



HAL
open science

Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions

Julie Guillan

► **To cite this version:**

Julie Guillan. Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00141132

HAL Id: tel-00141132

<https://theses.hal.science/tel-00141132>

Submitted on 11 Apr 2007

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

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

Université Joseph Fourier – Grenoble I

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Spécialité : Microélectronique

Soutenue le 12 décembre 2005

par

Julie GUILLAN

**Etude de capacités en couches minces à base
d'oxydes métalliques à très forte constante
diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃
déposées par pulvérisation par faisceau d'ions**

Composition du jury :

René-Louis Inglebert	Président
Philippe Gaucher	Rapporteur
Mario Maglione	Rapporteur
Olivier Joubert	Directeur de thèse
Christophe Vallée	Co-directeur de thèse
Emmanuel Defaÿ	Encadrant CEA
Pascal Ancey	Encadrant STMicroelectronics

Thèse CIFRE préparée conjointement aux
CEA-LETI/DIHS/LCRF, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9
LTM, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9
Et au sein de la société
STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles cedex

Remerciements

Je remercie tout d'abord Messieurs Pascal ANCEY et Marc AÏD de m'avoir accueilli au sein de leur groupe respectif : l'équipe Above IC de STMicroelectronics et le groupe Composants Radio-Fréquence du CEA-LETI.

Je remercie Monsieur Christophe VALLEE, co-directeur de thèse avec Monsieur Olivier JOUBERT au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, pour son encadrement, son avis critique et ses bons conseils, particulièrement au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Laurent ULMER qui a initié et encadré le début de cette thèse ainsi que Monsieur Emmanuel DEFAY qui a pris la suite de l'encadrement avec un investissement de tous les instants (même lors d'un rude week-end de décembre 2004 !). Merci pour tous vos conseils, la motivation et la confiance que vous avez su m'apporter chacun à votre manière. Un grand merci aussi pour tous les bons moments passés autour d'un thé, d'un gâteau...

Je remercie très sincèrement messieurs Philippe GAUCHER et Mario MAGLIONE d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse.

Je remercie les techniciens de STMicroelectronics et du LETI, Denis PELLISSIER-TANON, Stéphan AUBERT, David WOLOZAN, Fanny DELAGUILLAUMIE et Ludivine GALERA, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté dans la réalisation de mes nombreux échantillons.

Je remercie Françoise BAUME, Pierre et Bernard ANDRE qui m'ont initié au dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions et m'ont été d'un grand soutien au cours de nos longues (!) manips de dépôt.

Un grand merci à toutes les équipes de caractérisation physico-chimiques et électriques du LETI et de STMicroelectronics : Guy ROLLAND, François PIERRE, Roland PANTEL, Serge BLONKOWSKI, Gérard PONTHENIER, Gérard TARTAVEL. Je remercie également Brice GAUTIER du Laboratoire de Physique de la Matière pour les expériences d'AFM en mode TUNA réalisées à l'INSA de Lyon.

Merci à tous ceux qui ont participé aux expériences d'EXAFS mises en œuvre à l'ESRF, Xavier BIQUARD, Denis JALABERT, Guy ROLLAND, Emmanuel DEFAY, pour leur investissement (nuit et jour, même le we !), leur bonne humeur. Même dans la nuit du samedi au dimanche la science avance... Merci aussi à François RIEUTHORD pour les expériences d'anode tournante également réalisées à l'ESRF.

Merci également à tous les membres des équipes AIC et LCRF pour les bons moments partagés : Fanny et Ludivine (mes techniciennes de choc !), Aude, Alex (mon coloc de bureau préféré), Robert (merci pour ton humour, tes réflexions pleines de bon sens et ta farine bio...), Stéphan (pour ton humour aussi ?!), Amy (merci pour tout !), Greg, Sandrine (on l'a fait !), Alex, Guillaume, Xavier et tous les autres (ne m'en veuillez pas si j'en oublie certains)... Vous avez tous contribué à rendre ces trois années plus faciles.

Et enfin, merci à mes parents (sans qui je ne serai pas là !) et mes frères Arnaud et Thomas. Vous m'avez toujours soutenue, poussée vers l'avant, accompagnée tout au long de mon chemin. Merci Mathieu pour ton soutien au quotidien (tu as été très courageux !!!) et pour tout ce que tu sais (...). Merci à Roulio, Mémé, Kri, Caro, Cissou, Soph', Labid' et tous les autres pour ces petits moments de bonheur partagé qui rendent la vie plus douce...

Sommaire général

Introduction générale.....	6
Chapitre 1 : Problématique	10
1. Historique – Evolution de la microélectronique	12
1.1. Avancée de la microélectronique : loi de Moore	12
1.2. Transistor MOS : remplacement de l’oxyde de grille	13
1.3. Le problème des composants passifs	15
1.4. L’évolution des approches	16
2. La capacité MIM (Métal/Isolant/Métal)	17
2.1. Définitions	17
2.2. Applications	20
2.3. Les caractéristiques requises	21
2.4. Avantages et contraintes de la capacité MIM	27
3. Les solutions de remplacement	28
3.1. Problématique	28
3.2. Propriétés requises pour les applications en microélectronique	28
3.3. Les matériaux high-k	30
3.4. Les multicouches	32
4. Conclusion – intérêt de l’étude	33
Bibliographie	35
Chapitre 2 : Elaboration de films minces de STO et BTO.....	38
1. Les pérovskites : STO et BTO	40
1.1. Classification des cristaux	40
1.2. La structure pérovskite	41
1.3. Considérations cristallographiques	42
2. STO et BTO : comportement et applications	45
2.1. Comportement électrique	45
2.2. Applications	55
2.3. Etat de l’art des MIM STO et BTO	56
3. Les différentes techniques d’élaboration	61
3.1. Introduction	61
3.2. Les techniques chimiques	62
3.3. Les techniques physiques	65

4.	La pulvérisation par faisceau d'ions.....	69
4.1.	Généralités.....	69
4.2.	Les sources d'ions.....	70
4.3.	Procédé de dépôt.....	73
5.	Réalisation des capacités MIM	75
5.1.	L'empilement.....	75
5.2.	Elaboration de l'électrode supérieure et définition du condensateur.....	76
5.3.	Recuit de cristallisation	78
6.	Conclusion du chapitre	79
	Bibliographie	80
Chapitre 3 : Etude de capacités MIM à base de STO et BTO		86
1.	Mise en place d'un plan d'expériences.....	88
1.1.	Introduction.....	88
1.2.	Identification des paramètres et domaines d'étude.....	88
1.3.	Description des plans d'expériences	90
1.4.	Choix des réponses et techniques d'analyses	93
2.	BaTiO ₃	100
2.1.	Mesure d'épaisseurs	100
2.2.	Tests électriques.....	101
2.3.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique	103
2.4.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition.....	108
2.5.	Analyses complémentaires	112
2.6.	Conclusions du plan d'expériences sur l'optimisation du BTO	117
3.	SrTiO ₃	118
3.1.	Mesure d'épaisseurs	118
3.2.	Tests électriques.....	118
3.3.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique	121
3.4.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition.....	125
3.5.	Analyses complémentaires	127
3.6.	Conclusion du plan d'expériences sur l'optimisation du STO	130
4.	Conclusion du chapitre	131
	Bibliographie	133

Chapitre 4 : Lien entre structure cristallographique et propriétés

électriques.....	136
1. Analyse des courbes $\epsilon_r = f(T_{\text{recuit}})$: cas du STO.....	138
1.1. Etude préliminaire.....	138
1.2. Spectrométrie EXAFS (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>) : "Structure Fine d'Absorption X après seuil"	142
1.3. Réflectométrie de rayons X	155
1.4. Discussion – Conclusion	161
2. Effet des contraintes dans le plan sur la constante diélectrique du BTO..	162
2.1. Modèle de Pertsev	162
2.2. Conditions expérimentales	163
2.3. Caractérisation cristallographique.....	164
2.4. Conclusion	172
3. Conclusion du chapitre	173
Bibliographie	175

Chapitre 5 : Influence du procédé d'élaboration des capacités sur leurs

performances.....	178
1. Influence de l'épaisseur de diélectrique sur les caractéristiques électriques.....	180
1.1. Capacité surfacique et constante diélectrique.....	180
1.2. Courant de fuite.....	183
1.3. Conclusion	188
2. Influence des électrodes.....	189
2.1. Préparation des échantillons.	189
2.2. C(V).....	189
2.3. I(V).....	192
2.4. Etudes des hauteurs de barrière	196
2.5. Conclusion	198
3. Influence du procédé d'élaboration des capacités MIM	199
3.1. Introduction.....	199
3.2. Présentation de la technologie 100 nm.....	199
3.3. Pourquoi une telle différence de constante diélectrique ?	202
3.4. Conclusion	207
4. Conclusion du chapitre	209
Bibliographie	210

Chapitre 6 : Capacités MIM STO/BTO.....	212
1. Etat de l'art	213
1.1. Intérêt des multicouches STO/BTO	213
1.2. Synthèse bibliographique	214
2. Elaboration des multicouches	218
2.1. Essais préliminaires.....	218
2.2. Réalisation des empilements.....	220
3. Caractérisation	221
3.1. Caractérisation physico-chimique.....	221
3.2. Caractérisation électrique	224
4. Microscopie électronique en transmission.....	227
4.1. Présentation.....	227
4.2. Echantillon amorphe	228
4.3. Echantillons cristallisés	231
5. Conclusion.....	237
Bibliographie	239
Conclusion générale	242
Annexes.....	246
Annexe 1 : Plan d'expériences	247
Annexe 2 : Conditions expérimentales de dépôt de STO et BTO	250
Annexe 3 : Fiches JCPDS	251
Annexe 4 : Exemple de résultats obtenus avec le logiciel LUMIERE	253
Annexe 5 : Montage Tower-Sawyer.....	256
Annexe 6 : Procédés d'élaboration mis en œuvre pour la compréhension des variations de constantes diélectriques.....	258

Introduction générale

Depuis une trentaine d'années les technologies silicium ont connu un essor important, leurs applications étant de plus en plus nombreuses et de plus en plus complexes : informatique, automobile, secteur médical, domotique... Cependant, la principale raison de cet essor est l'explosion des télécommunications (communication par satellite, téléphonie mobile...) dans le monde.

Ces évolutions devant intervenir à moindre coût, des critères de plus en plus sévères sont donc imposés à tous les composants classiques de l'électronique :

- La miniaturisation des composants (suivant la loi de Moore),
- L'intégration de plus en plus de fonctions directement sur la puce.

Les capacités, comme les autres composants passifs, sont présentes en nombre croissant dans les applications nomades car elles permettent de développer toujours plus de fonctions.

Elles ont l'inconvénient d'occuper de grandes surfaces sur le substrat du fait des fortes capacités requises notamment pour les capacités de découplage et de liaison. Ainsi, l'utilisation de matériaux à très forte constante diélectrique (en anglais *high-k*), tels que les oxydes de structure pérovskite, permettrait de diminuer la surface qu'elles occupent tout en conservant de fortes valeurs de capacités.

Ces composants présentent également des difficultés d'intégration sur les circuits intégrés. En effet, afin d'améliorer considérablement le degré de miniaturisation, l'approche *Above IC* (« au-dessus des circuits intégrés » en français) qui consiste à réaliser les composants passifs directement à la suite des niveaux actifs sur le même substrat, impose des contraintes d'élaboration, en particulier une température maximale d'élaboration de 400°C afin de ne pas dégrader les couches sous-jacentes, principalement le métal d'interconnexion.

Les oxydes de structure pérovskite semblent être des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux ; ils permettent en effet de stocker une quantité importante de charge électrique par unité de surface (proportionnelle à la constante diélectrique). Toutefois, ils présentent certaines limitations : des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la capacité avec la température et la tension appliquée, et une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400°C, quelle que soit la technique de dépôt.

Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'élaborer et de caractériser deux de ces matériaux pérovskite dans des structures capacitives Métal/Isolant/Métal (MIM) : le titanate de strontium, SrTiO_3 (STO), et le titanate de baryum, BaTiO_3 (BTO), ainsi que leur association en multicouches STO/BTO. Le comportement diélectrique de ces structures est encore peu connu, mais des travaux ont montré qu'elles semblent très prometteuses pour dépasser les limitations actuelles des pérovskites mentionnées plus haut.

La technique que nous avons utilisée pour déposer ces matériaux est une technique par voie physique : la pulvérisation par faisceaux d'ions (*Ion Beam Sputtering* en anglais). Elle possède les avantages de la pulvérisation cathodique classique (haute pureté, très bonne adhérence), tout en permettant un grand contrôle des dépôts (ce qui est délicat dans le cas de dépôt par voie chimique) du fait de la possibilité de régler indépendamment les paramètres de dépôt.

Ce procédé de dépôt nous a permis de mettre au point les matériaux étudiés en réalisant des plans d'expériences, techniques d'optimisation encore peu utilisées dans le secteur de la recherche mais couramment mises en œuvre dans le cadre industriel afin de limiter les coûts.

La corrélation entre les mesures électriques et les analyses physico-chimiques fines réalisées en collaboration avec les équipes de l'ECP (Ecole Centrale de Paris), de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et de l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Lyon ont permis une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu.

Le **chapitre 1** présente le contexte scientifique et technologique de cette étude. Ce chapitre détaille le principe de la capacité Métal/Isolant/Métal (MIM) ainsi que ses différentes applications et les matériaux à forte constante diélectrique en cours de développement.

Les matériaux se trouvant au cœur de notre étude (SrTiO_3 et BaTiO_3) sont présentés dans le **chapitre 2**. Il dresse un état de l'art sur les performances des capacités MIM élaborées à base de ces matériaux. On présente ensuite en détails la technique utilisée pour déposer nos matériaux : la pulvérisation par faisceau d'ions.

Le **chapitre 3** traite de la mise en œuvre et de l'analyse de plans d'expériences sur les paramètres de dépôt de STO et BTO. Il permet de mettre en avant les paramètres influant sur la température d'obtention de la phase pérovskite à forte constante diélectrique et sur la valeur de cette constante diélectrique.

Les **chapitres 4 et 5** sont dédiés à l'étude approfondie de l'influence de la microstructure de nos matériaux (influence « intrinsèque » aux matériaux) et des procédés d'élaboration des capacités (influence « extrinsèque » aux matériaux) sur les performances de nos capacités en terme de température d'élaboration, de valeur de capacité et de courant de fuite.

Le **chapitre 6** est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des multicouches STO/BTO. Un état de l'art sur ces multicouches est également présenté.

Chapitre 1 : Problématique

L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord de mettre en place le contexte scientifique et technologique dans lequel est réalisée cette étude, à savoir une recherche de miniaturisation permanente dans le domaine des composants en microélectronique.

Dans un deuxième temps nous présentons la capacité MIM (Métal/Isolant/Métal), composant sur lequel est centré ce travail, avec ses multiples applications et les caractéristiques requises.

Les différents matériaux high-k (haute constante diélectrique) envisageables pour le remplacement de l'oxyde de silicium (SiO_2) ainsi que les propriétés nécessaires à l'intégration dans une structure MIM sont abordés dans la troisième partie.

Sommaire

1.	Historique – Evolution de la microélectronique.....	12
1.1.	Avancée de la microélectronique : loi de Moore.....	12
1.2.	Transistor MOS : remplacement de l'oxyde de grille.....	13
1.3.	Le problème des composants passifs	15
1.4.	L'évolution des approches.....	16
2.	La capacité MIM (Métal/Isolant/Métal)	17
2.1.	Définitions	17
2.1.1.	Propriétés physiques.....	17
2.1.2.	Capacité MIM.....	20
2.2.	Applications.....	20
2.2.1.	Capacité de découplage RF.....	20
2.2.2.	Capacité analogique	21
2.2.3.	Capacité de liaison	21
2.2.4.	DRAM (Dynamic Random Access Memory)	21
2.3.	Les caractéristiques requises	21
2.3.1.	Capacité surfacique	21
2.3.2.	Linéarité en tension	22
2.3.3.	Tension alternative et pertes diélectriques.....	23
2.3.4.	Tension continue et courants de fuite.....	24
2.3.5.	Tension et champ de claquage	27
2.4.	Avantages et contraintes de la capacité MIM.....	27
2.4.1.	Avantages	27
2.4.2.	Contrainte	28

3.	Les solutions de remplacement	28
3.1.	Problématique	28
3.2.	Propriétés requises pour les applications en microélectronique	28
3.2.1.	Constante diélectrique	29
3.2.2.	Hauteur de barrière.....	29
3.2.3.	Stabilité thermodynamique	29
3.2.4.	Morphologie du film	29
3.3.	Les matériaux high-k.....	30
3.4.	Les multicouches	32
4.	Conclusion – intérêt de l'étude.....	33
	Bibliographie.....	35

1. Historique – Evolution de la microélectronique

1.1. Avancée de la microélectronique : loi de Moore

Au cours des quarante dernières années, des progrès surprenants ont été accomplis dans les technologies liées aux microprocesseurs, grâce à la réduction en taille des dispositifs semiconducteurs, ayant pour résultat une augmentation constante du nombre de composants par puce. Devant cette évolution extrêmement rapide on a cherché à formuler des hypothèses sur le progrès de leurs performances. Ainsi Gordon Moore, cofondateur de la société Intel, avait affirmé en 1965 au cours d'une conférence de presse, que "le nombre de transistors par circuit de même taille va doubler tous les 18 mois" [1]. Cette affirmation a marqué les esprits, puisqu'elle est devenue un défi à tenir pour les fabricants de microprocesseurs, et plus particulièrement pour Intel. Comme le montre la Figure 1-1, la loi de Moore est suivie depuis étonnamment longtemps [2].

Cette croissance a été basée sur une optimisation soigneusement développée et de plus en plus complexe d'un ensemble relativement restreint de matériaux et de processus en corrélation, mais sans révolution majeure dans la conception fondamentale des dispositifs, et avec seulement des changements mineurs dans les matériaux constitutifs de base (à l'exception notable de l'introduction du cuivre pour diminuer la résistance de ligne).

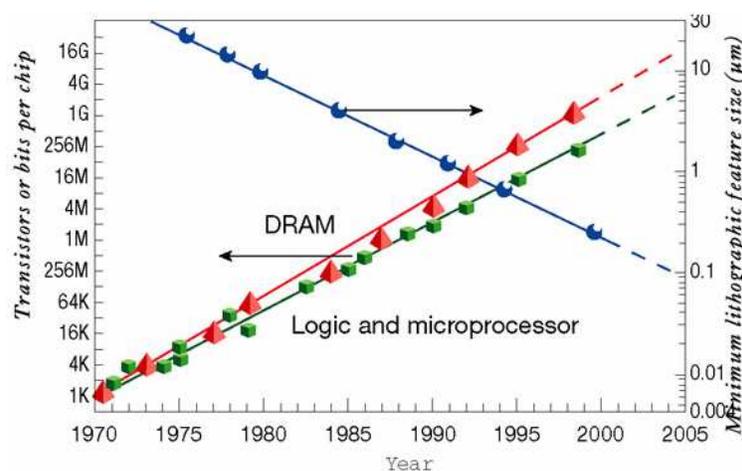


Figure 1-1 : Graphique montrant la croissance continue dans la densité de dispositifs en parallèle avec la diminution de la taille des motifs de lithographie. [2]

1.2. Transistor MOS : remplacement de l'oxyde de grille

L'évolution exceptionnelle de la microélectronique est en grande partie liée à la miniaturisation du transistor à effet de champ (MOSFET pour *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) (Figure 1-2) : c'est le dispositif le plus employé dans les circuits intégrés. Pour continuer cette croissance et atteindre les spécifications prédites par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductor*) [3] pour suivre au mieux la loi de Moore, les industries de la microélectronique vont devoir travailler sur l'évolution des moyens de mise en œuvre :

- Evolution des techniques de lithographie pour élaborer des composants de dimensions de plus en plus réduites (lithographie *e-beam*),
- Diminution des règles de dessin pour augmenter la densité des transistors et améliorer les performances,
- Réalisation d'interconnexions plus efficaces (développement de matériaux diélectriques *low-k*) afin d'augmenter la densité des composants en réduisant les effets capacitifs,
- Amélioration de la productivité,
- Meilleure gestion des coûts de production.

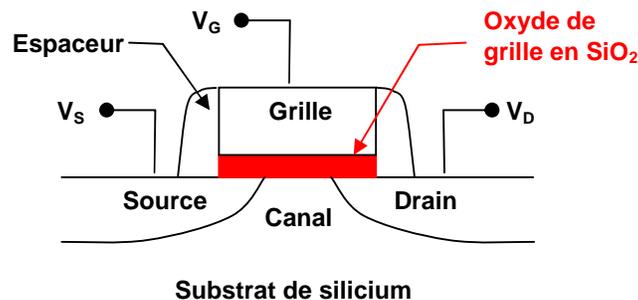


Figure 1-2 : Schéma d'un transistor MOS.

Elles vont également devoir travailler sur l'évolution des matériaux utilisés pour la réalisation des composants.

Actuellement l'oxyde de silicium (SiO_2) est le matériau diélectrique fondamental en microélectronique grâce aux nombreux avantages qu'il présente [4]:

- Sa formation naturelle avec le silicium par oxydation du substrat,

- Sa stabilité thermique : il est stable même à très haute température avec un point de fusion à 1713°C,
- Une faible densité de défauts à l'interface Si/SiO₂ (de l'ordre de 10¹⁰ charges/cm²) et dans le volume du SiO₂ (de l'ordre de 10¹⁶ charges/cm³),
- Une large bande interdite (9 eV),
- Une haute résistivité électrique ($\geq 10^{15} \Omega.cm$),
- Un champ de claquage élevé (~ 10 MV/cm).

Son utilisation en tant qu'oxyde de grille des transistors permet d'isoler de manière satisfaisante l'électrode de grille (en poly-Si) du canal (en Si). Jusqu'à présent, les industriels ont cherché à diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille pour améliorer les performances des transistors, ce qui permet de conserver une capacité élevée tout en diminuant les surfaces mises en jeu (par la réduction de la longueur du canal). En effet, sa capacité surfacique est inversement proportionnelle à son épaisseur comme le montre l'équation 1-1 :

$$C_S = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{e_{ox}} \quad \text{Équation 1-1}$$

Où C_S est la capacité surfacique de l'oxyde de grille, ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 1/36\pi \cdot 10^{-9} \text{ F.m}^{-1}$ soit $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ϵ_{ox} et e_{ox} , respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur de l'oxyde.

Toutefois, la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille a ses limites. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche de SiO₂ devient inférieure à ~ 3 nm, des électrons peuvent franchir directement l'oxyde par effet tunnel, ce qui augmente considérablement le courant de fuite [5]. Le courant tunnel direct augmente exponentiellement avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde. Cette augmentation exponentielle pose des problèmes sur le fonctionnement des transistors MOSFET, en terme de dissipation de puissance et de fiabilité.

Ainsi, à cause des courants de fuite trop importants pour des oxydes de grille trop minces, il ne va plus être envisageable de diminuer encore l'épaisseur de SiO₂. Une solution à ce problème est donc de remplacer le SiO₂ par un autre matériau présentant une constante diélectrique plus élevée. On appelle ces matériaux, les matériaux *high-k* pour « haute constante diélectrique ». Ce matériau devra présenter une capacité surfacique identique à celle obtenue avec du SiO₂ soit :

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}}{e_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{high-k}}{e_{high-k}} \quad \text{Équation 1-2}$$

Comme la constante diélectrique du matériau *high-k* est plus élevée que celle du SiO₂, son épaisseur sera plus grande que celle du SiO₂, le courant tunnel sera donc limité. De plus lorsque l'épaisseur du diélectrique diminue, la tension qu'il peut supporter diminue également.

Un moyen d'évaluer l'efficacité des candidats potentiels au remplacement du SiO₂ est l'utilisation de la notion d'épaisseur d'oxyde équivalente, aussi appelée EOT (pour *Equivalent Oxide Thickness*). Elle se définit par :

$$EOT = e_{SiO_2} = \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{high-k}} e_{high-k} \quad \text{Équation 1-3}$$

Cette grandeur représente l'épaisseur théorique de SiO₂ qu'il faudrait pour obtenir la même capacité surfacique que celle obtenue avec le matériau de remplacement.

1.3. Le problème des composants passifs

La miniaturisation des systèmes électroniques, particulièrement dans le domaine des systèmes nomades, augmente la demande de composants électroniques miniaturisés avec de plus en plus de fonctionnalités. La miniaturisation doit donc aller avec l'augmentation de la fonctionnalité des composants actifs et une grande diminution de la taille des composants passifs (principalement les résistances, inductances et capacités mais aussi commutateurs, résonateurs...).

La diminution de la taille des composants passifs joue en particulier un rôle clef puisqu'un nombre croissant de ceux-ci est nécessaire pour les applications sans fil actuelles. En effet, une grande quantité de signaux analogiques est impliquée. De plus les besoins en courant des microprocesseurs augmentant, plus de capacités de découplages sont nécessaires à proximité des puces pour les isoler des bruits des alimentations et des abaissements de tension. Les passifs peuvent ainsi représenter plus de 70% des composants d'un système électronique (Figure 1-3).

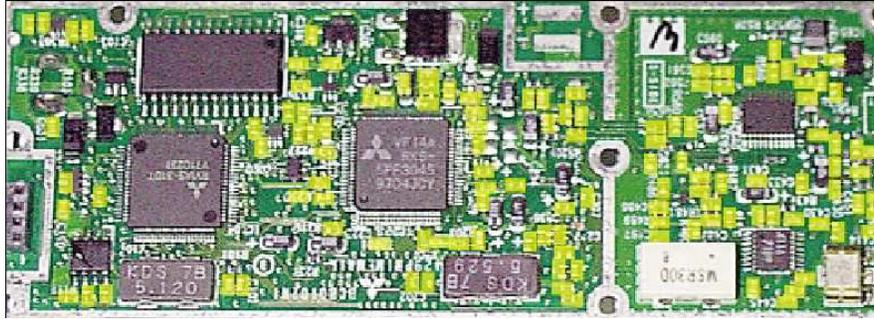


Figure 1-3 : Téléphone portable typique montrant les composants passifs marqués en jaune. [6]

La miniaturisation est ainsi, sans compter la réduction des coûts et l'amélioration de leur qualité, un enjeu majeur dans le marché actuel des composants passifs. En résumé, les challenges clefs associés aux composants passifs sont les suivants [6] :

- Leur taille globalement constante,
- Leur nombre croissant,
- Le coût d'assemblage,
- Les effets parasites des connexions électriques associées,
- La fiabilité des joints de soudure,
- La large gamme de valeurs requises.

Certains de ces problèmes sont intrinsèquement en conflit. En effet, réduire la taille des composants pour augmenter leur densité et diminuer les parasites électriques complexifient les procédés d'assemblage.

1.4.L'évolution des approches

Auparavant les capacités se présentaient sous forme de composants discrets ; les composants étaient alors montés en surface sur les circuits. La technologie a évolué vers une approche appelée *Stand Alone* dans laquelle les composants passifs sont réalisés sur substrat spécifique connecté ensuite au substrat actif. Puis, dans un but de miniaturisation des systèmes, les industriels ont cherché à intégrer les capacités, en les concevant à même le silicium.

Cette approche *In IC* (littéralement, dans les circuits intégrés) présente plusieurs avantages [7] :

- Un gain de place,
- Un bénéfice au niveau électrique en réduisant les inductances parasites,
- Les industriels peuvent également créer des composants avec les spécifications désirées sans avoir à choisir parmi les composants standards proposés par les fabricants.

Une nouvelle direction a ensuite été prise avec le développement de la capacité MIM (Métal/Isolant/Métal) au lieu de la capacité MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur). En effet, celle-ci s'inscrit dans l'approche que l'on appelle *Above IC* (littéralement, au-dessus des circuits intégrés), dans laquelle les composants passifs sont réalisés directement à la suite des niveaux actifs, sur le même substrat. Cela correspond à une évolution vers l'intégration verticale schématisée dans la Figure 1-4. Par rapport à l'approche *In IC*, cette approche permet entre autre de réduire la capacité parasite, le condensateur étant situé plus loin du substrat.

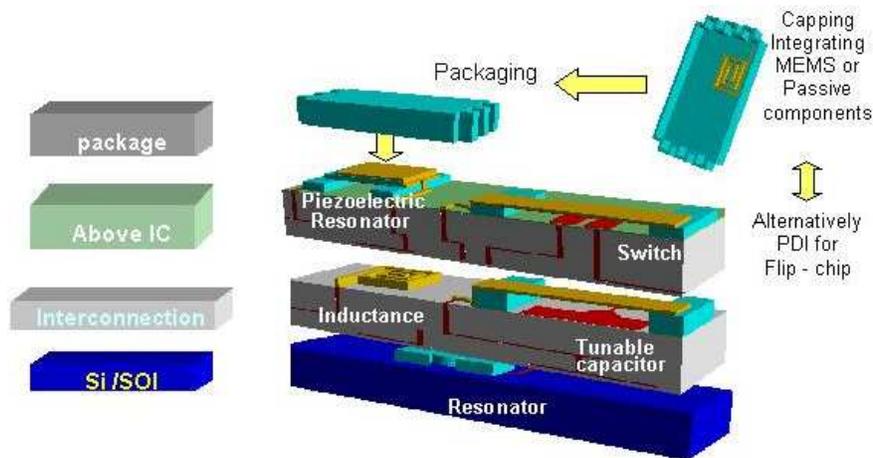


Figure 1-4 : Schématisation de l'intégration verticale des composants. [8]

2. La capacité MIM (Métal/Isolant/Métal)

2.1. Définitions

2.1.1. Propriétés physiques

La polarisation \vec{P} est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_n q_n \vec{r}_n \quad \text{Équation 1-4}$$

Où V est le volume de la maille cristalline et \vec{r}_n est le vecteur position de la n^{ième} charge q_n dans la maille cristalline.

Du point de vue macroscopique, la polarisation \vec{P} d'un matériau linéaire et isotrope est reliée au champ extérieur appliqué \vec{E} et au déplacement électrique \vec{D} par les relations suivantes :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{Équation 1-5}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{Équation 1-6}$$

où ϵ_r (appelée k par les anglo-saxons) est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau et χ sa susceptibilité diélectrique ($\epsilon_r = 1 + \chi$).

Notons que pour un cristal non cubique, la réponse diélectrique est décrite par les composantes du tenseur de susceptibilité ou du tenseur de constante diélectrique :

$$\vec{P}_\mu = \chi_{\mu\nu} \epsilon_0 \vec{E}_\nu \text{ et } \epsilon_{\mu\nu} = 1 + \chi_{\mu\nu} .$$

La constante diélectrique d'un matériau symbolise la propriété de ce matériau à stocker des charges. Plus le matériau peut stocker de charges, plus sa constante diélectrique est élevée.

A l'échelle microscopique, la polarisation d'un cristal peut être reliée au champ électrique local \vec{E}_{loc} par la relation :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{loc} = N (\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d) \vec{E}_{loc} \quad \text{Équation 1-7}$$

Où N est le nombre de dipôles élémentaires par unité de volume et α la polarisabilité totale qui est habituellement décomposée en trois parties : électronique α_e , ionique α_i et dipolaire α_d , comme le montre la Figure 1-5.

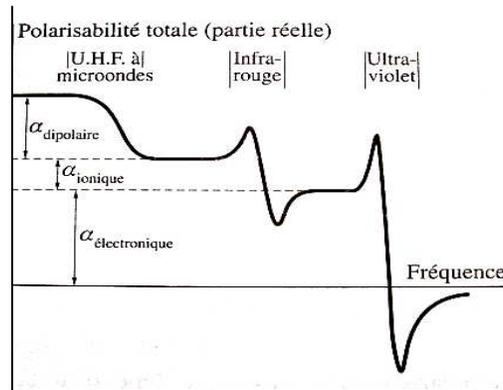


Figure 1-5 : Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence. [9]

La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. La polarisabilité dipolaire provient, quant à elle, des molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué.

Le champ local en un atome \vec{E}_{loc} est la somme du champ électrique des sources externes (champ électrique appliqué \vec{E}) et du champ des dipôles internes au matériau. Il peut s'écrire sous la forme suivante qui est appelée relation de Lorentz :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad \text{Équation 1-8}$$

Si le champ local est donné par la relation de Lorentz, on peut déduire des équations 1-5 et 1-7 la relation de Clausius-Mossotti qui relie la constante diélectrique à la polarisabilité :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{Équation 1-9}$$

Notons également que la permittivité d'un matériau diélectrique peut s'écrire sous la forme complexe de la façon suivante dans la gamme des fréquences audio aux fréquences optiques :

$$\epsilon_c(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega) \quad \text{Équation 1-10}$$

La partie réelle de la permittivité, ϵ' , est une mesure de la polarisation diélectrique du matériau. La partie imaginaire, ϵ'' , définit la puissance moyenne absorbée par le milieu par unité de volume ; ϵ'' est une mesure des pertes d'énergie.

2.1.2. Capacité MIM

Les capacités MIM sont des condensateurs plans constitués d'une couche isolante entre deux couches métalliques, les électrodes, qui constituent les armatures du condensateur (Figure 1-6). Lorsque l'on applique une différence de potentiel V entre ces deux armatures, le condensateur se charge et il apparaît une charge $Q = CV$, où C est la capacité du condensateur.

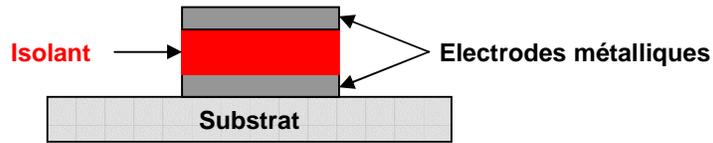


Figure 1-6 : Schéma d'une capacité MIM

La capacité de ce condensateur plan s'écrit :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \quad \text{Équation 1-11}$$

Avec :

- ε_0 , la permittivité du vide ($1/36\pi \cdot 10^{-9} \text{ F.m}^{-1}$ soit $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
- ε_r , la constante diélectrique relative du matériau
- S , la surface des électrodes en regard
- e , l'épaisseur de l'isolant.

2.2. Applications

Il existe différentes applications de la capacité MIM qui ne requièrent pas toutes les mêmes propriétés. Les principaux critères à prendre en compte sont les suivants :

- La valeur de la capacité,
- La stabilité de la capacité vis-à-vis de la tension appliquée (linéarité, cf 2.3.2),
- Les pertes de la capacité.

2.2.1. Capacité de découplage RF

Pour des signaux radiofréquences (RF), on observe un couplage électrique entre les lignes électriques présentes dans les différents niveaux intermétalliques. Des capacités de

découplage placées entre l'alimentation et la masse sont donc nécessaires pour limiter ce phénomène.

Les valeurs de capacité requises se situent entre 2 et 1000 nF. Pour cette application la linéarité en tension n'est pas indispensable ($\pm 30\%$) tant qu'une capacité minimum est maintenue sous toutes les conditions de fonctionnement. Ces capacités sont destinées à être utilisées avec une tension de 5 V et elles ne sont pas très sensibles aux fuites ($J = 10^{-4}$ A/cm² à 5 V et 125°C).

2.2.2. Capacité analogique

Les valeurs de capacité requises se trouvent entre 1 et 100 pF, soit plusieurs ordres de grandeur en dessous de celles nécessaires pour l'application de découplage. Ces applications nécessitent une grande linéarité en tension et des courants de fuite très faibles.

2.2.3. Capacité de liaison

Située entre deux blocs, elle permet l'isolation de la tension continue et requiert une capacité de 1 à 10 nF. Elle est très sensible à la capacité parasite, celle-ci ne devant pas dépasser le pF. Dans l'approche *Above IC*, l'avantage réside dans le fait qu'elle est située loin du substrat. Elle est par contre moins sensible aux fuites et à la linéarité que la capacité analogique.

2.2.4. DRAM (Dynamic Random Access Memory)

Les mémoires DRAM sont basées sur le stockage d'une charge électrique dans un oxyde diélectrique. L'amélioration de leurs propriétés capacitives est nécessaire pour poursuivre la miniaturisation de ces mémoires.

Des développements sont en cours pour remplacer la structure MIS (Métal/Isolant/Semiconducteur) (« front end ») par une structure MIM (« back end »).

2.3. Les caractéristiques requises

2.3.1. Capacité surfacique

Elle est exprimée en nF/mm² ou fF/μm². Les besoins ne sont pas identiques pour toutes les applications. Néanmoins, la volonté d'augmenter la valeur de la capacité surfacique oblige à développer de nouveaux matériaux à forte permittivité.

2.3.2. *Linéarité en tension*

Les capacités MIM doivent avoir une valeur de capacité constante lorsque la tension appliquée varie (régime d'accumulation). En réalité ceci n'est pas respecté et on observe une légère variation de la capacité. Cette variation de la capacité en fonction de la polarisation appliquée aux bornes d'un condensateur MIM est appelée non linéarité en tension. Elle suit généralement une loi polynomiale du second degré :

$$C(V) = C_0(\alpha V^2 + \beta V + 1) \quad \text{Équation 1-12}$$

Où C_0 est la capacité mesurée à 0 V et α et β sont respectivement les coefficients quadratique (exprimé en ppm/V²) et linéaire (exprimé en ppm/V) de la capacité.

Les origines physiques de ces coefficients sont assez mal connues. La concavité de la courbe C-V sera positive ou négative selon l'importance de chacune de ces contributions. La Figure 1-7 présente des exemples de courbes C(V) ayant des courbures différentes selon le diélectrique employé dans la structure MIM, BaTiO₃ et Y₂O₃. On note également que l'amplitude des effets n'est pas la même pour ces deux matériaux : BaTiO₃ présente une non linéarité bien plus grande que Y₂O₃.

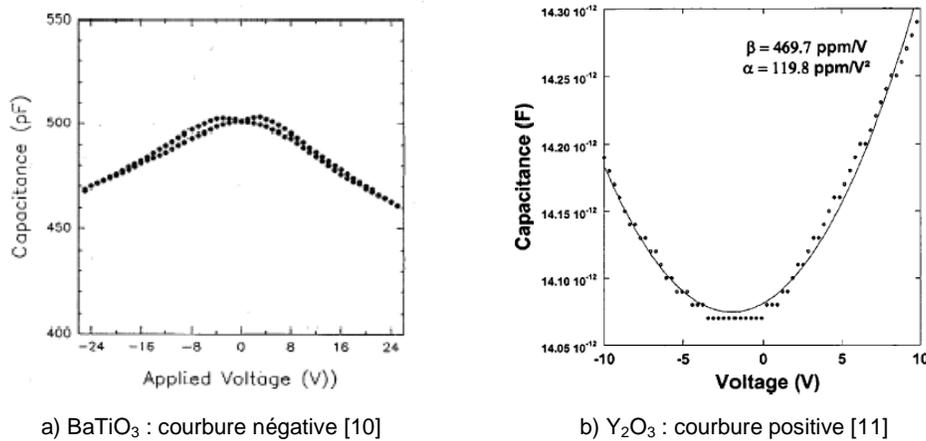


Figure 1-7 : Courbes C(V) observées dans des structures MIM

En pratique on étudie la linéarité en tension en calculant la capacité normalisée, $\Delta C/C_0$ qui est égale à :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(V) - C_0}{C_0} = \alpha V^2 + \beta V \quad \text{Équation 1-13}$$

On déduit de cette expression les valeurs de α et β . La valeur recommandée par l'ITRS pour α doit être inférieure à 100 ppm/V² dans le cas des capacités analogiques et inférieure à 1000 ppm/V² pour les capacités de découplages [3]. Dans le cas de β , même si sa valeur doit être aussi faible que possible, elle est moins critique car elle peut-être annulée grâce à une technique d'architecture différentielle.

2.3.3. Tension alternative et pertes diélectriques

Les matériaux isolants ne sont pas parfaits. Ainsi lorsqu'on applique une tension alternative aux bornes d'un condensateur cela va se traduire par des pertes diélectriques. Celles-ci sont, le plus souvent évacuées par effet Joule

On peut donner deux schémas équivalents d'une capacité associée à ces pertes, « série » ou « parallèle », dans lesquels les pertes sont matérialisées par la résistance R (Figure 1-8). En pratique, on choisit l'une ou l'autre de ces représentations en fonction de l'ordre de grandeur des pertes.

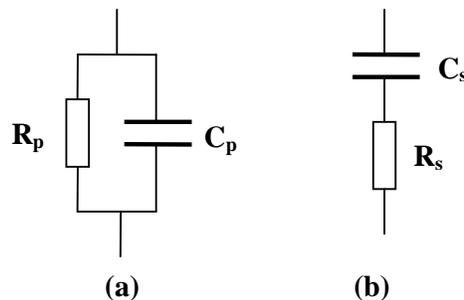


Figure 1-8 : Schémas électriques équivalents d'un isolant réel (a) parallèle, (b) série.

Les pertes diélectriques sont définies par la tangente de l'angle de perte, appelé $\tan \delta$, l'angle de perte δ étant le complément à 90° de l'angle de déphasage ϕ induit par l'isolant entre le signal alternatif d'entrée (tension) et celui de sortie (courant) (Figure 1-9).

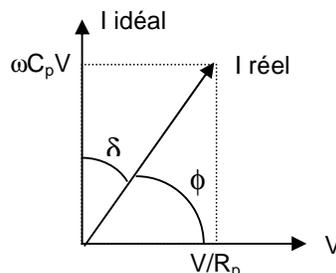


Figure 1-9 : Représentation schématique de l'angle de perte δ dans le cas d'une modélisation RC parallèle.

Dans le cas d'une modélisation de type RC en parallèle, les pertes diélectriques sont définies par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad \text{Équation 1-14}$$

Avec R_p , la résistance du circuit équivalent, C_p , sa capacité et ω la fréquence du signal alternatif.

2.3.4. Tension continue et courants de fuite

Lorsqu'on applique une tension continue aux bornes d'un condensateur, des courants de fuite apparaissent. Ces courants de fuite sont causés par différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la structure du composant réalisé, qui vont permettre le passage d'électrons. En cherchant l'origine des courants de fuite, les imperfections du condensateur peuvent ainsi être déterminées.

Les courants de fuite dans un condensateur peuvent être principalement liés aux phénomènes de conduction suivant :

- L'émission thermoélectronique ou effet Schottky (voie 1 de la Figure 1-10) : des porteurs de charge sont injectés depuis l'électrode métallique dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel résultant de l'interface métal/diélectrique.
- Le courant tunnel ou effet Fowler-Nordheim (voie 2 et 3 de la Figure 1-10) : il s'agit d'un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie. Les porteurs de charge se propagent d'une armature à l'autre du condensateur à travers le diélectrique.
- L'effet Poole-Frenkel (Figure 1-11) : ce mécanisme dépend de la densité de défauts (pièges) présents dans le diélectrique. Les électrons se propagent par sauts entre états localisés dans la bande interdite du diélectrique. Ces états localisés sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). Cet effet résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation E_i de ces centres avec l'application d'un champ électrique.
- La limitation par charge d'espace : elle intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface métal/diélectrique est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le diélectrique. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs.

Les deux premiers mécanismes sont contrôlés par l'interface métal/diélectrique alors que dans les deux autres mécanismes, la conduction est contrôlée par le volume du diélectrique.

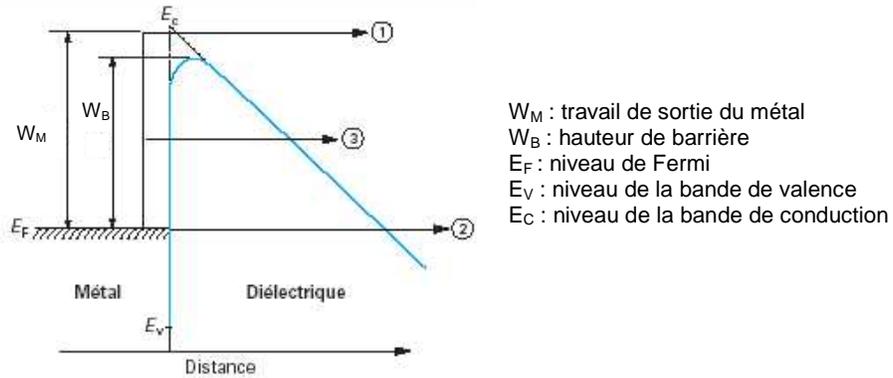


Figure 1-10 : Diagramme de bande à l'interface électrode métallique – diélectrique.

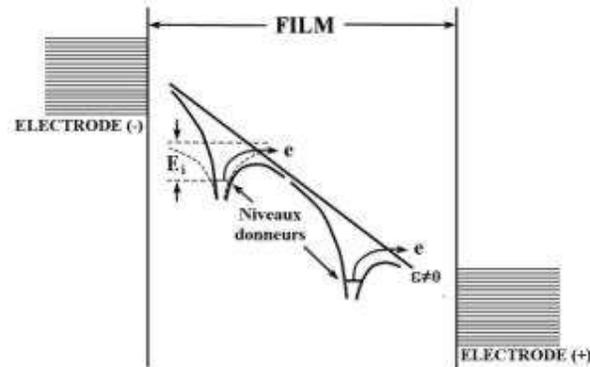


Figure 1-11 : Schéma du principe de la conduction Poole-Frenkel [12]

Le Tableau 1-1 résume les différents types de conduction que nous venons de décrire ainsi que la dépendance du courant avec la tension appliquée.

Tableau 1-1 : Différents phénomènes de conduction dans les diélectriques

Type de conduction	Loi de densité de courant
Effet Schottky	$J_S = AT^2 \exp\left(-\frac{W_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2}\right]$
Effet tunnel	$J_{FN} = \frac{q^3}{8\pi\hbar W_B} E^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m} \cdot W_B^{3/2}}{E}\right)$
Effet Poole-Frenkel	$J_{PF} = J_0 \exp\left(-\frac{W_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 E}{\epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2}\right]$
Limitation de charge d'espace	$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{E^2}{t}$

A : Constante de Richardson-Schottky donnée par $A = 4\pi \cdot m \cdot k^2 / h^3$

m : masse d'un électron

k : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

W_B : hauteur de barrière

q : charge d'un électron

μ : mobilité d'un porteur de charge

t : épaisseur du diélectrique

On peut ainsi reconnaître le mécanisme de fuite mis en jeu en traçant différentes courbes :

- Si le graphe liant $\ln J$ à $E^{1/2}$ est une droite il s'agit d'un effet Schottky ou Poole-Frenkel,
- Si le graphe liant $\ln J$ à $1/T$ à un champ donné est une droite il s'agit d'un effet Poole-Frenkel,
- Si le graphe liant $\ln(J/E^2)$ à $1/E$ est une droite il s'agit d'un effet Fowler Nordheim ; de plus c'est le seul mécanisme sur lequel la température a un effet négligeable,
- Si le graphe liant J à E^2 est une droite il s'agit d'un mécanisme par limitation de charge d'espace.

2.3.5. *Tension et champ de claquage*

Pour des raisons de fiabilité électrique, les applications MIM nécessitent une tension de claquage élevée. D'une application à l'autre, les tensions aux bornes des condensateurs peuvent varier. Les capacités MIM doivent pouvoir supporter des tensions de ± 10 V.

McPherson et al. [13] ont montré que le champ de claquage E_{BD} diminue lorsque la constante diélectrique augmente d'après la relation suivante :

$$E_{BD} = 29,9 \cdot \epsilon_r^{-0,65} \quad \text{Équation 1-15}$$

Il existe donc un compromis entre champ de claquage et constante diélectrique. La Figure 1-12 présente l'évolution du champ de claquage avec la constante diélectrique en utilisant la formule de McPherson pour différents diélectriques.

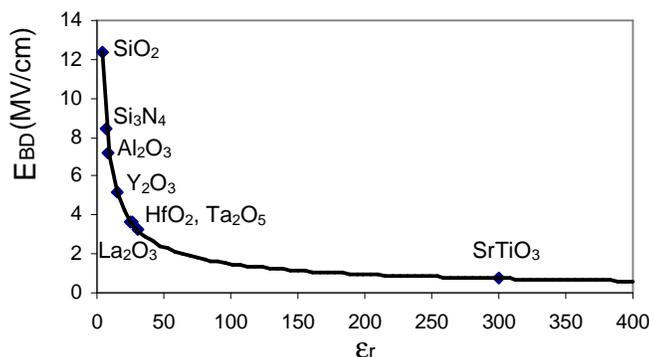


Figure 1-12 : Application de la formule de McPherson à différents diélectriques.

2.4. Avantages et contraintes de la capacité MIM

2.4.1. *Avantages*

Les électrodes métalliques présentent une résistivité très inférieure à celle du silicium ou du polysilicium, ce qui permet la diminution des résistances d'accès.

De plus, la capacité est empilable : elle peut se trouver au-dessus des composants actifs, deux capacités MIM peuvent être réalisées à deux niveaux de métal différents et être associées en parallèle. Ce type d'architecture permet un gain de place important.

Enfin, sa position permet de diminuer les capacités parasites par rapport au substrat.

2.4.2. Contrainte

Une des contraintes majeures de la capacité MIM est une contrainte d'intégration. L'élaboration de la capacité arrive en fin de procédé d'intégration, le budget thermique lui étant alloué est donc limité afin d'éviter la dégradation des composants et interconnexions des niveaux précédents. Les températures d'élaboration (dépôt et recuit) ne doivent donc pas dépasser 400°C (dégradation de l'aluminium et du cuivre).

3. Les solutions de remplacement

3.1. Problématique

En ce qui concerne les technologies avancées, on recherche une augmentation de la capacité en préservant les caractéristiques analogiques et radiofréquences aussi proches que possible des spécifications actuelles.

Pour augmenter la capacité, d'après l'équation 1-11, trois solutions sont possibles :

- Diminuer l'épaisseur de diélectrique,
- Augmenter la surface de la capacité,
- Augmenter la constante diélectrique.

La diminution de l'épaisseur de diélectrique provoque une augmentation importante des courants de fuite et pose un problème de fiabilité et de défektivité pour des épaisseurs inférieures à 200 Å dans le cas des oxydes et nitrures de silicium.

Il faut donc se tourner vers la deuxième solution en utilisant des procédés de fabrication de capacité en tranchées ou vers la troisième solution en changeant de matériau diélectrique et en prenant des isolants possédant une permittivité relative plus élevée que SiO_2 et Si_3N_4 , ce qui permet de conserver une épaisseur de diélectrique non critique.

Nous nous intéressons dans cette étude à la troisième solution.

3.2. Propriétés requises pour les applications en microélectronique

Ce paragraphe présente les critères que doivent remplir les candidats au remplacement du SiO_2 [14].

3.2.1. Constante diélectrique

Ils doivent tout d'abord avoir une constante diélectrique plus élevée que SiO₂ comme il a déjà été dit précédemment. Le Tableau 1-2 présente les valeurs de constante diélectrique de quelques candidats au remplacement du SiO₂.

Tableau 1-2 : Constante diélectrique de matériaux high-k prometteurs (la constante diélectrique du SiO₂ est indiquée pour comparaison) [14]

Matériau	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	HfO ₂	ZrO ₂
Constante diélectrique	3,9	7	9	15	30	26	80	25	25

3.2.2. Hauteur de barrière

La permittivité doit être mise en balance avec la hauteur de barrière entre le diélectrique et le métal pour éviter les courants de fuite. Il faut que l'écart entre la bande de conduction (valence) du diélectrique et celle du métal soit le plus élevé possible de manière à empêcher le passage des électrons.

3.2.3. Stabilité thermodynamique

Il est également important que le diélectrique soit stable thermodynamiquement, c'est-à-dire qu'il réagisse le moins possible avec les électrodes. C'est souvent un facteur déterminant pour les propriétés électriques globales. En effet si le diélectrique réagit avec l'électrode, il peut se créer une couche isolante dont la permittivité est inférieure à celle du matériau *high-k*, diminuant ainsi les performances du diélectrique [15]. Lorsqu'une structure possède plusieurs diélectriques en série, c'est la couche de plus faible capacité qui domine la capacité totale de la structure. L'optimisation du couple métal/isolant est donc primordiale dans l'étude d'une structure MIM.

3.2.4. Morphologie du film

Utiliser un diélectrique sous forme amorphe plutôt que cristalline permet de diminuer les courants de fuite. En effet, les joints de grains présents dans les films polycristallins représentent un chemin préférentiel pour les courants de fuites.

Toutefois les matériaux cristallins présentent des constantes diélectriques plus élevées que les amorphes : le Ta_2O_5 cristallisé présente une constante diélectrique deux fois plus élevée que sa forme amorphe.

3.3. Les matériaux high-k

De nombreuses études sur les capacités MIM ont été réalisées afin de développer de nouveaux matériaux pour remplacer le SiO_2 à commencer par le nitrure de silicium (Si_3N_4) [16] qui présente une constante diélectrique égale à 7.

Beaucoup d'autres matériaux *high-k* sont également étudiés en structure MIM afin d'augmenter la densité de capacité surfacique des dispositifs : Ta_2O_5 [17,18,19], Al_2O_3 [20,23], Y_2O_3 [11], Pr_2O_3 [22], ZrO_2 [23], HfO_2 [24,25,26], $SrTiO_3$, $BaTiO_3$.

Toutefois des efforts restent souvent à faire au niveau des autres caractéristiques requises pour une structure MIM, principalement en terme de courant de fuite et de linéarité en tension.

Le Tableau 1-3, non exhaustif, présente diverses études sur ces matériaux *high-k* en tant qu'isolant dans des structures MIM. Les études sur les capacités MIM à base de $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$ seront présentées dans le chapitre 2.

A l'exception d'une étude [18], tous les résultats présentés dans ce tableau sont obtenus dans des conditions de température compatibles avec les procédés *Above IC* : les températures d'élaboration se situent entre 200°C et 450°C. Dans leur étude de capacités MIM à base de Ta_2O_5 par MOSD (procédé chimique en phase liquide proche du procédé sol-gel présenté dans le chapitre 2), Joshi et Cole [18] font état d'une température d'élaboration de 750°C ; Il s'agit de la température du recuit de cristallisation. En effet, dans ce cas le Ta_2O_5 est cristallisé, ce qui explique sa forte valeur de constante diélectrique de l'ordre de 50, deux fois plus élevée que les valeurs habituellement observées pour lesquelles le Ta_2O_5 est amorphe [17, 19, 27].

Tableau 1-3 : Etudes sur différents high-k en structure MIM.

