtrise du procédé de dépôt à deux gaz réactifs*

Nous avons choisi d'analyser les régimes de pulvérisation réactive de mélange gazeux allant des plus simples aux plus complexes. Grâce à l'analyse du plasma, nous avons tracé une cartographie de la nature de la cible suivant les débits d' $O_2$  et de  $N_2$  injectés. De plus, nous avons montré que la composition des films est fortement corrélée à cette cartographie. En mode RPE, les films sont riches en tantale et se déposent rapidement. En mode RPC, on dépose des oxydes ou des nitrures de composition fixe et à faibles vitesses de dépôt. Dans le mode intermédiaire, les films présentent une composition d'oxynitrure pilotée par le mélange de gaz réactif injecté et des vitesses de dépôt plus intermédiaires entre celle des modes RPE et RPC.

Dans des conditions de dépôt plus classiques, cette cartographie nous indique les conditions de débit total de gaz réactif à choisir pour être capable de déposer des oxynitrures présentant des



compositions allant de celle d’un oxyde à celle d’un nitrure : il faut utiliser les conditions passant dans le régime de transition ou régime oxynitrure, comme par exemple  $\Phi_{O_2+N_2}$  à 1,25 sccm.

#### II.4 Choix des conditions de dépôt de couches minces de $TaO_xN_y$

Finalement, l’analyse du plasma nous a permis de dégager les conditions de dépôt permettant d’obtenir des oxydes, des nitrures et des oxynitrures de tantale. Le tableau 7 résume ces conditions que nous suivrons dans la suite de ce travail.

Tableau 7. Conditions de dépôt choisies pour élaborer les couches minces de  $TaO_xN_y$ .

<b>Cible</b>	Tantale pure	Pureté 99.99%
<b>Gaz inerte</b>	Argon	$\Phi_{Ar} = 5,0$ sccm
<b>Gaz réactifs</b>	Oxygène	$\Phi_{O_2+N_2} = 1,25$ sccm
	Azote	
<b>Puissance</b>	250 W	$f = 13.56$ MHz

#### II.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence le phénomène d’empoisonnement de la cible par les gaz réactifs  $O_2$  et  $N_2$ . Nous avons ainsi vu la complexité de la pulvérisation réactive en mélange Ar/ $O_2$ / $N_2$ .

Grâce à la spectroscopie d’émission optique, nous avons étudié le régime de fonctionnement du procédé et déduit l’état de la cible. Après une analyse des régimes de pulvérisation dans des mélanges gazeux où seul un des débits de gaz réactif variait, nous avons tracé une cartographie représentant la nature de la cible suivant les débits de gaz réactifs injectés. L’analyse de la composition élémentaire des films par RBS nous a permis de corréler la nature de ces films aux modes de pulvérisation : en mode RPE, les films sont riches en tantale, en mode RPC ce sont des oxydes ou des nitrures (suivant la nature du composé en surface de la cible) et dans le mode intermédiaire, ils peuvent présenter une composition variable de type oxynitrure.

À l’aide de cette étude approfondie, nous avons déterminé les débits de gaz  $O_2$  et  $N_2$  convenables pour déposer des couches de type oxynitrure avec une large gamme de composition et choisi d’utiliser un débit total de gaz réactif de 1,25 sccm.







## CHAPITRE III

CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE COUCHES MINCES

DE  $\text{TaO}_x\text{N}_y$



Après l'étude du procédé, ce chapitre est totalement consacré à la description des compositions et des propriétés structurales des couches minces d'oxynitride déposées. Pour cela, différentes techniques physico-chimiques ont été employées : la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford pour les analyses de composition, la diffraction des rayons X et la spectroscopie de photoélectrons X pour les analyses structurales. Nous discuterons des résultats obtenus en fonction des rapports de gaz réactifs utilisés. Enfin, le même protocole d'étude sera exploité dans le cas de films ayant subi un traitement thermique en four RTA (Rapid Thermal Annealing). Ce type de traitement est souvent utilisé dans l'industrie pour modifier les propriétés structurales (et donc optiques, électriques...), c'est pourquoi il nous a paru judicieux de nous y intéresser.





### III.1 Composition et morphologie

#### III.1.1 Analyse de la composition élémentaire par RBS

Nous avons déterminé la composition élémentaire de nos films  $TaO_xN_y$  par RBS. La simulation des résultats expérimentaux par le code SIMNRA nous a permis d'accéder à la composition globale des couches sur toute l'épaisseur de dépôt. La figure 56 représente la composition des couches obtenues à  $R_F$  croissant de 0 à 1.

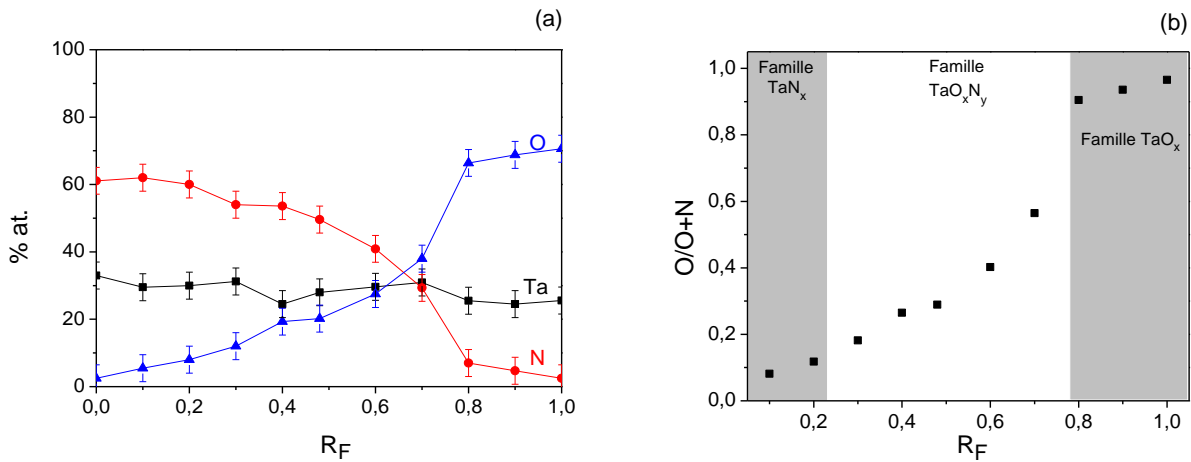


Figure 56. (a) Composition élémentaire des films déposés en fonction de  $R_F$ . (b) rapport des teneurs  $O/(O+N)$  dans les films en fonction de  $R_F$ .

La première conclusion que l'on peut tirer est l'existence de traces d'oxygène et d'azote même dans les films déposés sous plasma d'argon-azote ( $R_F=0$ ) et argon-oxygène ( $R_F=1$ ) respectivement. Ce résultat est attribué à la présence du gaz résiduel dans l'enceinte de pulvérisation durant le dépôt des films [75, 76] et aussi à l'adsorption de vapeur d'eau à l'extérieure de l'enceinte. Rappelons que l'hydrogène, provenant de la molécule d'eau, est indétectable par RBS vu sa masse très légère [77]. Le taux de tantale est quasiment constant et seule la teneur en oxygène et en azote dans le film varie. Pour des valeurs de  $R_F \geq 0,8$ , la cible étant oxydée, les films sont des oxydes de tantale. La composition est proche de celle du  $Ta_2O_5$ . Tandis que les films déposés pour  $R_F < 0,2$  sont des nitrures dont la composition est plus proche du  $Ta_3N_5$  que du  $TaN$ , ce qui a d'ailleurs été également observé par Le Dréo *et al.* [34] qui travaillaient en pulvérisation DC réactive. Dans la zone oxynitride ( $0,2 \leq R_F < 0,8$ ) des films de composition intermédiaire peuvent être obtenus.

Suivant la teneur des couches en oxygène et azote, nous avons réparti les stœchiométries obtenues suivant trois familles :

- La famille  $TaN_x$ , formée par des nitrures de tantale et qui contiennent moins que 5% d'oxygène ( $O/(O+N) \leq 0,08$ ).
- La famille  $TaO_xN_y$  formée par les oxynitrures de composition variable en oxygène et azote ( $0,1 < O/(O+N) < 0,9$ ).
- La famille  $TaO_x$  formée par les oxydes de tantale et qui contiennent moins que 5% d'azote ( $O/(O+N) \geq 0,9$ ).

La simulation SIMNRA des résultats expérimentaux de l'analyse RBS nous permet aussi de déterminer la densité du matériau à l'aide de la densité atomique surfacique  $A_D$  et ainsi d'estimer la masse volumique de nos couches en utilisant la relation suivante :

$$\rho = \frac{A_D \times M}{d \times N_A} \quad (III-1)$$

Avec  $N_A$  : le nombre d'Avogadro

$d$  : l'épaisseur de la couche mince (cm)

$M$  : la masse molaire moyenne du matériau ( $g.mol^{-1}$ )

$A_D$  : la densité atomique surfacique du matériau ( $at.cm^{-2}$ )

Nous estimons l'erreur sur la mesure de  $\rho$  à  $0,2 g.cm^{-3}$ . La figure 55 représente l'évolution de la densité en fonction du rapport de composition  $O/(O+N)$ .

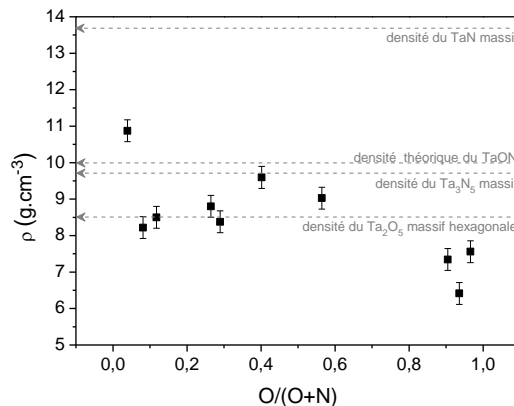


Figure 57. Variation de la densité de couches minces de  $TaO_xN_y$  en fonction du rapport  $O/(O+N)$  obtenu par RBS.

Pour le nitrure de tantale, la densité trouvée est de  $10,9 \text{ g.cm}^{-3}$ , se situant entre celle du  $Ta_3N_5$  massif ( $9,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et du TaN massif ( $13,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Cette densité est proche de celle obtenue par Venkataraj pour des couches minces de TaN ( $10,8 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [35].

Lorsque la concentration des couches en oxygène augmente, la masse volumique diminue pour atteindre des valeurs comprises entre  $8,2$  et  $9,6 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les films de  $TaO_xN_y$ .

Les films d'oxyde de tantale représentent une plus faible densité, autour de  $7,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , une valeur proche de celle obtenue par Venkataraj pour les couches minces de  $TaO_x$  ( $7,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [35]. Cette valeur est légèrement inférieure à la densité théorique du  $Ta_2O_5$  massif qui est égale à  $8,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

En complément à ces déterminations de densités, des clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage ont été réalisés. Les images présentées ont été réalisées au sein de la structure CASIMIR, à Clermont-Ferrand. Le MEB utilisé est un ZEISS SUPRA 55VP, à canon à émission de champ fonctionnant sous une tension de  $200 \text{ V}$  à plusieurs  $\text{kV}$ .

La figure 58 présente les images obtenues pour les tranches et surfaces des échantillons de différentes compositions, tels que déposés.

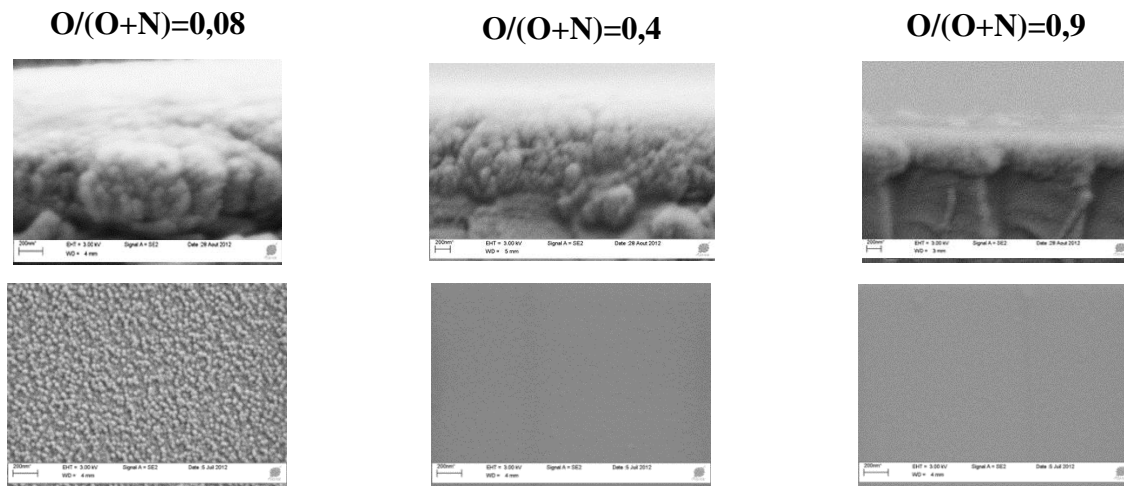


Figure 58. Images MEB de la surface des couches minces  $TaO_xN_y$  déposés pour différents rapports  $O/(O+N)$ .

La couche déposée à  $R_F = 0$  (très riche en azote) montre une surface granulaire alors que l'augmentation de  $R_F$  conduit à des morphologies qui le sont de moins en moins pour obtenir des surfaces totalement lisses (aux grossissements utilisés) lorsque nous nous trouvons en présence d'oxyde. Il est difficile de corréler ces observations avec les résultats concernant la densité du

matériau. En effet, la morphologie dépend à la fois des mécanismes de croissance de la couche mince mais aussi des régimes de pulvérisation dans lequel se trouve la cible.

Cette étude qui a concerné la détermination de la composition des couches en fonction des conditions expérimentales a été complétée par une analyse de la structure des films par Diffraction des Rayons X et spectrométrie de photoélectron X.

### **III.2 Caractérisation structurale et microstructurale par Diffraction de Rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique de base de la caractérisation structurale des matériaux cristallisés. Elle permet au prime abord la recherche ou l'identification de phases et dans le cas d'études plus poussées l'affinement des paramètres de maille, la détermination structurale (positions atomiques) et microstructurale (taille des domaines de cohérence et taux de micro-contraintes).

#### **III.2.1 Principe de la DRX**

Un cristal est une répartition périodique dans l'espace d'atomes selon des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires hkl. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les différentes distances inter-réticulaires au sein du cristal via la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Avec  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau X incident

d : distance entre les plans réticulaires définis par hkl

$\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X

Lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle, chaque atome diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (figure 59). Les ondes issues des différents atomes interfèrent et si celles-ci sont diffusées en phase, une intensité est mesurée sur le détecteur.

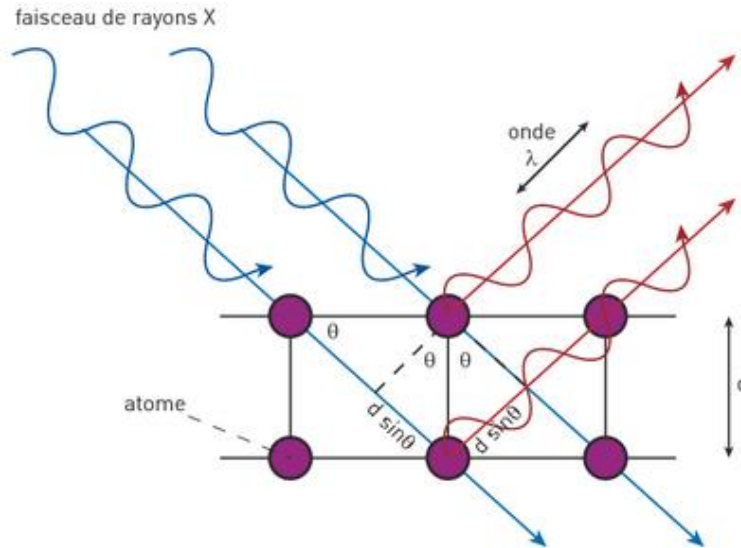


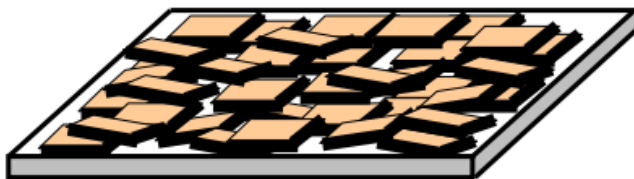
Figure 59. Représentation du phénomène de diffraction des rayons X ( $\theta$  : angle du faisceau incident) par deux plans d'atomes appartenant à une même famille de plans hkl avec une distance inter-réticulaire  $d$  ; les ondes diffusées sont en phase.

### III.2.2 Orientation préférentielle

Dans un matériau polycristallin, chaque grain possède une orientation cristallographique différente vis-à-vis de ses voisins. L'orientation présente dans la totalité du matériau est dite orientation aléatoire. En revanche, une orientation privilégiée sur la surface d'un matériau est appelée orientation préférentielle ou texture.



Cas idéal où les cristallites ont toutes les orientations possibles, de façon équiprobable.



Cas où la forme des cristallites et le mode de préparation de l'échantillon ont favorisé un dépôt avec des orientations préférentielles.

Figure 60. Illustration montrant la différence entre orientation aléatoire et préférentielle.

Le phénomène d'orientation préférentielle agit sur les intensités relatives des pics de diffraction. Certaines familles de plans hkl orientées parallèlement à la surface, dont le vecteur de diffraction Q est perpendiculaire à la surface, sont donc sur-représentées par rapport à d'autres. Cela favorise certaines directions de diffraction en géométrie Bragg Brentano. Les intensités sont donc modifiées par rapport au diagramme qu'on obtiendrait avec une orientation totalement aléatoire des cristallites.

### III.2.3 Ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé

#### a. Affinement LE BAIL [78]

A. LE BAIL a proposé une méthode d'ajustement global d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structure. Cette méthode permet une vérification du groupe d'espace et un affinement des paramètres de maille; les variables affinées sont les variables de "positions des raies" et de "forme des raies".

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k$$

avec :

$$y_{i,c}^k = I_{obs}^k \cdot \Phi \left( \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right)$$

i : numéro du pas de mesure

k : numéro de la « raie k » (réflexion (hkl)) considérée

$y_{i,c}$  : nombre de coups total calculé au pas « i »

$y_{i,f}$  : nombre de coups de fond calculé au pas « i »

$y_{i,c}^k$  : nombre de coups calculé pour la raie « k » au pas « i »

$I_{obs}^k$  : intensité observée estimée de la « raie k »

$\Phi$  : fonction de forme normalisée considérée pour la « raie k »

$H_k$  : largeur à mi-hauteur de la « raie k »

La qualité de la bonne superposition des diagrammes observés et calculés est estimée à l'aide de facteurs de désaccord  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  :

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|} \quad cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i \omega_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|^2} \right]^{1/2}$$

avec :

S: fonction de coût minimisée lors de l'ajustement des diffractogrammes et qui correspond à la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées (affinement par moindres carrés) :

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2$$

avec  $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$

où n : nombre d'observations

k : numéro de la réflexion (hkl) considérée

i : numéro du pas de mesure

$y_{i,obs}$  : nombre de coups observé au pas « i »

$y_{i,c}$  : nombre de coups total calculé au pas « i »

$\sigma_i^2$  : écart type sur  $y_i$

$I_{k,c}$  : intensité calculée de la « raie k »

$I_{k,obs}$  : intensité observée estimée de la « raie k »

$F_{k,c}$  : module du facteur de structure calculé de la « raie k »

$F_{k,obs}$  : module du facteur de structure observé estimé de la « raie k »

## b. Affinement Rietveld [79]

L'algorithme de Rietveld permet un ajustement en tenant compte des paramètres atomiques.

Les valeurs observées «  $y_{obs}$  » sont comparées aux valeurs «  $y_c$  » calculées à l'aide de la formule :

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + [S_0 \sum_k L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \Phi \left( \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right) \cdot As_k]$$

avec :

$y_c(2\theta)$  : amplitude (nombre de coups) pour une valeur de  $2\theta$  donnée

$y_f$  : valeur du fond continu en  $2\theta$

$S_0$  : facteur d'échelle

$\sum_k$  : somme sur toutes les réflexions (hkl) présentes dans l'intervalle  $\Delta 2\theta$  considéré

$L_k \cdot P_k$  : facteur de Lorentz-polarisation pour  $2\theta_k$

$T_k$  : facteur de transmission pour la « raie k »

$m_k$  : facteur de multiplicité de la « raie k »

$|F_k|$  : module du facteur de structure de la « raie k »

$Pr_k$  : coefficient d'orientation préférentielle pour la « raie k »

$\Phi$  : fonction de forme normalisée considérée pour la « raie k »

$H_k$  : largeur à mi-hauteur de la « raie k »

$As_k$  : coefficient d'asymétrie de la « raie k »

Les variables affinées lors de l'ajustement sont celles qui déterminent les « positions des raies », les « formes des raies » et les « intensités des raies » via les paramètres structuraux atomiques (positions et paramètres de déplacements atomiques). Les intensités des raies «  $I_k$  » sont calculées à partir des facteurs de structure :

$$F_k = \sum_j N_j f_j \cdot e^{-B_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

avec :

$N_j$  : nombre d'atomes de « type j »

$F_j$  : facteur de diffusion de l'atome j

$B_j$  : coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome j (facteur de déplacement atomique)



$x_j, y_j, z_j$  : coordonnées réduites de l'atome j

C'est une technique d'affinement et non de recherche du modèle structural : la structure approchée du cristal est indispensable pour commencer l'affinement. La méthode de Rietveld permet donc un affinement de la structure cristalline (positions atomiques) ainsi qu'une analyse quantitative dans le cas d'un mélange de phases. Dans ce cas,  $R_I$ ,  $R_F$  et  $\chi^2$  sont des indicateurs pertinents puisque les intensités sont calculées à partir des paramètres atomiques :

$$R_I(R_{\text{Bragg}}) = \frac{\sum_k |I_{k,\text{obs}} - I_{k,c}|}{\sum_k I_{k,\text{obs}}} \quad R_F = \frac{\sum_k |F_{k,\text{obs}} - F_{k,c}|}{\sum_k F_{k,\text{obs}}}$$

avec :

$I_{k,c}$  : intensité calculée de la « raie k »

$I_{k,\text{obs}}$  : intensité observée estimée de la « raie k »

$F_{k,c}$  : module du facteur de structure calculé de la « raie k »

$F_{k,\text{obs}}$  : module du facteur de structure observé estimé de la « raie k »

$$\chi^2 = \frac{S}{N - P + C}$$

avec :

N : nombre de points relevés

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes

### III.2.4 Analyse microstructurale

L'étude microstructurale par DRX est basée sur l'analyse des profils des raies de diffraction.

En effet, la forme des raies résulte du produit de convolution de trois fonctions :

- 1) une fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)

- 2) une fonction de taille des domaines cohérents i.e. le volume du « monocristal » qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Notons qu'une particule telle qu'observée en microscopie électronique à balayage est très souvent un agglomérat de monocristaux.
- 3) une fonction de microcontraintes (fluctuations locales de distances réticulaires).

L'extraction des informations 2) et 3) à partir de l'élargissement observé des raies de diffraction constitue l'analyse microstructurale. Ces informations peuvent être obtenues soit par la méthode de la largeur intégrale, soit par la méthode de décomposition en séries de Fourier ; dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la première méthode qui emploie une fonction analytique pour simuler la raie de diffraction.

Une raie de diffraction est considérée comme une convolution d'un profil gaussien et Lorentzien, la contribution gaussienne ayant pour origine la présence de microcontraintes et la contribution lorentzienne, la taille finie des domaines de cohérence.

La détermination de la taille des domaines de cohérence et du taux de microcontraintes s'effectue en utilisant les expressions suivantes :

$$\beta_L = \frac{\lambda}{\langle L \rangle_V \cdot \cos\theta} \quad \text{Scherrer [80]}$$

$$\beta_G = 4\langle \varepsilon \rangle \tan\theta \quad \text{Stokes et Wilson [81]}$$

avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde d'analyse

$\theta$  : angle de Bragg de la réflexion

$\beta$  : largeur intégrale définie comme la largeur du rectangle de même hauteur  $y_{\max}$  et de même surface  $S$  que le pic :  $\beta = S/y_{\max}$

$\beta_L$  : composante Lorentzienne

$\beta_G$  : composante Gaussienne

$\langle L \rangle_V$  : taille moyenne apparente des domaines de cohérence pondérée en volume

Remarque : dans le cas de cristallites en forme de sphères de rayons R, on démontre que:  
 $\langle L \rangle_v = 3R/2$

$\langle \varepsilon \rangle$  : valeur moyenne des microdéformations

L'utilisation de la fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée TCH-Z permet le calcul des contributions gaussienne  $\beta_G$  et lorentzienne  $\beta_L$ . Dans le cas d'effets anisotropes, ces contributions peuvent prendre diverses valeurs suivant les vecteurs de diffusion "R" envisagés (directions cristallographiques) ; les fonctions de distribution d'orientation de taille et de micro contraintes sont ainsi calculées à l'aide d'une expansion en harmoniques sphériques.

### III.2.5 Dispositif expérimental

Les analyses des dépôts par diffraction des rayons X ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO en géométrie Bragg-Brentano (montage  $\theta$ - $\theta$ ), équipé d'une anticathode au cuivre ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) et d'un détecteur solide X'celerator couvrant un domaine angulaire de  $2,122^\circ$ . Les conditions d'analyse sont les suivantes : fente de divergence :  $1/16^\circ$ , masque : 5 mm, fente anti-diffusion :  $1/8^\circ$ ; le mode de mesure est en continu de  $10$  à  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une incrémentation de  $0,03^\circ$  ; le temps de mesure par pas est de 400 s.

Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure 61.

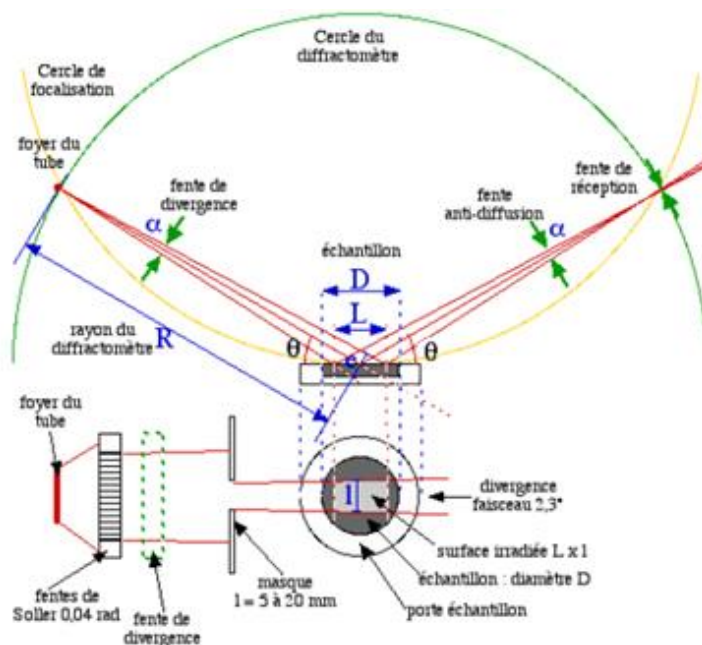


Figure 61. Schéma du principe du diffractomètre.

Les diagrammes mesurés ont d'abord été comparés aux diagrammes simulés à partir des structures publiées. Ensuite, des affinements ont été réalisés pour déterminer les paramètres de maille (méthode de Le Bail) et les paramètres microstructuraux (taille des domaines de cohérence, taux de microcontraintes) ; dans certains cas, un affinement structural par la méthode de Rietveld a été réalisé. L'ensemble de ces affinements a été mené en utilisant le programme Fullprof suite [82].

Nous avons réalisé ces analyses structurales et microstructurales, dans un premier temps, pour les couches telles qu'elles sortent du réacteur, que nous détaillerons dans le paragraphe suivant. Or, en pratique, un traitement thermique est préconisé afin de réarranger la structure du matériau. Ce qui entraîne des modifications sur les propriétés des couches. Nous verrons alors, dans un deuxième temps, les mêmes analyses réalisées pour les couches après avoir subi un traitement thermique.

### III.2.6 Analyse par diffraction des rayons X des échantillons qui n'ont subi aucun traitement thermique

Nous allons tenter une interprétation des diffractogrammes pour les trois familles de couches préparées  $TaN_x$ ,  $TaO_xN_y$  et  $TaO_x$ . Les films ont été déposés sur des substrats de quartz et n'ont subi aucun traitement thermique ; le diagramme X du substrat de quartz est présenté sur la figure 62 pour lequel un large pic centré vers  $22^\circ$  ( $2\theta$ ) est observé.

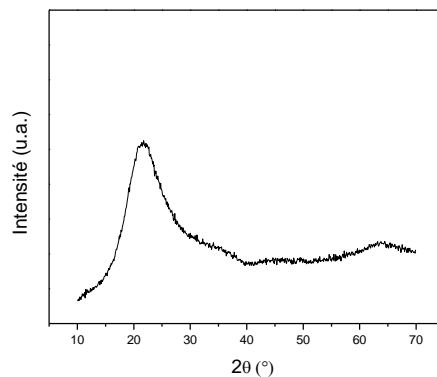


Figure 62. Diffractogramme du substrat du quartz.

### a. Familles $TaN_x$

L'analyse par diffraction des rayons X de la couche mince déposée dans un plasma d'argon/azote (figure 63-a) révèle la formation d'une phase cristallisée ; la position et l'intensité des pics de diffraction indiquent la formation du composé  $TaN$  cristallisant dans une maille cubique à faces centrées (groupe d'espace  $Fm-3m$  [31, 83]).

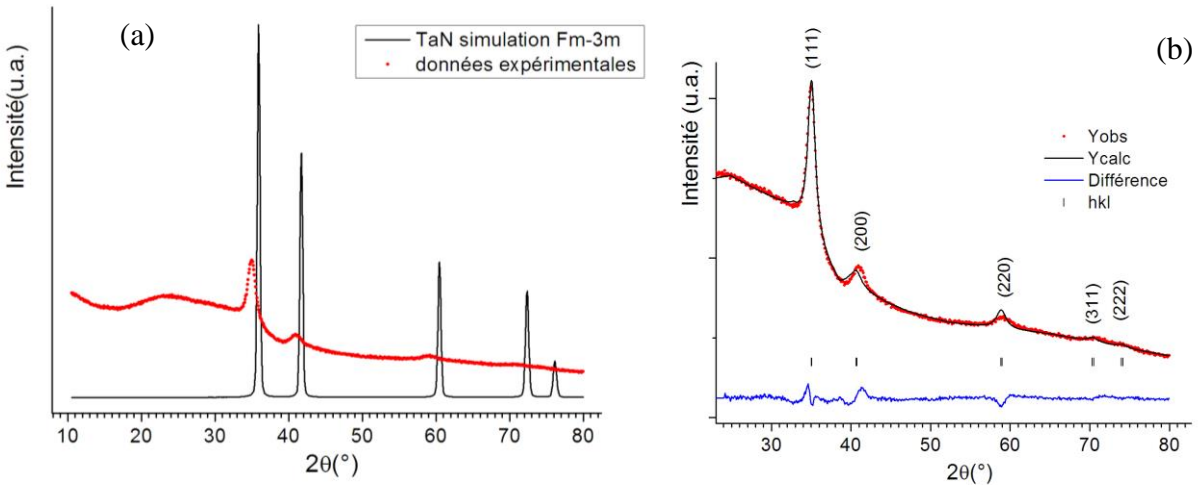


Figure 63. Analyse par diffraction des rayons X du dépôt obtenu dans un plasma d'argon/azote «  $TaO_{0,07}N_{1,85}$  » : (a) comparaison avec le diagramme simulé de  $TaN$  cristallisant dans une maille cubique (groupe d'espace  $Fm-3m$ ) ; (b) résultat de l'affinement par la méthode de Le Bail (  $Y_{obs}$  : données expérimentales ;  $Y_{calc}$  : diagramme calculé ; Différence :  $Y_{obs}-Y_{calc}$  ;  $hkl$  : indices de Miller des plans atomiques qui diffractent).

Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement du diagramme par la méthode de Le Bail (figure 63-b) en utilisant la fonction de profil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt TCH-pV et les paramètres microstructuraux sont extraits des composantes de Lorentz et de Gauss de cette fonction ; l'ensemble des résultats est présenté sur la figure 63-b et dans le tableau 8.

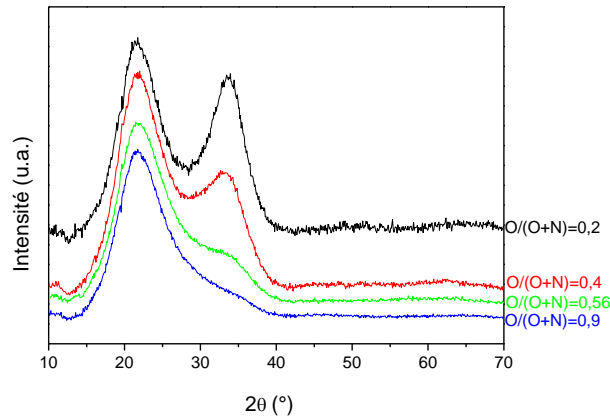
Tableau 8. Résultats de l'affinement du diagramme X de la phase «  $TaO_{0,07}N_{1,85}$  » par la méthode de Le Bail.