Réf.	Matériau	Méthode de dépôt	Température du procédé	Empilement	ϵ_r	Densité de capacité	Courant de fuite	Linéarité
[16]	Si ₃ N ₄	PECVD	250°C	Metal/Si ₃ N ₄ /metal/GaAs	$\epsilon_r = 6,8$	2,9 nF/mm ²		
[17]	Ta ₂ O ₅	PECVD	200°C	Al/TiN/Ta ₂ O ₅ /TiN/Al/Si	$\epsilon_r = 24,6$	5,3 nF/mm ²	$\sim 10^{-6}$ A/cm ² @ 1MV/cm	
		LPCVD	400°C	Al/TiN/Ta ₂ O ₅ /TiN/Al/Si	$\epsilon_r = 24,1$	5,1 nF/mm ²	$\sim 10^{-5}$ A/cm ² @ 1MV/cm	
[18]	Ta ₂ O ₅	MOSD	750°C	Pt/Ta ₂ O ₅ /Pt/Si	$\epsilon_r = 51,7$	3 nF/mm ²	$< 10^{-6}$ A/cm ² @ 1MV/cm	
[20]	Al ₂ O ₃ AlTiO _x		400°C	Al/high-k/Pt/Ti/SiO ₂ /Si		Al ₂ O ₃ 5 nF/mm ² AlTiO _x 10 nF/mm ²	4,3.10 ⁻⁸ A/cm ² @ 1V dans Al ₂ O ₃	$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)=2051\text{ppm/V}^2$ $\beta(\text{Al}_2\text{O}_3)=1888\text{ppm/V}$
[11]	Y ₂ O ₃	PE- MOCVD	450°C	Au/Y ₂ O ₃ /TiSi ₂ /Si		2,2 nF/mm ²	10 ⁻⁸ A/cm ² @ ± 10V	$\alpha = 294\text{ppm/V}^2$ $\beta = 1359\text{ppm/V}$
[22]	Pr ₂ O ₃	MBE	400°C	Al/Pr ₂ O ₃ /TiN _x /Si	$\epsilon_r = 15$	9,1 nF/mm ²	$\sim 10^{-7}$ A/cm ² @ 1V	$\alpha = 1310\text{ppm/V}^2$ $\beta = 680\text{ppm/V}$
[23]	ZrO ₂	ALD	300°C	Pt/ZrO ₂ /W/TiN/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 22-25$	16-17 nF/mm ²	10 ⁻⁷ A/cm ² @ ± 1V	
[24]	HfO ₂	PVD	420°C	Ta/HfO ₂ /TaN/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 15$	4,7 à 8,1 nF/mm ²	10 ⁻⁸ A/cm ² @ ± 3V	$\alpha = 206\text{ à }759\text{ppm/V}^2$
[25]	HfO ₂	PLD	200°C	Al/HfO ₂ /Ta/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 18,5$	3 nF/mm ²	2.10 ⁻⁹ A/cm ² @ 3V	$\alpha < 100\text{ppm/V}^2$ $\beta < 200\text{ppm/V}$

Les densités de capacité se situent entre 2,2 nF/mm² et 17 nF/mm². La capacité à base de Y₂O₃ présente la densité de capacité la plus faible, toutefois après recuit sous H₂ à 450°C, il est possible d'augmenter la densité de capacité à 2,6 nF/mm² environ [28]. Pr₂O₃ [22] et ZrO₂ [23] présentent quant à eux les densités de capacité les plus élevées avec respectivement 9,1 et 17 nF/mm², toutefois ils sont encore peu étudiés et des efforts restent à faire au niveau de la linéarité. Ceci est d'ailleurs vrai pour la plupart des études qui présentent des valeurs de coefficients de linéarité α et β en dehors des spécifications de l'ITRS.

Des résultats très prometteurs ont été obtenus pour une capacité MIM à base de HfO₂ [25] : il présente une densité de capacité plus élevée que Si₃N₄ tout en conservant des coefficients de linéarité en tension satisfaisant ($\alpha < 100$ ppm/V² et $\beta < 200$ ppm/V) et des courants de fuite faibles ($2 \cdot 10^{-9}$ A/cm² à 3 V) qui lui permettent de rentrer dans les spécifications de l'ITRS.

3.4. Les multicouches

L'utilisation des matériaux *high-k* permet d'obtenir des densités de capacité élevées mais dans le même temps, afin de remplir les conditions de courant de fuite et/ou de linéarité en tension, il est nécessaire de développer de nouvelles structures diélectriques.

Les multicouches ou superréseaux font partie de ces nouvelles structures. Il s'agit d'empilement de deux (ou plus) matériaux répétés N fois selon l'axe de croissance. Les termes de « superréseau » et « multicouche » sont généralement employés de façon équivalente, même si de manière exacte un superréseau désigne un empilement de matériaux cristallisés alors qu'un multicouche peut comporter des couches amorphes.

On trouve de plus en plus de publications concernant l'étude de structures diélectriques nanolaminates, empilements périodiques de très fines couches de deux matériaux alternés : HfO₂/Al₂O₃ [29,30], HfO₂/SiO₂ [31], Al₂O₃/ZrO₂ [32], Ta₂O₅/HfO₂ [33], Ta₂O₅/Al₂O₃ [34,35], STO/BTO [cf chapitre 6]. Ces structures ont des comportements diélectriques encore peu connus mais qui semblent très prometteurs pour dépasser les limitations actuelles des matériaux *high-k*.

En réalisant un multicouche HfO₂/Al₂O₃ de 13 nm d'épaisseur déposé sur TaN/SiO₂/Si, H. Hu et al. [29] ont réussi à obtenir une densité de capacité de 12.8 nF/mm², avec des courants de fuites de $7,45 \cdot 10^{-9}$ A/cm² à 2V. Ils ont ainsi allié la forte constante diélectrique du HfO₂ et la qualité d'interface électrode/diélectrique procurée par l'Al₂O₃.

Une autre étude [30] sur les mêmes matériaux (HfO_2 et Al_2O_3) présente de meilleurs résultats au niveau de la linéarité ($\alpha \sim 100 \text{ ppm/V}^2$, $|\beta| < 80 \text{ ppm/V}$) avec des courants de fuite d'environ 10^{-9} A/cm^2 à 3,3 V et 125°C , un champ de claquage de 3,3 MV/cm à 125°C mais une densité de capacité moins élevée, de l'ordre de 3,1 nF/mm².

S.J. Kim et al. [31] ont quant à eux, utilisé la différence de courbure des C-V de SiO_2 (négative) et HfO_2 (positive). En jouant sur l'épaisseur de SiO_2 ils ont pu améliorer la linéarité en tension du diélectrique tout en conservant une valeur de capacité élevée (Figure 1-13). Ils ont ainsi réalisé un multicouche $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ présentant une densité de capacité de 6nF/mm² et un coefficient de linéarité en tension α égal à 14 ppm/V².

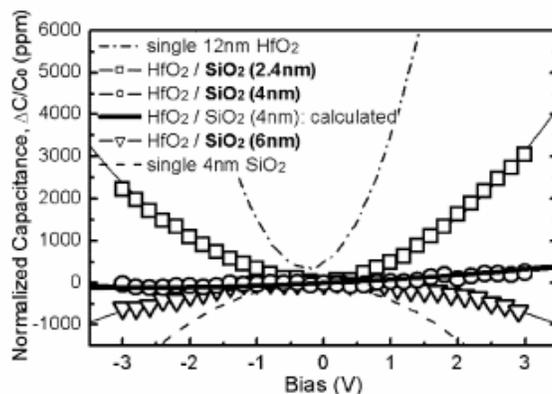


Figure 1-13 : Amélioration de la linéarité d'un empilement $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ en faisant varier l'épaisseur de SiO_2 déposée. [31]

Les caractéristiques électriques globales de tels empilements dépendent des caractéristiques de chacun des matériaux constitutifs, mais aussi de leur structure (épaisseur et composition de chaque couche) : la présence d'une périodicité introduite artificiellement peut induire des propriétés physiques particulières. La synthèse de multicouches constitue un outil puissant qui permet de contrôler la structure cristalline et les propriétés de nouveaux matériaux.

4. Conclusion – intérêt de l'étude

Nous avons décrit le contexte actuel des capacités MIM (Métal/Isolant/Métal) dans le monde de la microélectronique. D'un point de vue technologique, l'évolution va vers une miniaturisation toujours croissante des systèmes : en diminuant toujours plus la taille des composants et en les intégrant sur les circuits intégrés.

Les capacités MIM (Métal/Isolant/Métal) trouvent de nombreuses applications (découplage RF, DRAM...) et doivent être de plus en plus performantes.

Cette approche nécessite de nombreuses évolutions au niveau de la mise en œuvre des composants (évolution des techniques d'élaboration, gestion des coûts...) mais également au niveau des matériaux qui les composent : l'amélioration des propriétés passe par l'évolution du diélectrique utilisé. Il semble donc nécessaire de trouver de nouveaux matériaux (*high-k*) et/ou de nouvelles structures (multicouches) pour les améliorer.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude sur les capacités MIM. Nous avons cherché à développer des matériaux de structure pérovskite connus pour leur forte constante diélectrique (SrTiO_3 et BaTiO_3 présentés dans le chapitre 2) et à les élaborer en multicouches pour allier leurs propriétés.

Les dépôts de SrTiO_3 et BaTiO_3 par pulvérisation par faisceau d'ions ont été optimisés (chapitre 3). Pour cela de nombreuses caractérisations électriques et physico-chimiques ont été réalisées en parallèle. Les caractérisations électriques ont permis de déterminer les constantes diélectriques ainsi que les pertes de nos matériaux et les caractérisations physico-chimiques nous ont permis de comprendre les comportements électriques observés (chapitres 4 et 5).

Différents empilements multicouches $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ ont également été étudiés afin d'accroître les performances de nos capacités MIM (chapitre 6).

Bibliographie

- [1] G. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, **Electronics**, 1965, vol 38.
- [2] A.I. Kingon, J.-P. Maria, S.K. Streiffer, *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices*, **Nature**, 2000, vol 406, p1032-1038.
- [3] <http://public.itrs.net/> pour les dernières mises à jour.
- [4] M.L. Green, T.W. Sorsch, G.L. Timp, D.A. Muller, B.E. Weir, P.J. Silverman, S.V. Moccio, Y.O. Kim, *Understanding the limits of ultrathin SiO₂ and Si-O-N gate dielectrics for sub-50 nm CMOS*, **Microelectronic Engineering**, 1999, vol 48, p25-30.
- [5] M. Depas, B. Vermeire, P. W. Mertens, R. L. Van Meirhaeghe, M. M. Heyns, *Determination of tunnelling parameters in ultra-thin oxide layer poly-Si/SiO₂/Si structures*, **Solid-State Electronics**, 1995, vol38, p1465-1471.
- [6] R.K. Ulrich, W.D. Brown, S.S. Ang, F.D. Barlow, A. Elshabini, T.G. Lenihan, H.A. Naseem, D.M. Nelms, J. Parkerson, L.W. Schaper, G. Morcan, *Getting aggressive with passive devices*, **IEEE Circuits and Devices Magazine**, 2000, vol 16, n°5, p16-25.
- [7] R. Ulrich, L. Schaper, *Putting passives in their place*, **IEEE spectrum**, 2003, p26-30.
- [8] <http://www.mimosa-fp6.com>
- [9] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^{ème} édition, 1998, Ed. Dunod, Paris.
- [10] D. Roy, S.B. Krupanidhi, *Pulsed excimer laser ablated barium titanate thin films*, **Applied Physics Letters**, 1992, vol61, n°17, p2057-2059.
- [11] C. Durand, C. Vallée, V. Loup, O. Salicio, C. Dubourdieu, S. Blonkowski, M. Bonvalot, P. Holliger, O. Joubert, *Metal-insulator-metal capacitors using Y₂O₃ dielectric grown by pulsed-injection plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition*, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 2004, vol 22, n°3, p655-660.
- [12] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, 1992, Ed. Academic Press.
- [13] J. McPherson, J.Y. Kim, A. Shanware, H. Mogul, *Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials*, **Applied Physics Letters**, 2003, vol 82, n°13, p2121-2123.
- [14] R.M. Wallace, G.D. Wilk, *Identifying the most promising high-k gate dielectrics*, **Semiconductor International**, juil. 2001, p227-236.
- [15] B.T. Lee, C.S. Hwang, *Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, **Applied Physics letters**, 2000, vol 77, n°1, p124-126.

- [16] J.H. Lee, D.H. Kim, Y.S. Park, M.K. Sohn, K.S. Seo, *DC and RF characteristics of advanced MIM capacitors for MMIC's using ultra-thin remote-PECVD Si₃N₄ dielectric layers*, **IEEE Microwave and Guided Wave Letters**, 1999, vol9, n°9, p345-347.
- [17] S. Blonkowski, M. Regache, A. Halimaoui, *Investigation and modeling of the electrical properties of metal-oxide-metal structures formed from chemical vapor deposited Ta₂O₅ films*, **Journal of Applied Physics**, 2001, vol90, n°3, p1501-1508.
- [18] P.C. Joshi, M.W. Cole, *Influence of postdeposition annealing on the enhanced structural and electrical properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films for dynamic random access memory applications*, **Journal of Applied Physics**, 1999, vol86, n°2, p871-880.
- [19] R.M. Fleming, D.V. Lang, C.D.W. Jones, M.L. Steigerwald, D.W. Murphy, G.B. Alers, Y.H. Wong, R.B. van Dover, J.R. Kwo, A.M. Sergent, *Defect dominated charge transport in amorphous Ta₂O₅ thin films*, **Journal of Applied Physics**, 2000, vol88, n°2, p850-862.
- [20] S.B. Chen, C.H. Lai, A. Chin, J.C. Hsieh, J. Liu, *High-density MIM capacitors using Al₂O₃ and AlTiO_x dielectrics*, **IEEE Electron Device Letters**, 2002, vol 23, n°4, p185-187.
- [21] J. Kim, J. Song, O. Kwon, S. Kim, C.S. Wang, S.H.K. Park, S.J. Yun, J. Jeong, K.S. Hyun, *Improvement in electrical insulating properties of 10 nm-thick Al₂O₃ film grown on Al/TiN/Si substrate by remote plasma annealing at low temperatures*, **Applied Physics Letters**, 2002, vol80, n°15, p2734-2736.
- [22] Ch. Wenger, J. Dabrowski, P. Zaumseil, R. Sorge, P. Formanek, G. Lippert, H.J. Müssig, *First investigation of metal-insulator-metal (MIM) capacitor using Pr₂O₃ dielectrics*, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 2004, vol 7, p227-230.
- [23] S.Y. Lee, H. Kim, P.C. McIntyre, K.C. Saraswat, J.S. Byun, *Atomic layer deposition of ZrO₂ on W for metal-insulator-metal capacitor application*, **Applied Physics Letters**, 2003, vol 82, n°17, p2874-2876.
- [24] S.J. Kim, B.J. Cho, M.F. Li, X. Yu, C. Zhu, A. Chin, D.L. Kwong, *PVD HfO₂ for high-precision MIM capacitor applications*, **IEEE Electron Device Letters**, 2003, vol 24, n°6, p387-389.
- [25] H. Hu, C. Zhu, Y.F. Lu, M.F. Li, B.J. Cho, W.K. Choi, *A high performance MIM capacitor using HfO₂ dielectrics*, **IEEE Electron Device Letters**, 2002, vol 23, n°9, p514-516.
- [26] F. Mondon, S. Blonkowski, *Electrical characterisation and reliability of HfO₂ and Al₂O₃-HfO₂ MIM capacitors*, **Microelectronics Reliability**, 2003, vol43, p1259-1266.
- [27] T. Riekkinen, J. Molarius, *Reactively sputtered tantalum pentoxide thin films for integrated capacitors*, **Microelectronic engineering**, 2003, vol70, p392-397.
- [28] Christophe Durand, Thèse de doctorat « *Elaboration par PE-MOCVD à injection de couches minces d'oxyde d'yttrium pour des applications en microélectronique avancée* », Université Joseph Fourier – Grenoble I, Grenoble (2004).

- [29] H. Hu, S.J. Ding, H.F. Lim, C. Zhu, M.F. Li, S.J. Kim, X.F. Yu, J.H. Chen, Y.F. Yong, B.J. Cho, D.S.H. Chan, S.C. Rustagi, M.B. Yu, C.H. Tung, A. Du, D. My, P.D. Foo, A. Chin, D.-L. Kwong, *High performance ALD HfO₂-Al₂O₃ laminate MIM capacitors for RF and mixed signal IC applications*, **IEDM Technical Digest**, 2003, p15.6.1-15.6.4.
- [30] S.J. Ding, H. Hu, C. Zhu, M.F. Li, S.J. Kim, B.J. Cho, D.S.H. Chan, M.B. Yu, A.Y. Du, A. Chin, D.-L. Kwong, *Evidence and understanding of ALD HfO₂-Al₂O₃ laminate MIM capacitors outperforming sandwich counterparts*, **IEEE Electron Device Letters**, 2004, vol 25, n°4, p681-683.
- [31] S.J. Kim, B.J. Cho, M.F. Li, S.J. Ding, C. Zu, M.B. Yu, B. Narayanan, A. Chin, D.-L. Kwong, *Improvement of voltage linearity in high-k MIM capacitors using HfO₂-SiO₂ stacked dielectric*, **IEEE Electron Device Letters**, 2004, vol 25, n°8, p538-540.
- [32] R.J. Carter, E. Cartier, M. Caymax, S. De Gendt, R. Degraeve, G. Groeseneken, M. Heyns, T. Kauerauf, A. Kerber, S. Kubicek, G. Lujan, L. Pantisano, W. Tsai, E. Young, *Electrical characterisation of high-k materials prepared by atomic layer CVD*, **IWGI**, 2001, p94-99.
- [33] Y.K. Jeong, S.J. Won, D.J. Kwon, M.W. Song, W.H. Kim, M.A. Park, J.H. Jeong, H.S. Oh, H.K. Kang, K.P. Suh, *High quality high-k MIM capacitor by Ta₂O₅/HfO₂/ Ta₂O₅ multi-layered dielectric and NH₃ plasma interface treatments for mixed-signal/RF applications*, **VLSI Technology Digest**, 2004, p222-223.
- [34] Y.L. Tu, H.L. Lin, L.L. Chao, D. Wu, C.S. Tsai, C. Wang, C.F. Huang, C.H. Lin, J. Sun, *Characterization and comparison of high-k Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitors in 0.13 μm Cu BEOL for mixed-mode and RF applications*, **VLSI Technology Digest**, 2003, p79-80.
- [35] M.Y. Chang, C.H. Huang, A. Chin, C. Zhu, B.J. Cho, M.F. Li, D.-L. Kwong, *Very high density RF MIM capacitors (17 fF/μm²) using high-k Al₂O₃ doped Ta₂O₅ dielectrics*, **IEEE Microwave and Wireless Components Letters**, 2003, vol13, n°10, p431-433.

Chapitre 2 : Elaboration de films minces de STO et BTO

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les matériaux au cœur de notre étude : $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$. Nous abordons tout d'abord des considérations cristallographiques, leur comportement électrique lorsqu'ils sont intégrés en structure MIM, leurs applications potentielles ainsi qu'un état de l'art des capacités MIM à base de $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$.

Nous donnons ensuite un aperçu des techniques de dépôt les plus couramment utilisées pour l'élaboration de couches minces de STO et BTO.

Enfin nous abordons l'élaboration des capacités MIM en présentant la technique que nous avons employée pour déposer $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$, à savoir la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS pour Ion Beam Sputtering), ainsi que les empilements réalisés.

Sommaire

1.	Les pérovskites : STO et BTO	40
1.1.	Classification des cristaux	40
1.2.	La structure pérovskite	41
1.3.	Considérations cristallographiques	42
1.3.1.	$BaTiO_3$	42
1.3.2.	$SrTiO_3$	44
2.	STO et BTO : comportement et applications	45
2.1.	Comportement électrique	45
2.1.1.	Généralités	45
2.1.2.	Effet de la taille de grain	46
2.1.3.	Influence de la fréquence	47
2.1.4.	Champ appliqué et non linéarité	48
2.1.5.	Influence de la stœchiométrie	49
2.1.6.	Influence de l'épaisseur du film	50
2.1.7.	Effet des contraintes	51
2.1.8.	Mécanismes de conduction – Courants de fuite	53
2.2.	Applications	55
2.2.1.	Filtres accordables en fréquence	55
2.2.2.	Oxyde de grille des transistors MOS	55
2.2.3.	Condensateurs planaires MIM	55
2.2.4.	Autres applications	56
2.3.	Etat de l'art des MIM STO et BTO	56

3.	Les différentes techniques d'élaboration	61
3.1.	Introduction	61
3.2.	Les techniques chimiques.....	62
3.2.1.	En phase liquide : le Sol-Gel	62
3.2.2.	En phase vapeur : la CVD	64
3.3.	Les techniques physiques	65
3.3.1.	La pulvérisation cathodique RF magnétron.....	65
3.3.2.	L'ablation laser	68
4.	La pulvérisation par faisceau d'ions	69
4.1.	Généralités.....	69
4.2.	Les sources d'ions.....	70
4.2.1.	Création de la décharge	71
4.2.2.	Extraction des ions	71
4.2.3.	Neutralisation du faisceau d'ions.....	71
4.2.4.	Contrôle de l'énergie des ions.....	72
4.2.5.	Procédé d'assistance ionique à la croissance.....	72
4.3.	Procédé de dépôt.....	73
4.3.1.	Description du dispositif.....	73
4.3.2.	Paramètres de dépôt.....	75
5.	Réalisation des capacités MIM.....	75
5.1.	L'empilement.....	75
5.2.	Elaboration de l'électrode supérieure et définition du condensateur.....	76
5.2.1.	Elaboration par lift-off.....	77
5.2.2.	Elaboration par gravure	78
5.3.	Recuit de cristallisation	78
6.	Conclusion du chapitre	79
	Bibliographie.....	80

1. Les pérovskites : STO et BTO

1.1. Classification des cristaux

Pour rendre compte de ses propriétés macroscopiques, un cristal peut être classé dans un des 32 groupes ponctuels cristallins suivant ses éléments de symétrie. Onze d'entre eux sont caractérisés par un centre de symétrie et ne possèdent donc pas de propriétés polaires. Ils sont appelés *centrosymétriques*. L'application d'une contrainte mécanique uniforme à un tel cristal induit un petit déplacement des charges dans la maille mais l'existence d'un centre de symétrie autour duquel ce déplacement est distribué résulte en une compensation des déplacements relatifs. Si on applique un champ électrique au cristal centrosymétrique, une contrainte apparaît mais elle reste inchangée lorsque l'on inverse le champ. La contrainte est proportionnelle au carré du champ électrique appliqué : l'effet est quadratique. Cette propriété appelée *électrostriction* apparaît dans toutes les substances (cristalline ou amorphe, solide ou fluide).

L'absence de centre de symétrie dans les cristaux des 21 classes restantes (à l'exception d'une), leur permet d'avoir un ou plusieurs axes polaires. Ainsi lorsqu'on leur applique une polarisation électrique, ils subissent une déformation et inversement. Cet effet est linéaire et est appelé *effet piézoélectrique*.

Parmi les 20 classes piézoélectriques, 10 ne possèdent qu'un axe polaire. Les cristaux de cette classe sont appelés polaires car ils présentent une polarisation électrique spontanée en l'absence de champ électrique. Cette polarisation dépend de la température ; ainsi si la température du cristal varie, la valeur du moment dipolaire change et on observe alors un flux de charges à travers les faces du cristal perpendiculaires à l'axe polaire. Cet effet est appelé *effet pyroélectrique* et ces 10 classes ayant un unique axe polaire, classes pyroélectriques.

Parmi les pyroélectriques on distingue les *ferroélectriques* pour lesquels la polarisation spontanée peut être inversée par l'application d'un champ électrique. La Figure 2-1 représente la classification des ferroélectriques parmi les 32 groupes ponctuels. Ces cristaux subissent une transition de phase à une température donnée pour chaque matériau appelée température de Curie, T_C . Au-dessus de cette température le cristal n'est plus polaire et devient *paraélectrique*, il se comporte comme un matériau diélectrique normal. Le terme

paraélectrique suggère une analogie avec le paramagnétisme et implique une décroissance rapide de la constante diélectrique lorsque la température augmente.

En général un cristal est divisé en domaines en dessous de T_C . A l'intérieur d'un domaine, les moments dipolaires des cellules primitives sont alignés suivant une des directions équivalentes, différente de celles des domaines adjacents. En conséquence, le moment dipolaire de tout le cristal peut être faible et même nul par compensation.

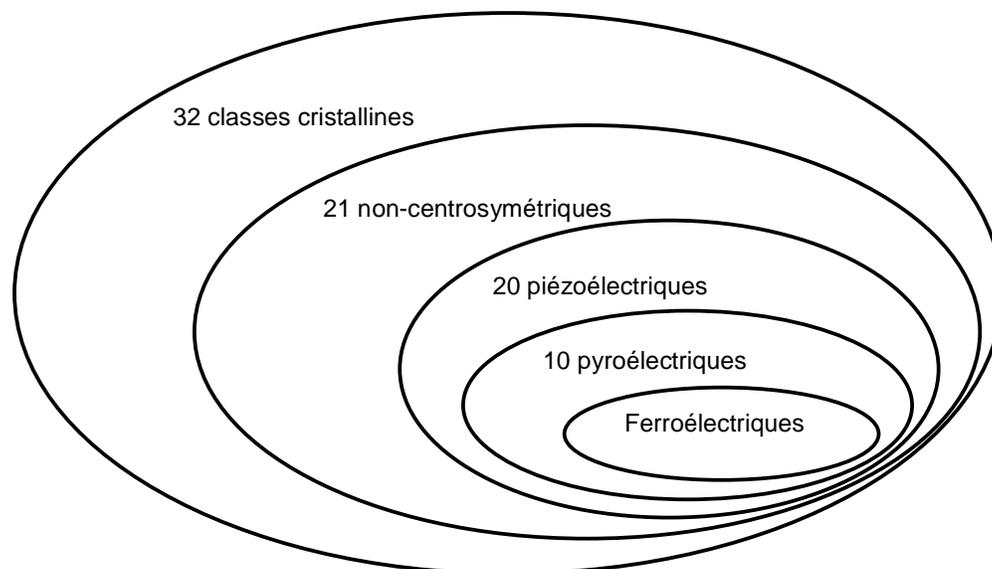


Figure 2-1 : Classement des classes cristallines selon leurs propriétés

Généralement les transitions de phase dans les diélectriques s'accompagnent d'une anomalie de la constante diélectrique ϵ_r ; dans le cas des ferroélectriques, au voisinage de la température de Curie, la constante diélectrique devient très élevée. Au-dessus de la température de Curie, la constante diélectrique suit la loi de Curie-Weiss : $\epsilon_r = C/(T-T_0)$, où C est la constante de Curie et T_0 , la température de Curie-Weiss qui coïncide avec la température de Curie T_C dans le cas d'une transition du second ordre continue (ce n'est pas le cas pour $BaTiO_3$).

1.2. La structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ($CaTiO_3$) identifié par le minéralogiste russe L.A. Perovski. La phase pérovskite est peut-être la phase ternaire la plus répandue.

De manière simple, on peut présenter ces composés comme étant des matériaux ioniques de formule générale ABX_3 et de géométrie cubique avec (Figure 2-2) :

- A, un cation de grand rayon disposé aux sommets de la maille (dans cette étude Sr^{2+} ou Ba^{2+}),
- B, un cation de rayon plus faible, disposé au centre de la maille (dans cette étude Ti^{4+}),
- X, un anion au centre de chaque face du cube (O^{2-}).

Les ions oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B et dont le mouvement est la composante clef des transitions de phase pour ces composés pérovskites.

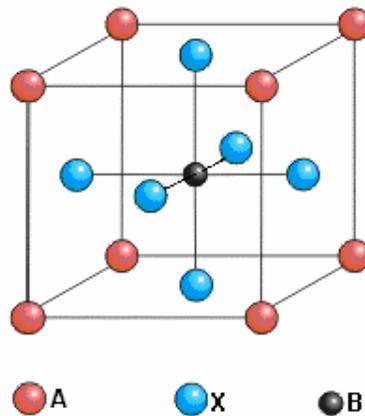


Figure 2-2 : Maille pérovskite cubique

1.3.Considérations cristallographiques

1.3.1. $BaTiO_3$ [1]

La température de Curie du BTO, qui marque la transition entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique, est de $120^\circ C$. Au-dessus de cette température le BTO est paraélectrique et présente la phase non polaire cubique ($a = 4,009 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $Pm3m$, centrosymétrique et non-piézoélectrique.

En dessous de cette température le BTO est ferroélectrique et présente une phase polaire quadratique ($a = 3,992 \text{ \AA}$ et $c = 4,032 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $P4mm$, stable jusqu'à $5^\circ C$. L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, identifié à l'axe quadratique c de la maille cristalline. La direction de polarisation est parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ du cube de départ. Comme il existe six axes $\langle 100 \rangle$ équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c , les deux autres axes étant

comprimés. C'est le décalage de l'atome de Ti dans l'octaèdre d'O qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique.

En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pmm. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire a et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique b. Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est parallèle à la direction <110> du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions <110> équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique.

Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BTO présente une phase rhomboédrique de groupe d'espace P3m en dessous de -90°C. L'axe polaire est alors situé le long de l'axe <111> du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une élongation du cube le long d'une diagonale principale. La maille cubique présentant huit axes <111> équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique.

La Figure 2-3 présente les quatre phases du BaTiO₃ ainsi que les températures de transition de phase.

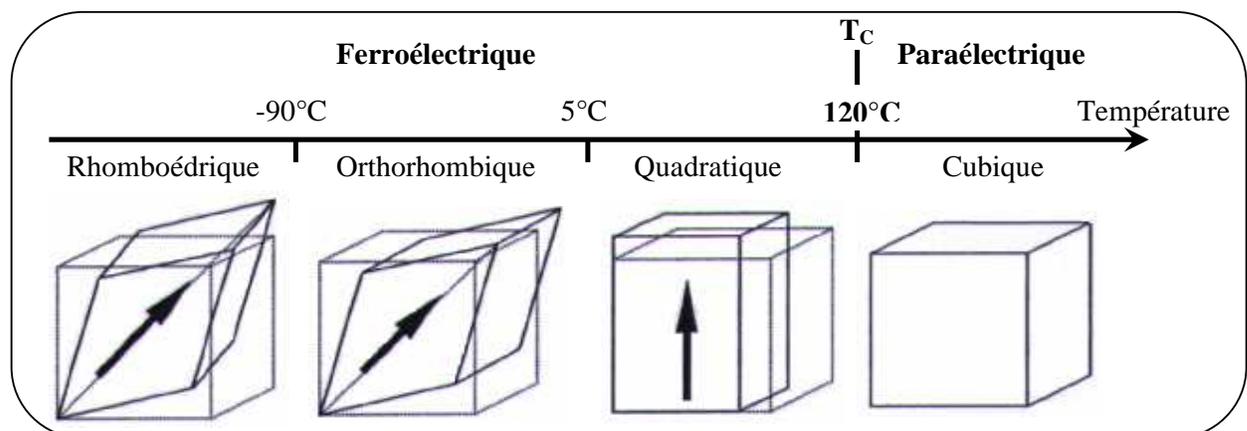


Figure 2-3 : Phases de BaTiO₃.

1.3.2. *SrTiO₃*

La structure de SrTiO₃ est de type pérovskite cubique de groupe d'espace Pm3m et de paramètre de maille $a = 3,905 \text{ \AA}$. Elle est considérée comme idéale car elle ne présente pas de déformation dans les conditions normales de température et de pression. Le STO est paraélectrique à température ambiante. C'est un ferroélectrique « incipient » (naissant) avec une température de Curie T_C extrapolée aux alentours de 35 K. En effet la transition ferroélectrique n'apparaît pas dans les conditions normales de pression à cause de fluctuations quantiques [2,3]. Il ne présente pas de boucle d'hystérésis même à très basse température, mais la transition ferroélectrique peut-être induite par l'introduction d'un dopant [4] ou de contraintes [5]

Vers 110 K SrTiO₃ connaît une transition non ferroélectrique de la phase cubique vers une phase quadratique [6]. Il s'agit d'une transition du deuxième ordre et la distorsion est très faible ($c/a = 1,0005$). Cette transition est corrélée avec une rotation des octaèdres d'oxygène les uns par rapport aux autres [7] (Figure 2-4).

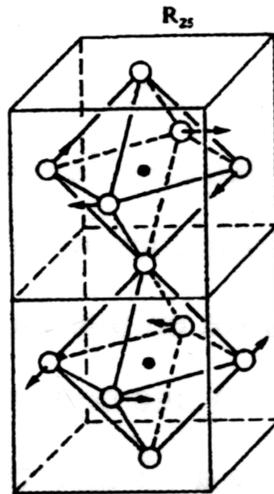


Figure 2-4 : Transition structurale observée pour SrTiO₃ vers 110 K – Rotation des octaèdres d'oxygène

2. STO et BTO : comportement et applications

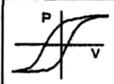
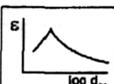
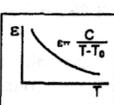
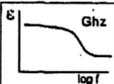
2.1. Comportement électrique

2.1.1. Généralités

Après avoir présenté les propriétés des matériaux sous forme de monocristaux nous nous attachons ici à présenter leurs propriétés lorsqu'ils sont déposés en couches minces, celles-ci étant utilisées dans un nombre de plus en plus grand d'applications.

Le Tableau 2-1 présente la terminologie et les différents comportements électriques observés dans les couches minces. On distingue trois comportements : ferroélectrique, paraélectrique et superparaélectrique.

Tableau 2-1 : Différents comportements électriques observés dans les couches minces [8].

		Ferroelectric	Superpara- electric	Paraelectric
Hysteresis of polarization		+	-	-
Grain size dep. of permittivity ϵ_r		+	+	-
Curie law for $\epsilon_r(T)$		-	-	+
Microwave relaxation step		+	-	-

La *ferroélectricité* décrit l'état de la matière dans lequel une interaction entre les dipôles dans le matériau donne naissance à une polarisation spontanée macroscopique qui peut être inversée en appliquant un champ électrique extérieur. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par leur courbe d'hystérésis P-V, la dépendance de la permittivité en fonction de la taille de grain, la non-validité de la loi de Curie-Weiss (dans la gamme de température où le matériau est dans sa phase ferroélectrique) et la formation de domaines dus aux contraintes élastiques et électrostatiques. La mobilité des parois de domaines donne naissance à une dispersion de type relaxation de la réponse diélectrique dans la gamme des fréquences micro-ondes.

Les matériaux à forte constante diélectrique *paraélectriques* (comme SrTiO₃ mais aussi BaTiO₃ au dessus de sa température de Curie) ne présentent pas d'hystérésis P-V, pas de variation significative de la constante diélectrique avec la taille de grain et pas de dispersion (saut) de la constante diélectrique due à la relaxation des parois de domaine dans la gamme des MHz-GHz. La loi de Curie-Weiss s'applique pour ces matériaux.

Enfin les matériaux ferroélectriques présentent un comportement *superparaélectrique* en dessous d'une taille de grain critique. Comme de vrais matériaux paraélectriques, les superparaélectriques sont caractérisés par l'absence d'hystérésis P-V, la phase étant non polarisée mais hautement polarisable. Ils ne présentent pas non plus de dispersion de type relaxation des parois de domaine. Néanmoins, comme pour les ferroélectriques, il existe une interaction entre les dipôles qui implique une dépendance de la permittivité en fonction de la taille de grain et la loi de Curie-Weiss ne s'applique pas.

2.1.2. Effet de la taille de grain

Dans le cas du BaTiO₃ massif, la taille de grain a un effet fort sur la permittivité à température ambiante pour des tailles de grain inférieures à 10 µm approximativement [9]. La constante diélectrique augmente lorsque la taille de grain diminue jusqu'à 1µm environ (Figure 2-5). En dessous de cette taille la constante diélectrique décroît brusquement, en lien avec une diminution de la tétragonalité et de la polarisation rémanente. Ainsi on observe sur la Figure 2-5 que pour des tailles de grains inférieures à 50 nm (ordre de grandeur des grains observés dans les couches minces), la constante diélectrique ne dépasse pas 300.

En l'absence de polarisation rémanente l'effet de la taille des grains sur la constante diélectrique indique un comportement superparaélectrique qui n'est pas observé pour les matériaux purement paraélectriques.

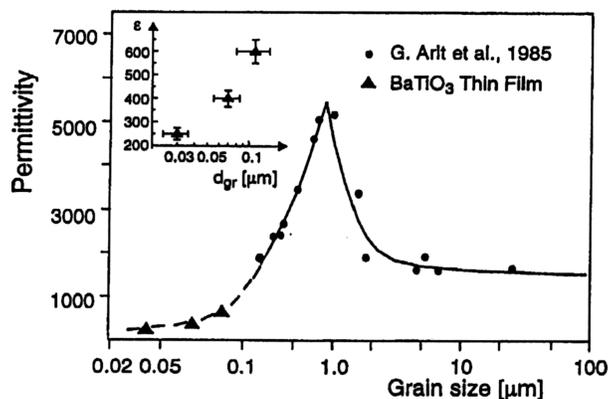


Figure 2-5 : Variation de la constante diélectrique de BaTiO_3 avec la taille de grain à température ambiante. [9]

De nombreux auteurs ont montré l'influence de la taille de grain sur la tétragonalité et les propriétés diélectriques de BaTiO_3 [10-12]. Lorsque la taille de grain diminue, le rapport des paramètres de mailles c/a représentatif de la tétragonalité diminue également, particulièrement pour des tailles de grain inférieures à $0,2 \mu\text{m}$ comme le montre la Figure 2-6 [10]. On observe un décalage de la température de Curie vers des températures plus basses et une diminution de la constante diélectrique lorsque la taille de grain diminue.

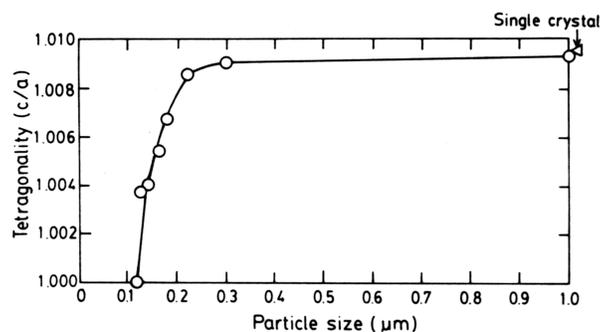


Figure 2-6 : Variation du rapport c/a (tétragonalité) en fonction de la taille de grain dans BaTiO_3 . [10]

2.1.3. Influence de la fréquence

Dans les matériaux ferroélectriques les domaines forment des dipôles très prononcés. Du fait de la vitesse de mouvement des parois de domaines limitée, les ferroélectriques présentent typiquement une dispersion de type relaxation de la partie réelle de la permittivité, ϵ' , dans la gamme des micro-ondes les plus faibles, accompagnée d'un maximum dans les pertes.

Dans le cas des matériaux paraélectriques, on n'attend pas de dispersion significative jusqu'au domaine infra-rouge où la polarisation ionique présente au moins une dispersion de type

oscillatoire. Au-delà de cette zone de résonance la contribution électronique de la permittivité reste constante jusqu'à la région des UV.

Toutefois, on peut observer une diminution de la constante diélectrique lorsque la fréquence de mesure augmente [8]. Cette dispersion est le reflet de pertes diélectriques ou d'un phénomène de relaxation diélectrique. La relaxation diélectrique dans des couches minces de SrTiO₃ suit la loi de Curie – von Schweidler. Ce phénomène peut être simulé par un circuit équivalent comprenant des éléments RC série mis en parallèle (Figure 2-7).

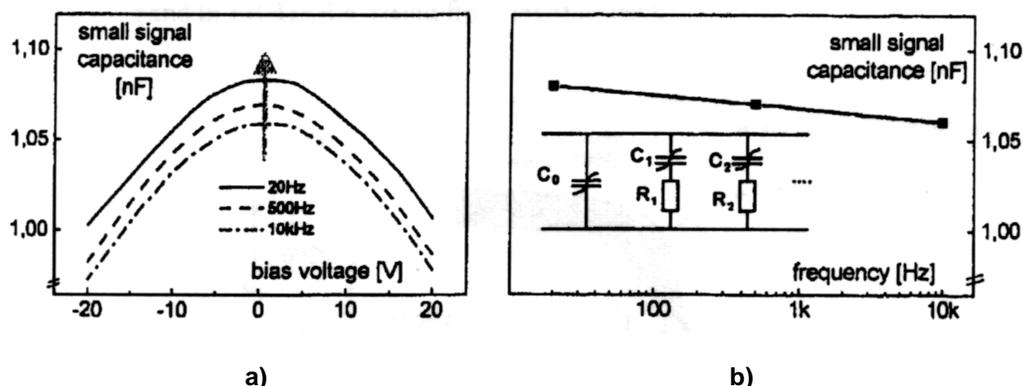


Figure 2-7 : a) Courbes C-V à différentes fréquences pour un film de STO et b) variation de la capacité à 0 V en fonction de la fréquence comportement Curie-Schweidler [8]

2.1.4. *Champ appliqué et non linéarité*

Dans tous les matériaux, la polarisabilité et donc la constante diélectrique dépendent du champ électrique appliqué. Dans la plupart des cas, et spécialement pour les matériaux ayant une constante diélectrique faible ou moyenne, la variation de la permittivité avec le champ appliqué est très faible jusqu'à la tension de claquage du diélectrique. Par contre, pour les matériaux pérovskite, la variation de la constante diélectrique avec le champ appliqué devient significative.

La Figure 2-8 montre l'évolution des courbes ϵ -E avec la température pour un film de SrTiO₃.

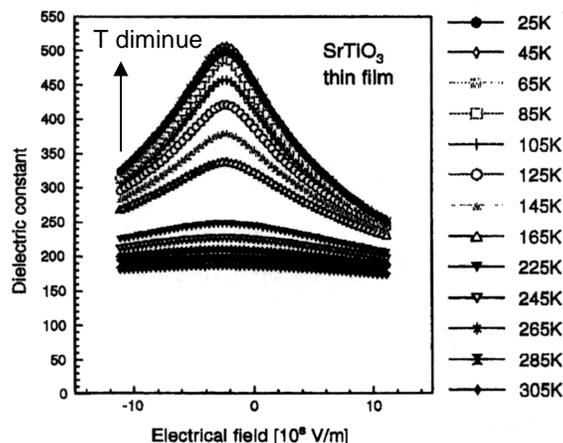


Figure 2-8 : Non-linéarité des courbes ϵ -E pour un film de SrTiO_3 accentuée lorsqu'on approche la température de Curie. [9]

L'accordabilité augmente de façon notable lorsqu'on diminue la température de mesure et qu'on s'approche de la température de Curie. Il faut tout de même noter que même à température ambiante la linéarité n'est pas observée dans le cas du STO. Ce comportement n'est pas caractéristique des couches minces mais révèle une propriété intrinsèque du matériau.

2.1.5. *Influence de la stœchiométrie*

La structure pérovskite peut accepter des variations de la stœchiométrie sans être affectée cristallographiquement. Il s'agit en général d'un excès ou d'une lacune d'oxygène qui se traduit par la présence de porteurs de charge favorisant la conduction. Ainsi, pour les applications diélectriques qui nécessitent un matériau parfaitement isolant, il faut avoir une stœchiométrie parfaite en oxygène.

Le rapport A/B d'une pérovskite ABO_3 peut également varier. La littérature indique qu'une variation de ce rapport influe sur la constante diélectrique [13-17]. La Figure 2-9 montre que la constante diélectrique peut être quasiment divisée par deux lorsque l'on passe d'un dépôt à peine sous-stœchiométrique à un rapport $\text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ti})$ égal à 0,43 environ. Ce rapport joue également sur la variation de la constante diélectrique en fonction de la température [14].

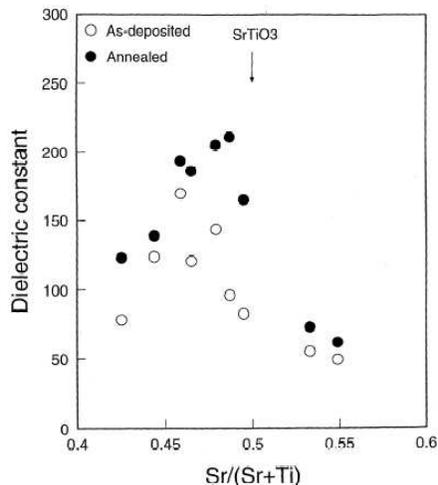


Figure 2-9 : Variation de la constante diélectrique d'une couche mince de STO en fonction de sa composition. [13]

Toutefois les auteurs ne s'accordent pas sur le rapport optimal Sr/Ti permettant d'obtenir la constante diélectrique maximale :

- Lesaichere et al. [15] ont rapporté que la constante diélectrique maximale pour un film de STO déposé par MOCVD était obtenue pour un rapport Sr/Ti égal à 0,95 (excès de Ti),
- Tsuzuki et al. [16] ont, quant à eux, obtenu une constante diélectrique maximale pour un film de STO déposé par sol-gel pour un rapport Sr/Ti égal à 1,04 (excès de Sr)

En ce qui concerne le BTO, une étude [17] a montré qu'un excès de Ti diminue la constante diélectrique et qu'un léger excès de Ba ($Ba/Ti = 1,01$) permet de l'augmenter.

Ces valeurs doivent quand même être relativisées car elles sont proches des limites de résolution de la technique utilisée.

2.1.6. Influence de l'épaisseur du film

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur des films minces sur la constante diélectrique [18-20]. Ils rapportent une diminution de la constante diélectrique en dessous d'une épaisseur critique. Dans le cas du STO, cette épaisseur critique se situe approximativement entre 30 et 70 nm [9].

Cette diminution de la permittivité peut être expliquée de différentes façons. Voici une liste des possibilités les plus évidentes :

- *L'existence d'une couche interfaciale de faible permittivité* : de nombreux auteurs rapportent la présence d'une couche de faible epsilon à l'interface diélectrique/électrode. Cette couche ajoute une capacité en série dont l'influence augmente lorsque l'épaisseur du diélectrique diminue.

- *La microstructure ou un effet de taille de grain* : dans de nombreux cas la microstructure des films minces est affectée par une grande variation de l'épaisseur des couches. Du moins, la taille de grain varie dans le cas de films colonnaires ou épitaxiés. Pour les couches ferroélectriques il est donc possible d'observer un impact sur la constante diélectrique, néanmoins pour les couches paraélectriques, il n'y aurait pas de corrélation évidente.

- *La porosité ou une phase secondaire* : la densité de la phase recherchée est souvent réduite pour des films très fins à cause de l'élaboration.

- *Une contrainte mécanique* : en principe un effet de contrainte mécanique sur la permittivité est concevable. On s'attend à une influence du substrat et de son coefficient d'expansion thermique par rapport à celui du diélectrique.

- *Une variation de stœchiométrie au cours du dépôt* : spécialement dans le cas des procédés de CVD et PVD.

- *Le libre parcours moyen des phonons* : chaque phonon voyageant dans un solide a une certaine durée de vie et donc un libre parcours moyen. Si le libre parcours moyen des phonons du mode mou (responsable d'une constante diélectrique élevée) est limité par l'épaisseur, la permittivité sera affectée.

- *Les artefacts de mesure* : les mesures $C(E)$ sont effectuées en appliquant une tension continue de polarisation et un signal alternatif relativement faible. Alors que la tension continue est ajustée pour obtenir un champ donné lorsque l'épaisseur du diélectrique varie, l'amplitude ac n'est généralement pas ajustée à la diminution d'épaisseur. Ceci peut, dans le cas des films très minces, conduire à moyenniser les caractéristiques ϵ - E et donc à faire chuter la valeur de la constante diélectrique

2.1.7. Effet des contraintes

Au-dessus de leur température de Curie, STO (à température ambiante) et BTO (au-dessus de 120°C) voient leurs propriétés électrostrictives prendre le dessus sur la piézoélectricité. Il

existe alors une relation entre les contraintes mécaniques appliquées et les propriétés électriques du film mince. Lorsqu'on applique une contrainte X à un film, on observe une variation de constante diélectrique ϵ_r , c'est l'effet d'électrostriction inverse [21] :

$$\Delta\left(\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r}\right) = 2QX \quad \text{Équation 2-1}$$

Avec Q, le coefficient électrostrictif.

Ainsi, lorsqu'on applique une contrainte en compression à un film mince, sa constante diélectrique diminue et lorsqu'on applique une contrainte en tension, elle augmente. Ceci est illustré par la Figure 2-10.

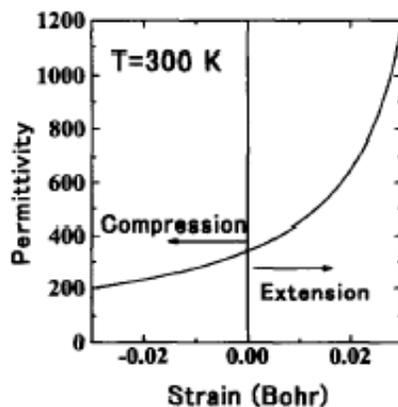


Figure 2-10 : Variation de la permittivité avec la déformation à température ambiante. [22]

Les contraintes ont également un effet sur la température de Curie. En effet, Huang et al. [23] ont montré qu'une contrainte en tension appliquée à un film de BTO conduit à un décalage de la température de Curie vers une température plus basse que celle du matériau massif (Figure 2-11). La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique commence à cette température moins élevée et se poursuit alors jusqu'à la température de Curie du massif.

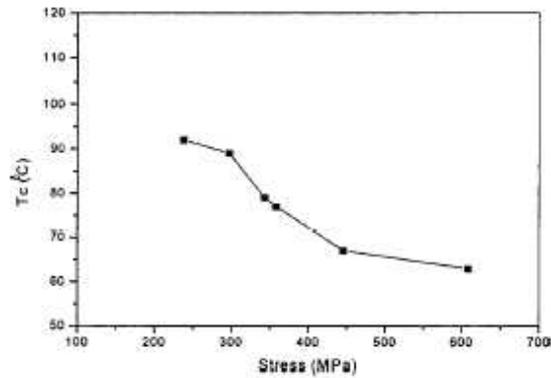


Figure 2-11 : Relation entre température de Curie et contrainte pour un film de BTO. [23]

2.1.8. Mécanismes de conduction – Courants de fuite

Le mécanisme de conduction principalement évoqué pour décrire le transport des électrons dans une structure MIM à base de STO ou BTO est l'effet Schottky (cf chapitre 1) (Figure 2-12). Ce modèle repose sur la variation de la hauteur de barrière W_B qui suit la relation :

$$W_B = W_M - \chi_{\text{high-k}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Avec W_M , le travail de sortie du métal et $\chi_{\text{high-k}}$, l'affinité électronique du diélectrique.

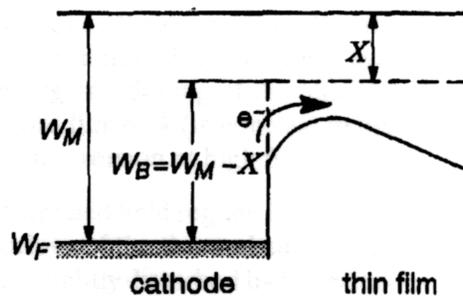


Figure 2-12 : Schématisation de l'effet Schottky dans une structure MIM [9]

Dans le cas du STO, la seule exception est l'aluminium qui obéit à un autre mécanisme comme le montre la Figure 2-13.

Plus le travail de sortie du métal est élevé, plus la hauteur de barrière est importante et plus le courant de fuite Schottky est faible.

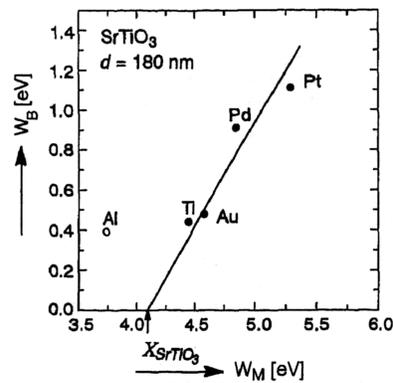


Figure 2-13 : Illustration de l'équation 3 dans le cas du STO. [9]

Notons néanmoins que toutes les études menées jusqu'ici montrent des déviations par rapport à cette loi pour les très faibles et très forts champs. Plus précisément, expérimentalement, on distingue quatre régimes de conduction (Figure 2-14) :

- Le régime ohmique, caractérisé par l'équilibre entre des courants thermiques dans les deux directions, légèrement perturbé par le champ extérieur,
- Le régime de saturation du courant, indépendant de la tension,
- Le régime Schottky, caractérisé par une diminution de la hauteur de barrière,
- Le régime transitoire qui n'est pas correctement décrit par la théorie.

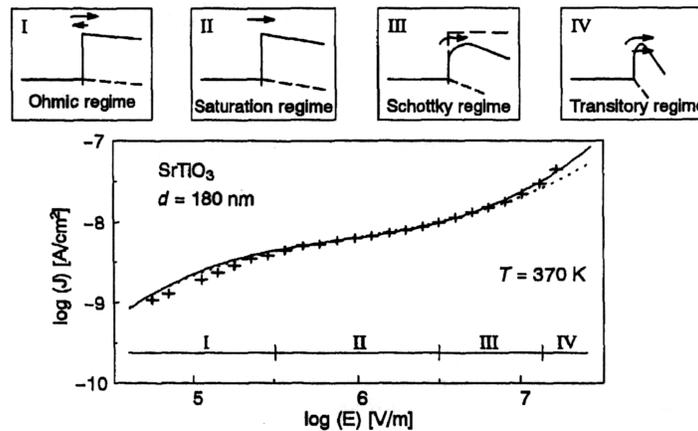


Figure 2-14 : Régimes de conduction observés pour une capacité MIM à base de SrTiO₃. [9]

2.2.Applications

STO et BTO sont envisagés pour un grand nombre d'applications présentées ici de manière non exhaustive.

2.2.1. Filtres accordables en fréquence

En changeant le champ électrique appliqué à un matériau ferroélectrique, sa constante diélectrique peut fortement varier. Cette propriété peut être utilisée en couplant un matériau ferroélectrique avec un matériau supraconducteur pour réaliser des dispositifs supraconducteurs accordables.

STO et BTO présentent un faible désaccord de maille avec des oxydes supraconducteurs tels $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ou LaNiO_3 et sont donc des candidats intéressants pour la réalisation de dispositifs hyperfréquences. Ainsi STO est employé comme substrat et BTO joue le rôle de ferroélectrique dans les empilements ferroélectrique/supraconducteur [24-26].

2.2.2. Oxyde de grille des transistors MOS

STO et BTO sont étudiés en tant que remplaçants de l'oxyde de grille habituellement réalisé en SiO_2 . Grâce à leur constante diélectrique bien plus élevée que celle du SiO_2 , ils permettent de diminuer l'épaisseur équivalente d'oxyde de grille et donc de gagner encore en surface par rapport au transistor MOS classique avec SiO_2 . La pérovskite est déposée directement sur silicium [27-30].

L'un des challenges dans l'utilisation de ces matériaux en tant qu'oxyde de grille est la maîtrise de l'interface Si/oxyde [31-33]. En effet, le Si a tendance à s'oxyder en réagissant avec le diélectrique. Il se forme alors une couche interfaciale présentant une constante diélectrique moins élevée que celle du matériau pérovskite. La maîtrise de la croissance du diélectrique est donc primordiale.

2.2.3. Condensateurs planaires MIM

Une fois encore, grâce à leur constante diélectrique élevée, STO et BTO doivent permettre de miniaturiser les composants (capacités intégrées, DRAM). Ils sont souvent déposés sur substrat Pt/Ti/ SiO_2 /Si pour ces applications car le Pt est inerte chimiquement et stable en température. L'état de l'art des capacités MIM à base de STO et BTO sera traité plus en détails par la suite (cf 2.3).

2.2.4. *Autres applications*

Ces matériaux sont également utilisés dans :

- Les composants optoélectroniques [34] tels que des modulateurs rapides (> 20 GHz), des dispositifs de filtres couleurs, des écrans, des systèmes de stockage d'images ou des commutateurs optiques. Pour ses applications il faut déposer des films épitaxiés de très bonne qualité pour diminuer les pertes optiques,
- Les détecteurs pyroélectriques [35] : les propriétés pyroélectriques particulières des composés ferroélectriques peuvent être utilisées pour la détection thermique ou l'imagerie (IR). Les détecteurs infrarouges pyroélectriques sont sensibles aux variations de température produites par le rayonnement infrarouge. Ils sont utilisés notamment dans la détection d'intrusion dans les locaux.
- Les actionneurs piézoélectriques [36] : les excellentes propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques en font des matériaux très utilisés dans les MEMS (*MicroElectroMechanical Systems*), domaine d'application en plein essor actuellement.