<i>TaN<sub>x</sub> (Fm-3m)</i>	
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	
<i>a</i>	4,4301(3)
<i>Taille moyenne apparente &lt;L&gt;v pondérée en volume (Å) (degré d'anisotropie) / diamètre D correspondant dans l'hypothèse d'une sphère</i>	
	51 (6)/34
<i>Facteurs de désaccord : cRp/ cRwp (%)</i>	
	26,9 / 17,3

Les paramètres de maille affinés sont légèrement supérieurs à ceux rapportés dans la littérature ( $a=4.427 \text{ \AA}$ , [83]) ; cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'oxygène en accord avec la stœchiométrie  $\text{TaO}_{0,07}\text{N}_{1,85}$  déterminée par RBS. Comme l'indique la largeur importante des raies de diffraction, la taille des domaines cristallisés ( $\langle L \rangle_V = 51 \text{ \AA}$ ) est petite et leur croissance s'est faite de manière isotrope. Ce résultat est en accord avec la littérature, notamment l'étude rapportée par Venkataraj *et al.* [35] pour des films déposés sous un plasma  $\text{Ar}/\text{N}_2$  indiquant la cristallisation d'une phase de type TaN (maille cubique, groupe d'espace: Fm-3m). Par ailleurs, plusieurs études ont montré que la croissance d'une structure cristallisée TaN par PVD dépend de plusieurs facteurs. Ainsi, Noda *et al.* [84] ont déposé des couches minces de TaN par pulvérisation radio fréquence magnétron et ont étudié la variation de la structure en fonction du débit d'azote. Leurs résultats montrent que pour un rapport  $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$  compris entre 2 et 5 %, les couches sont amorphes ou mixtes, tandis que celles déposées avec un rapport supérieur à 7 %, un dépôt parfaitement cristallisé est observé avec une maille cubique à faces centrées. Nos conditions de dépôt, notamment les conditions de gaz plasmagènes, sont donc favorables à la formation de couches cristallisées.

#### **b. Famille $\text{TaO}_x\text{N}_y$ et $\text{TaO}_x$**

Les diffractogrammes de la figure 64 représentent les diagrammes expérimentaux mesurés pour les couches déposés à  $R_F$  croissant. Les résultats sont présentés en fonction du rapport  $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ . Pour les couches obtenues avec une faible teneur en oxygène, on note un large pic centré autour de  $34^\circ$  ( $2\theta$ ) que Chung *et al.* [33] ont attribué à la présence simultanée d'une phase amorphe et des nano objets cristallisés correspondant à plusieurs phases possibles : TaN,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , TaON. Dans notre cas, il peut correspondre au plan (111) de la phase TaN cubique à face centrée dont l'intensité décroît avec l'augmentation de la teneur des couches en oxygène. Il disparaît complètement pour les couches riches en oxygène qui deviennent complètement amorphes. Cela est en accord avec ce qu'on a observé dans la littérature pour des oxydes de tantale élaborés par différentes méthodes [16, 19, 85, 86].



**Figure 64.** Variation du diagramme de diffraction X des couches minces de  $TaO_xN_y$  déposées pour différents rapports  $O/(O+N)$ .

Afin d'étudier l'environnement local des atomes et d'accéder aux différents constituants de chaque couche, cette analyse par diffraction des rayons X a été complétée par des mesures par spectrométrie de photoélectrons X décrites dans la partie suivante.

### III.3 Caractérisation de l'environnement des atomes par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques, la présence des éléments à la surface de l'échantillon (analyse qualitative), la composition chimique d'un film (analyse quantitative) ainsi que de l'état électronique des éléments dans le matériau.

#### III.3.1 Principe de la XPS

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (photon X), d'énergie  $h\nu$  connue, de l'ordre du keV, avec un électron se situant sur une orbitale électronique d'un atome du matériau à étudier. Il en résulte un transfert d'énergie entre le photon et l'électron. Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, l'électron sera éjecté avec une énergie cinétique ( $E_C$ ) qui sera mesurée à l'aide d'un spectromètre. Une schématisation du phénomène est représentée dans la figure 65, sachant que le niveau du vide correspond à l'état d'un électron libre avec une énergie cinétique nulle.

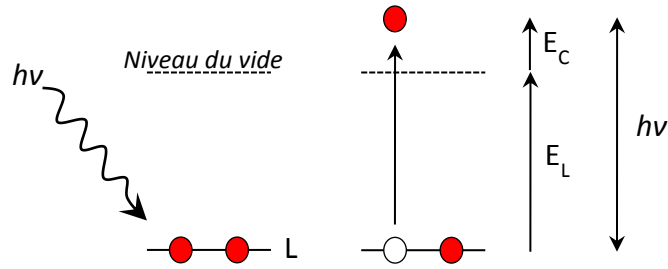


Figure 65. Principe d'émission d'un photoélectron.

Les valeurs de l'énergie cinétique  $E_C$  nous permettent de calculer l'énergie de liaison de l'électron ( $E_L$ ) sur l'orbitale atomique L par la relation suivante :

$$E_L = hv - E_C - \phi_s \quad (\text{III-2})$$

où  $hv$  : l'énergie du photon X

$\phi_s$  : l'énergie d'extraction des électrons

Dans le montage expérimental, le spectromètre et l'échantillon sont reliés à la masse, ils possèdent le même potentiel ; les niveaux de Fermi sont donc alignés.

Pour passer de la surface de l'échantillon au spectromètre, le photoélectron est soumis à un potentiel égal à la différence de travail de sortie de l'analyseur et de l'échantillon :  $\phi_a - \phi_s$ .

L'énergie de l'électron recueilli par l'analyseur  $E_C^A$  est égale à :

$$E_C^A = E_C + (\phi_s - \phi_a) \quad (\text{III-3})$$

Ainsi, nous obtenons

$$E_L = hv - E_C^A - \phi_a \quad (\text{III-4})$$

Le travail du spectromètre ( $\phi_a$ ) étant connu et l'énergie cinétique  $E_C^A$  mesurée, nous pouvons accéder à l'énergie de liaison de différents éléments liés et donc identifier la nature de l'atome émetteur.



La spectroscopie de photoélectrons permet de caractériser un matériau sur une profondeur  $l$  de quelques nanomètres. En effet, lors du processus d'émission, il existe une certaine probabilité pour qu'un électron soit réabsorbé. L'efficacité quantique de l'effet photoélectrique est alors liée au libre parcours moyen inélastique des électrons dans le matériau.

### III.3.2 Analyse de la nature des liaisons

Les analyses XPS que nous présentons dans ce rapport ont été réalisées à l'institut Pascal de l'UBP. Le bâti d'analyse sous ultra vide est constitué de trois chambres isolées par des vannes et communiquant par une canne de transfert. La première chambre permet une introduction rapide de l'échantillon, la deuxième est dédiée à la structuration de leur surface (érosion, dépôt...) et la troisième chambre permet les analyses grâce à divers techniques de spectroscopie électronique. Les raies X utilisées comme source d'excitation sont des raies Mg  $K\alpha$  d'une énergie de 1254 eV.

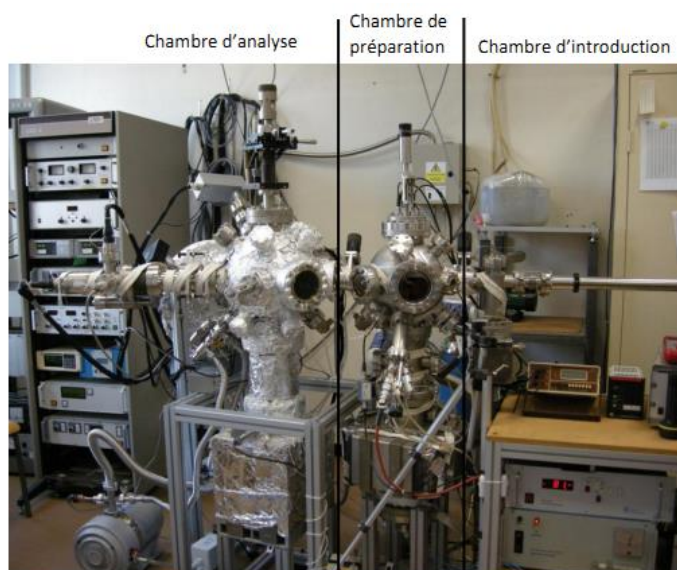


Figure 66. Ensemble du bâti ultra vide à l'Institut Pascal

Grâce à cette technique, nous allons déterminer l'environnement chimique de chaque élément contenu dans la couche. En effet, l'énergie d'un photoélectron d'un élément dépend des atomes voisins à l'atome lui donnant naissance. Elle est déterminée par l'interaction de Coulomb avec les autres électrons et par le potentiel attractif du noyau. Tout changement chimique de l'environnement induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valences et la création d'un potentiel différent pour le photoélectron considéré entraînant le changement de son

énergie de liaison. Ainsi, la mesure du déplacement d'un pic (communément appelé déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface de l'échantillon.

Toutes les couches sont analysées sur un intervalle d'énergie compris entre 0 et 1160 eV, et une mesure locale de haute résolution est réalisée pour les pics Ta4f, O1s, N1s et C1s. Après l'acquisition, l'exploitation des données expérimentales a été réalisée grâce au logiciel XPS Peak Fit développé par Raymund W. M. Kwok de l'université Chinoise de Hong Kong [87]. Ce logiciel permet de déterminer les surfaces des pics XPS mesurés en soustrayant le niveau de fond et en procédant à l'optimisation de la décomposition des spectres.

La soustraction du niveau de fond est une nécessité pour pouvoir procéder à des analyses quantitatives en XPS. Le fond est constitué par la somme des électrons détectés, après avoir subi une ou plusieurs interactions inélastiques, ou des pertes Coulombiennes. Ces électrons constituant le fond, sont appelés électrons extrinsèques et ne doivent pas être confondus avec les électrons intrinsèques ou plasmons qui forment un ensemble dans la partie de basse énergie d'un pic [88].

Il existe plusieurs procédés mathématiques pour extraire le fond continu d'un spectre, comme la soustraction de type linéaire, de type Tougaard ou encore de type Shirley. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé lors du traitement de nos spectres. Elle est basée sur des itérations multiples de fonds linéaires et suppose que chaque électron de la partie caractéristique d'un pic est associé avec un faible niveau de perte [89]. Nous pouvons rajouter qu'un choix judicieux des bornes entourant le pic est important pour obtenir une bonne précision et une bonne reproductibilité.

D'autre part la décomposition des spectres est également une étape importante pour l'analyse quantitative des signaux XPS. Cette opération consiste à représenter un spectre expérimental par une fonction mathématique, somme de plusieurs composantes. Chacune de ces composantes est caractérisée par plusieurs paramètres physiques tels que la position en énergie due à l'environnement chimique de l'atome excité, la largeur à mi-hauteur et la correction de la charge.

La largeur à mi-hauteur notée FWHM (Full Width at Half-Maximum) dépend de la largeur en énergie des photons incidents, de la résolution de l'analyseur et de la variation intrinsèque de

l'énergie de la couche atomique qui comprend la largeur naturelle, le couplage spin-orbite du niveau d'énergie ainsi que l'élargissement de l'énergie du à des transitions multiples [88].

Une correction de charge est parfois nécessaire lorsqu'un matériau est non-conducteur ou semi-conducteur. En effet, le spectre de photoélectrons est alors influencé par l'accumulation de charges en surface. Il est, par conséquent, nécessaire de prendre en compte cet effet de charge afin de retrouver la position « vraie » en énergie des différents signaux XPS. Pour effectuer cette correction, la position de l'énergie de liaison du pic C1s du carbone située à 285 eV est prise comme référence.

Le pic de tantale 4f est constitué d'un doublet à deux niveaux de dégénérescence : 4f<sup>7/2</sup> et 4f<sup>5/2</sup>, séparés par une énergie de 1,9 ± 0,1 eV. Leur rapport d'intensité est de 4/3 [90]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que la position de ce doublet dépendent de l'environnement chimique de l'atome de tantale. Les énergies de liaison du Ta métallique pur et du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont 21,9 et 26,7 eV, respectivement, [91]. Les énergies de liaison du TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> varient entre celles de TaN et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la composition des couches en oxygène et azote. L'oxygène est plus électronégatif que l'azote, le pic Ta4f des composés contenant de l'oxygène se déplace donc vers les plus grandes énergies de liaison [92]. Un récapitulatif des énergies de liaison des différents éléments, trouvées dans la littérature, est reporté dans le tableau suivant :

Tableau 9. Récapitulatif des énergies de liaison (en eV) des différents éléments trouvées dans la littérature.

Composition	O1s	N1s	Ta4f <sup>5/2</sup>	Ta4f <sup>7/2</sup>	Références
<b>Ta métallique</b>	/	/	23,7	21,8	[38]
	/	/	23,4	21,6	[90]
<b>TaN</b>	/	397,5	24,8	23,5	[93]
<b>Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub></b>	530,7	396,5	26,7	24,8	[38]
<b>TaON</b>	530,8	397,1	27,7	25,8	[38]
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	/	/	28,4	26,2	[90]
	530,9	/	28,5	26,6	[38]

Les mesures XPS nous permettent aussi d'estimer la composition atomique des éléments présents dans l'épaisseur caractérisée. Ces compositions seront comparées avec les résultats obtenus par RBS.

L'intensité d'un élément X ( $I_X$ ) est reliée à sa concentration ( $C_X$ ) par la relation :

$$I_X = C_X \times \sigma_X \times T_X \times \lambda_i \quad (\text{III-5})$$

Avec :  $\sigma$  : Section efficace de photo ionisation (probabilité d'ionisation du niveau du cœur considéré) ( $\text{cm}^2$ )

$\lambda_i$  : Libre parcours moyen inélastique des électrons, fonction de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (cm).

T : fonction de transmission du spectromètre à l'énergie cinétique  $E_A$  ( $\text{eV}^{-1}$ ).

En faisant le rapport des intensités de deux éléments, on peut accéder à la composition atomique de chacun. Le tableau 10 présente les différentes constantes utilisées pour le calcul des concentrations pour nos éléments étudiés.

**Tableau 10. Les constantes utilisées dans le calcul de composition à partir des mesures XPS.**

	Section efficace $\sigma$ (Normalisée par rapport au C1s)	Fonction de transmission
<b>Ta 4f</b>	9,07	$T = 1/E_C ; E_C = E_{source} - E_A$ avec $E_{source} = 1,254 \text{ KeV}$
<b>O 1s</b>	2,85	
<b>N 1s</b>	1,77	
<b>C 1s</b>	1	

$\lambda_i$  a été calculée à l'aide du logiciel NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database [94]. Les valeurs obtenues pour les différents composés (TaN,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , TaON) à l'énergie de l'analyse de 1,254 KeV sont proches de 19 Å.

Des échantillons représentant les trois familles de matériaux seront étudiés dans cette partie. Les résultats seront représentés en fonction de la composition des échantillons en oxygène et azote.

Tableau 11. Rapport de composition O/(O+N), obtenu par RBS, pour les films analysés en XPS.

Famille	R <sub>F</sub>	O/(O+N)
TaN <sub>x</sub>	0	0,04
	0,48	0,29
TaO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	0,6	0,40
	0,7	0,56
	0,8	0,90
TaO <sub>x</sub>	1	0,97

Avant d'étudier en détail les pics présents dans chaque famille, nous présentons, dans la figure 67, les pics des photoélectrons Ta4f enregistrés pour tous les échantillons. On peut noter que les maximums des pics de photoélectrons expérimentaux se déplacent vers les hautes énergies de liaison quand le rapport O/(O+N) augmente. L'environnement du Tantale dans ces films évolue donc d'un environnement très azoté vers un environnement de type oxyde.

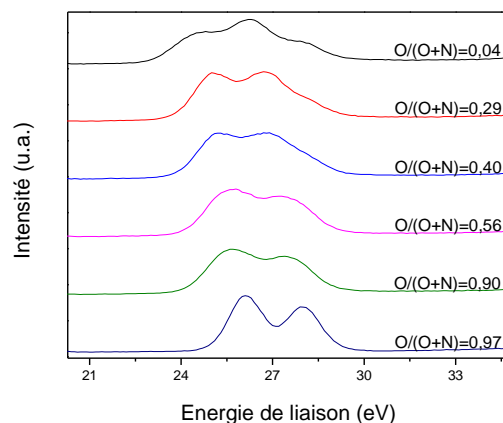


Figure 67. Spectre XPS présentant les pics Ta4f de tous les échantillons des trois familles étudiées.

#### a. Famille TaN<sub>x</sub>

La figure 68 montre l'énergie de liaison du pic N1s. Cette zone doit être déconvoluée en tenant compte à la fois du pic N1s et du pic Ta4p<sup>3/2</sup>. Trois composantes sont utilisées. La première correspond au niveau Ta4p<sup>3/2</sup> centré sur une énergie de 403,3 eV, les deux autres sont celles du

pic N1s, centrées sur 396,6 et 398,0 eV ce qui correspond à la liaison tantale-azote au sein de  $Ta_3N_5$  et TaN [95, 96]. En DRX, une phase TaN a été observée dans ces films. Sa présence est confirmée ici par l’XPS. Par contre, cette phase seule ne peut expliquer la composition élémentaire globale, déterminée par RBS, de  $Ta_3N_{5,6}$ , donc proche de  $Ta_3N_5$ . L’XPS nous montre que ce composé est également présent dans les films, et en plus grande quantité. La présence de ce composé, certainement sous forme amorphe, explique la composition globale des films de nitrures.

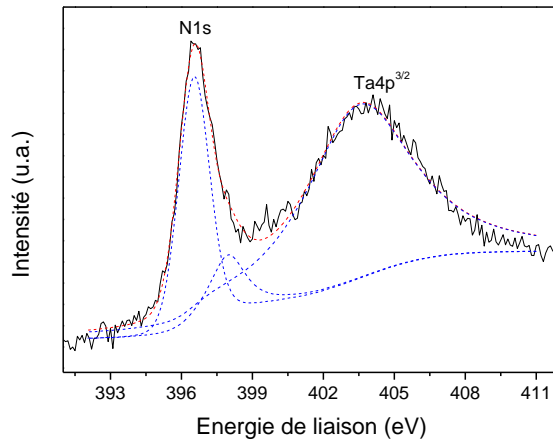


Figure 68. Spectre XPS des pics N1s et Ta4p et leurs déconvolutions.

L'énergie de liaison du Ta4f est représentée dans la figure 69-a. La décomposition de ce pic est plus complexe. En effet, pour cette décomposition, trois doublets de deux états d'énergie chacun ont dû être utilisés. Deux doublets d'énergie 23,9 et 24,6 eV (pour le  $4f^{7/2}$ ) représentent les liaisons attendues : Ta dans TaN et Ta dans  $Ta_3N_5$  respectivement. En plus, un doublet est associé à une énergie de liaison de 26,25 eV (pour le  $4f^{7/2}$ ), correspondant aux environnements du Ta de type  $Ta_2O_5$ . Cette contribution supplémentaire peut être attribuée à une oxydation de surface du film vu que la composition obtenue par RBS montre une très faible teneur en oxygène dans le volume de la couche (autour de 3% at.). Les parts respectives de ces différents environnements sont reportées dans la figure 69-b. L’XPS étant une analyse de l’extrême surface du film (typiquement quelques nanomètres), l’oxydation de surface ressort très fortement avec un environnement de type  $Ta_2O_5$  pour près de 40 % des atomes de Tantale. Du côté des environnements de type nitrure, on retrouve le  $Ta_3N_5$  majoritaire, en accord avec les observations du pic de l’azote.

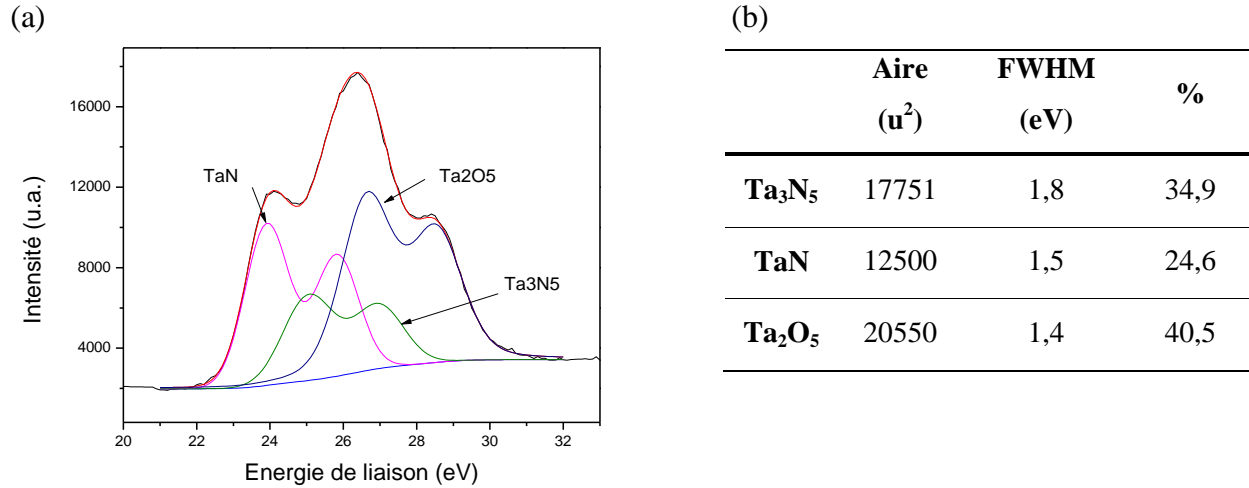


Figure 69. Déconvolution du spectre XPS Ta4f et (b) les part respectives des différents environnements déterminés.

La présence de cette pollution de surface est confirmée par la présence du pic non négligeable O1s, présenté sur la figure 70. Ce pic peut être déconvolué en deux contributions, la première se situe à une énergie de 530,51 eV, elle est associée à l'oxygène atmosphérique qui diffuse en profondeur pour former des liaisons Ta-O. Le deuxième, à une énergie de 532,02 eV, est associé à la contamination surfacique par l'oxygène atmosphérique et la vapeur d'eau [97]. Une oxydation de surface a donc formé de l'oxyde de tantale en surface des films de nitrure et explique la contribution de ce composé dans le pic de Ta 4f.

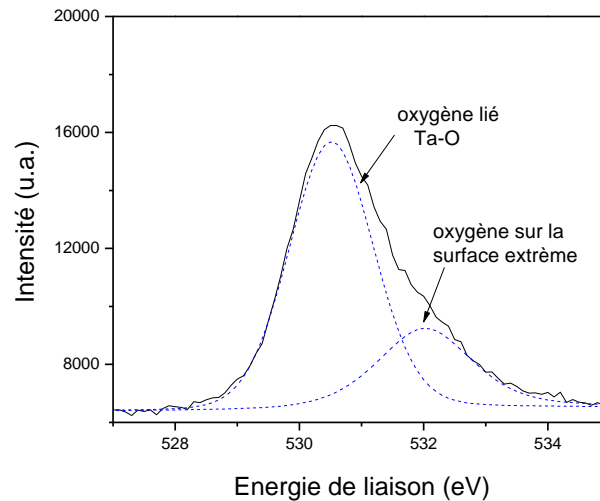


Figure 70. Spectre XPS d'une couche de  $TaN_x$  représentant le pic O1s et sa déconvolution.

La présence de cette oxydation de surface modifie aussi la composition élémentaire déduite des mesures XPS à l'aide de l'équation III-5. Les résultats obtenus par XPS et RBS sont reportés dans le tableau 12.

**Tableau 12. Comparaison de la composition atomique obtenue par XPS et RBS pour la couche de type  $TaN_x$ .**

	Ta (%at.)	O (%at.)	N (%at.)	
<b>XPS</b>	22	50	22	<b>TaO<sub>1,9</sub>N<sub>0,8</sub></b>
<b>RBS</b>	34	3	63	<b>TaO<sub>0,09</sub>N<sub>1,9</sub></b>

L'oxydation de surface du nitrure explique le fort pourcentage d'oxygène observé au détriment de l'azote. En effet, le fait que la profondeur d'analyse en XPS est très faible (de quelques nm) rend la contribution de la couche surfacique d'oxyde de tantale à la composition moyenne de notre dépôt très importante. Afin d'éliminer l'oxydation surfacique de l'échantillon, nous avons essayé d'éroder cette surface à l'aide d'un flux d'argon. L'échantillon a été transporté de la chambre d'érosion à la chambre d'analyse sous vide poussé. Après érosion, on peut noter la disparition du pic C1s. Les rapports des concentrations N/Ta et O/Ta calculés à partir des résultats XPS sont regroupés dans le tableau 13 pour deux durées d'érosion.

**Tableau 13. Rapports des compositions en azote et oxygène calculés à partir des spectres XPS avant et après chaque érosion.**

	Echantillon initial	5 minutes d'érosion	35 minutes d'érosion
<b>N/Ta</b>	0,8	0,5	0,3
<b>O/Ta</b>	1,9	1,6	1,2

L'expérience consistant à éroder le film pour s'affranchir de la contamination de surface de l'oxygène n'est pas concluante ; ce taux reste important et supérieur à celui de l'azote. De plus, l'érosion réduit également le taux d'azote. Cette dérive de la composition du film peut être expliquée par le fait que durant le bombardement il y a un départ préférentiel de l'azote par rapport au tantale (dont l'atome est beaucoup plus gros) et que ce tantale métallique s'oxyde après le bombardement.



Une deuxième voie explorée est de tenter de limiter la formation de cet oxyde surfacique avant l'introduction de l'échantillon dans le réacteur d'analyse XPS, en limitant son exposition à l'air. Pour cela, nous avons déchargé l'échantillon de l'enceinte de pulvérisation sous un flux d'argon. L'échantillon est ensuite transporté directement au banc de mesure XPS dans une boîte étanche. Puis, il est installé dans la chambre d'introduction en appliquant un flux d'azote. Deux mesures XPS ont ensuite été réalisées : la première sur l'échantillon tel qu'il venait d'être introduit, et une seconde après avoir érodée sa surface sous argon pendant cinq minutes. Le tableau 14 regroupe les rapports de composition O/Ta et N/Ta calculés à partir des spectres XPS de l'échantillon avant et après l'érosion.

**Tableau 14. Rapports des compositions en azote et oxygène calculés à partir des spectres XPS avant et après l'érosion de l'échantillon transporté en boîte étanche.**

	<b>Échantillon initial</b>	<b>Sans érosion (boîte étanche)</b>	<b>5 minutes d'érosion (boîte étanche)</b>
<b>N/Ta</b>	0,8	0,7	0,6
<b>O/Ta</b>	1,9	1,0	1,1

Par rapport au premier échantillon mesuré par XPS, cette procédure permet de limiter le taux d'oxygène. En effet, le rapport O/Ta est divisé par 2. Malgré nos précautions, un oxyde de surface s'est à nouveau formé en surface du nitrure. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- La boîte étanche n'a pas pu assurer l'isolation parfaite de l'échantillon lors du transfert.
- Les quelques secondes d'exposition à l'air, durant lesquelles l'échantillon a été transporté de la boîte étanche à la chambre d'introduction, ont été suffisantes pour oxyder la surface.

De plus, nous observons encore une fois, que l'érosion de l'échantillon ne permet pas d'éliminer cette oxydation. En effet, après érosion, les rapports O/Ta et N/Ta restent quasiment inchangés.

Finalement, ces mesures XPS ne permettent pas de déterminer de manière fiable une composition élémentaire qui serait caractéristique de nos films de nitrure à cause d'une oxydation forte et rapide de la surface analysée de l'échantillon. Néanmoins, après déconvolution du pic relatif à l'énergie de liaison du Ta4f, nous avons déterminé l'environnement des atomes du tantale qui est

celui du TaN, du Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (associé à l'oxydation de surface). Si l'on met de côté cette dernière contribution, le rapport des aires des deux pics correspondant à Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et TaN ( $A_{Ta_3N_5}/A_{TaN}$ ) est égal à 1,4. La contribution du Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> à la composition de cette couche est donc plus grande que celle du TaN. Ainsi, nous pouvons représenter les résultats de la RBS, la DRX et la XPS dans le tableau récapitulatif suivant :

RBS	DRX	XPS
<b>Composition</b> : TaO <sub>0,09</sub> N <sub>1,9</sub>	<b>Structure</b> : TaN cubique	$A_{Ta_3N_5} / A_{TaN} = 1,4$

### b. Famille TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

L'analyse XPS de couches de la famille TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de compositions intermédiaires est réalisée pour quatre couches déposées à R<sub>F</sub> = 0,2 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8 respectivement.

Tout d'abord, la composition élémentaire globale des films a été déterminée à partir des aires sous les pics des différents éléments Ta, O et N. Le tableau 15 compare les compositions élémentaires ainsi obtenues avec celles déduites des analyses RBS.

**Tableau 15. Comparaison entre la composition des films de la famille TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> entre les analyses XPS et RBS.**

R <sub>F</sub>	RBS		XPS	
	O/(O+N)	Composition	O/(O+N)	Composition
<b>0,2</b>	0,29	<b>TaO<sub>0,7</sub>N<sub>1,7</sub></b>	0,57	<b>TaO<sub>1,6</sub>N<sub>1,2</sub></b>
<b>0,4</b>	0,40	<b>TaO<sub>0,9</sub>N<sub>1,4</sub></b>	0,60	<b>TaO<sub>1,8</sub>N<sub>1,2</sub></b>
<b>0,6</b>	0,56	<b>TaO<sub>1,2</sub>N<sub>0,9</sub></b>	0,74	<b>TaO<sub>2,3</sub>N<sub>0,8</sub></b>
<b>0,8</b>	0,90	<b>TaO<sub>2,6</sub>N<sub>0,2</sub></b>	0,76	<b>TaO<sub>2,3</sub>N<sub>0,7</sub></b>

Comme pour les films de nitrure, on remarque un écart important entre les compositions élémentaires déterminées par XPS et RBS. À part pour O/(O+N) = 0,9, la teneur en oxygène des films est toujours plus importante par XPS. Cette surestimation peut être à nouveau attribuée à une oxydation de surface. Cependant, de manière générale, quand le rapport O/(O+N) déterminé

par RBS augmente, le pourcentage en oxygène, observé en XPS, augmente dans le film et celui de l'azote diminue.

Nous avons ensuite cherché à décomposer les pics des 3 éléments présents dans le film. Les spectres des deux pics superposés de N1s et Ta4p sont similaires pour les quatre couches. Il peut être décomposé en deux contributions : le Ta4p à une énergie de 403,5 eV, et le N1s à 397,0 eV (figure 71-a). Ce dernier correspond à l'énergie de liaison de l'azote dans le nitrure de tantale (plutôt proche de  $Ta_3N_5$ ). De même, les spectres du pic O1s sont semblables pour toutes les couches. La déconvolution de ce pic permet à nouveau de distinguer deux contributions (figure 71-b) : autour de 530 eV, qui correspond à l'oxygène lié au tantale, et autour de 532 eV qui correspond à la contamination surfacique.

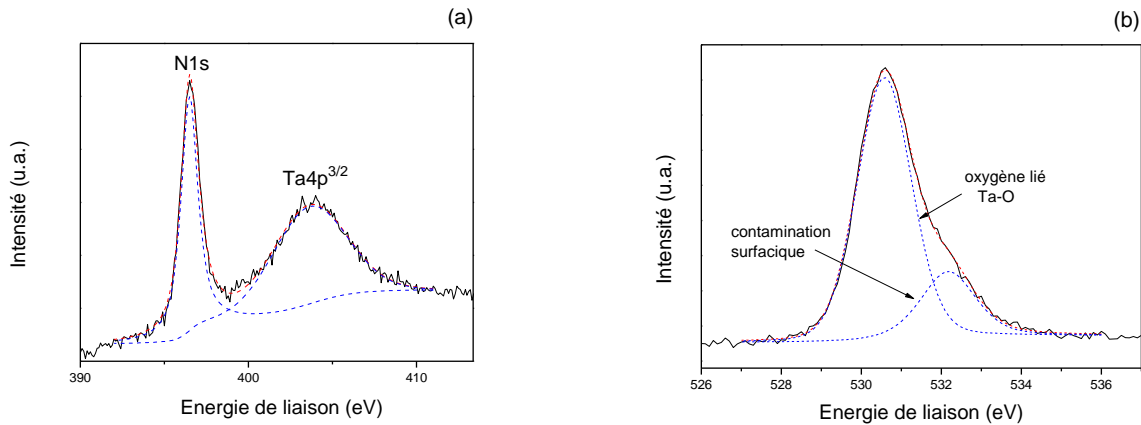


Figure 71. Spectre XPS du niveau (a) N1s et (b) Ta4p d'une couche mince de  $TaO_xN_y$ .

Dans le cas des oxynitrures, les informations les plus intéressantes sont en fait tirées des spectres de Ta4f. Dans ces quatre couches, comme le montre la figure 72, le pic Ta4f est décomposé en quatre contributions qui correspondent à l'énergie de liaison du tantale dans le TaN,  $Ta_3N_5$ , TaON et  $Ta_2O_5$ .