2.3. Etat de l'art des MIM STO et BTO

De nombreuses études ont été menées sur l'intégration de STO et BTO en structure MIM.

De nombreux procédés de dépôt ont été testés pour ces deux matériaux. On retrouve des méthodes de dépôt physique (pulvérisation cathodique (PVD), ablation laser (PLD), pulvérisation par faisceau d'ions (IBS)) et des méthodes par voie chimique (sol-gel, MOCVD).

Le Tableau 2-2 et le Tableau 2-3 présentent quelques références concernant respectivement le STO et le BTO en indiquant la technique de dépôt, l'empilement réalisé, la température du procédé (au cours du dépôt et/ou lors du recuit) (paramètre important en vue de l'intégration *Above IC*) ainsi que la valeur de constante diélectrique et des informations sur les pertes.

Tableau 2-2 : Etudes sur STO intégré dans des capacités MIM.

	Réf.	Auteurs	Année	Technique de dépôt	Température du procédé	Empilement	Constante diélectrique	Fuites Pertes
<i>Dépôt par voie chimique</i>	[37]	Pontes et al.	2001	Spin-coating	600°C	Au/STO(360nm)/Pt/Si	$\epsilon_r = 250$	$J = 10^{-7}$ A/cm ² @ 100 kV/cm
	[38]	Thomas et al.	1997	Sol-gel	650°C	Al/STO(1,1µm)/acier inox	$\epsilon_r = 120$	Tan $\delta \sim 0,05$
	[39]	Joshi et al.	1993	MOSD	700°C	Au/STO(800nm)/Pt/Si	$\epsilon_r = 225$	Tan $\delta = 0,008$ et $J = 10^{-7}$ A/cm ² @ 100 kV/cm
	[40]	Funakubo et al.	1998	CVD	800°C	Au/STO/Pt/Glass	$\epsilon_r = 240$	Tan $\delta < 0,01$
	[13]	Yamaguchi et al.	1993	MOCVD	600°C	Au/STO(40nm)/Pt/TaO _x /Si	$\epsilon_r = 140$	$J = 6.10^{-8}$ A/cm ² @ 1V
	[41]	Lhostis	2004	MOCVD	600°C	STO/Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 150$	
	[42]	Hahn et al.	1999	PE-MOCVD	550°C	Au/STO/Pt/Si	$\epsilon_r = 70$	$J \sim 10^{-5}$ A/cm ² @ 2 V
<i>Dépôt par voie physique</i>	[43]	Konofaos et al.	2004	RF PVD	350°C	Al/STO(138nm)/ITO	$\epsilon_r = 120$	$J < 6.10^{-8}$ A/cm ² entre -20 et 40 V
	[44]	Pennebaker et al.	1969	RF PVD	500°C	STO(240nm)/Au/Mo/ α -Al ₂ O ₃	$\epsilon_r = 210$	Tan $\delta < 0,1$
	[45]	Iwabuchi et al.	1994	RF PVD	540°C	Cr/STO(110nm)/Pt/MgO	$\epsilon_r = 370$	
	[46]	Baba et al.	2000	ECR sputtering	300°C	Pt/STO(200nm)/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 260$	
	[47]	Yamamichi et al.	1991	IBS	540°C	Au/STO(53nm)/Pd/ α -Al ₂ O ₃	$\epsilon_r = 230$	$J < 10^{-8}$ A/cm ² @ 2 V
	[48]	Peng et al.	1993	IBS multicible	700°C	STO(1,2µm)/Pt/Si	$\epsilon_r = 219$	Tan $\delta = 0,1$
	[49]	Yeh et al.	1995	PLD	450°C	Au/STO/Pt/Ti/Si	$\epsilon_r = 167$	
	[50]	Yamaguchi et al.	1991	Evaporation	480°C	Au/Ti/STO(75nm)/Pd/Al ₂ O ₃	$\epsilon_r = 170$	Tan $\delta = 0,017$

Tableau 2-3 : Etudes sur BTO intégré dans des capacités MIM.

	Réf.	Auteurs	Année	Technique de dépôt	Température du procédé	Empilement	Constante diélectrique	Fuites Pertes
<i>Dépôt par voie chimique</i>	[51]	Joshi et al.	1997	MOSD	600°C	Au/BTO(500nm)/Pt/Si	$\epsilon_r = 250$	$J < 10^{-7}$ A/cm ² @ 100 kV/cm et $\tan \delta = 0,025$
	[52]	Kumazawa et al.	1999	Sol-gel	850°C	Al/BTO/Pt/Si	$\epsilon_r = 630$	
	[53]	McCormick et al.	2003	Hydrothermal		Pt/BTO/Pt/Glass	$\epsilon_r = 100$	$\tan \delta = 0,24$ et $J = 1,64 \cdot 10^{-3}$ A/cm ² @ 300kV/cm
	[54]	Nakazawa et al.	1991	MOCVD	800°C	?/BTO/Pt/MgO	$\epsilon_r = 1040$	
	[55]	Kwak et al.	1991	MOCVD	600°C	BTO/NiCr	$\epsilon_r = 250$	
	[56]	Van Buskirk et al.	1992	PE-MOCVD	600°C	Au/BTO/Pt/Ti/ONO/Si	$\epsilon_r = 300$	$\tan \delta = 0,02$
<i>Dépôt par voie physique</i>	[57]	Jia et al.	1992	RF sputtering	580°C	Pd/BTO/Pd/Si	$\epsilon_r = 107$	$\tan \delta = 0,02$
	[58]	Kim et al.	1996	RF sputtering	800°C	Pt/BTO/Pt/MgO	$\epsilon_r = 800$	$\tan \delta = 0,2$
	[59]	Hsi et al.	2003	RF sputtering	500°C	Pt/BTO(450nm)/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 375$	$J < 10^{-9}$ A/cm ² @ 5V
	[60]	Peng et al.	1993	IBS multicible	700°C	Au/BTO/Pt/Si	$\epsilon_r = 120$	$\tan \delta = 0,05$
	[61]	Roy et al.	1992	PLD	600°C	Au/BTO/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	$\epsilon_r = 220$	$\tan \delta = 0,02$ et $J = 1,8 \cdot 10^{-6}$ A/cm ² @ 5V
	[62]	Iijima et al.	1990	Evaporation	600°C	Ag/BTO/Pt	$\epsilon_r = 550$	$\tan \delta < 0.05$

En ce qui concerne le STO (Tableau 2-2), les techniques de dépôt par voie chimique requièrent en général des températures d'élaboration (dépôt ou recuit) plus élevées (entre 550 et 800°C) que les techniques de dépôt par voie physique (entre 350 et 540°C) à l'exception du dépôt de STO par IBS multicible présenté ici pour lequel la température de recuit atteint 700°C pour obtenir une constante diélectrique de 219 [44]. Il semble que les dépôts par voie physique soient donc plus adaptés à une intégration *Above IC*.

Les valeurs de constante diélectrique varient entre 70 et 370, la plupart d'entre elles se situant entre 150 et 260.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques du STO [13,39,44,45,47,49,50,60]. Ils ont montré que la constante diélectrique diminue lorsque l'épaisseur de STO diminue (Figure 2-15), particulièrement pour les couches les plus fines et que les pertes, au contraire, augmentent. L'hypothèse la plus couramment avancée est la formation à l'interface métal/STO d'une couche de plus faible constante diélectrique.

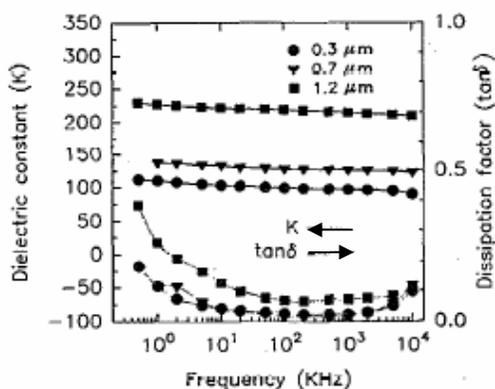


Figure 2-15 : Influence de l'épaisseur de STO sur sa constante diélectrique. [60]

En terme de pertes, les valeurs de $\tan \delta$ varient de moins de un à quelques pourcents en général. Les données sur les courants de fuite sont souvent de l'ordre de 10^{-7} A/cm² mais pour des tensions inférieures à 5 V (tension d'alimentation).

Dans le cas du BTO (Tableau 2-3), on ne retrouve pas la différence de température observée pour le STO, entre dépôts par voie physique et dépôts par voie chimique. Les températures d'élaboration nécessaires pour obtenir une forte constante diélectrique sont plus élevées que pour le STO (entre 500 et 800°C). Ces températures sont encore trop élevées en vue d'une intégration *Above IC*. Les valeurs de constante diélectrique sont plus disparates que dans le

cas du STO, et peuvent varier d'un ordre de grandeur : la valeur la moins élevée est égale à 100 [53] alors que la plus élevée dépasse 1000. En effet, Nakazawa et al. [54] ont obtenu une constante diélectrique de 1040 pour une couche de BTO déposée par MOCVD sur Pt.

Contrairement au STO, on trouve peu d'études concernant l'influence de l'épaisseur de BTO sur la constante diélectrique. Hsi et al. [59] ont montré que la diminution de l'épaisseur est néfaste à la constante diélectrique du BTO. Ils attribuent ce résultat à la diminution de la taille des cristallites. Les courants de fuite sont également accrus pour les couches plus fines.

Les pertes sont en général plus faibles pour le BTO que pour le STO. La plupart des études présentent des résultats de pertes en courant continu. Les valeurs de $\tan \delta$ sont très souvent inférieures à 5%. En terme de courants de fuite, les meilleurs résultats sur BTO sont obtenus par Hsi et al. [59] avec une densité de courant inférieure à 10^{-9} A/cm² à 5V mais les valeurs de densité sont en général de l'ordre de 10^{-7} A/cm² à 5 V.

Qu'il s'agisse des couches de STO ou de BTO, il ne semble pas qu'il y ait de différence de valeur de constante diélectrique selon que le dépôt est réalisé par voie chimique ou par voie physique.

En général, lorsque la température d'élaboration (dépôt ou recuit) augmente, la constante diélectrique augmente également [46,47,51,57]. Ceci s'explique par une amélioration de la cristallinité des couches avec la température. Une meilleure cristallisation permet également de diminuer les courants de fuite dans certains cas [51,53]. Toutefois, des températures trop élevées peuvent parfois dégrader le film (apparition de fissures) ainsi que ses propriétés électriques [52].

La littérature fournit très peu de données en ce qui concerne les tensions de claquage. Seules quelques publications concernant le BTO renseignent sur ce point :

- Jia et al. [57] donnent un champ de claquage de 0,7 MV/cm pour une capacité MIM Pd/BTO/Pd,
- Roy et al. [61] fournissent un champ de claquage de 0,5 MV/cm pour une capacité MIM Au/BTO(330nm)/Pt.

La plupart des études ont été réalisées sur Pt. Celui-ci présente en effet de nombreux avantages : il est chimiquement inerte et possède un paramètre de maille ($a = 3,923 \text{ \AA}$) proche de ceux du STO et du BTO.

Quelques études ont été réalisées sur Pd. Comme le Pt, c'est un métal noble et son paramètre de maille ($a = 3,891 \text{ \AA}$) est également proche de ceux de BTO et STO.

Pennebaker [44] a également essayé d'autres électrodes que le Pt : Au, Cu, Ag, Ti, Ta, Mo et W. A l'exception du Pt et de l'Au, tous les autres ont été suffisamment oxydés pour masquer les propriétés du STO. En ce qui concerne le Pt, des rugosités sont apparues.

Pour remplacer le Pt, coûteux et présentant des problèmes d'adhérence sur substrat SiO_2/Si , d'autres matériaux d'électrodes ont été testés avec différentes pérovskites ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$), en particulier les métaux de transition Ru et Ir, et leurs oxydes, RuO_2 et IrO_2 [63-65]. Ceux-ci présentent l'avantage d'être stable à haute température (pas d'oxydation). Ils constituent également une barrière de diffusion entre le substrat SiO_2/Si et le diélectrique. Mais RuO_2 et IrO_2 sont surtout intéressants car ils permettent de compenser les lacunes d'oxygène observées dans les structures Pt/pérovskite qui génèrent des phénomènes de fatigue et de dégradation dans le temps.

3. Les différentes techniques d'élaboration

3.1.Introduction

Les propriétés électriques de tout diélectrique sont fonction de sa composition chimique et de la morphologie du cristal qui sont elles-mêmes influencées par la technique d'élaboration utilisée. Pour réaliser des films minces diélectriques il existe de nombreuses techniques chimiques (spin-coating, CVD, MOCVD, sol-gel) et physiques (pulvérisation, PLD, ALD, MBE, IBS). Toutefois chacune d'entre elles présente ses avantages et ses inconvénients. Ceci est d'autant plus vrai que dans le cas de STO et BTO, le matériau déposé doit être cristallisé pour présenter les qualités requises en terme de capacité. Certains procédés d'élaboration nécessitent donc des recuits de cristallisation après le dépôt. D'autres caractéristiques sont également à prendre en compte, telles que la vitesse d'élaboration, la reproductibilité des dépôts, l'homogénéité en composition et l'uniformité en épaisseur.

Nous présentons ici les principales techniques utilisées :

- Deux méthodes chimiques : le *Sol-Gel* (dépôt en phase liquide), ainsi qu'une technique de type *Chemical Vapour Deposition* (CVD), la MOCVD.
- Deux méthodes de type *Physical Vapour Deposition* (PVD) : la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron et l'ablation laser.

3.2. Les techniques chimiques

3.2.1. En phase liquide : le Sol-Gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sols » vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le *spin-coating* ou centrifugation, consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et de la durée de dépôt.
- Le *dip-coating* ou trempée, moins utilisé, consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

La Figure 2-16 décrit les différentes étapes de réalisation d'un film mince par voie Sol-Gel et donne un exemple de réalisation de couche mince de BaTiO_3 avec l'élaboration de la solution de précurseurs et les différentes étapes de traitement thermique : le séchage, la pyrolyse et la cristallisation.

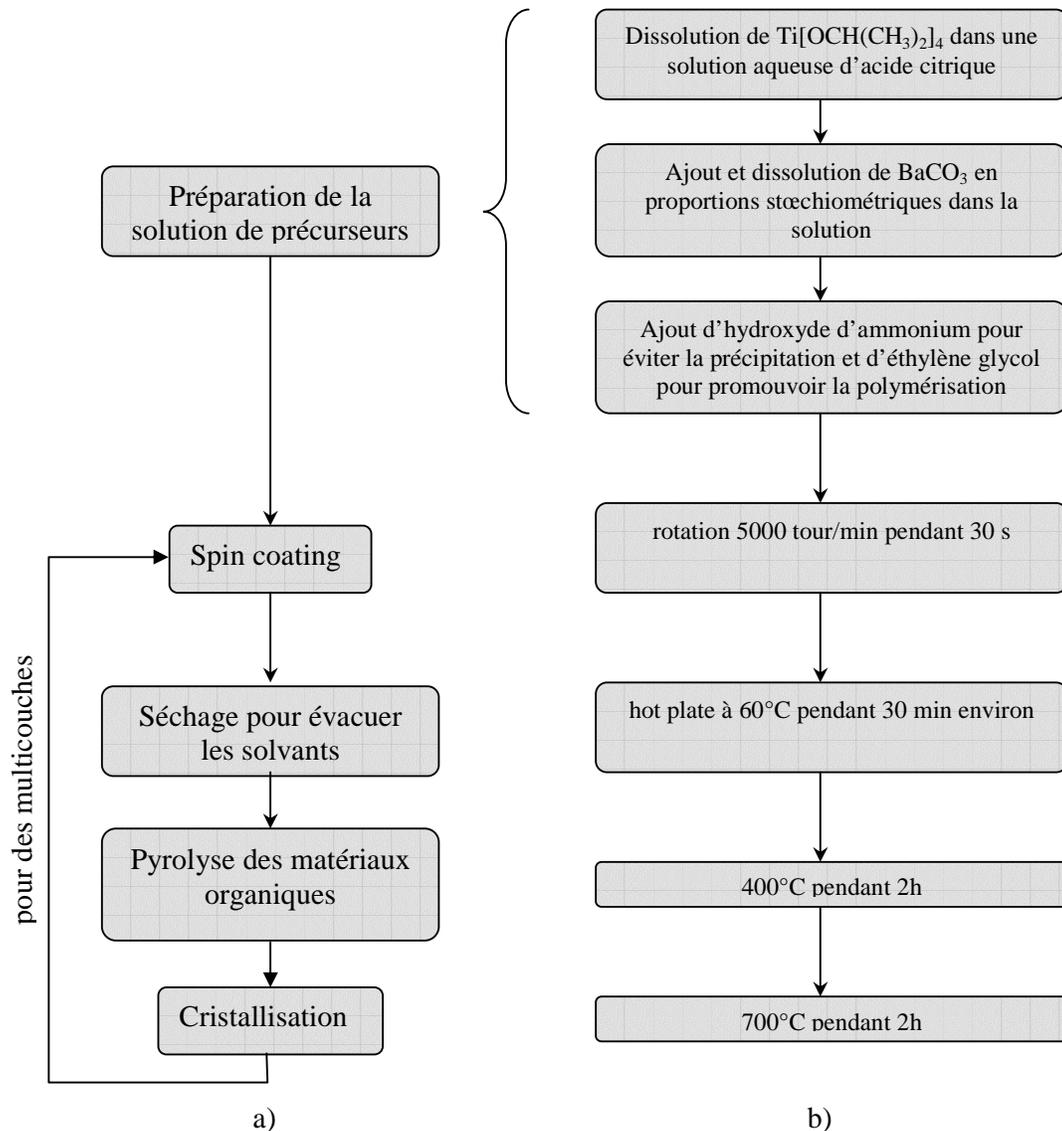


Figure 2-16 : a) Etapes importantes du procédé Sol-Gel et b) exemple de procédé employé pour déposer des couches de BaTiO₃. [66].

Avantages :

- Faible coût
- Facilité de procédé
- Contrôle de la stoechiométrie et de la microstructure

Inconvénients :

- Grande variation de volume (génération de contraintes dans les films)
- Limitation aux oxydes (élaboration dans l'air)

- Problème de pollution, rétention d'espèces carbonées.
- Multiplication des couches pouvant provoquer des fissures

3.2.2. En phase vapeur : la CVD

Le principe de la CVD est d'apporter au contact d'un substrat chauffé sous vide, une vapeur constituée d'un gaz vecteur neutre (azote, argon ou hydrogène par exemple) et des composés contenant les éléments constitutifs de la couche mince recherchée. Les précurseurs vont se décomposer, via une ou plusieurs réactions chimiques initiées en phase vapeur, pour former un dépôt solide. Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il s'agit d'une technique nécessitant l'existence de composés vaporisables contenant les éléments à déposer.

Plusieurs variantes de la technique CVD sont distingués selon que le substrat est chauffé à très haute température (*High Temperature Chemical Vapour Deposition* : HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (*Low Temperature Chemical Vapour Deposition* : LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques : on parle alors de MOCVD.

La Figure 2-17 décrit les différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur.

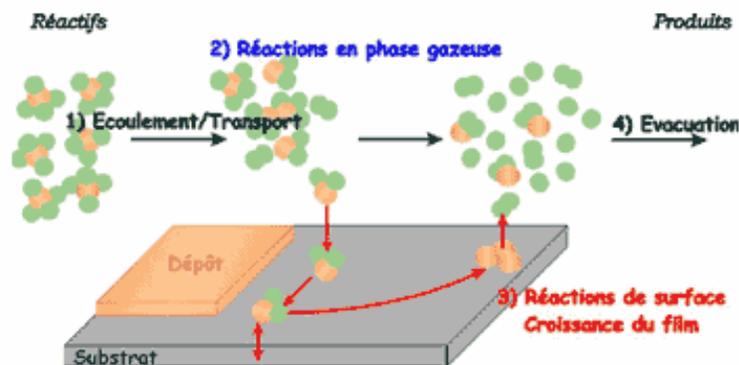


Figure 2-17 : Principe du dépôt chimique en phase vapeur

La réaction peut se décomposer en quatre phases :

1. Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat,
2. Adsorption de ces réactifs sur la surface

3. Réaction en phase adsorbée et croissance du film,
4. Désorption des produits secondaires volatils, transport et évacuation des produits gazeux.

Avantages :

- Très bon pouvoir couvrant
- Vitesse de dépôt
- Uniformité en épaisseur
- Homogénéité en composition

Inconvénients :

- Complexité de mise en œuvre
- Coût élevé des précurseurs organométalliques
- Température élevée nécessaire

3.3. Les techniques physiques

3.3.1. La pulvérisation cathodique RF magnétron

La pulvérisation est un procédé sous vide par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques. Ce procédé permet de déposer tous les types de matériaux : réfractaires ou non, alliés ou non, simples ou composés, conducteurs ou isolants, à condition qu'ils acceptent une mise sous vide.

La Figure 2-18 présente une enceinte de pulvérisation cathodique comprenant un substrat, une cible, un système de chauffage, un système de refroidissement de la cible, un système de pompage et une connexion vers le boîtier de commande électrique pour les hautes tensions (de l'ordre du kV).

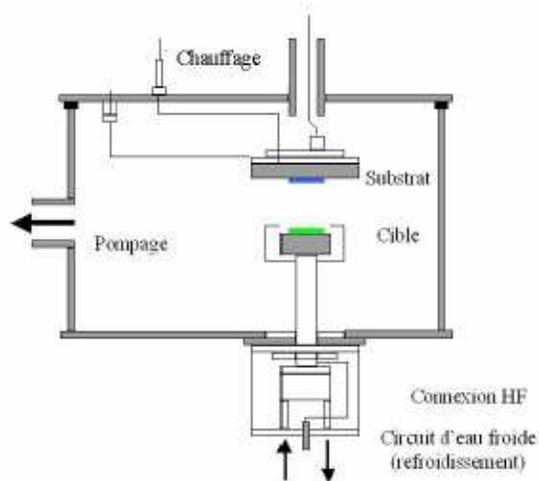


Figure 2-18 : Schéma d'un bâti de pulvérisation cathodique

La cible (matériau à pulvériser) est fixée sur une électrode refroidie (la cathode). Une autre électrode (l'anode) est disposée parallèlement à une distance de quelques centimètres de la cible, elle sert de porte-substrat. Après avoir obtenu un vide secondaire, on introduit le gaz qui sera ionisé (formation d'un plasma) par l'intermédiaire du champ électrique créé entre les deux électrodes. Un courant s'établit alors entre les deux électrodes : le gaz devient conducteur. Par exemple, un plasma d'Ar, gaz le plus utilisé, contient les particules chargées suivantes :

- Des électrons, attirés par l'anode.
- Des ions positifs, attirés par la cible.

Les cations provoquent l'arrachement d'atomes provenant de la cible qui se condensent sur le substrat (Figure 2-19). On communique aux atomes du matériau cible une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible.

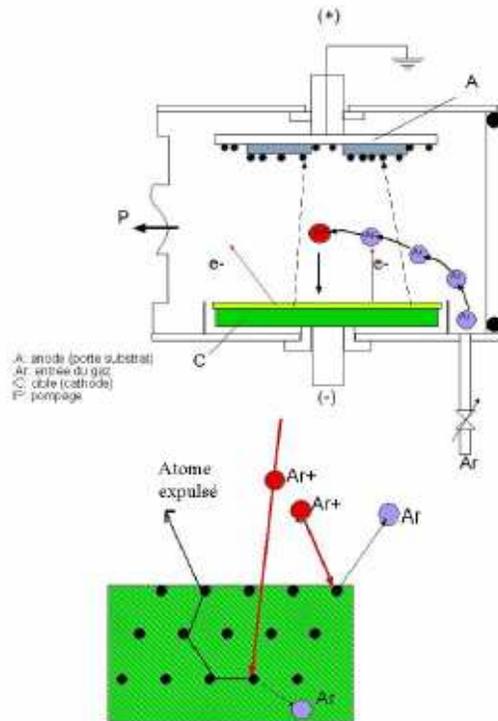


Figure 2-19 : Principe de la pulvérisation

Pour les matériaux isolants la méthode utilisée est une variante de la pulvérisation classique : il s'agit de la pulvérisation rf magnétron. Le terme « rf » signifie que l'on utilise une alimentation alternative radiofréquence. En effet, les matériaux isolants ne peuvent pas évacuer les charges électriques apportées sur la cible par les cations. Le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible permet d'évacuer les charges accumulées sur la cible.

Le terme « magnétron » quant à lui, précise que des aimants sont placés derrière la cible. Le champ magnétique produit par ces aimants est utilisé pour piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées : en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome de gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation, et donc de dépôt, beaucoup plus grande.

Avantages :

- Uniformité en épaisseur,
- Adhérence des couches,
- Densité des dépôts,

- Possibilité de déposer de très nombreux matériaux,
- Température de procédé faible.

Inconvénients :

- Dépôts directs
- Une certaine difficulté à obtenir des couches très pures, en raison du travail dans un gaz ionisé.

Parmi les variantes possibles de la méthode, on peut citer la pulvérisation cathodique réactive, qui consiste à introduire dans l'enceinte un gaz destiné à entrer en composition avec le corps soumis à la pulvérisation (par exemple, introduire de l'oxygène et pulvériser du silicium permet d'obtenir du SiO_2).

3.3.2. L'ablation laser

Le principe de l'ablation laser ou PLD (de l'anglais *Pulsed Laser Deposition*) (Figure 2-20) consiste à focaliser un laser sur une cible massive en rotation du matériau que l'on veut déposer. Lorsque sa puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, pour former un nuage de matière (panache plasma) qui va se déposer sur le substrat chauffé placé en vis-à-vis.

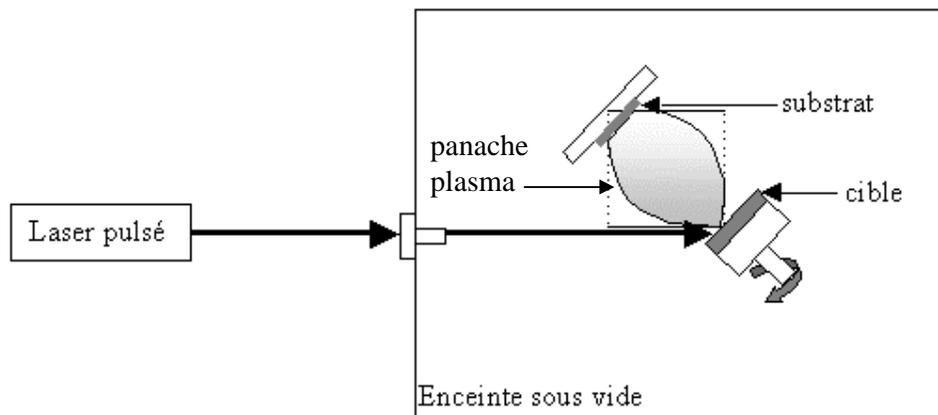


Figure 2-20 : Principe de l'ablation laser.

Tout le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes :

1. L'interaction photon laser-cible,
2. La formation du panache plasma,

3. L'expansion du panache,
4. L'interaction panache plasma-substrat.

Avantages :

- Conservation de la stœchiométrie de la cible
- Très bonne adhérence (procédé énergétique)
- Pureté des dépôts
- Cristallisation des dépôts in-situ

Inconvénients :

- Inhomogénéité en épaisseur sur de grandes surfaces
- Vitesse de dépôt faible

4. La pulvérisation par faisceau d'ions

Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé un procédé d'élaboration de type « Dépôt Physique en phase Vapeur » : la pulvérisation par faisceau d'ions ou IBS (de l'anglais *Ion Beam Sputtering*).

4.1. Généralités

La pulvérisation par faisceau d'ions est une technique de PVD dans laquelle les ions sont produits par une source et accélérés vers le matériau à pulvériser.

Les sources d'ions, telles qu'elles sont utilisées aujourd'hui, ont tout d'abord été développées dans le cadre du programme spatial américain à la fin des années 50. Les publications sur leur utilisation industrielle (pour la gravure et le dépôt de matériaux) ont émergé en nombre au début des années 70. Au début des années 80 les procédés ont évolué en terme de réactivité et de modification des propriétés. C'est à cette époque que les sources d'ions ont connu un développement rapide pour répondre de manière plus efficace à un grand nombre d'applications [67].

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- Le pilotage des paramètres de manière indépendante : le flux, l'énergie, les espèces considérées et leur état de charge sont facilement quantifiables et contrôlables.
- La possibilité de pulvériser des matériaux électriquement isolants.
- La localisation du plasma dans le canon à ions qui autorise des pressions de travail bien inférieures (d'une à deux décades) aux pressions nécessaires au maintien d'une décharge cathodique. Les faibles pressions de travail induisent un libre parcours moyen des atomes pulvérisés accru par rapport à des techniques classiques. Ceci favorise la conservation d'espèces d'énergie élevée et bien contrôlée.
- La dissociation du plasma de la zone de dépôt qui évite toute interaction entre le plasma et la cible (ou le dépôt) et permet un contrôle précis et indépendant du flux, de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions. Les matériaux obtenus contiennent moins d'impuretés et sont plus denses. En outre le substrat sur lequel croît la couche ne baigne pas dans le plasma et les interactions néfastes (création de défauts, re-pulvérisation des espèces condensées, mixage des interfaces) sont minimisées.

Cependant les faibles vitesses de dépôt et les problèmes de maintenance limitent souvent l'utilisation de ces sources de faisceau d'ions aux laboratoires de recherche. De plus l'IBS est un procédé PVD directif qui empêche le dépôt sur des formes géométriques complexes (ex : passage de marche).

4.2. Les sources d'ions

Les sources utilisées dans cette étude sont de type Kaufman à doubles grilles. La Figure 2-21 montre le schéma en coupe d'un tel canon.

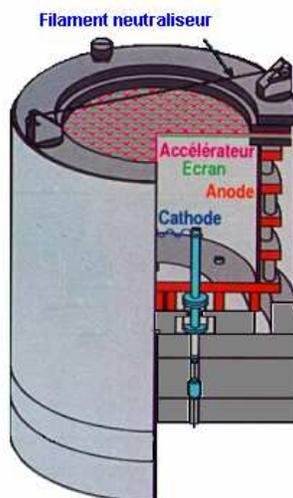


Figure 2-21 : Schéma en coupe d'un canon à ions de type Kaufman.

4.2.1. Création de la décharge

Une telle source se compose essentiellement d'une chambre de décharge dans laquelle une cathode émet des électrons par effet thermoélectronique.

Pour une différence de potentiel entre cathode et anode correctement choisie, les électrons ont suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes ou les molécules de gaz. Des aimants permanents ont pour rôle de confiner les électrons et d'augmenter la probabilité de collision donc d'ionisation d'un atome de gaz.

4.2.2. Extraction des ions

Ces ions sont extraits de la chambre de décharge par un jeu de grilles.

La première grille (écran) est laissée au potentiel flottant. Elle a pour fonction d'éviter la pulvérisation de la grille d'extraction et contribue à l'extraction des ions de la chambre de décharge.

La grille d'accélération est portée à un potentiel fortement négatif de façon à extraire les ions et empêcher le passage des électrons du neutraliseur vers la chambre de décharge. Sans cette grille, le contre-flux d'électrons serait comptabilisé comme un flux de cations et fournirait des valeurs erronées du courant ionique.

4.2.3. Neutralisation du faisceau d'ions

Un filament émetteur d'électrons est couplé au faisceau d'ions. Il a pour fonction d'empêcher la divergence du faisceau due à une répulsion électrostatique des cations.

Cette neutralisation permet également d'éviter que les surfaces isolantes atteintes par le faisceau ne se chargent et génèrent des arcages électriques néfastes au bon fonctionnement du procédé.

Il est important de noter qu'il s'agit d'une neutralisation d'espace du faisceau : chaque élément de volume du faisceau est globalement neutre mais la recombinaison ions-électrons demeure extrêmement improbable et peut être négligée [68].

4.2.4. Contrôle de l'énergie des ions

L'énergie des ions est contrôlée par les variations du potentiel électrique qu'ils subissent lors de leur cheminement de la chambre de décharge à la cible.

Afin d'accélérer les ions, la chambre de décharge est portée à un potentiel VF par l'intermédiaire du générateur de tension connecté entre l'anode et la terre. Le plasma contenu dans la chambre de décharge sera porté à un potentiel presque uniforme, voisin du potentiel d'anode (de quelques volts plus élevé que celui-ci étant donné la mobilité supérieure des électrons devant celle des ions), ce qui assurera que tout ion simplement chargé quittant la chambre de décharge atteindra une surface reliée à la terre avec une énergie $e \times VF$ (eV), e représentant la charge de l'électron.

4.2.5. Procédé d'assistance ionique à la croissance

Un bombardement ionique contrôlé des revêtements en cours de croissance peut amener une amélioration des propriétés du matériau. En effet, pour un matériau multi-composant l'élément qui a le rendement de pulvérisation le plus élevé sera préférentiellement pulvérisé. Ceci mènera à un écart de composition par rapport à un échantillon élaboré sans bombardement.

On peut aussi envisager d'oxyder ou de nitrurer la couche en cours de croissance par l'introduction d'un gaz adapté.

Dans cette étude l'assistance à la croissance est obtenue en utilisant un faisceau d'ions.

4.3. Procédé de dépôt

4.3.1. Description du dispositif

Le bâti utilisé pour cette étude est un bâti Oxford 500 qui permet de réaliser des dépôts par pulvérisation par faisceau d'ions assistée par faisceau d'ions, ou *Dual Ion Beam Sputtering* (DIBS).

Il est constitué :

- D'un canon à ions de pulvérisation principal,
- D'un canon à ions d'assistance dirigé vers le porte-substrat,
- D'un groupe de pompage constitué de deux pompes primaires à palettes et de deux pompes secondaires cryogéniques,
- D'un système de chauffage par lampe jusqu'à 150°C,
- D'un système d'étuvage par résistances chauffantes et de refroidissement par circulation d'eau de l'enceinte,
- De sept lignes de gaz : deux par canon, une par neutraliseur, une dans l'enceinte,
- D'un ensemble de contrôle de pression (jauge ionique à cathode chaude) et de débits (débitmètres massiques),
- D'un porte-cible tournant à trois positions,
- D'un porte-substrat de type satellite (rotation autour de deux axes).

Un schéma ainsi qu'une photo du dispositif expérimental sont présentés en Figure 2-22 et Figure 2-23 respectivement.

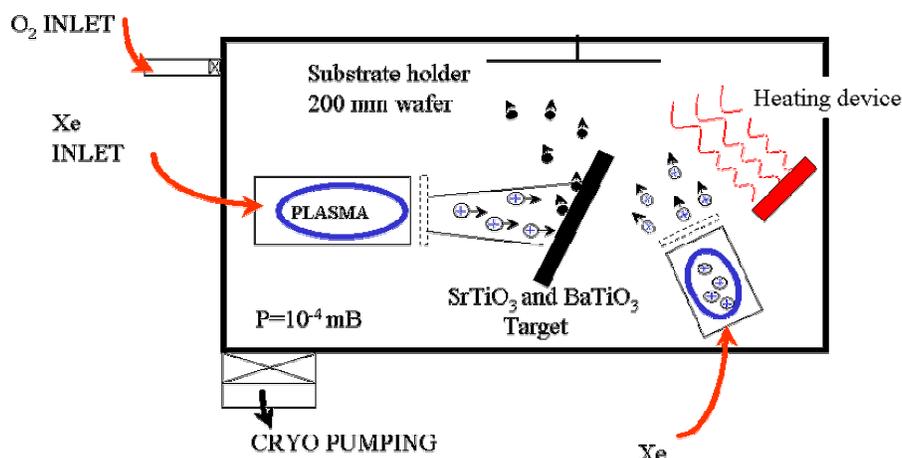


Figure 2-22 : Schéma du dispositif à double faisceau d'ions.

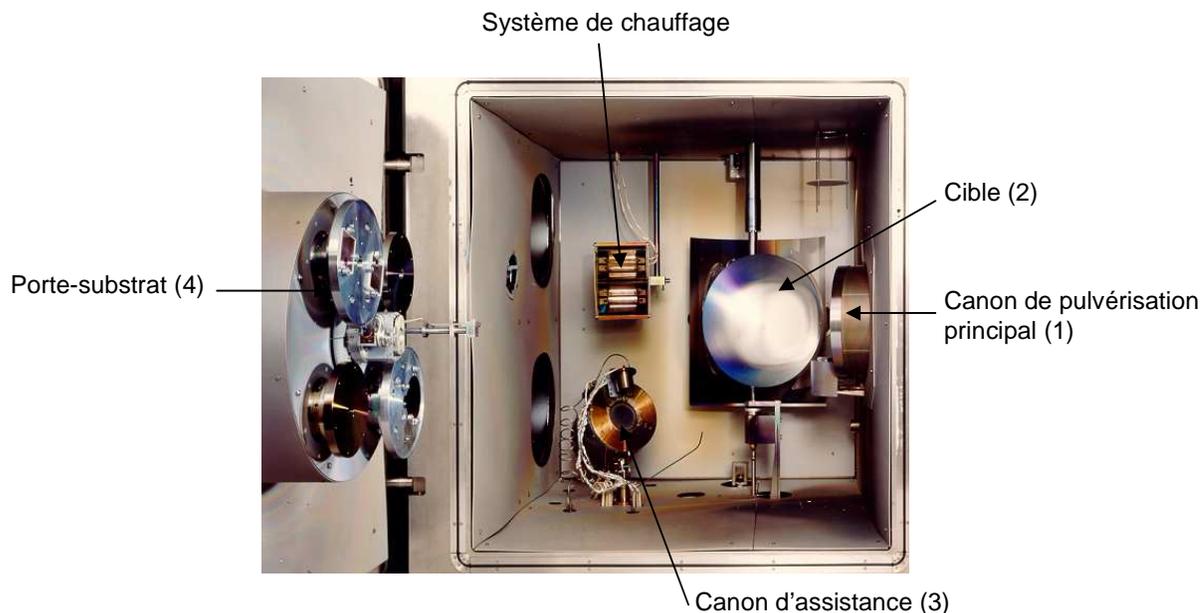


Figure 2-23 : Photo de l'enceinte du bâti.

La première source d'ions (1) dirigée vers la cible (2) assure la pulvérisation du matériau qui se condense sur le substrat. Cette source de pulvérisation possède un jeu de grilles qui focalise le faisceau afin d'augmenter localement la densité de courant ionique sur la cible. La seconde source d'ions (3), dirigée vers le porte-substrat (4), produit un faisceau d'ions moins dense et moins énergétique (quelques centaines d'eV) qui assiste la croissance de la couche sans en provoquer une pulvérisation totale. Cette source d'assistance possède un jeu de grilles qui fournit un faisceau d'ions divergent.

Grâce au porte-cible tournant à trois positions les cibles de BTO et STO sont présentes simultanément dans le bâti ce qui permet de faire les dépôts de multicouches sans interruption ni remise à l'air des substrats.

Les deux cibles de 360 mm de diamètre et de 6,3 mm d'épaisseur de BaTiO₃ et SrTiO₃ ont été réalisées par pressage à chaud. La pureté garantie des cibles est de 99,99 % pour le BTO et 99,95 % pour le STO. La densité annoncée est supérieure à 90% de la densité théorique.

Le porte-échantillon de type satellite (mouvement de rotation autour de 2 axes) permet d'obtenir une bonne uniformité en épaisseur. Un cache amovible placé devant le porte-substrat permet de faire une pré-pulvérisation avant chaque dépôt afin de « nettoyer » la cible

sans polluer les substrats. Un thermocouple placé sur le porte-substrat permet de connaître approximativement la température de l'échantillon.

La capacité maximale de traitement dans la chambre de dépôt d'un volume de 1 m³ est de 4 plaques de 200 mm par expérience.

Le dispositif comporte également une baie de commande permettant de commander et régler le débit des gaz dans l'enceinte, le canon de pulvérisation et le canon d'assistance, de choisir la cible et la température de l'enceinte selon les besoins.

4.3.2. *Paramètres de dépôt*

Les débits gazeux sont choisis de façon à limiter la pression de travail et donc les interactions entre les faisceaux et le gaz résiduel, tout en assurant un fonctionnement correct des sources (courant ionique suffisant).

Afin de ne pas dégrader le porte-échantillon, la température de chauffage de la source est limitée à 150°C pour éviter la dilatation des pièces.

La pulvérisation des cibles de pérovskites est assurée par des ions Xe⁺. La tension électrique de décharge est choisie de façon à augmenter la probabilité d'ionisation du gaz sans pour autant créer d'ions doublement chargés. Elle sera de 55 V environ pour du xénon.

5. Réalisation des capacités MIM

5.1.L'empilement

L'empilement complet est schématisé en Figure 2-24. Le matériau pérovskite (BTO ou STO) est déposé sur un substrat composé de quatre couches :

- Le support,
- La barrière de diffusion,
- La couche d'accroche,
- L'électrode inférieure.

On dépose ensuite sur le diélectrique l'électrode supérieure en platine ou en or.

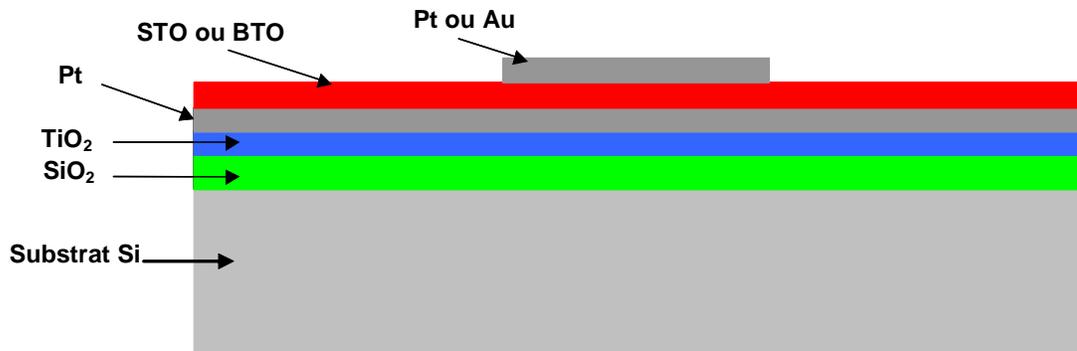


Figure 2-24 : Empilement caractéristique d'une capacité Métal-Isolant- Métal (MIM)

Cet empilement a fait le sujet d'une étude réalisée au LETI afin de déterminer la nature des différentes couches [69].

Le rôle des quatre couches se trouvant sous le diélectrique est le suivant :

- Le substrat est en silicium. Il n'intervient pas électriquement et ne sert que de support à l'ensemble de la structure.
- La couche de passivation de SiO₂ assure à la fois l'isolation électrique mais aussi le rôle de barrière à la diffusion des atomes de silicium qui auraient tendance à migrer vers le matériau *high-k* durant les différents traitements thermiques imposés à l'ensemble de la structure. Cette couche est obtenue par oxydation thermique du silicium et son épaisseur est de 500 nm.
- La couche d'accroche de TiO₂ est indispensable car le platine adhère mal sur la silice ; l'oxyde de titane permet également d'éviter la diffusion du titane dans le platine. Elle est réalisée par dépôt puis oxydation thermique d'une couche de titane de 10 nm.
- L'électrode inférieure est en platine pour deux raisons : tout d'abord parce que le platine est un métal noble donc difficile à oxyder, ensuite parce que le platine possède un paramètre de maille ($a = 3,923 \text{ \AA}$) proche de ceux du STO et du BTO. Ainsi le platine pourra favoriser leur cristallisation. L'électrode inférieure est réalisée par pulvérisation de Pt, son épaisseur étant de 100 nm.

5.2. Elaboration de l'électrode supérieure et définition du condensateur

Lors de la réalisation de l'empilement, les couches successives sont déposées sur toute la surface des échantillons. C'est l'élaboration de l'électrode supérieure qui permet de délimiter la surface des condensateurs.

5.2.1. *Elaboration par lift-off*

L'électrode supérieure est réalisée par photolithographie. De la résine positive est étalée sur le *high-k* puis insolée avec des ultraviolets à travers un masque. La plaque est ensuite plongée dans un révélateur qui dissout les zones insolées tandis que les zones non insolées restent intactes. Cette étape permet de définir la taille de l'électrode supérieure et ainsi l'aire du condensateur. Le matériau d'électrode (Au ou Pt) est ensuite déposé par pulvérisation sur l'ensemble de la plaque avec une épaisseur d'environ 100 nm. La dernière étape de ce procédé est le *lift-off* qui consiste à dissoudre la résine restante à l'aide d'un solvant (acétone). Le platine présent sur la résine est alors éliminé avec celle-ci et il ne reste que le platine directement déposé sur le matériau *high-k*. L'ensemble du procédé est décrit dans la Figure 2-25.

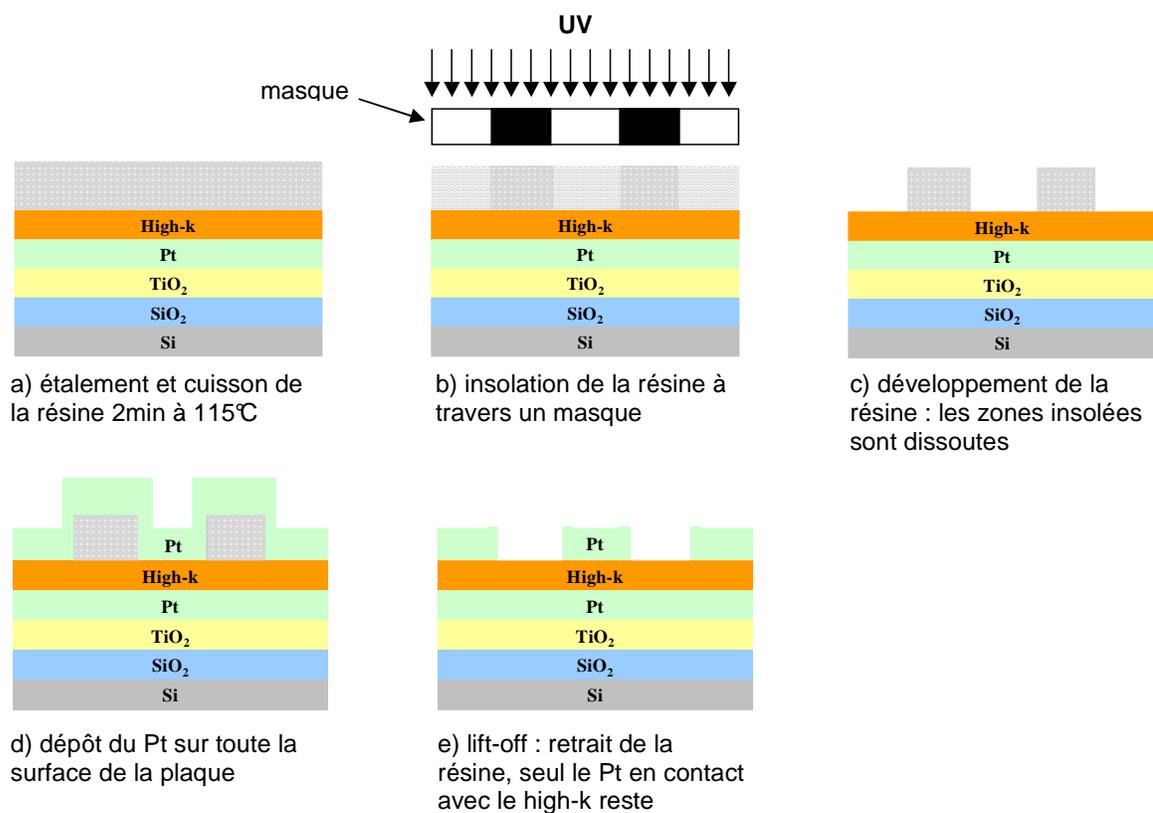


Figure 2-25 : Elaboration de l'électrode supérieure par lift-off.

Pour les mesures électriques, le contact avec l'électrode inférieure se fait par les bords de l'échantillon.

5.2.2. *Elaboration par gravure*

Dans la deuxième technique d'élaboration des condensateurs, on dépose le matériau d'électrode (Pt) par pulvérisation sur l'ensemble de la plaque. Comme dans le cas de l'élaboration par *lift-off*, de la résine positive est étalée sur le platine cette fois-ci, insolée à travers un masque puis révélée. Le platine apparent ainsi que le *high-k* situé en dessous sont ensuite gravés par usinage ionique. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'ions Ar^+ . La résine restante est ensuite éliminée à l'aide d'un plasma N_2/O_2 . L'ensemble du procédé est décrit dans la Figure 2-26.

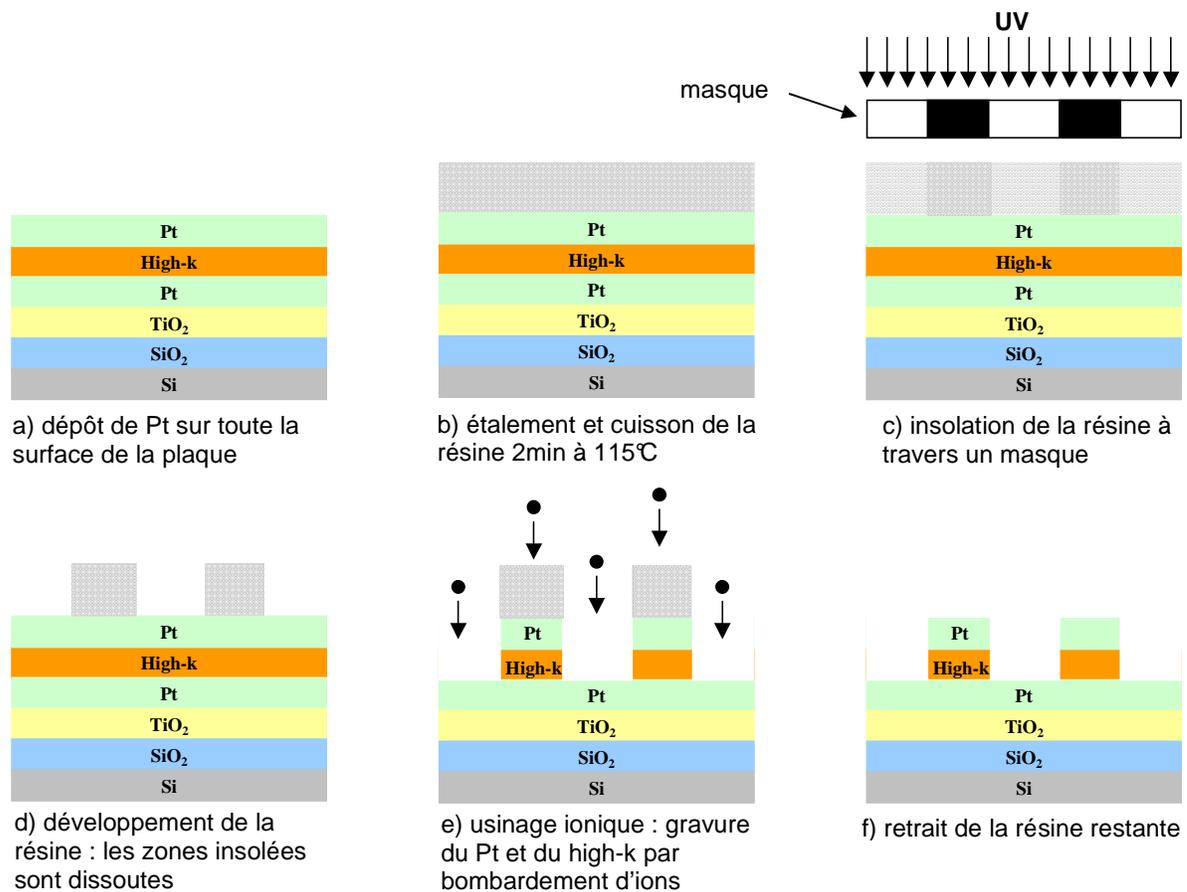


Figure 2-26 : Elaboration de l'électrode supérieure par usinage ionique.

5.3. Recuit de cristallisation

Le recuit de cristallisation des couches de BTO et STO élaborées par pulvérisation par faisceau d'ions est indispensable à l'obtention des matériaux dans leur phase pérovskite. En

effet, après dépôt, les couches obtenues sont amorphes, les dépôts n'étant pas effectués à suffisamment haute température.

Le recuit utilisé est un recuit classique pour lequel le chauffage est produit par effet joule à partir d'un enroulement de cuivre autour de l'enceinte. L'inconvénient d'un recuit classique est que le temps d'exposition est long et les bilans thermiques mis en jeu sont beaucoup plus importants que dans le cas d'un recuit rapide.

Ce recuit a été effectué dans deux fours différents : TTH25 et TTH59. La différence entre ces deux équipements réside principalement dans le fait que les phases du recuit ne sont pas les mêmes.

Dans le TTH25 le recuit comporte trois phases : la rampe de montée en température, le plateau isotherme et la descente jusqu'à température ambiante.

Dans le TTH59 le recuit est isotherme car l'échantillon à recuire est introduit directement dans le four à température de travail.

6. Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de situer et de présenter les matériaux pérovskite *high-k* se trouvant au centre de cette étude : SrTiO_3 et BaTiO_3 .

Nous avons fait un état de l'art plus précis de leur intégration en structure MIM présentant des données sur l'élaboration de couches minces de STO et BTO et leur caractérisation électrique (constante diélectrique, courants de fuite).

Enfin nous avons abordé la pulvérisation par faisceau d'ions, technique de pulvérisation que nous avons mise en œuvre afin de réaliser nos couches minces de STO et BTO ainsi que les techniques d'élaboration des capacités *high-k* : principalement l'élaboration de l'électrode supérieure et le recuit indispensable à la cristallisation de nos diélectriques. Ces étapes ont été réalisées en vue de la caractérisation de nos matériaux *high-k* d'un point de vue physico-chimique comme d'un point de vue électrique, les deux étant très liés comme nous avons pu le voir dans la présentation de leurs comportements.

Bibliographie

- [1] F. Jona, G. Shirane, **Ferroelectric crystals**, 1962, Ed. Pergamon Press, Oxford.
- [2] A.A. Sirenko, I.A. Akimov, C. Bernhard, A.M. Clark, J.H. Hao, W. Si, X.X. Xi, *Lattice dynamical properties of SrTiO₃ thin films*, **AIP Conference Proceedings**, 2000, vol35, n°1, p201-217.
- [3] K.A. Müller, H. Burkard, *SrTiO₃ : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K*, **Physical Review B**, 1979, vol19, n°7, p3593-3602.
- [4] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ : An XY quantum ferroelectric with transition to randomness*, **Physical review Letters**, 1984, vol52, n°25, p2289-2292.
- [5] H. Uwe, T. Sakudo, *Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO₃*, **Physical Review B**, 1976, vol13, n°1, p271-286.
- [6] F.W. Lytle, *X-Ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate*, **Journal of Applied Physics**, 1964, vol35, n°7, p2212-2215.
- [7] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and application of ferroelectrics and related materials*, 1977, Ed. Clarendon Press, Oxford.
- [8] R. Waser, O. Lohse, *Electrical characterization of ferroelectric, paraelectric, and superparaelectric thin films*, **Integrated Ferroelectrics**, 1998, vol21, p27-40.
- [9] R. Waser, *Dielectric analysis of integrated ceramic thin film capacitors*, **Integrated Ferroelectrics**, 1997, vol15, p39-51.
- [10] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, *Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate*, **Journal of the American Ceramic Society**, 1989, vol72 n°8, p1555-1558.
- [11] B. Li, X. Wang, L. Li, H. Zhou, X. Liu, X. Han, Y. Zhang, X. Qi, X. Deng, *Dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ prepared by spark-plasma-sintering*, **Materials Chemistry and Physics**, 2004, vol83, p23-28.
- [12] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, *Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics*, **Journal of Applied Physics**, 1985, vol58 n°4, p16119-1625.
- [13] H. Yamaguchi, P.Y. Lesaichere, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani, M. Yoshida, *Structural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by metal organic chemical vapor deposition*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1993, vol32, p4069-4073.
- [14] T. Hirano, M. Taga, T. Kobayashi, *Effect of nonstoichiometry on dielectric properties of strontium titanate thin films grown by ArF excimer laser ablation*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1993, vol32, pL1760-L1763.