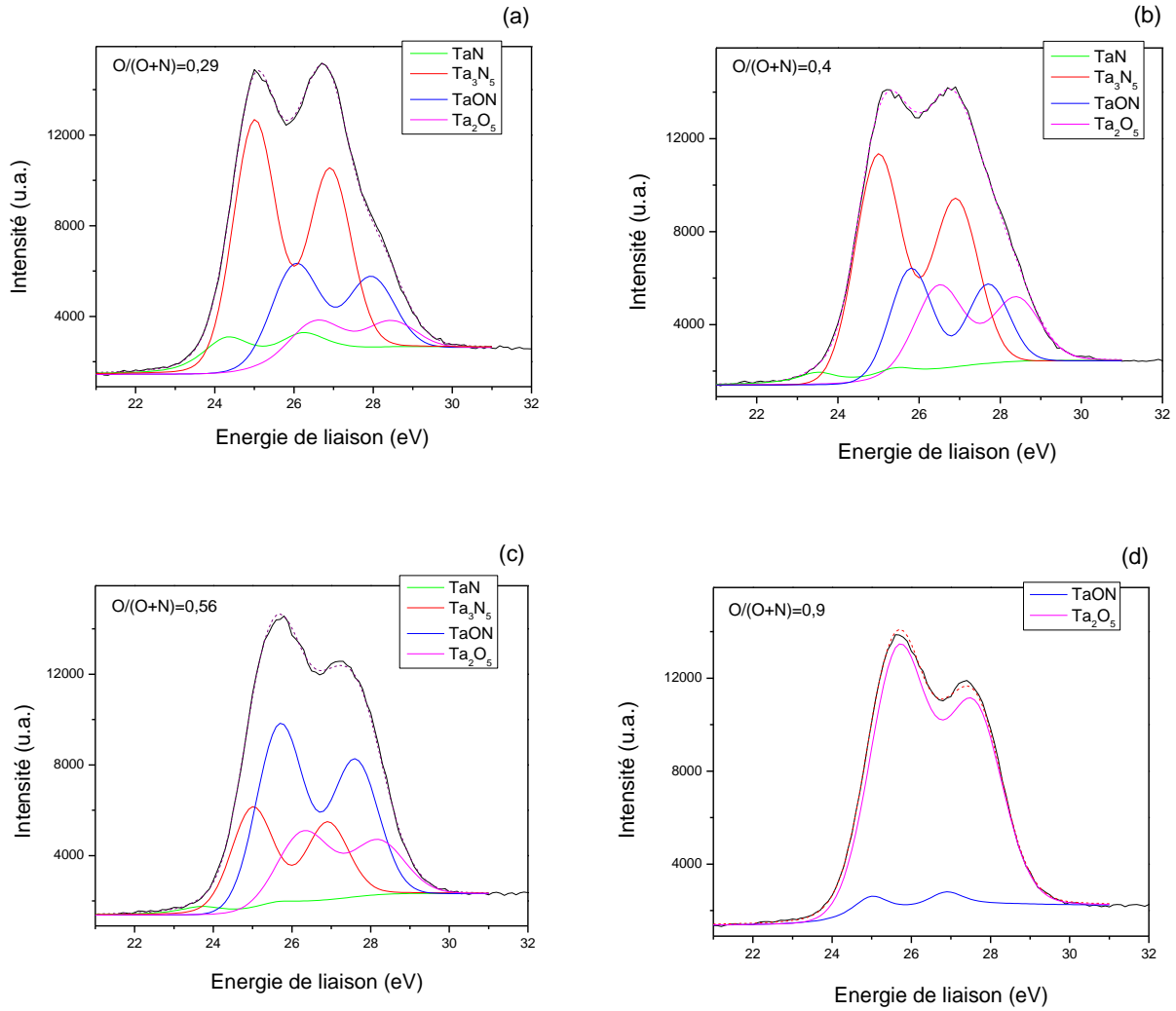


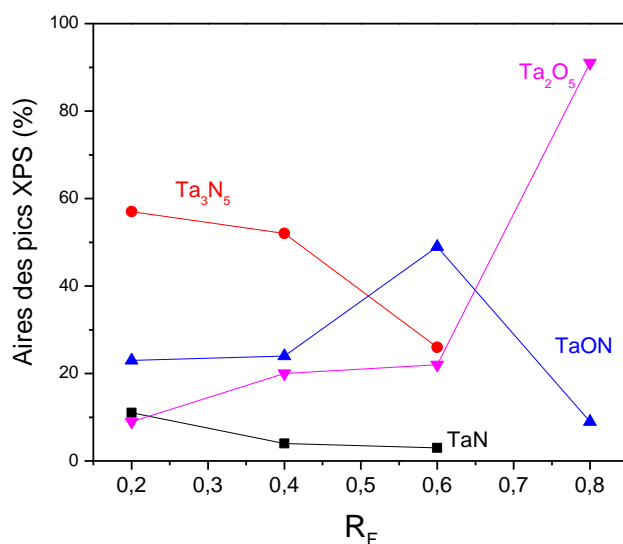
Figure 72. Spectre XPS du niveau Ta4f de couches minces de  $TaO_xN_y$  de compositions variables.

À partir des aires de ces différents pics, nous pouvons calculer le pourcentage attribué à chaque type d'environnement pour les atomes de Tantale. De plus, à partir de la part respective de ces différents environnements, nous pouvons déterminer la composition des films et leur rapport  $O/(O+N)$ . Les résultats sont représentés dans le tableau 16 et comparés à nouveau aux résultats obtenus par RBS.

Tableau 16. Décomposition du pic Ta4f en 4 composantes, liées aux 4 composés TaN,  $Ta_3N_5$ , TaON et  $Ta_2O_5$  et composition globale et rapport O/(O+N) estimés.

$R_F$	RBS		XPS					
	Composition	O/(O+N)	TaN	$Ta_3N_5$	TaON	$Ta_2O_5$	Composition	O/(O+N)
0,2	$TaO_{0,7}N_{1,7}$	0,29	11%	57 %	23 %	9 %	$TaO_{0,5}N_{1,3}$	0,26
0,4	$TaO_{0,9}N_{1,4}$	0,40	4 %	52 %	24 %	20 %	$TaO_{0,7}N_{1,1}$	0,29
0,6	$TaO_{1,2}N_{0,9}$	0,56	3 %	26 %	49 %	22 %	$TaO_{1,0}N_{1,0}$	0,52
0,8	$TaO_{2,6}N_{0,2}$	0,90	/	/	9 %	91 %	$TaO_{2,4}N_{0,09}$	0,96

Comme nous l'avons observé pour le nitrure, les compositions issues de la décomposition du pic de Ta4f représentent plus fidèlement la composition globale des films, déterminée par RBS. Ainsi, la couche déposée à  $R_F = 0,2$  est composée majoritairement de nitrures (57% de  $Ta_3N_5$  et 11% du TaN) ainsi que de 23% de TaON et 9% de  $Ta_2O_5$ . Cette déconvolution conduit à une composition de type  $TaO_{0,5}N_{1,3}$  et un rapport O/(O+N) = 0,26, proches de ce qui a été obtenu par RBS : composition  $TaO_{0,7}N_{1,7}$  et O/(O+N) = 0,29. Le bon accord entre la composition déterminée ainsi par XPS et celle obtenue par RBS permet de confirmer la déconvolution du pic Ta4f.

Figure 73. Variation des aires des différentes contributions en fonction de  $R_F$  pour la famille  $TaO_xN_y$ .

De manière générale, nous pouvons illustrer la variation de la contribution des différents composés par la variation des aires des pics XPS en fonction de  $R_F$  (figure 73). Les aires des deux pics correspondant aux nitrures de tantale ( $TaN$  et  $Ta_3N_5$ ) diminuent avec l'augmentation de  $R_F$  tandis que celle de l'oxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ) augmente. La contribution de  $TaON$ , quant à elle, passe par un maximum pour  $R_F = 0,6$ . Pour ce rapport de flux de gaz, le film déposé présente un rapport  $O/(O+N)$  autour de 0,5, c'est-à-dire une composition proche de celle de  $TaON$ . Avec l'incorporation d'oxygène, la diminution importante de la part du  $TaN$  dans les films est en accord avec la disparition, en DRX, du pic correspondant à la phase  $TaN$  cubique.

### c. Famille $TaO_x$

La figure 74 montre le spectre XPS du niveau  $Ta4f$  d'une couche mince de type  $TaO_x$  déposée à  $R_F = 1$ . Ce doublet se décompose en une seule contribution : les deux états  $4f^{7/2}$  et  $4f^{5/2}$  à 26,2 et 28,1 eV, respectivement. Ces énergies correspondent au doublet  $Ta4f$  dans le  $Ta_2O_5$ .

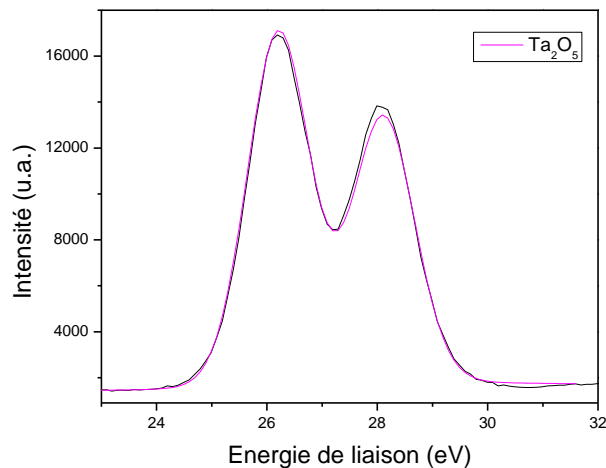


Figure 74. Spectre XPS du niveau  $Ta4f$  d'une couche mince de  $TaO_x$  déposée à  $R_F = 1$ .

Le pic  $O1s$  (figure 75-a) est décomposé en deux pics. Le premier correspond à la contamination surfacique par l'oxygène atmosphérique, et le deuxième lié aux liaisons  $Ta_2O_5$ , qui représente l'oxygène relié aux atomes de tantale durant la croissance de la couche. La figure 75-b montre un pic de faible intensité associé à l'énergie de liaison  $N 1s$  et proche d'un pic de tantale. Pour pouvoir déterminer l'aire sous le pic de l'azote, il est nécessaire de décomposer cette zone à partir

de deux pics centrés sur une énergie de 405 eV et à 396,6 eV, correspondant respectivement à  $Ta4p^{3/2}$  et  $N1s$ .

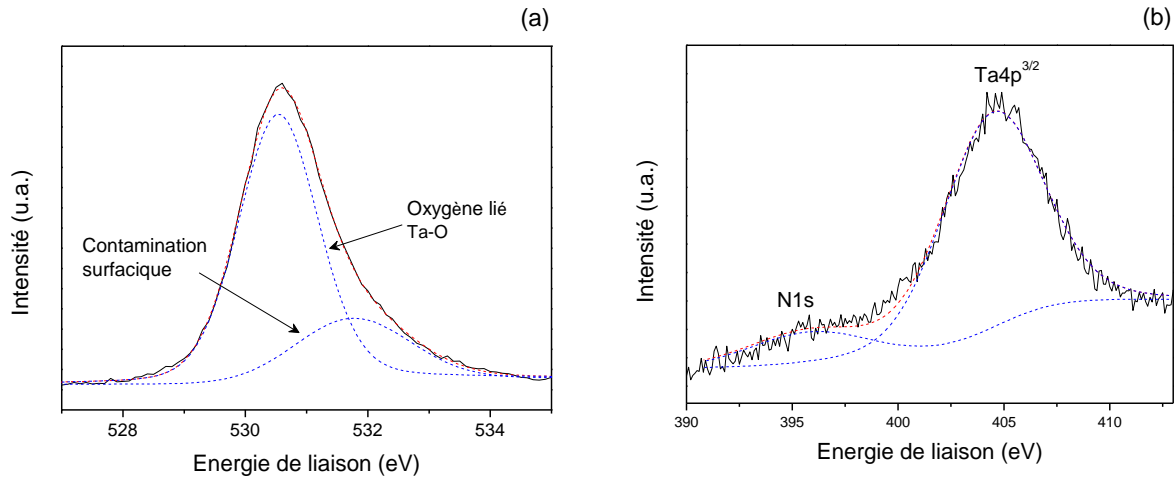


Figure 75. (a) Spectre XPS du niveau O1s et (b) celui du niveau N1s et  $Ta4p^{3/2}$  d'une couche mince de  $TaO_x$  ( $R_F=1$ ).

Les résultats XPS en termes de composition élémentaire sont reportés dans le tableau ci-dessous et comparés à l'analyse RBS.

Tableau 17. Comparaison entre la composition du film  $TaO_x$  ( $R_F = 1$ ) entre les calculs XPS et l'analyse RBS.

	Ta (%at.)	O (%at.)	N (%at.)	
XPS	22	67	11	$TaO_{3,0}N_{0,5}$
RBS	26	71	3	$TaO_{2,8}N_{0,1}$

Les compositions élémentaires déduites de ces deux techniques d'analyses sont en assez bon accord. L'écart observé sur la teneur en oxygène peut s'expliquer par la présence d'une contamination surfacique sur les échantillons, contamination modélisée par une seconde composante sur le pic O1s (figure 75-a). L'écart plus important observé sur le pourcentage atomique de l'azote est dû à la présence d'un second pic de photoélectrons X ( $Ta4p$ ) à proximité du pic utilisé pour l'azote (pic N1s). Pour de faibles teneurs en azote, la présence de ces pics oblige à une décomposition qui peut être à l'origine d'erreurs plus importantes sur la teneur en azote des films.

Les analyses XPS, et notamment la décomposition du pic Ta4f, confirment donc bien que les films d'oxydes déposés sont formés par du  $Ta_2O_5$  et que ce dernier est à l'état amorphe comme montré par DRX.

### *Conclusion sur la composition et la structure des oxynitrides déposés*

La figure 76 schématise toutes les structures «cristallisées ou amorphes» possibles obtenues à l'aide des analyses DRX et XPS, en fonction de  $R_F$ .

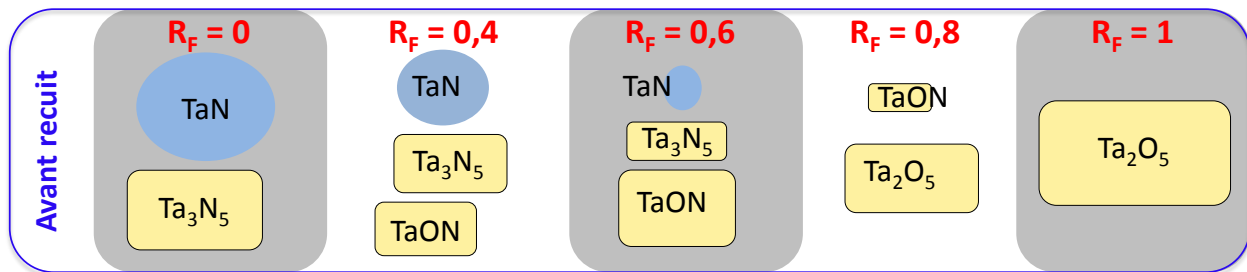


Figure 76. Représentation schématique de l'évolution de la structure en fonction de  $R_F$  (rond bleu : partie cristallisée et rectangle jaune : partie amorphe).

Les nitrures obtenus à faibles valeurs de  $R_F$  contiennent à la fois du TaN cristallisé en maille cubique Fm-3m, avec un domaine de cohérence d'environ 5 nm, et du  $Ta_3N_5$  amorphe. Les analyses XPS permettent d'estimer un rapport entre les composés  $Ta_3N_5$  et TaN de l'ordre de 1,4, ce qui explique que la composition élémentaire globale déterminée par RBS reste proche de celle d'un  $Ta_3N_5$ . Quand  $R_F$  augmente, les films contiennent de moins en moins de TaN cristallisé (diminution du seul pic de diffraction en DRX à  $34^\circ$  ( $2\theta$ )) et de la composante TaN du pic Ta4f en XPS). De même, le composé  $Ta_3N_5$  disparaît progressivement au profit du TaON et du  $Ta_2O_5$ , tous les deux amorphes. Finalement, pour  $R_F$  élevé, des oxydes de types  $Ta_2O_5$  totalement amorphes sont déposés.

#### **III.4 Effet du traitement thermique sur les couches minces $TaO_xN_y$**

En pratique, après élaboration d'une couche mince, un traitement thermique est préconisé afin de favoriser la coalescence des grains et les réarranger pour avoir un état d'équilibre stable. Ce



phénomène entraîne des modifications au niveau de la structure et des propriétés de la couche mince. Outre les modifications qu'il apporte sur la microstructure (cristallisation, densification, amélioration des défauts...), le traitement thermique peut favoriser la diffusion des dopants dans le matériau à l'interface, modifier les contraintes... Plusieurs paramètres influent sur les propriétés des couches après le traitement thermique : le gaz utilisé durant le traitement, le type de four, la durée du traitement... Nous allons aborder, dans la partie suivante, l'influence du traitement thermique sur la composition et la microstructure de couches minces d'oxynitride de tantale.

### III.4.1 Appareillage et conditions expérimentales

Nous avons réalisé les traitements thermiques dans un four RTA (pour Rapid Thermal Annealing). C'est un four de nouvelle génération permettant un chauffage très rapide grâce à des lampes halogènes tubulaires infrarouges.

Le four que nous avons utilisé est un Jetfirst de Jipelec. Il permet d'atteindre une température maximale de 1400°C avec une rampe de montée de température pouvant aller de 1°C à 400°C/s. Un ordinateur avec un logiciel dédié permet le contrôle de ce four. Les échantillons sont placés sur un plateau de carbone vitreux de diamètre 300 mm. Une pompe primaire ainsi que des jauges d'entrées de gaz permettent le travail sous atmosphère contrôlée.

La figure 77 montre une image du four RTA ainsi que le programme utilisé.

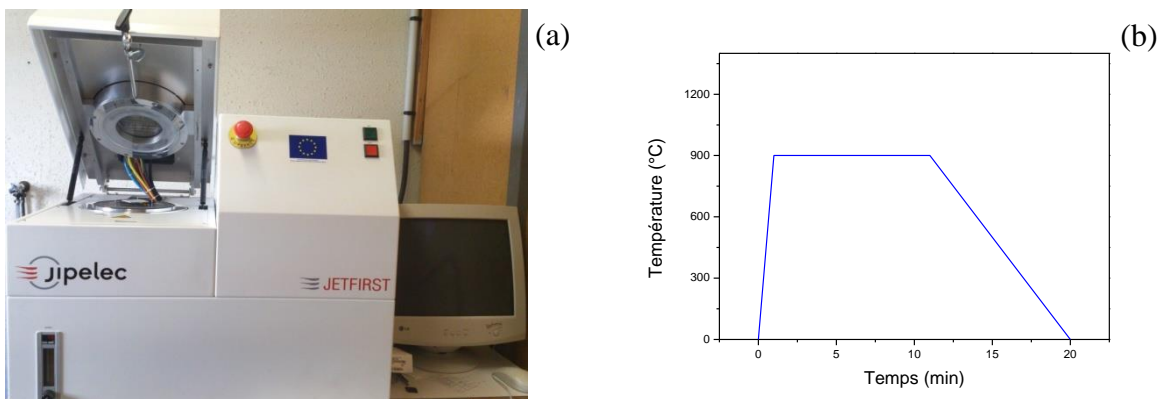


Figure 77. (a) Le four RTA Jetfirst de Jipelec, (b) le schéma du programme utilisé.

Après une série de pompage et balayage avec un flux constant d'azote, le four est chauffé à 900°C avec une rampe de 50°C/s. Le traitement thermique se fait alors à 900°C pour un palier de dix minutes, toujours sous azote.

La température du traitement thermique (900°C) a été choisie après une analyse DRX des échantillons de différentes compositions dans une chambre HTK (High Temperature Chamber) couplée au diffractomètre.

Nous montrons, sur la figure 78, un exemple d'une analyse HTK d'une couche mince d'oxyde de tantale.

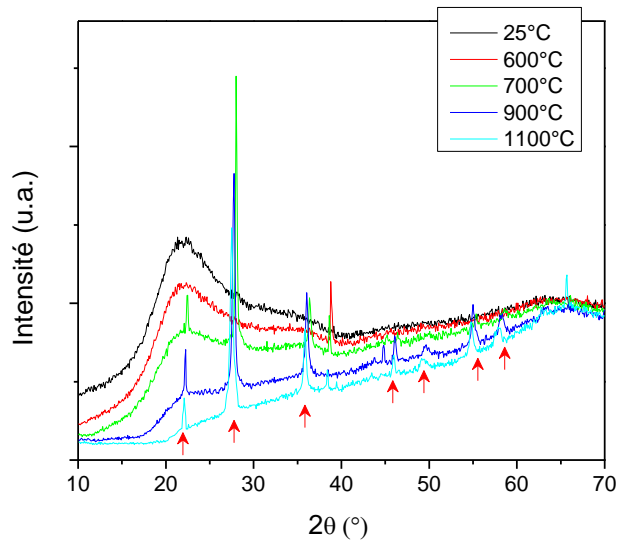


Figure 78. Analyses DRX d'un  $TaO_x$  dans une chambre HTK en chauffant l'échantillon jusqu'à 1200°C

À partir de 700°C, les pics de diffraction commencent à apparaître, une réorganisation de la structure du matériau a lieu. À 900°C tous les pics de diffraction sont apparus. Les nitrures et les oxynitrures de tantale présentent les mêmes caractéristiques d'évolutions. Au-dessus de cette température, aucune apparition ou disparition de pics n'a lieu. C'est pourquoi, 900°C a été choisi comme température d'étude. Nous étudions, dans la partie suivante, l'influence du traitement thermique à 900°C dans un four RTA, sur la microstructure des couches.

### III.4.2 Influence du traitement thermique sur la composition des couches minces $TaO_xN_y$

Nous avons réalisé un premier recuit thermique dans le four RTA sous atmosphère ambiante. Les résultats RBS de la composition des couches minces de  $TaO_xN_y$  avant et après traitement sont représentés sur la figure 79. L'oxygène présent dans l'air ambiant, ayant une forte affinité pour le tantale, une substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène dans les couches a lieu durant le recuit. Les films se transforment en oxydes de tantale avec une teneur en oxygène de plus de 70% atomique et moins de 3% d'azote. Les mêmes résultats ont été observés par Grosser *et al.* [98] pour des couches minces de TaN après recuit sous atmosphère ambiante.

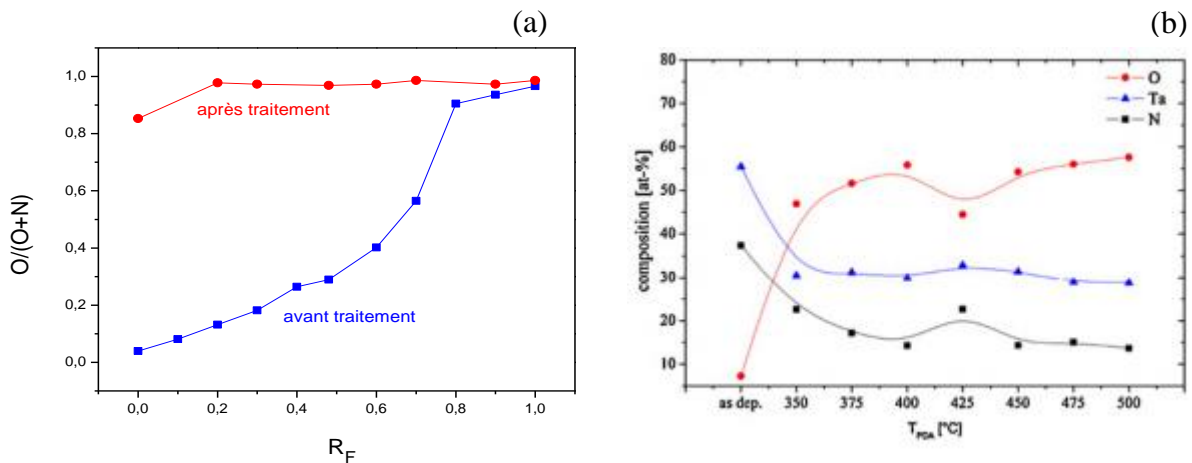


Figure 79. (a) Rapport de composition des couches minces de  $TaO_xN_y$  en oxygène et azote en fonction de  $R_F$  pour les couches avant et après traitement thermique à  $900^\circ C$  sous air et (b) L'incorporation de l'oxygène dans les couches de nitrure de tantale en fonction de la température de recuit sous air ambiant obtenu par Grosser *et al.* [98].

Pour éviter ce problème et garder la variété de composition que nous avons avant le traitement thermique, nous avons fait une série de pompage puis balayage de l'azote dans la chambre du four pendant quatre heures, avant de lancer le programme du recuit. Le but de cette manipulation était d'éliminer l'oxygène résiduel dans le four avant le traitement. Cette méthode paraît très efficace, comme le montre la figure 80, une légère incorporation de l'oxygène dans les couches est cependant observée pour les nitrures et les oxynitrures, tandis que les variations stœchiométriques des oxydes est quasi constante par rapport au non recuit.

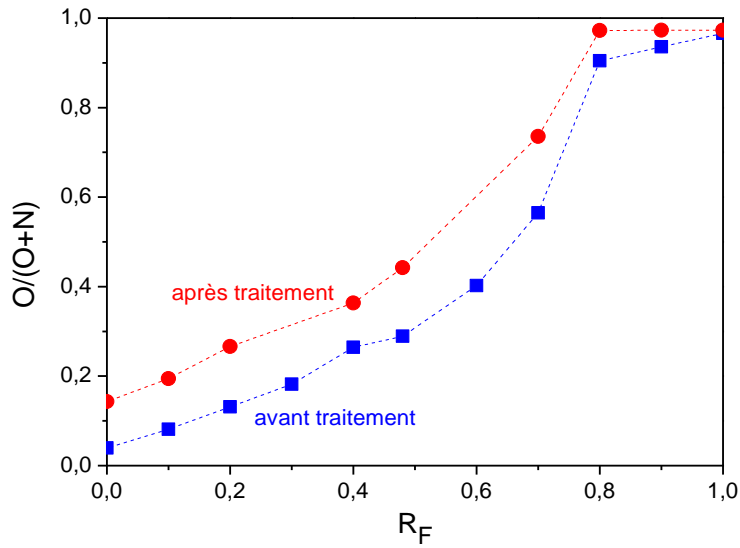


Figure 80. Rapport de composition des couches minces de  $TaO_xN_y$  en oxygène et azote en fonction de  $R_F$  pour les couches avant et après traitement thermique à  $900^\circ C$  sous azote.

Nous étudions, dans la suite, les modifications qu'apporte ce traitement thermique sur la microstructure de nos matériaux

### III.4.3 Influence du traitement thermique sur la structure des $TaO_xN_y$

Le changement de la microstructure des couches après le traitement thermique en four RTA à  $900^\circ C$  sous azote, est étudié par DRX. Le substrat utilisé est le silicium car, à haute température, les couches présentent une faible adhésion sur le quartz due aux fortes contraintes thermiques. La figure 81 présente le diffractogramme du substrat de silicium qui a subi le même traitement thermique que les films minces afin de bien distinguer les pics provenant du substrat et ceux des revêtements. Nous étudions, dans la suite, la structure de chacune des trois familles  $TaO_xN_y$ .

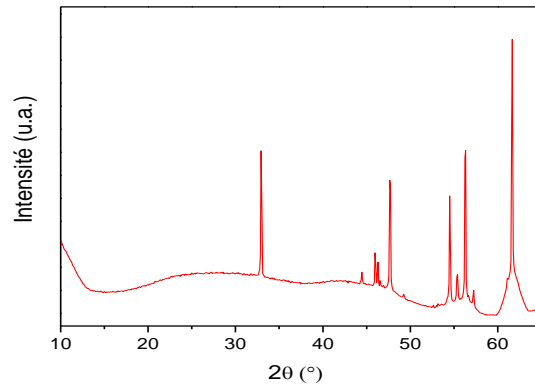
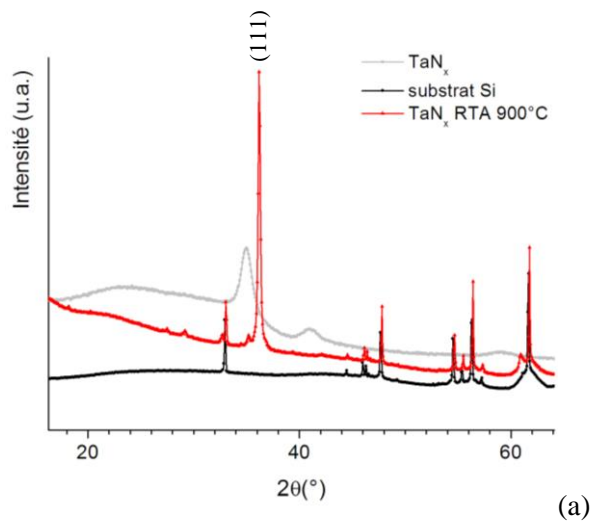


Figure 81. Diagramme X d'un substrat vierge du silicium ayant subi le même traitement thermique que les couches qui seront étudiées.

### a. Famille $\text{TaN}_x$

#### *Analyse par DRX*

En comparant le diffractogramme de cet échantillon avec celui obtenu sans traitement thermique (figure 82-a), on peut remarquer une modification importante sous l'effet de celui-ci, avec un signal pour la phase  $\text{TaN}_x$  RTA  $900^\circ\text{C}$  ne présentant qu'un seul pic vers  $36.2^\circ$  totalement différent de celui de la phase  $\text{TaN}_x$  avant recuit. Dans ce cas, le paramètre de maille  $a$  et la taille des domaines de cohérence ont été estimés uniquement à partir de la position de cette raie unique d'indice (111). Les valeurs ainsi obtenues sont :  $a \sim 4.29 \text{ \AA}$  et  $\langle L \rangle_v = 1061 \text{ \AA}$ , respectivement.



(a)

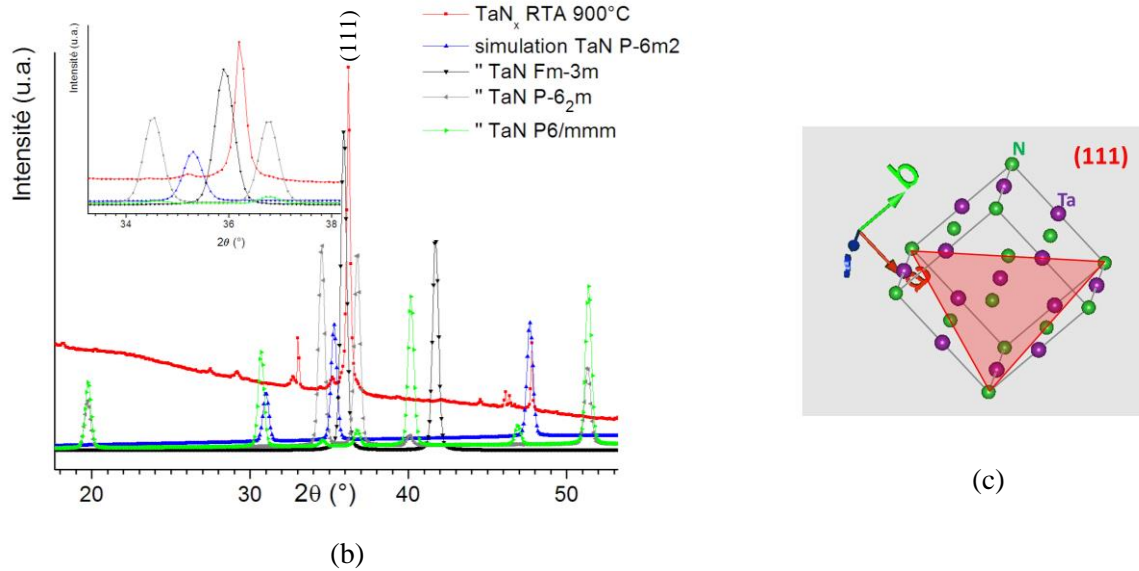


Figure 82. Diagramme DRX de la phase TaN<sub>x</sub> RTA 900°C comparé (a) : au diagramme X de la phase TaN<sub>x</sub> avant recuit et à celui du substrat Si ; (b) : aux diagrammes simulés des phases TaN rapportés dans la littérature. (c) visualisation des plans (111) de la structure TaN cubique à faces centrées (Fm-3m).

Malgré ces différences, nous pensons qu'il s'agit toujours d'une phase de type TaN cubique faces centrées (figure 82-b) avec une importante diminution du paramètre de maille  $a$  ( $a \sim 4.29 \text{ \AA}$  pour TaN<sub>x</sub> RTA 900°C au lieu de  $a = 4.4301(3) \text{ \AA}$  précédemment pour TaN<sub>x</sub> avant recuit) et une croissance cristalline qui a lieu principalement selon les plans (111) avec par conséquent une extinction de l'intensité des autres plans (figure 82-b). Il nous semble difficile d'attribuer le signal à une phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> étant donné les nombreux pics attendus dans ce cas (figure 83) et l'effet d'orientation que cela suppose dans le cas de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Cmc<sub>2</sub>m par exemple puisque plusieurs plans cristallographiques (113), (131) et (041) sont à l'origine du pic vers 36.2° (2θ).

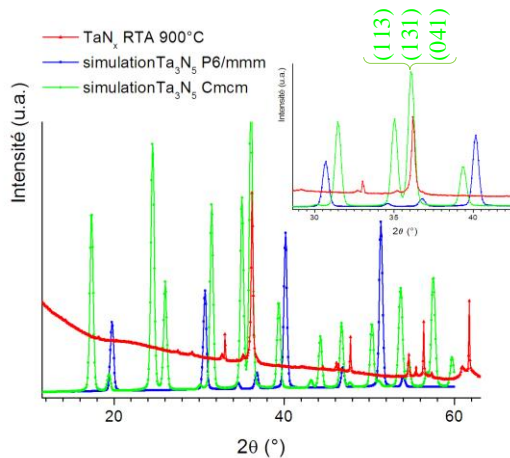
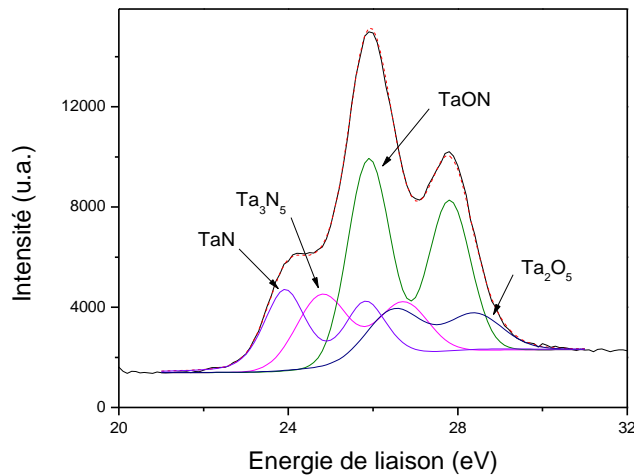


Figure 83. Diagramme X de la phase TaN<sub>x</sub> RTA 900°C comparée aux diagrammes simulés des phases Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> rapportés dans la littérature.

Comme attendu, on observe une nette augmentation de la cristallinité sous l'effet du recuit, la taille des domaines cristallisés  $\langle L \rangle_v$  passe de 50 Å avant recuit à 1050 Å après traitement thermique à 900°C.

### *Lien avec l'XPS*

De nouveau, pour mieux comprendre et interpréter les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X, nous avons réalisé des mesure XPS de l'échantillon  $TaN_x$  RTA 900°C. Les résultats obtenus pour le pic Ta4f sont représentés sur la figure 84.



**Figure 84.** Spectre XPS du niveau Ta4f d'une couche mince de  $TaN_x$  traitée thermiquement en four RTA à 900°C.

Le spectre XPS est déconvolué en quatre pics qui correspondent à l'énergie de liaison du tantale dans le TaN,  $Ta_3N_5$ , TaON et  $Ta_2O_5$ , présenté sur la figure 84. Le tableau 18 montre la part de chacun de ces environnements dans le pic Ta 4f. Après avoir recalé les spectres par rapport au pic 1s du carbone, l'environnement majoritaire dans ce film semble être le TaON. La présence importante de cet environnement peut s'interpréter à la fois comme la formation d'un nouveau composé par incorporation d'oxygène lors du traitement thermique, mais aussi comme le signe d'une oxydation de surface du film. Ce second phénomène avait déjà été observé sur les films de nitrures après dépôt et empêche malheureusement de conclure sur l'effet de l'incorporation d'oxygène au cours du traitement thermique. Par contre, on peut déterminer le rapport des

environnements  $Ta_3N_5$  sur TaN. Ce rapport était de 1,4 après dépôt et passe ici à 0,97. Cela signifie que la proportion de TaN, auparavant faible, a augmenté. Cette observation est en accord avec l'augmentation nette du domaine de cohérence de la phase TaN, observée par DRX. Le composé  $Ta_3N_5$ , non détecté par diffraction doit être resté amorphe. Dans leur étude sur la nitruration des couches minces de tantale par un traitement thermique sous deux atmosphères différentes (azote et ammoniac), Angelkort et al. [99] ont observé l'apparition de la phase  $Ta_3N_5$  orthorhombique dans le cas du recuit fait sous  $NH_3$  (dès  $600^\circ C$ ). Tandis que le recuit sous azote favorise l'apparition de la phase TaN cubique. Ils ont accordé ce phénomène à la haute réactivité du  $NH_3$ . Cela peut expliquer l'apparition de la phase TaN cubique dans notre cas où les films sont traités thermiquement dans une atmosphère d'azote.

**Tableau 18. Composition globale et rapport O/(O+N) estimés à partir des mesures XPS**

	RBS		XPS					
	Composition	O/(O+N)	TaN	$Ta_3N_5$	TaON	$Ta_2O_5$	Composition	O/(O+N)
$TaN_x$	$TaO_{0,4}N_{2,1}$	0,14	21%	19 %	45 %	15 %	$TaO_{0,8}N_{1,1}$	0,42

### b. Famille $TaO_xN_y$

#### *Analyse par Diffraction des rayons X*

L'analyse de la structure des couches minces d'oxynitride de tantale a été réalisée pour trois échantillons déposés à  $R_F = 0,4$  ; 0,6 et 0,8 respectivement.

Pour la couche déposée à  $R_F = 0,4$ , la comparaison du diagramme expérimental avec les diagrammes simulés nous a permis d'identifier un mélange de deux phases pour cette couche : TaN avec une maille cubique (Fm-3m) [83] et TaON avec une maille monoclinique ( $P2_1/c$ ) [100] qui ensemble peuvent reproduire le diagramme observé (figure 85-a).



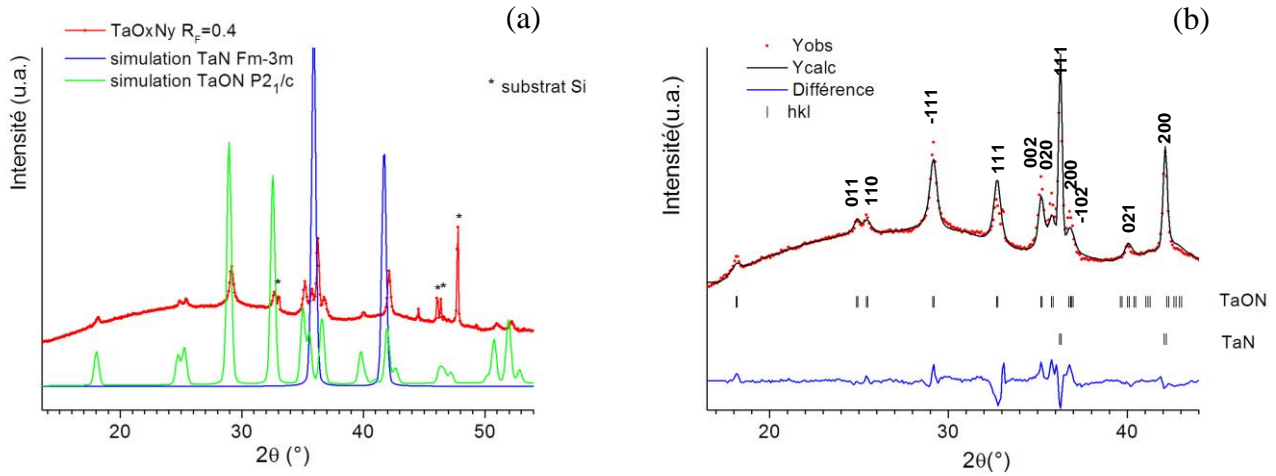


Figure 85. (a) comparaison du diagramme observé pour  $TaO_xN_y$   $R_F = 0,4$  avec les diagrammes simulés des phases TaN (Fm-3m) et TaON (P2<sub>1</sub>/c) (b) résultats de l'affinement du diagramme X par la méthode de Rietveld en considérant un mélange des phases TaN (Fm-3m) et TaON (P2<sub>1</sub>/c) (Yobs : données expérimentales ; Ycalc : diagramme calculé ; Différence : Yobs-Ycalc ; hkl : indices de Miller des plans atomiques qui diffractent).

Un affinement structural a été réalisé par la méthode de Rietveld et à partir duquel une analyse quantitative du mélange a également été proposée (fractions massiques). Les résultats de cet affinement sont présentés figure 85 et tableau 19.

Tableau 19. Résultats de l'affinement du diagramme X de  $TaO_xN_y$   $R_F = 0,4$  par la méthode de Rietveld en considérant un mélange des phases TaN (Fm-3m) et TaON (P2<sub>1</sub>/c): paramètres de maille, taille des domaines de cohérence et analyse quantitative du mélange.

	<i>TaN (Fm-3m)</i>	<i>TaON (P2<sub>1</sub>/c)</i>
<b>Paramètres de maille</b>		
<i>a</i>	4,2906(1)	4,957(2)
<i>b</i>		5,016(1)
<i>c</i>		5,173(1)
$\beta$		99,68(2)
<b>Taille moyenne apparente <math>\langle L \rangle_V</math> pondérée en volume (Å) (degré d'anisotropie) / diamètre D correspondant dans l'hypothèse d'une sphère</b>		
	>1 $\mu$ m	209(65)/139 Å
<b>Facteurs de désaccord : <math>R_I / R_F</math> (%)</b>		
	6,5/3,5	11,5/8,9
<b>Analyse quantitative (% massique)</b>		
	25(1)	75(2)

Le diffractogramme de la couche TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposée à R<sub>F</sub> = 0,6 indique la formation de la phase TaON monoclinique P2<sub>1</sub>/c seule (figure 86-a).

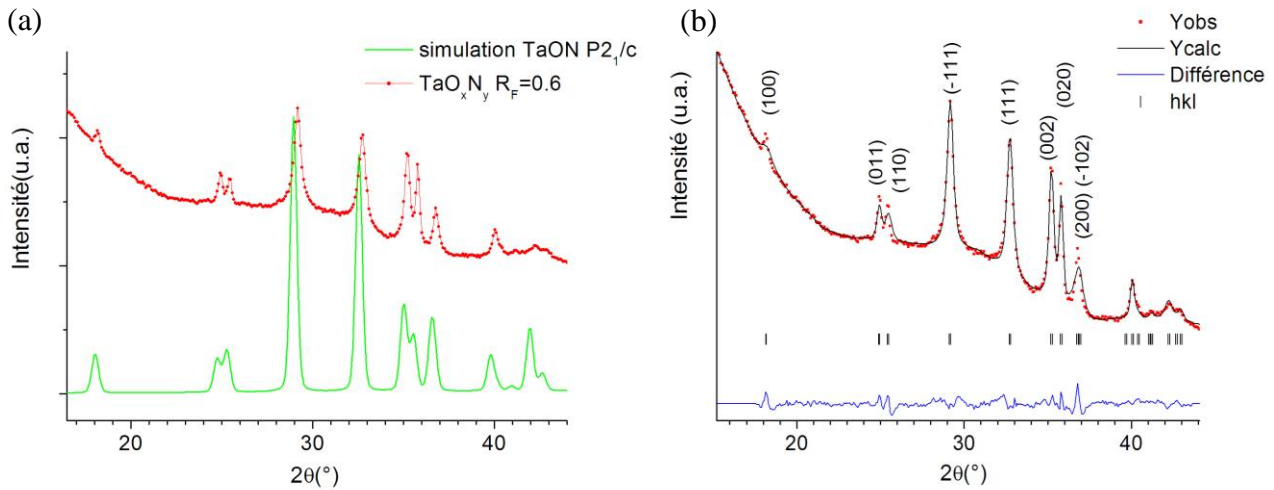


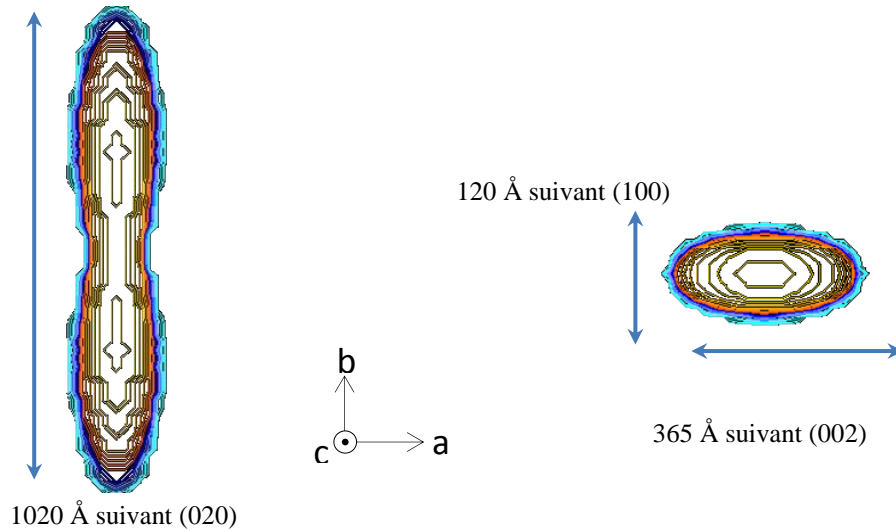
Figure 86. (a) comparaison du diagramme observé pour TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> R<sub>F</sub> = 0,6 avec le diagramme simulé de la phase TaON (P2<sub>1</sub>/c) (b) résultats de l’affinement du diagramme X par la méthode de Rietveld en considérant la phase TaON (P2<sub>1</sub>/c) (Yobs : données expérimentales ; Ycalc : diagramme calculé ; Différence : Yobs-Ycalc ; hkl : indices de Miller des plans atomiques qui diffractent).

Les résultats de l’affinement du diagramme X par la méthode de Rietveld (tableau 20), mené dans les mêmes conditions que précédemment, confirme la présence de la phase TaON (P2<sub>1</sub>/c).

Tableau 20. Résultats de l’affinement du diagramme X de la couche TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> R<sub>F</sub> = 0,6 par la méthode de Rietveld en considérant la phase TaON (P2<sub>1</sub>/c): paramètres de maille, taille des domaines de cohérence

<i>TaON (P2<sub>1</sub>/c)</i>	
<i>Paramètres de maille</i>	
<b>a</b>	4,972(1)
<b>b</b>	5,0287(3)
<b>c</b>	5,1829(4)
<b>β</b>	99,73(1)
<b>Taille moyenne apparente &lt;L&gt;<sub>v</sub> pondérée en volume (Å) (degré d’anisotropie) / diamètre D correspondant dans l’hypothèse d’une sphère</b>	347 (232)/231 Å
<b>Facteurs de désaccord : R<sub>I</sub>/ R<sub>F</sub> (%)</b>	3,8/2,9

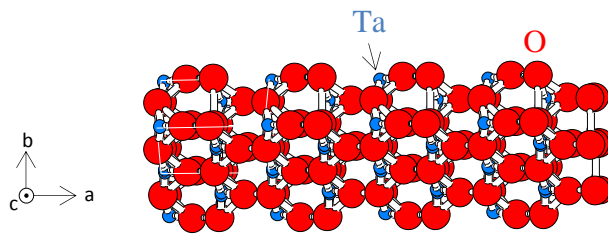
Les domaines de cohérence possèdent une forme anisotrope comme l’indique la figure 87 ; ces reconstructions sont obtenues à partir des valeurs affinées des coefficients de l’harmonique sphérique. On en déduit une croissance favorisée selon la direction **b** de la maille.



**Figure 87.** Anisotropie des domaines de cohérence de la phase  $\text{TaO}_x\text{N}_y$ ,  $R_F = 0,6$  reconstruits à partir des valeurs affinées des coefficients de l'harmonique sphérique.

Comme attendu, la substitution progressive de l'azote par l'oxygène favorise la formation de la phase TaON au profit de la phase TaN avec une augmentation notable de la taille des domaines de cohérence ( $209(65) \text{ \AA}$  pour  $R_F = 0,4$  à  $347(232) \text{ \AA}$  pour  $R_F = 0,6$ ) notamment selon la direction cristallographique  $b$ . Les valeurs des paramètres de maille ainsi affinés sont très proches de ceux rapportés dans la littérature :  $a = 4,99 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,8^\circ$ .

Finalement, pour la couche déposée à  $R_F = 0,8$ , on observe la formation d'une phase  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (figure 89-a) ; la phase TaON ne semble pas être présente. Les dimensions des domaines de cohérences déduites des valeurs affinées de coefficients de l'harmonique sphérique indiquent une croissance très anisotrope des domaines de cohérence qui s'effectue préférentiellement suivant les directions  $a$  et  $c$  de la maille orthorhombique. Les valeurs des paramètres de maille sont légèrement inférieures aux valeurs rapportées dans la littérature :  $a = 6,2 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,89 \text{ \AA}$  ; ceci peut s'expliquer par une substitution partielle des atomes d'oxygène par des atomes d'azote dans la maille orthorhombique.



**Figure 88.** Structure orthorhombique du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [101].

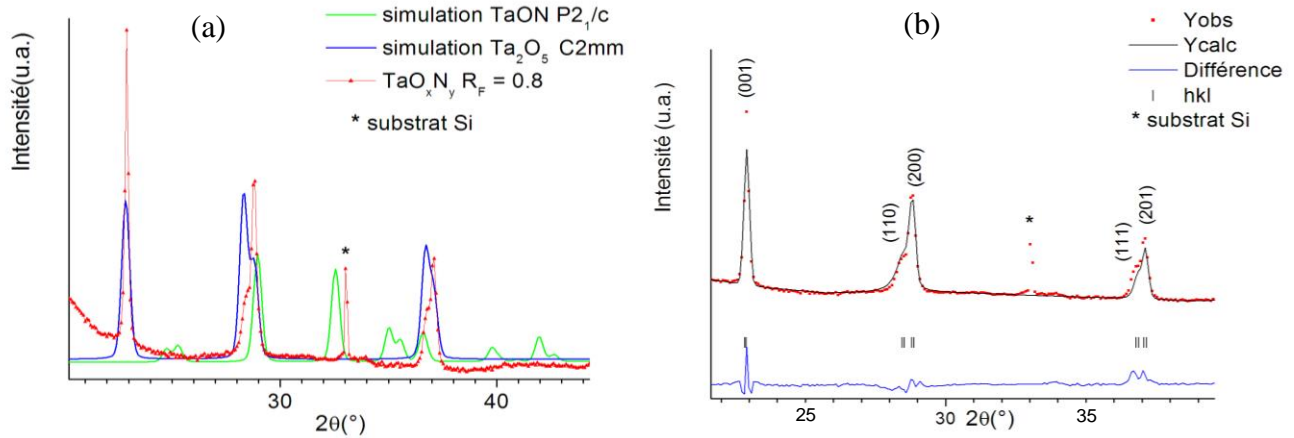


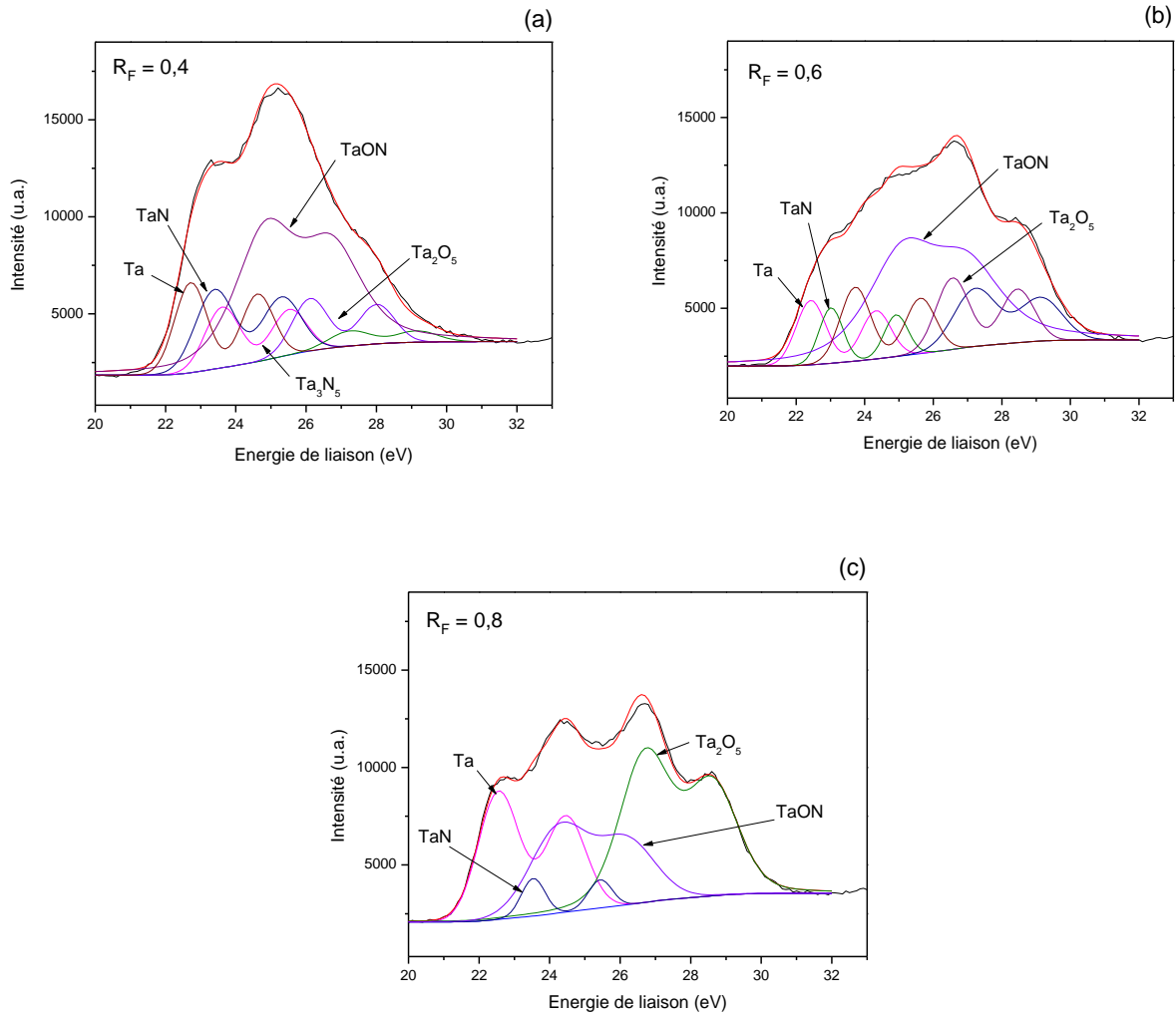
Figure 89. (a) comparaison du diagramme observé pour  $TaO_xN_y$   $R_F = 0,8$  avec les diagrammes simulés des phases  $Ta_2O_5$  (C2mm) et TaON (P2<sub>1</sub>/c) (b) résultats de l’affinement du diagramme X par la méthode de Rietveld en considérant la phase  $Ta_2O_5$  (C2mm) (Yobs : données expérimentales ; Ycalc : diagramme calculé ; Différence : Yobs-Ycalc ; hkl : indices de Miller des plans atomiques qui diffractent).

Tableau 21. Résultats de l’affinement du diagramme X de  $TaO_xN_y$   $R_F = 0,8$  par la méthode de Rietveld en considérant la phase  $Ta_2O_5$  (C2mm): paramètres de maille, taille des domaines de cohérence.

<i>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C2mm)</i>	
<i>Paramètres de maille</i>	
<b>a</b>	6,1968 (5)
<b>b</b>	3,632(1)
<b>c</b>	3,8819(2)
<i>Taille moyenne apparente &lt;L&gt;V pondérée en volume (Å)</i>	forte anisotropie : 135 Å selon (110) 550 Å selon (111) > μm autres plans
<i>Facteurs de désaccord : R<sub>I</sub>/ R<sub>F</sub> (%)</i>	15,0/7,4

**Liens avec l’XPS**

Les films précédents ont également été analysés par XPS. Pour limiter l’influence de la pollution de surface, ces films ont tout d’abord subi une érosion pendant 35 min sous bombardement d’ions Ar (1 keV). Les spectres du pic Ta 4f enregistrés pour chacun des films sont présentés sur la figure 90.



**Figure 90. Pics Ta4f et leurs déconvolutions pour des films TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposés à : (a)  $R_F=0,4$ , (b)  $R_F=0,6$  et (c)  $R_F=0,8$ .**

Ces pics Ta4f ont été déconvolués à partir de pics correspondant aux environnements utilisés antérieurement : TaN, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, TaON et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cependant, l'ajout d'une composante supplémentaire a été parfois nécessaire (pour  $R_F = 0,4$  et  $0,6$ ) pour reproduire totalement le spectre mesuré. La position de cette contribution supplémentaire, pour le pic Ta4f<sup>7/2</sup>, est intermédiaire entre 23,5 eV, correspondant à un environnement TaN pour le tantale, et 21,8 eV, correspondant à un environnement de Ta pur. Cette position à une énergie intermédiaire pourrait rendre compte d'un environnement TaN pour lequel une partie seulement des atomes d'azote sont remplacés par des atomes de Ta, c'est-à-dire un environnement TaN<sub>x</sub>,  $x < 1$ . Ce résultat est cependant surprenant, dans le sens où il n'a lieu que pour certains films de composition assez différente. Une autre hypothèse est la pulvérisation préférentielle d'azote et d'oxygène au cours du traitement des films avant la mesure XPS. Ce prétraitement aurait alors pour effet d'enrichir la

surface en tantale. Cette seconde hypothèse nous semble plus probable. Il faut donc interpréter avec précaution cette décomposition du pic Ta4f.

Dans le tableau 22, sont reportées les proportions de chacun des environnements mentionnés précédemment, ainsi que les compositions et le rapport O/(O+N) calculés à partir des mesures XPS et RBS.

Tableau 22. Composition globale et rapport O/(O+N) estimés à partir des mesures XPS et RBS pour les TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

R <sub>F</sub>	RBS		XPS						
	Composition	O/(O+N)	TaN	Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	TaON	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta	Composition	O/(O+N)
<b>0</b>	TaO <sub>0,4</sub> N <sub>2,1</sub>	0,14	20,4	19,7	44,0	15,9	/	TaO <sub>0,8</sub> N <sub>1,0</sub>	0,46
<b>0,4</b>	TaO <sub>0,7</sub> N <sub>1,3</sub>	0,34	15,4	10,8	46,7	12,5	14,6	TaO <sub>0,8</sub> N <sub>0,8</sub>	0,49
<b>0,6</b>	TaO <sub>1,4</sub> N <sub>0,9</sub>	0,6	/	11,8	63,03	25,0	/	TaO <sub>1,3</sub> N <sub>0,8</sub>	0,60
<b>0,8</b>	TaO <sub>2,7</sub> N <sub>0,07</sub>	0,97	/	4,0	26,0	43,0	27,0	TaO <sub>1,3</sub> N <sub>0,3</sub>	0,80

On peut noter que la contribution du pic noté Ta n'étant jamais majoritaire (sauf dans le cas pour R<sub>F</sub> = 0,8) sa prise en compte ne modifie la composition obtenue que de 0,1 au maximum, c'est-à-dire dans l'ordre de grandeur de la barre d'erreur. De plus, il ne modifie en rien le rapport O/(O+N) calculé.

De même que pour les films non traités thermiquement, les analyses XPS présentent une teneur en oxygène plus importante que les analyses RBS. À nouveau, cet effet est associé à une possible oxydation de surface et que l'on ne peut supprimer complètement par un décapage par les ions Ar<sup>+</sup> avant les mesures. Les rapports O/(O+N) sont donc surestimés (sauf dans le cas de R<sub>F</sub> = 0,8) mais augmentent avec R<sub>F</sub>. De manière qualitative, les résultats sont cependant cohérents. La part des nitrures (TaN et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) diminue alors que celle de l'oxyde (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) augmente avec l'augmentation de R<sub>F</sub>. La part de TaON, quant à elle, passe par un maximum pour le film de composition TaO<sub>1,4</sub>N<sub>0,9</sub> (R<sub>F</sub> = 0,6), proche de TaON. Si l'on regarde davantage dans le détail, les parts respectives des différentes composantes du pic Ta4f sont aussi en accord avec les analyses DRX.

Pour R<sub>F</sub> = 0,4, le film contient du TaON, de manière majoritaire, et du TaN avec un rapport %(TaON)/%(TaN) = 3. Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld indiquent un

rapport massique entre ces deux composés de 75/25, ce qui conduit également à un rapport de 3 en termes de pourcentage atomique (en tenant compte de la masse de chacun des atomes). L'XPS détecte en outre dans ce film une part de composé  $Ta_3N_5$  qui reste amorphe. Le pic contient également une composante du  $Ta_2O_5$ . Il n'est pas possible de dire si ce composé a été formé au cours de l'incorporation d'oxygène pendant le traitement thermique ou s'il s'agit d'une oxydation de surface, ne rendant pas compte de la présence d'un oxyde dans le volume du film.

Pour  $R_F = 0,6$ , la DRX nous montre une cristallisation du film majoritairement en phase TaON. C'est ce même composé que l'on retrouve de façon majoritaire (63%) par XPS. Le film contient en plus les composés  $Ta_3N_5$  (12%) et  $Ta_2O_5$  (25%) amorphes.

Pour  $R_F = 0,8$ , la composante majoritaire en XPS est  $Ta_2O_5$ ; c'est aussi la seule phase cristallisée observée par DRX. Une contribution de TaON semble toujours présente (26%) bien que beaucoup plus faible que dans le film précédent. Ce composé, s'il est présent, est donc amorphe et pourrait expliquer la présence d'azote mesurée par RBS dans ce film. La présence d'une contribution de Ta ne peut ici s'expliquer facilement. Néanmoins, elle peut être due à une pulvérisation préférentielle des atomes oxygène et azote lors du décapage des films par les ions  $Ar^+$ .

### c. Famille $TaO_x$

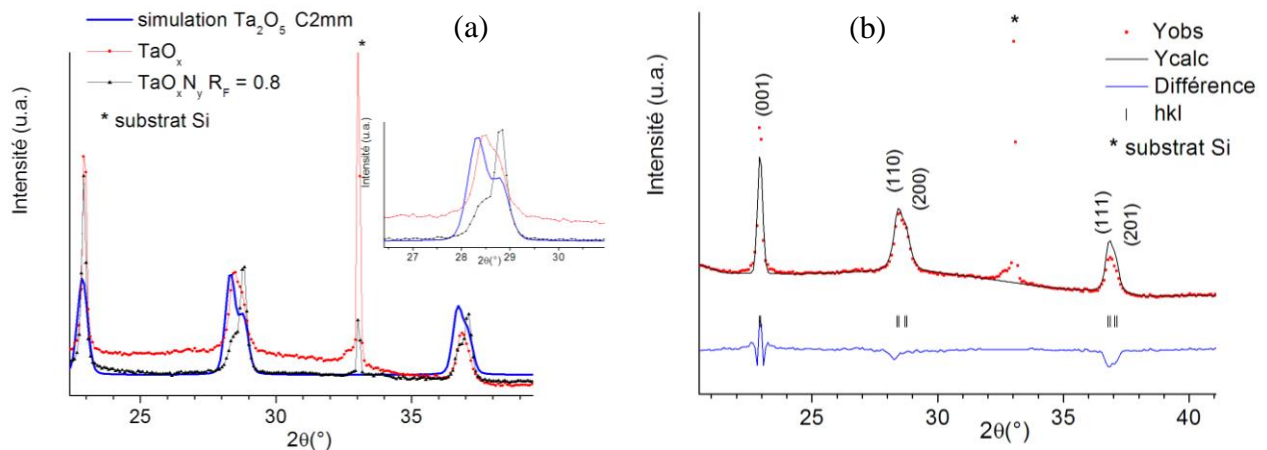


Figure 91. (a) comparaison du diagramme observé pour  $TaO_x$  avec le diagramme de la phase  $TaO_xN_y$   $R_F = 1$  et celui simulé de la phase  $Ta_2O_5$  (C2mm) (b) résultats de l'affinement du diagramme X par la méthode de Rietveld en considérant la phase  $Ta_2O_5$  (C2mm) (Yobs : données expérimentales ; Ycalc : diagramme calculé ; Différence : Yobs-Ycalc ; hkl : indices de Miller des plans atomiques qui diffractent).

Le diagramme X obtenu est celui d'une phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C2mm). De nouveau, la croissance des domaines de cohérence s'effectue de manière très anisotrope et a lieu préférentiellement selon la direction *c*. Les résultats de l'affinement sont présentés sur la figure 91 et dans le tableau 23.

**Tableau 23. Résultats de l'affinement du diagramme X de TaO<sub>x</sub> par la méthode de Rietveld en considérant la phase Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C2mm): paramètres de maille, taille des domaines de cohérence.**

<i>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C2mm)</i>	
<i>Paramètres de maille</i>	
<b>a</b>	6,213 (2)
<b>b</b>	3,640(1)
<b>c</b>	3,8783(3)
<i>Taille moyenne apparente &lt;L&gt;V pondérée en volume (Å)</i>	forte anisotropie : 220 Å selon (110) et (200) 490 Å selon (111) et(201) >µm selon(001)
<i>Facteurs de désaccord : R<sub>I</sub>/ R<sub>F</sub> (%)</i>	17,2/9,3

Des résultats similaires ont été obtenus par Wu *et al.* [102] dans le cas de traitements thermiques sous O<sub>2</sub> à 700°C. Notre résultat est par ailleurs confirmé par les analyses XPS montrant la formation d'une couche de stœchiométrie Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Il faut noter que, les diffractogrammes présentés sur les figure 89 et figure 91, bien qu'ils représentent tous les deux la maille orthorhombique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, diffèrent dans les intensités respectives de leurs pics de diffraction. Ceci est notamment visible autour de 28° pour les contributions des plans (110) et (200). Les deux composés ne présentent donc pas la même orientation préférentielle. Cette différence pourrait provenir du fait qu'avant recuit les films ne possèdent pas la même composition : avec la présence de TaON (observée par XPS) dans le cas précédent.

### III.5 Conclusion

L'analyse par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, présentée au début de ce chapitre, nous a montré que pour les conditions choisies, nous avons déposé des couches minces de



$TaO_xN_y$  formant trois familles : des oxydes, des nitrures et des oxynitrures de tantale grâce à la seule variation du rapport de gaz réactifs,  $R_F$ .

La structure et la microstructure des couches, avant et après traitement thermique en four RTA à  $900^\circ C$ , a été déterminée à partir de l'analyse combinée des diagrammes de diffraction X (méthode de Le Bail et affinement par la méthode Rietveld) et de l'environnement des atomes de tantale par la spectroscopie de rayons X. Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le schéma suivant :

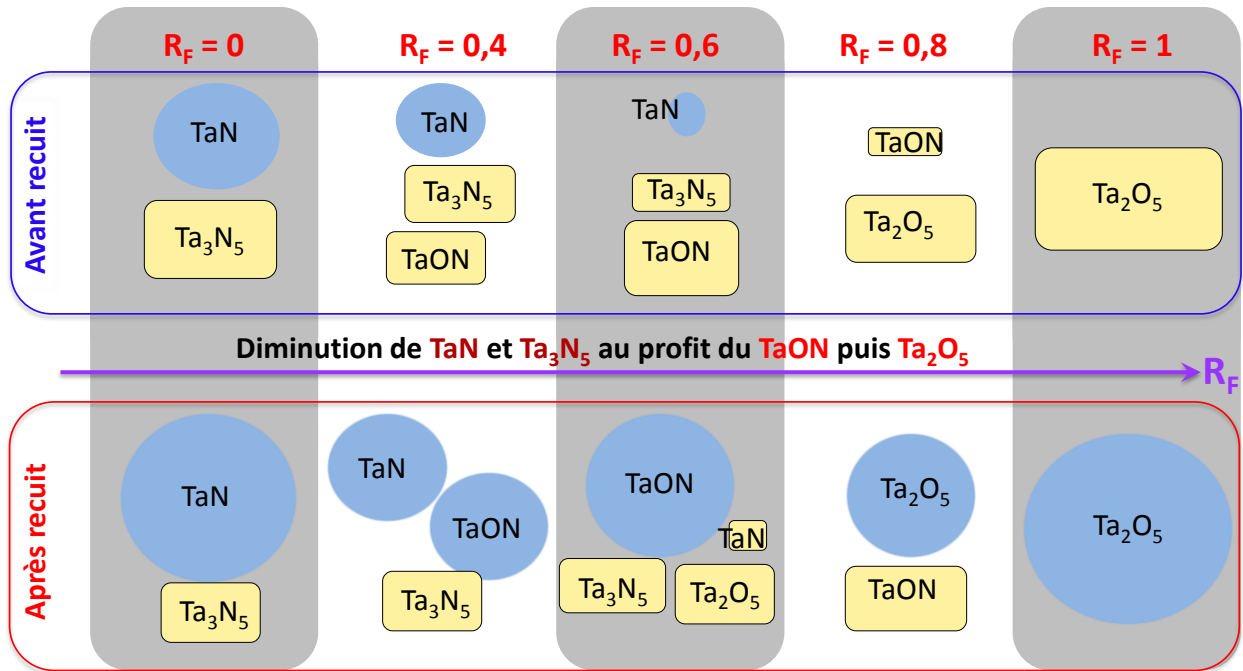


Figure 92. Schéma représentatif de l'évolution de la structure de couches minces  $TaO_xN_y$ , en fonction du rapport de gaz réactifs  $R_F$ , avant et après recuit en four RTA à  $900^\circ C$ , en rectangle la partie amorphe et en rond la partie cristallisée.