- [15] P.Y. Lesaichere, H. Yamaguchi, Y. Miyasaka, H. Watanabe, H. Ono, M. Yoshida, *SrTiO₃ thin films by MOCVD for 1Gbit DRAM application*, **Integrated Ferroelectrics**, 1995, vol8, p201-225.
- [16] A. Tsuzuki, K. Kato, K. Kusumoto, Y. Torii, *Sr/Ti ratio dependence of the dielectric properties of SrTiO₃ thin films prepared by sol-gel method*, **Journal of Materials Science Letters**, 1997, vol16, p1652.
- [17] J.K. Lee, Y.H. Lee, K.S. Hong, J.W. Jang, *Role of internal stress on room-temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films*, **Journal of Applied Physics**, 2004, vol95, p219-225.
- [18] L.J. Sinnamon, R.M. Bowman, J.M. Gregg, *Investigation of dead-layer thickness in SrRuO₃/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Au thin-film capacitors*, **Applied Physics letters**, 2001, vol 78 n°12 p1724-1726.
- [19] B.T. Lee, C.S. Hwang, *Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, **Applied Physics letters**, 2000, vol 77 n°1 p124-126.
- [20] K. Natori, D. Otani, N. Sano, *Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor*, **Applied Physics letters**, 1998, vol 73 n°5 p632-634.
- [21] K. Uchino, *Electrostrictive materials*, Vibration Encyclopedia, Academic Press
- [22] T. Schimizu, *The effect of strain on the permittivity of SrTiO₃ from first-principles study*, **Solid State Communications**, 1997, vol 102, n°7, p523-527.
- [23] G.F. Huang, S. Berger, *Combined effect of thickness and stress on ferroelectric behavior of thin BaTiO₃ films*, **Journal of Applied Physics**, 2003, vol 93, n°5, p2855-2860.
- [24] H.S. Wang, Y.W. Liu, K. Ma, Z.Q. Peng, D.F. Cui, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, L. Li, G.Z. Yang, *Structural and ferroelectric properties of BaTiO₃/Yba₂Cu₃O₇ heterostructures prepared by laser molecular beam epitaxy*, **Physica C**, 1997, vol 282-287, p699-700.
- [25] H.Y. Lee, C.H. Hsu, Y.W. Hsieh, Y.H. Chen, Y.C. Liang, T.B. Wu, L.J. Chou, *Preparation of heteroepitaxial LaNiO₃ thin films on a SrTiO₃ substrate for growing an artificial superlattice with RF sputtering*, **Materials Chemistry and Physics**, 2005, article in press.
- [26] L. Li, *Ferroelectric/superconductor heterostructures*, **Materials Science and Engineering**, 2000, vol 29, p153-181.
- [27] J. Legrand, S. Lhostis, Y. Chang, L. Militaru, C. Lamard, A. Sibai, L. Auvray, M. Audier, J.P. Sénateur, C. Dubourdieu, F. Ducroquet, *Electrical characterization of SrTiO₃ thin films deposited on Si(001) substrate by liquid injection MOCVD*, **Microelectronic Engineering**, 2004, vol72, p310-314.

- [28] K. Radhakrishnan, C.L. Tan, H.Q. Zheng, G.I. Ng, *Preparation and characterization of rf-sputtered SrTiO₃ thin films*, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 2000, vol 18, n°4, p1638-1641.
- [29] P. Li, T.M. Lu, *Reactive partially ionised beam deposition of BaTiO₃ thin films*, **Applied Physics Letters**, 1990, vol57, n°22, p2336-2338.
- [30] L.H. Chang, W.A. Anderson, *Stability of BaTiO₃ thin films on Si*, **Applied Surface Science**, 1996, vol92, p52-56.
- [31] C.J. Först, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Blöchl, *The interface between silicon and high-k oxide*, **Nature**, 2004, vol427, p53-56.
- [32] J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri, S. Pietambaram, *Interface characterization of high-quality SrTiO₃ thin films on Si(100) substrates grown by molecular beam epitaxy*, **Applied Surface Science**, 2000, vol159-160, p127-133.
- [33] N. Shu, Ashok Kumar, M. R. Alam, H. L. Chan, Q. You, *Study of dielectric properties of laser processed BaTiO₃ thin films on Si(100) with TiN buffer layer*, **Applied Surface Science**, 1997, vol109-110, p366-370.
- [34] F.J. Walker, R.A.McKee, *Thin-film perovskites-ferroelectric materials for integrated optics*, **NanoStructured Materials**, 1996, vol 7, n°1-2, p221-227.
- [35] Z. G. Hu, G. S. Wang, Z. M. Huang, J. H. Chu, *Structure-related infrared optical properties of BaTiO₃ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2003, vol 64, p2445-2450.
- [36] X.H. Du, Q.M. Wang, U. Belegundu, A. Bhalla, K. Uchino, *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of single crystal barium titanate*, **Materials Letters**, 1999, vol 40, p109-113.
- [37] F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela, *Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by chemical route*, **Journal of the European Ceramic Society**, 2001, vol 21, p419-426.
- [38] R. Thomas, D.C. Dube, M.N. Kamalasanan, S. Chandra, A.S. Bhalla, *Structural, electrical, and low-temperature dielectric properties of sol-gel derived SrTiO₃ thin films*, **Journal of Applied Physics**, 1997, vol82 n°9, p4484-4488.
- [39] P.C. Joshi, S.B. Krupanidhi, *Structural and electrical characteristics of SrTiO₃ thin films for dynamic random access memory applications*, **Journal of Applied Physics**, 1993, vol73 n°11, p7627-7634.
- [40] H. Funakubo, Y. Takeshima, D. Nagano, A. Saiki, K. Shinozaki, N. Mizunati, *Deposition conditions of SrTiO₃ films on various substrates by CVD and their dielectric properties*, **Thin Solid Films**, 1998, vol334, p71-76.

- [41] S. Lhostis, *Synthèse et caractérisation de couches minces de SrTiO₃ par MOCVD à injection en vue de ses applications en microélectronique*, Thèse INPG, Grenoble, 2004.
- [42] Y.B. Hahn, D.O. Kim, *Structural and electrical properties of SrTiO₃ thin films prepared by plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition*, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 1999, vol 17, n°4, p1982-1986.
- [43] N. Konofaos, E.K. Evangelou, Z. Wang, U. Helmersson, *Properties of Al-SrTiO₃-ITO capacitors for microelectronic device applications*, **IEEE Transactions on Electron Devices**, 2004, vol 51, n°7, p1202-1205.
- [44] W.B. Pennebaker, *RF sputtered strontium titanate films*, **IBM Journal of Research and Development**, 1969, vol 13, n°6, p686-695.
- [45] M. Iwabuchi, T. Kobayashi, *Growth and characterization of epitaxial SrTiO₃ thin films with prominent polarizability*, **Journal of Applied Physics**, 1994, vol 75, n°10, p5295-5301.
- [46] S. Baba, K. Numata, S. Miyake, *Characteristics of post-annealed SrTiO₃ thin films prepared by mirror-confinement-type ECR plasma sputtering*, **Science and Technology of Advanced Materials**, 2000, vol1, p211-217.
- [47] S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura, Y. Miyasaka, *SrTiO₃ thin film preparation by ion beam sputtering and its dielectric properties*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1991, vol30, n°9B, p2193-2196.
- [48] C.J. Peng, H. Hu, S.B. Krupanidhi, *Electrical properties of strontium titanate thin films by multi-ion-beam reactive sputtering technique*, **Applied Physics Letters**, 1993, vol63, n°8, p1038-1040.
- [49] M.H. Yeh, K.S. Liu, I.N. Lin, *Structure and dielectric properties of SrTiO₃ films prepared by pulsed laser deposition technique*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1995, vol34, p2447-2452.
- [50] H. Yamaguchi, S. Matsubara, Y. Miyasaka, *Reactive coevaporation synthesis and characterization of SrTiO₃ thin films*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1991, vol30 n°9B, p2197-2199.
- [51] P.C. Joshi, S.B. Desu, *Structural, electrical, and optical studies on rapid thermally processed ferroelectric BaTiO₃ thin films prepared by metallo-organic solution deposition technique*, **Thin Solid Films**, 1997, vol300, p289-294.
- [52] H. Kumazawa, K. Masuda, *Fabrication of barium titanate thin films with a high dielectric constant by a sol-gel technique*, **Thin Solid Films**, 1999, vol353, p144-148.
- [53] M.A. McCormick, E.B. Slamovich, *Microstructure development and dielectric properties of hydrothermal BaTiO₃ thin films*, **Journal of the European Ceramic Society**, 2003, vol23, p2143-2152.
- [54] H. Nakazawa, H. Yamane, T. Hirai, *Metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO₃ films on MgO(100)*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1991, vol30 n°9B, p2200-2203.

[55] B.S. Kwak, K. Zhang, E.P. Boyd, A. Erbil, B.J. Wilkens, *Metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO₃ thin films*, **Journal of Applied Physics**, 1991, vol69 n°2, p767-772.

[56] P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, P.S. Kirlin, S. Krupanidhi, *Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO₃ films*, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 1992, vol10, n°4, p1578-1583.

[57] Q.X. Jia, Z.Q. Shi, W.A. Anderson, *BaTiO₃ thin film capacitors deposited by r.f. magnetron sputtering*, **Thin Solid Films**, 1992, vol209, p230-239.

[58] S. Kim, S. Hishita, *Growing BaTiO₃ thin films on Si(100) with MgO-buffer layers by sputtering*, **Thin Solid Films**, 1996, vol281-282, p449-452.

[59] C.S. Hsi, F.Y. Hsiao, N.C. Wu, M.C. Wang, *Dielectric properties of nanocrystalline barium titanate thin films deposited by RF magnetron sputtering*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 2003, vol42, p544-548.

[60] C.J. Peng, H. Hu, S.B. Krupanidhi, *Low-energy oxygen ion bombardment effect on BaTiO₃ thin films grown by multi-ion-beam reactive sputtering technique*, **Applied Physics Letters**, 1993, vol63, n°6, p734-736.

[61] D. Roy, S.B. Krupanidhi, *Pulsed excimer laser ablated barium titanate thin films*, **Applied Physics Letters**, 1992, vol61, n°17, p2057-2059.

[62] K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto, K. Hirata, Y. Bando, *Preparation of ferroelectric BaTiO₃ thin films by activated reactive evaporation*, **Applied Physics Letters**, 1990, vol56, n°6, p527-529.

[63] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, H. Takasu, *Electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film capacitors on Pt and Ir electrodes*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1995, vol 34, p5184-5187.

[64] Q. X. Jia, L. H. Chang, W. A. Anderson, *Low leakage current BaTiO₃ thin film capacitors using a multilayer construction*, **Thin Solid Films**, 1995, vol 259, p264-269.

[65] M.S. Tsai, S.C. Sun, T.Y. Tseng, *Effect of bottom electrode materials on the electrical and reliability characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ capacitors*, **IEEE Transactions on Electron Devices**, 1999, vol 46, p1829-1838.

[66] E.J.H. Lee, F.M. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, R. Magnani, P.S. Pizani, J.A. Varela, *Effect of post-annealing on the dielectric properties of Au/BaTiO₃/Pt thin film capacitors*, **Materials Letters**, 2004, vol 58, p1715-1721.

[67] J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, *Handbook of ion beam processing technology*, Ed. Noyes Publication, Park Ridge, 1989.

[68] H.R. Kaufman, S.R. Robinson, *Operation of broad-beam sources*, Commonwealth Scientific Corporation, Alexandria, Virginia, 1984.

[69] C. Oberlé, *Caractérisation et mise au point d'une électrode inférieure pour condensateurs en couche mince à base d'oxydes métalliques à forte constante diélectrique de type $PbZrTiO_3$* , Rapport de stage INPG, Grenoble, 2001.

Chapitre 3 : Etude de capacités MIM à base de STO et BTO

La réalisation de capacités de découplage Above IC nécessite l'élaboration d'un diélectrique à forte constante diélectrique à des températures inférieures à 400°C afin de ne pas dégrader les couches sous-jacentes.

Ce chapitre est consacré à l'optimisation des dépôts de BaTiO₃ et SrTiO₃ par IBS pour la réalisation de capacités MIM. Pour cela nous avons mis en œuvre des plans d'expériences permettant d'étudier l'influence des paramètres du dépôt IBS sur les caractéristiques électriques et physico-chimiques des diélectriques.

Nous avons travaillé sur des composants discrets tout en gardant à l'esprit les contraintes de l'approche Above IC. Les empilements réalisés sont les suivants : Pt/high-k/Pt/TiO₂/SiO₂/Si. L'étude est focalisée sur la constante diélectrique et la température nécessaire à l'obtention de la phase pérovskite à forte constante diélectrique. Les caractérisations physico-chimiques (composition, cristallographie) ont été réalisées afin de faire le lien entre caractéristiques structurales et propriétés électriques.

Sommaire

1.	Mise en place d'un plan d'expériences.....	88
1.1.	Introduction.....	88
1.2.	Identification des paramètres et domaines d'étude.....	88
1.2.1.	Identification des paramètres.....	88
1.2.2.	Définition des domaines d'étude.....	89
1.3.	Description des plans d'expériences.....	90
1.4.	Choix des réponses et techniques d'analyses.....	93
1.4.1.	Réponses.....	93
1.4.2.	Caractérisation électrique.....	93
1.4.3.	Diffraction des rayons X.....	93
1.4.4.	La spectroscopie d'ions rétrodiffusés (RBS).....	95
1.4.5.	Mesure de contrainte.....	98
2.	BaTiO ₃	100
2.1.	Mesure d'épaisseurs.....	100
2.2.	Tests électriques.....	101

2.3.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique.....	103
2.3.1.	1 ^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres.....	104
2.3.2.	2 ^{ème} étude : prise en compte de cinq paramètres.....	105
2.3.3.	Validation du plan d'expériences.....	106
2.3.4.	Discussion.....	107
2.4.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition.....	108
2.4.1.	1 ^{ère} étude : sélection des paramètres.....	109
2.4.2.	2 ^{ème} étude : prise en compte de quatre paramètres.....	110
2.4.3.	Validation du plan d'expériences.....	111
2.4.4.	Discussion.....	112
2.5.	Analyses complémentaires.....	112
2.5.1.	Caractérisation par DRX.....	112
2.5.2.	Analyse RBS.....	115
2.5.3.	Mesure des contraintes.....	116
2.6.	Conclusions du plan d'expériences sur l'optimisation du BTO.....	117
3.	SrTiO ₃	118
3.1.	Mesure d'épaisseurs.....	118
3.2.	Tests électriques.....	118
3.3.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique.....	121
3.3.1.	1 ^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres.....	121
3.3.2.	2 ^{ème} étude : prise en compte de deux paramètres.....	122
3.3.3.	Validation du plan d'expériences.....	123
3.3.4.	Discussion.....	124
3.4.	Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition.....	125
3.4.1.	1 ^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres.....	125
3.4.2.	2 ^{ème} étude : prise en compte d'un seul paramètre.....	125
3.4.3.	Validation du plan d'expériences.....	126
3.5.	Analyses complémentaires.....	127
3.5.1.	Caractérisation par DRX.....	127
3.5.2.	Analyse RBS.....	129
3.6.	Conclusion du plan d'expériences sur l'optimisation du STO.....	130
4.	Conclusion du chapitre.....	131
	Bibliographie.....	133

1. Mise en place d'un plan d'expériences

1.1.Introduction

La recherche d'un point de fonctionnement optimal peut être réalisée à l'aide de l'outil que constituent les plans d'expériences. Il s'agit de méthodes de traitements de résultats expérimentaux qui permettent d'associer à une grandeur physique un modèle de réponse en fonction de paramètres expérimentaux de bonne qualité, et ce pour un nombre minimum d'essais. Ainsi, afin de déterminer les paramètres de dépôt les plus influant principalement sur la valeur de la constante diélectrique de nos matériaux *high-k*, nous avons réalisé un plan d'expériences pour chacun d'entre eux.

Nous avons utilisé le logiciel LUMIERE® version 5.20 [1] pour mettre en place nos plans d'expériences et en faire l'analyse.

1.2. Identification des paramètres et domaines d'étude

1.2.1. Identification des paramètres

La première étape d'un plan d'expériences est l'identification de paramètres pertinents. Dans le cadre de notre étude, nous avons mis en évidence les paramètres prédominants pouvant intervenir sur la cristallisation et la stœchiométrie des dépôts. Les paramètres retenus sont les suivants :

- Le débit d'oxygène injecté dans le bâti,
- La température de dépôt,
- Le courant d'ions et la tension de faisceau du canon principal,
- Le courant d'ions et la tension de faisceau du canon d'assistance,

De plus afin de pouvoir modifier la pression totale dans le bâti, une ligne de xénon a été rajoutée. Cependant, nous nous sommes aperçus que la pression totale dans le bâti ne pouvait être que très peu modifiée, une pression trop élevée provoquant des décharges et une instabilité du plasma. Ainsi ce paramètre n'a pas été retenu lors de la mise en place des plans d'expériences.

Des études précédentes ont montré que dans le cas du STO, même sans assistance ionique, les dépôts sont stœchiométriques. Le canon d'assistance n'a donc pas été utilisé pour le STO. Par

contre dans le cas du BTO, des analyses RBS effectuées sur des dépôts sans assistance ont présenté des écarts à la stœchiométrie. Pour le BTO, le canon d'assistance a donc été utilisé pour repulvériser les couches et en changer leur composition.

L'analyse du STO montre la présence de Ta (0,05%) et de Xe (0,6%) dans la couche. Ceci est dû à l'élaboration des couches : le Ta provient des filaments utilisés pour générer les ions et le Xe est le gaz utilisé pour pulvériser les cibles de STO et BTO.

Dans le cas du BTO, les pics du Ta et du Xe se convoluent avec celui du Ba, c'est pour cela qu'on ne les observe pas même s'ils sont aussi très probablement présents dans les couches.

1.2.2. Définition des domaines d'étude

Une fois les paramètres déterminés pour chacun des matériaux, il faut définir le domaine d'étude de chacun. Pour cela, des tests réalisés au préalable nous ont permis de déterminer les bornes des domaines du plan d'expériences compatibles avec un bon fonctionnement du bâti. En effet, le plan impose des configurations d'utilisation de l'équipement de dépôt peu courantes. Il convient de vérifier avant de lancer le plan d'expériences que de telles configurations sont compatibles avec le fonctionnement de l'appareil.

Il faut en particulier vérifier la stabilité des faisceaux plasma, ainsi que l'absence d'arcs électriques sur les grilles des canons à ions.

De plus, la tenue dans le temps des filaments des canons à ions doit aussi être prise en compte : il faut s'assurer que les filaments pourront supporter les courants d'ions, les tensions de faisceaux et le débit d'oxygène (qui augmente la vitesse de combustion des filaments) pendant toute la durée d'un dépôt, sans interruption.

Enfin, le courant d'accélération qui traverse la grille ne doit pas dépasser 5 mA : une valeur plus élevée traduit une défocalisation du faisceau, on risque alors de pulvériser les grilles du canon, ce qui provoquerait, outre une usure précoce du bâti, une contamination de l'enceinte et de la cible par le carbone des grilles.

Les valeurs limites des paramètres utilisés dans chacun des plans sont résumées dans le Tableau 3-1. Ces valeurs sont différentes pour STO et BTO car dans le cas du BTO, les canons à ions interagissent et il n'est pas possible de travailler dans les mêmes conditions que pour le STO sans obtenir d'instabilité de faisceau.

Tableau 3-1 : Valeurs limites des paramètres de dépôt pour STO et BTO

	Facteurs	T	V _{CP}	I _{CP}	V _{IAD}	I _{IAD}	Débit O ₂
STO	Minimum	25°C	700 V	70 mA	-	-	0 sccm
	Maximum	150°C	1800 V	160 mA	-	-	50 sccm
BTO	Minimum	25°C	1200 V	70 mA	200 V	20 mA	0 sccm
	Maximum	150°C	1400 V	140 mA	400 V	40 mA	50 sccm

T est la température, V_{CP} et I_{CP} sont respectivement la tension de faisceau et le courant d'ions du canon principal, V_{IAD} et I_{IAD} sont la tension de faisceau et le courant d'ions du canon d'assistance, Débit O₂ est le débit de dioxygène injecté dans le bâti.

Lors de la réalisation du plan chaque paramètre prendra une de ses valeurs extrêmes.

1.3. Description des plans d'expériences

Les plans d'expériences les plus simples sont appelés « plans factoriels complets 2ⁿ ». La notation 2ⁿ signifie que chacun des n facteurs sera décrit par deux points expérimentaux. Ainsi, si l'on spécifie un plan 2², on suppose que :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad \text{Équation 3-1}$$

où y est la grandeur étudiée,

x₁ et x₂ sont les facteurs dont dépend la grandeur étudiée,

a₀ = y(0,0) est la moyenne des quatre valeurs,

a₁ est l'effet du facteur 1,

a₂ est l'effet du facteur 2,

a₁₂ est l'effet de l'interaction entre les deux facteurs.

On considère que les facteurs qui ne sont pas pris en compte ont un effet faible et sont non contrôlés. La somme globale de toutes leurs contributions est décrite par une gaussienne dont l'écart-type sera l'écart-type expérimental.

Un plan d'expériences factoriel complet 2ⁿ repose donc sur la réalisation de 2ⁿ expérimentations, où chaque facteur prend les valeurs adimensionnées 1 ou -1 qui correspondent aux limites des intervalles réels qui sont définies par l'expérimentateur. Chaque

expérience conduit à une valeur de la grandeur recherchée. On résout finalement un système de 2^n équations à 2^n inconnues.

On comprend alors que pour un nombre élevé de facteurs (> 3 ou 4), le nombre d'expérimentations nécessaire devient rapidement élevé ($2^4 = 16$ essais).

Chacun de nos plans d'expériences faisant intervenir au moins quatre paramètres (cas du STO), nous avons donc mis en place des plans factoriels fractionnaires 2^{n-p} . Il repose sur une matrice orthogonale d'Hadamard (annexe 1) qui suppose un modèle linéaire sans interaction. La propriété d'orthogonalité des matrices d'Hadamard se traduit par le fait que chaque niveau d'un facteur est confronté à un nombre égal de fois avec chacun des deux niveaux des autres facteurs.

Dans le cas du BTO, nous avons six paramètres fixés auxquels s'ajoute un paramètre libre : l'épaisseur du dépôt. En effet, nous avons décidé, dans un premier temps, de viser une épaisseur de 100 nm en modifiant la durée de dépôt mais cette dernière varie selon les conditions de tension et courant des canons à ions. Nous avons donc défini l'épaisseur comme un paramètre non contrôlé et la durée de dépôt a été fixée à 1h.

Ainsi, nous avons sept paramètres, ce qui impose un plan comportant au moins huit expériences.

Nous avons ajouté trois expériences réalisées au centre du domaine d'étude afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus. De plus, ces expériences présentent l'intérêt de pouvoir déceler avec fiabilité les éventuelles non-linéarités de réponse.

Le plan d'expériences réalisé pour l'optimisation du dépôt de BTO est donné dans le Tableau 3-2, où les valeurs maximales et minimales des paramètres du domaine d'étude sont représentées par les variables réduites 1 et -1 respectivement, 0 représentant le centre du domaine d'étude.

Dans le cas du STO, nous n'avons que quatre paramètres fixés, le canon d'assistance n'étant pas utilisé. L'épaisseur n'est pas un paramètre libre, elle est ici fixée à 50 nm environ. En effet, des expériences préliminaires nous ont permis de déterminer la vitesse de dépôt pour les différentes valeurs de tension et courant du canon principal (en supposant que le débit d' O_2 et la température n'ont pas d'influence sur la vitesse de dépôt).

Nous avons donc utilisé un plan à huit expériences, car la matrice d'Hadamard H_8 est la plus petite disponible qui puisse convenir. Nous avons ajouté cinq expériences de reproductibilité

au centre du domaine pour le STO. Le plan d'expériences réalisé pour l'optimisation du dépôt de STO est donné dans le Tableau 3-3.

Dans les deux cas, les expériences de reproductibilité ont été intercalées entre les expériences du plan proprement dit afin de rendre compte d'une possible dérive du bâti.

Nous nous sommes rendu compte que la réalisation de dépôts avec un débit d'oxygène nul provoquait un noircissement de la cible. Nous avons donc décidé d'alterner des dépôts avec et sans oxygène de manière à s'affranchir de cet effet.

Tableau 3-2 : Plan d'expériences pour l'optimisation du BTO

Facteurs Expériences	Facteurs					
	T	V _{IAD}	I _{IAD}	V _{CP}	I _{CP}	Débit O ₂
1	-1	-1	1	-1	1	-1
2	-1	1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	1	-1	-1
4	-1	-1	1	1	-1	1
5	0	0	0	0	0	0
6	1	1	1	-1	-1	-1
7	1	-1	-1	-1	-1	1
8	0	0	0	0	0	0
9	1	-1	-1	1	1	-1
10	1	1	1	1	1	1
11	0	0	0	0	0	0

Tableau 3-3 : Plan d'expériences pour l'optimisation du STO

Facteurs Expériences	Facteurs			
	T	V _{CP}	I _{CP}	Débit O ₂
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	-1	1	1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	1	-1	1
6	1	1	1	1
7	0	0	0	0
8	-1	-1	-1	-1
9	1	-1	1	-1
10	-1	-1	1	1
11	1	-1	-1	1
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0

Les tableaux reprenant les conditions de dépôts réelles, ainsi que les durées et les références de dépôts se trouvent en annexe 2.

1.4. Choix des réponses et techniques d'analyses

1.4.1. Réponses

La réponse principale à prendre en compte est bien sûr la constante diélectrique que nous cherchons à augmenter le plus possible. Dans l'optique d'une intégration *Above IC* il est également très important de ne pas dépasser la température de 400°C au cours de l'élaboration des capacités sous peine de dégrader les couches sous-jacentes. Ainsi il est intéressant d'étudier la température de recuit nécessaire à l'obtention d'une constante diélectrique élevée. Toutefois, pour comprendre les différents phénomènes mis en jeu nous sommes également intéressé à la cristallinité des films et à leur stœchiométrie afin de relier les propriétés électriques et physico-chimiques.

Pour chaque expérience, les dépôts ont été réalisés sur deux types de substrat :

- Pt/TiO₂/SiO₂/Si pour la réalisation et la caractérisation électrique des capacités MIM ainsi que pour la diffraction de rayons X,
- Si pour l'analyse RBS.

1.4.2. Caractérisation électrique

Les mesures diélectriques (capacité et pertes diélectriques) ont été effectuées avec un analyseur d'impédance HP4194A à température ambiante. Le modèle utilisé est un modèle capacité et résistance en parallèle. Les contacts avec les électrodes supérieure et inférieure ont été pris avec deux pointes en tungstène. La fréquence du signal alternatif de mesure est fixée à 100 kHz et l'amplitude en tension du signal AC est de 100 mV. On effectue alors une mesure de la capacité en fonction d'une tension statique appliquée à l'échantillon (C(V)).

1.4.3. Diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X monochromatiques correspondant à la raie K α du cuivre ($\lambda=0.154056$ nm) est focalisé sur l'échantillon à mesurer. Les rayons X interagissent avec les nuages électroniques des atomes en diffusant. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir diffraction lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phases, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg qui suit est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 3-2}$$

Avec :

- d_{hkl} , la distance entre les plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin.
- θ , l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident.
- n , un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin. Ainsi chaque famille de plans de distance interréticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence unique.

L'intensité de l'onde diffractée est mesurée par un compteur Geiger disposé symétriquement à la source X par rapport à la normale à l'échantillon.

Mode θ - 2θ

La Figure 3-1 est une représentation schématique du fonctionnement d'un diffractomètre X. Le principe du diffractomètre θ - 2θ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchi. Ainsi, la position des pics sur un diagramme de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence θ est caractéristique du réseau cristallin.

La banque de données JCPDS-ICDD rassemble les spectres de diffractions X d'échantillons de référence en poudre. A partir du spectre de diffraction X expérimental, il est possible de retrouver l'orientation cristalline du composé étudié. Les fiches JCPDS des matériaux analysés (STO, BTO, Pt) sont données en annexe 3.

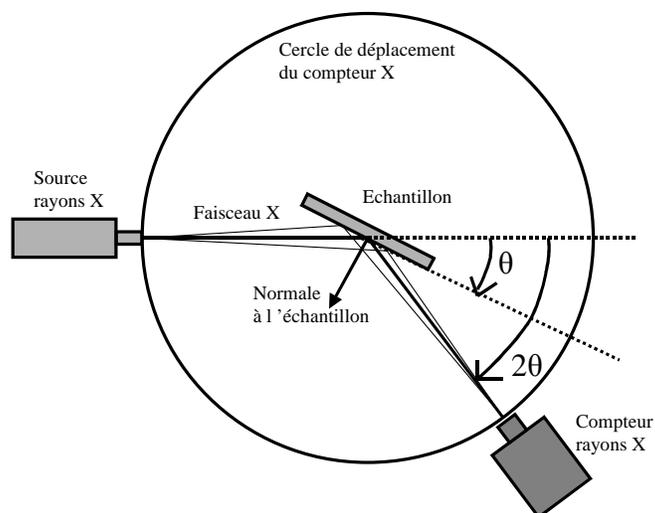


Figure 3-1 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre X.

Diffraction en incidence rasante

Dans le cas d'une mesure de diffraction X classique, l'angle d'incidence du faisceau sur la surface est de quelques dizaines de degrés. Pour la longueur d'onde (λ) de la raie $K\alpha$ du cuivre et pour un échantillon de silicium, la pénétration (τ) du faisceau dans le solide est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$. Si l'on diminue θ , τ diminue en $\sin\theta$, jusqu'à ce que l'on atteigne des angles de quelques dixièmes de degrés. L'indice du solide pour les rayons X étant inférieur à 1, la loi de Descartes ($\sin(i) = n.\sin(r)$) n'est alors plus vérifiée. L'onde incidente est donc totalement réfléchiée, et l'onde transmise dans le matériau est évanescence, c'est-à-dire que son intensité diminue très rapidement. Il y a toujours des phénomènes de diffraction et de fluorescence, mais sensibles uniquement à la couche irradiée, soit sur quelques nanomètres. Dans le cas de la diffraction X en incidence rasante le faisceau arrive sur l'échantillon avec un angle inférieur à 1° . Cette technique est complémentaire de la diffraction en mode θ - 2θ pour identifier, par exemple, des phases interfaciales.

1.4.4. La spectroscopie d'ions rétrodiffusés (RBS)

La spectroscopie des ions rétrodiffusés (ou RBS pour *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) est basée sur l'étude de l'énergie des ions rétrodiffusés.

Un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ monochromatique d'énergie de quelques MeV bombarde la surface d'un échantillon. Une partie des ions est alors rétrodiffusée par les atomes situés sur et sous la

surface de l'échantillon et se dirige vers un détecteur où son énergie sera analysée. Un schéma du principe est donné en Figure 3-2.

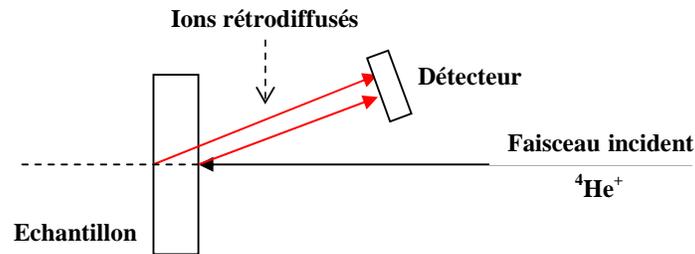


Figure 3-2 : Schéma de principe de la RBS.

Le dispositif utilisé est constitué d'une source d'ions $^4\text{He}^+$, d'un accélérateur de particules chargées, d'un aimant d'analyse qui permet de diriger le faisceau de particules, d'un système définissant la taille du faisceau et d'une enceinte d'analyse contenant l'échantillon et le détecteur des particules rétrodiffusées.

L'accélérateur de particule est de type Van de Graaff. La Figure 3-3 rappelle le principe des accélérateurs électrostatiques de Van de Graaff. Il est constitué d'un générateur électrostatique qui fournit la tension accélératrice et d'un tube accélérateur sous vide associé à une source d'ions qui crée le faisceau de particules chargées ; l'ensemble est placé dans une cuve remplie d'un gaz isolant sous pression.

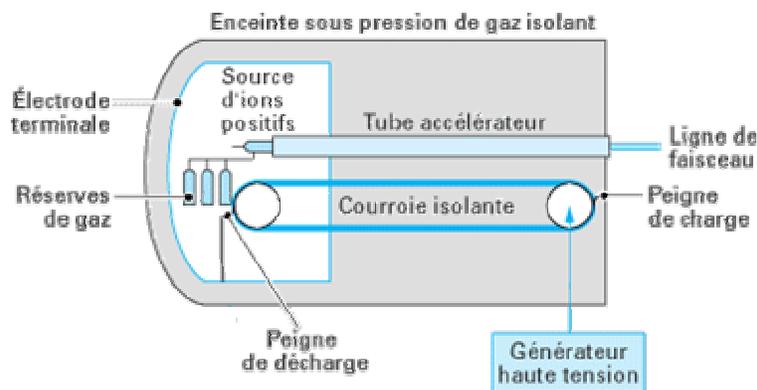


Figure 3-3: Principe de l'accélérateur de particule Van de Graaff. [2]

Dans un accélérateur de Van de Graaff, la tension accélératrice ($<4\text{MV}$) est produite par un générateur électrostatique. Une courroie réalisée en matière isolante circule entre la masse et l'électrode terminale. Une alimentation haute tension fait apparaître des charges positives à la

surface de la courroie qui les transporte jusqu'à l'électrode terminale. A ce niveau, un peigne de décharge collecte les charges positives, l'électrode terminale se charge rapidement à quelques MV.

La source d'ions est de type radio fréquence. Le gaz hélium ^4He est introduit sous faible pression dans une ampoule de source. Deux électrodes reliées à un générateur haute fréquence permettent d'obtenir un plasma, mélange d'ions et d'électrons. Une électrode d'extraction polarisée positivement par rapport à la tête haute tension repousse les ions positifs vers le tube accélérateur où ils acquièrent une énergie cinétique sous l'effet du champ électrique.

Le détecteur est à semi-conducteur à base de silicium ou de germanium. Il est constitué d'une zone active, désertée en porteur libre, comprise entre deux armatures conductrices. Lorsqu'une particule chargée pénètre dans la zone désertée, elle crée un nombre de paires électron-trou proportionnel à l'énergie cédée. A travers une résistance de charge couplée au détecteur, on mesure une impulsion de tension proportionnelle au courant créé c'est-à-dire à l'énergie cédée. Le front de montée est de quelques dizaines de nanosecondes.

Pour être exploitable, le signal issu du détecteur doit être traité par une chaîne d'électronique composée d'un préamplificateur et d'un amplificateur. Après ce traitement, l'impulsion a une hauteur de quelques volts et une durée de quelques microsecondes. Enfin, ces impulsions sont classées selon leur hauteur par un analyseur d'amplitude. On obtient ainsi le spectre en énergie des particules rétrodiffusées par les atomes de la cible (échantillon) en direction du détecteur.

La RBS permet une analyse qualitative et quantitative ainsi que des mesures d'épaisseur de film. Cette capacité d'analyse est basée sur 3 concepts.

Le premier concept est l'analyse en masse. La rétrodiffusion est un processus de collision élastique à deux corps. Ainsi, le transfert d'énergie d'un projectile (particule accélérée de $^4\text{He}^+$) à un atome de la cible peut être calculé par les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. En mesurant l'énergie des ions rétrodiffusés, on obtient directement une mesure de la masse des atomes de la cible.

Le second concept est l'analyse quantitative. Cela est possible car la probabilité de collision élastique entre un projectile et un atome cible, basée sur la description de Rutherford, est hautement prévisible. En effet, la probabilité de diffusion est proportionnelle au carré du nombre atomique des espèces mises en jeu, ce qui rend possible l'analyse quantitative de la composition atomique.

Enfin le troisième concept est l'analyse en profondeur. Les ions incidents ne sont pas tous rétrodiffusés par les atomes de la surface. En effet lors du bombardement ionique de l'échantillon, une majorité de ces ions pénètre dans la couche de la cible avant d'être rétrodiffusés. Durant son trajet dans la couche, l'ion interagira avec les électrons des nuages électroniques des atomes du substrat ce qui entraînera un ralentissement dû aux pertes inélastiques. Ce sont ces petites pertes d'énergie qui mènent à la perception de profondeur. La résolution en profondeur est de 100 à 300 Å.

1.4.5. *Mesure de contrainte*

La mesure des contraintes dans un film mince se fait à partir de la mesure de la flèche avant et après dépôt. La flèche mesurée est illustrée sur la Figure 3-4.

Dans l'hypothèse de la flexion faible, la flèche ω est très petite devant l'épaisseur totale. Ainsi, la distance d peut être considérée comme le diamètre de la plaque. R est le rayon de courbure. Dans notre cas on observe des rayons de courbure de l'ordre de 10^3 m et le diamètre des plaques est 10^{-2} m. On considère donc que d est négligeable devant R .

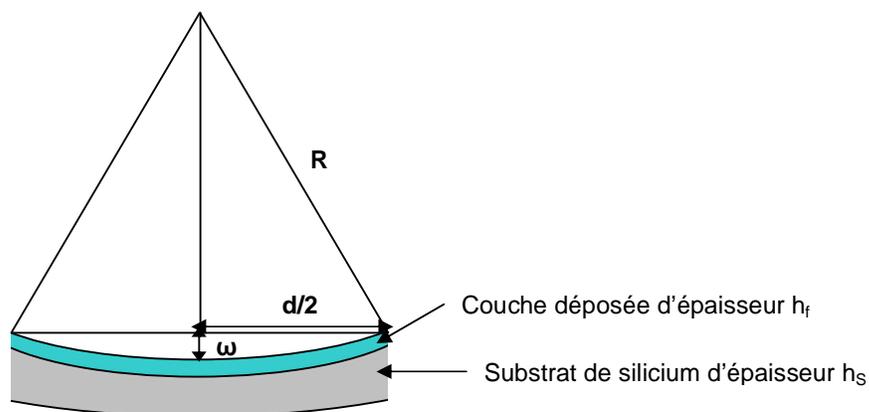


Figure 3-4 : Représentation schématique de la flèche mesurée ω .

De ce schéma, nous déduisons la valeur de la flèche :

$$\omega = \frac{d^2}{8R} \quad \text{Équation 3-3}$$

D'autre part, les travaux de P.M.Marcus [3] permettent de calculer la courbure d'une plaque composite de la façon suivante :

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{6 \cdot \sigma \cdot h_f}{Y_s \cdot h_s^2} \cdot \frac{1 + \delta}{1 + 4\eta\delta + 6\eta\delta^2 + 4\eta\delta^3 + \eta^2\delta^4} \quad \text{Équation 3-4}$$

Où κ est la courbure, σ_o est la contrainte initiale dans la couche déposée, h_f l'épaisseur de la couche déposée, h_s l'épaisseur du substrat, $\delta = h_f/h_s$, $\eta = Y_f/Y_s$, $Y_s = E_s/(1-\nu_s)$, E_s est le module d'Young du substrat et ν_s son coefficient de Poisson.

Dans le cas limite des couches minces, h_f étant très petit devant h_s , nous pouvons approcher κ à l'ordre zéro par :

$$\kappa = \frac{6 \cdot \sigma_o \cdot h_f}{Y_s \cdot h_s^2} \quad \text{Équation 3-5}$$

En injectant l'équation donnant la flèche dans la formule simplifiée de la courbure, nous arrivons à :

$$\sigma_o = \frac{8}{6} \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \frac{h_s^2}{d^2 \cdot h_f} \omega_b \quad \text{Équation 3-6}$$

Pour avoir la contrainte résiduelle liée au dépôt, il ne reste qu'à faire la différence entre les flèches après et avant dépôt, ce qui donne la formule finale dite de Stoney :

$$\sigma = \frac{8}{6} \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \frac{h_s^2}{d^2 \cdot h_f} (\omega - \omega_b) \quad \text{Équation 3-7}$$

La formule de Stoney, dans le cas limite des couches minces, permet de calculer la contrainte résiduelle à partir du rayon de courbure, indépendamment des propriétés élastiques de la couche. Cette formule est bien sûr applicable dans le cadre d'un substrat élastique, d'un dépôt de couche mince et de la flexion faible.

Dans le cas d'un substrat de silicium (Si d'orientation 100), nous avons :

$$\frac{E_s}{1-\nu_s} = 1,8 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \quad \text{Équation 3-8}$$

En outre, les plaques de substrat Si ont une épaisseur de 525 μ m et la mesure de flèche s'effectue sur une longueur de 80mm. L'application numérique finale donne donc :

$$\sigma = 10335937,5 \text{ Pa} \times \frac{(\omega - \omega_b)}{h_f} \quad \text{Équation 3-9}$$

Dans le cas de notre étude, plusieurs couches sont déposées entre le substrat et le matériau *high-k*. Cependant, étant données leurs épaisseurs (5000Å pour la couche la plus épaisse), on peut considérer que leur influence sur l'élasticité de la plaque est négligeable. En

conséquence, on peut donc avec une bonne approximation utiliser la formule de Stoney pour des dépôts comportant plusieurs couches entre le substrat et le film étudié.

2. BaTiO₃

2.1. Mesure d'épaisseurs

Afin de calculer la constante diélectrique des échantillons de BTO, l'épaisseur des dépôts réalisés a été mesurée à partir de l'observation en coupe des empilements au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 3-5). Pour cela, nous avons également mesuré l'épaisseur de la couche de SiO₂ de 500 nm, très bien contrôlée par ailleurs. Il suffit ensuite d'effectuer un rapport de proportionnalité pour obtenir l'épaisseur réelle de BTO. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3-4. L'erreur de mesure se fait alors sur la définition de la barre de mesure à l'écran.

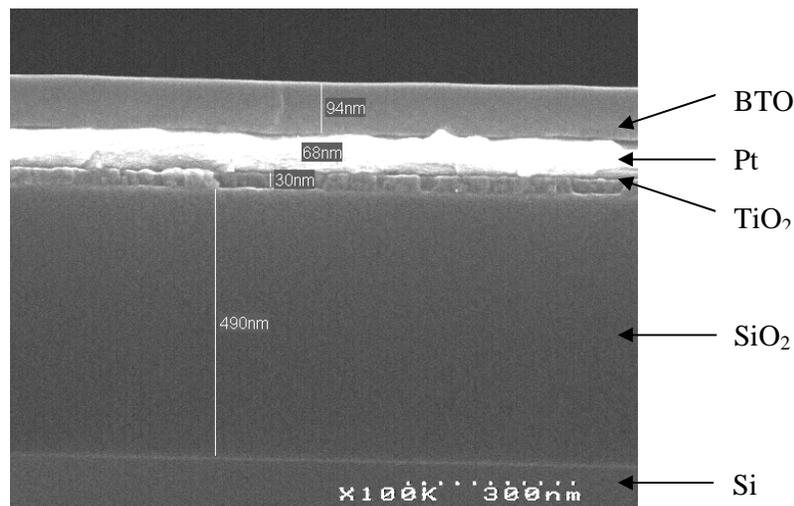


Figure 3-5 : Observation MEB d'un empilement MIM BTO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

Tableau 3-4 : Epaisseurs des dépôts de BTO réalisés au cours du plan d'expériences

Echantillon	Epaisseur (nm) \pm 5 nm
1	192
2	184
3	105
4	90
5	96
6	35
7	89
8	55
9	149
10	146
11	94

2.2. Tests électriques

Nous avons relevé les valeurs de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit pour les différents dépôts réalisés. Les courbes obtenues sont présentées en Figure 3-6 pour les échantillons du plan et en Figure 3-7 en ce qui concerne les expériences de reproductibilité.

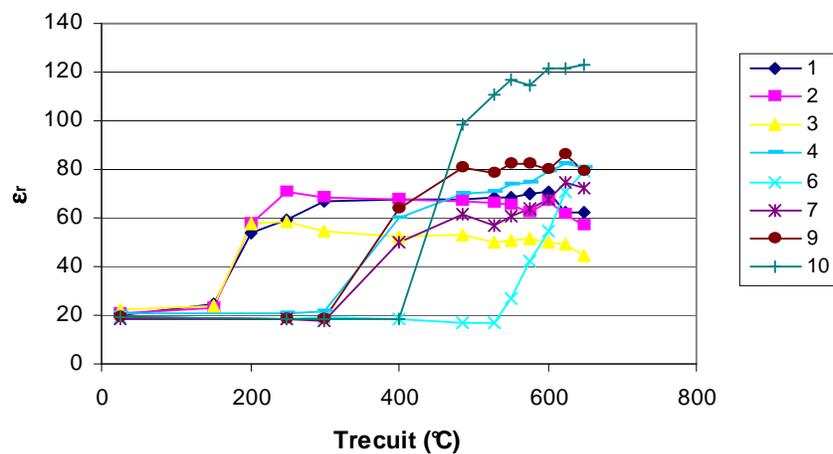


Figure 3-6 : Constante diélectrique des échantillons de BTO du plan en fonction de la température de recuit.

Pour les faibles températures de recuit on retrouve la valeur de constante diélectrique du BTO amorphe observée dans la littérature [4-7].

On observe aussi l'effet de la cristallisation du BTO sur la constante diélectrique : on a bien une augmentation de celle-ci avec la température de recuit pour finalement atteindre un palier.

La valeur maximale de la constante diélectrique relevée varie entre 45 pour l'échantillon n°3 et 122 pour l'échantillon n°10, valeur bien supérieure aux autres échantillons. En effet, la constante diélectrique de ceux-ci se situe entre 60 et 80 environ. Ces valeurs sont relativement faibles comparées aux valeurs relevées dans la littérature pour des couches minces de BTO polycristallin (cf chapitre 2 §2.3).

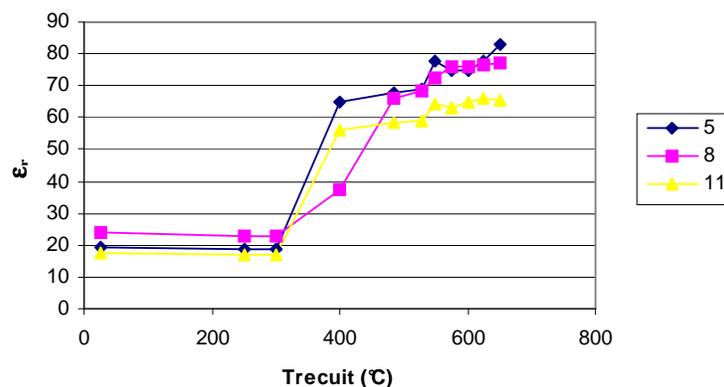


Figure 3-7 : Constante diélectrique des expériences de reproductibilité en fonction de la température de recuit

La température de transition faible/fort ϵ_r , température au-delà de laquelle la constante diélectrique commence à augmenter, varie énormément d'un échantillon à un autre (cf Figure 3-6). Ainsi alors que les échantillons n°1, 2 et 3 voient leur constante diélectrique augmenter à partir de 150°C, il faut atteindre 550°C pour voir celle de l'échantillon n°6 varier. Entre ces deux températures, on trouve les échantillons n°4, 7 et 9 dont la constante diélectrique augmente au-delà de 300°C et l'échantillon n°10 dont la constante diélectrique augmente au-delà de 400°C.

Dans le cas des expériences de reproductibilité (cf Figure 3-7), les courbes observées ont la même allure : leurs températures de transition faible/fort ϵ_r et leurs constantes diélectriques sont proches. Pour ces trois échantillons, la constante diélectrique commence à croître au-delà de 300°C. Seul l'échantillon n°11 présente une valeur de constante diélectrique plus faible (65 vs 75 environ pour les deux autres échantillons de reproductibilité).

En ce qui concerne les pertes diélectriques (Figure 3-8), on observe pour la plupart des échantillons un saut de $\tan \delta$ à la transition faible/fort ϵ_r . Avant la transition les valeurs de

$\tan \delta$ sont faibles ($< 1\%$), puis elles décroissent lentement après la transition pour atteindre des valeurs de 1 à 2%.

Les échantillons n°1, 2 et 3 dont la température de transition est faible présentent quant à eux des valeurs de $\tan \delta$ bien plus élevées que les autres échantillons avant cristallisation du BTO (aux alentours de 10% alors que les autres sont inférieurs à 0,5%). Ces valeurs diminuent pour rejoindre le niveau des autres échantillons pour les températures de recuit élevées.

Enfin, la valeur de $\tan \delta$ de l'échantillon n°6 reste étonnamment faible ($\leq 0,7\%$) même lorsque la constante diélectrique augmente.

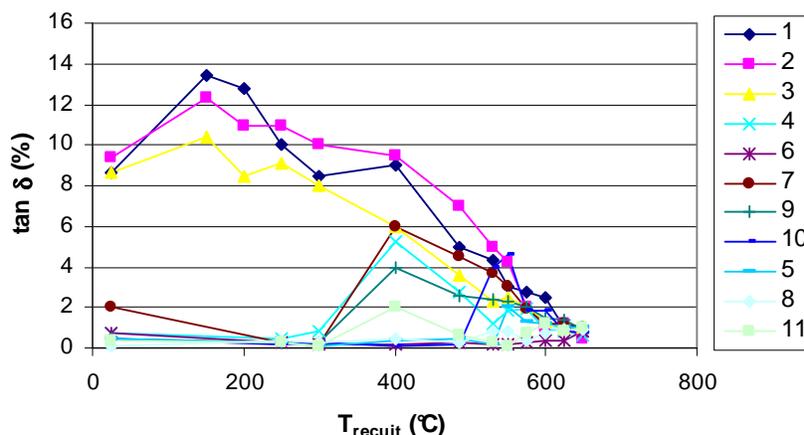


Figure 3-8 : Pertes diélectriques des échantillons de BTO (plan et reproductibilité) en fonction de la température de recuit.

2.3. Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique

Afin de déterminer l'influence des différents paramètres de dépôt sur la constante diélectrique du BTO nous avons analysé les valeurs obtenues pour les échantillons recuits à 625°C (Tableau 3-5) avec le logiciel LUMIERE®.

Le logiciel nous permet de définir une loi polynomiale donnant la valeur de la constante diélectrique en fonction des facteurs retenus pour le plan en supposant un modèle linéaire sans interaction.

Tableau 3-5 : Constante diélectrique obtenue à une température de recuit de 625°C pour chaque échantillon de BTO.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ϵ_r	62	61	50	83	78	70	75	77	86	122	66

2.3.1. *1^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres*

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse des résultats avec le logiciel en prenant en compte tous les paramètres définis précédemment, soit sept paramètres.

Pour déterminer la loi donnant la constante diélectrique en fonction de ces facteurs, le logiciel doit déterminer huit constantes si on suppose un modèle linéaire sans interaction de la forme suivante :

$$\epsilon_r = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot V_{IAD} + a_3 \cdot I_{IAD} + a_4 \cdot V_{CP} + a_5 \cdot I_{CP} + a_6 \cdot DO_2 + a_7 \cdot Ep \quad \text{Equation 3-10}$$

Où les a_i sont les coefficients du modèle, T , V_{IAD} , I_{IAD} , V_{CP} , I_{CP} , DO_2 et Ep sont les variables réduites associées respectivement à la température, la tension de faisceau et le courant d'ions du canon d'assistance, la tension de faisceau et le courant d'ions du canon principal, le débit d'oxygène et l'épaisseur du dépôt.

Les résultats obtenus pour les expériences de reproductibilité qui répètent trois fois les conditions expérimentales situées au centre du domaine d'étude permettent de déterminer un écart-type, σ_{mesure} , sur les valeurs de la constante diélectrique mesurées. Le calcul donne $\sigma_{mesure} = 6,48$.

Le principe du plan d'expériences est de supposer que les résultats obtenus pour chacune des conditions du plan suivent une loi normale dont l'écart-type peut être estimé par σ_{mesure} . Cet écart-type est mesuré à partir de trois résultats, il a donc 3-1=2 degrés de liberté.

Nous voulons déterminer huit coefficients avec huit expériences : le plan n'est donc pas redondant. Il va donner une loi de variation de la constante diélectrique qui passe exactement par les points expérimentaux. L'erreur e_i entre la valeur expérimentale et la valeur estimée est donc nulle pour chaque condition i du plan. La fiabilité des résultats obtenus sera donc inconnue. On va, dans un premier temps, faire une première détermination des paramètres prédominants puis éliminer les paramètres négligeables. Cette technique permet d'augmenter le nombre de degrés de liberté du plan et ainsi de vérifier la fiabilité du modèle.

Le calcul avec le logiciel LUMIERE permet d'obtenir les coefficients a_i associés aux variables réduites. L'intérêt de l'utilisation des variables réduites réside dans le fait que les coefficients obtenus sont comparables directement. Dans notre cas, la température est le facteur dont la contribution à la constante diélectrique est prépondérante. Inversement, les coefficients associés au courant d'ions du canon principal et à la tension de faisceau du canon d'assistance sont inférieurs d'au moins deux ordres de grandeur aux autres coefficients. Il est donc judicieux de supposer que dans le domaine d'étude, ces paramètres n'ont pas d'influence sur la constante diélectrique.

2.3.2. 2^{ème} étude : prise en compte de cinq paramètres

Si on reprend le calcul de la loi de variation de la constante diélectrique en négligeant l'influence de deux des paramètres on a alors six coefficients à calculer pour huit expériences réalisées : le plan d'expériences devient redondant.

Dans ce cas, l'erreur e_i calculée pour chacune des conditions du plan n'est plus nulle : la loi de variation donnée par le logiciel doit passer « au plus près » des valeurs de ϵ_r mesurées. On peut calculer l'écart-type résiduel sur les e_i : $\sigma_{\text{résiduel}} = 1,55$.

Comme nous avons huit expériences et six coefficients à déterminer, cet écart-type a deux degrés de liberté. Un test statistique dit de Fischer permet de vérifier que l'écart-type mesuré et l'écart-type résiduel sont fusionnables, c'est-à-dire qu'ils proviennent de la même loi normale. C'est le cas dans notre étude. On suppose alors que les résultats obtenus suivent une loi normale dont l'écart-type fusionné σ_{fus} est :

$$\sigma_{\text{fus}} = \sqrt{\frac{n_{\text{mesure}} * \sigma_{\text{mesure}}^2 + n_{\text{résiduel}} * \sigma_{\text{résiduel}}^2}{n_{\text{mesure}} + n_{\text{résiduel}}}} = 4,8 \quad \text{Équation 3-11}$$

Où n_{mesure} et $n_{\text{résiduel}}$ sont respectivement les degrés de liberté associés aux écarts-types mesuré et résiduel.