Les couches déposées en plasma Ar/N<sub>2</sub> ( $R_F=0$ ), avant et après recuit, sont formées d'une phase amorphe de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> et d'une phase cristallisée de TaN dans une maille cubique à faces centrées Fm-3m avec un paramètre de maille  $a = 4,4301 \text{ \AA}$  légèrement supérieur à celui rapporté dans la littérature et des domaines de cohérence dont la taille moyenne est petite :  $\langle L \rangle V = 5 \text{ \AA}$ . Ces résultats sont concordants avec les analyses RBS indiquant la présence de traces d'oxygène. Une amélioration de la cristallinité pour la phase TaN est obtenue par recuit avec des domaines de

cohérence plus grands ( $\langle L \rangle V = 1050 \text{ \AA}$ ) et une diminution du paramètre de maille ( $a=4,29 \text{ \AA}$ ) ; néanmoins, demeure la phase amorphe  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

En augmentant  $R_F$ , la substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène conduit à la disparition progressive de la phase cubique TaN au profit d'un mélange de phases amorphes  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  et TaON. L'effet du traitement thermique peut être décrit comme suit :

Pour  $R_F = 0,4$ , la cristallisation des phases TaN cubique ( $\langle L \rangle V > 1 \text{ \mu m}$ ) et TaON monoclinique ( $\langle L \rangle V = 209 \text{ \AA}$ ) est observée dans un rapport massique de 25% - 75% déterminé par affinement de Rietveld. Ce film contient aussi du  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  et du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  amorphes comme l'indiquent les résultats XPS. La taille moyenne des domaines de cohérence de la phase TaN, bien supérieure à l'épaisseur de la couche (200 nm), montre que cette dimension est déterminée dans le plan des couches, perpendiculaire au vecteur de diffraction.

Pour  $R_F = 0,6$ , le film comprend 79% de TaON monoclinique cristallisé dont la taille des domaines de cohérence est nettement plus importante que précédemment ( $\langle L \rangle V = 347 \text{ \AA}$ ) ainsi que 6% de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  et 15% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  amorphe. Ces pourcentages massiques, ont été calculés à partir des mesures XPS.

Pour  $R_F = 0,8$ , seule la phase orthorhombique de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est observée avec la présence possible de TaON amorphe.

Finalement, les couches déposées en plasma Ar/ $\text{O}_2$  ( $R_F=1$ ) sont constituées uniquement par du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  amorphe. Le traitement thermique permet la cristallisation de cette phase dans une maille orthorhombique  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mais cette cristallisation se fait de manière anisotrope comme le montrent les dimensions des domaines de cohérence suivant différentes directions cristallographiques.

Cette étude montre que la détermination de structure de matériaux déposés sous forme de couches minces est complexe. L'utilisation conjointe de techniques telles que l'XPS et la DRX permet toutefois une réelle avancée sur la compréhension des modifications structurales qu'apportent soit une variation du procédé (choix des gaz) soit des traitements thermiques post-mortem.

En particulier, la poursuite de notre étude par DRX des films lors des premières étapes de croissance pourrait permettre d'enrichir nos connaissances sur les mécanismes de croissance des couches minces en proposant de nouveaux modèles.







## CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE

$\text{TaO}_x\text{N}_y$





Le chapitre précédent était consacré à l'analyse de la composition et de la structure de couches minces d'oxynitride de tantale ayant ou non subi un traitement thermique. Afin de connaître les potentialités de telles couches dans le domaine de l'optique, nous les avons étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible et par ellipsométrie spectroscopique. Nous décrirons dans ce chapitre les variations des gaps optiques, des indices de réfraction et des coefficients d'extinction observés en fonction de la structure du matériau. De plus, même si cela n'est pas le cœur de notre étude, un complément sur les propriétés électriques des revêtements sera présenté grâce à des mesures capacité-tension sur les structures MIS (métal/ isolant/ semi-conducteur). En effet, ces deux propriétés (optiques et électriques) sont très souvent couplées et permettent d'étendre les champs d'applications.



## IV.1 Caractérisations optiques

### IV.1.1 Détermination indirecte du gap optique par Spectroscopie UV-visible

#### a. Rappel

La détermination du gap se fait à partir des spectres de transmittance de couches minces mesurés par spectroscopie UV-visible. Avant d'aborder ce calcul, nous ferons un rappel sur les bandes d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins.

Les fonctions de distribution des états d'énergie dans les matériaux amorphe et cristallin ont été décrites par de nombreux auteurs [103, 104]. La figure 93 montre la distribution de densité d'état dans une structure cristalline.

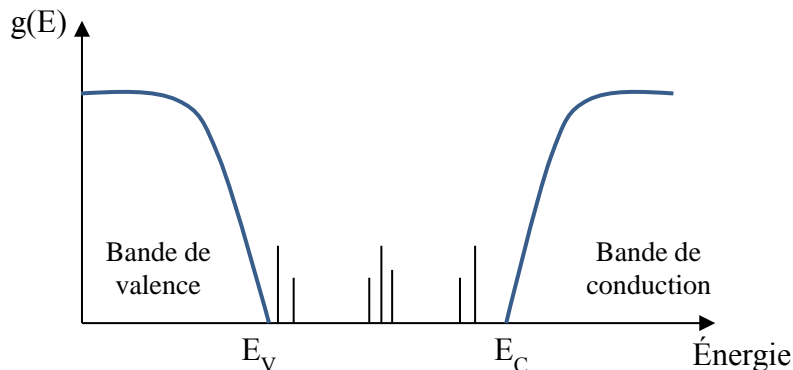


Figure 93. Distribution de densité d'état dans une structure cristalline.

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes peut être calculée grâce au théorème de Bloch. Dans ce cas l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par  $E_V$  et  $E_C$ . Mais les solides cristallins ne sont jamais parfaits. Il existe toujours des défauts dont résultent de nouveaux niveaux d'énergie, visibles sur les diagrammes de bandes des solides. Ces défauts peuvent se présenter, par exemple, sous forme d'atomes manquants (lacunes) ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés.

Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance disparaît mais un ordre local préserve l'existence d'une bande

de valence et d'une bande de conduction. La structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau (figure 94).

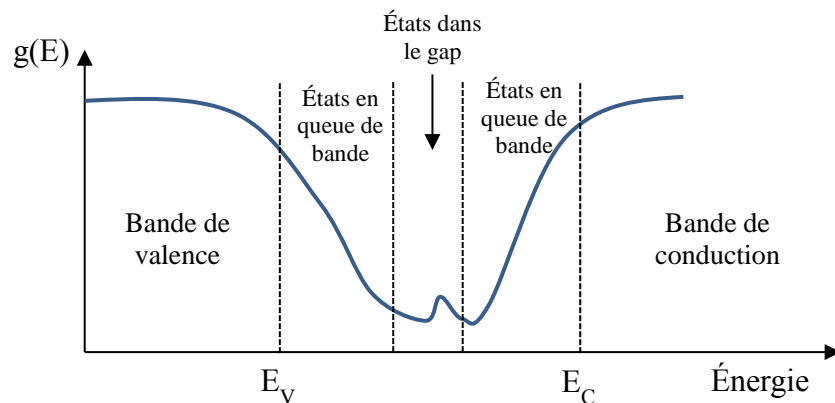


Figure 94. Fonction de distribution des états d'énergie d'un matériau amorphe : Empiètement des queues dans les bandes [105].

### b. Transmission des films

La mesure de la transmittance est effectuée à l'aide d'un spectromètre UV-visible Perkin Elmer, à double faisceau, sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 900 nm. Le spectromètre est équipé de deux sources lumineuses, une lampe à incandescence pour les longueurs d'onde du visible, et une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Le faisceau lumineux traverse l'échantillon et tombe sur une photodiode de détection. La transmittance de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$  est égale au rapport de l'intensité traversant l'échantillon sur l'intensité incidente à la même longueur d'onde. La figure 95 montre les spectres en transmission de nos couches minces de  $TaO_xN_y$  ayant des épaisseurs autour de 200 nm.

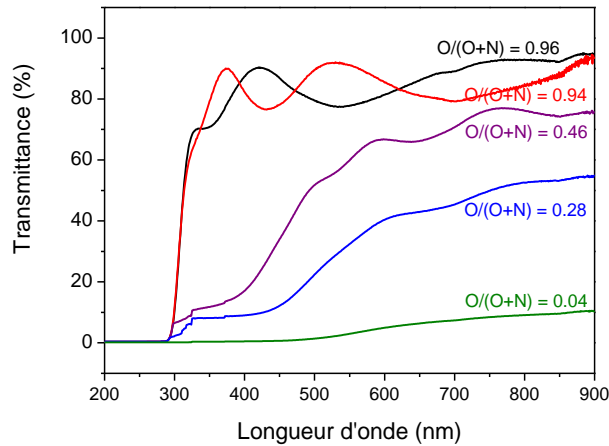


Figure 95. Les spectres de transmittance des couches minces de  $TaO_xN_y$  de différentes compositions

Sur les spectres de transmission UV-visible des couches riches en oxygène, on observe des oscillations dans la zone de transparence du matériau. L'origine de ces oscillations est liée au phénomène d'interférences constructives et destructives entre les interfaces substrat/film et film/air. L'amplitude et la largeur des oscillations dépendent de l'épaisseur, de la rugosité et de l'indice de réfraction des couches [106].

La transmittance des couches augmente avec l'augmentation de leur concentration en oxygène. La couche riche en azote ( $R_c = O/(O+N) = 0,04$ ) présente une très faible transmittance dans tout le domaine visible, ce qui est confirmé visuellement par l'aspect opaque de celle-ci. Quand  $R_c$  augmente, les couches deviennent de plus en plus transparentes et la transmittance augmente pour atteindre des valeurs maximales ( $\sim 80\%$  pour  $\lambda = 633$  nm). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Dréo *et al.* [34] présentant des transmittances allant de 4 à 84% avec l'augmentation de la teneur des films en oxygène de 9 à 66 %. De plus, nous pouvons constater que l'incorporation d'oxygène décale vers les plus faibles valeurs de longueur d'onde la limite à partir de laquelle le film absorbe (transmission nulle). Le déplacement de cette limite est lié à une augmentation du gap optique des films.

### c. Gap optique et paramètre d'Urbach

La détermination de la valeur du gap optique  $E_g$  est basée sur la formule de Tauc, où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV-1})$$

où :  $A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure amorphe.

$n$  peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition dans le gap, soit 2 pour les transitions directes ou  $1/2$  pour les transitions indirectes.

$\alpha$  est le coefficient d'absorption calculé à partir de la transmittance  $T$  par l'intermédiaire de la loi de Lambert-Beer :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{IV-2})$$

où :  $d$  est l'épaisseur de la couche mince.

La littérature montre que le gap de ces matériaux est de type indirect. Nous prendrons  $1/2$  comme valeur de  $n$  [34, 37, 107, 108]. Les valeurs de  $E_g$  sont déterminées en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  (figure 96-a). La présence de zones linéaires sur ce type de figure confirme notre hypothèse sur la nature indirecte du gap pour l'ensemble de nos films.

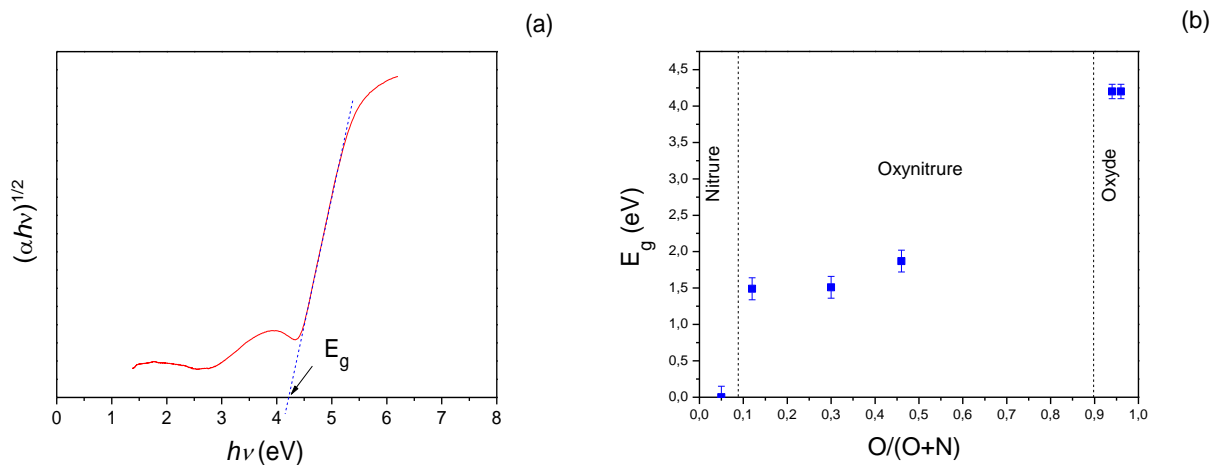


Figure 96. (a) Détermination du gap optique et (b) valeur du gap en fonction du rapport  $O/(O+N)$  dans les couches.

Les valeurs de gap obtenues pour des couches minces d'oxynitride de tantale sont représentées dans la figure 96-b et seront discutées en fonction de leur composition chimique.

Les couches riches en azote,  $O/(O+N) < 0,2$ , présentent une absorption très forte sur toute la gamme de longueur d'onde. Ces films ont un comportement métallique, ce qui les rapproche davantage du TaN que du Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. En effet, TaN est un métal alors que Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> est un semi-conducteur de gap 2,5 eV [109]. Le gap nul des films riches en azote est en accord avec la présence de la phase TaN dans les films, observée par DRX.

La substitution progressive de l'azote par l'oxygène dans les couches entraîne une augmentation du gap optique. Pour  $0,25 \leq O/(O+N) \leq 0,56$ , des énergies de gap entre 1,49 et 1,87 eV sont obtenues. Ces valeurs sont très faibles par rapport au gap de TaON à 2,3 eV [110] et ne peuvent donc pas être reliées à la présence de ce composé. Ces faibles valeurs peuvent donc davantage être reliées à nouveau à la présence de TaN, non cristallisé, mais détecté par XPS.

Les couches riches en oxygène possèdent les plus grandes valeurs de  $E_g$  comprises entre 4 et 4,5 eV, ce sont des isolants. En particulier, le film présentant la composition la plus proche de l'oxyde (TaO<sub>2.76</sub>N<sub>0.09</sub>), c'est à dire caractérisé par le plus grand rapport  $O/(O+N)$ , présente une valeur de gap égale à 4,2 eV, très proche de la valeur attendue pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe (4,4 eV) [19, 35, 108]. Dans le cas, d'un oxyde cristallisé, le gap se trouve plutôt dans la gamme 3,6-4,2 eV [109]. Les valeurs de gap relevées pour nos films d'oxydes confirment donc qu'ils sont majoritairement composés de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe. De plus, on remarque que pour ces oxydes plus  $O/(O+N)$  est faible et plus  $E_g$  diminue. Ainsi plus la présence d'azote est importante dans ces couches, plus le nombre de défauts dans le matériau augmente. Ceci explique la diminution du gap observé.

Sur une gamme de composition plus large, on remarque que plus le taux d'azote dans les films augmente et plus le gap est réduit. Henderson *et al.* [111] ont expliqué ce phénomène par le fait que l'oxygène est plus électronégatif que l'azote. La bande de valence doit donc se situer à des énergies plus faibles dans les couches contenant plus d'oxygène. Chun *et al.* [38] ont montré, par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) que les bandes de valence des oxynitrides de tantale sont constituées principalement des orbitales O2p, O2p+N2p et N2p et que les bandes de conduction sont constituées de l'orbitale Ta5d. Les orbitales atomiques O2p et N2p se superposent, O2p se positionnant dans la partie inférieure de la bande de valence et N2p dans la partie supérieure du fait de leur différence d'électronégativité. Comme l'orbitale Ta5d est pratiquement inchangée dans la bande de

conduction, la largeur de la bande interdite  $E_g$  dépend de la quantité d'azote dans la couche. Cela est illustré dans la figure 97 montrant la diminution du gap de 4,2 eV pour  $O/(O+N) = 0,96$  jusqu'à 0,1 eV pour la couche riche en azote.

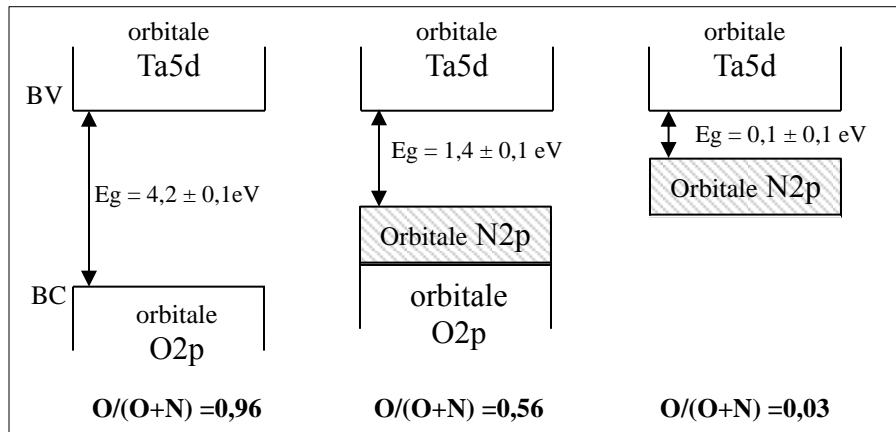


Figure 97. Schéma du rétrécissement du gap optique en présence de l'azote dans la couche [112].

Un autre paramètre intéressant peut être extrait des spectres d'absorption UV-visible : l'énergie de queue d'Urbach,  $E_u$ . Cette énergie est liée au passage d'un électron d'un état localisé à un état étendu et caractérise le désordre dans le matériau. D'après la loi d'Urbach l'équation du coefficient d'absorption est de la forme [105] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (IV-3)$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la valeur de  $E_u$  comme on peut le voir sur la figure 98-a.

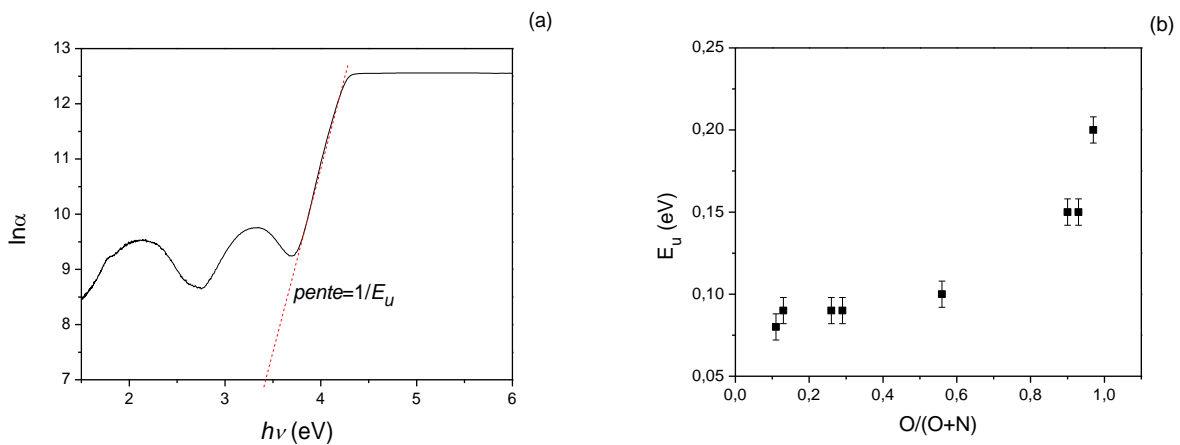


Figure 98 (a) Détermination de l'énergie d'Urbach et (b) valeurs de l'énergie d'Urbach pour les couches minces de  $TaO_xN_y$  de compositions différentes.



Les énergies de queue d'Urbach obtenues pour nos films sont représentées sur la figure 98-b en fonction de la composition des couches. Les couches riches en azote présentent les énergies d'Urbach les plus faibles. Cela signifie que ces couches contiennent moins de désordre. Ce résultat est cohérent avec la présence de TaN cristallisé au sein de ces films (chapitre III.2.3.a). Les oxynitrides présentent une légère augmentation de  $E_u$ . En effet, nous avons déjà vu que les oxynitrides de tantale contiennent une phase du TaN cristallisée qui diminue avec l'augmentation du rapport  $O/(O+N)$ . La valeur la plus élevée de  $E_u$  est obtenue avec l'oxyde de tantale. Ce résultat est attendu du fait que cette couche est à l'état amorphe (chapitre III.2.3.b) et possède alors une structure plus désordonnée. La même observation a été signalée par Banakh [108] pour des  $TaO_xN_y$  déposés par la même méthode que la nôtre. Banakh a supposé que, dans le système ternaire Ta-O-N, il existe une compétition durant la croissance des différentes phases (oxydes et nitrides). Cette compétition conduit à des films de structures très désordonnées.

Pour que l'étude des propriétés optiques des films soit la plus complète possible, nous avons analysé les films par ellipsométrie spectroscopique afin de déterminer leur indice de réfraction,  $n$ , et leur coefficient d'extinction,  $k$ .

#### **IV.1.2 Détermination des indices optiques par ellipsométrie spectroscopique**

##### **a. Principe de l'ellipsométrie spectroscopique**

###### ***Principe général de la mesure***

L'ellipsométrie est une analyse optique, non destructive, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur la surface d'un échantillon. La mesure proprement dite conduit à la détermination de grandeurs physiques : les angles ellipsométriques :  $\psi$  et  $\Delta$ . Dans la pratique, elle doit être suivie d'une étape de modélisation des données afin de remonter aux paramètres caractéristiques de l'échantillon tels que ses indices optiques et son épaisseur... La figure 99 schématise le principe de cette méthode.

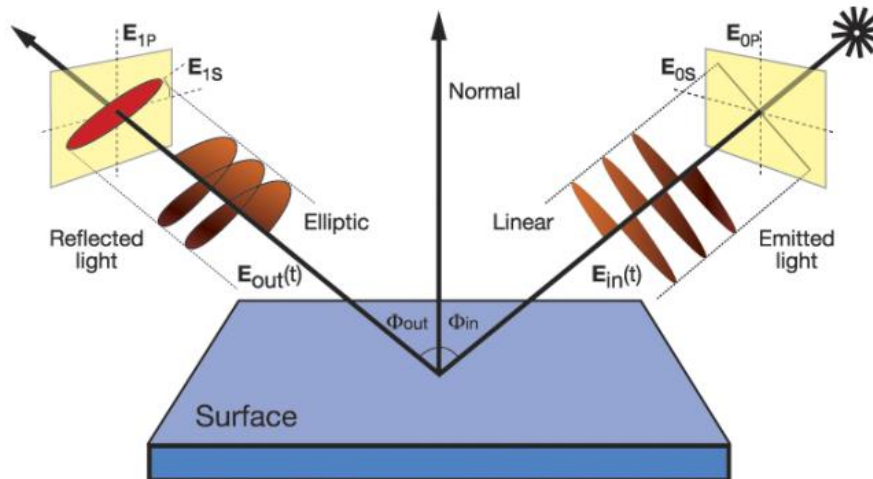


Figure 99. Schéma du principe de l'ellipsométrie.

### Les coefficients de Fresnel

Supposons une onde plane qui arrive à la surface de l'échantillon, une part de cette onde est réfléchie, l'autre part est transmise. Le vecteur du champ électrique peut être décomposé en deux composantes : une composante  $E_s$  perpendiculaire au plan d'incidence, et une composante  $E_p$  parallèle au plan d'incidence.

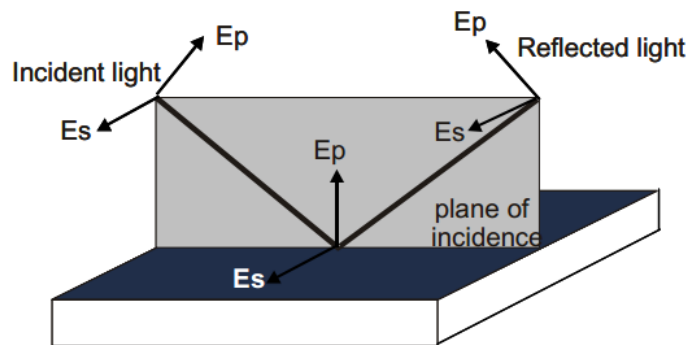


Figure 100. Les composantes  $E_s$  et  $E_p$  d'un champ électrique sur la surface de l'échantillon.

On note  $E_{si}$  et  $E_{pi}$  les composantes perpendiculaire et parallèle, respectivement, pour l'onde incidente, et  $E_{sr}$  et  $E_{pr}$  les composantes perpendiculaire et parallèle, respectivement, pour l'onde réfléchie.

L'ellipsométrie mesure des paramètres appelés angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  qui sont en relation avec le rapport des coefficients complexes de réflexion de Fresnel  $r_s$  et  $r_p$  où  $r_s$  est le coefficient de réflexion de la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence défini par l'équation suivante :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (\text{IV-4})$$

et  $r_p$  le coefficient de réflexion de la lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence exprimé par l'équation suivante :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (\text{IV-5})$$

Ces deux coefficients sont reliés par la relation fondamentale de l'ellipsométrie :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{IV-6})$$

Avec  $\tan \psi = \frac{r_p}{r_s}$   $0 < \psi < 90^\circ$  et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$   $0 < \Delta < 360^\circ$

$\tan \psi$  est donc le rapport des modules et  $\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion.  $\tan \psi$ , à une longueur d'onde donnée, est fortement reliée à l'épaisseur de la couche (interférences) et que sa valeur sera comprise entre 0 (onde destructive pour une épaisseur proportionnelle à  $\lambda/2$ ) et l'infini (onde constructive pour une épaisseur proportionnelle à  $\lambda$ ). Le déphasage  $\Delta$  caractérise principalement les propriétés optiques de la couche.

### **Modélisation des mesures**

Pour calculer les grandeurs optiques de l'échantillon, on résout, par approximations successives, le système à deux équations :

$$\tan \psi(n, k, d, \lambda) = \tan \psi_{\text{exp}} \quad (\text{IV-7})$$

$$\cos \Delta(n, k, d, \lambda) = \cos \Delta_{\text{exp}} \quad (\text{IV-8})$$

où  $\Psi(n, k, d, \lambda)$  et  $\Delta(n, k, d, \lambda)$  sont les valeurs calculées et  $\Psi_{\text{exp}}$  et  $\Delta_{\text{exp}}$  les valeurs mesurées expérimentalement. Il suffira de faire des mesures pour un nombre suffisamment grand de longueurs d'onde afin d'identifier toutes les inconnues.

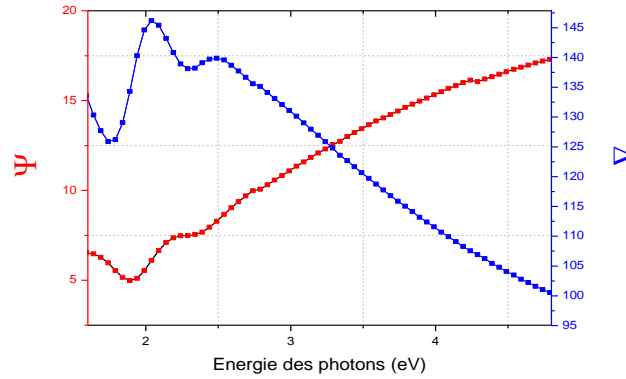


Figure 101. Exemple de mesure expérimentale de  $\Psi$  et  $\Delta$  (lignes continues) avec leur simulation (carreaux).

Dans notre cas, on modélise  $I_s$  et  $I_c$  qui sont des grandeurs directement mesurées par l'appareil alors que  $\Psi$  et  $\Delta$  sont ensuite déduites par calcul. Dans la configuration choisie, les équations donnant  $\Psi$  et  $\Delta$  peuvent être simplifiées comme suit :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\psi \cos \Delta \end{aligned} \tag{IV-9}$$

### Facteur de qualité $\chi^2$

La qualité de la modélisation est décrite par la valeur du facteur de qualité  $\chi^2$ . Ce facteur est une mesure directe de l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe simulée. Il est défini par l'équation suivante [113] :

$$\chi^2 = \left( \frac{1}{NM - m - 1} \right) \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{(\rho_{j,\text{exp}}(\lambda_i) - \rho_{j,\text{calc}}(\lambda_i, Z))^2}{\delta_{\rho_j}(\lambda_i)^2} \tag{IV-10}$$

Avec  $\rho_{j,\text{exp}}(\lambda_i)$ ,  $\rho_{j,\text{calc}}(\lambda_i)$  et  $\delta_{\rho_j}(\lambda_i)$  qui représentent les valeurs expérimentale, calculées et l'erreur de la mesure pour la longueur d'onde  $\lambda_i$  et l'ensemble de données  $j$ , tandis que  $N$  est le nombre total de points mesurés,  $m$  le nombre des paramètres ajustés et  $M$  est le nombre de mesures.

Les valeurs élevées de  $\chi^2$  sont généralement signe d'un mauvais ajustement aux données expérimentales.

**Instrumentation**

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique de la marque Horiba Jobin Yvon. Il fonctionne en *ex-situ* sur le principe de modulation de phase que nous ne détaillerons pas ici mais qui permet une mesure plus rapide. La présence de 2 détecteurs (UV-visible et IR) permet une mesure sur la gamme 0,49 – 4,79 eV. L'angle d'incidence de la lumière est fixé à 70°.

**b. Description des modèles utilisés**

La modélisation des résultats expérimentaux se fait à l'aide du logiciel DeltaPsi2 fourni avec l'ellipsomètre. Le modèle utilisé pour l'exploitation du résultat expérimental de chaque couche dépend de la composition de celle-ci. Dans la littérature, plusieurs modèles ont été appliqués aux TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> pour les simulations ellipsométriques. Le tableau 24 regroupe certains de ceux-ci ainsi que les valeurs des indices de réfraction obtenues.

Tableau 24. Quelques modèles de la littérature appliqués dans les simulations ellipsométriques de couches minces TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Matériau	Méthode d'élaboration	modèle ellipsométrique	Indice de réfraction	Référence
TaN	ALD	Lorentz	/	[114]
TaN <sub>x</sub>	Pulvérisation réactive rf magnétron	Drude-Lorentz	/	[115]
TaN <sub>x,x&lt;1</sub>	ALD	Drude-Lorentz	2,2 ± 0,02 (@632,8nm)	[109]
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	ALD	Tauc-Lorentz	2,68 ± 0,02 (@632,8nm)	[109]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (amorphe)	Pulvérisation réactive DC	Cauchy	2,1 (@550nm)	[116]
	Oxydation thermique	Cauchy	/	[117]
	ALD	Tauc-Lorentz	2,23 ± 0,02 (@632,8nm)	[109]

Les modèles de Tauc-Lorentz et de Cauchy conviennent particulièrement bien pour les matériaux amorphes et isolants ou semi-conducteurs. Ils sont donc adaptés pour modéliser  $Ta_3N_5$  et  $Ta_2O_5$ , comme on peut le voir dans ce tableau. Le modèle de Drude-Lorentz s'applique davantage aux métaux. Il est donc utilisé pour les nitrures de tantale qui représentent un comportement métallique, comme  $TaN_x$  avec  $x \leq 1$ . Nous présentons, dans ce qui suit, le principe théorique des modèles que nous avons utilisés dans le cas de nos films.

### ***Le modèle de Tauc-Lorentz et oscillateur***

Le modèle de Tauc-Lorentz s'applique le plus souvent aux matériaux amorphes, isolants ou semi-conducteurs. Il modélise la fonction diélectrique à partir d'une loi de dispersion basée sur un oscillateur de Lorentz (décrit par  $\epsilon_{i,L}$ ) et la densité d'états joints de Tauc (décrite par  $\epsilon_{i,T}$ ) [118]. La multiplication des deux parties imaginaires  $\epsilon_{i,T}$  et  $\epsilon_{i,L}$  donne une nouvelle partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans le cas de transitions inter bandes ( $E > E_g$ ), la partie imaginaire de la pseudo fonction diélectrique d'un semi-conducteur amorphe peut être décrite par l'équation suivante [119] :

$$\epsilon_{iTL}(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)2 + C^2E^2} \quad (IV-11)$$

où  $E$  est l'énergie des photons,  $E_g$  le gap optique,  $E_0$  l'énergie de résonance et  $C$  la constante d'amortissement attribuée à l'état de désordre dans le matériau amorphe.  $A$  est le pré-facteur d'amplitude qui reflète la densité du matériau. Ces quatre paramètres seront utilisés lors de l'ajustement des valeurs du modèle pour déterminer les propriétés optiques des couches minces.