Le degré de liberté de l'écart-type fusionné est la somme des degrés de liberté des écart-types mesuré et résiduel, soit 4. Cet écart-type va nous servir à valider le plan d'expériences.

Les coefficients obtenus pour les variables réduites dans le cas du calcul ne prenant en compte que les cinq paramètres prédominants sont présentés dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Valeurs des coefficients associés aux paramètres réduits du plan calculés par le logiciel LUMIERE® - Cas de la constante diélectrique du BTO, paramètres influents pris en compte uniquement.

Coefficients et paramètres associés	Valeurs
a ₀ (constante)	76,1375
a ₁ (T)	15,0209
a ₃ (I _{IAD})	9,3813
a ₄ (V _{CP})	9,1456
a ₆ (débit O ₂)	8,4274
a ₇ (épaisseur)	11,8904

On constate que cette fois, aucun coefficient n'est négligeable. La température reste le paramètre le plus influent, suivie de l'épaisseur du dépôt.

2.3.3. Validation du plan d'expériences

Pour valider le plan d'expériences, on effectue une prédiction de la mesure ϵ_{0p} au centre du domaine d'étude d'après la loi de variation estimée par le logiciel. On utilise ensuite le test de la moyenne pour comparer cette prédiction aux résultats expérimentaux obtenus.

On doit vérifier que pour chaque valeur ϵ_{0i} de la constante diélectrique mesurée au centre du domaine, on a :

$$\epsilon_{0p} - t_n \cdot \sigma_{fus} < \epsilon_{0i} < \epsilon_{0p} + t_n \cdot \sigma_{fus} \quad \text{Équation 3-12}$$

Où t_n est le coefficient de Student, qui dépend du degré de liberté n associé à l'écart-type de l'étude. Ce coefficient peut être obtenu à partir d'abaques : $t_4 = 2,77$.

Dans le cas de cette étude le test est vérifié, le modèle est donc validé.

La comparaison entre les valeurs de la constante diélectrique mesurées et estimées est donnée dans la Figure 3-9. Le modèle permet de prédire les valeurs de la constante diélectrique dans le domaine d'étude avec une erreur $\delta = t_4 \cdot \sigma_{fus} = 13,1$.

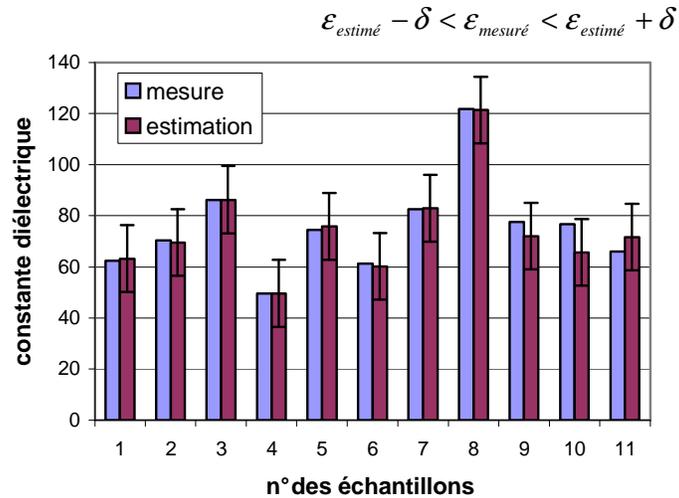


Figure 3-9 : Comparaison entre les constantes diélectriques mesurées et estimées.

La loi de variation donnée par le plan d'expériences pour les variables non réduites est :

$$\varepsilon_r = -117 + 0,2399.T + 0,9366.I_{IAD} + 0,0914.V_{CP} + 0,3371.DO_2 + 0,0151.Epa$$

Équation 3-13

Avec T en °C, I_{IAD} en mA, V_{CP} en V, DO_2 en sccm et Epa en nm.

On peut noter que les coefficients associés à tous les facteurs sont positifs, ce qui signifie que dans le domaine d'étude, la constante diélectrique augmente quand on augmente les paramètres.

2.3.4. Discussion

Une amélioration de la constante diélectrique pourrait être due entre autre à une densification des couches. En effet, la présence de porosités (remplies d'air) présentant une constante diélectrique plus faible que celle du BTO peut diminuer la constante diélectrique de la couche. Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur la densité du BTO :

- Déposer le BTO à haute température pourrait permettre de diminuer la porosité des couches.
- Le fait d'augmenter la tension du canon principal augmente l'énergie des ions incidents et ainsi celle des atomes éjectés. Ces derniers arrivent sur le dépôt déjà réalisé avec une énergie élevée qu'ils peuvent transmettre aux autres atomes qui vont pouvoir se réorganiser.

- C'est le même principe en ce qui concerne le courant d'ions du canon d'assistance. Lorsqu'on augmente le courant, le nombre d'ions arrivant sur le substrat augmente et peut provoquer une augmentation de la mobilité des atomes contribuant au comblement de la porosité [8].

La densification n'est pas le seul impact possible de l'augmentation du courant d'ions du canon d'assistance. Le principal effet recherché lors de l'utilisation de l'assistance est la repulvérisation du dépôt afin d'en améliorer sa stoechiométrie. Sans assistance ionique les couches présentent probablement un écart à la phase pérovskite pure, défavorable à la constante diélectrique. En effet, une étude réalisée au LETI [9] a montré de façon reproductible que des couches de BTO n'ayant pas subi de bombardement ionique présentent un excès de Ba. Nous étudierons par la suite la stoechiométrie de nos dépôts à l'aide d'analyses RBS.

L'augmentation du débit d'oxygène dans le bâti peut également influencer la stoechiométrie des dépôts en comblant des lacunes d'oxygène. Ceci peut donc permettre d'obtenir la structure pérovskite pure attendue.

La constante diélectrique augmente également lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Ceci est couramment observé dans la littérature et expliqué par la présence aux interfaces électrode/diélectrique d'une couche de constante diélectrique faible qui intervient d'autant plus que le diélectrique est fin [10-11].

2.4. Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition

Afin de déterminer l'influence des différents paramètres de dépôt sur la température de transition faible/forte constante diélectrique du BTO, nous avons analysé les valeurs de température de recuit observées juste avant que la constante diélectrique ne commence à augmenter (Tableau 3-7) avec le logiciel LUMIERE®.

Tableau 3-7 : Dernières températures de recuit avant l'augmentation de la constante diélectrique.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T _{transition} (°C)	150	150	150	300	300	529	300	300	300	400	300

2.4.1. 1^{ère} étude : sélection des paramètres

On observe que la température de transition est égale à 300°C pour les trois expériences de reproductibilité. Ainsi l'écart-type de mesure, σ_{mesure} , est nul. De plus si on prend en compte tous les paramètres, soit sept paramètres, il faut déterminer huit coefficients avec huit expériences. Le logiciel va alors nous donner une loi de variation de la température de transition qui passe exactement par les points expérimentaux. Ainsi, comme on l'a vu dans l'étude précédente, l'analyse ne va pas permettre de donner d'information sur l'influence des différents paramètres.

On va donc dans un premier temps éliminer un des paramètres pour que le plan devienne redondant. Cela va nous permettre de calculer une erreur e_i non nulle pour chacune des conditions i du plan et d'obtenir un écart-type résiduel, $\sigma_{\text{résiduel}}$, avec un nombre de degré de liberté non nul.

Nous choisissons arbitrairement d'éliminer le taux d'oxygène injecté dans le bâti.

Pour déterminer la loi donnant la température de transition $T_{\text{transition}}$ en fonction des six paramètres retenus, le logiciel doit déterminer sept constantes en supposant le modèle linéaire sans interaction :

$$T_{\text{transition}} = a_0 + a_1.T + a_2.V_{IAD} + a_3.I_{IAD} + a_4.V_{CP} + a_5.I_{CP} + a_6.EP \quad \text{Équation 3-14}$$

Les facteurs dont la contribution est la plus importante sont l'épaisseur de BTO et le courant d'ions du canon principal. Les contributions de la température de dépôt ainsi que celle du courant d'ions du canon d'assistance sont également à prendre en compte. Les tensions du canon principal et du canon d'assistance ont, quant à elles, une contribution négligeable. Dans le domaine d'étude, on supposera donc que ces paramètres n'ont pas d'influence sur la température de transition faible/forte constante diélectrique.

Après élimination des tensions des canons principal et d'assistance on peut reprendre l'étude en incluant le débit d'oxygène.

On doit alors déterminer six constantes en supposant le modèle linéaire sans interaction :

$$T_{transition} = a_0 + a_1.T + a_3.I_{IAD} + a_5.I_{CP} + a_6.Ep + a_7.DO_2 \quad \text{Equation 3-15}$$

Cette analyse permet de montrer que le débit d'oxygène a une contribution moindre comparée aux autres paramètres ; là encore on supposera qu'il a une influence négligeable sur la température de transition.

2.4.2. 2^{ème} étude : prise en compte de quatre paramètres

Après élimination des tensions des canons à ions et du débit d'oxygène il reste quatre paramètres. On doit ainsi déterminer cinq coefficients avec huit expériences.

Le modèle devient :

$$T_{transition} = a_0 + a_1.T + a_3.I_{IAD} + a_5.I_{CP} + a_7.Ep \quad \text{Équation 3-16}$$

L'écart-type résiduel est $\sigma_{résiduel} = 24,8$ et possède trois degrés de liberté.

Les coefficients obtenus pour les variables non réduites dans le cas du calcul ne prenant en compte que les quatre paramètres retenus sont présentés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Valeurs des coefficients associés aux paramètres réduits du plan, calculées par le logiciel LUMIERE® - Cas de la température de transition pour le BTO, quatre paramètres pris en compte.

Coefficients et paramètres associés	Valeurs
a ₀ (constante)	285
a ₁ (T)	34,7998
a ₃ (I _{IAD})	33,4257
a ₅ (I _{CP})	109,6286
a ₇ (épaisseur)	-258,0422

La contribution la plus importante est celle de l'épaisseur, suivie de celle du courant d'ions du canon principal. La température et le courant d'ions du canon d'assistance apportent des contributions équivalentes inférieures aux autres mais qui ne peuvent être négligées.

Seule la contribution de l'épaisseur est négative : quand on augmente l'épaisseur, la température de transition diminue.

2.4.3. Validation du plan d'expériences

Le coefficient de Student associé à l'écart-type résiduel (il n'y a pas d'écart-type fusionné dans ce cas, l'écart-type de mesure étant nul) est $t_3 = 3,2$.

La comparaison entre les valeurs de la température de transition relevées et estimées est donnée dans la Figure 3-10. Le logiciel permet de prédire les valeurs de la température de transition dans le domaine d'étude avec une erreur $\delta = t^* \sigma_{\text{résiduel}} = 79,4$.

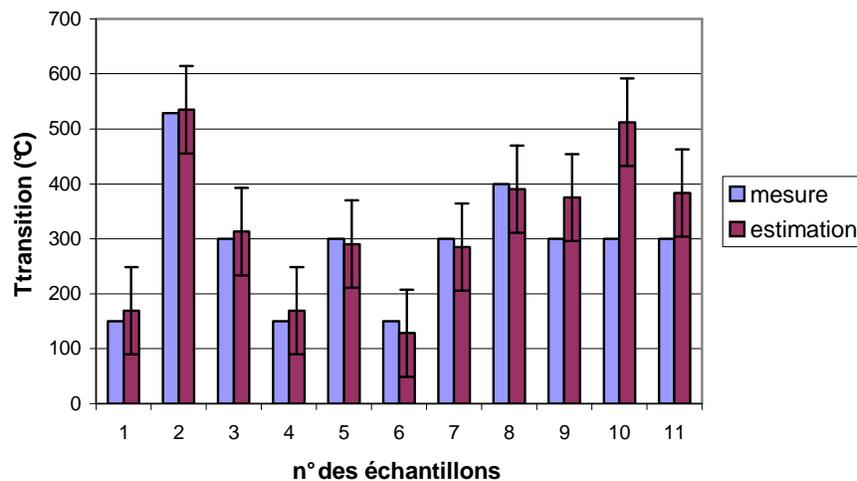


Figure 3-10 : Comparaison entre les température de transition faible/forte constante diélectrique mesurées et estimées dans le cas du BTO.

On voit sur ce graphique que l'estimation n'est pas bonne pour les expériences de reproductibilité. Ceci est probablement dû au fait que l'un des échantillons (n°10) est plus épais que les deux autres. De plus, la mesure de la température de transition n'est pas réalisée avec une grande précision. Afin d'améliorer le modèle il faudrait augmenter le nombre de points de mesure.

La loi de variation donnée par le plan d'expériences est :

$$T_{tr} = 177 + 0,5635.T + 3,3648.I_{IAD} + 3,1496.I_{CP} - 0,3289.Ep \quad \text{Équation 3-17}$$

Ainsi pour avoir une température de transition la plus faible possible, en vue de l'intégration *Above IC*, il faut diminuer la température de dépôt ainsi que les courants d'ions et augmenter l'épaisseur de BTO déposée.

2.4.4. *Discussion*

On observe dans un premier temps que la température de transition augmente avec la température de dépôt. Ceci semble surprenant car on pourrait supposer que le fait de déposer en température permet d'initier la cristallisation du BTO et ainsi de diminuer la température de recuit nécessaire à l'obtention de la phase pérovskite. Toutefois lorsqu'on dépose le BTO en température, il existe peut-être une réorganisation des atomes sur le plan local très différente de la phase recherchée, qui demande plus d'énergie pour se transformer en pérovskite.

L'augmentation des courants d'ions, donc du nombre d'ions Xe^+ incidents, pourrait quant à elle impliquer une augmentation du taux de Xe présent dans les couches défavorable à la réorganisation du matériau amorphe en pérovskite.

Le bombardement du dépôt par des particules énergétiques peut également jouer un rôle semblable à l'action de la température et stabiliser des phases métastables [12]. Des effets d'échauffements localisés, appelés pointes thermiques (*thermal spikes* en anglais), résultant des collisions recréeraient des conditions analogues à des effets chauffe-trempe.

L'augmentation de la température de cristallisation lorsque l'épaisseur décroît est un phénomène qui a déjà été observé [13]. Toutefois il n'est pas très bien compris.

2.5. Analyses complémentaires

Afin de corréler les résultats des plans d'expériences à des caractérisations physico-chimiques, des études complémentaires ont été réalisées : des échantillons ont été caractérisés par DRX et par RBS. La contrainte mécanique d'un dépôt a également été calculée.

2.5.1. *Caractérisation par DRX*

Les échantillons recuits à 625°C ont été caractérisés par diffractométrie X en mode θ -2 θ . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3-11.

La résolution de l'appareil utilisé ne permet pas de dissocier les pics 100 et 001, de même que les pics 101 et 110 et les pics 002 et 200. On ne peut donc pas déterminer si les échantillons sont quadratiques ou pas.

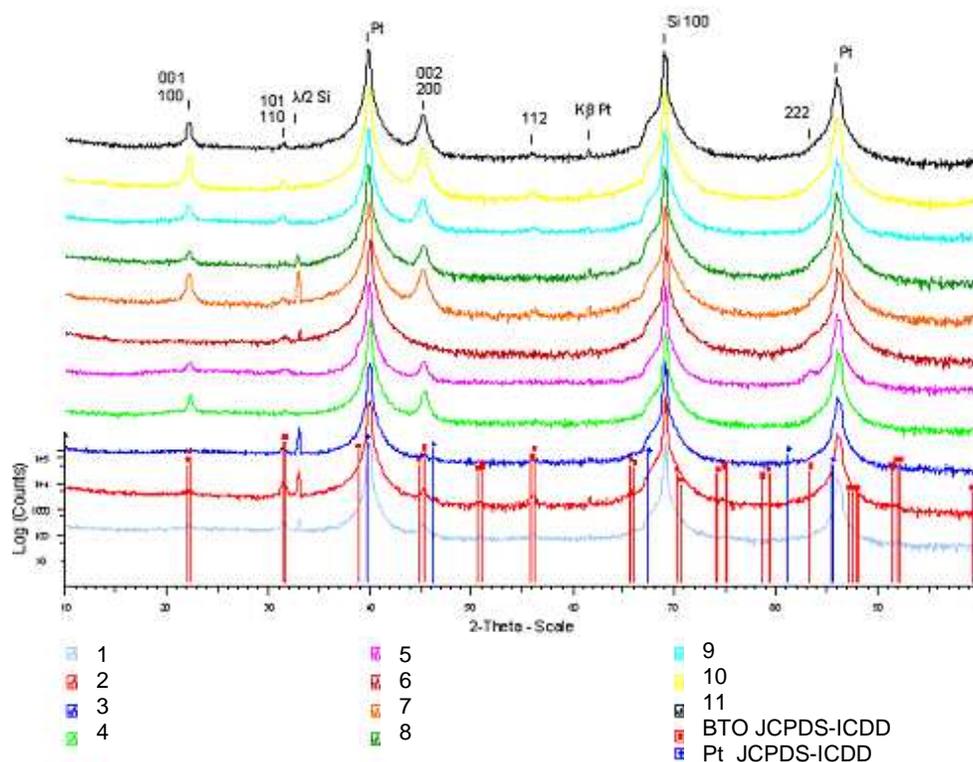


Figure 3-11 : Spectre de diffraction θ - 2θ des échantillons recuits à 625°C. Les pics de diffraction du Pt et du Si sont dus au substrat.

Les résultats obtenus révèlent un changement de l'orientation prédominante du BTO. Pour les échantillons n°1, 2, 3 et 6, les rapports des pics sont proches de ceux observés pour le diagramme de poudre, pour lequel on a une orientation aléatoire des grains. L'intensité des pics pour ces échantillons est également assez faible : ils présentent probablement une cristallinité moins importante que les autres. Ces échantillons possèdent des constantes diélectriques parmi les plus faibles de l'ensemble des échantillons. Pour les autres échantillons, présentant des constantes diélectriques plus élevées à l'exception de l'échantillon n°11, les pics 001 ou 100 deviennent prédominants sur les pics 101 ou 110. Cette inversion pourrait avoir une influence sur la constante diélectrique mesurée. En effet, dans la phase quadratique, la constante diélectrique peut être dissociée en deux composantes : suivant l'axe c et suivant l'axe a. Dans le matériau massif, les valeurs de ces deux composantes sont très éloignées. On a : $\epsilon_a=3000$, $\epsilon_c=200$ à température ambiante [14]. Il est donc possible que l'orientation dans laquelle le BTO déposé cristallise influe sur la valeur de la constante diélectrique mesurée.

Le Tableau 3-9 présente les données issues des caractérisations de diffraction X, analysées à l'aide du logiciel LUMIERE :

- la position du pic 110 permet d'avoir une information sur l'évolution du paramètre de maille hors plan : un décalage du pic vers les grands angles implique une diminution du paramètre de maille,
- le facteur d'orientation est égal à $\frac{I_{100}}{I_{100} + I_{110}}$ où I_{100} et I_{110} sont les intensités des pics 100 et 110.

Tableau 3-9 : Données issues des caractérisations de diffraction X analysées à l'aide du logiciel LUMIERE

n° échantillon	Position pic 110 °	Facteur d'orientation
1	31,50	0,3230
2	31,54	0,1646
3	31,52	0,3225
4	31,65	0,8503
5	31,63	0,6903
6	31,65	0,2521
7	31,49	0,9301
8	31,52	0,8042
9	31,43	0,7556
10	31,48	0,9170
11	31,47	0,9311

Le Tableau 3-10 présente l'influence des paramètres de dépôt sur les données issues des analyses de diffraction X.

Tableau 3-10 : Effets des paramètres de dépôt sur la structure du BTO.

	T	V _{IAD}	I _{IAD}	V _{CP}	I _{CP}	DO ₂	Epa
Position pic 110			-	+	-		+
Facteur d'orientation	+			+	-		+

On observe que le facteur d'orientation augmente avec la température et l'énergie des atomes (V_{CP}). Ceci est peut-être dû à une plus grande mobilité de surface lors du dépôt qui amène les atomes à se « pré-organiser ».

Par contre ce facteur diminue lorsque le courant augmente. L'augmentation du courant correspond à une augmentation du nombre d'atomes qui arrivent sur le substrat au même moment ce qui peut gêner la réorganisation des atomes.

Notons également que l'orientation augmente lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Ce phénomène a déjà été observé lors d'études sur différents matériaux de type pérovskite ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})_{0.90}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}\text{O}_3$ et PbTiO_3 dopé La et Ca) [15,16].

Il est possible de faire un rapprochement entre le facteur d'orientation des couches et l'évolution de la constante diélectrique : tous les deux augmentent avec la température de dépôt, la tension du canon principal et l'épaisseur du BTO. Plus le dépôt est orienté (001 ou 100), plus la constante diélectrique augmente. L'augmentation de la constante diélectrique est certainement également liée à l'augmentation de la cristallinité des couches.

On observe également que le pic 110 se décale vers les petits angles (donc que le paramètre de maille hors plan augmente) lorsque les courants d'ions augmentent. Ceci peut être dû à une augmentation du taux de Xe dans les couches.

Si l'on compare l'évolution de la température de transition faible/forte constante diélectrique et celle de la position du pic 110, on observe qu'ils sont influencés par les mêmes paramètres de dépôt : courants d'ions (I_{AD} , I_{CP}) et épaisseur de dépôt (E_{pa}). Quand le paramètre de maille augmente, la température de transition augmente également.

On peut donc penser que c'est l'augmentation du taux de Xe dans les couches qui gêne la cristallisation dans la phase pérovskite et implique une température de transition plus élevée.

2.5.2. *Analyse RBS*

Deux échantillons ont été analysés par RBS. Nous avons choisi d'étudier plus en détails les dépôts n°3 et n°10, qui ont donné respectivement la constante diélectrique la plus faible et la plus élevée, afin de voir si cette différence pouvait être expliquée par une différence de stœchiométrie des échantillons.

Pour chacun des deux dépôts, l'étude par RBS a été réalisée sur un dépôt de BTO sur Si afin d'avoir une meilleure résolution. De plus le BTO est amorphe (non recuit) car un recuit du BTO déposé directement sur silicium provoque de gros problèmes de diffusion du dépôt à travers le substrat.

Les analyses (Tableau 3-11) montrent que l'échantillon n°10 est bien stœchiométrique, alors que l'échantillon n°3 présente un rapport Ti/Ba inférieur à 1. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échantillon n°10 a subi une repulvérisation du dépôt, grâce à l'assistance ionique, plus intense que l'échantillon n°3 (cf annexe 2).

Le rendement de pulvérisation d'un atome de la cible dépend de sa masse M_c (ici Ba, Ti ou O) ainsi que de celle de l'atome incident M_i (ici Xe) par le biais d'une fonction de pulvérisation F_p :

$$F_p = 4 \frac{M_i M_c}{(M_i + M_c)^2} \quad \text{Équation 3-18}$$

Ainsi, $F_p = 1$ si les masses M_i et M_c sont égales et $F_p < 1$ si les masses M_i et M_c sont différentes (F_p est d'autant plus faible que les masses sont éloignées).

Dans notre cas la masse du Ba (137,33 g/atome) est plus proche de celle du Xe (131,30 g/atome) que celle du Ti (47,90 g/atome) ; le rendement de pulvérisation du Ba est donc plus élevé que celui du Ti.

Le rapport O/Ba est supérieur à 3 pour l'échantillon n°3, toutefois étant donnée la précision de la mesure, on ne peut pas dire si cet échantillon comporte un excès d'oxygène.

Tableau 3-11 : Résultats d'analyse RBS sur les échantillons de BTO n°3 et n°10.

Echantillon	Ti/Ba ($\pm 0,02$)	O/Ba ($\pm 0,1$)	Ta (%)
n°3	0,9	3,1	-
n°10	1	3	0,012

La présence de tantale dans la couche n°10 peut s'expliquer par une pollution due aux filaments des canons à ions : au cours de ce dépôt, il y a en effet eu rupture des filaments des deux canons (sans pour autant stopper le dépôt, les filaments de rechange ayant pris le relais). Le dépôt n°3 a pu être réalisé sans changement de filament, ce qui peut expliquer que l'on ne retrouve pas de tantale dans cet échantillon.

Les écarts à la stœchiométrie dans le cas de l'échantillon n°3 peuvent être à l'origine d'une constante diélectrique plus faible.

2.5.3. Mesure des contraintes

Nous avons mesuré la contrainte mécanique d'un dépôt réalisé dans les conditions de l'échantillon n°10 avant et après recuit. Le calcul de la contrainte de la couche se fait à partir

de la mesure de la flèche d'un dépôt réalisé sur un substrat de diamètre 100mm, d'après la formule de Stoney (équation 3-7).

Les résultats montrent que le dépôt non recuit est soumis à une contrainte en compression $\sigma = -230$ MPa. Pour étudier l'impact de la cristallisation de la couche sur la contrainte, on réalise une mesure après un recuit à 650°C pendant 30mn sous air. On fait l'hypothèse que le recuit ne modifie pas la contribution des autres couches de l'empilement sur la contrainte.

Après recuit, on calcule une contrainte en tension $\sigma' = 880$ MPa. Si l'on suppose que les couches situées sous la BTO ne sont perturbées ni par le dépôt ni par le recuit du BTO, la contrainte du BTO après dépôt et recuit est donc une tension égale à $\sigma' - \sigma = 1110$ MPa.

Cette contrainte est très élevée et pourrait être une explication à la faiblesse de la constante diélectrique du BTO par rapport à la littérature. Des études ont en effet montré que la contrainte imposée à un dépôt en couche mince de BTO avait une influence sur la constante diélectrique [17,18]. D'autre part, ces études montrent que l'influence de la contrainte sur les constantes diélectriques suivant l'axe a et l'axe c n'est pas identique. Les études complémentaires sur la diffraction par rayon X qui vont être effectuées pour déterminer de façon plus précise l'orientation des grains permettront donc aussi de conclure sur l'impact de la contrainte sur les résultats électriques obtenus.

2.6. Conclusions du plan d'expériences sur l'optimisation du BTO

Le plan d'expériences réalisé a permis de déterminer les paramètres de dépôt ayant une influence sur la constante diélectrique (température de dépôt, paramètres du canon principal, courant du canon d'assistance, débit d'oxygène et épaisseur) et sur la température de transition faible/forte constante diélectrique du BTO (température de dépôt, épaisseur de BTO et courants des canons principal et d'assistance). Les résultats obtenus nous permettent de définir les meilleures conditions d'élaboration pour obtenir une constante diélectrique élevée et une température de transition la plus basse possible.

Ainsi, pour augmenter la constante diélectrique il faut principalement augmenter la température de dépôt alors que pour diminuer la température de transition il faut diminuer la température de dépôt. Il en est de même pour le courant du canon d'assistance. Il faudra donc faire des compromis pour optimiser le matériau.

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées en vue de relier structure et propriétés électriques. Des analyses de diffraction X ont permis de mettre en évidence deux tendances au niveau de l'orientation des films de BTO qui pourraient jouer un rôle dans la variation de la constante diélectrique. En effet les dépôts orientés de manière aléatoire présentent les constantes diélectriques les plus faibles alors que les dépôts avec une orientation marquée présentent les constantes diélectriques les plus élevées. De plus cette étude a permis de montrer que la température de transition est plus faible lorsque le paramètre de maille hors plan diminue. Une étude sur l'orientation du BTO à l'aide d'analyses de diffraction X avec une meilleure précision sera présentée dans le chapitre suivant afin de comprendre l'influence de l'orientation sur la constante diélectrique du BTO.

Des analyses RBS ont montré que les écarts à la stœchiométrie pouvaient également faire varier la constante diélectrique, la plus forte valeur étant obtenue pour un dépôt stœchiométrique et la plus faible pour un dépôt présentant un écart à la stœchiométrie.

Enfin des mesures de contraintes ont montré que les dépôts étaient fortement contraints (en tension) suite au recuit de cristallisation ce qui pourrait expliquer les faibles valeurs de constante diélectrique mesurées.

3. SrTiO₃

3.1. Mesure d'épaisseurs

Les dépôts de STO ont été réalisés de manière à ce que leur épaisseur soit égale à 50 nm, néanmoins nous avons vérifié ces épaisseurs afin de calculer la constante diélectrique de chaque échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-12.

Tableau 3-12 : Epaisseurs des dépôts de STO vérifiées au profilomètre optique.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Epaisseur (nm)	50	45	58	63	53	47	47	54	49	47	46	48	48

3.2. Tests électriques

Comme pour le BTO, nous avons relevé les valeurs de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit pour les différents dépôts réalisés. Les courbes obtenues sont

présentées en Figure 3-12 pour les échantillons du plan et en Figure 3-13 en ce qui concerne les expériences de reproductibilité.

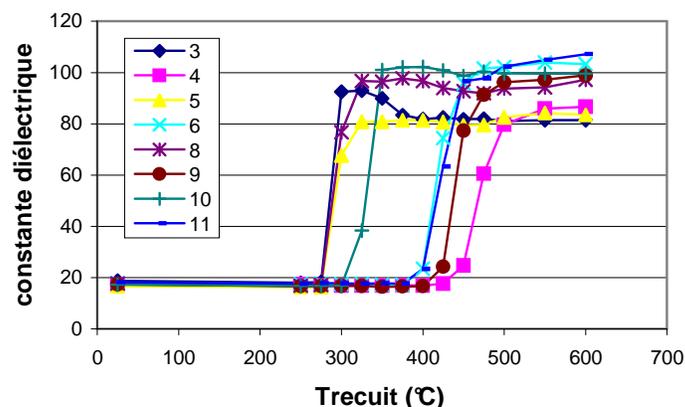


Figure 3-12 : Evolution de la constante diélectrique des échantillons de STO du plan en fonction de la température de recuit.

L'allure des courbes est la même que dans le cas du BTO :

- Pour les faibles températures de recuit on retrouve pour tous les échantillons la valeur de la constante diélectrique du STO amorphe (≈ 18),
- suivi d'une transition au cours de laquelle la constante diélectrique augmente,
- pour finalement atteindre un palier.

La valeur maximale de la constante diélectrique relevée varie entre 80 pour l'échantillon n°3 et 107 pour l'échantillon n°11. Cette variation entre la constante diélectrique maximale la plus élevée et la plus faible est moins grande que dans le cas du BTO.

En comparant les valeurs de la constante diélectrique on peut discerner deux groupes d'échantillons :

- Un groupe présentant une constante diélectrique entre 80 et 85 (n°3, 4 et 5).
- Un groupe présentant une constante diélectrique entre 95 et 105 (n°6 à 11).

Cela pourrait traduire une dérive du bâti, toutefois les expériences de reproductibilité ne font pas ressortir un tel comportement comme le montre la Figure 3-13. L'exploitation du plan d'expériences va permettre d'identifier les paramètres influents.

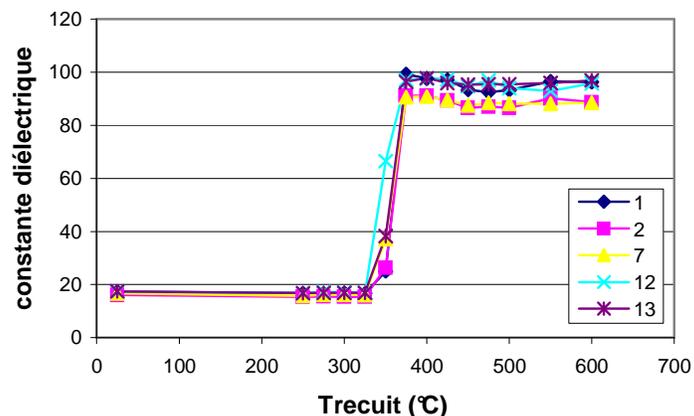


Figure 3-13 : Evolution de la constante diélectrique des expériences de reproductibilité du STO en fonction de la température de recuit

Les échantillons n°1, 2, 7, 12 et 13 permettent de vérifier la reproductibilité des dépôts. En effet, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit est similaire pour ces cinq échantillons réalisés dans les mêmes conditions. Ils présentent la même température de transition faible/forte constante diélectrique et la constante diélectrique maximale varie peu d'un échantillon à l'autre ($89 < \epsilon_r < 97$ pour un recuit à 600°C).

La Figure 3-14 présente l'évolution des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température de recuit pour les expériences du plan ainsi que pour les échantillons de reproductibilité.

Les pertes diélectriques restent faibles (<1%) jusqu'à ce que la constante diélectrique commence à croître. A la transition faible/forte constante diélectrique, on observe une augmentation des pertes, avec des pics de $\tan \delta$ pour certains échantillons (n°3, 8 particulièrement). Les pertes se stabilisent ensuite autour de 2 à 3%.

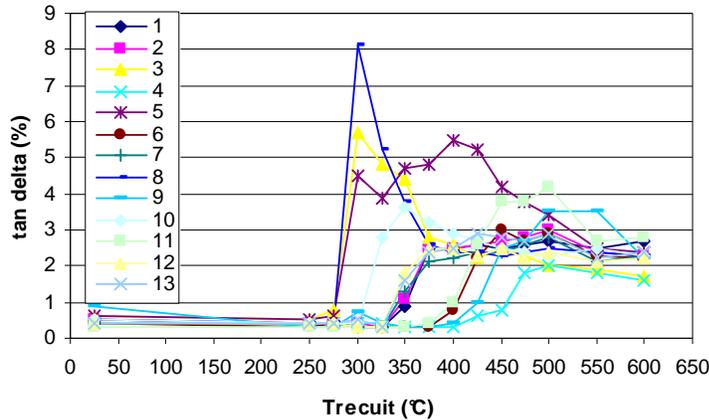


Figure 3-14 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la température de recuit. Cas du STO.

3.3. Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la constante diélectrique

Afin de déterminer l'influence des différents paramètres de dépôt sur la constante diélectrique du STO nous avons analysé les valeurs obtenues pour les échantillons recuits à 550°C (Tableau 3-13) avec le logiciel LUMIERE®.

Tableau 3-13 : Constante diélectrique obtenue à une température de recuit de 550°C pour chaque échantillon de STO.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ϵ_r	97	90	82	86	84	104	88	94	97	100	105	96	97

3.3.1. 1^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres

Les épaisseurs de STO variant entre 45,9 et 63,4 nm, nous allons considérer l'épaisseur comme un paramètre non contrôlé du plan d'expériences afin de ne négliger aucun effet.

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse des résultats avec le logiciel en prenant en compte tous les paramètres définis précédemment, soit cinq paramètres.

Pour déterminer la loi donnant la constante diélectrique en fonction de ces facteurs, le logiciel doit déterminer six constantes si on suppose un modèle linéaire sans interaction de la forme suivante :

$$\epsilon_r = a_0 + a_1.T + a_2.V_{CP} + a_3.I_{CP} + a_4.DO_2 + a_5.Ep \quad \text{Equation 3-19}$$

Où les a_i sont les coefficients du modèle, T , V_{CP} , I_{CP} , DO_2 et E_p sont les variables réduites associées respectivement à la température, la tension de faisceau et le courant d'ions du canon principal, le débit d'oxygène et l'épaisseur du dépôt.

Les résultats obtenus pour les cinq expériences de reproductibilité permettent de déterminer l'écart-type, $\sigma_{mesure} = 3,6$. Cet écart-type est mesuré à partir de cinq résultats, il a donc quatre degrés de liberté.

Nous voulons déterminer six coefficients avec huit expériences : le plan est donc redondant. L'erreur e_i entre valeur expérimentale et valeur estimée pour chaque condition i du plan, n'est pas nulle et l'écart-type résiduel sur les e_i donné par le logiciel est $\sigma_{résiduel} = 5,91$. Cet écart-type a deux degrés de liberté.

Les écarts-types mesuré et résiduel sont fusionnables. On suppose alors que les résultats obtenus suivent une même loi normale dont l'écart-type est $\sigma_{fus} = 4,51$.

Le nombre de degrés de liberté de l'écart-type fusionné, qui nous servira à valider le plan d'expériences, est la somme des degrés de liberté, soit 6.

L'analyse des résultats par LUMIERE® indique que la température ainsi que la tension de faisceau du canon principal sont les facteurs dont les contributions à la constante diélectrique sont prépondérantes. Inversement, les coefficients associés au débit d'oxygène ainsi qu'au courant de faisceau ont des contributions moindres. Ils seront donc négligés dans ce qui suit. L'épaisseur présente également une contribution élevée, toutefois ce paramètre non contrôlé est très corrélé à la tension de faisceau. En effet, la vitesse de dépôt (et ainsi l'épaisseur du dépôt) dépend de la tension de faisceau du canon. Ce paramètre sera donc également éliminé dans la suite de l'étude.

3.3.2. 2^{ème} étude : prise en compte de deux paramètres

Le calcul de la loi de variation de la constante diélectrique du STO est repris ici en considérant deux paramètres uniquement : la température de dépôt et la tension du canon. Le plan d'expériences est redondant et présente un écart-type résiduel $\sigma_{résiduel} = 6,94$. Cet écart-type a cinq degrés de liberté (huit expériences – trois coefficients à déterminer).

Les écarts-types mesuré et résiduel sont fusionnables. On suppose alors que les résultats obtenus suivent une loi normale dont l'écart-type est $\sigma_{fus} = 5,70$. Le nombre de degrés de liberté de l'écart-type fusionné est égal à 9.

Les coefficients calculés par le logiciel LUMIERE® pour les variables réduites dans le cas du calcul ne prenant en compte que les deux paramètres cités précédemment sont présentés dans le Tableau 3-14.

Tableau 3-14 : Valeurs des coefficients associés aux paramètres réduits du plan, calculées par le logiciel LUMIERE® - Cas de la constante diélectrique du STO, paramètres influents pris en compte uniquement.

Coefficients et paramètres associés	Valeurs
a_0 (constante)	93,9125
a_1 (T)	4,0625
a_2 (V_{CP})	-5,0375

3.3.3. Validation du plan d'expériences

Pour valider le plan d'expériences, on effectue une prévision de la mesure ϵ_{0p} au centre du domaine d'étude d'après la loi de variation modélisée. On utilise ensuite le test de la moyenne pour comparer cette prédiction aux résultats expérimentaux obtenus.

Dans ce cas, le coefficient de Student est $t_9 = 2,3$. Le test de la moyenne est vérifié, le modèle est donc validé (Figure 3-15).

On vérifie que chaque valeur de la constante diélectrique mesurée est égale à la valeur estimée plus ou moins l'erreur δ avec $\delta = 12,9$.

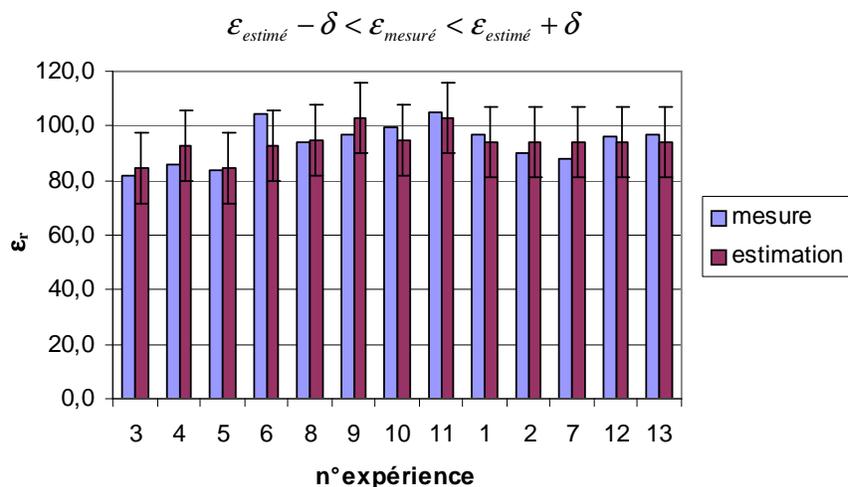


Figure 3-15 : Comparaison entre les constantes diélectriques mesurées et estimées – cas du STO.

La loi de variation donnée par le plan d'expériences pour les variables non réduites est :

$$\varepsilon_r = 109.979 + 0,0650.T - 0,0149.V_{CP} \quad \text{Équation 3-20}$$

Où T est exprimée en °C et V_{CP} en V.

Comme dans le cas du BTO, le coefficient associé à la température est positif : la constante diélectrique augmente donc avec la température de dépôt. Le coefficient associé à la tension du canon est quant à lui négatif : une diminution de la tension permet d'améliorer la constante diélectrique.

3.3.4. Discussion

L'augmentation de la température de dépôt engendre une augmentation de la constante diélectrique. Comme pour le BTO, l'une des possibilités pour expliquer cela est la différence de densité selon la température de dépôt. La densité de nos matériaux mériteraient donc d'être étudiée plus en détails. Il peut également s'agir de phénomènes intervenant aux interfaces accentués par l'augmentation de la température.

En ce qui concerne la tension de faisceau du canon principal, une augmentation a un effet négatif sur la constante diélectrique. Ceci peut être dû au fait que lorsque la tension augmente, les ions Xe^+ incidents transmettent plus d'énergie aux atomes de la cible. Si les atomes arrivent sur le substrat avec une énergie plus faible, cela peut permettre d'avoir des dépôts moins contraints. Or des études ont montré que le niveau de contrainte dans les couches a une influence sur la constante diélectrique [19].

3.4. Analyse avec le logiciel LUMIERE® : effet des paramètres sur la température de transition

La température de transition faible/forte constante diélectrique varie également dans le cas du STO mais dans une moindre mesure que pour le BTO. Le Tableau 3-15 reprend les valeurs de température de recuit observées juste avant que la constante diélectrique ne commence à augmenter.

Tableau 3-15 : Dernières températures de recuit avant l'augmentation de la constante diélectrique.

N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T _{transition} (°C)	325	325	325	425	275	375	325	275	400	300	375	325	325

3.4.1. 1^{ère} étude : prise en compte de tous les paramètres

Comme précédemment, l'analyse des résultats est tout d'abord effectuée en tenant compte des cinq paramètres. Pour déterminer la loi donnant la température de transition faible/forte constante diélectrique en fonction de ces facteurs, le logiciel doit déterminer six constantes si on suppose un modèle linéaire sans interaction :

$$T_{tr} = a_0 + a_1.T + a_2.V_{CP} + a_3.I_{CP} + a_4.DO_2 + a_5.Ep \quad \text{Equation 3-22}$$

L'écart-type de mesure est nul car les cinq expériences de reproductibilité présentent la même température de transition.

Le plan d'expériences est redondant et présente un écart-type résiduel $\sigma_{\text{résiduel}} = 16,1$. Cet écart-type a deux degrés de liberté (huit expériences – six coefficients à déterminer).

L'analyse des résultats par LUMIERE® indique que seule la température de dépôt a une contribution non négligeable à la température de transition. Tous les autres paramètres ont des coefficients inférieurs d'au moins deux ordres de grandeur à celui de la température de dépôt.

3.4.2. 2^{ème} étude : prise en compte d'un seul paramètre

Si l'on considère uniquement la température de dépôt, le plan d'expériences présente un écart-type résiduel $\sigma_{\text{résiduel}} = 15,6$. Cet écart-type a six degrés de liberté (huit expériences – deux coefficients à déterminer).

Les coefficients calculés par le logiciel LUMIERE® pour les variables réduites dans le cas du calcul ne prenant en compte que la température de dépôt sont présentés dans le Tableau 3-16.

Tableau 3-16 : Valeurs des coefficients associés aux paramètres réduits du plan, calculées par le logiciel LUMIERE® - Cas de la température de transition du STO, paramètres influents pris en compte uniquement.

Coefficients et paramètres associés	Valeurs
a_0 (constante)	332,7
a_1 (T)	56,2500

3.4.3. Validation du plan d'expériences

Le coefficient de Student associé à l'écart-type résiduel (il n'y a pas d'écart-type fusionné dans ce cas, l'écart-type de mesure étant nul) est $t = 2,4$. Le logiciel permet de prédire les valeurs de la constante diélectrique dans le domaine d'étude avec une erreur $\delta = t * \sigma_{\text{résiduel}} = 37,4$. Le test de la moyenne est vérifié, le modèle est donc validé (Figure 3-16).

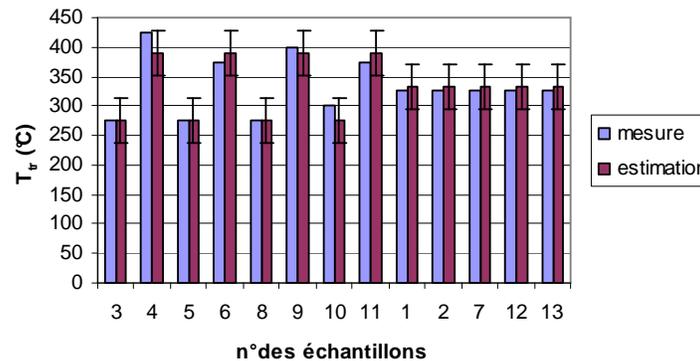


Figure 3-16 : Comparaison entre les températures de transition mesurées et estimées.

La loi de variation donnée par le plan d'expériences pour les variables non réduites est :

$$T_{tr} = 281,25 + 0,9.T \quad \text{Équation 3-22}$$

Où T est exprimée en °C.

La température de transition faible/forte constante diélectrique augmente avec la température de dépôt. Comme pour le BTO on peut supposer que le fait de déposer en température

engendre une certaine organisation des atomes qui demande une plus grande quantité d'énergie pour se transformer en phase pérovskite que lorsque le dépôt est réalisé à température ambiante.

Dans notre cas, afin de réduire cette température de transition nous avons donc intérêt à réaliser nos dépôts de STO à température ambiante. Une analyse EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) permettant d'étudier les matériaux amorphes déposés à différentes températures sera présentée dans le chapitre suivant afin de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu.

3.5. Analyses complémentaires.

3.5.1. Caractérisation par DRX

Des échantillons de STO recuits à 650°C pendant 1h ont été analysés en diffractométrie θ -2 θ (Figure 3-17). Les spectres de diffraction obtenus montrent que tous les échantillons sont cristallisés dans la phase cubique. Ils sont très similaires et ne présentent pas, à première vue, de différence flagrante entre les échantillons pouvant expliquer des variations des propriétés électriques.

Nous avons tenté de démontrer une influence des paramètres de dépôt sur la cristallisation, et plus particulièrement sur l'orientation du STO, en analysant le rapport des intensités des pics 110/211 (seuls pics qui ne sont pas perturbés par les raies du Pt) appelé facteur d'orientation, et sur la position du pic 211. Le tableau 3-17 présente les données issues des caractérisations de diffractions X.

Il ressort de cette analyse que les paramètres influant sur l'orientation du STO sont les paramètres relatifs au canon de pulvérisation (effet positif) et l'épaisseur (effet négatif).

La position du pic 211 dépend également des mêmes paramètres : une augmentation de la tension de faisceau du canon principal provoque un décalage du pic vers les petits angles ce qui indique une augmentation du paramètre de maille hors plan, alors que l'augmentation du courant d'ions ou de l'épaisseur provoquent un décalage du pic vers les grands angles indiquant une diminution du paramètre de maille.

Il semble donc difficile de faire une corrélation avec les réponses précédemment étudiées (ϵ_r et T_{tr}).

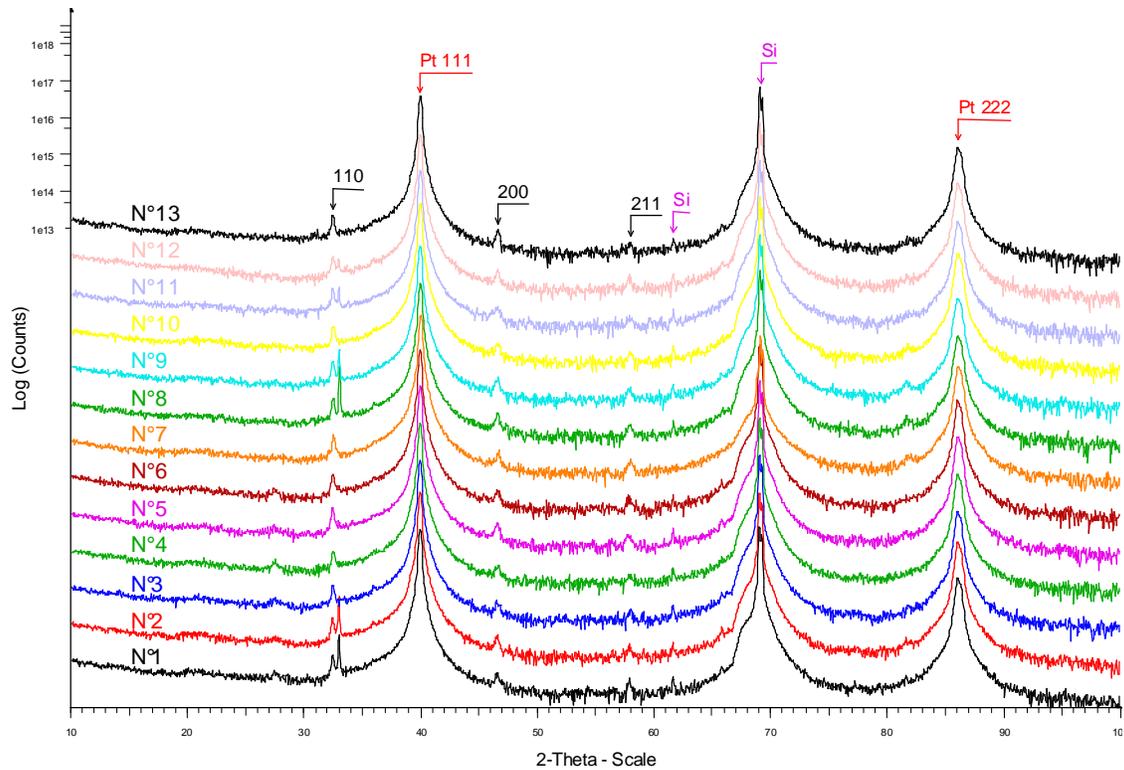


Figure 3-17 : Spectres de diffraction θ - 2θ des échantillons de STO recuits à 650°C. Les pics du Pt et du Si sont dus au substrat.

Tableau 3-17 : Données issues des caractérisations de diffraction X analysées à l'aide du logiciel LUMIERE

n° échantillons	Position pic 211 °	Facteur d'orientation
1	57,88	19,2
2	57,90	15,2
3	57,94	15,7
4	57,93	15,9
5	57,79	13,2
6	57,87	24,2
7	57,96	18
8	57,94	15,6
9	57,88	13,5
10	57,96	18
11	57,91	14,1
12	57,88	28,6
13	57,91	13,7

3.5.2. Analyse RBS

Tous les échantillons de STO déposés sur Si et non recuits ont été analysés par RBS. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau 3-18. Comme pour le BTO on retrouve du xénon et du tantale dus à la technique de dépôt dans les couches.

En prenant en compte l'erreur de mesure, seuls deux échantillons (n°3 et 4) peuvent être considérés comme étant stœchiométriques. Tous les autres présentent de légers écarts à la stœchiométrie. Ils sont sous-stœchiométriques en Ti (n°2, 6, 7, 8, 10 et 11) et/ou sur-stœchiométriques en O (n°1, 2, 5, 6, 9, 12, 13).

Tableau 3-18 : Résultats d'analyse RBS sur les échantillons de STO

Echantillon	Ti/Sr ($\pm 0,02$)	O/Sr ($\pm 0,4$)	%Xe ($\pm 0,02$)	%Ta ($\pm 0,01$)
1	0,99	3,5	0,54	0,07
2	0,97	3,6	0,54	0,07
3	1,02	3,2	0,67	0,04
4	1,00	3,4	0,64	0,07
5	0,99	3,6	0,62	0,07
6	0,97	3,5	0,55	0,07
7	0,97	3,4	0,56	0,07
8	0,97	3,2	0,58	0,04
9	1,00	3,8	0,51	0,07
10	0,96	3,0	0,60	0,14
11	0,97	3,3	0,57	0,13
12	1,01	3,8	0,60	0,07
13	0,99	3,6	0,62	0,07

L'analyse à l'aide du logiciel LUMIERE indique que les paramètres influant sur le rapport Ti/Sr sont la tension du canon (effet négatif : le rapport Ti/Sr augmente quand V_{CP} diminue) et le débit d'oxygène (effet positif : le rapport Ti/Sr augmente quand le débit d' O_2 augmente). Les paramètres influant sur le rapport O/Sr sont la température de dépôt et la tension du canon principal ; ils ont tous les deux un effet positif sur cette réponse. Notons que l'erreur sur les mesures O/Sr est élevée.

Enfin, en ce qui concerne le pourcentage de xénon, la température de dépôt a un effet négatif et la tension du canon principal, un effet positif.

Le Tableau 3-19 reprend les effets des différents facteurs sur la constante diélectrique, la température de transition et les données RBS afin de repérer des corrélations entre propriétés électriques et composition des couches.

Tableau 3-19 : Effets des paramètres de dépôts sur les différentes réponses

	T	DO ₂	V _{CP}	I _{CP}
ϵ_r	+		-	
T _{tr}	+			
Ti/Sr		+	-	
O/Sr	+		+	
%Xe	-		+	

Seuls la constante diélectrique et le pourcentage de Xe dans les couches semblent être reliés. En effet les mêmes paramètres de dépôt, à savoir la température de dépôt et la tension du faisceau d'ions, influent sur ces réponses mais avec des effets inverses : lorsque le pourcentage de Xe augmente, la constante diélectrique diminue. La présence de Xe dans les couches provoque peut-être une distorsion de la structure pérovskite néfaste à la constante diélectrique.

3.6. Conclusion du plan d'expériences sur l'optimisation du STO

Le plan d'expériences réalisé a permis de déterminer les paramètres de dépôt ayant une influence sur la constante diélectrique (température de dépôt et tension du canon principal) et sur la température de transition faible/forte constante diélectrique du STO (température de dépôt).

On retrouve le même compromis que pour le BTO : pour augmenter la constante diélectrique il faut principalement augmenter la température de dépôt alors que pour diminuer la température de transition il faut diminuer la température de dépôt.

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées afin de relier structure et propriétés électriques. Les spectres de diffraction X de tous les échantillons étant similaires, ils n'ont pas permis de mettre en évidence un lien clair entre l'orientation du STO et ses caractéristiques électriques.

L'étude de la stœchiométrie n'a pas permis non plus de différencier les échantillons. Toutefois le taux de xénon dans les couches dû au plasma utilisé pour le dépôt pourrait être à l'origine de la variation de constante diélectrique, ces deux caractéristiques variant avec les

mêmes paramètres de dépôt. Ceci est certainement vrai dans le cas du BTO également, toutefois les pics du Ba et du Xe étant très proches dans un spectre d'analyse RBS, ce dernier n'a pas pu être décelé.

4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence les paramètres de dépôt ayant une influence sur les propriétés électriques des matériaux *high-k* étudiés. Le Tableau 3-20 résume les effets de ces paramètres sur la constante diélectrique et la température de transition faible/forte constante diélectrique.

Tableau 3-20 : Résumé des effets des paramètres de dépôt sur les propriétés électriques de STO et BTO.

		T	O ₂	V _{CP}	I _{CP}	V _{IAD}	I _{IAD}	Ep
BTO	ϵ_r	+	+	+	+		+	+
	T _{tr}	+					+	-
STO	ϵ_r	+		-		/	/	
	T _{tr}	+				/	/	

Pour STO comme pour BTO, la température de dépôt semble être un paramètre primordial qui mérite d'être étudié plus en détails. En effet, on pourrait supposer que le fait de déposer en température permette d'organiser les atomes de manière à ce que la température de recuit nécessaire à la cristallisation soit moins élevée. Le fait de déposer nos matériaux à température élevée (150°C) leur confère peut-être une structure particulière très différente de la phase obtenue une fois les couches cristallisées, qui nécessitent plus d'énergie pour se réarranger dans la structure pérovskite. Nous allons donc présenter dans le chapitre suivant les résultats d'une analyse EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, en français Structure Fine d'Absorption X après seuil) réalisée sur des dépôts de STO cristallisés et amorphes. En effet les techniques de caractérisations présentées dans ce chapitre, comme la diffraction X, n'ont pas permis de différencier nos matériaux avant recuit or l'un des avantages de l'EXAFS est la possibilité d'étudier les amorphes.