La limite du modèle de Tauc-Lorentz est qu'il considère que  $\epsilon_i$  est nul pour des énergies inférieures à  $E_g$ . Il ne permet donc pas de modéliser des absorptions à des énergies inférieures au gap. Dans ce cas, il est possible de rajouter un oscillateur de Lorentz.

### ***Le modèle oscillateur de Lorentz***

Soit un électron relié à un noyau de masse infini et soumis à un champ électrique local noté  $E_{loc}$ , l'équation qui régit son mouvement s'écrit

$$\frac{d^2x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt} + \omega_0 x = \frac{-eE_{loc}}{m} \quad (IV-12)$$

Le premier terme de gauche représente l'accélération, le deuxième, l'atténuation du mouvement (nous verrons plus tard que le paramètre B est assimilable à la largeur de l'oscillateur) et le troisième, la force appliquée par le noyau, alors que le terme de droite représente la force électrique générée par le champ appliqué. Pour un champ de la forme :

$$E(t) = \text{Re}[E(\omega)e^{-i\omega t}] \quad (IV-13)$$

La notation Re[] désigne la partie réelle de la quantité entre accolades et  $\omega$  désigne la fréquence angulaire de la lumière.

La solution de cette dernière équation s'écrit :

$$x = \frac{-eE_{loc} / m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - iB\omega} \quad (IV-14)$$

ce qui correspond à un dipôle induit

$$\vec{p} = \frac{e^2 E_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - iB\omega} \quad (IV-15)$$

Puisque  $\vec{p} = \alpha_p E_{loc}$  on peut retrouver la polarisabilité par simple comparaison. Comme la permittivité est donnée par

$$\varepsilon = 1 + N\alpha_p \quad (IV-16)$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume, il s'en suit que

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = 1 + \frac{A(E_0^2 - (\hbar\omega)^2)}{((\hbar\omega)^2 - E_0^2)^2 + B^2(\hbar\omega)^2} \quad (IV-17)$$

Et

$$\text{Im}[\varepsilon(\omega)] = \frac{AB\hbar\omega}{((\hbar\omega)^2 - E_0^2)^2 + B^2(\hbar\omega)^2} \quad (IV-18)$$

La notation Im[] désigne la partie imaginaire de la quantité entre accolades.

Dans cette expression, le paramètre  $A$  représente l'amplitude de l'oscillateur et  $E_0$  est l'énergie de résonance de l'oscillateur.

***Le modèle de Adachi New Fourouhi***

La fonction diélectrique d'un matériau est composée de différentes contributions de toutes les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction.

Le modèle d'Adachi est appliqué principalement aux transitions qui apparaissent dans les semi-conducteurs près du gap, c'est-à-dire  $E_0$ ,  $E_{0+0}$ ,  $E_1$ ,  $E_{1+1}$ .

La fonction diélectrique complexe donnée par ce modèle est composée de différents termes correspondant à ces transitions :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

La supposition est de nouveau que pour les énergies inférieures au gap l'absorption est égale à zéro. C'est-à-dire :  $\text{Im}(\varepsilon) = 0$  pour  $E < E_0$

Pour les transitions à  $E_0$  et  $E_0 + \Delta_0$  on obtient :

$$\varepsilon_1 = A_0 \left( \frac{f(\chi_0)}{E_0^{3/2}} + \frac{f(\chi_{s0})}{2(E_0 + \Delta_0)^{3/2}} \right) \quad (\text{IV-19})$$

Avec :

$$f(x) = \frac{2 - \sqrt{1+x} - \sqrt{1-x}}{x^2}$$

$$\chi_0 = \frac{E + i\Gamma_0}{E_0}$$

$$\chi_{s0} = \frac{E + i\Gamma_0}{E_0 + \Delta_0}$$

La contribution de la transition excitonique est décrite par :



$$\varepsilon_2 = \sum_{n=1}^3 \frac{A_{0x}}{n^3} \left( \frac{1}{E_0 - \left(\frac{G_0}{n^2}\right) - E - i\Gamma_0} \right) \quad (\text{IV-20})$$

Dans la théorie, la somme est réalisée pour un nombre infini d'états excitoniques, mais généralement, seul le premier état excitonique est observé. Les autres sont inclus dans les contributions bande à bande à cause de leur proximité.

Pour les transitions E<sub>1</sub> et E<sub>1+1</sub> la contribution est :

$$\varepsilon_3 = \frac{-B_1}{\xi^2} \cdot \ln(1 - \xi^2)$$

Avec :  $\xi = \frac{E + i\Gamma_1}{E_1}$

Les paramètres d'ajustement sont A<sub>0</sub>, A<sub>0x</sub>, B<sub>1</sub>, G<sub>0</sub>, E<sub>0</sub>, E<sub>1</sub>, Γ<sub>0</sub>, Γ<sub>1</sub>, Δ0 et ε<sub>∞</sub>.

### ***Empilement de couches et modèles des milieux effectifs***

Afin de modéliser complètement un échantillon en ellipsométrie, il faut définir non seulement les modèles optiques des matériaux présents dans l'échantillon mais aussi leur empilement. Dans cet empilement, il est parfois nécessaire de définir des couches en plus du film et du substrat afin de représenter les interfaces ou la rugosité de surface. Pour ces couches particulières, des modèles de milieux effectifs sont généralement employés. Ces derniers permettent de modéliser optiquement un film formé d'un mélange de plusieurs matériaux. Différents types de modèles existent selon la nature du mélange. Nous avons utilisé l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (Bruggeman Effective Model Approximation = BEMA), qui considère que le matériau étudié se présente sous la forme d'agrégats. La spécificité de ce modèle vient du fait qu'il traite les constituants du mélange de manière équivalente, sans hypothèses préalables sur leurs proportions relatives.

En ellipsométrie, une interface est une couche supplémentaire de quelques nanomètres d'épaisseur, introduite entre le substrat de silicium et la couche TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et moins dense que ce

matériau. Elle est formée par  $\alpha$  % du matériau et de  $1-\alpha$  % de vide. Ce paramètre  $\alpha$  est un paramètre ajustable de notre modèle. Une rugosité de surface est représentée par 50% de notre film et de 50% de vide. Ainsi suivant les échantillons, différents types d'empilements, schématisés sur la figure 102, ont été employés.

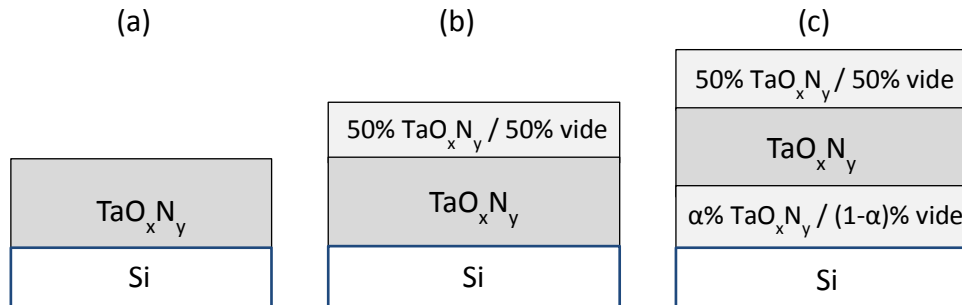


Figure 102. Les modèles utilisés pour ajuster les données ellipsométriques expérimentales des couches minces de  $\text{TaO}_x\text{N}_y$ , (a) une seule couche, (b) avec une rugosité et (c) avec rugosité et interface

### c. Modélisation de nos échantillons

Contrairement à l'analyse des matériaux réalisés précédemment, dans cette partie nous ne discriminons pas en termes de « famille » suivant la composition (trois familles :  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{TaO}_x\text{N}_y$  et  $\text{TaO}_x$ ) mais en deux groupes, suivant leur comportement en terme d'absorption, à savoir : pour  $O/(O+N) \leq 0,5$  et pour  $O/(O+N) \geq 0,5$ .

#### *Les films de nitrures et oxynitrures de tantale riches en azote, $O/(O+N) \leq 0,5$*

Langereis *et al.* [109] ont montré que l'ellipsométrie était un bon moyen pour différencier des films de  $\text{TaN}$  et de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  déposés par ALD. En effet, ces deux matériaux présentent des indices de réfraction à 1,96 eV proches, mais un comportement en termes d'absorption totalement différent. Le modèle du  $\text{TaN}$  présente une forte absorption aux basses énergies ( $< 2$  eV) simulée par un modèle de Drude ; alors que le  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  possède une plus faible absorption dans le domaine IR et est modélisé par une loi de Tauc-Lorentz. Pour nos films de nitrure de tantale, un modèle faisant intervenir un modèle de Drude ne convenait pas. Le meilleur modèle a été obtenu avec une loi de Tauc-Lorentz associé à un oscillateur. La loi de dispersion Tauc-Lorentz permet de modéliser l'absorption du film aux énergies élevées (typiquement supérieures à 2-3 eV) alors que l'oscillateur modélise l'absorption aux basses énergies centrée sur 1-2 eV. La figure 103-a

présente la partie imaginaire de la constante diélectrique,  $\epsilon_i$ , extraite de ce modèle. Cette constante est reliée au coefficient d'extinction du film et donc à son absorption. Pour comparaison, les constantes  $\epsilon_i$  obtenues pour des films de TaN et  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  dans l'étude de Langereis *et al.* [109] sont également présentées. Nos films semblent être fortement absorbants dans l'IR mais c'est moins marqué que pour un TaN pur. Ce phénomène est en accord avec la coexistence dans ces films de TaN et de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , étudiés au chapitre précédent.

Le modèle développé pour les nitrures a été étendu à l'ensemble des films. Au fur et à mesure que l'oxygène est incorporé, la contribution de l'oscillateur supplémentaire situé aux basses énergies diminue, comme le montre la figure 103. Cette réduction est associée à une diminution progressive de l'absorption dans l'IR. Concernant les empilements, nous avons modélisé l'ensemble de ces films avec une couche de rugosité de surface de l'ordre de 2 nm, mais sans nécessiter de couche d'interface.

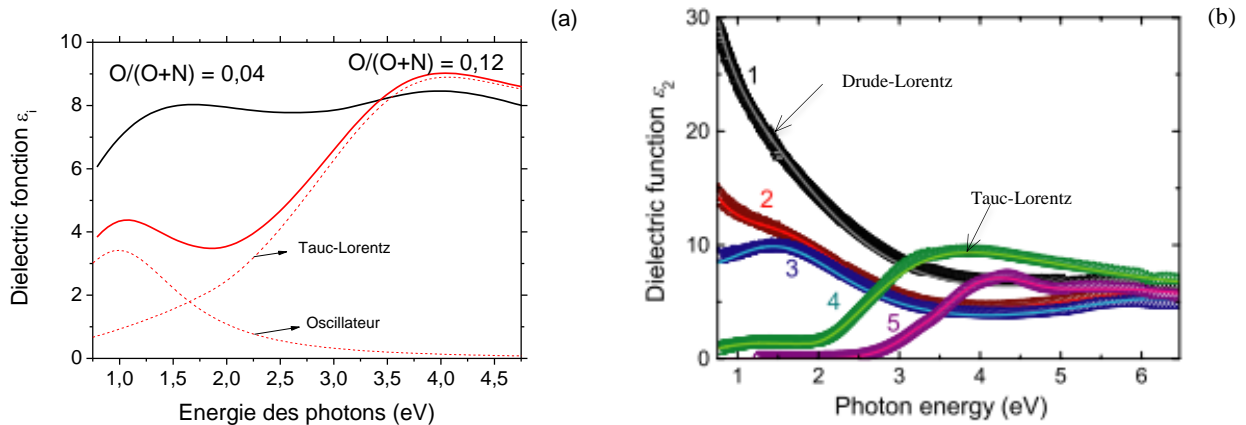


Figure 103. La partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons : (a) pour nos mesures et (b) celles de Langereis [109] pour comparaison.

### **Les films d'oxyde et oxynitrures de tantale, $O/(O+N) \geq 0,56$**

Pour les films déposés à  $R_F \geq 0,7$ , c'est-à-dire pour lesquels  $O/(O+N) \geq 0,56$ , seul reste nécessaire dans notre modèle la loi de dispersion de Tauc-Lorentz. L'oscillateur rendant compte d'une absorption dans l'IR a donc été supprimé ce qui est cohérent avec la nature semi-conducteur ou isolant de ces films. Par contre, pour ces échantillons, une interface film/substrat a dû être ajoutée en plus de la rugosité de surface. Cet ajout a permis à chaque fois de réduire  $\chi^2$  par un facteur 2. Qualitativement, cette amélioration se voit surtout par une meilleure description des maxima et

minima des courbes  $I_s$  et  $I_c$ . La figure 104 présente la comparaison, entre mesures et modèle avec ou sans cette interface. Les valeurs de  $\chi^2$  associées y sont reportées.

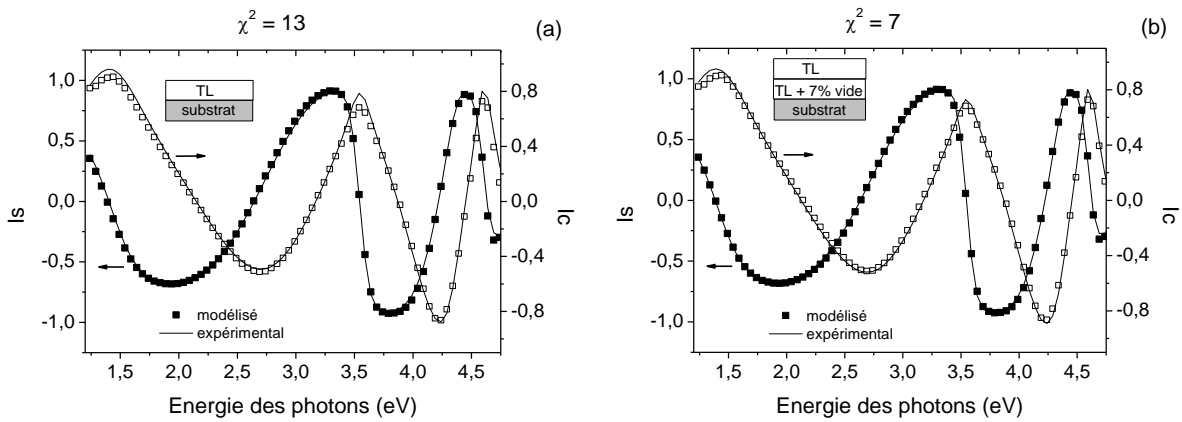


Figure 104. Simulation du spectre expérimental d'une couche déposée pour  $R_F=1$ , avec un modèle Tauc Lorentz (a) sans interface et (b) avec une interface de 36 nm avec 7% vide.

On peut noter que pour les 3 films d'oxydes de tantale ( $R_F \geq 0,8$ ). Quand  $R_F$  augmente, l'épaisseur de la couche d'interface et son pourcentage de vide diminuent, respectivement de 42 à 34 nm et de 10 à 7%. Les films deviennent donc de plus en plus homogènes et denses.

#### d. Indices optiques des films

Après avoir défini le modèle et l'empilement décrivant au mieux nos échantillons, il est possible d'extraire des modèles ellipsométriques l'évolution en fonction de la longueur d'onde des indices optiques des films : l'indice de réfraction,  $n$ , et le coefficient d'extinction,  $k$ . La figure 105 montre ces indices pour différentes couches minces de  $TaO_xN_y$ .

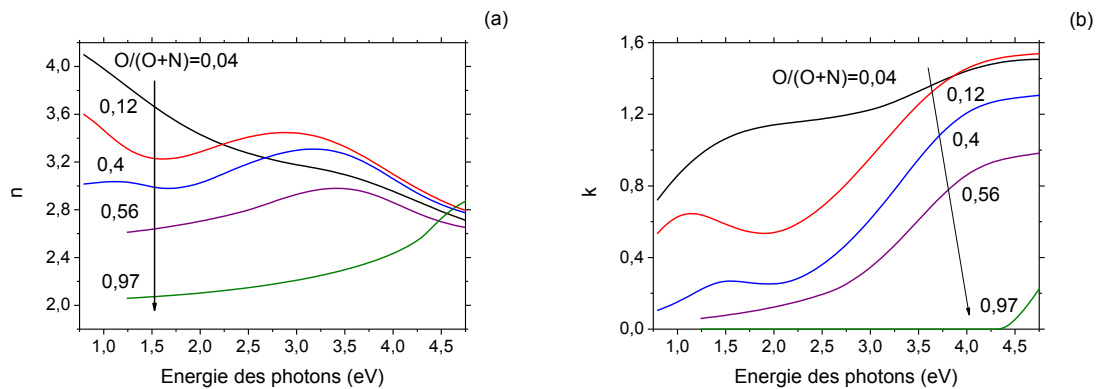


Figure 105. (a) indice de réfraction et (b) coefficient d'extinction de couches minces d'oxynitride de tantale en fonction de la longueur d'onde.

La couche la plus riche en azote ( $O/(O+N) = 0,04$ ), qui a un aspect opaque, présente un coefficient d'extinction élevé (autour de 1) sur toute la gamme étudiée (0,59 – 4,79 eV). L'incorporation de l'oxygène dans les couches conduit à une diminution du coefficient d'extinction de manière générale, cependant plus marquée du côté des basses énergies. Les couches de composition intermédiaires deviennent semi transparentes, en accord avec leur caractère semi-conducteur. Les films riches en oxygène ( $O/(O+N) > 0,9$ ) sont parfaitement transparents dans le visible avec un coefficient d'extinction qui n'augmente qu'au-delà de 4 eV.

La figure 106 montre l'évolution de l'indice de réfraction à 1,96 eV des couches minces d'oxynitride de tantale en fonction du rapport  $O/(O+N)$ . À cette énergie, les nitrures de tantale ont un indice de réfraction proche de 3,5. Ces valeurs sont un peu élevées mais en accord avec des indices de 3,0 à 3,2 qui ont été observés pour des couches minces de TaN ou  $Ta_3N_5$  amorphes [108, 120, 121]. La substitution progressive des atomes d'azote par ceux d'oxygène conduit à une diminution de  $n$ . Le même effet a été observé pour d'autres matériaux, notamment pour des oxynitrides de titane déposés par pulvérisation réactive DC [122]. Dans notre cas, les oxynitrides ayant des compositions intermédiaires ont des indices qui varient entre 3,3 et 2,7.

Les indices de réfraction reportés dans la littérature pour un oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  sont autour de 2,2-2,3 [108]. Pour nos films ( $O/(O+N) > 0,9$ ), nous trouvons des valeurs plus faibles, de 2,0 à 2,1, qui peuvent s'expliquer par une densité du matériau mis en couche mince plus faible. En effet, il a été souvent reporté que la densité des films amorphes influence directement leur indice de réfraction [123]. Cependant, on peut noter une augmentation de cet indice avec le rapport  $O/(O+N)$  qui peut être associé à une densification du matériau. Même si cette densité n'a pas été déterminée directement, plusieurs autres observations vont dans ce sens. Tout d'abord, nous avons noté une réduction de l'épaisseur et du pourcentage de vide de la couche représentant l'interface film/substrat pour ces oxydes. De plus, nous avons déjà observé une augmentation du gap optique de ces films indiquant une réduction de défauts, créant des états de queues de bandes.

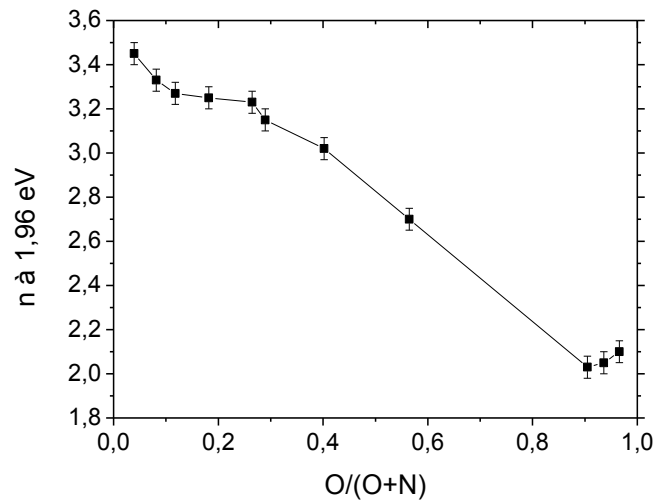


Figure 106. Évolution de l'indice de réfraction (à 1,96 eV = 632,8 nm) des couches minces de  $TaO_xN_y$  en fonction du rapport  $O/(O+N)$ .

Nous avons vu dans cette partie que les propriétés optiques des oxynitrides de tantale dépendent de leur composition qui peut être maîtrisée via les mélanges de gaz utilisés lors de leur dépôt. Il est ainsi possible d'obtenir des films d'indice de réfraction variant de 2,0 à 3,5. Cependant il faut noter que la transparence de ces films dans le visible varie également suivant leur composition. Ainsi, seule une partie de la gamme d'indice de réfraction est obtenue pour des films transparents.

Nous avons vu dans le troisième chapitre les changements qu'apporte le traitement thermique dans un four RTA sur la composition et la structure des couches minces  $TaO_xN_y$ . Nous verrons dans cette partie l'influence de ces changements sur les propriétés optiques de ces matériaux.

### IV.1.3 Influence du traitement thermique RTA sur les propriétés optiques

Rappelons que le traitement thermique conduit à une légère incorporation d'oxygène dans les couches (paragraphe III.4.2) ce qui explique le décalage du rapport  $O/(O+N)$  vers de plus grandes valeurs. De plus, les couches minces (notamment les nitrures de tantale) souffrent d'un problème d'adhésion sur les substrats de quartz après le traitement thermique à température élevée. C'est pourquoi nous n'avons pas réalisé les mesures par spectroscopie d'absorption UV-visible pour les

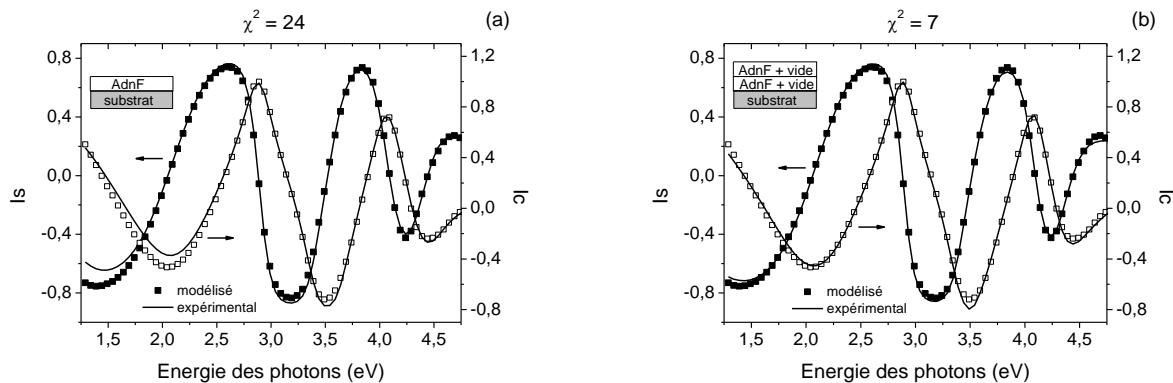
films déposés sur quartz. L'ensemble des grandeurs optiques proviennent donc ici des mesures par ellipsométrie spectroscopique sur des films déposés sur silicium.

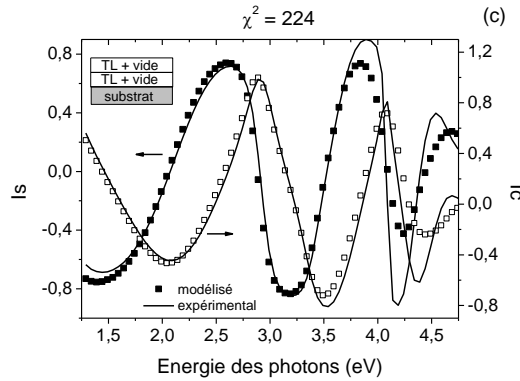
### a. Modélisation ellipsométrique des échantillons après recuit

Pour  $R_F \leq 0,48$ , le modèle utilisé est basé sur le même modèle qu'avant traitement thermique : une loi de Tauc-Lorentz et un oscillateur. Pour les nitrures ( $R_F \leq 0,1$ ), l'échantillon est représenté par une seule couche ; alors que pour  $R_F$  à 0,4 et 0,48, un système à 2 couches est utilisé. Dans ce dernier cas, l'ajout d'une couche en surface de faible épaisseur (typiquement inférieure à 5 nm) mais plus dense est nécessaire. Le besoin de cette couche supplémentaire pourrait être lié à une cristallisation non homogène dans l'épaisseur du film et plus importante en surface.

Pour  $R_F \geq 0,6$ , les films sont modélisés par une loi Adachi-New Forouhi. Cette loi de dispersion est utilisée dans le cas de films cristallisés et semi-conducteur ou isolant. De la même manière que les films précédents, un système à deux couches de densité différentes est nécessaire pour représenter ces films dont la cristallisation n'est pas homogène dans l'épaisseur. Pour représenter ces différences de densité, nous avons utilisé un modèle de milieux effectifs avec des pourcentages de vide variable pour chacune des couches. La figure 107 montre, par exemple pour le film déposé à  $R_F = 0,8$ , l'accord entre les mesures et différents modèles :

1. Un système à une seule couche de loi de dispersion Adachi-New Forouhi (figure 107-a),
2. le même système à deux couches (figure 107-b) et
3. le système à 2 couches mais avec une loi de Tauc Lorentz (figure 107-c).





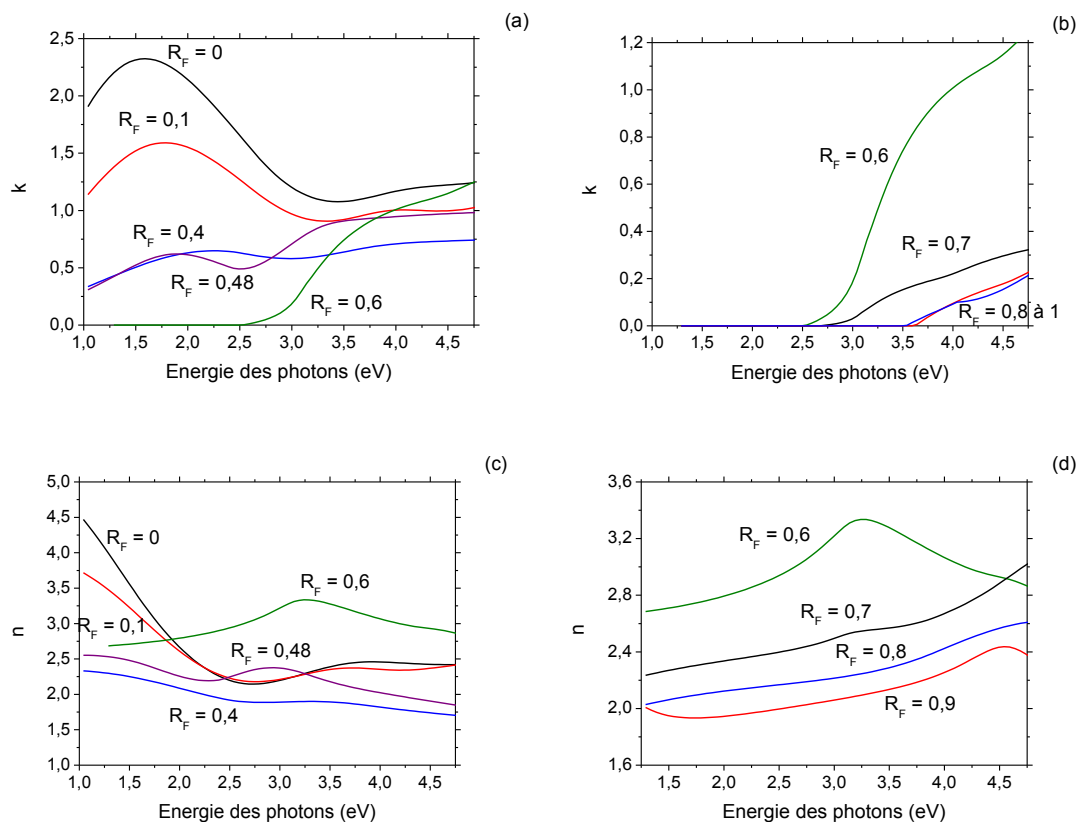
**Figure 107. Accord entre courbes expérimentale et simulée pour une couche déposée à  $R_F=0,8$  entre différents modèles :** (a) système à une seule couche de loi de dispersion Adachi New Forouhi, (b) le même système à deux couches et (c) système à deux couches avec une loi de Tauc Lorentz.

D'une part, l'ajout d'une seconde couche pour représenter l'échantillon est justifié par un gain important en termes de  $\chi^2$  : paramètre divisé par 3. Graphiquement, l'amélioration se voit surtout dans une meilleure description des minima et des maxima des courbes  $I_s$  et  $I_c$ . D'autre part, la figure 107-c montre bien que le modèle Tauc-Lorentz utilisé avant traitement thermique ne permet pas de représenter le film cristallisé ( $\chi^2 > 200$ ). Le désaccord est notamment important au-delà de 4,0 eV. En effet à ces énergies, l'amplitude des courbes  $I_s$  et  $I_c$  modélisées reste importante alors que celle des mesures est fortement réduite. Cette diminution d'amplitude est caractéristique d'un échantillon qui absorbe. Le modèle Tauc-Lorentz permet de représenter des coefficients d'extinction qui augmentent progressivement, comme dans le cas de présence de queues de bande dans des matériaux amorphes ; alors que la loi de dispersion Adachi New Fourouhi rend possible une forte augmentation de ce coefficient, comme dans le cas de matériaux cristallisés.

### b. Indices optiques des films après traitement thermique

À partir de cette modélisation, nous avons extrait l'allure des indices de réfraction et des coefficients d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les films ayant subi un traitement thermique. La figure 108 présente ces grandeurs pour différents mélanges de gaz utilisés, caractérisés par  $R_F$ .





**Figure 108.** Coefficient d'extinction (a et b) et indice de réfraction (c et d) en fonction de l'énergie des photons pour les couches minces d'oxynitrides de tantale après traitement thermique.

Pour  $R_F = 0$ , la diffraction des rayons X a montré que le film cristallise dans une phase TaN cubique. Ce matériau est métallique et présente donc une forte absorption aux basses énergies (figure 108-a). À  $R_F = 0,6$ , le film est cristallisé dans une phase TaON monoclinique. Ce second matériau est un semi-conducteur avec un gap de 2,4 eV [110]. Le coefficient d'extinction du film présente une absorption nulle aux basses énergies et une forte absorption au-dessus d'une valeur correspondant à son gap optique.

Pour des mélanges de gaz intermédiaires ( $0,1 \leq R_F \leq 0,48$ ), le coefficient  $k$  a une allure intermédiaire entre les deux cas précédents : une absorption à la fois aux basses et hautes énergies. Ces films sont constitués d'un mélange de TaN et de TaON. Quand  $R_F$  augmente, l'absorption autour de 1,5 eV diminue, ce qui peut s'expliquer par une réduction de la part de TaN cristallisé dans ces films au profit du TaON. Cette évolution a été observée par XPS dans le chapitre précédent. On peut aussi noter que cette absorption aux basses énergies est plus forte ici qu'avant recuit, même pour  $R_F = 0$  et 0,1. Avant traitement, ces films ne présentaient que de

petites cristallites de la phase TaN alors que les domaines de cohérence après recuit sont de l'ordre de 34 nm. L'absorption autour de 1,5 eV semble donc fortement liée à la présence de TaN cristallisé. Ainsi, on peut relier le rapport entre l'absorption à 1,5 eV et celle à plus hautes énergies (au-delà de 2,5 eV) au rapport entre les composés TaN cristallisé et TaON dans les films.

Pour  $R_F \geq 0,8$ , l'XPS a montré que les films sont majoritairement constitués d'oxyde  $Ta_2O_5$ . Le coefficient  $k$  n'augmente qu'au-delà de 3,5 eV. On retrouve donc le caractère isolant de ces films avec un gap autour de 4,0 eV.

Pour  $R_F = 0,7$ , l'allure de  $k$  semble intermédiaire entre TaON ( $R_F = 0,6$ ) et  $Ta_2O_5$  ( $R_F = 0,8$ ). Ce film pourrait être constitué d'un mélange de phases TaON et  $Ta_2O_5$ .

L'allure de l'indice de réfraction des films dépend fortement du type de modèle ellipsométrique utilisé, et donc du type de matériau obtenu après recuit. La figure 109 présente ces indices à 1,96 eV en fonction de la composition des films, caractérisée par  $O/(O+N)$ . Contrairement à ce qui était observé auparavant, après recuit, il n'y a pas d'évolution linéaire de l'indice avec la composition du film.

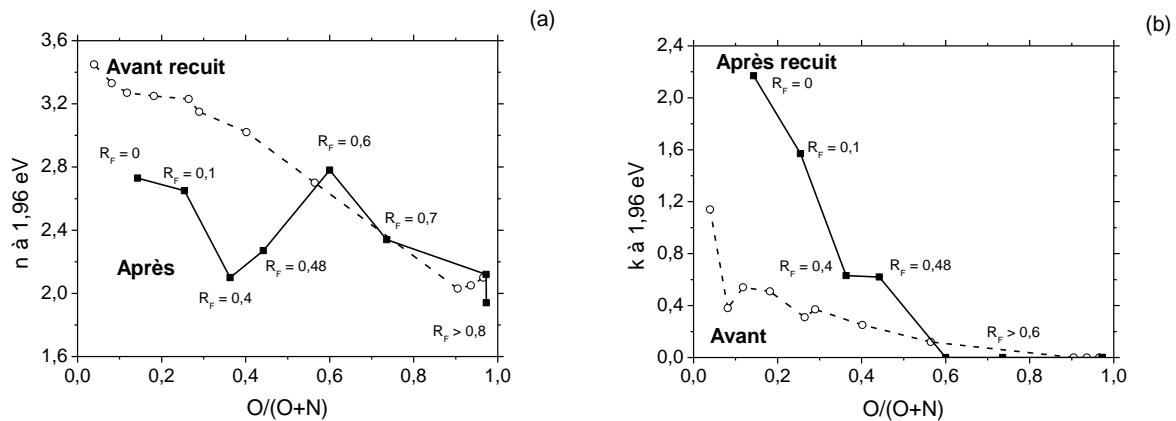


Figure 109. (a) Indice de réfraction et (b) coefficient d'extinction des couches minces  $TaO_xN_y$  à 1,96 eV avant et après recuit.

L'effet du recuit n'a pas une influence simple sur les indices optiques des films. Pour  $R_F \geq 0,6$ , c'est-à-dire pour les films de composition  $O/(O+N) \geq 0,6$ , le traitement thermique a permis la cristallisation de la phase TaON (pour  $R_F = 0,6$  et  $0,7$ ) et  $Ta_2O_5$  ( $R_F \geq 0,8$ ) qui sont

respectivement des semi-conducteurs ( $E_g = 2,4 \text{ eV}$ ) et des isolants ( $E_g > 3,6 \text{ eV}$ ). De manière attendue, on trouve donc un coefficient d'extinction à  $1,96 \text{ eV}$  nul pour ces films. D'autre part, on remarque que leur indice de réfraction suit la même évolution que les films non traités. Ces indices dépendent donc principalement de la composition de ces films, via leur rapport  $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ . Finalement, ces films traités thermiquement apportent de nouvelles valeurs d'indice de réfraction pour des couches transparentes dans la gamme du visible. Ils permettent donc d'étendre la gamme d'indices que l'on peut utiliser pour déposer des systèmes antireflets.

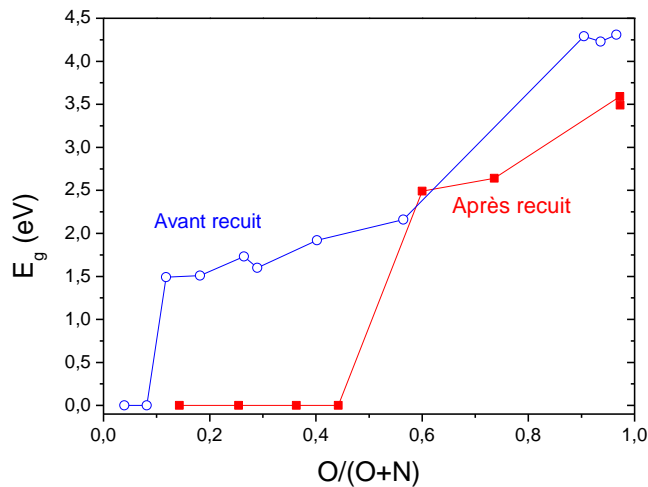
Au contraire, pour  $R_F \leq 0,48$ , c'est-à-dire des compositions  $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) \leq 0,44$ , les indices de réfraction diffèrent de l'évolution observée pour les films non traités. Le traitement thermique a permis de cristalliser sur des domaines de cohérence plus grands la phase TaN cubique. Ce matériau étant absorbant dans toute la gamme du visible, sa présence plus importante explique l'augmentation des valeurs de coefficients d'extinction à  $1,96 \text{ eV}$ . Pour les films les plus riches en azote, on note des indices de réfraction autour de  $2,7$  en accord avec les indices de TaN reportés dans la littérature autour de  $2,8$  [124]. Pour  $R_F = 0,40$  et  $0,48$ , des indices de réfraction plus faibles sont mesurés, respectivement à  $2,1$  et  $2,3$ . Ils tendent vers la valeur de  $2,5$  reportée pour une stœchiométrie TaON [125].

### c. Gap optique des films

Le coefficient d'extinction  $k$  est relié à l'absorbance  $\alpha$  d'un film par la relation suivante :

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

À partir des mesures ellipsométriques, il est donc possible de déterminer le gap optique des films. La figure 110 montre les valeurs de gap déterminées, par cette méthode, avant et après traitement thermique en fonction de la composition des dépôts.



**Figure 110.** Gap optique obtenu à partir des mesures ellipsométriques des couches minces de  $TaO_xN_y$  avant et après recuit dans un four RTA à  $900^\circ C$

Tout d'abord, on voit le bon accord entre les valeurs obtenues par l'intermédiaire des mesures ellipsométriques et celle obtenues par UV-visible présentées dans la figure 96.

Ensuite là encore, on observe que l'effet du recuit sur la valeur du gap diffère suivant les compositions. Pour des compositions  $O/(O+N) \leq 0,44$ , les films traités contiennent une part de TaN cristallisé. Ils sont donc absorbants dans toute la gamme de mesure (0,75 – 4,75 eV) et présentent un gap nul. Ces films correspondent à ceux qui possédaient un coefficient d'absorption non nul à 1,96 eV (figure 109-b après traitement). Pour des compositions  $O/(O+N) = 0,6 - 0,74$ , les films présentent une phase importante de TaON (observée en DRX). On retrouve des valeurs de gap respectivement de 2,5-2,6 eV ; c'est-à-dire proche du gap de 2,4 eV observé par Li *et al* pour TaON monoclinique [110]. Finalement, pour les films riches en oxygène,  $O/(O+N) \geq 0,9$ , des gaps autour 3,5-3,6 eV ont été déterminés. Cette réduction de la valeur du gap de l'oxyde de tantale entre une forme amorphe et cristallisée a déjà été reportée, par exemple par Briand *et al.* pour des  $Ta_2O_5$  déposés par LP-CVD [19]. Dans cette étude, il diminue de 4,0 eV pour le  $Ta_2O_5$  amorphe jusqu'à 3,5 eV après un recuit à  $800^\circ C$  sous  $O_2$  pour former du  $Ta_2O_5$  poly-cristallin. Par contre, l'origine de cette diminution n'a pas été expliquée jusqu'à présent dans la littérature. Néanmoins, on pourrait l'attribuer à l'amélioration dans la cristallinité, les changements morphologiques dans les films ainsi que le changement des distances atomiques et de la taille des grains [19].

## ***Bilan***

Les oxynitrides de tantale, tels que déposés, présentent alors des propriétés optiques très intéressantes. Une large gamme de variation de l'indice de réfraction, entre 1,9 et 3,2 (à 632,8 nm). Une grande transparence dans le visible et un large gap optique pour l'oxyde et certains oxynitrides. Ces propriétés font de notre matériau un bon candidat pour les applications optiques. Après traitement thermique, le comportement optique des films dépend très fortement du type de phase qui a cristallisé :

- les couches possédant du TaN cubic sont absorbantes avec des indices de réfraction élevés (vers 3,4) et des gaps nuls,
- les couches majoritairement constituées de TaON n'absorbent qu'au-dessus de 2,5 eV et présentent des indices proches de 2,5,
- les oxydes absorbent au-delà de 3,5 eV et présentent les indices les plus bas vers 2.

Certains films formés d'un mélange de ces différentes phases présentent des propriétés optiques intermédiaires. On peut ainsi noter l'intérêt de l'ellipsométrie spectroscopique qui permet de mettre en évidence la coexistence de ces différents composés dans un même film.

Ces matériaux présentent des propriétés électriques qui peuvent être intéressantes, ce que nous allons étudier dans la partie suivante.

## **IV.2 Caractérisation électrique**

Les valeurs de gap optique supérieures ou égales à 2,5 eV obtenus pour certains de nos  $TaO_xN_y$ , notamment les oxydes de tantale et les oxynitrides de compositions intermédiaires, indiquent que ces matériaux peuvent être considérés comme isolants ou semi-conducteurs. Nous avons donc voulu étudier les propriétés diélectriques de ces matériaux. Pour cela, nous avons réalisé et étudié des structures MIS formées par trois couches :

- **Métal** (Aluminium),
- **Isolant** (notre film à étudier),
- **Semi-conducteur** (Silicium dopé N).

Les mesures de capacité tension  $C(V)$  sur ce type de structure permet à la fois de déterminer les caractéristiques intrinsèques du film (constante diélectrique, densité de charge fixe totale...) mais aussi de l'interface qu'il forme avec le substrat de silicium (densité d'états d'interface). Avant d'expliquer la manière dont ces mesures ont été effectuées, nous précisons comment les structures MIS ont été réalisées.

#### **IV.2.1 Préparation des structures MIS**

L'état de la surface et des interfaces dans la structure MIS peut influencer la qualité et la précision des mesures électriques. C'est pourquoi la phase de nettoyage du substrat de silicium est une phase primordiale avant la réalisation de la structure.

##### **a. Nettoyage des substrats**

La forte réactivité de la surface du silicium rend difficile l'obtention d'une surface propre. Divers agents sont responsables de la contamination des surfaces telles que les particules, les impuretés métalliques et les impuretés organiques. L'opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention des dispositifs aux caractéristiques stables et reproductibles. Elle conditionne notamment l'adhérence de la couche à déposer et la nature des interfaces.

La méthode de nettoyage choisie est la RCA qui a été développée dans les laboratoires de la «Radio Company of America » (procédé mis au point en 1960 par Kern et Puotinen et publié en 1970 [126]). Ce procédé est constitué de trois phases qui correspondent aux actions de trois solutions chimiques :

**1. Oxydation en milieu basique** : cette solution comprend de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou ammoniaque et du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Elle a une double action d'oxydation et de répulsion sur les particules (organiques et inorganiques). Ainsi, plus le pH de la solution est élevé plus le nombre de particules à se déposer sur la surface est réduit.

**2. Oxydation en milieu acide** : un mélange d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et de peroxyde d'hydrogène contribue, par formation de complexes chlorés solubles, à enlever les contaminants métalliques (métaux lourds tels que Fe, Cu, Ag, Au, Hg...).

**3. Désoxydation avec l'acide fluorhydrique (HF) :** cette solution sert à éliminer, par dissolution, l'oxyde superficiel formé lors des oxydations avec les deux premières solutions, suivant l'équation chimique ci-dessous :



L'avantage de la méthode RCA réside dans le fait que toutes les solutions utilisées sont volatiles et que donc aucun résidu ne reste à la surface du silicium nettoyé.

### b. Dépôt des couches et réalisation des contacts électriques

La première étape de la réalisation des structures consiste à la métallisation arrière des substrats de silicium (dopés n au Phosphore et polis sur ses deux faces). Pour cela, un dépôt d'une centaine de nanomètres d'aluminium est effectué par PVD à partir d'une cible d'aluminium pur en plasma d'argon. Cette couche métallique va constituer lors des mesures un des deux contacts électriques nécessaires à l'application de la tension sur la structure MIS.

Le dépôt du film à analyser est ensuite réalisé sur l'autre face du substrat de silicium. Son épaisseur, de 100 à 200 nm, doit être suffisamment grande pour ne pas laisser passer de courant mais suffisamment petite pour permettre une courbure des bandes dans le semi-conducteur.

Finalement, le second contact électrique est réalisé au-dessus du matériau à étudier : un dépôt à travers un masque de plots d'aluminium d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et de 1,5 mm de diamètre. Chacun de ces plots définit la surface d'une capacité formée entre le plot électrique et le Silicium semi-conducteur. Nous avons donc à notre disposition plusieurs capacités formées sur un même film. Une représentation schématique de la structure MIS obtenue est illustrée dans la figure 111.

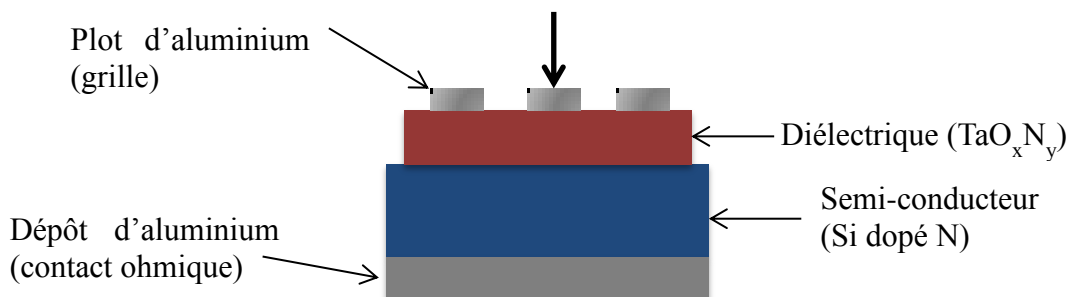


Figure 111. Schéma de la structure MIS obtenue.

### c. Mesures Capacité-Tension C(V) [127]

#### c.i Principe de la mesure C(V)

Pour réaliser des mesures C(V), la tension appliquée est constituée d'une tension continue  $V_G$ , typiquement entre -5 et +5 V, à laquelle est superposé un signal de faible amplitude à une fréquence donnée et qui permet la mesure d'une capacité. La tension  $V_G$  est considérée comme positive quand le potentiel positif est appliqué du côté du plot métallique et négative quand ce potentiel se trouve du côté du substrat de silicium. La courbe représentant la capacité mesurée pour différentes tensions appliquées est alors caractéristique de la structure MIS étudiée.

#### *Mesure sur une structure idéale*

Une structure MIS idéale est caractérisée par :

- une différence nulle entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur,
- un diélectrique parfait (pas de porteurs de charges libres, pas de charges fixes et pas de distribution de charges d'espace ioniques ou électroniques),
- une interface diélectrique-semi-conducteur parfaite (pas de charges fixes, ni d'états d'interface).

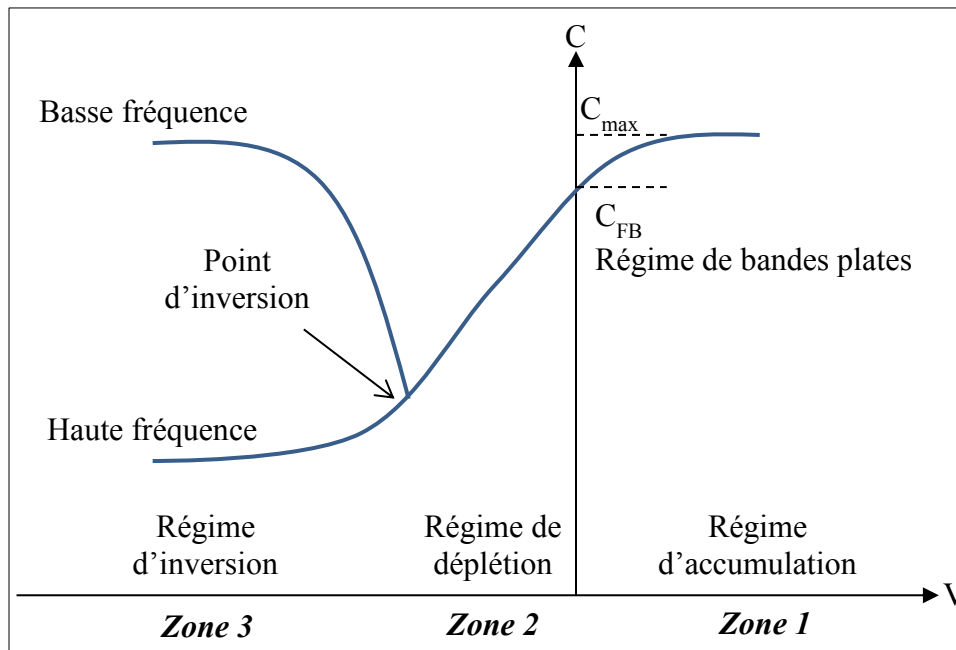


Figure 112. Courbe C(V) caractéristique d'une structure MIS idéale



Le balayage en tension  $V_G$  des valeurs positives vers les valeurs négatives sur une telle structure, dans le cas d'un semi-conducteur de type n, a l'allure caractéristique présentée sur la figure 112.

- **Zone 1** : une tension positive est appliquée. Les électrons porteurs majoritaires du semi-conducteur sont attirés vers l'interface diélectrique/silicium ; alors que des charges positives se trouvent à l'interface plot métallique/film. L'accumulation de charges de part et d'autre du film forme alors un condensateur. La capacité mesurée ici correspond donc à la capacité du film seul. C'est le régime d'accumulation.

C'est à partir de la capacité  $C_{max}$  mesurée dans cette zone qu'est déterminée la constante diélectrique du film ( $\epsilon_{ox}$ ), en connaissant son épaisseur ( $d_{ox}$ ) et la surface de la capacité ( $S$ ) et à partir de l'équation suivante :

$$\epsilon_{ox} = \frac{C_{ox} \cdot d_{ox}}{\epsilon_0} \quad (IV-21)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $C_{ox} = \frac{C_{max}}{S}$

- **Zone 2** : lorsque la tension appliquée  $V_G$  diminue, les porteurs majoritaires du semi-conducteur sont repoussés vers l'intérieur du volume du semi-conducteur. Ce phénomène crée ainsi une zone de charge d'espace constituée des charges positives et immobiles : les ions du dopant. C'est le régime de désertion, de dépeuplement ou de déplétion. Cette zone de charge d'espace fait apparaître une seconde capacité, dans le semi-conducteur, en série avec la première, formée par le film. La capacité totale mesurée  $C_{mes}$  se calcule alors comme suit:

$$\frac{1}{C_{mes}} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{ZCE}} \quad (IV-22)$$

Avec  $C_{film}$  : la capacité du film,

$C_{ZCE}$  : la capacité formée par la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur.

La capacité totale mesurée dans ce régime est donc plus faible que celle du régime d'accumulation. De plus, plus  $V_G$  diminue et plus l'épaisseur de la zone de charge

d'espace augmente, ce qui réduit la valeur de la capacité  $C_{ZCE}$  et diminue également la capacité totale mesurée.

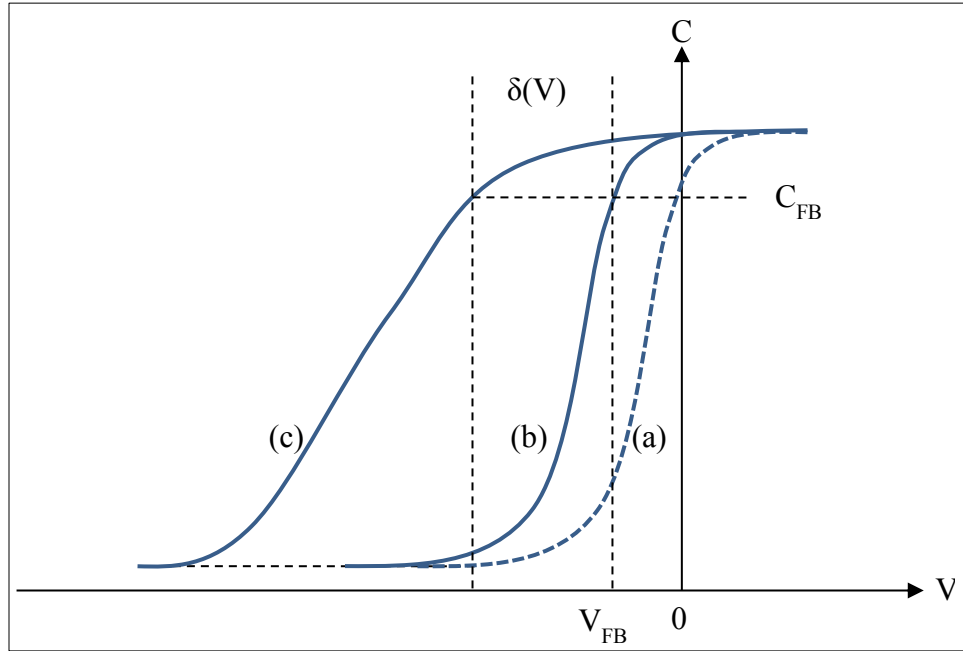
- **Zone 3 :** pour des tensions  $V_G$  encore plus négatives, des porteurs minoritaires positifs commencent à se former à l'interface semi-conducteur/film. Leur présence écranter en partie ou totalement le champ induit par  $V_G$ . C'est le régime d'inversion dans lequel l'allure de la courbe dépend de la fréquence employée. Pour des fréquences élevées (comme 1 MHz), le taux de génération/recombinaison de ces porteurs minoritaires n'est pas assez rapide pour suivre le signal alternatif. La formation de ces porteurs ne permet d'écranter que partiellement le champ induit par  $V_G$  ce qui stoppe l'accroissement de la zone de charge d'espace. Celle-ci ne varie plus; la capacité mesurée reste constante. Dans le cas de fréquences plus faibles (dans ce que l'on appelle le mode quasi-statique), la génération/recombinaison des porteurs minoritaires accompagne le signal alternatif compensant totalement le champ induit par  $V_G$ . Ce champ étant écranter les électrons du semi-conducteur ne sont plus repoussés dans son volume, la zone de charge d'espace ne se forme plus. La capacité mesurée remonte alors jusqu'à sa valeur initiale.

### *Mesure sur une structure réelle*

Dans la pratique, l'allure de la courbe  $C(V)$  mesurée s'écarte toujours du cas idéal à cause de trois facteurs :

- la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur.
- la présence de charges dans le diélectrique que ce soit des charges de volume ou des porteurs injectés par les électrodes.
- la présence d'états d'interface au contact diélectrique/semi-conducteur.

Les modifications qu'apportent ces facteurs sur la courbe idéale sont représentées sur la figure 113.



**Figure 113. Modification de la courbe C(V) théorique en présence de charges et d'états d'interface : (a) idéale, (b) réelle avec présence de charges à l'interface mais  $Q_{\text{interface}}=0$  et (c) réelle avec présence de charges et d'états d'interface  $Q_{\text{interface}}\neq 0$ .**

La différence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur impliquent que les bandes d'énergie ne sont pas plates en absence de polarisation. On définit alors la tension de bande plate  $V_{FB}$  comme la tension  $V_G$  qu'il faut appliquer pour retrouver ce cas de bande plate.

Cette tension dépend également de la présence de charges au sein de la structure. On écrit aussi :

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_0}{C_{ox}} \quad (\text{IV-23})$$

Avec  $\Phi_{ms}$  : la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur,

$Q_0$  : la charge totale présente dans le diélectrique.

Les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur étant connus, la détermination de la tension de bande plate permet de calculer  $Q_0$ , qui caractérise la présence de défauts électriques.  $Q_0$  est en fait la somme des charges suivantes :

$$Q_0 = Q_f + Q_{tot} + Q_m + Q_{it}$$

$Q_f$  : les charges fixes localisées dans le diélectrique ou à proximité de son interface avec le semi-conducteur. Leur densité dépend des conditions technologiques de fabrication (dépôt, recuit...) et de l'orientation du substrat.

$Q_{tot}$  : les charges piégées dans le diélectrique. Elles sont associées aux défauts dans le diélectrique. Leur état électrique évolue soit par la capture d'électrons ou de trous injectés dans ce diélectrique, soit par émission de porteurs préalablement piégés.

$Q_m$  : les charges mobiles. Il s'agit souvent d'ions introduits par les procédés de fabrication. Ils sont à l'origine d'instabilités dans les dispositifs à semi-conducteur travaillant à fort champ. Leur présence est détectée par un phénomène d'hystérésis sur la courbe  $C(V)$ .

$Q_{it}$  : la charge due aux états d'interface semi-conducteur/diélectrique.

La densité totale de charges  $Q_0/q$  peut ainsi être déterminée à partir des mesures  $C(V)$  à 1 MHz. La présence de ces charges (positives ou négatives) en modifiant la tension de bande plate décale la courbe  $C(V)$  vers les valeurs positives ou négatives. Par contre, la densité d'états d'interface  $D_{it}$  ne peut être obtenue de manière quantitative qu'à partir de mesures en mode quasi-statique, c'est-à-dire à basse fréquence. La présence d'états d'interface agit sur la pente de la courbe  $C(V)$  dans le régime de déplétion, comme l'illustre la figure 113. Seules des mesures à 1 MHz ont été menées au cours de ce travail. L'évaluation de cette densité d'états d'interface sera donc simplement qualitative.

### **c.ii Appareillage**

Les mesures capacité/tension ont été réalisées au sein de l'équipe « Microsystèmes capteurs chimiques » de l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand. L'échantillon est mis dans une cage de Faraday et dans l'obscurité afin d'éviter toute perturbation électrique ou optique de l'extérieur. Le banc de mesure est constitué de deux pointes permettant d'appliquer la tension de part et d'autre de la structure et de mesurer la capacité : la première est placée sur un des plots métallique alors que la seconde est posée sur un isolant recouvert d'une laque d'argent en contact avec la face arrière de la structure MIS. La figure 114 illustre le schéma du système de mesure.

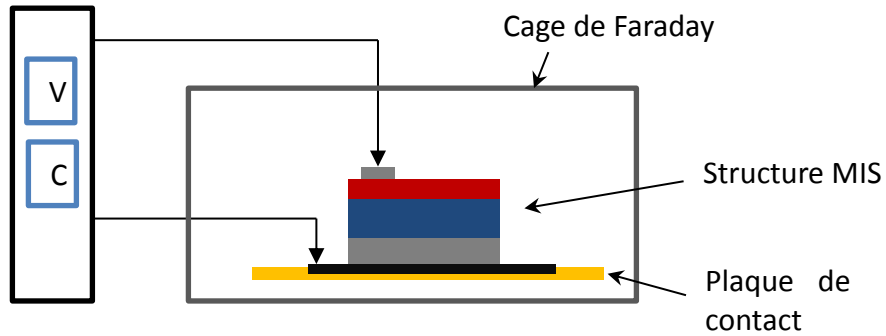


Figure 114. Représentation schématique du banc de mesure C(V).

Dans ce travail, une tension continue ( $V_G$ ) a été appliquée à laquelle est superposé un signal alternatif à une fréquence de 1 MHz et d'une amplitude de 30 mV. Ces tensions sont d'abord appliquées des valeurs positives vers les valeurs négatives, puis en sens inverse. La fréquence de 1 MHz, classique pour l'étude de diélectrique dans le domaine de la microélectronique, est généralement prise pour éviter un transfert de charge entre les états de surface et le semi-conducteur [128]. La capacité de la structure a ensuite été déterminée par la mesure de variation d'intensité par l'analyseur.

#### IV.2.2 Traitement thermique sous atmosphère réductrice

Dans le but d'améliorer la qualité des contacts métalliques, nous avons fait subir à nos structures un traitement thermique sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ). L'objectif de ce traitement thermique est d'étudier les éventuelles améliorations de la structure sans cristallisation des films. Nous avons donc choisi une température de  $400^\circ C$ , inférieure à la température de cristallisation de ces matériaux autour de  $700^\circ C$  (déterminée dans le chapitre III). Ce traitement thermique a été réalisé dans un four tubulaire Thermolyne 21100 équipé d'un régulateur intégré. Ce four permet une chauffe automatique régulée jusqu'à  $1200^\circ C$  et sous une atmosphère contrôlée grâce à un tube de quartz étanche inséré dans le four. L'atmosphère réductrice est formée d'un mélange d'hydrogène/azote (5:95). L'hydrogène s'avère être un réducteur intéressant. L'azote est utilisé comme gaz inerte. Les structures MIS sont traitées pendant vingt minutes à  $400^\circ C$  suivant plusieurs étapes :

- Insertion des échantillons dans le tube en quartz à température ambiante,
- Balayage du tube en quartz par le mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pendant une heure afin d'éliminer toute trace d'air,
- Augmentation de la température jusqu'à 400°C à raison de 10°C/min,
- Palier à 400°C pendant 30 minutes
- Refroidissement libre toujours sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

### IV.2.3 Exploitation des résultats

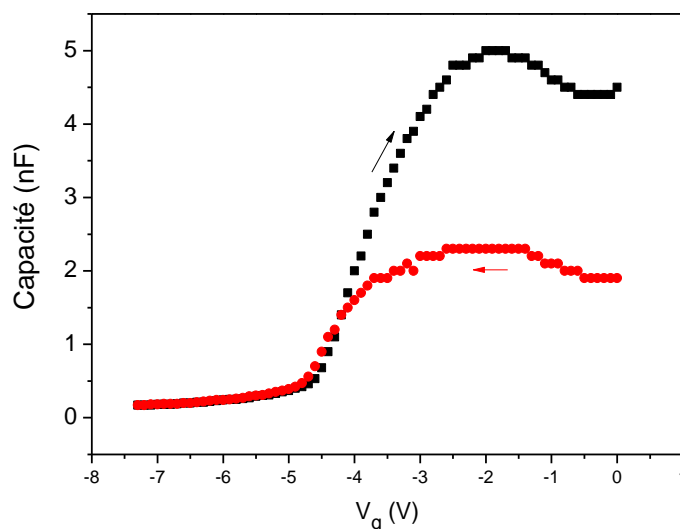
#### *La constante diélectrique*

La constante diélectrique est calculée à partir de la valeur de la capacité en régime d'accumulation. Très peu de groupes de recherche ont étudié la constante diélectrique de l'oxyde de tantale. Par contre, le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente des propriétés diélectriques qui sont le sujet de nombreuses études menées par plusieurs groupes de chercheurs. Le tableau 25 récapitule quelques valeurs de la constante diélectrique de films minces d'oxyde de tantale trouvées dans la littérature. Ces valeurs sont représentées en fonction de la méthode d'élaboration. La constante diélectrique des films d'oxyde de tantale varie entre 14 et 26 pour les films amorphes. Des valeurs plus élevées ont été notées pour l'oxyde de tantale cristallin ( $\approx 40$ ).

Tableau 25. Constantes diélectriques des oxydes de tantale présentées en fonction de la méthode d'élaboration.

Méthode d'élaboration	Épaisseur (nm)	Constante diélectrique (à 1 MHz)	Références
<b>CVD avec précurseur TaC<sub>12</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N</b>	150	24 ± 2 (amorphe)	[19]
		44 ± 2 (recuit à 800°C)	
<b>Pulvérisation magnétron radio fréquence</b>	100	14 (amorphe)	[86]
		26 (recuit à 993 K)	
<b>Dépôt par laser pulsé</b>		23,9	[129]
<b>ALD</b>	10,5	22-25	[130]
<b>Oxydation thermique</b>	10-100	26 ± 2	[131]

Les premières mesures  $C(V)$  ont été effectuées sur les films sortant du réacteur, c'est-à-dire n'ayant subi aucun post-traitement. Cependant, les structures alors formées se modifient lors de la mesure. Ce phénomène est illustré sur la figure 115 par l'écart des valeurs de capacité en régime d'accumulation entre le début et la fin du cycle de mesure.



**Figure 115.** Exemple d'une mesure  $C(V)$  représentant l'écart des valeurs de capacité en régime d'accumulation entre début et fin du cycle de mesure.

Les structures ont donc dans un deuxième temps été stabilisées par le traitement thermique présenté au paragraphe IV.2.2. La figure 116-a représente les valeurs de capacité mesurées en régime d'accumulation en début et en fin d'expérience pour les films avant et après ce traitement thermique. On observe une forte réduction de l'écart initialement observé. Cette amélioration est généralement expliquée par une réduction de l'aluminium qui forme alors un meilleur contact ohmique avec le film. Des analyses par RBS et DRX ont permis de montrer que ni la composition ni la structure des films n'étaient modifiées par ce traitement.

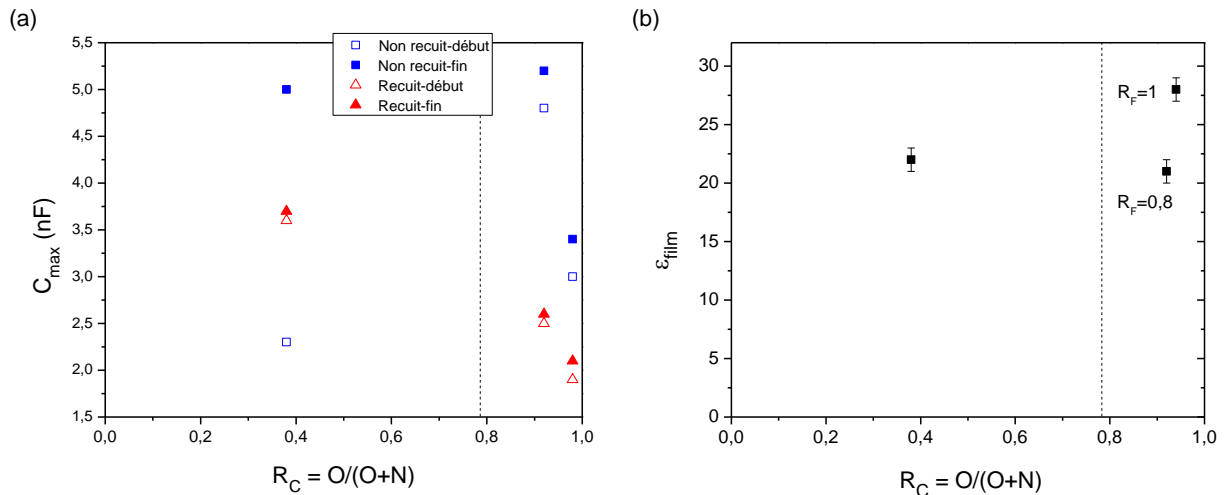


Figure 116. (a) Capacité en régime d'accumulation en début et fin de cycle de mesure à une fréquence de 1MHz et (b) constante diélectrique déduite des mesures après traitement thermique des structures.

La figure 116-b présente les valeurs de constante diélectrique obtenues après traitement thermique suivant la composition des films. Les valeurs observées pour les oxydes, entre 20 et 28, sont tout à fait en accord avec celles reportées dans le tableau 17 pour des matériaux amorphes. La constante diélectrique est très sensible à des paramètres tels que la masse volumique des films, leur impureté ou encore leur densité de charge, ce qui explique que des films de compositions élémentaires très proches présentent des constantes différentes. Ici la valeur plus faible obtenue pour  $R_F = 0,8$  pourrait être liée à une plus faible masse volumique de ce film, qui a été largement commentée lors de l'étude des propriétés optiques (paragraphe IV.1.2d. ).

Concernant les oxynitrures, plusieurs auteurs notent une augmentation de cette constante avec la diminution de la teneur en oxygène des films [34, 125] ; alors que nous observons l'évolution inverse. Cependant le caractère amorphe des oxydes et partiellement cristallisés des oxynitrures peut expliquer cette différence.