De plus la variation de constante diélectrique et particulièrement le fait que les valeurs observées dans le cas du BTO soient faibles par rapport à la littérature nécessitent des analyses plus poussées. Une étude sur l'évolution de l'orientation des films de BTO et de leur constante diélectrique sera présentée dans le chapitre suivant.

Nous pouvons également noter que l'épaisseur semble avoir une influence sur les propriétés électriques. La diminution de la taille des composants étant au centre des préoccupations dans le monde de la microélectronique, ce paramètre sera étudié plus en détails (influence sur la capacité surfacique et les courants de fuite) dans le chapitre 5.

Bibliographie

- [1] S.I.E.R., “CEA DPSN/MQ, Formation aux plans d’expériences”, 2003, Modules 1 à 18.
- [2] P. Trocellier, P. Trouslard, *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie*, **Techniques de l’Ingénieur**, P2560.
- [3] P.M. Marcus, *Bending of a film-substrate system by epitaxy*, **Physical review B**, 1996, vol53, n°11, p7460-7465.
- [4] P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, P.S. Kirlin, S. Krupanidhi, *Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO₃ films*, **Journal of Vacuum Science Technology A**, 1992, vol 10, n°4, p1578-1583.
- [5] Q.X. Jia, Z.Q. Shi, W.A. Anderson, *BaTiO₃ thin film capacitors deposited by rf magnetron sputtering*, **Thin Solid Films**, 1992, vol209, p230-239.
- [6] C.J. Peng, H. Hu, S.B. Krupanidhi, *Low-energy oxygen ion bombardment effect on BaTiO₃ thin films grown by multi-ion-beam reactive sputtering technique*, **Applied Physics Letters**, 1993, vol 63, n°6, p734-736.
- [7] P. Li, T.M. Lu, *Reactive partially ionized beam deposition of BaTiO₃ thin films*, **Applied Physics Letters**, 1990, vol 57, n°22, p2336-2338.
- [8] J.M.E. Harper, J.J Cuomo, R.J. Gambino, H.R. Kaufman, *Ion bombardment of surfaces*, 1984, O. Auciello and R. Kelly Eds., chapitre 4.
- [9] B. André, E. Defayé, B. Hyot, G. Tartavel, L. Ulmer, *Elaboration de condensateurs MIM en couche mince pour applications Above IC à base d’oxydes métalliques à très forte constante diélectrique BaTiO₃/SrTiO₃ déposé par pulvérisation par faisceau d’ions : année 2002*, Rapport interne ST-LETI, 2003.
- [10] B.T. Lee, C.S. Hwang, *Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, **Applied Physics letters**, 2000, vol 77 n°1 p124-126.
- [11] K. Natori, D. Otani, N. Sano, *Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor*, **Applied Physics letters**, 1998, vol 73 n°5 p632-634.
- [12] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H.J. Erler, B. Rau, G. Reisse, *Preparation and properties of hard i-C and i-BN coatings*, **Thin Solid Films**, 1982, vol96, p31-44.
- [13] E. Defayé, B. André, F. Baume, G. Tartavel, D. Muiyard, L. Ulmer, *Deposition and characterisation of SrTiO₃ thin films deposited by ion beam sputtering on platinized silicon substrates*, **Ferroelectrics**, 2003, vol 288, p121-132.
- [14] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, 1962, Ed. Pergamon Press, Oxford.

[15] X. Fu, J. Li, Z. Song, X. Zhu, C. Lin, *Preparation of highly (100)-oriented PLCT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a simple sol-gel process*, **Materials Letters**, 2000, vol 44, n°2, p70-74.

[16] K. Sumi, H. Qiu, H. Kamei, S. Moriya, M. Murai, M. Shimada, T. Nishiwaki, K. Takei, S. Miyashita, M. Hashimoto, *Thickness dependence of structural and ferroelectric properties of sol-gel Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{0.90}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}O₃ films*, **Thin Solid Films**, 1998, vol 330, n°2, p183-189.

[17] J. Kim, L. Kim, D. Jung, Y. S. Kim, I. W. Kim, *Thickness dependent dielectric property of BaTiO₃/SrTiO₃ artificial lattice*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 2003, vol42, p5901-5903.

[18] J. K. Lee, Y. H. Lee, K. S. Hong, J. W. Jang, *Role of internal stress on room temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films*, **Journal of Applied Physics**, 2004, vol95, n°1, p219-225.

[19] T. Schimizu, *The effect of strain on the permittivity of SrTiO₃ from first-principles study*, **Solid State Communications**, 1997, vol 102, n°7, p523-527.

Chapitre 4 : Lien entre structure cristallographique et propriétés électriques

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les paramètres de dépôt pouvant influencer les propriétés de STO et BTO, principalement la constante diélectrique et la température de transition faible/forte constante diélectrique. Grâce aux différentes caractérisations physico-chimiques (DRX, RBS, mesure de flèches) nous avons pu émettre des hypothèses quant à l'effet des différents paramètres de dépôt. Toutefois les mécanismes entrant en jeu n'ont pas été clairement identifiés.

Ce chapitre est donc consacré à la compréhension des structures cristallographiques de nos matériaux STO et BTO. Pour cela des techniques de caractérisation physico-chimique telles que l'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure), la réflectométrie de rayons X, et des analyses de DRX avec une meilleure résolution, ont été mises en oeuvre.

Sommaire

1.	Analyse des courbes $\epsilon_r = f(T_{\text{recuit}})$	138
1.1.	Etude préliminaire.....	138
1.1.1.	Caractérisation électrique	138
1.1.2.	Caractérisation par DRX	140
1.2.	Spectrométrie EXAFS (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>) : "Structure Fine d'Absorption X après seuil"	142
1.2.1.	Principe de la spectrométrie EXAFS.....	142
1.2.2.	Conditions de mesure	143
1.2.3.	Procédure d'analyse des spectres	144
1.2.4.	Analyse des échantillons amorphes.....	145
1.2.5.	Analyse des échantillons cristallisés	148
1.2.6.	Etude de la transition	149
1.3.	Réflectométrie de rayons X.....	155
1.3.1.	Présentation et intérêt de la technique	155
1.3.2.	Analyse des échantillons amorphes.....	158
1.3.3.	Analyse des échantillons cristallisés	159
1.4.	Discussion - Conclusion.....	161
2.	Effet des contraintes dans le plan sur la constante diélectrique du BTO.....	162
2.1.	Modèle de Pertsev.....	162
2.2.	Conditions expérimentales	163
2.2.1.	Les échantillons.....	163

2.2.2.	Techniques de caractérisation physico-chimique	163
2.2.3.	Techniques de caractérisation électrique	164
2.3.	Caractérisation cristallographique	164
2.3.1.	Spectres de diffraction X	164
2.3.2.	Analyse en température	166
2.3.3.	Modélisation	168
2.3.4.	Comparaison modèle - expérience	170
2.4.	Conclusion	172
3.	Conclusion du chapitre	173
	Bibliographie.....	175

1. Analyse des courbes $\epsilon_r = f(T_{\text{recuit}})$

Nous avons étudié dans le chapitre précédent l'évolution de la constante diélectrique et de la température de transition faible/forte constante diélectrique des matériaux en fonction de la température de recuit. Cela nous a permis de voir que l'un des paramètres de dépôt les plus importants est la température. En effet, plus la température de dépôt est élevée, plus la température de transition augmente. La constante diélectrique augmente également avec la température de dépôt. Les analyses physico-chimiques effectuées n'ont pas permis d'expliquer ce phénomène, il semble donc intéressant d'étudier plus finement la structure des matériaux et en particulier celle des matériaux amorphes. Pour cela nous avons donc réalisé des analyses de Structure Fine d'Absorption X après seuil (EXAFS) et de réflectométrie des rayons X.

1.1. Etude préliminaire

Afin d'étudier l'influence de la température de dépôt sur les couches minces de STO nous avons élaboré trois échantillons dans les mêmes conditions à l'exception de la température de dépôt. Les trois dépôts ont été réalisés aux températures suivantes : 25°C (n°1), 100°C (n°3) et 150°C (n°2).

Les empilements MIM ainsi réalisés (Pt/STO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si) ont subi une série de recuit de cristallisation du STO, à des températures variant entre 250°C et 550°C pendant 30min sous air, chaque échantillon ne subissant qu'un seul recuit.

1.1.1. Caractérisation électrique

Nous avons étudié l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit. L'évolution de la constante diélectrique de chaque échantillon obtenue à l'issue des tests électriques est présentée dans la Figure 4-1.

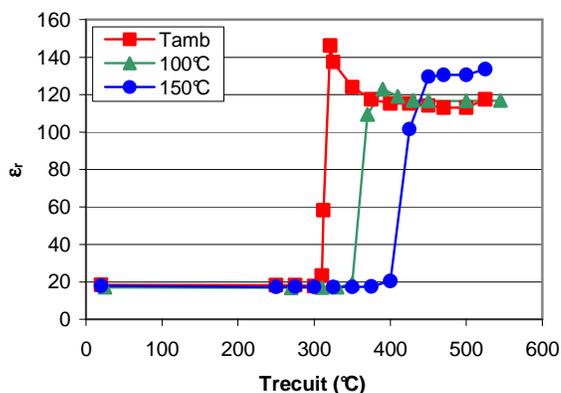


Figure 4-1: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit – Echantillons de l’analyse EXAFS.

A faible température, les échantillons présentent une constante diélectrique peu élevée proche de 18, celle du STO amorphe. Puis on observe une phase de transition au cours de laquelle la constante diélectrique augmente pour atteindre un palier.

Comme attendu, on observe une différence de température de transition faible/forte constante diélectrique entre les trois échantillons. Le STO déposé à température ambiante cristallise pour une température de recuit inférieure de 100°C à celle du STO déposé à 150°C. Le STO déposé à 100°C présente une transition à une température intermédiaire.

On observe également que le STO déposé à 150°C présente une constante diélectrique égale à 130 environ, plus élevée que celle du STO déposé à température ambiante, égale à 115 environ.

Le pic de constante diélectrique observé dans le cas du dépôt à température ambiante peut s’expliquer par des pertes diélectriques plus élevées au moment de la transition. Une explication possible est la contribution des charges dans la polarisabilité, toutefois ce phénomène n’a pas été étudié en détails.

A partir de ces résultats quelques échantillons ont été sélectionnés pour être étudiés plus en détails (Tableau 4-1).

En ce qui concerne la phase amorphe, nous avons sélectionné les échantillons non recuits ainsi que les échantillons se situant juste avant la transition de constante diélectrique afin d’observer une éventuelle évolution de la phase amorphe du STO.

Nous avons également sélectionné des échantillons se trouvant juste après la transition et à des températures de recuit plus élevées pour observer une éventuelle évolution de phase du STO cristallisé.

Enfin un échantillon en cours de transition a été choisi afin d'expliquer l'évolution de la structure cristalline du STO au cours de cette transition (phase pérovskite ou autre phase ?).

Tableau 4-1 : Echantillons sélectionnés pour une étude plus détaillée.

n° dépôt	T _{dépôt}	T _{recuit}	Remarques
1	25°C	non recuit	amorphe
		300°C	juste avant la transition
		312°C	pendant la transition
		321°C	juste après la transition
		450°C	sur le pallier
2	150°C	non recuit	amorphe
		375°C	juste avant la transition
		450°C	juste après la transition
		550°C	Sur le pallier

1.1.2. Caractérisation par DRX

Les échantillons sélectionnés ont été analysés par diffraction X. Dans la Figure 4-2 et la Figure 4-3 représentant les spectres de diffraction en mode θ - 2θ pour les dépôts n°1 et 2, respectivement, les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres pour permettre une meilleure lecture.

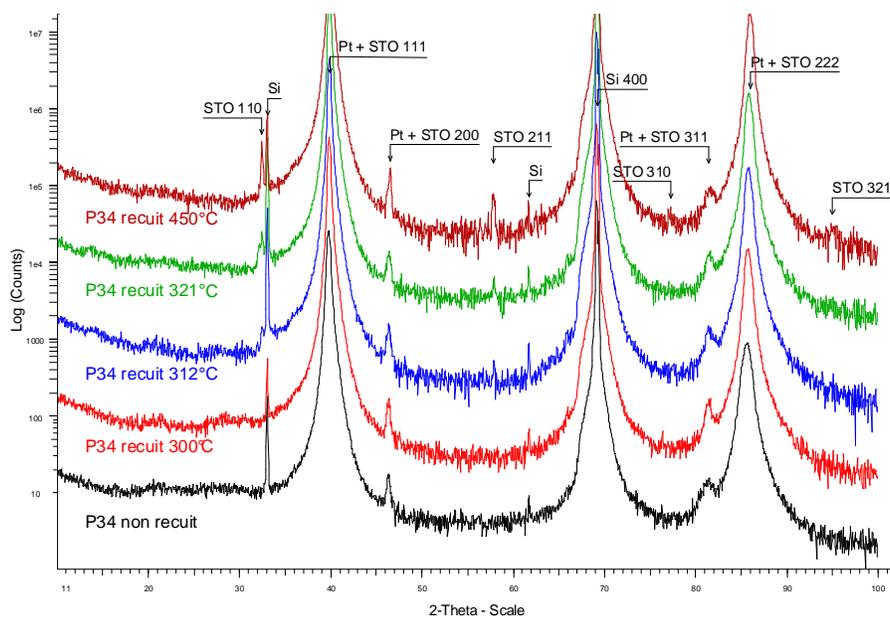


Figure 4-2 : Spectres de diffraction en mode θ - 2θ des échantillons de STO déposés à température ambiante (dépôt n°1) pour différentes températures de recuit.

Dans le cas du dépôt n°1, les échantillons non recuit et recuit à 300°C sont amorphes. Les spectres ne laissent apparaître que les pics du Pt et du Si sous-jacents.

Sur le spectre de l'échantillon recuit à 312°C, en cours de transition, on commence à entrevoir des pics caractéristiques du STO dans sa phase pérovskite (STO110, STO211).

Les deux échantillons recuits à 321°C et 450°C sont, quant à eux, cristallisés dans la phase pérovskite. Les pics de diffraction sont plus intenses pour l'échantillon recuit à plus haute température. Ces échantillons ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle.

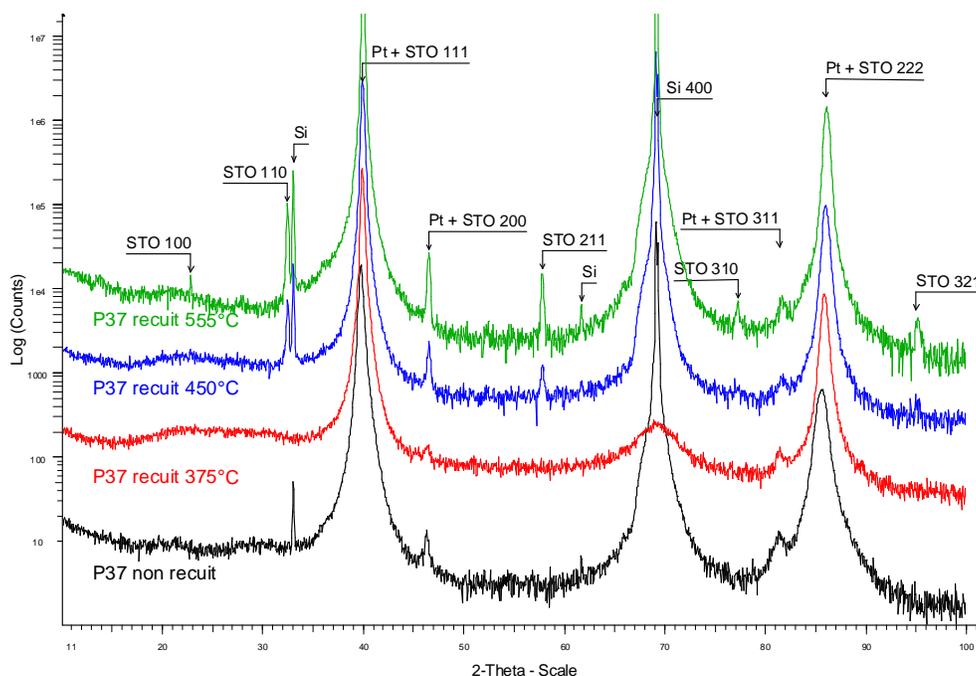


Figure 4-3 : Spectres de diffraction des échantillons de STO déposés à 150°C (dépôt n°2) pour différentes températures de recuit.

En ce qui concerne le dépôt n°2 réalisé à 150°C, les échantillons avant transition (non recuit et recuit à 375°C) sont amorphes alors que les échantillons recuits à plus haute température, après la transition, sont cristallisés dans la phase pérovskite.

Lorsque l'on compare les échantillons cristallisés, il ne semble pas y avoir de différence de structure : le STO est, pour tous ces échantillons, dans la phase pérovskite, seule l'intensité des pics augmente pour les températures de recuit les plus élevées démontrant une meilleure cristallinité des couches.

1.2. Spectrométrie EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) : "Structure Fine d'Absorption X après seuil"

Cette technique d'analyse structurale, complémentaire de la diffraction X, s'est avérée indispensable car elle permet de sonder la structure locale à courte distance dans tous les matériaux : amorphes comme cristallins ou même liquides. Elle renseigne sur l'environnement proche de l'élément sondé (nature chimique, nombre et distance des premiers voisins).

1.2.1. Principe de la spectrométrie EXAFS

L'effet EXAFS permet la réalisation d'une véritable sonde pour tester la structure locale, entre 5 et 6 Å, autour de l'atome choisi comme référence. Nous donnons dans ce qui suit une présentation très simplifiée du principe de base à l'origine de cette technique : un photoélectron est éjecté de l'atome sonde par le photon X. Ce photoélectron se propage alors dans le composé sous la forme d'une onde sortante (sphérique de vecteur d'onde k croissant lorsque l'énergie des photons X augmente) qui est rétrodiffusée par les atomes voisins. L'onde sortante et l'onde rétrodiffusée provoquent au site de l'atome sonde des interférences constructives ou destructives selon la distance R qui sépare les deux atomes. L'état final produit par l'interférence de ces deux ondes génère des modulations dans le spectre d'absorption qui après normalisation donne le signal EXAFS (Figure 4-4).

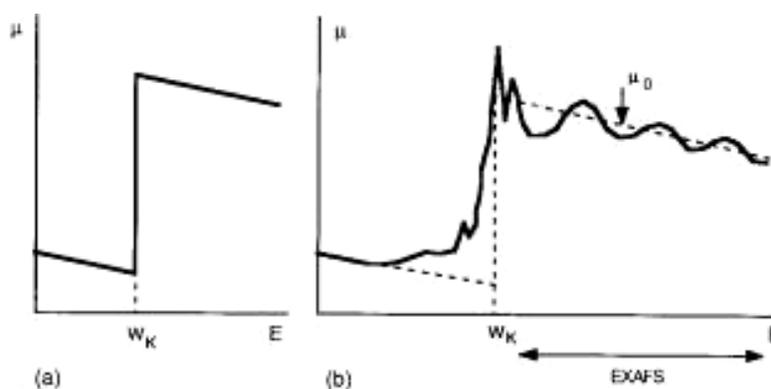


Figure 4-4 : Aspect du spectre d'absorption d'un élément au voisinage d'une arête K, en fonction de l'énergie des photons X incidents. (a) forme théorique correspondant uniquement à l'excitation du niveau K, en l'absence d'effet de voisinage. (b) forme observée avec structure fine autour et après l'arête. [1]

En fait, l'onde est partiellement réfléchiée par les atomes voisins après un "temps de séjour dans le potentiel traversé" avant de revenir sur l'émetteur (atome sonde).

Le retard de phase fournit une signature chimique du réflecteur. A cela s'ajoute la phase due au trajet optique séparant l'onde réfléchiée de l'onde sortant de l'atome sonde.

Dans l'expression du coefficient d'absorption normalisé $\chi(k)$, la fréquence des oscillations donne la longueur des distances interatomiques tandis que la nature et le nombre des atomes proches voisins de l'atome sonde sont à l'origine de la phase et de l'amplitude du signal EXAFS.

Dans le domaine de la diffusion simple (trajets simples de l'onde rétrodiffusée atome-sonde \leftrightarrow voisin) l'expression de $\chi(k)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\chi(k) \propto \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{R_j^2} \sin(2kR_j + \Phi_j) \quad \text{Équation 4-1}$$

Où N_j est le nombre d'atomes j à la distance R_j , $f_j(k)$ l'amplitude de rétrodiffusion par un atome j et Φ_j le déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome j .

L'équation 4-1 est en fait une représentation simplifiée ; elle ne tient pas compte de certains effets supplémentaires comme :

- l'agitation thermique (facteur de Debye-Waller) qui produit un amortissement des oscillations,
- la perte de cohérence par diffusion inélastique et par limitation de la durée de vie de l'état excité.

$\chi(k)$ est donc le résultat de la superposition d'un certain nombre d'oscillations sinusoïdales en k , de période d'autant plus petite que R_j est grand. Il est ainsi possible d'en déduire les paramètres structuraux (N_j , R_j) à partir des paramètres atomiques Φ_j et f_j .

1.2.2. Conditions de mesure

La meilleure source actuelle pour la mise en œuvre d'une étude EXAFS est le rayonnement synchrotron. Son intensité permet d'assurer une bonne statistique de comptage, nécessaire pour une bonne définition de la fonction d'interférence χ . Les matériaux ont été caractérisés sur la ligne FAME (BM30B) de l'ESRF [2]. Cette ligne délivre un rayonnement X

monochromatique, intense, sur une large gamme d'énergie. Nous avons étudié nos échantillons au seuil K du Sr (16105 eV) et sous incidence faible ($\sim 1^\circ$).

Il existe différentes méthodes d'acquisition du coefficient d'absorption. Pour ce qui nous concerne et en raison de la présence du substrat de Si de 0,5 mm d'épaisseur, nous n'avons pas pu utiliser le faisceau transmis qui conduit à une mesure directe de ce coefficient. Nous avons donc dû réaliser des spectres par mesures indirectes en tirant partie de la modulation de l'intensité du signal de fluorescence X. La détection des intensités incidente et fluorescée se fait par l'intermédiaire de chambres d'ionisation dont le rendement est optimisé (gaz et pression) pour la gamme d'énergie utilisée.

1.2.3. Procédure d'analyse des spectres

Avant d'analyser la fonction d'interférence $\chi(k)$, le signal mesuré doit subir un certain nombre de corrections. Le fond du spectre d'absorption est soustrait par ajustement linéaire de la courbe avant le seuil et ajustement par une fonction polynomiale après seuil. Nous utilisons pour ce traitement préliminaire le logiciel "ATHENA" [3]. Connaissant $\chi(k)$, on sélectionne le domaine d'analyse le plus étendu et le plus fiable, puis on calcule sa transformée de Fourier. Le tracé du module de cette transformée de Fourier (équation 4-2), qui n'est autre que la fonction de répartition radiale des atomes voisins, permet de vérifier l'absence de fréquences dont l'origine n'est pas physique.

$$|F(r)| = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) \exp(-2ikr) g(k) dk \quad \text{Équation 4-2}$$

où $g(k)$ est une fenêtre d'apodisation.

Ces corrections réalisées, nous sommes en mesure de rechercher le meilleur accord entre le spectre expérimental et celui calculé par la formule générale afin d'avoir accès aux paramètres N_j et R_j . Dans le cas d'une structure cristalline, on optimise la coïncidence entre la courbe expérimentale et celle simulée sur la base de modèles de structure, en ajustant les distances des voisins. Notons que pour des structures complexes comportant des voisins de natures différentes, le nombre de paramètres ajustables est élevé et de ce fait la fiabilité du résultat s'avère évidemment moins bonne.

Dans le cas de notre étude, les nombres de coordination sont donnés avec une précision de $\pm 20\%$ et les distances avec une précision de quelques %.

Le logiciel FEFFIT que nous utilisons pour les ajustements utilise les déphasages et les amplitudes de rétrodiffusion théoriques calculées par le logiciel FEFF [4].

1.2.4. Analyse des échantillons amorphes

Nous avons étudié les échantillons présentant une faible constante diélectrique pour voir s'il existe une différence de structure du STO selon sa température de dépôt et/ou une évolution de la structure selon la température de recuit qui pourrait expliquer le décalage de la transition vers les températures plus élevées lorsque la température de dépôt augmente.

Cette analyse indique qu'ils sont tous amorphes et ce, même juste avant la transition de la constante diélectrique. Cela confirme ainsi les résultats obtenus en diffraction X.

La Figure 4-5 montre que les spectres d'absorption du Sr des deux échantillons élaborés à des températures différentes et non recuits sont très semblables : l'environnement du Sr dans les deux dépôts (nature chimique et distance des premiers voisins) est sensiblement le même et sera détaillé dans ce qui suit.

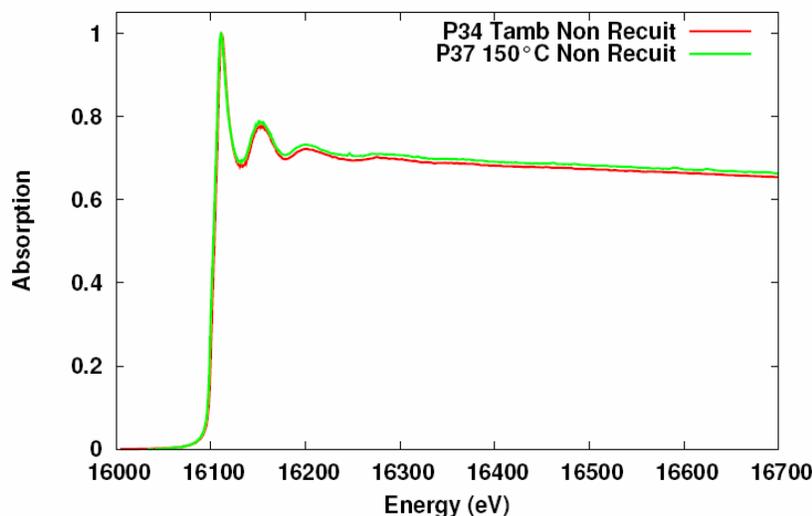


Figure 4-5 : Spectres d'absorption du Sr en fonction de l'énergie des photons X incidents pour les échantillons non recuits

Toutefois il existe des différences entre les échantillons. La Figure 4-6 montre le spectre EXAFS normalisé « brut » représentant la fonction d'interférence des quatre échantillons de STO présentant une constante diélectrique peu élevée, au seuil du Sr et la Figure 4-7 représente la fonction de répartition radiale extraite de ce signal. Le pic situé aux alentours de 2 Å est la signature des atomes premiers voisins du Sr.

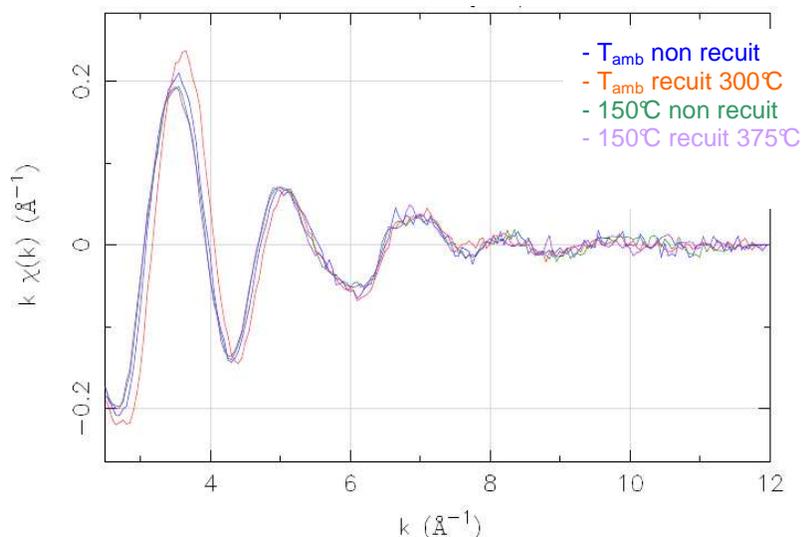


Figure 4-6 : Spectres EXAFS normalisés « brut » au seuil K du Sr pour les quatre échantillons de STO présentant une constante diélectrique faible.

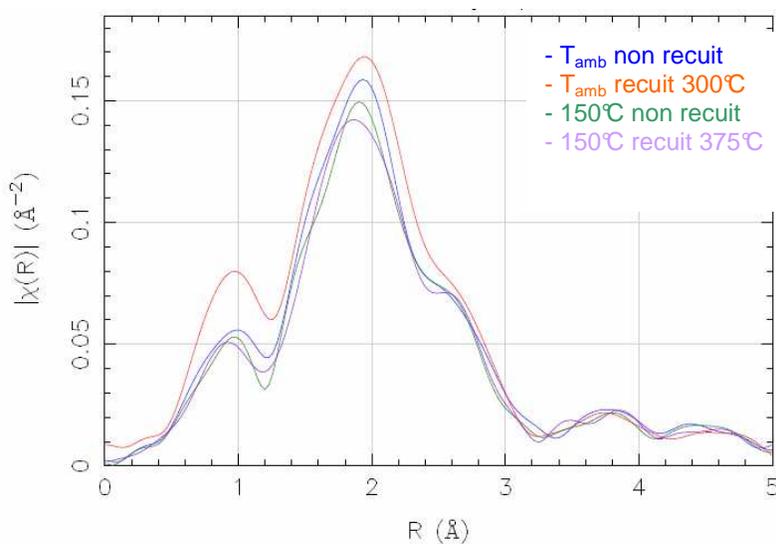


Figure 4-7 : Transformée de Fourier des spectres EXAFS des quatre échantillons de STO présentant une constante diélectrique faible.

Il est alors possible d'analyser uniquement cette contribution en procédant à un filtrage (de la façon décrite au §1.2.3). Le spectre filtré peut être comparé à celui calculé à partir de modèles. Un exemple de cette analyse est présenté en Figure 4-8 où la courbe expérimentale du dépôt à température ambiante non recuit est simulée entre 1,2 et 3,2 Å.

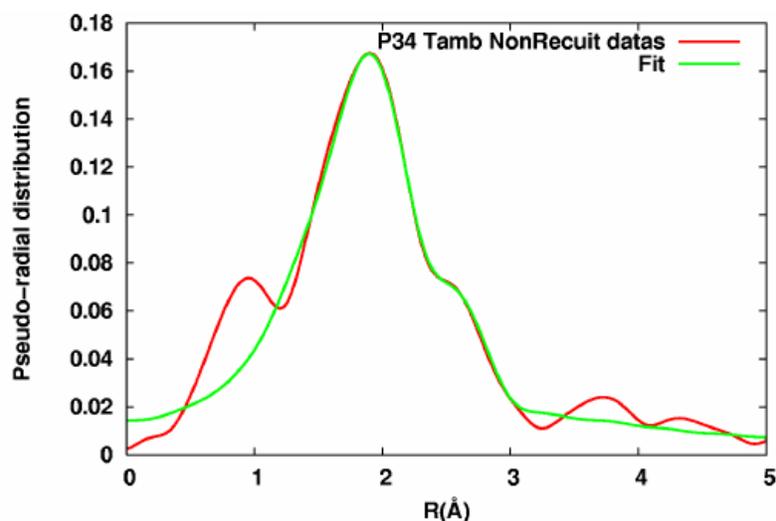


Figure 4-8 : Simulation de la transformée de Fourier du spectre de l'échantillon déposé à température ambiante non recuit entre 1,2 et 3,2 Å

Cet ajustement permet de définir la nature des proches voisins du Sr ainsi que leur distance au Sr. Les premiers voisins du Sr sont des atomes d'O et les seconds voisins, des atomes de Ti. Le Tableau 4-2 présente les résultats d'analyse des quatre échantillons amorphes en reprenant le nombre d'O et de Ti entourant le Sr, la longueur des liaisons Sr-Ti et Sr-O ainsi que les données théoriques concernant le STO cristallin pour comparaison.

Tableau 4-2 : Résultats des analyses EXAFS sur les échantillons amorphes (les données concernant les STO cristallin sont données pour comparaison).

Echantillon	Nombre d'O	Distance Sr-O (Å)	Nombre de Ti	Distance Sr-Ti (Å)
T _{amb} non recuit	5,41	2,5093	2,32	3,3343
T _{amb} recuit 300°C	7,41	2,5209	1,69	3,3893
150°C non recuit	4,90	2,5023	2,79	3,2868
150°C recuit 375°C	5,36	2,5099	2,40	3,3253
STO cristallin (théorie)	12	2,7613	8	3,3819

On observe dans un premier temps que le nombre de proches voisins dans les échantillons amorphes est bien plus faible que dans le STO cristallin.

Les deux amorphes semblent avoir des structures très proches. Le STO déposé à température ambiante non recuit semble légèrement plus proche du STO cristallin que le STO déposé à 150°C mais sa structure reste toutefois très éloignée de la structure cristalline pérovskite.

Les échantillons évoluent de la même façon lorsqu'ils sont recuits. Dans les deux cas, lorsque l'on recuit le STO on a tendance à se rapprocher de l'environnement du Sr dans le cristal :

- Le nombre d'O ainsi que la distance Sr-O augmentent,
- La distance Sr-Ti augmente,
- Par contre le nombre de Ti diminue.

L'échantillon déposé à température ambiante et recuit à 300°C (juste avant la transition faible/forte constante diélectrique) semble le plus proche du STO cristallin au niveau de la structure. Les distances Sr-Ti sont même très proches (la différence se trouve dans l'incertitude de mesure).

1.2.5. *Analyse des échantillons cristallisés*

En ce qui concerne les échantillons cristallisés on n'observe pas de différence selon la température de dépôt (Figure 4-9). Les spectres d'absorption sont également très proches de celui d'un échantillon de poudre de SrTiO₃ provenant de la cible. Les oscillations du spectre de la poudre sont juste un peu plus fines, ce qui signifie que le STO est mieux cristallisé dans ce cas.

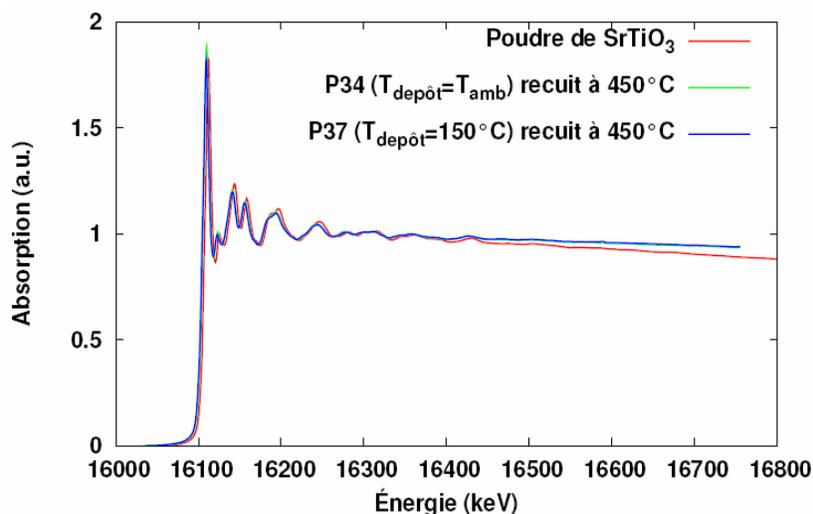


Figure 4-9 : Spectres d'absorption du Sr en fonction de l'énergie des photons X incidents pour les échantillons recuits ainsi que l'échantillon de poudre provenant de la cible.

Les premiers voisins du Sr sont douze atomes d'O situés à une distance de 2,7613 Å et ses seconds voisins sont huit atomes de Ti situés à une distance de 3,3819 Å. Ces valeurs correspondent aux données théoriques du STO cristallisé (cf Tableau 4-2).

1.2.6. *Etude de la transition*

Nous avons également comparé aux échantillons déposés à température ambiante, amorphe et cristallisé, un échantillon se trouvant dans la transition afin de comprendre comment évoluait la structure du STO.

La Figure 4-10 présente les spectres EXAFS normalisés « brut » de trois échantillons de STO déposés à température ambiante : l'un recuit à 300°C présentant une constante diélectrique faible (STO amorphe), l'un recuit à 321°C présentant une constante diélectrique élevée (STO cristallisé) et le dernier recuit à 312°C présentant une constante diélectrique intermédiaire.

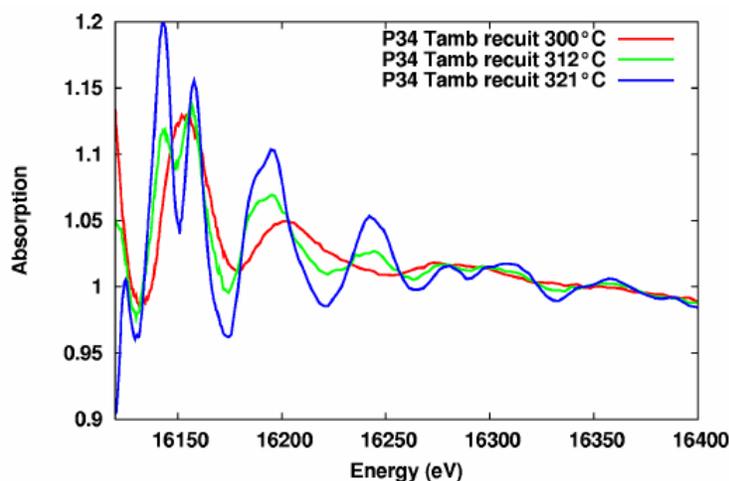


Figure 4-10 : Spectres EXAFS normalisé « brut » d'échantillons de STO déposés à température ambiante juste avant (recuit 300°C), pendant (recuit 312°C) et juste après la transition (recuit 321°C).

La transition entre une valeur de constante diélectrique faible et une valeur élevée se traduit par le passage du STO amorphe au STO cristallisé. On observe sur la Figure 4-10 qu'en tout point de croisement entre le spectre du STO amorphe et le spectre du STO cristallin passe le spectre intermédiaire. Ainsi le spectre intermédiaire est une combinaison linéaire des spectres amorphe et cristallin. La transition faible/forte constante diélectrique s'explique donc par l'apparition d'une phase cristalline en plus de la phase amorphe, phase dont l'importance relative croît avec la température de recuit. Il n'y a pas d'apparition d'une phase intermédiaire

spécifique différente de l'amorphe et du cristallin (phase pérovskite). L'échantillon considéré se compose de (60 ± 10) % d'amorphe et de (40 ± 10) % de cristal.

A l'aide des données sur la constante diélectrique de nos échantillons et sur les fractions volumiques de STO amorphe et cristallin dans l'échantillon se trouvant dans la transition faible/forte constante diélectrique, nous nous sommes intéressés au mécanisme de cristallisation du STO en utilisant différents modèles de capacité : série, parallèle ou mélange.

Le modèle série correspondrait à une cristallisation par front depuis les électrodes. On peut représenter ce mécanisme par le schéma suivant (Figure 4-11) :

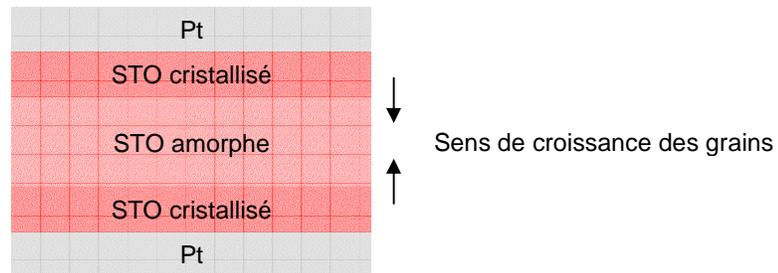


Figure 4-11 : Cristallisation du STO par front depuis les électrodes

Dans ce cas on peut relier les constantes diélectriques de l'ensemble, ϵ_T , du STO amorphe, ϵ_A et du STO cristallisé, ϵ_C de la manière suivante :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_C} \quad \text{Équation 4-3}$$

Où C_T est la capacité de l'ensemble, C_A la capacité du STO amorphe et C_C celle du STO cristallisé (on regroupe dans C_C la capacité des deux couches de STO cristallisé).

On a alors, d'après la formule de la capacité (cf chapitre 1), les surfaces considérées étant égales :

$$\frac{e_T}{\epsilon_T} = \frac{e_A}{\epsilon_A} + \frac{e_C}{\epsilon_C} \quad \text{Équation 4-4}$$

Où e_i et ϵ_i sont respectivement l'épaisseur et la constante diélectrique de la couche i .

Les épaisseurs des couches peuvent également être reliées connaissant les quantités d'amorphe et de cristallin :

$$e_A = f_A \cdot e_T \quad \text{Équation 4-5}$$

$$e_C = f_C \cdot e_T \quad \text{Équation 4-6}$$

Où f_A et f_C sont les fractions respectives du STO amorphe et du STO cristallin, données par l'analyse EXAFS.

En remplaçant les épaisseurs par les expressions ci-dessus dans l'équation 4-4 on obtient alors la constante diélectrique de l'échantillon en cours de transition en fonction de la constante diélectrique et de la fraction volumique de l'amorphe et du cristallin :

$$\frac{1}{\epsilon_T} = \frac{f_A}{\epsilon_A} + \frac{f_C}{\epsilon_C} \quad \text{Équation 4-7}$$

On peut également écrire cette relation en supprimant la fraction volumique de STO cristallisé sachant que $f_A + f_C = 1$. On obtient alors la relation suivante qui donne la constante diélectrique ϵ_T en fonction de la fraction volumique d'amorphe et qui nous permettra de comparer les trois modèles présentés :

$$\epsilon_T = \frac{\epsilon_A \epsilon_C}{f_A (\epsilon_C - \epsilon_A) + \epsilon_A} \quad \text{Équation 4-8}$$

Le modèle parallèle correspondrait à la formation de grains colonnaires qui s'élargissent ensuite (Figure 4-12) :

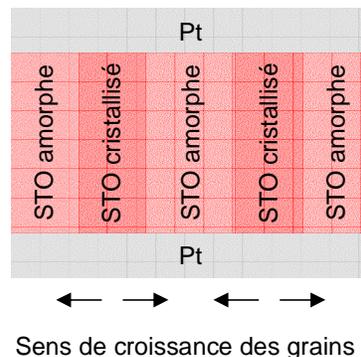


Figure 4-12 : Croissance de grains colonnaires

La capacité de l'ensemble, du STO amorphe et du STO cristallin vérifie la relation :

$$C_T = C_A + C_C \quad \text{Équation 4-9}$$

Dans ce cas ce ne sont plus les surfaces considérées qui sont identiques mais les épaisseurs, on a alors :

$$\epsilon_T \cdot S_T = \epsilon_A \cdot S_A + \epsilon_C \cdot S_C \quad \text{Équation 4-10}$$

Connaissant les fractions volumiques d'amorphe et de cristallin on peut relier les surfaces S_T , S_A et S_C :

$$S_A = f_A \cdot S_T \quad \text{Équation 4-11}$$

$$S_C = f_C \cdot S_T \quad \text{Équation 4-12}$$

En remplaçant les surfaces par les expressions ci-dessus dans l'équation 4-10 on obtient alors la constante diélectrique de l'échantillon en cours de transition en fonction de la constante diélectrique et de la fraction volumique de l'amorphe et du cristallin :

$$\epsilon_T = f_A \cdot \epsilon_A + f_C \cdot \epsilon_C \quad \text{Équation 4-13}$$

Comme pour le modèle série on peut écrire cette relation en supprimant f_C :

$$\boxed{\epsilon_T = f_A (\epsilon_A - \epsilon_C) + \epsilon_C} \quad \text{Équation 4-14}$$

Un modèle de mélange correspondrait à la croissance de germes de forme sphérique répartis dans une matrice de STO amorphe (Figure 4-13) :

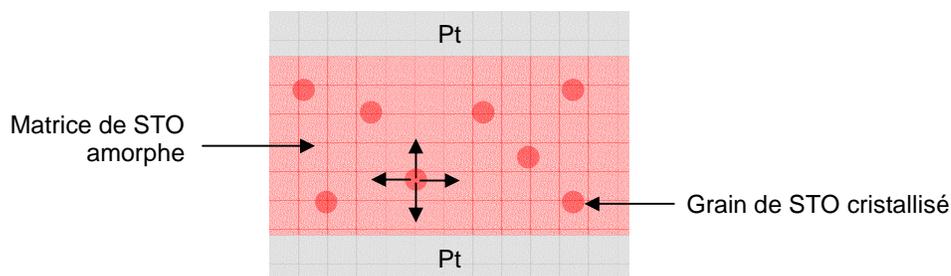


Figure 4-13 : Croissance de germes de STO

De nombreuses relations ont été proposées pour exprimer la constante diélectrique moyenne d'un mélange homogène de deux constituants solides de constantes diélectriques différentes [5-7]. Ces formules peuvent, entre autre, permettre de décrire la formation d'une phase polycristalline dans un amorphe. Nous avons utilisé ici le modèle de Bruggeman [7], modèle de mélange pour lequel aucun constituant n'est privilégié :

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_T}{\epsilon_A + 2\epsilon_T} + f_C \frac{\epsilon_C - \epsilon_T}{\epsilon_C + 2\epsilon_T} = 0 \quad \text{Équation 4-15}$$

Après développement, cette équation peut s'écrire sous la forme d'un polynôme du second degré de la manière suivante (là encore en remplaçant f_C par $1-f_A$) :

$$-2\epsilon_T^2 + [3f_A(\epsilon_A - \epsilon_C) + 2\epsilon_C - \epsilon_A]\epsilon_T + \epsilon_A\epsilon_C = 0 \quad \text{Équation 4-16}$$

La Figure 4-14 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fraction volumique de STO amorphe dans la couche suivant les trois modèles présentés ci-dessus. Elle permet de les comparer à la mesure (en pointillés) de la constante diélectrique effectuée sur l'échantillon recuit à 312°C, en cours de transition faible/forte constante diélectrique, sachant que la fraction volumique est donnée par l'EXAFS avec une précision de $\pm 10\%$ ($0,5 \leq f_a \leq 0,7$).

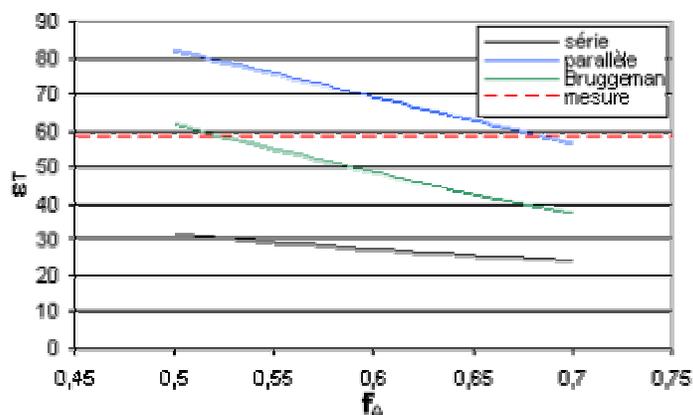


Figure 4-14 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fraction volumique de STO amorphe selon le modèle de cristallisation.

On observe que la courbe du modèle série ne dépasse pas une valeur de constante diélectrique de 32. Il semble donc que ce modèle de cristallisation ne soit pas applicable à notre matériau. Le STO ne cristallise pas par front en partant des électrodes.

Les courbes du modèle parallèle et du modèle de mélange (Bruggeman) interceptent quant à elles la valeur de la constante diélectrique mesurée sur l'échantillon en cours de transition ($\epsilon_T = 58,2$) sur l'intervalle de fraction volumique d'amorphe considéré $[0,5;0,7]$:

- Modèle parallèle : $\epsilon_T = 58,2$ pour $f_A \approx 0,68$
- Modèle de Bruggeman : $\epsilon_T = 58,2$ pour $f_A \approx 0,53$

Il semble donc difficile de conclure sur le mécanisme de cristallisation du STO. Toutefois une étude a montré que la présence de l'électrode supérieure lors du recuit de cristallisation aidait à la cristallisation en diminuant la température nécessaire à l'obtention de la phase pérovskite, on peut donc penser que la croissance est colonnaire, les électrodes fournissant un ancrage pour les grains.

Des analyses de microscopie électronique en transmission (MET) réalisées sur des échantillons cristallisés confirment cette hypothèse. On observe en effet sur la Figure 4-15 présentant une observation MET de l'échantillon déposé à température ambiante et cristallisé, que les joints de grains traversent toute la couche de STO. La croissance des grains semble donc être colonnaire.

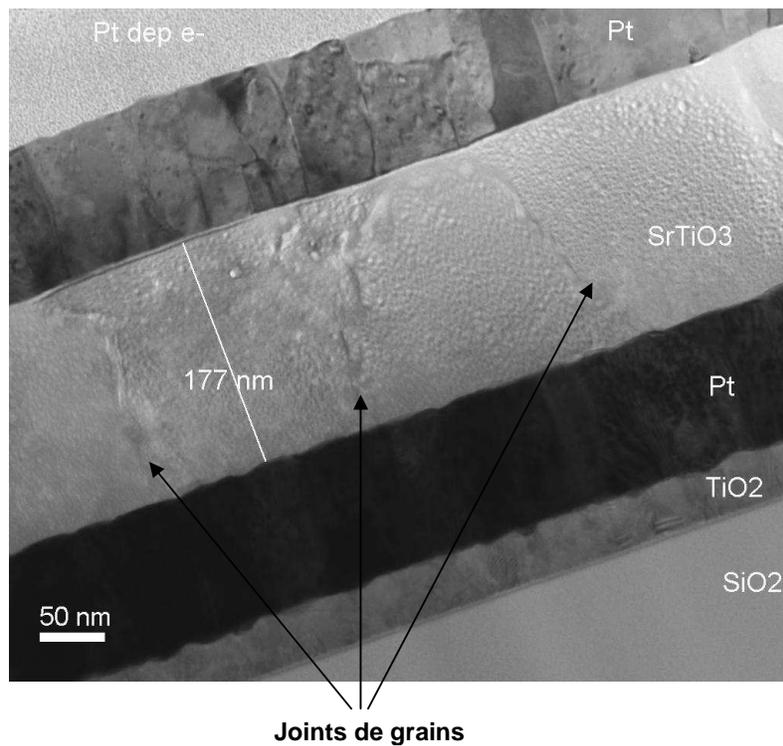


Figure 4-15 : Observation MET de l'échantillon déposé à température ambiante cristallisé.

1.3. Réflectométrie de rayons X

1.3.1. Présentation et intérêt de la technique

La réflectométrie des rayons X permet de déterminer le profil de densité électronique d'une couche mince perpendiculairement à sa surface.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon à analyser en faisant varier son angle d'incidence. On mesure alors l'intensité réfléchie par la surface de l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence. La réflexion est totale tant que l'angle reste inférieur à un angle critique θ_c , caractéristique de la surface. Lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, seule une partie du faisceau est réfléchie. La courbe de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence nous renseigne sans ambiguïté sur les compositions, les épaisseurs, les densités et les rugosités (ou distances d'interdiffusion entre couches) des différentes couches.

La Figure 4-16 présente l'allure générale d'un spectre de réflectivité ainsi que les informations que l'on peut en extraire.

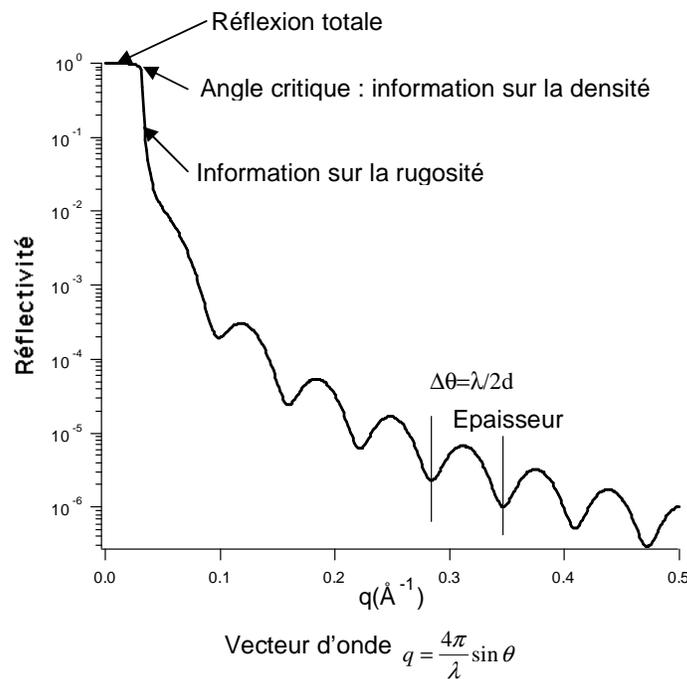


Figure 4-16 : Allure d'un spectre de réflectivité.

L'angle critique θ_c est l'angle en dessous duquel le faisceau incident est entièrement réfléchi par la surface de l'échantillon (réflexion totale) et au-delà duquel le faisceau rentre dans le matériau. La connaissance de cet angle permet de mesurer de façon directe la densité à la surface d'un matériau (concernant typiquement les 10 premiers nanomètres sous la surface), de façon non destructive. En effet, une formulation approchée de cet angle est donnée par [8] :

$$\theta_c = 1,6 \cdot 10^{-4} \sqrt{\rho \lambda^2} \quad \text{Équation 4-17}$$

Où ρ est la densité du matériau et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Ainsi plus cet angle est élevé, plus la couche est dense.

Les oscillations observées sur la courbe sont le fruit des interférences provoquées par les multiples réflexions sur les deux surfaces : on obtient des franges dites de Kiessig (physicien allemand, leur « inventeur » en 1930) qui permettent de déterminer très précisément l'épaisseur des films en étudiant la fréquence des oscillations d'après la relation :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad \text{Équation 4-18}$$

Où $\Delta\theta$ est la différence angulaire entre deux franges, λ est la longueur d'onde du faisceau incident et d l'épaisseur de la couche.

Le STO étant moins dense que le Pt, l'angle critique du STO est plus faible que celui du Pt. Ainsi si on se situe angulairement entre ces deux angles critiques, le faisceau traversera le STO mais pas le Pt et on pourra en déduire l'épaisseur de la couche de STO.

La pente de la chute au niveau de l'angle critique renseigne sur la rugosité. Dans le cas idéal supposant l'existence de surfaces parfaitement planes séparant deux milieux parfaitement homogènes, la réflectivité serait représentée par une fonction créneau. Dans l'analyse des spectres on peut rendre compte de la rugosité observée en utilisant un modèle dit de la « couche de passage ». La réflectivité d'une interface rugueuse est égale à celle d'une interface lisse multipliée par un facteur d'atténuation.

La réflectométrie est, par rapport aux autres techniques de diffraction X, une technique assez récente (15 ans typiquement). La mise en oeuvre expérimentale des mesures de réflectivité demande plus particulièrement:

- Une faible divergence du faisceau dans la direction de la mesure (typiquement $1/100^\circ$),
- Une bonne résolution des mouvements angulaires ($<1/1000^\circ$ typiquement),
- Une bonne collimation du faisceau (les angles étant petits et l'échantillon n'étant pas nécessairement très long) ($10\text{-}100\ \mu\text{m}$ typiquement),
- Une bonne précision de positionnement et centrage des échantillons (de l'ordre du μm typiquement).

La collimation et la faible divergence angulaire se font généralement au détriment du flux, c'est pourquoi il est important d'avoir des sources intenses de rayons X. Sur une source de laboratoire (tube scellé ou anode tournante) on peut atteindre typiquement des réflectivités de 10^{-7} . Sur une source synchrotron qui est naturellement moins divergente, on peut gagner plusieurs ordres de grandeurs et atteindre des réflectivités de 10^{-10} . La Figure 4-17 représente le dispositif expérimental utilisé se trouvant à l'ESRF.



Figure 4-17 : Goniomètre de la ligne BM32 à l'ESRF pouvant être utilisé comme réflectomètre

1.3.2. Analyse des échantillons amorphes

La Figure 4-18 montre les spectres de réflectivité réalisés sur des empilements STO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si pour lesquels seule la température de dépôt du STO varie (température ambiante ou 150°C). Le STO est amorphe, les échantillons n'ont pas subi de recuit de cristallisation.

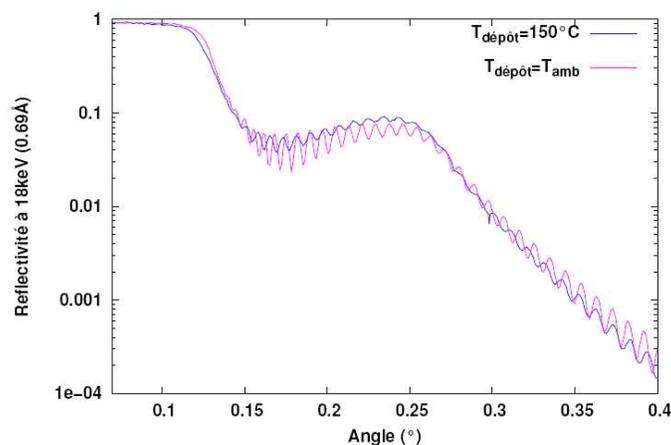


Figure 4-18 : Spectres de réflectivité d'empilements STO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si pour les deux températures de dépôt du STO.

La partie des spectres qui nous intéresse est celle qui se situe en dessous de 0,3°. En effet, en dessous de cet angle le faisceau n'entre pas dans le Pt sous-jacent et on ne voit que ce qui concerne le STO et l'interface STO/Pt (rugosité).

La perte de signal aux alentours de 0,12° est due à l'absorption quand le faisceau commence à entrer dans le matériau. En dessous de cet angle θ_c , on se trouve en réflexion totale.

La densité des couches de STO est calculée pour une valeur de réflectivité de 0,5. La densité augmente lorsque les courbes se décalent vers les grands angles. C'est ce qu'on observe lorsque l'on passe de la courbe du dépôt à 150°C à celle du dépôt à température ambiante. On obtient pour le dépôt réalisé à température ambiante une densité de 4,24 g/cm³. La densité du dépôt réalisé à 150°C est plus faible de 3,5% et est égale à 4,09 g/cm³.

La diminution de densité peut avoir plusieurs origines :

- L'augmentation de la porosité dans le matériau,
- L'augmentation des distances inter-atomiques.

D'après les analyses EXAFS réalisées sur les échantillons amorphes (Tableau 4-2), les distances inter-atomiques sont plus petites dans le STO déposé à 150°C que dans le STO déposé à température ambiante, la diminution de densité doit donc plutôt être due à la présence de porosités en plus grand nombre dans le STO déposé à 150°C non recuit.

La fréquence des oscillations renseigne sur l'épaisseur des couches. Dans notre cas, le dépôt à température ambiante est plus épais que le dépôt à 150°C (196 nm vs 175 nm). Ceci peut être dû à une légère réévaporation lors du dépôt en température, le substrat étant plus chaud que l'enceinte.

Les rugosités d'interfaces sont les mêmes pour les deux échantillons (Tableau 4-3). Le décalage de la transition faible/forte constante diélectrique ne peut donc pas être attribué à des différences de rugosité d'interface dans les amorphes.

Tableau 4-3 : Valeurs de rugosité aux différentes interfaces de l'empilement.

Interfaces	T _{amb}	150°C
Air/STO	11 Å	11 Å
STO/Pt	18 Å	18 Å

1.3.3. Analyse des échantillons cristallisés

La Figure 4-19 montre les spectres de réflectivité réalisés sur les empilements étudiés précédemment mais après recuit de cristallisation (le STO est alors cristallisé dans la phase pérovskite).

Les valeurs de densité extraites des courbes sont de l'ordre de 4,7 g/cm³ pour les deux échantillons. Les échantillons cristallisés sont plus denses que les échantillons amorphes. Le recuit permet donc probablement un comblement des porosités. Ceci est confirmé par les valeurs d'épaisseur obtenues par réflectométrie : après recuit l'épaisseur des couches diminue (Tableau 4-4).

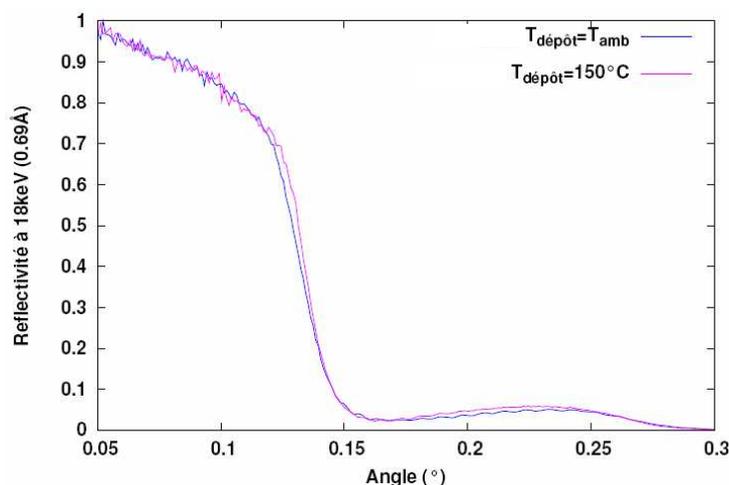


Figure 4-19 : Spectres de réflectivité d'empilements STO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si pour les deux températures de dépôt du STO après recuit de cristallisation.

Tableau 4-4 : Valeurs d'épaisseur extraites des analyses de réflectométrie avant et après recuit de cristallisation.

	Amorphe	Cristallin
T _{dépôt} = 25°C	196 nm	173 nm
T _{dépôt} = 150°C	175 nm	165 nm

Cette valeur de densité reste néanmoins inférieure à la densité du STO massif (5,18 g/cm³) ce qui pourrait expliquer le fait que la constante diélectrique de nos échantillons soit plus faible que celle du massif. En effet la présence de pores remplis d'air présentant une constante diélectrique plus faible que celle du STO diminuerait la constante diélectrique de la couche. Toutefois, la densité des échantillons cristallisés étant la même quelle que soit la température de dépôt, la différence de constante diélectrique selon la température de dépôt ne peut être expliquée par une différence de densité.

En ce qui concerne la rugosité des interfaces, après recuit, les valeurs extraites des analyses de réflectométrie sont plus élevées qu'avant recuit. Dans le cas du dépôt à température ambiante la rugosité à l'interface STO/Pt passe de 18 Å avant recuit à 25 Å après recuit et celle de l'interface air/STO passe de 11 Å à 30 Å. Pour le dépôt réalisé à 150°C, on obtient une rugosité de 45 Å à l'interface STO/Pt ce qui est une valeur très élevée. Cela ne correspond plus vraiment à une simple rugosité mais plutôt à une couche qu'il faudrait modéliser.

On peut néanmoins dire que les interfaces sont plus rugueuses lorsque l'on augmente la température de dépôt. Le décalage de la température de transition est peut-être dû à la

formation de l'interface très rugueuse qui doit requérir plus d'énergie que la formation d'une interface plus lisse et consomme ainsi l'énergie dédiée à la cristallisation.

1.4.Discussion – Conclusion

Nous avons tenté d'expliquer les courbes de constante diélectrique en fonction de la température de recuit. Pour cela nous avons sondé la structure cristallographique et la microstructure du STO grâce à des analyses EXAFS et de réflectométrie X. Nous nous sommes intéressés en particulier à leur évolution selon la température de dépôt du STO.

En ce qui concerne les échantillons amorphes, les dépôts réalisés à température ambiante semblent plus proches de la structure cristalline que les dépôts réalisés à 150°C :

- Les analyses EXAFS ont montré que l'environnement du Sr dans l'amorphe déposé à température ambiante est légèrement plus proche du cristal que dans l'amorphe déposé à 150°C même si les amorphes restent éloignés de la structure pérovskite,
- La réflectométrie X a également montré que l'amorphe déposé à température ambiante est plus dense que l'amorphe déposé à 150°C.

Ces analyses semblent démontrer une plus grande porosité dans le STO amorphe déposé à 150°C. Sa cristallisation est peut-être inhibée par cette plus grande porosité, ce qui pourrait expliquer le décalage de la transition faible/forte constante diélectrique vers des températures plus élevées. Le comblement de la porosité demande peut-être plus d'énergie, comme le passage de l'environnement amorphe à la structure cristalline dans le cas du STO déposé à 150°C.

D'autant plus qu'après recuit de cristallisation, les échantillons sont très similaires. Ils présentent la même densité ainsi que le même environnement du Sr qui correspond aux données théoriques concernant la structure du STO cristallin.

On ne peut donc pas expliquer la différence de constante diélectrique selon la température de dépôt par des différences de densité ou de structure.

Par contre, la réflectométrie nous indique qu'avant cristallisation, tous les échantillons présentent les mêmes rugosités d'interfaces Pt/STO alors qu'après recuit, l'échantillon déposé à 150°C présente une rugosité bien plus élevée, comparable d'ailleurs, non pas à une simple

rugosité, mais plutôt à une couche différente à l'interface entre le STO et le Pt. La formation de cette « rugosité » nécessite peut-être, comme le comblement des pores, beaucoup d'énergie, ce qui pourrait également expliquer le décalage de la transition. La formation de l'interface pourrait « consommer » l'énergie normalement dédiée à la cristallisation.

L'analyse EXAFS d'un échantillon se trouvant en cours de transition nous a montré que celui-ci est composé d'amorphe et de STO cristallisé dans la phase pérovskite et pas d'une autre phase intermédiaire. Elle nous renseigne également sur le mécanisme de cristallisation. En effet, les données sur cet échantillon nous ont permis de modéliser la cristallisation : elle ne semble pas correspondre à une croissance du cristal par front depuis les électrodes (modèle des capacités en série) mais plutôt à une croissance colonnaire de grains (modèle des capacités parallèles) ou une croissance à partir de germes de cristal dans une matrice amorphe (modèle des mélanges).

2. Effet des contraintes dans le plan sur la constante diélectrique du BTO

Nous avons observé dans le chapitre précédent que les valeurs de constante diélectrique du BTO obtenues sont faibles par rapport aux résultats présentés dans la littérature.

2.1. Modèle de Pertsev

Comme l'ont observé Pertsev et al. [9], les contraintes ont une grande influence sur les couches minces de BTO déposées sur substrat épais. Afin d'utiliser une approche phénoménologique, des conditions aux limites particulières du film doivent être prises en compte. Dans le cas d'une couche mince sur un substrat épais, ce dernier impose des déformations dans le plan de la couche. De plus, la surface supérieure du film n'est soumise à aucune contrainte le long de la direction perpendiculaire à la surface. Dans ces conditions, l'énergie de Gibbs G détaillée par Devonshire ne peut être utilisée pour décrire le système [10].

Pertsev introduit un potentiel thermodynamique modifié G^* en utilisant la transformée de Legendre de G [11]. Ce nouveau potentiel G^* est choisi de manière à ce que son minimum soit atteint quand les conditions aux limites particulières, appelée conditions d'ancrage 2-D, présentées précédemment sont réalisées. G^* est donné par la formule suivante :

$$G^* = G + s_1 \cdot \sigma_1 + s_2 \cdot \sigma_2 + s_6 \cdot \sigma_6 \quad \text{Équation 4-19}$$

Où s est une déformation et σ une contrainte.

Nous utilisons la notation de la matrice de Voigt et le référentiel cartésien orthogonal avec l'axe x_3 perpendiculaire à la surface du film.

L'approche phénoménologique de Pertsev est développée pour une croissance épitaxiale du film sur le substrat. Nous avons tenté de montrer que le développement de Pertsev peut être utilisé pour décrire nos empilements.

L'hypothèse principale de Pertsev réside dans le fait que la déformation dans le plan du BTO, S_m , peut être décrite par l'équation qui suit :

$$S_m(T) = S_m(T_g) + (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_g) \quad \text{Équation 4-20}$$

Où T_g est la température de croissance, α_s et α_f sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film.

Le formalisme de Pertsev a été appliqué à notre système afin d'expliquer le comportement de la constante diélectrique du BTO en fonction de la température.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Les échantillons

Nous avons étudié deux empilements Pt/BTO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si pour lesquels l'électrode supérieure est réalisée par la technique du *lift-off*. Les conditions de dépôt du BTO sont celles du BTO optimisé lors du plan d'expériences. Deux épaisseurs de BTO ont été étudiées : 100 nm et 400 nm. Le BTO est cristallisé grâce à un recuit à 650°C sous air pendant 30 min.

2.2.2. Techniques de caractérisation physico-chimique

Des analyses de diffraction X en mode θ - 2θ ont été réalisées entre 10° et 100° avec une mesure tous les 0,05°. Chaque mesure dure 4 s (« mesure longue »). L'intérêt de l'équipement (anode tournante) utilisé pour ces analyses par rapport aux diffractomètres utilisés dans le chapitre précédent (§ 1.4.3) réside dans sa précision. Il comporte un capteur incrémental qui permet d'obtenir une précision mécanique réelle du dix millième de degré sur tout le cercle

goniométrique. L'équipement utilisé a un pouvoir de résolution de l'ordre de $0,02^\circ$ pour un angle θ de 30° pour des poudres bien cristallisées par exemple.

La mesure des coefficients de dilatation thermique est obtenue à partir de spectres de diffraction X locaux sur les pics de réflexion de Bragg du BTO (200) et du Si (400) hors plan. Ces mesures ont été effectuées dans un intervalle de température allant de 300 K à 700 K.

Les mesures de contraintes dans le plan du BTO sont obtenues grâce à des mesures de flèches à l'aide de la formule de Stoney présentée dans le chapitre précédent (§ 1.4.5).

2.2.3. Techniques de caractérisation électrique

Les valeurs de constante diélectrique sont déduites des valeurs de capacité mesurées à l'aide d'un impédancemètre (HP4184). Ces mesures ont été réalisées pour des températures situées entre 298 K et 473 K.

La mesure du caractère ferroélectrique du BTO a été réalisée grâce à un montage Tower-Sawyer. Le schéma électrique de ce circuit est décrit dans l'annexe 5.

2.3. Caractérisation cristallographique

2.3.1. Spectres de diffraction X

La Figure 4-20 montre les spectres de diffraction X en mode θ - 2θ pour les deux épaisseurs de BTO étudiées (100 nm et 400 nm) après recuit de cristallisation. Dans les deux cas, la couche de BTO est cristallisée dans la phase pérovskite.

L'échantillon de 400 nm d'épaisseur présente une orientation aléatoire du BTO : tous les pics représentatifs du BTO sont visibles dans le spectre et les hauteurs relatives des pics correspondent à celles obtenues dans le diagramme de poudre (annexe 3).

L'échantillon de 100 nm d'épaisseur présente une forte orientation (100). En effet, les intensités des pics (110), (210) et (211) sont très réduites comparées à l'intensité des pics dans la poudre et dans l'échantillon de 400 nm d'épaisseur.

Le Pt est, quant à lui, fortement orienté (111).

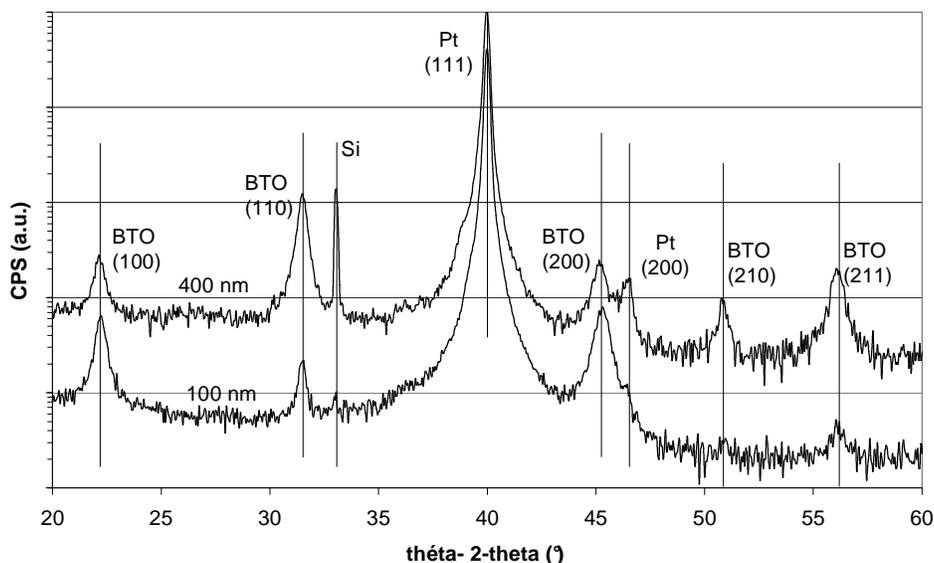


Figure 4-20 : Spectres de diffraction X en mode θ - 2θ pour les deux épaisseurs de BTO.

Pour expliquer cette orientation, on peut noter que le BTO (100) peut croître de manière quasi épitaxiale sur le Pt (111) comme on le voit sur la Figure 4-21. Dans cette figure, le premier plan du BTO (001) est dessiné sur le dernier plan du Pt (111). La position des atomes a été dessinée afin de pouvoir vérifier visuellement la relation d'épitaxie.

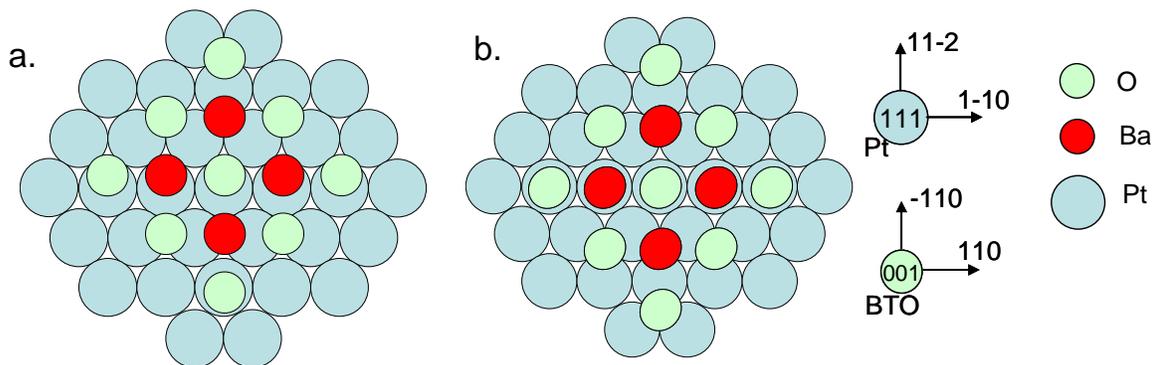


Figure 4-21 : Vue de dessus du premier plan de BTO (001) sur le dernier plan du Pt (111) –
 a : cas du BTO non contraint – b : cas du BTO contraint

Dans cette configuration, les relations d'épitaxie sont les suivantes :

- Pt $(1\bar{1}0)$ // BTO (110) avec une disparité de -2,1%,
- Pt $(11\bar{2})$ // BTO $(\bar{1}10)$ avec une disparité de 11,25%.

Notons que les coefficients de dilatation thermique du Pt et du BTO sont similaires : 9 ppm/K pour le Pt [12] et 9,6 ppm/K pour le BTO [13]. Ainsi, en première approximation, les paramètres de maille peuvent être comparés à température ambiante bien que la température de croissance soit de 650°C (température de cristallisation du BTO) car les dilatations du Pt et du BTO vont être proches lors du changement de température.

La Figure 4-21-a montre le BTO non contraint sur le Pt alors que la Figure 4-21-b montre le BTO contraint afin de correspondre à la maille du Pt. Cette dernière configuration implique une contrainte globale en tension dans le BTO. La différence de paramètres de maille est assez importante, ce qui explique probablement le fait que cette orientation diminue lorsque l'épaisseur augmente, jusqu'à devenir aléatoire.

De plus, dans le cas de l'épitaxie, l'orientation est très influencée par l'énergie de surface. Dans cette étude, comme l'ont montré Murali et al. [14], BaO devrait être l'espèce mise en jeu présentant l'énergie de surface la plus faible (0,65 N/m) comparée à celles du Pt (2,3 N/m) et du TiO₂ (2 N/m). Cela implique que la première couche au-dessus du Pt (111) est constituée de BaO comme supposé dans la Figure 4-21.

Ainsi, les considérations présentées ici concernant la relation d'épitaxie et les énergies de surface peuvent expliquer l'orientation (100) du BTO sur le Pt (111).

2.3.2. Analyse en température

Une analyse précise de la famille de pic (100) sur l'échantillon de 100 nm de BTO n'a pas montré de séparation du pic. Si on considère que ce film de BTO est quasi épitaxié comme discuté précédemment, il est donc mono-domaine. Il peut être intéressant de discuter l'orientation de ce domaine.

La Figure 4-22 montre l'évolution du paramètre de maille hors plan du BTO a_3 en fonction de la température d'analyse. Ce paramètre augmente avec la température quelle que soit la phase dans laquelle se trouve le BTO théoriquement. Néanmoins pour le BTO massif, dans la zone quadratique (T) entre 260K et 390K, l'axe c diminue avec la température et l'axe a augmente.

Ainsi si l'on suppose que la phase du BTO en couche mince est identique à celle du matériau massif à la même température, nous devrions conclure que l'axe hors plan est l'axe a et que l'axe c est dans le plan.

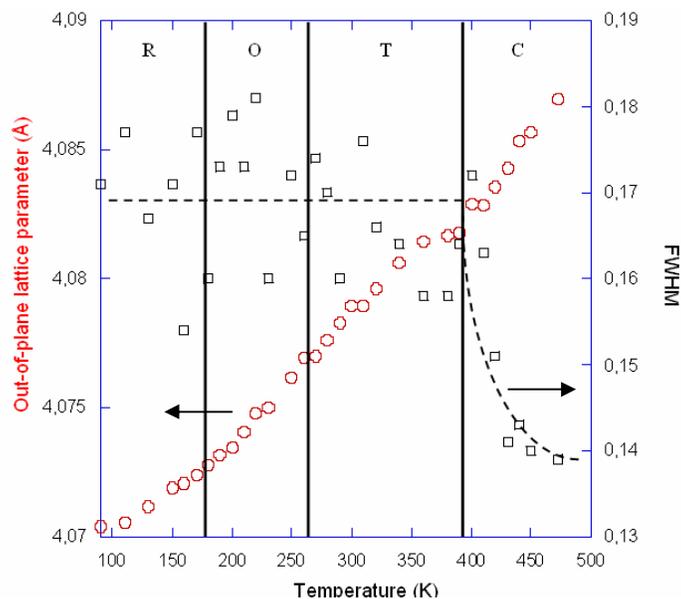


Figure 4-22 : Evolution du paramètre de maille hors plan du BTO et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (200) du BTO en fonction de la température.

En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*), le seul changement apparaît aux alentours de la transition cubique - quadratique. L'élargissement du pic ne correspond pas à une séparation du pic (200)_c de la phase cubique en deux pics (200)_t et (002)_t de la phase quadratique car on devrait observer d'autres changements de la largeur du pic aux différents points de transition. Cet élargissement peut, par contre, être expliqué par la modification de la mosaïcité de la structure au cours de la transition cubique – quadratique. Ce changement est également observé dans le cas d'un monocristal.

L'orientation du BTO selon l'axe a peut être confirmée par les mesures de contrainte. En effet, les contraintes dans le BTO sont principalement imposées par le substrat de Si qui crée une contrainte dans le plan dans le BTO. Le coefficient de dilatation thermique du Si (3,45 ppm/K [12]) étant plus faible que celui du BTO (9,6 ppm/K [16]) et la température de croissance du BTO cristallisé étant de 650°C, le BTO est en tension : une contrainte de

1,11 GPa a été calculée expérimentalement à partir de mesures de flèches. Ainsi, l'axe c du BTO est probablement dans le plan alors que son axe a est hors plan.

Cela signifie que la polarisation est dans le plan et que le BTO présente une phase appelée *aa* par Pertsev et al. [11] pour laquelle $P_1 = P_2$ et $P_3 = 0$. L'axe de polarisation suit la direction $\langle 110 \rangle$. Il est alors possible d'utiliser le formalisme de Pertsev pour expliquer le comportement de la constante diélectrique du BTO en fonction de la température.

2.3.3. Modélisation

L'idée est de développer l'énergie de Gibbs modifiée (équation 4-19) en utilisant les paramètres du BTO massif préalablement obtenus expérimentalement dans la littérature [15,16]. La donnée spécifique qui doit être introduite dans le modèle de l'énergie de Gibbs modifiée est la déformation dans le plan S_m en fonction de la température. Il existe au moins deux façons d'obtenir cette donnée.

La première consiste à utiliser l'équation 4-20 qui nécessite la connaissance des coefficients de dilatation thermique de Si et BTO. Le coefficient de dilatation thermique du Si monocristallin est bien connu [12] et peut aussi être extrait expérimentalement de l'évolution du paramètre de maille hors plan en fonction de la température obtenue pour le pic (004) du Si. Les deux résultats sont très similaires et donnent une valeur de $\alpha_s = 3,45$ ppm/K. Il n'est pas possible de mesurer le coefficient de dilatation thermique du BTO à partir de nos expériences, le substrat de Si imposant sa déformation à la couche de BTO. Cette donnée est disponible dans la littérature pour le matériau massif : $\alpha_f = 9,6$ ppm/K [13].

Par contre il est difficile d'estimer le terme $S_m(T_g)$ de l'équation 4-20. Pertsev suppose que ce terme est nul. La différence de paramètres de maille entre le Pt et le BTO étant assez importante, des dislocations apparaissent à l'interface BTO/Pt, les contraintes sont alors relaxées et cela permet une croissance sans déformation quand l'épaisseur de BTO augmente. D'après ces remarques, nous obtenons à partir de l'équation 4-20 la formule suivante :

$$S_m = -6,15 \cdot 10^{-6} (T - 923) \quad \text{Équation 4-21}$$

Où T est exprimée en K.

Un autre moyen d'estimer la déformation S_m est d'utiliser l'évolution du paramètre de maille hors plan a_3 en fonction de la température (Figure 4-22). En effet, on peut déduire S_3 de ces mesures en prenant comme définition :

$$S_3(T) = \frac{a_3(T) - a_{3bulk}(T_{amb})}{a_{3bulk}(T_{amb})} \quad \text{Équation 4-22}$$

Où $a_{3bulk}(T_{amb})$ est le paramètre de maille hors plan du matériau massif à température ambiante.

S_3 peut être relié à S_m en utilisant la matrice de compliance du BTO. Pour simplifier le problème nous négligeons l'effet piézoélectrique et nous obtenons alors, avec $\sigma_3 = 0$:

$$S_m = \frac{s_{11}^E + s_{12}^E}{2s_{13}^E} S_3(T) \quad \text{Équation 4-23}$$

En utilisant la Figure 4-22 et les valeurs de compliance de [13], l'équation 4-23 donne numériquement :

$$S_m = -9,27 \cdot 10^{-6} T - 1,97 \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation 4-24}$$

Le coefficient en température obtenu (-9,27 ppm/K) donne un coefficient de dilatation thermique du BTO $\alpha_{BTO} = 12,72$ ppm/K en utilisant l'équation 4-20 et en supposant bien connu α_{Si} . Cette valeur est plus grande que celle du matériau massif (9,6 ppm/K). La précision de la constante de l'équation 4-24 est faible, S_3 faisant référence au paramètre de maille du massif a_{3bulk} . Cette constante peut être estimée avec plus de précision en mesurant la contrainte dans le plan du BTO σ_m à température ambiante. En effet, nous supposons une contrainte dans le plan isotrope, ainsi $\sigma_m = \sigma_1 = \sigma_2$ et nous avons :

$$S_m = s_{11}^E \sigma_1 + s_{12}^E \sigma_2 \quad \text{Équation 4-25}$$

Expérimentalement $\sigma_m = 1,11$ GPa (contrainte en tension), ainsi $S_m(300 \text{ K}) = 6,33 \cdot 10^{-3}$.

Finalement, $S_m(T)$ devient :

$$S_m = -9,27 \cdot 10^{-6} (T - 300) + 6,33 \cdot 10^{-3} = -9,27 \cdot 10^{-6} (T - 983) \quad \text{Équation 4-26}$$

Où T est exprimée en K.

Les deux expressions de $S_m(T)$ des équations 4-21 et 4-26 peuvent être comparées. Nous en déduisons que le coefficient de dilatation thermique effectif du film de BTO est plus élevé

que celui du matériau massif. En outre, l'hypothèse $S_m(T_g) = 0$ est bien vérifiée, la valeur de T_g déduite de l'équation 4-26 étant 983 K au lieu de 923 K. La valeur de la déformation S_m issue de l'équation 4-26 sera donc utilisée dans ce qui suit.

2.3.4. *Comparaison modèle - expérience*

Nous pouvons alors comparer le modèle de Pertsev et nos résultats expérimentaux concernant la constante diélectrique du BTO. Le modèle est entièrement développé dans [9] et [11] et ne sera pas détaillé ici. L'un des points importants du calcul est le fait que la polarisation P_s donnée par $P_s^2 = P_1^2 + P_2^2$ correspond à la phase *aa*. Tous les paramètres de l'énergie de Gibbs modifiée sont obtenus à partir des données concernant le matériau massif tel qu'il est décrit dans [16].

Les courbes expérimentale et modélisée de la constante diélectrique en fonction de la température de mesure sont présentées en Figure 4-23.

Précisons tout d'abord que les valeurs de constante diélectrique issues du modèle ont été divisées par 4,41 pour être comparables aux données expérimentales. Cela s'explique par le fait que nous avons d'abord essayé d'explorer les valeurs des paramètres de l'énergie de Gibbs du BTO. Ces derniers ont été largement discutés dans la littérature pour le matériau massif, de Merz en 1953 à Bell et Cross en 1984 [10,15-19]. Toutes les évaluations des paramètres de l'énergie de Gibbs proposées sont incapables d'expliquer les faibles valeurs de constante diélectrique observées pour les couches minces de BTO. Ainsi, ce modèle n'explique pas les faibles valeurs des couches minces par rapport au BTO massif. Une bonne manière d'expliquer cette diminution de la constante diélectrique est la taille de grain. En effet, Hoffmann et Waser [20] ont observé que les films de BTO colonnaires (taille de grain aux environs de 100 nm) présentent des constantes diélectriques deux fois plus élevées que les couches composées de petits grains (taille de grain aux environs de 40 nm). Dans notre étude, la taille de grain est estimée à 25 nm environ (d'après l'observation MEB de la Figure 4-24) ce qui peut expliquer la faible valeur de constante diélectrique du BTO.

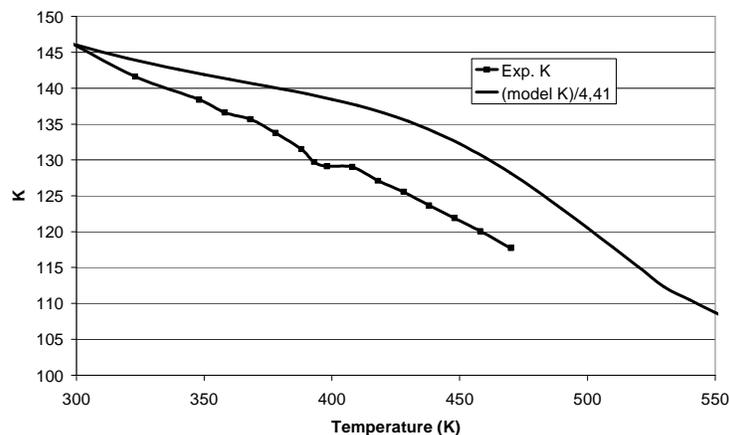


Figure 4-23 : Evolution de la constante diélectrique du BTO en fonction de la température de mesure – expérience et modèle.

L'aspect général de la courbe expérimentale est bien décrit par le modèle, particulièrement si on la compare au BTO massif. Le point le plus important est le fait que le pic de la constante diélectrique à la température de Curie-Weiss habituellement observé pour le BTO massif disparaît ici. Néanmoins, on peut noter une anomalie de la courbe expérimentale près de la température de Curie-Weiss du massif ($T_C = 393$ K), qui n'est pas expliquée par le modèle.

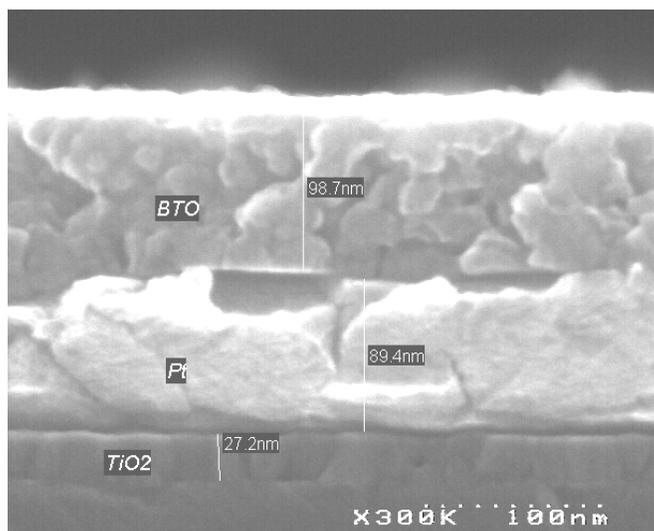


Figure 4-24 : Observation MEB en coupe de l'empilement réalisé.

D'après ces résultats, il semble évident qu'une approche phénoménologique pour les couches minces requiert des mesures spécifiques des paramètres de l'énergie de Gibbs. Certains

aspects peuvent être expliqués par le modèle du BTO massif mais son exploitation est limitée. La taille de grain doit en particulier être introduite dans le modèle phénoménologique.

La Figure 4-25 montre l'évolution de la polarisation hors plan en fonction du champ électrique appliqué. La polarisation rémanente P_r est très faible ($0,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et confirme que l'axe c est principalement dans le plan. Une partie de P_r peut être fournie par d'autres domaines que les domaines (001). En effet, bien que le BTO soit fortement orienté (100), une petite partie d'autres orientations qui peuvent induire une contribution à la polarisation rémanente existe dans le BTO (Figure 4-20).

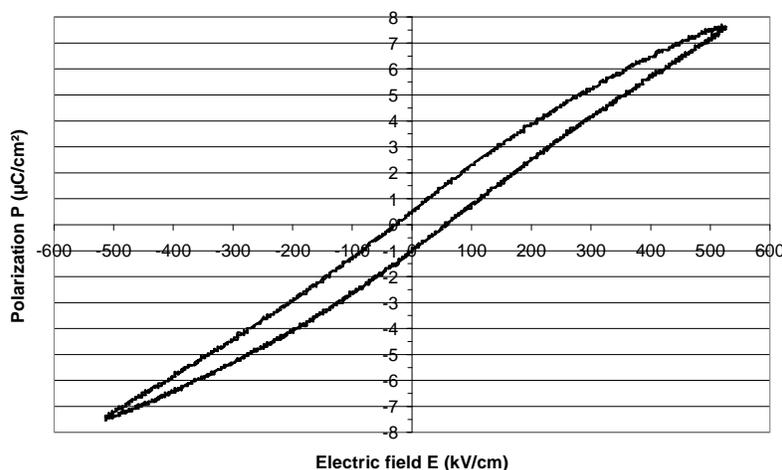


Figure 4-25 : Evolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué – 100 nm BTO

Notons également que l'échantillon de 400 nm d'épaisseur présente des courbes de constante diélectrique en fonction de la température et de polarisation en fonction du champ électrique très similaires à l'échantillon de 100 nm. Ainsi, l'axe c de l'échantillon de 400 nm d'épaisseur est certainement dans le plan. Nous observons sur la Figure 4-20 que l'échantillon de 400 nm n'est pas orienté, on peut donc penser que les plans (100) jouent un rôle majeur dans le comportement électrique de la phase aa .

2.4. Conclusion

Nous avons utilisé le modèle développé par Pertsev et al. [9] pour expliquer le comportement de la constante diélectrique du BTO en fonction de la température de mesure. Les couches

minces de BTO étudiées sont polycristallines et fortement orientées (100) lorsque l'épaisseur de BTO est de 100 nm (cette orientation préférentielle disparaît lorsque l'épaisseur augmente). Elles présentent un axe c dans le plan ainsi qu'une faible polarisation rémanente hors plan. L'orientation de la phase est due à une possible relation d'épitaxie entre le Pt (111) et le BTO (100). L'orientation des axes est due à un ancrage 2-D, fourni par les déformations thermo-élastiques imposées par le substrat de Si. L'aspect général des courbes de constante diélectrique est bien expliqué par le modèle, en particulier la disparition du pic de constante diélectrique à la température de Curie-Weiss. Toutefois, il existe une grande différence entre les valeurs de constante diélectrique données par le modèle, développé à partir des données concernant le BTO massif, et les données expérimentales, plus faibles de 440%. Ceci peut probablement être expliqué par la faible taille des grains de BTO.

D'après ces résultats, il semble évident qu'une approche phénoménologique pour les couches minces nécessite des mesures spécifiques des paramètres de l'énergie de Gibbs. Certains aspects peuvent être expliqués par le modèle du matériau massif mais son exploitation reste limitée. La taille des grains mérite tout particulièrement d'être introduite dans cette approche.

3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous nous sommes attachés à montrer que microstructure et structure cristallographique ont une grande influence sur les propriétés électriques de nos matériaux.

Les analyses EXAFS et de réflectométrie X sur des échantillons de STO ont montré que selon leur température de dépôt, la structure du STO n'est pas la même. La différence d'environnement du Sr, les différences de densité dans les amorphes ainsi qu'une plus grande rugosité après cristallisation peuvent être à l'origine d'un décalage de la transition faible/forte constante diélectrique : le STO déposé à température ambiante amorphe est plus proche du cristal et moins rugueux après recuit.

La différence de constante diélectrique selon la température de dépôt quant à elle, n'est pas bien expliquée. Elle ne provient pas d'une différence de structure ou de densité, tous les échantillons étant similaires quelle que soit leur température de dépôt. Par contre, les différences d'interfaces selon la température de dépôt peuvent être à l'origine de variations de constante diélectrique. Ces interfaces mériteraient d'être étudiées plus en détail en les modélisant à partir des données de réflectométrie par exemple.

En ce qui concerne le BTO, nous avons tenté de comprendre pourquoi les valeurs de constante diélectrique observées sont plus faibles que les valeurs de la littérature. Nous avons pour cela étudié en détails sa structure cristallographique. Ainsi pour un dépôt de 100 nm d'épaisseur, le BTO présente une forte orientation (100) due à une relation d'épitaxie possible entre le Pt (111) et le BTO (100).

Nous avons tenté de modéliser le comportement de la constante diélectrique en fonction de la température de mesure en reprenant un modèle développé par Pertsev et al. [9]. Le modèle basé sur les données concernant le BTO massif décrit bien l'allure générale des courbes. Toutefois on observe une grande différence au niveau des valeurs de constante diélectrique entre le modèle et l'expérience. Nous expliquons ce phénomène par l'influence de la faible taille des grains sur la constante diélectrique dans le cas des couches minces comme cela a déjà été observé auparavant.

Bibliographie

- [1] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, 1989.
- [2] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoudjan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.P. Roux, J.L. Hazemann, *FAME : a new beamline for environmental, material and biological interests*, **Proceedings of the 12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-12)**, Malmö, Sweden (22-27 June 2003).
- [3] B. Ravel, M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, **Journal of Synchrotron Radiation**, 2005, vol 12, p537-541.
- [4] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J.J. Rehr, E.A. Stern, Y. Yacoby, *Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards*, **Physica B**, 1995, vol 208/209, p154-156.
- [5] L.K.H. van Beek, *Dielectric behaviour of heterogeneous systems*, **Progress in Dielectrics**, 1967, vol 7, p69-114.
- [6] L. Eyraud, *Constante diélectrique et polarisation*, **Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité**, 1967, Ed. Gauthier-Villars, Paris.
- [7] D.A.G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen*, **Annalen der Physik**, 1935, vol 24, p636-679.
- [8] J. Daillant, A. Gibaud, **X-ray and neutron reflectivity : principles and applications**, Ed. Springer, 1999.
- [9] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, A.K. Tangatsev, *Ferroelectric thin films grown on tensile substrates : renormalization of the Curie-Weiss law and apparent absence of ferroelectricity*, **Journal of Applied Physics**, 1999, vol85 ,n°3, p1698-1701.
- [10] A.F. Devonshire, *Theory of ferroelectrics*, **Philosophical Magazine**, 1954, vol10, p85-130.
- [11] N.A. Pertsev, *Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films*, **Physical Review Letters**, 1998, vol 80, n°9, p1988-1991.
- [12] D.R. Lide, **Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition**, Ed. CRC Press, 2004.
- [13] F. Jona, G. Shirane, **Ferroelectric crystals**, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1962.
- [14] P. Muralt., T. Maeder, L. Sagalowicz, *Texture control of PbTiO₃ and Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with TiO₂ seeding*, **Journal of Applied Physics**, 1998, vol83, n°7, p3835-3841.
- [15] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, *Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate*, **Journal of the American Ceramic Society**, 1966, vol49, p33-36.

- [16] A.J. Bell, L.E. Cross, *A phenomenological Gibbs function for BaTiO₃ giving correct E field dependence of all ferroelectric phase changes*, **Ferroelectrics**, 1984, vol59, p197-203.
- [17] W.J. Merz, *Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the Curie point*, **Physical Review**, 1953, vol91 n°3, p513-517.
- [18] E.J. Huibregtse, D.R. Young, *Triple hysteresis loops and the free-energy function in the vicinity of the 5°C transition in BaTiO₃*, **Physical Review**, 1956, vol103, n°6, p1705-1711.
- [19] M.E. Drougard, R. Landauer, D.R. Young, *Dielectric behaviour of barium titanate in the paraelectric state*, **Physical Review**, 1955, vol98, n°4, p1010-1014.
- [20] S.Hoffmann, R. Waser, *Curie-Weiss law of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition*, **Journal de Physique IV**, 1998, vol8, Pr9-221–224.

Chapitre 5 : Influence du procédé d'élaboration des capacités sur leurs performances

Dans le chapitre précédent nous avons étudié l'influence de la structure cristallographique de nos matériaux high-k sur les caractéristiques électriques (principalement la constante diélectrique) de nos capacités.

La microstructure des diélectriques n'est pas le seul paramètre à avoir une influence sur les performances électriques de nos empilements MIM. La technologie d'élaboration des capacités peut également avoir une influence sur leurs performances. Ce chapitre est consacré à l'étude de différents paramètres, à savoir l'épaisseur de diélectrique déposée, la nature des électrodes (Au ou Pt), ainsi que le procédé de gravure des électrodes.

Nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur la constante diélectrique et sur les courants de fuite de nos capacités MIM.

Sommaire

1.	Influence de l'épaisseur de diélectrique sur les caractéristiques électriques	180
1.1.	Capacité surfacique et constante diélectrique.....	180
1.1.1.	Mesures électriques	180
1.1.2.	Modèle de la couche interfaciale.....	181
1.2.	Courant de fuite	183
1.2.1.	Mesures électriques	184
1.2.2.	AFM TUNA.....	186
1.3.	Conclusion.....	188
2.	Influence des électrodes	189
2.1.	Préparation des échantillons.....	189
2.2.	C(V)	189
2.3.	I(V).....	192
2.3.1.	Mesures à température ambiante.....	192
2.3.2.	Evolution des courants de fuite avec la température.....	194
2.4.	Etudes des hauteurs de barrière	196
2.4.1.	Méthodologie	196
2.4.2.	Résultat	197
2.5.	Conclusion.....	198

3.	Influence du procédé d'élaboration des capacités MIM.....	199
3.1.	Introduction	199
3.2.	Présentation de la technologie 100 mm	199
3.2.1.	Elaboration de l'empilement.....	200
3.2.2.	Résultats électrique	202
3.3.	Pourquoi une telle différence de constante diélectrique ?.....	202
3.3.1.	Expériences de compréhension.....	202
3.3.2.	Caractérisation électrique	203
3.3.3.	Caractérisation physico-chimique.....	204
3.3.4.	Discussion.....	207
3.4.	Conclusion.....	207
4.	Conclusion du chapitre	209
	Bibliographie.....	210

1. Influence de l'épaisseur de diélectrique sur les caractéristiques électriques

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du STO sur ses caractéristiques électriques (capacité surfacique, constante diélectrique et courant de fuite).

Pour cela des structures de type Pt/STO/Pt ont été réalisées en utilisant la technique du *lift-off* (cf chapitre 2 §5.2.1) pour l'élaboration des électrodes supérieures. Quatre dépôts de STO d'épaisseurs différentes ont été réalisés : 20, 50, 110 et 170 nm.

1.1. Capacité surfacique et constante diélectrique

1.1.1. Mesures électriques

La Figure 5-1 montre l'évolution de la constante diélectrique (a) et de la capacité surfacique ($C_s = C/S$, C étant la capacité mesurée en nF et S la surface de la capacité en mm²) (b) avec la température de recuit pour les quatre épaisseurs étudiées.

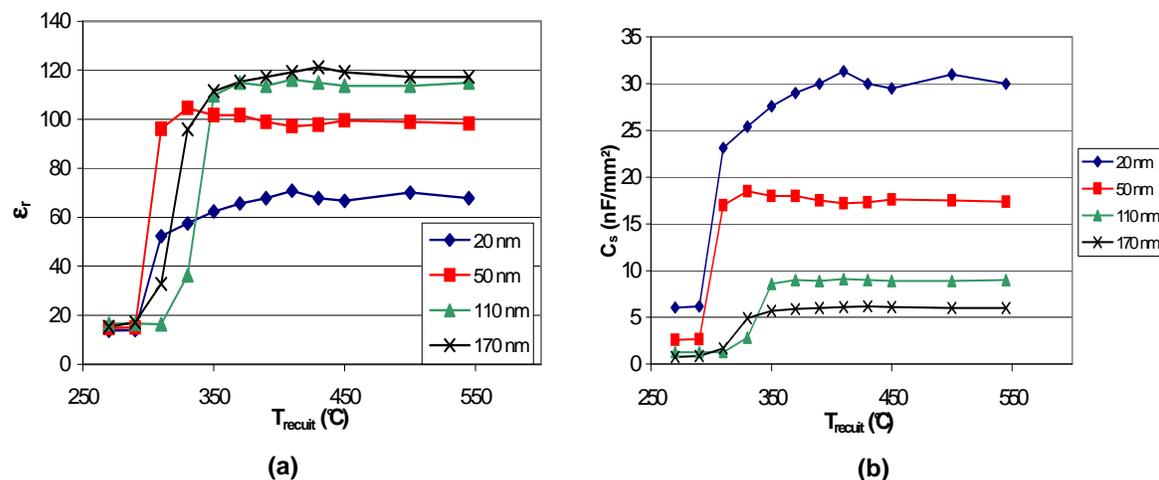


Figure 5-1 : Evolution de la constante diélectrique (a) et de la capacité surfacique (b) du STO avec la température de recuit – Influence de l'épaisseur

D'après les résultats obtenus, il ne semble pas y avoir de lien entre l'épaisseur de diélectrique déposée et la température de transition faible/forte constante diélectrique, la transition ayant lieu aux alentours de 300°C pour tous les échantillons.

On observe que la constante diélectrique diminue lorsque l'épaisseur de STO diminue. On obtient en effet une valeur de constante diélectrique de l'ordre de 120 pour une épaisseur de 170 nm alors que pour une épaisseur de 20 nm la constante diélectrique ne dépasse pas 70.

Ce phénomène est généralement expliqué par la présence entre l'électrode et le diélectrique d'une couche interfaciale dégradée présentant une constante diélectrique bien plus faible que celle du STO [1,2].

On note également qu'au contraire de la constante diélectrique, la capacité surfacique augmente lorsque l'épaisseur de STO diminue. La capacité surfacique maximale, de 30 nF/mm² environ, est obtenue pour une épaisseur de 20 nm et la capacité surfacique minimale obtenue pour une épaisseur de STO de 170 nm est égale à 6 nF/mm².

Le Tableau 5-1 reprend les valeurs de capacité surfacique et de constante diélectrique maximales obtenues pour les quatre épaisseurs étudiées.

Tableau 5-1 : Valeurs de capacité surfacique et de constante diélectrique maximales obtenues pour les quatre épaisseurs étudiées.

	20 nm	50 nm	110 nm	170 nm
C_S (nF/mm ²)	31,3	18,5	9,1	6,2
ϵ_r	70,8	104,5	116,2	121,2

1.1.2. Modèle de la couche interfaciale

Si nous considérons qu'il existe des couches interfaciales entre le diélectrique et les électrodes (Figure 5-2), nous pouvons décrire notre empilement MIM à l'aide d'un modèle de capacités en série.

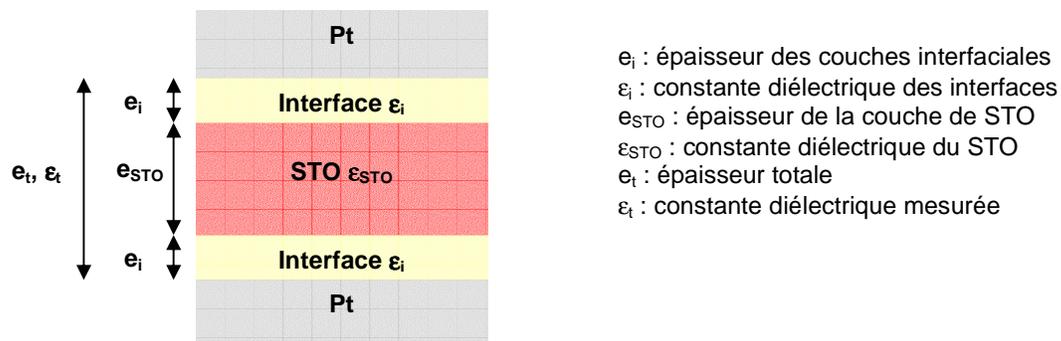


Figure 5-2 : Schéma du modèle des couches interfaciales.

Avec ce modèle et en considérant que les interfaces inférieures et supérieures sont les mêmes, la capacité totale mesurée C_t est donnée par :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{STO}} + \frac{1}{C_i} \quad \text{Équation 5-1}$$

Où C_i est la capacité des interfaces et C_{STO} , celle de la couche de STO.

D'après la formule de la capacité $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$, on a alors :

$$\frac{e_i}{S \epsilon_0 \epsilon_i} = \frac{e_i}{S \epsilon_0 \epsilon_i} + \frac{e_{STO}}{S \epsilon_0 \epsilon_{STO}} + \frac{e_i}{S \epsilon_0 \epsilon_i} \quad \text{Équation 5-2}$$

Où S est la surface de la capacité.

Soit en simplifiant :

$$\frac{e_t}{\epsilon_i} = \frac{e_{STO}}{\epsilon_{STO}} + 2 \frac{e_i}{\epsilon_i} \quad \text{Équation 5-3}$$

Nous avons appliqué cette formule (équation 5-3) à notre étude en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de l'interface (e_i), sa constante diélectrique (ϵ_i) ainsi que celle du STO (ϵ_{STO}) sont constantes. Au vu des observations MEB réalisées pour mesurer les épaisseurs de STO, les interfaces ne sont pas visibles. Pour les calculs nous avons donc pris les mêmes valeurs (mesurées au MEB) pour l'épaisseur totale et l'épaisseur de STO.

Nous avons tracé l'évolution du rapport e_t/ϵ_i en fonction de l'épaisseur de STO pour les échantillons recuits à 550°C afin de vérifier si le modèle est bien choisi (Figure 5-3).

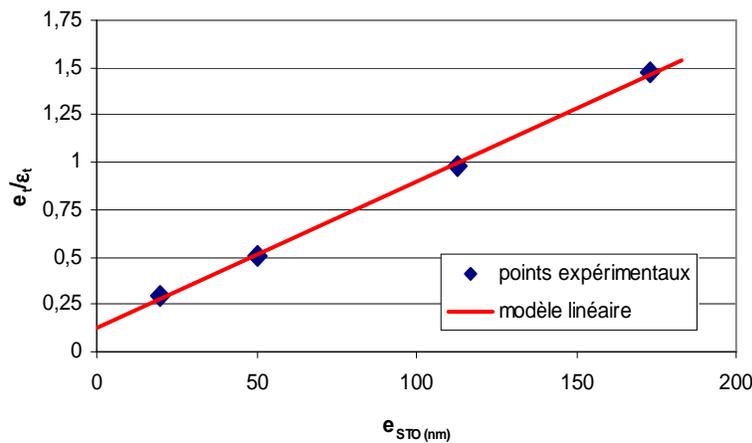


Figure 5-3 : Evolution du rapport e_t/ϵ_i en fonction de l'épaisseur de STO pour les échantillons recuits à 550°C.

On obtient une courbe expérimentale qui est très bien modélisée par une droite dont on peut extraire les données concernant le STO lui-même ainsi que l'interface :

- La pente de la droite est l'inverse de la constante diélectrique du STO,
- L'ordonnée à l'origine correspond à deux fois le rapport e_i/ϵ_i .

Notons toutefois qu'il n'est pas possible de décorréler l'épaisseur et la constante diélectrique de l'interface.

D'après l'équation donnée par la modélisation $\frac{e_i}{\epsilon_i} = 0,0077 \times e_{STO} + 0,1291$, on obtient :

$$\epsilon_{STO} = \frac{1}{0,0077} \approx 130$$
$$\frac{e_i}{\epsilon_i} = \frac{0,1291}{2} = 0,0646$$

La valeur de constante diélectrique calculée n'est pas très élevée par rapport aux résultats présentés dans la littérature [cf chapitre 2], ce qui est peut-être dû à la présence de porosités dans le STO.

Même si on ne peut pas voir de couches interfaciales au MEB, cette modélisation fonctionne. De plus les analyses de réflectométrie présentées au chapitre précédent indiquent qu'il existe une interface de 2,5 nm d'épaisseur entre le Pt et le STO, dans le cas d'une couche de STO déposée à température ambiante et cristallisée. Si l'on considère que la couche interfaciale a une épaisseur e_i de 2,5 nm, on obtient alors une constante diélectrique $\epsilon_i \approx 39$, bien inférieure à celle du STO.

1.2. Courant de fuite

Pour l'étude des courants de fuite nous nous sommes focalisés sur les échantillons les plus fins (20 et 50 nm) cristallisés à 450°C, les échantillons plus épais se dégradant dès que l'on augmente la tension appliquée.

Nous avons non seulement étudié l'influence de l'épaisseur de STO mais également celle du procédé d'élaboration de la capacité. En effet le recuit de cristallisation (à 450°C sous air pendant 30 min) a été effectué avant le dépôt de l'électrode supérieure en Pt et nous avons observé l'effet d'un recuit après dépôt de l'électrode. Ce recuit a été effectué à la même température que le recuit de cristallisation (450°C) sous air pendant une heure.

1.2.1. Mesures électriques

Les mesures de courant en fonction de la tension appliquée ont été effectuées sur un impédancemètre HP4155. Le champ électrique appliqué maximal est de 1 MV/cm.