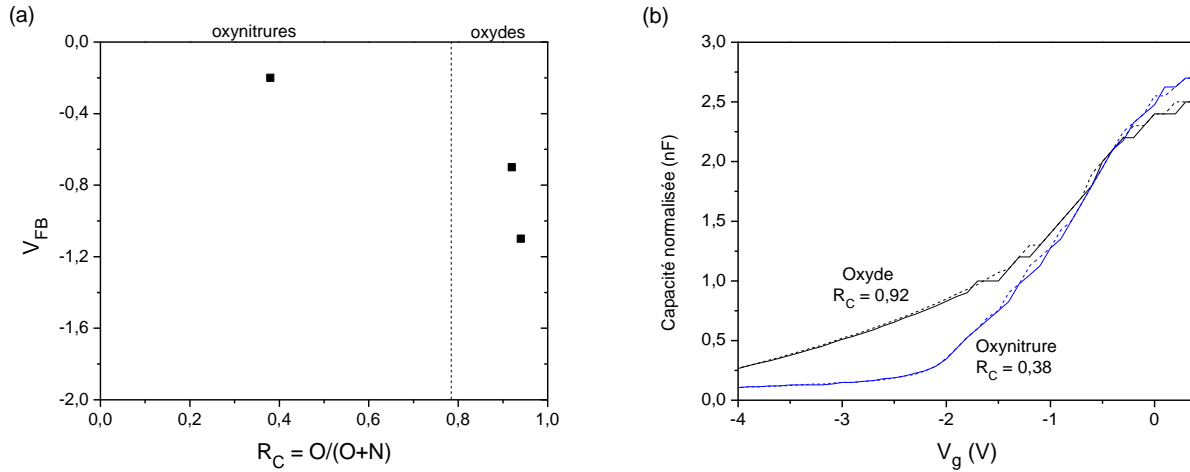


Figure 117. (a) tension de bande plate et (b) capacité normalisée ( $d=100\text{nm}$ ) pour les structures après traitement thermique.

### *L'allure des courbes*

À partir de la tension de bande plate  $V_{FB}$ , présentée sur la figure 117, on peut déduire la densité de charge totale fixe  $Q_0/q$  présente dans les films. Pour les oxydes,  $Q_0/q$  présente une valeur autour de  $7.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . La valeur de  $Q_0/q$  supérieure pour  $R_F = 1$  pourrait expliquer sa constante diélectrique plus forte. Cette densité de défauts plus importante peut être liée à un bombardement énergétique plus important au cours du dépôt [132], qui expliquerait également la densification de ce film (paragraphe III.1.1). On peut cependant noter, bien que ce ne soit pas notre objectif, que la densité de charge fixe obtenue dans cette étude est du même ordre de grandeur (autour de  $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) que pour les films déposés en tant que high-k pour la microélectronique [133]. L'oxynitride présente une tension  $V_{FB}$  plus proche de zéro, c'est-à-dire une densité de charges totale plus faible :  $3.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

La pente du régime de déplétion renseigne de manière qualitative sur la densité d'états d'interface. Plus la pente est faible et plus cette densité d'états d'interface est importante. La figure 117-b présente l'allure des courbes mesurées pour deux compositions :  $O/(O+N) = 0,38$  et  $0,92$ . Ces courbes ont été normalisées pour une même épaisseur de film afin de mieux mettre en évidence la pente du régime de déplétion. On remarque que l'oxynitride ( $R_C = 0,38$ ) a une pente

plus forte et donc une densité d'état d'interface  $D_{it}$  plus faible que l'oxyde ( $R_C = 0,92$ ). Il présente donc des caractéristiques électriques plus intéressantes.

Enfin, l'hystérésis habituellement formée par les mesures à  $V_G$  croissantes et décroissantes est ici très faible pour l'ensemble des films. Cette observation va encore dans le sens de la faible densité de défauts électriques dans ces structures.

Ces mesures nous ont finalement montré que les oxydes déposés présentent des propriétés électriques proches de celles attendues avec une constante diélectrique élevée ( $\epsilon > 20$ ). Nous avons montré également que l'incorporation d'azote dans ces films permet, dans certaines conditions ( $R_C = 0,38$ ), de conserver une constante diélectrique élevée ( $\epsilon = 22$ ) tout en réduisant la densité de charges totale et d'états d'interface dans le film :

### **IV.3 Conclusion**

Nous avons réalisé les caractérisations optique et électrique de nos couches minces de  $TaO_xN_y$  déposées par pulvérisation réactive. En fonction de leur composition en oxygène et azote, ces couches montrent des propriétés différentes. De plus, nous avons étudié l'influence du traitement thermique sur ces propriétés.

Les propriétés optiques des films riches en azote sont surtout pilotées par leur part en TaN cristallisé. En effet, que ce soit pour les films ayant subi ou non un traitement thermique, plus ils contiennent cette phase cristallisée et plus ils sont absorbants aux basses énergies avec un gap optique nul. Leur indice de réfraction varie fortement de 3,5 à 2,7 suivant leur degré de cristallinité.

Les oxynitrides riches en oxygène ainsi que les oxydes de tantale ont des propriétés qui dépendent principalement de leur composition. Proche d'une stœchiométrie TaON, ce sont des semi-conducteurs à gap 2,5 eV et d'indice de réfraction 2,5 ; proche de la stœchiométrie  $Ta_2O_5$ , ce sont des isolants de gap 3,5 eV et d'indice de réfraction 2,1. Pour ce type de films, des comportements intermédiaires ont été mis en évidence par ellipsométrie spectroscopique, ce qui a été interprété comme la coexistence de ces deux composés. En terme de propriétés électriques, des structures MIS de bonne qualité ont été réalisées avec des oxydes de tantale après un

traitement thermique sous atmosphère réductrice. Nous avons obtenu une constante diélectrique élevée autour de 28, une très faible hystérésis sur les courbes  $C(V)$  et une faible densité de charges fixes (autour  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ). Des structures encore meilleures ont cependant été obtenues avec des films possédant davantage d'azote : très faible hystérésis, réduction de la densité de charges fixes ( $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) et d'états d'interface.







## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES





L'objet de notre étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitrides de tantale de composition allant de l'oxyde au nitrure de tantale. Pour cela, nous avons déposé des films par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron à partir d'une cible de tantale et des plasmas de compositions variables en argon/oxygène/azote. Notre étude s'est attachée à comprendre le procédé plasma en mélange à deux gaz réactifs et à caractériser la structure et les propriétés des couches ainsi obtenues. C'est pourquoi, nous avons étudié la phase plasma par spectrométrie optique d'émission afin de suivre les phénomènes de pollution de la cible. Puis nous avons analysé les films ayant subi ou non un recuit thermique par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford et de photoélectrons X mais aussi par diffraction des Rayons X. Enfin, les propriétés optiques et électriques ont été étudiées.

L'analyse du plasma par SOE nous a permis de suivre la variation de l'émission des éléments tantale, argon, azote et oxygène. Avec les mesures de la pression totale à l'intérieur de l'enceinte et de la tension d'autopolarisation de la cible, nous avons mis en évidence les phénomènes d'empoisonnement de la cible par les gaz réactifs  $O_2$  et  $N_2$ . Nous avons déterminé ainsi les limites entre le régime de pulvérisation élémentaire RPE et le régime de pulvérisation de composé RPC, qui peut être ici lié à la formation d'un oxyde, d'un nitrure ou d'un oxynitride en surface de la cible. Cette étude fine a permis de réaliser une cartographie du procédé représentant la nature de la cible suivant le débit des gaz réactifs injectés. Nous avons ensuite pu montrer que cette dernière est corrélée à la nature des films : en mode RPE, les films sont riches en tantale, en mode RPC ce sont des oxydes ou des nitrures selon le composé formé à la surface de la cible, et dans la zone de transition ce sont des oxynitrides de composition intermédiaire. Finalement, la délimitation de cette dernière zone de fonctionnement a permis de choisir comme débit total de gaz réactif égal à 1,25 sccm pour déposer des couches de type oxynitrides avec une large gamme de composition.

Le bilan des caractérisations des couches minces déposées ou ayant subi un recuit thermique à  $900^\circ\text{C}$  est le suivant :

En plasma argon/oxygène, nous avons déposé des oxydes de tantale complètement amorphes de type  $Ta_2O_5$ . Ils présentent une transparence importante dans tout le domaine du visible et une énergie de gap élevée (4 eV). Leur indice de réfraction à 1,96 eV se situe autour de 2,1.

En plasma argon/oxygène/azote, nous avons élaboré des oxynitrides de compositions et propriétés qui varient suivant le rapport entre l'oxygène et l'azote. Ces couches sont formées par un mélange de plusieurs stœchiométries ( $\text{TaN}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) dont une portion du  $\text{TaN}$  est partiellement cristallisée. La part de ce composé diminue avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Le gap optique de ces couches couvre la gamme 1,5-2,0 eV. Les indices de réfraction obtenus varient entre 2,7 et 3,3.

En plasma argon/azote, nous avons obtenu des nitrides de tantale formés par un mélange de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  et  $\text{TaN}$  dont une partie du  $\text{TaN}$  est cristallisée suivant la phase cubique. Ces films ont l'aspect opaque et possèdent une énergie de gap nulle. Les mesures ellipsométriques montrent leur faible absorption aux basses énergies ce qui valide la présence du  $\text{TaN}$  cristallisé. L'indice de réfraction est élevé : 3,5 à 1,96 eV.

Le traitement thermique en four RTA à 900°C modifie la structure des matériaux déposés et leurs propriétés.

La cristallisation des nitrides s'est améliorée, suivant la phase  $\text{TaN}$ , avec une augmentation importante de la taille des domaines de cohérence (passant de 33 à 700 Å) ; tandis que leur indice de réfraction a diminué jusqu'à 2,7.

Les oxydes ont cristallisé suivant la phase  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  orthorhombique. Le traitement a influencé leur gap qui a baissé autour de 3,5 eV alors que leur indice est resté quasi constant.

Les oxynitrides sont formés par un mélange de phases cristallisées ( $\text{TaN}$  cubique,  $\text{TaON}$  monoclinique,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  orthorhombique) et du  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  qui reste amorphe. Les couches riches en azote ou en oxygène contiennent essentiellement et respectivement du  $\text{TaN}$  et du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  avec du  $\text{TaON}$ . Leurs indices de réfraction se situent entre 2,1 et 2,3.

Enfin, les constantes diélectriques des oxydes de tantale recuits à 400°C sous atmosphère réductrice peuvent atteindre 28 pour des couches déposées sous plasma argon-oxygène ( $R_F = 1$ ).

En plus des résultats expérimentaux, ce travail souligne l'intérêt de la diffraction des Rayons X pour, entre autre, observer l'anisotropie des domaines de cohérence de phases. De plus, la définition de modèles ellipsométriques adaptés à chaque type de famille de composés du tantale renseigne à la fois sur les propriétés optiques des films mais aussi sur leur nature même. Ainsi

nous avons pu relier la présence de TaN cristallisé avec l'absorption aux basses énergies. À ce titre, les modèles développés pourront maintenant servir de référence dans des bases de données. Finalement, nous avons montré que la grande variation de composition et de structures des oxynitrides de tantale déposés permet leur utilisation dans le domaine de l'optique.

De nombreuses perspectives peuvent être dégagées de ce travail :

Au niveau du procédé :

- Contrôler les débits des gaz plasmagènes en fonction du temps de dépôt afin de déposer des couches à gradient de composition.
- Utiliser des sources microondes, pour assurer une pulvérisation homogène de la cible. Cela permet l'utilisation de toute la matière de la cible au contraire du système magnétron ou seulement un tiers de cette matière est utilisée. En effet, l'usure de la cible n'est plus localisée exclusivement sur la partie où le magnétron se localise. Ce qui permet, au niveau industriel, d'augmenter la rentabilité du procédé et ainsi diminuer son coût.

Au niveau des matériaux :

- Réaliser des mesures XPS in-situ durant la phase de croissance des couches. Cela nous permettra d'éviter le problème d'oxydation surfacique auquel nous avons été confrontés, surtout avec les nitrures, et qui a rendu nos mesures très difficiles. Ces analyses nous permettraient d'avoir une idée plus concrète des différentes étapes de la croissance du film.
- Compléter l'étude DRX par de la microscopie électronique à transmission afin d'étudier la morphologie des couches et déterminer la taille des zones cristallisées pour les confronter aux affinements microstructuraux.
- À l'aide de l'ensemble de ces études, nous essayerons de proposer un nouveau modèle de croissance d'oxynitrides, lors de l'utilisation de deux gaz réactifs.
- Élaborer des couches à gradient d'indice en suivant l'évolution in situ de leur indice de réfraction par ellipsométrie spectroscopique.
- Réaliser des mesures de vieillissement des couches minces diélectriques dont l'objectif sera d'étudier l'évolution des propriétés diélectriques et des courants de fuite dans les couches.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- 
- [1] <http://www.harisingh.com/newsOpticalARCoating.htm>,  
[2] <http://www.aps.org/publications/apsnews/200703/history.cfm>,  
[3] <http://www.dickwhitney.net/AOARCoatingsPage.htm>,  
[4] J. Li, Y. Lu, P. Lan, X. Zhang, W. Xu, R. Tan, W. Song, and K.-L. Choy, *Solar Energy* 89 (2013) 134.  
[5] P. Nostell, A. Roos, and B. Karlsson, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170.  
[6] Y. Wang, L. Chen, H. Yang, Q. Guo, W. Zhou, and M. Tao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 85.  
[7] Y. M. Song, J. H. Jang, J. C. Lee, E. K. Kang, and Y. T. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 73.  
[8] D. Glöß, P. Frach, C. Gottfried, S. Klinkenberg, J. S. Liebig, W. Hentsch, H. Liepack, and M. Krug, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4487.  
[9] P. Frach, D. Gloess, H. Bartzsch, K. Taeschner, J. Liebig, and E. Schultheiss, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3105.  
[10] F. Rebib, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2006)  
[11] T. J. Rehg, J. A. Ochoa-Tapia, A. Knoesen, and B. G. Higgins, *Applied Optics* 28 (1989) 5215.  
[12] J. Lin, N. Masaaki, A. Tsukune, and M. Yamada, *Applied Physics Letters* 74 (1999) 2370.  
[13] J. Nazon, B. Fraisse, J. Sarradin, S. G. Fries, J. C. Tedenac, and N. Fréty, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5670.  
[14] <http://www.periodni.com/fr/ta.html>,  
[15] [http://www.webelements.com/tantalum/crystal\\_structure\\_pdb.html](http://www.webelements.com/tantalum/crystal_structure_pdb.html),  
[16] J. S. Lee, S. J. Chang, J. F. Chen, S. C. Sun, C. H. Liu, and U. H. Liaw, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 242.  
[17] S. Park, Y. Baek, J. Lee, C. Park, and H. Im, *Journal of Electronic Materials* 21 (1992) 635.  
[18] S. Zaima, T. Furuta, Y. Yasuda, and M. Iida, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 1297.  
[19] D. Briand, G. Mondin, S. Jenny, P. D. van der Wal, S. Jeanneret, N. F. de Rooij, O. Banakh, and H. Keppner, *Thin Solid Films* 493 (2005) 6.  
[20] F. Rubio, J. Dennis, J. M. Albella, and J. M. Martinez-Duart, *Solar Cells* 8 (1983) 263.  
[21] Z.-W. Fu, L.-Y. Chen, and Q.-Z. Qin, *Thin Solid Films* 340 (1999) 164.  
[22] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine, and B. Baland, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 22 (1998) 269.  
[23] Y. Kavanagh, M. J. Alam, and D. C. Cameron, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 85.  
[24] W. K. Choi, L. S. Tan, J. Y. Lim, and S. G. Pek, *Thin Solid Films* 343–344 (1999) 105.  
[25] C. Chaneliere, S. Four, J. L. Autran, R. A. B. Devine, and N. P. Sandler, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 4823.  
[26] C. Chaneliere, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (1999)  
[27] M. T. Wang, Y. C. Lin, and M. C. Chen, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2538.  
[28] Y.-L. Kuo, J.-J. Huang, S.-T. Lin, C. Lee, and W.-H. Lee, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 690.  
[29] Y. X. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Y. Chen, J. Wang, G. J. Wan, N. Huang, X. B. Tian, L. P. Wang, and P. K. Chu, *Thin Solid Films* 398–399 (2001) 471.  
[30] N. Terao, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 248.  
[31] Holl, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 7989.  
[32] M. Stavrev, D. Fischer, A. Preuß, C. Wenzel, and N. Mattern, *Microelectronic Engineering* 33 (1997) 269.  
[33] M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, and K. Domen, *Catalysis Today* 78 (2003) 555.
-

- [34] H. Le Dréo, O. Banakh, H. Keppner, P. A. Steinmann, D. Briand, and N. F. de Rooij, *Thin Solid Films* 515 (2006) 952.
- [35] S. Venkataraj, H. Kittur, R. Drese, and M. Wuttig, *Thin Solid Films* 514 (2006) 1.
- [36] C. K. Chung, T. S. Chen, and N. W. Chang, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5099.
- [37] J. H. Hsieh, C. C. Chang, J. S. Cherng, and F. Y. Hsu, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4711.
- [38] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 1798.
- [39] H.-J. Cho, D.-G. Park, I.-S. Yeo, J.-S. Roh, and J. W. Park, *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001) 2814.
- [40] M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihelä, K. Kukli, M. Leskelä, and J. Jokinen, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 1712.
- [41] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, K. Drescher, and N. Mattern, *Thin Solid Films* 307 (1997) 79.
- [42] J.-L. Delacroix, Inter Edition, ETCNRS Edition (1994) 5.
- [43] J. Y., Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD (1992)
- [44] C. Manasterski, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005)
- [45] J. A. Thornton, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986) 3059.
- [46] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
- [47] B. A. Movchan, *Fiz. Met. Metalloved* 29 (1969) 653.
- [48] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2 (1984) 500.
- [49] P. B. Barna and M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27.
- [50] S. Berg and T. Nyberg, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215.
- [51] C. Rousselot and N. Martin, *Surface and Coatings Technology* 142–144 (2001) 206.
- [52] H. Frédéric, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles (2011)
- [53] H. Kakati, A. R. Pal, H. Bailung, and J. Chutia, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 083304.
- [54] <http://www.srim.org/>,
- [55] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook Of Chemical Bond Energies*
- [56] G. K. Whener, *Journal of Applied Physics* 31 (1960) 177.
- [57] D. Depla and R. D. Gryse, *Plasma Sources Science and Technology* 10 (2001) 547.
- [58] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, and R. De Gryse, *Vacuum* 66 (2002) 9.
- [59] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, and W. Eckstein, *Physical Review B* 41 (1990) 10468.
- [60] R. Snyders, J.-P. Dauchot, and M. Hecq, *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007) 113.
- [61] S. Berg, H. O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 5 (1987) 202.
- [62] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, and R. D. Gryse, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 1957.
- [63] A. G. Spencer, R. P. Howson, and R. W. Lewin, *Thin Solid Films* 158 (1988) 141.
- [64] W. D. Sproul, *Surface and Coatings Technology* 33 (1987) 73.
- [65] J. Danroc, *Surface and Coatings Technology* 33 (1987) 83.
- [66] S. Schiller, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259.
- [67] [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html),
- [68] G. Revel, *Techniques de l'ingenieur* (1995) 563.
- [69] <http://home.rzg.mpg.de/~mam/>,
- [70] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany (1997)
- [71] J. Schulte and G. Sobe, *Thin Solid Films* 324 (1998) 19.
- [72] H. Baránková, S. Berg, P. Carlsson, and C. Nender, *Thin Solid Films* 260 (1995) 181.



- [73] J.-C. Lin, G. Chen, and C. Lee, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1835.
- [74] F. Shinoki and A. Itoh, *Journal of Applied Physics* 46 (1975) 3381.
- [75] M. Vila, D. Caceres, and C. Prieto, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 7868.
- [76] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 330.
- [77] F. Zoubian, E. Tomasella, A. Bousquet, T. Sauvage, C. Eypert, *Advanced Materials Research* 324 (2011) 73.
- [78] A. Le Bail, *Powder Diffraction* 20 (2005) 316.
- [79] H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65.
- [80] P. Scherrer, *Nach. Gesell. Wissens. Gott. Math., Phys.* 1-2 (1918) 96.
- [81] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proceedings of the Physical Society* 56 (1944) 174.
- [82] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>,
- [83] T. Elangovan, S. Murugesan, D. Mangalaraj, P. Kuppusami, S. Khan, C. Sudha, V. Ganesan, R. Divakar, and E. Mohandas, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 6400.
- [84] S. Noda, K. Tepsanongsuk, Y. Tsuji, Y. Kajikawa, Y. Ogawa, and H. Komiyama, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 22 (2004) 332.
- [85] E. Atanassova, *Microelectronics Reliability* 39 (1999) 1185.
- [86] J. Chandra, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 245.
- [87] <http://www.uksaf.org/software.html>,
- [88] S. Tougaard, *Surface and Interface Analysis* 11 (1988) 453.
- [89] W. F. S. J.F. Moulder, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy*, Edité par J. Chastain. Publié par Perkin-Elmer corporation (1992)
- [90] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, and P. Marcus, *Materials Science and Engineering: B* 55 (1998) 134.
- [91] C.-A. Jong and T. S. Chin, *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 201.
- [92] A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K.-i. Ota, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5442.
- [93] Q. Y. Zhang, X. X. Mei, D. Z. Yang, F. X. Chen, T. C. Ma, Y. M. Wang, and F. N. Teng, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 127–128 (1997) 664.
- [94] <http://www.nist.gov>,
- [95] J.-B. Wu, Y.-F. Lin, J. Wang, P.-J. Chang, C.-P. Tasi, C.-C. Lu, H.-T. Chiu, and Y.-W. Yang, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 4516.
- [96] C. Jin, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Ecole doctorale onde et matière (2011)
- [97] E. Atanassova, D. Spassov, A. Paskaleva, J. Koprinarova, and M. Georgieva, *Microelectronics Journal* 33 (2002) 907.
- [98] M. Grosser, M. Münch, H. Seidel, C. Bienert, A. Roosen, and U. Schmid, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2894.
- [99] C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock, and B. O. Kolbesen, *Thin Solid Films* 437 (2003) 108.
- [100] N. Al-Aqtash, F. Apostol, W.-N. Mei, and R. F. Sabirianov, *Journal of Solid State Chemistry* 198 (2013) 337.
- [101] Lehovec, *Journal of the Less-Common Metal* 7 (1964) 397.
- [102] S.-j. J. Wu, B. Houng, and B. Huang, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 488.
- [103] N. F. Mott, *Electronic Process in Non-cristalline Materials* (1979)
- [104] W. E. Spear, *Solid. St. Comm.* 17 (1975)
- [105] F. Urbach, *Physical Review* 92 (1953) 1324.
- [106] R. Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983) 1214.
- [107] J. H. Hsieh, C. Li, and H. C. Liang, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4699.

- [108] O. Banakh, P. A. Steinmann, and L. Dumitrescu-Buforn, *Thin Solid Films* 513 (2006) 136.
- [109] E. Langereis, S. B. S. Heil, H. C. M. Knoop, W. Keuning, M. C. M. v. d. Sanden, and W. M. M. Kessels, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 073001.
- [110] P. Li, W. Fan, Y. Li, H. Sun, X. Cheng, X. Zhao, and M. Jiang, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 6917.
- [111] S. J. Henderson and A. L. Hector, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3518.
- [112] K. Maeda and K. Domen, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 7851.
- [113] J. G. E. Jellison, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 33.
- [114] Wu, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 269.
- [115] J. Mistrik, K. Takahashi, R. Antos, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Y. Anma, Y. Fukuda, M. B. Takeyama, A. Noya, Z. T. Jiang, S. M. Thurgate, and G. V. Riessen, *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 473.
- [116] J.-c. Zhou, D.-t. Luo, Y.-z. Li, and Z. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 359.
- [117] I. Karmakov, A. Konova, E. Atanassova, and A. Paskaleva, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9211.
- [118] J. Tauc, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [119] M. Houssa, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, and M. M. Heyns, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1885.
- [120] R. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 614.
- [121] A. Ruge, J.-S. Park, R. G. Gordon, and S. H. Tolbert, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2004) 3764.
- [122] S. Venkataraj, D. Severin, S. H. Mohamed, J. Ngaruiya, O. Kappertz, and M. Wuttig, *Thin Solid Films* 502 (2006) 228.
- [123] D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, and B. Samset, *Thin Solid Films* 371 (2000) 218.
- [124] Q. X. Jia, K. Ebihara, T. Ikegami, and W. A. Anderson, *Applied Physics A* 58 (1994) 487.
- [125] K. Kato, H. Toyota, Y. Jin, and T. Ono, *Vacuum* 83 (2008) 592.
- [126] W. Kern, *RCA review* (June 1970) 187.
- [127] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* Wiley-Interscience (1969 )
- [128] K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* 41 (2008) 653.
- [129] X. He, J. Wu, L. Zhao, J. Meng, X. Gao, and X. Li, *Solid State Communications* 147 (2008) 90.
- [130] Y.-H. Lee, J.-C. Kwak, B.-S. Gang, H.-C. Kim, B.-H. Choi, B.-K. Jeong, S.-H. Park, and K.-H. Lee, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) C52.
- [131] Y. Smith, *IEEE Transactions, Electron Devices* 28 (1981) 22.
- [132] A. Bousquet, A. Goullet, C. Leteinturier, N. Coulon, and A. Granier, *The European Physical Journal - Applied Physics* 42 (2008) 3.
- [133] N. Novkovski, E. Atanassova, and A. Paskaleva, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4396.

## ANNEXE



## Annexe 1

Normalisation des intensités d'émission optique

Quand les règles de sélection le permettent, le dépeuplement de l'état excité se fait par une transition radiative<sup>1</sup>. Le passage d'un électron du niveau émetteur  $p$  d'intensité  $I_p$  à un niveau  $q$  d'énergie inférieure  $E_q$ , s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie :  $h\nu_{pq} = E_p - E_q$  (figure a- 1). Cette émission spontanée par désexcitation a une importance qui est fonction de la probabilité  $A_{pq}$  de la transition  $p \rightarrow q$ .

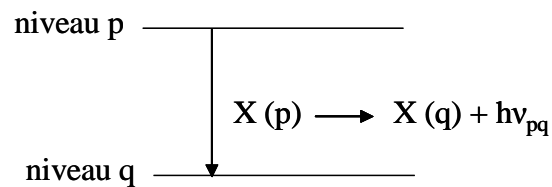


Figure A- 1. Processus d'émission spontanée d'un photon

L'expression de l'intensité lumineuse d'une raie relative à une transition radiative pour un atome  $X$  est donnée par la relation<sup>2</sup> :

$$I_X = [X_p^*] R_{pq} h\nu_{pq} A_{pq} d\Omega'$$

$d\Omega'$  est l'angle solide à l'intérieur duquel l'intensité lumineuse du plasma est détectée (valeur fixée par l'appareillage).  $A_{pq}$  et  $R_{pq}$  sont, respectivement, la probabilité de transition et la réponse spectrale de l'appareillage ;  $[X_p^*]$  est la concentration de l'espèce  $X$  à l'état excité  $p$ . Si on suppose que le niveau émetteur est peuplé de façon directe par impact électronique, le terme  $[X_p^*]$  est donné par l'expression suivante :

$$[X_p^*] = [X_p] N_e \tau_c K_{exc}^e$$

où  $N_e$  est la densité électronique,  $[X_p]$  la concentration de l'atome  $X$  considéré,  $\tau$  est la durée de vie de l'état excité  $p$ .  $K_{exc}^e$  est le coefficient d'excitation électronique ; c'est un paramètre

<sup>1</sup> G. Herzberg, "Atomic spectra and atomic structure", Dover publications **1944**.

<sup>2</sup> F. Guimaraes, J. B. Almeida, J. Bretagne, *Plasma Source Sci. Technol.* **1993**, 2, 138.

permettant de caractériser le peuplement de l'état excité. Sa valeur est obtenue par intégration, de l'énergie de seuil d'excitation  $E_{exc}$  jusqu'à l'infini, de la distribution en énergie des électrons  $f(E)$  et de la section efficace d'excitation de l'espèce considérée  $[X_p^*]$  comme le montre l'équation suivante<sup>3</sup> :

$$K_{exc}^e(E) = \int_{E_s}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \times \sigma_{exc}^e f(E) dE .$$

En faisant le rapport des intensités d'une raie d'un atome « X » étudié et celle d'un atome du gaz rare (dans notre cas l'argon), dont les énergies des niveaux supérieurs sont proches, nous obtenons :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X] K_{exc}^{e,X} R_{pq}^X h\nu_{pq}^X}{[Ar] K_{exc}^{e,Ar} R_{p'q'}^{Ar} h\nu_{p'q'}^{Ar}} .$$

En considérant que les constantes d'appareillage sont identiques, le rapport entre des concentrations en espèce est en bonne approximation proportionnelle au rapport de l'intensité des raies :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]} .$$

Cette méthode se base sur les principes de la technique de l'actinométrie<sup>4,5</sup>; elle nous sera très utile, notamment pour corréler la composition de la phase plasma à la composition élémentaire de la couche mince obtenue.

<sup>3</sup> F. Clenet, Thèse, Université de Nantes 1997.

<sup>4</sup> P. Carlsson, C. Nender, H. Barankova, S. Berg, J. Vac. Sci. Technol. 1993, A 11, 1534.

<sup>5</sup> K. B. Sundaram, A. Khan, Thin Solid Films 1997, 295 8781.

## Annexe 2

### Calcul de la densité de charges fixes

La charge globale dans l'oxyde peut être également déterminée à partir de la relation :

$$Q_0 = (\phi_{ms} - V_{FB}) \times C_{ox} \quad (IV-1)$$

Avec  $\phi_{ms}$  est la différence de travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur. Dans le cas idéal,  $\phi_{ms}$  est nul quand dans le cas réel, il y a une différence qui ne permet pas d'avoir des bandes d'énergie «plates » en l'absence de polarisation :

$$\phi_{ms} = \phi_m - \phi_s \quad (IV-2)$$

Avec  $\phi_m$  est le travail du sortie de métal.  $\phi_m = 4,3$  pour l'aluminium. Il s'agit de l'énergie qu'il faut apporter pour extraire un électron du métal.

$\phi_s$  est le travail de sortie de semi-conducteur défini par :

$$\phi_s = \chi + \frac{E_G}{2} \pm \Phi_F \quad (IV-3)$$

Où  $\chi$  est l'affinité électronique du semi-conducteur.  $\chi = 4,1$  eV pour le silicium.

$E_G$  est la bande interdite du semi-conducteur.  $E_G = 1,12$  eV pour le silicium.

$\Phi_F$  est le potentiel correspondant à la position du niveau de Fermi par rapport au niveau d'énergie intrinsèque. Le signe devant  $\Phi_F$  dépend du signe de semi-conducteur (+ pour un type n, - pour un type p) :

$$\Phi_F = \frac{k_T}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (IV-4)$$

Connaissant  $\phi_{ms}$ ,  $C_{ox}$  et  $V_{FB}$ , nous pouvons calculer la charge globale dans l'oxyde  $Q_0$ .

Enfin nous obtenons la densité de charges fixe :

$$N_f = \frac{Q_0}{q} \quad (IV-5)$$

Avec  $q$  la charge de l'électron,  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.











## ***Résumé***

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les propriétés d'un plasma réactif ainsi que les caractéristiques structurales, optiques et électriques de couches minces d'oxynitride de tantale ( $\text{TaO}_x\text{N}_y$ ) élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence.

L'élaboration de ce matériau ternaire par pulvérisation d'une cible de tantale au moyen d'un plasma contenant à la fois de l'argon, de l'oxygène et de l'azote est complexe en raison de phénomènes d'empoisonnement de la cible. L'analyse de la composition du plasma par spectroscopie d'émission optique et le suivi de l'évolution de certaines raies représentatives d'espèces excitées dans le milieu, nous ont permis de déterminer les conditions optimales au dépôt de films de types  $\text{TaO}_x\text{N}_y$  sur une large gamme de compositions.

Grâce à une étude par diffraction des rayons X et spectroscopie de photoélectrons X, nous avons suivis les évolutions structurales de couches ayant subi ou non un recuit thermique. Nous avons montré de quoi étaient constituées les parties amorphes et cristallisées de ces films et déterminé la taille des domaines de cohérence. Enfin, les propriétés optiques (indice de réfraction, gap optique, paramètre d'Urbach) et diélectriques ont été corrélées à la structure des matériaux.

**Mots Clés :  $\text{TaO}_x\text{N}_y$ , pulvérisation réactive, empoisonnement de cible, analyse plasma, couches minces, structures, ellipsométrie.**

---

---

## ***Abstract***

The aim of this thesis is to study the properties of a reactive plasma as well as the structural, optical and electrical properties of tantalum oxynitride thin films ( $\text{TaO}_x\text{N}_y$ ) prepared by radiofrequency sputtering.

The elaboration of this ternary material by sputtering a pure tantalum target using plasma containing both of argon, oxygen and nitrogen is complex due to the target-poisoning phenomenon. The analysis of the composition of the plasma by optical emission spectroscopy and monitoring the evolution of some representative line of excited species in this environment, allow us to determine the optimal conditions to deposit  $\text{TaO}_x\text{N}_y$  films over a wide range of composition.

Thanks to a study by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, we followed the structural evolution of the films subjected or not to a rapid thermal annealing. We showed by what were constituted the amorphous and crystalline parts of the films and determined the size of the crystalline domains. Finally, the optical properties (refractive index, optical gap, Urbach parameter) and dielectric behavior have been correlated with the structure of materials.

**Keywords:  $\text{TaO}_x\text{N}_y$ , reactive sputtering, target poisoning, plasma analysis, thin films, structure, ellipsometry**