La Figure 5-4 présentant les courbes I(V) obtenues pour une épaisseur de STO de 20 nm montrent l'intérêt d'un recuit après dépôt de l'électrode supérieure en plus du recuit de cristallisation réalisé avant dépôt du Pt supérieur. En effet, le courant de fuite est grandement diminué après le deuxième recuit ($>10^{-5}$ A/cm² à 0,5 MV/cm avant recuit, 10^{-8} A/cm² après recuit). Ce recuit permet certainement de « guérir » les défauts générés à l'interface Pt/STO lors du dépôt de l'électrode supérieure. En effet ce dépôt est réalisé par pulvérisation RF magnétron, le diélectrique est donc baigné dans un plasma d'argon qui peut détériorer la surface du STO. Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'épaisseur de 50 nm.

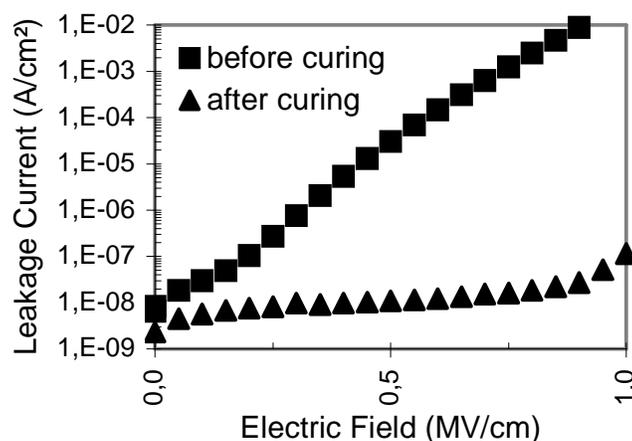


Figure 5-4 : Courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué, pour une épaisseur de 20 nm de STO – Effet du recuit après dépôt de l'électrode supérieure.

La Figure 5-5 présente les caractéristiques I(V) obtenues pour les deux épaisseurs étudiées (20 et 50 nm), les deux échantillons ayant subi le « recuit de guérison » analysé précédemment. Des courants de fuite plus faibles sont obtenus pour l'épaisseur de 20 nm : diminuer l'épaisseur de 50 à 20 nm permet de réduire les courants de fuite d'une décade.

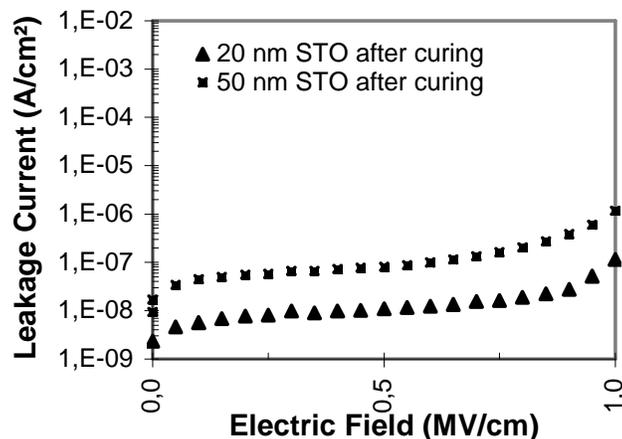


Figure 5-5 : Comparaison des courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué pour les deux épaisseurs de STO.

Des observations MEB de la surface du STO ont été réalisées sur les deux échantillons d'épaisseurs différentes (Figure 5-6).

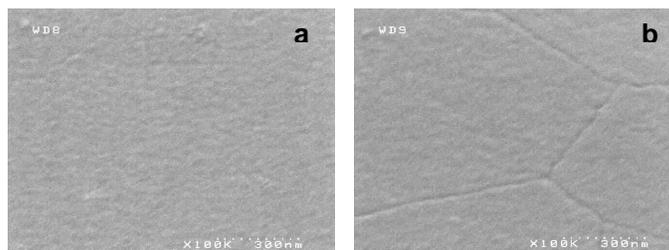


Figure 5-6 : Observations MEB de la surface de l'empilement STO/Pt/TiO₂/SiO₂, a) 20 nm STO, b) 50 nm STO.

Ces observations montrent que la rugosité des joints de grains augmente avec l'épaisseur de STO déposée : la surface du STO de 20 nm est homogène (le matériau est cristallisé mais les joints de grains ne sont pas visibles) alors que l'échantillon de 50nm de STO dévoile des grains bien définis avec des joints de grains clairement visibles.

Notons que sur les deux images, la rugosité intra-grain est due à la métallisation effectuée pour les observations MEB.

1.2.2. AFM TUNA

Afin de comprendre la différence de courants de fuite observée entre les deux échantillons des expériences d'AFM (pour *Atomic Force Microscopy*) en mode TUNA (pour *TUNnelling AFM*) ont été réalisées en collaboration avec l'INSA de Lyon.

Présentation de l'AFM

La microscopie à force atomique, inventée en 1986, permet aussi bien d'obtenir la topographie très précise de la surface d'un échantillon que de caractériser les propriétés des matériaux qui la constituent : propriétés viscoélastiques, ferroélectriques, électrostatiques, magnétiques et chimiques, ouvrant ainsi un large champ à la caractérisation locale des surfaces. Sa mise en oeuvre est relativement simple, l'échantillon ne nécessitant pas une grande préparation et les mesures s'effectuant le plus souvent à l'air.

Description du mode contact de l'AFM

Le principe de l'AFM est de mesurer les forces interatomiques entre la sonde et la surface de l'échantillon. L'appareil (Figure 5-7) est constitué d'une pointe fine positionnée à l'extrémité d'un bras de levier appelé cantilever. Un faisceau laser focalisé sur l'arrière du cantilever AFM est utilisé pour mesurer sa déflexion due à l'interaction de la pointe avec les forces de surface. Cette déflexion est directement liée à la force appliquée sur la surface de l'échantillon et doit être gardée constante pendant le balayage. Pour cela, la pointe doit être approchée ou éloignée de la surface quand la topographie change. La tension en retour appliquée au tube piézoélectrique contrôlant le mouvement vertical de la pointe est interprétée comme un signal topographique. Des zones variant de 100 μm à 500 nm de côté peuvent être analysées.

Description du mode TUNA :

Dans le mode conduction de l'AFM une tension constante est appliquée entre la pointe conductrice et l'échantillon pendant que l'on mesure la topographie. Les tensions appliquées ne peuvent pas dépasser 12 V sur l'équipement utilisé. Pendant le balayage, le courant allant de la surface de l'échantillon vers la pointe, et inversement, sont enregistrés et convertis en tension par un amplificateur courant/tension. Le plus faible courant détectable est de l'ordre de 60 fA dans les conditions standards du mode TUNA.

Cette technique permet d'obtenir une cartographie très localisée du courant provenant de la surface car la zone de collection du courant est de l'ordre de quelques centaines de nm^2 . La

résolution latérale peut atteindre 10 nm [3]. Elle a déjà permis d'obtenir la cartographie des courants de fuite dans des oxydes très fins (particulièrement SiO₂) [4,5].

La Figure 5-7 présente le montage expérimental requis pour mettre en application ce mode particulier d'AFM.

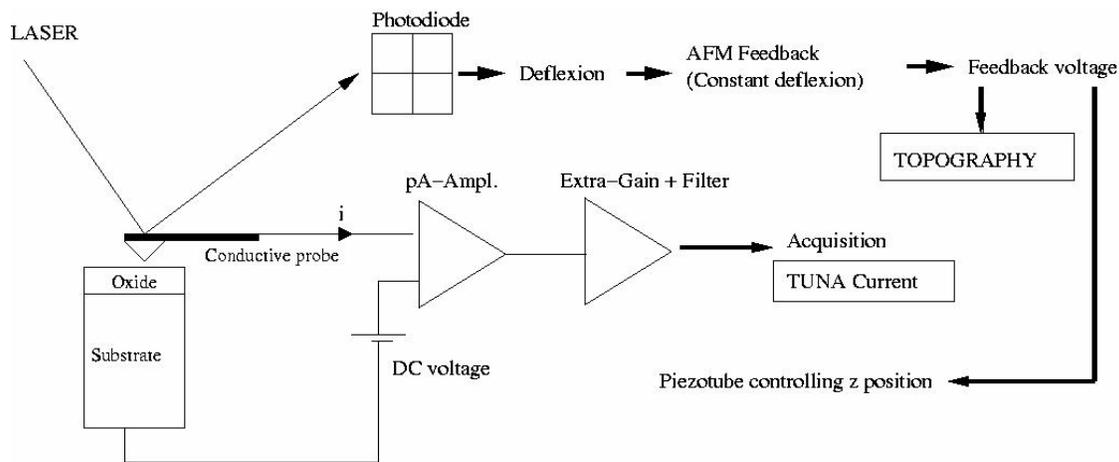


Figure 5-7 : Schéma du montage expérimental de l'AFM en mode TUNA.

Analyse

Au cours de notre étude et au vu des observations MEB nous avons émis l'hypothèse que les profils de joints de grains prononcés observés dans le cas du STO le plus épais représentaient un chemin préférentiel pour les électrons conduisant à une augmentation des courants de fuite. Ceci est confirmé par les expériences d'AFM en mode TUNA qui ont été réalisées à champ constant (2,5 MV/cm) et dans la limite de résolution de l'équipement.

La Figure 5-8 et la Figure 5-9 présentent les images obtenues par AFM en mode contact (à gauche) et en mode TUNA (à droite) pour les échantillons de 50 et 20 nm d'épaisseur respectivement. On observe sur la Figure 5-8 la similarité entre le réseau de joints de grains (à gauche) et celui du passage du courant (à droite) pour le STO le plus épais.

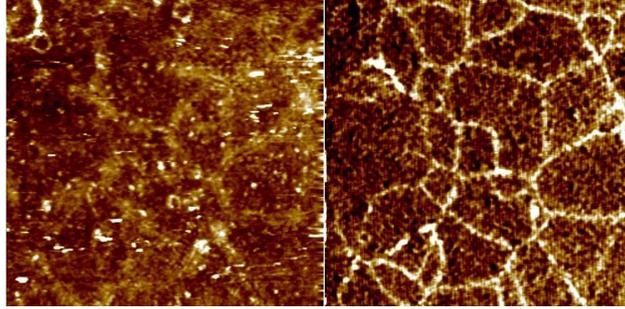


Figure 5-8 : Caractérisation AFM de l'échantillon de STO de 50 nm d'épaisseur, à gauche en mode classique, à droite en mode TUNA

En ce qui concerne le STO le plus fin (Figure 5-9), les joints de grains sont beaucoup moins visibles comme nous l'avons déjà noté en observant les images MEB et les passages de courant localisés sont beaucoup plus rares que dans le cas du STO épais.

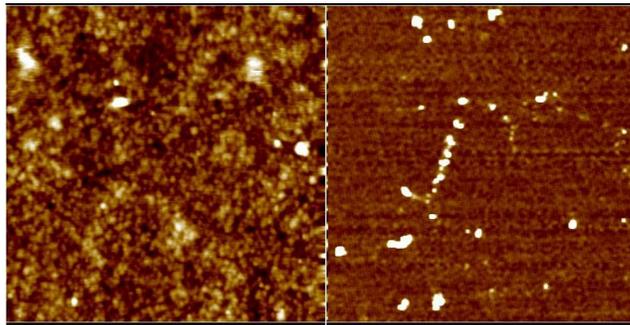


Figure 5-9 : Caractérisation AFM de l'échantillon de STO de 20 nm d'épaisseur, à gauche en mode classique, à droite en mode TUNA

1.3. Conclusion

L'étude de l'influence de l'épaisseur de diélectrique sur les propriétés des capacités MIM a montré que la diminution de l'épaisseur permet à la fois d'augmenter la capacité surfacique et de diminuer les courants de fuite. En effet diminuer l'épaisseur de diélectrique permet d'éviter la formation de joints de grains marqués et ainsi de réduire les pertes, les joints de grains constituant un chemin préférentiel pour le passage du courant.

De plus nous avons montré l'importance du procédé d'élaboration des capacités : un recuit après le dépôt de l'électrode supérieure permet d'améliorer de manière notable le niveau des courants de fuite.

2. Influence des électrodes

Lors de cette étude, nous avons étudié l'impact de l'électrode supérieure en comparant deux métaux : Au et Pt. Nous avons également analysé les régimes de conduction afin de déterminer les hauteurs de barrière propres aux interfaces Pt/STO et Au/STO.

2.1. Préparation des échantillons.

Des empilements métal/STO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si ont été réalisés pour cette étude en utilisant différentes variantes :

- Métal d'électrode,
- Enchaînement des étapes de cristallisation et de dépôt de l'électrode supérieure.

La moitié des échantillons présente la structure Au/STO/Pt, l'autre moitié, la structure Pt/STO/Pt. Au et Pt sont déposés avec la même technique, la pulvérisation RF magnétron. Le procédé utilisé pour la définition des capacités est le *lift-off* (cf chapitre 2 §5.2.1).

Une partie des échantillons a subi le recuit de cristallisation du STO avant dépôt de l'électrode supérieure, l'autre a subi ce même recuit après dépôt de l'électrode supérieure.

Tous les échantillons ont subi une dernière étape de recuit de « guérison » à 450°C sous air pendant 30 min.

Notons que l'épaisseur de STO déposée par IBS est de 45 nm. Tous les échantillons étudiés dans cette partie auront donc la même épaisseur.

2.2. C(V)

Les caractéristiques C(V) ont été mesurées à 1kHz et sur un intervalle de tension [-3V ;3V] (soit un intervalle de champ électrique [-0,67 MV/cm ;0,67 MV/cm]).

La Figure 5-10 montre l'évolution de la capacité surfacique avec le champ électrique appliqué des échantillons pour lesquels l'électrode supérieure, Au ou Pt, a été déposée sur le STO amorphe, avant le recuit de cristallisation.

Avant le recuit de guérison, les deux échantillons présentent des capacités surfaciques peu différentes : respectivement 15,7 nF/mm² et 16,6 nF/mm² pour une électrode supérieure en Pt et en Au à 0 V.

Après le recuit de guérison, la capacité surfacique de l'empilement Au/STO/Pt augmente légèrement pour atteindre une valeur de 17,4 nF/mm² alors que celle de l'empilement Pt/STO/Pt diminue pour atteindre la valeur de 15,2 nF/mm².

Notons également que les courbes ont toutes la même allure.

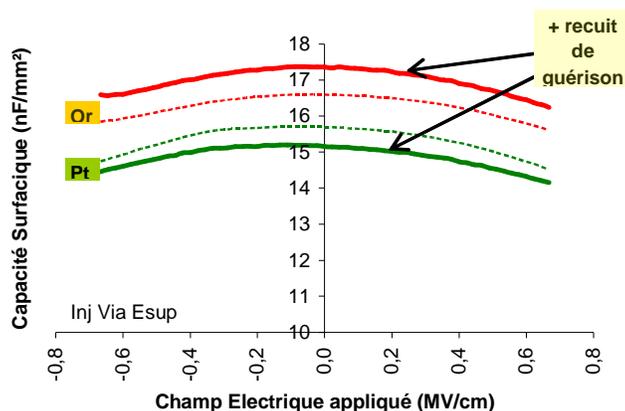


Figure 5-10 : Caractéristiques C_s(E) mesurées pour les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation du STO après dépôt de l'électrode supérieure (Au ou Pt).

La nature de l'électrode ainsi que le recuit de guérison n'ont que peu d'effet sur la valeur de la capacité surfacique lorsque le recuit de cristallisation est réalisé après le dépôt de l'électrode supérieure.

La Figure 5-11 présente l'évolution de la capacité surfacique avec le champ électrique appliqué des échantillons pour lesquels l'électrode supérieure, Au ou Pt, a été déposée sur le STO cristallisé.

Dans ce cas, les courbes n'ont plus la même allure, les capacités n'ayant pas subi de recuit de guérison sont dégradées : les empilements Au/STO/Pt claquent aux alentours de 1,1 V (soit 0,25 MV/cm). La partie de la courbe la plus dégradée est la partie concernant les tensions négatives qui correspond à l'injection des électrons depuis l'électrode supérieure. Cette dégradation provient probablement du plasma présent lors du dépôt de l'électrode supérieure.

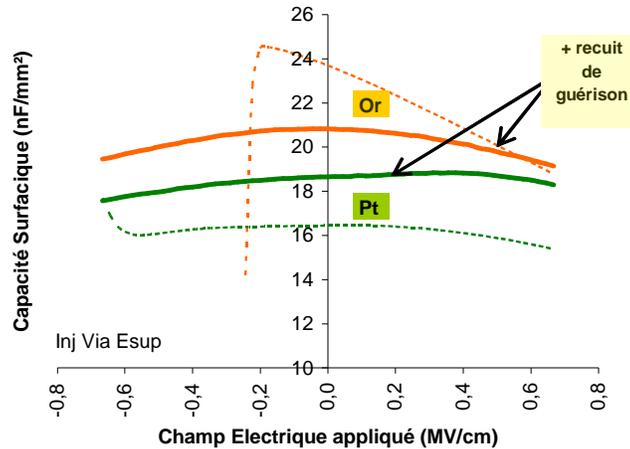


Figure 5-11 : Caractéristiques $C_s(E)$ mesurées pour les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation du STO avant dépôt de l'électrode supérieure (Au ou Pt).

Après recuit de guérison les échantillons présentent des capacités surfaciques légèrement plus élevées dans le cas des empilements Au/STO/Pt (20,8 nF/mm²) comparés aux empilements Pt/STO/Pt (18,6 nF/mm²).

Le recuit de guérison améliore sensiblement la tenue en tension des capacités pour les deux types d'électrode supérieure, plus particulièrement pour l'électrode en Au. Comme dans le paragraphe 1.2.1 on peut supposer que le recuit de guérison permet d'éliminer les défauts créés dans la couche cristalline par le plasma du dépôt de l'électrode supérieure. Ce phénomène de dégradation a déjà fait l'objet de nombreuses études en ce qui concerne l'oxyde de grille des transistors [6-8]. Les plasmas peuvent créer des défauts dans l'oxyde, tels que des charges ou des pièges aux interfaces, conduisant à une augmentation des courants de fuite et une diminution des tensions de claquage.

Cette amélioration significative n'est pas observée pour les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation après dépôt de l'électrode : soit les défauts sont « guéris » lors de la phase de cristallisation qui correspond à un réarrangement au niveau atomique, soit le bombardement ionique dû au plasma d'Ar induit une dégradation moindre sur un STO amorphe ne présentant pas d'ordre à grande distance. Dans ce cas, le fait d'effectuer un recuit de guérison permet probablement uniquement d'accentuer la cristallinité des films.

2.3.I(V)

Des mesures I(V) ont été effectuées sur les quatre échantillons sur le même intervalle de tension [-3V ;+3V]. Les balayages « aller-retour » ont été réalisés en deux temps : injection des porteurs via l'électrode supérieure (de 0 V à -3 V), puis injection par l'électrode inférieure (de 0 V à +3 V). Le fait de faire un aller-retour permet de déplacer progressivement les charges présentes dans le diélectrique pour réduire l'hystérésis à faible champ. Seuls les balayages « aller » sont reproduits ici.

2.3.1. *Mesures à température ambiante*

La Figure 5-12 montre l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué dans le cas où l'électrode supérieure est déposée après la cristallisation du STO. Dans le cas des échantillons n'ayant pas subi de recuit de guérison, lorsque l'injection des électrons se fait depuis l'électrode supérieure, le courant évolue plus rapidement avec le champ électrique que lors de l'injection via l'électrode inférieure et ce, pour les deux matériaux d'électrode.

Parmi les causes probables de cette asymétrie on peut citer la nature des électrodes qui présentent des travaux de sortie différents car on voit que l'asymétrie est plus accentuée dans le cas de l'empilement Au/STO/Pt, mais aussi l'incidence de l'élaboration de l'électrode sur la qualité de l'interface, voire du diélectrique.

Dans le cas de l'empilement Pt/STO/Pt avant recuit de guérison, on observe une transition (changement de pente) aux alentours de -0,2 MV/cm entre deux régimes distincts. Cette transition n'est pas visible avec l'Au car la densité de courant augmente trop vite lorsque l'échantillon n'a pas subi de recuit de guérison.

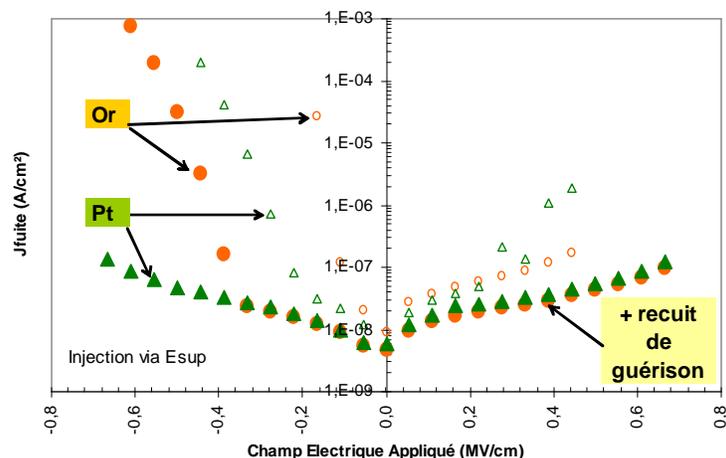


Figure 5-12 : Evolution des courants de fuite avec le champ électrique appliqué pour les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation du STO avant dépôt de l'électrode supérieure (Au ou Pt) – Les symboles pleins correspondent aux mesures après recuit de guérison, et les vides aux mesures avant recuit de guérison.

L'effet du recuit de guérison est très nettement visible, particulièrement lors de l'injection via l'électrode supérieure où l'on passe d'environ 10^{-4} A/cm^2 à 3.10^{-8} A/cm^2 pour un champ de 0,4 MV/cm (soit presque un gain de quatre décades) dans le cas du Pt. Il permet de réduire les courants de fuite et d'obtenir une meilleure symétrie des courbes surtout dans le cas de l'électrode de Pt. On obtient alors une densité de courant inférieure à 10^{-7} A/cm^2 à 3 V (soit 0,67 MV/cm).

La caractéristique de l'empilement Au/STO/Pt n'est quant à elle pas symétrique même si les courants de fuite sont diminués grâce au recuit de guérison.

La Figure 5-113 présente l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué dans le cas où l'électrode supérieure est déposée avant la cristallisation du STO.

Comme pour les caractéristiques $C(V)$ l'effet du recuit de guérison est faible, les défauts créés lors du dépôt de l'électrode ayant pu être « guéris » par le recuit de cristallisation.

Après le recuit de guérison, les niveaux de courant mesurés sont plus élevés que lorsque l'électrode est déposée sur STO cristallisé, de l'ordre de 10^{-6} A/cm^2 à 3 V.

On observe, comme dans le cas de l'électrode déposée sur STO cristallisé, une meilleure symétrie des courbes représentatives de l'empilement tout Pt. Le choix du métal d'électrode est donc d'importance lors de la réalisation de nos capacités.

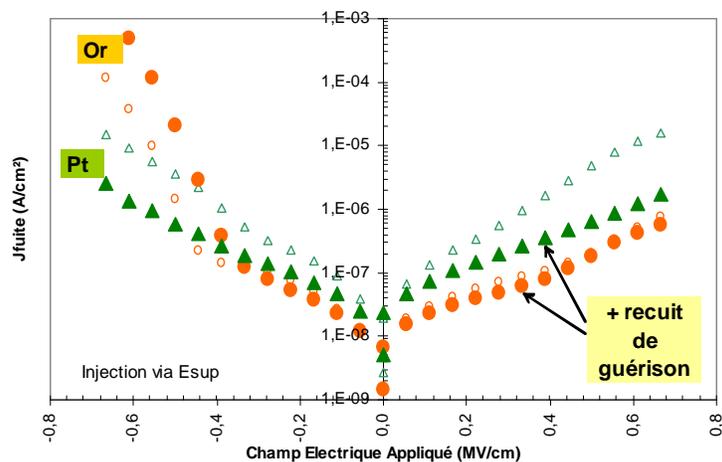


Figure 5-13 : Evolution des courants de fuite avec le champ électrique appliqué pour les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation du STO après dépôt de l'électrode supérieure (Au ou Pt).

Finalement les meilleurs résultats ont été obtenus sur la structure qui a subi l'enchaînement des étapes suivant :

- Cristallisation du STO,
- Dépôt de l'électrode supérieure en Pt,
- Recuit de guérison.

2.3.2. Evolution des courants de fuite avec la température

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé une campagne de mesures en température, en chauffant les échantillons depuis la température ambiante (25°C) jusqu'à 125°C, par paliers de 25°C. Cette étude a été réalisée sur les échantillons ayant subi le recuit de cristallisation après le dépôt de l'électrode.

Les résultats sont illustrés par les courbes de la Figure 5-14 et de la Figure 5-15 qui montrent l'évolution des courants de fuite en fonction de la température de mesure selon la nature de l'électrode.

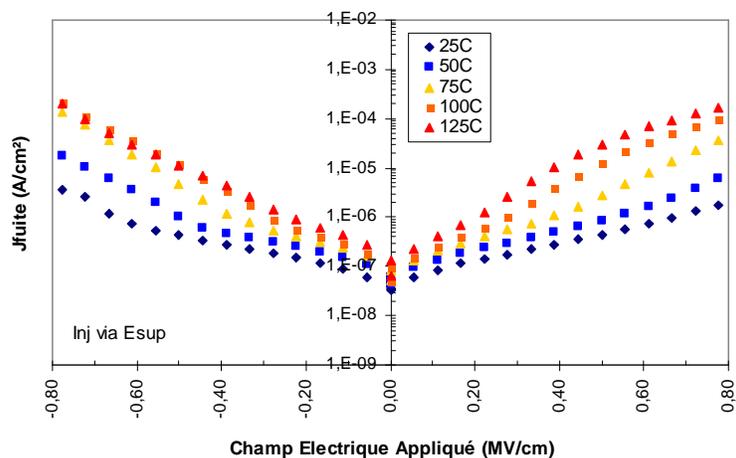


Figure 5-14 : Evolution des courants de fuite avec le champ appliqué pour différentes températures - cas de la structure Pt/STO/Pt.

Pour des valeurs de champ électrique faibles (inférieures à 0,3 MV/cm), le niveau des courants de fuite reste globalement plus important pour la structure Pt/STO/Pt, et l'effet de la température est moins marqué que pour la structure Au/STO/Pt. Dans cette gamme de fonctionnement, le transport est essentiellement contrôlé par les porteurs présents aux interfaces métal/STO et/ou dans le volume du STO.

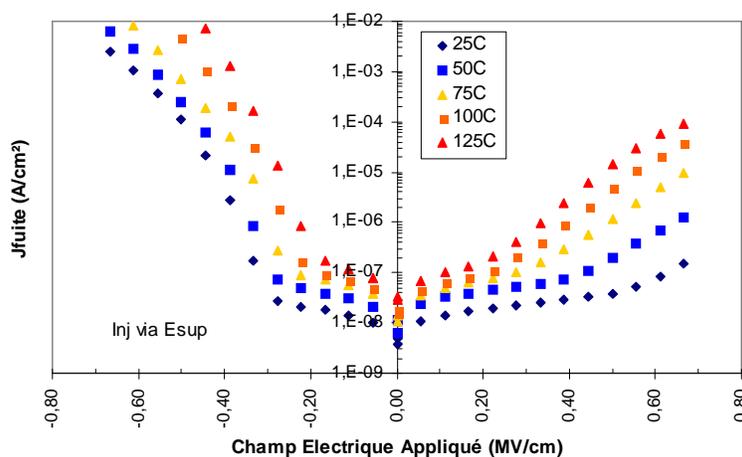


Figure 5-15 : Evolution des courants de fuite en fonction du champ appliqué pour différentes températures pour la structure Au/STO/Pt.

Pour les valeurs de champ électrique supérieures à 0,3 MV/cm, l'effet de la température est plus marqué et il faut considérer la nature de l'électrode par laquelle on injecte les électrons. Lors de l'injection via l'électrode inférieure (toujours en Pt), les caractéristiques sont similaires : pentes équivalentes et courants de fuite du même ordre de grandeur (environ

10^{-4} A/cm² à 0,7 MV/cm et 125°C, soit trois décades de plus que les mesures à température ambiante).

Lors de l'injection via l'électrode supérieure, les caractéristiques diffèrent sensiblement : dans le cas du Pt les courants atteignent 10^{-4} A/cm² à 0,7 MV/cm et 125°C, alors que pour l'Au, ils dépassent 10^{-3} A/cm² même pour les températures les plus faibles. En effet, la structure Au/STO/Pt présente des courants de fuite d'environ 10^{-3} A/cm² à 125°C et à 0,4 MV/cm seulement.

Dans le cas de l'Au (champ négatif), on distingue également nettement les seuils de conduction au-delà desquels les courants de fuite augmentent rapidement : de 0,17 MV/cm à 125°C à 0,28 MV/cm à température ambiante.

Pour les valeurs de champ électrique élevées, les pentes des courbes, nettement supérieures à celle des faibles champs, indiquent que le transport est plutôt le fait de charges injectées, piégées ou relaxées dans les défauts structuraux.

2.4. Etudes des hauteurs de barrière

L'étude en température permet également de déterminer les hauteurs des barrières métal/isolant. La méthode présentée s'appuie sur le fait que la conduction au travers du diélectrique suit un régime Schottky (présenté au chapitre 1 §2.3.4) pour un intervalle de champ précisé ultérieurement.

2.4.1. *Méthodologie*

Lorsque le courant de fuite traversant le diélectrique est dû à l'émission thermo-ionique des porteurs de charge au travers de la barrière Schottky, il répond à la loi suivante :

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{W_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2}\right] \quad \text{Équation 5-4}$$

où A est la constante de Richardson, W_B la hauteur de barrière métal/isolant et k la constante de Boltzmann.

La méthode consiste à linéariser la loi de Schottky (équation 5-4) pour extraire le paramètre relatif à la hauteur de barrière W_B .

On obtient en prenant le logarithme de l'équation 5-4 :

$$\ln(J_s) = \ln(AT^2) + \frac{1}{kT} \left[\left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2} - W_B \right] \quad \text{Équation 5-5}$$

On peut alors tracer les droites $\ln(J_s)$ en fonction de $1/T$. Le second terme du membre de droite de l'équation 5-5 permet de déterminer la hauteur de barrière à partir du tracé de la pente P en fonction de $E^{1/2}$, exprimée comme suit :

$$P = \left(\frac{q^3}{4\pi k^2 \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} E^{1/2} - \frac{W_B}{k} \quad \text{Équation 5-6}$$

Pour les calculs, la valeur de constante diélectrique ϵ_r est prise égale à 90, valeur obtenue pour l'empilement Au/STO/Pt à partir de la valeur de la capacité surfacique à champ nul.

2.4.2. Résultat

L'étude des hauteurs de barrière a été menée sur les structures Au/STO/Pt qui présentent un régime de conduction répondant à ce modèle. La Figure 5-16 montre le domaine (entre 0,3 MV/cm et 0,6 MV/cm) où le courant présente une bonne adéquation avec le modèle dans une représentation $\ln J = f(E^{1/2})$.

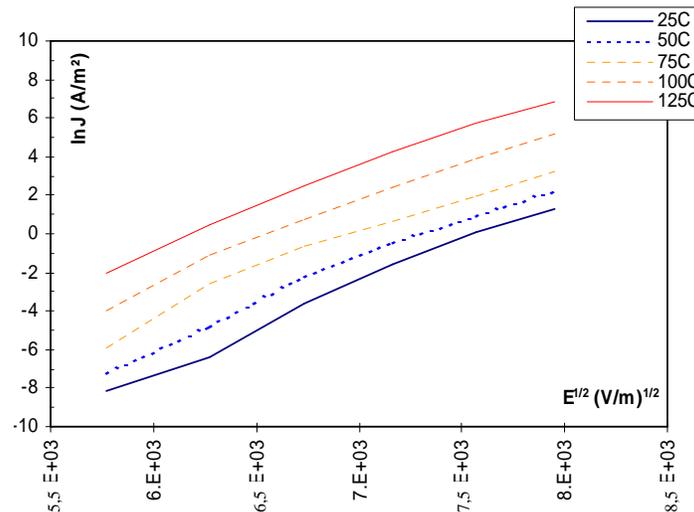


Figure 5-16 : Evolution du courant selon le modèle Schottky pour des températures de mesure variant entre 25°C et 125°C.

La Figure 5-17 présente les valeurs de hauteur de barrière pour les deux électrodes, Pt et Au, calculées à partir des pentes P définies dans le paragraphe précédent en fonction du champ électrique appliqué.

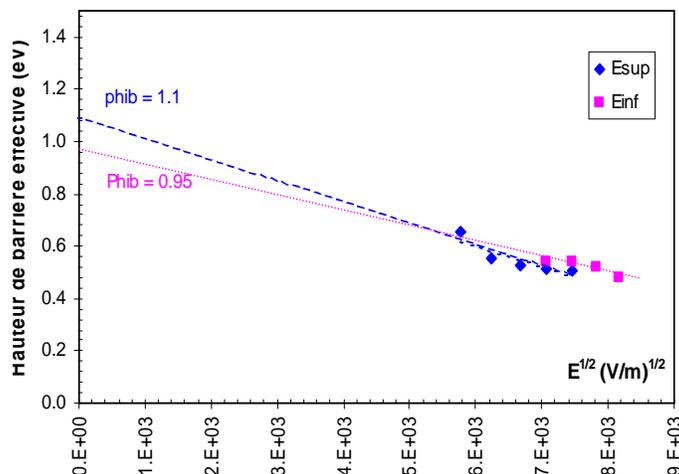


Figure 5-17 : Pentas des courbes d'Arrhénius pour les deux sens d'injection

On obtient une hauteur de barrière de 1,10 eV lorsque l'injection se fait par l'électrode supérieure en Au. Pour l'autre mode d'injection, la hauteur de barrière obtenue de 0,95 eV est inférieure à la valeur attendue pour une électrode de Pt. En effet, le Pt présentant un travail de sortie W_M égal à 5,4 eV et le STO possédant une affinité électronique χ_{STO} de 4,1 eV, la hauteur de barrière devrait être $W_B = W_M - \chi_{STO} = 1,3$ eV. Cette diminution de la hauteur de barrière peut être due à la présence de charges piégées à l'interface Pt/STO.

Notons toutefois que l'incertitude de mesure est importante, l'extraction des pentes étant réalisée à partir de la Figure 5-16 pour laquelle on voit que les courbes ne sont pas tout à fait linéaires. Au vu des résultats expérimentaux nous nous trouvons donc dans le bon ordre de grandeur.

2.5. Conclusion

Globalement, la structure Pt/STO/Pt présente de meilleurs résultats que la structure Au/STO/Pt. Les courants de fuite les plus faibles sont obtenus pour l'échantillon dont l'électrode supérieure en Pt, a été déposée sur le STO cristallisé d'une épaisseur de 45 nm et qui a subi le recuit de guérison :

- Inférieurs à 10^{-7} A/cm² à 3 V et 25°C,

- Inférieurs à 10^{-4} A/cm² à 3 V et 125°C.

Ces résultats semblent encourageants au vu des valeurs requises pour les applications de découplage et de liaison présentées au chapitre 1 §2.2 ($J = 10^{-4}$ A/cm² à 5 V et 125°C). La principale difficulté est cependant le faible champ de claquage observé (< 1 MV/cm).

On montre là encore qu'un recuit après le dépôt de l'électrode supérieure est indispensable pour améliorer les performances des capacités.

Notons également que les principaux mécanismes d'injection peuvent s'apparenter à une émission thermo-ionique des porteurs de charge au travers de la barrière métal/isolant.

3. Influence du procédé d'élaboration des capacités MIM

3.1.Introduction

Après l'étude de l'influence de la structure du diélectrique ainsi que celle du dispositif MIM (choix des électrodes) sur les performances des capacités, nous présentons ici l'influence de la technologie d'élaboration des capacités sur leurs propriétés.

Deux technologies de réalisation de capacités MIM ont été mises en oeuvre au cours de cette étude. La première est une technologie « simple » dans laquelle l'électrode supérieure est élaborée par *lift-off* (cf chapitre 2 § 5.2.1). Les tests électriques sont ensuite réalisés directement en posant une pointe à l'aplomb de la capacité et en reprenant le contact avec l'électrode inférieure en bord d'échantillon.

La deuxième technologie (présentée ci-après) a été développée en vue de l'intégration sur puce des capacités MIM. Pour cela trois niveaux de masques ont été réalisés.

3.2.Présentation de la technologie 100 mm

Afin de mener plus avant la technologie des capacités MIM, plusieurs lots ont été dédiés à la mise au point d'une technologie sur plaques de 100mm de diamètre, destinée à la réalisation de capacités avec plots de tests déportés (3 niveaux de lithographie), permettant une évaluation statistique des performances du STO (mesure en automatique d'un grand nombre de capacités par substrat).

3.2.1. *Elaboration de l'empilement*

L'empilement réalisé est présenté sur la Figure 5-18.

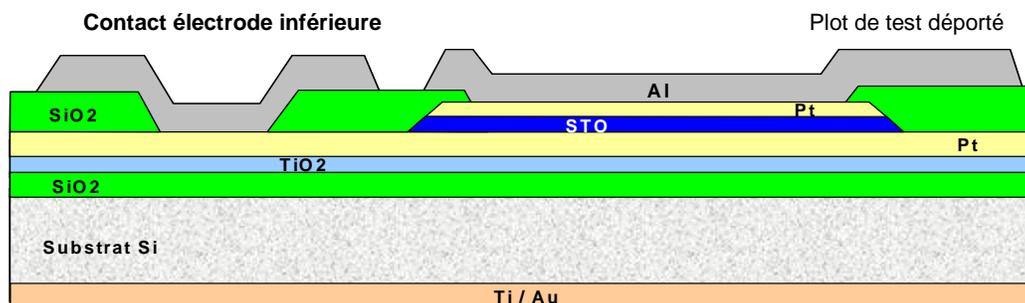


Figure 5-18 : Empilement (3 niveaux de lithographie)

Le procédé d'élaboration à partir de plaques présentant l'empilement Pt/TiO₂/SiO₂/Si est le suivant :

- Dépôt pleine plaque du STO par IBS,
- Dépôt pleine plaque du métal d'électrode supérieure (Pt) par pulvérisation magnétron RF,
- Recuit de cristallisation du STO,
- Gravure par usinage ionique (cf chapitre 2 §5.2.2) du Pt supérieur afin de délimiter la surface de la capacité, et du STO afin de reprendre le contact avec l'électrode inférieure,
- Dépôt et gravure du SiO₂ isolant,
- Dépôt et gravure de l'Al pour l'élaboration des plots de contact déportés.

Pour cette étude, l'épaisseur de STO a été fixée à 100 nm.

L'aluminium a été sélectionné pour la réalisation du niveau de métal pour plots déportés car il est moins coûteux et les procédés de gravure sont mieux maîtrisés que dans le cas du platine. Différents essais ont été réalisés pour ce dernier niveau : Al, Ti/Al, TiN/Al. Cependant, l'adhérence du platine est faible et les empilements Ti/Al et TiN/Al ont conduit à des délaminations du platine sous-jacent (les couches de Ti et TiN sont très contraintes) alors que la couche d'Al seule (faiblement contrainte) n'a pas entraîné de décollement. L'insertion d'une couche barrière Ti ou TiN entre le platine et l'aluminium n'est donc pas souhaitable.

La Figure 5-19 présente un spectre obtenu lors d'une analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) réalisée à l'aplomb d'une capacité.

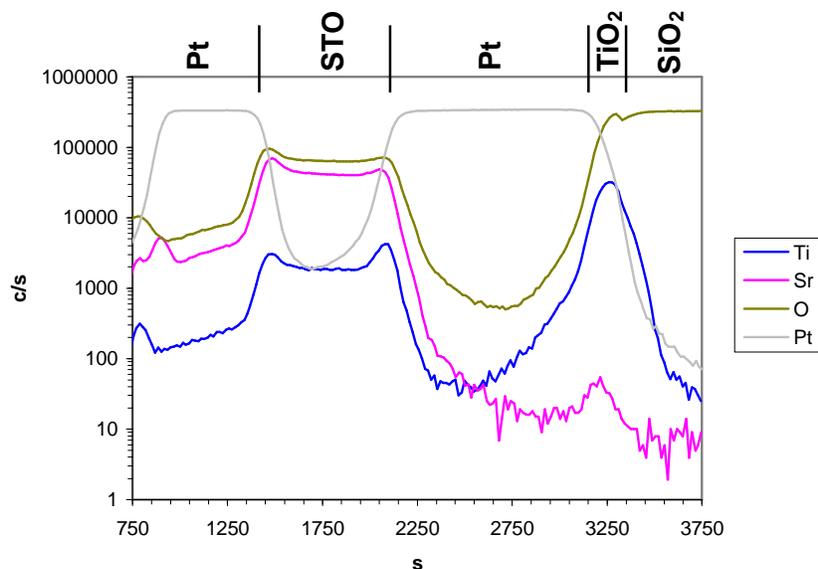


Figure 5-19 : Spectre SIMS réalisé à l'aplomb d'une capacité.

Pour clarifier la figure, les spectres de l'Al et du Si n'ont pas été représentés.

On retrouve bien toutes les couches de l'empilement Pt/STO/Pt/TiO₂/SiO₂ réalisé. En ce qui concerne l'allure générale des courbes, leurs pentes peuvent avoir plusieurs origines :

- l'abrasion réalisée lors de l'analyse,
- la diffusion des espèces dans les différentes couches,
- la rugosité des interfaces.

Les pentes de la courbe de Pt dans le domaine du STO sont probablement dues à la nature des interfaces STO/Pt que nous avons étudiées précédemment (§1.1.2). Dans le Pt supérieur, les pentes du Sr, du Ti et de l'O décroissent de la même façon, il y a donc probablement une légère diffusion du STO dans le Pt.

On observe aux interfaces de légers pics dans les différentes courbes, ceux-ci sont dus à des artefacts de mesure. Toutefois un pic du Ti un peu plus grand à l'interface entre le STO et le Pt inférieur indique une légère accumulation de Ti à cette interface.

Dans la couche de STO, les courbes du Sr, du Ti et de l'O sont planes, le STO est donc stable même après le recuit de cristallisation.

3.2.2. *Résultats électriques*

Des valeurs de constante diélectrique aux alentours de 250 ont été obtenues et les courants de fuites observés sont de l'ordre de 10^{-5} A/cm² pour une tension appliquée de 2V à température ambiante. Le champ de claquage est également supérieur à 1MV/cm pour des couches de STO de 100nm d'épaisseur, ce qui correspond à une tension supérieure à 10 V. Après mise au point de l'empilement, les rendements des tests électriques en fin d'élaboration ont pu être stabilisés aux alentours de 80 à 90%.

Il apparaît donc une différence au niveau des valeurs de capacité suivant la technologie utilisée : la technologie *lift-off* présente des valeurs de constante diélectrique maximales de l'ordre de 120 (cf chapitre 3) alors que les constantes diélectriques obtenues grâce à la technologie « 100 mm » sont deux fois plus élevées.

3.3. Pourquoi une telle différence de constante diélectrique ?

3.3.1. *Expériences de compréhension*

Afin de comprendre les deux comportements observés selon la technologie employée, nous avons listé les différences technologiques qui pourraient être à l'origine des différences de constantes diélectriques obtenues.

Les valeurs de constante diélectrique « moyennes » (de l'ordre de 120) ont été obtenues lors de l'élaboration de l'électrode supérieure par *lift-off* pour laquelle le recuit de cristallisation a été effectué après gravure de l'électrode supérieure de Pt alors que les fortes valeurs de constante diélectrique (de l'ordre de 250) ont été obtenues pour une élaboration de l'électrode supérieure par usinage ionique, lorsque le recuit de cristallisation est effectué après dépôt et avant gravure du Pt supérieur.

Nous avons donc décidé de mener une étude sur trois plaques de 100 mm de diamètre présentant des variations dans le procédé d'élaboration des capacités pour comprendre le phénomène en essayant de décorrélérer ses origines possibles.

Ces plaques comportent le même Pt inférieur ainsi que le même STO et le même Pt supérieur. Elles ont également subi le même recuit de cristallisation du STO à 450°C sous air pendant 1 h. Notons que pour ces trois échantillons, le STO n'a pas été gravé.

Seule la technique de gravure de l'électrode supérieure ainsi que l'enchaînement des étapes différent :

- *Lift-off* / usinage ionique,
- Recuit sur électrode de Pt gravée / recuit sur Pt pleine plaque.

Les procédés d'élaboration de l'électrode supérieure sont présentés en détails dans l'annexe 6. Le Tableau 5-2 est un résumé des différentes technologies mises en œuvre.

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif de la technologie pour chaque plaque de l'étude.

N° de plaques	Technologie
P17	<i>Lift-off</i> puis recuit
P18	Recuit puis usinage ionique
P19	Usinage ionique puis recuit

3.3.2. Caractérisation électrique

Des tests électriques C(0V) ont été réalisés sur ces plaques pour voir si l'on retrouvait les deux comportements observés en ce qui concerne la constante diélectrique.

La plaque P18 présente des valeurs de constante diélectrique bien plus élevées que les autres plaques comme le montre la Figure 5-20. On atteint en effet une valeur proche de 290 pour la plaque P18 qui a subi le recuit de cristallisation du STO avant usinage ionique, comme dans la technologie « 100 mm », alors que pour les plaques P17 et P19, la constante diélectrique se situe aux alentours de 130. La plaque P19 présente toutefois une constante diélectrique un peu plus élevée que la plaque P17 ($\epsilon_{P19} \sim 135$ et $\epsilon_{P17} \sim 125$).

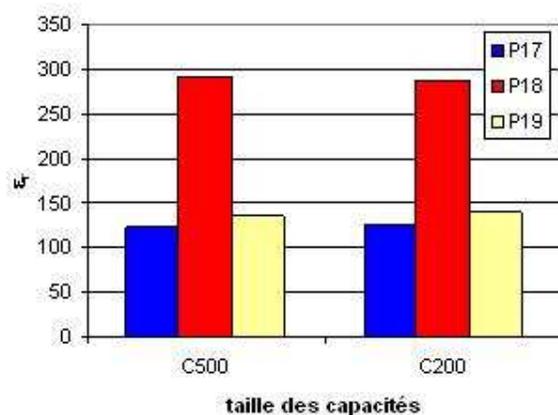


Figure 5-20 : Calcul de la constante diélectrique pour deux tailles de capacité (C500 : 500x500 μm et C200 : 200x200 μm) dans les trois cas de procédés d'élaboration.

Cette différence ne peut pas provenir d'une différence d'épaisseur de STO, le STO ayant été déposé sur les trois plaques en même temps. Elle ne peut pas non plus provenir d'une différence de recuit, car pour cette étude, les recuits ont été effectués en salle blanche dans le même four (four TTH25 présenté au chapitre 2 §5.3).

Par contre, dans les deux cas où la constante diélectrique est plus faible, les électrodes supérieures ont été gravées avant le recuit de cristallisation. De plus, dans ces deux cas, les échantillons ont subi une légère montée en température avant le recuit de cristallisation : plaque chauffante à 115°C pendant deux minutes pour la plaque P17 et chauffage lors de l'usinage ionique (température indéterminée) pour la plaque P19.

3.3.3. *Caractérisation physico-chimique*

Des analyses de diffraction X ont été menées sur les trois échantillons afin d'étudier la cristallisation du STO. Les spectres de diffraction en mode θ - 2θ sont présentés en Figure 5-21. Il ne semble pas montrer de différences flagrantes entre les échantillons. Tous les trois sont cristallisés dans la phase pérovskite cubique du STO. Il n'y a pas de différence d'orientation cristalline notable entre les trois plaques.

On observe également les pics caractéristiques du Pt et du Si.

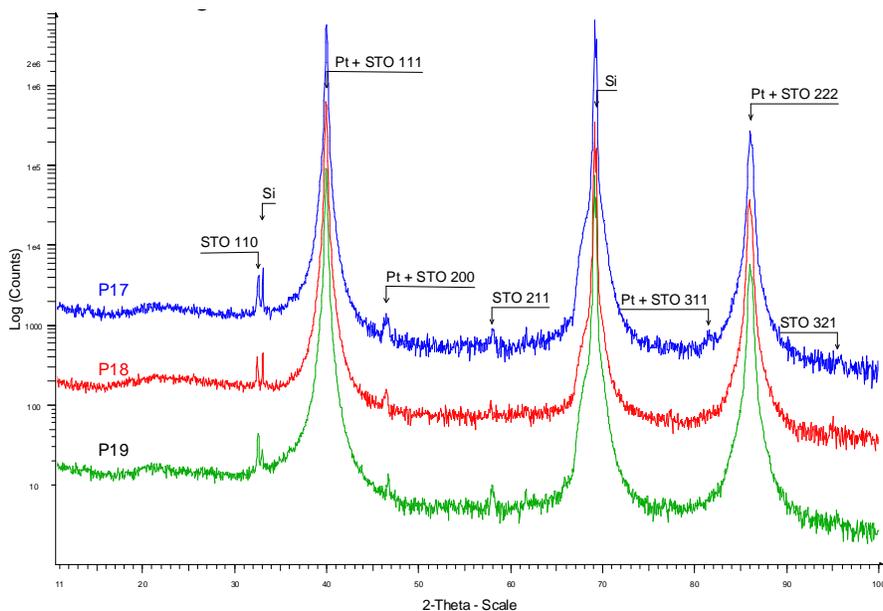


Figure 5-21 : Spectres de diffraction θ - 2θ réalisés sur les trois échantillons

Afin de calculer la taille des grains de STO et d'observer un éventuel décalage de pic, un profil de diffraction en mode 2θ -scan (mode présenté en annexe 7) a été réalisé sur le pic STO110 pour chaque échantillon. Ces profils sont présentés en Figure 5-22. Ce pic est l'un des seuls pics où l'on ne voit que le STO. En effet, le Pt et le STO ont des paramètres de mailles très proches et il existe peu de pics du STO décorrélés des pics du Pt.

Les profils de diffraction en mode 2θ -scan montrent un décalage du pic STO110 vers les petits angles dans le cas de la plaque P18, ce qui pourrait signifier que le paramètre de maille hors plan du STO sur la plaque P18 est plus grand que celui des deux autres plaques. Si on applique les propriétés standards d'élasticité, le paramètre dans le plan de la plaque P18 devrait être plus petit que pour les deux autres plaques. Dans le cas de la plaque P18, le STO est peut-être plus contraint. Or une étude récente [9] a montré qu'il était possible d'induire un phénomène de ferroélectricité à température ambiante en appliquant des contraintes à une couche de STO et ainsi d'augmenter sa constante diélectrique. L'augmentation des contraintes dans la couche de STO de la plaque P18 peut donc être à l'origine de l'augmentation de la constante diélectrique.

La taille des grains est calculée d'après la formule de Scherrer connaissant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré :

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Équation 5-7}$$

Où D est le diamètre des grains, λ , la longueur d'onde du faisceau incident (ici la raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), θ , l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon et FWHM, la largeur à mi-hauteur du pic (*Full Width at Half Maximum* en anglais).

Notons que cette largeur à mi-hauteur peut dépendre de deux facteurs : la taille des cristallites et/ou un gradient de contraintes dans le matériau. Nous avons choisi ici de l'interpréter par la taille des grains.

On observe que la taille de grain diffère également selon les échantillons. La plaque P18 présente une taille de grain bien plus élevée que les plaques P17 et P19 (D_{P17} et $D_{P19} \sim 2/3 D_{P18}$).

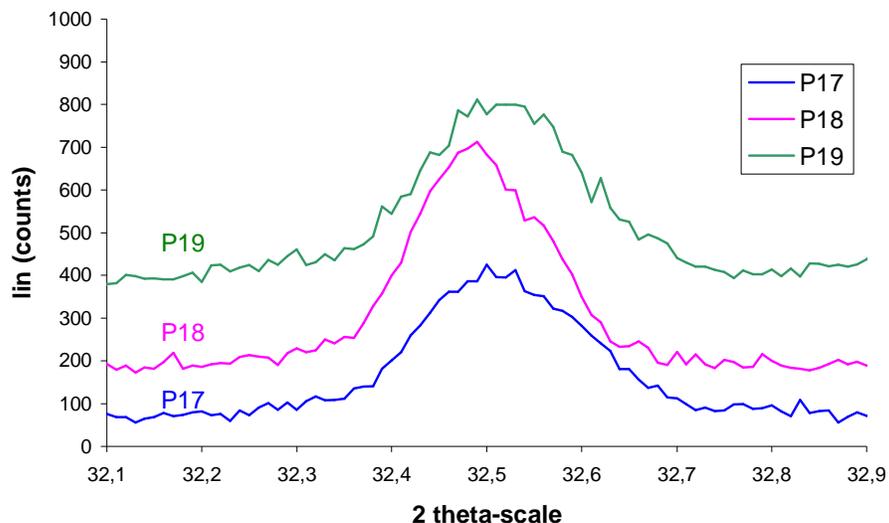


Figure 5-22 : Profils de diffraction en mode 2 θ -scan réalisés sur le pic STO211

Le Tableau 5- est un récapitulatif présentant pour chaque plaque la position du sommet du pic 110 du STO ainsi que la taille de grain calculée par la méthode de Scherrer (en négligeant l'élargissement du pic dû aux contraintes internes).

Tableau 5-3 : Position du pic 110 et taille de grain du STO calculée pour les trois plaques

N° de plaque	Position du pic	Taille de grain
P17	32,51°	43,1 nm
P18	32,49°	61,6 nm
P19	32,53°	39,7 nm

Ainsi, la plaque qui possède la constante diélectrique la plus élevée présente également les plus gros grains. Les plaques P17 et P19 présentent quant à elles, environ la même constante diélectrique et la même taille de grain.

Ce comportement a déjà été observé dans la littérature [10,11]. La constante diélectrique et la taille de grain varient dans le même sens. He et al. [11] ont attribué cette augmentation au fait qu'un matériau composé de gros grains possède moins de joints de grains qu'un matériau composé de grains fins. Or les joints de grains sont moins bien structurés que les grains et possèdent des propriétés électriques moindres.

3.3.4. *Discussion*

Lors de son élaboration la plaque P17 a été recuite à 115°C pendant deux minutes ; ce recuit est intervenu avant la phase de cristallisation du STO. L'usinage ionique qu'a subi la plaque P19 avant le recuit de cristallisation est également une source de chaleur. La plaque P18, quant à elle, n'a subi aucune étape réalisée à haute température avant la cristallisation du STO. La croissance des grains est peut-être bloquée par ces étapes lors desquelles les plaques sont chauffées à une température moins élevée que celle du recuit nécessaire à la cristallisation du STO.

Cette théorie est également soutenue par le fait que lorsque le STO est déposé à 150°C, même si les capacités sont élaborées avec la technologie « 100 mm », elles ne présentent pas de fortes valeurs de constante diélectrique. Dans ce cas-là, l'étape réalisée à une température inférieure à la température de cristallisation est le dépôt même du diélectrique.

La Figure 5-23 regroupe les valeurs de constante diélectrique calculées lors d'une étude au cours de laquelle nous avons fait varier les conditions de dépôt de l'électrode inférieure de Pt et du STO. On observe que la plaque P28 pour laquelle le STO a été déposé à 150°C, présente une constante diélectrique égale à 132 alors que la plaque P26 qui a subi exactement le même procédé d'élaboration (technologie « 100 mm »), à l'exception de la température de dépôt du STO ($T = 25^{\circ}\text{C}$), présente une constante diélectrique bien plus élevée, égale à 350.

Comme pour les plaques P17 à P19, la taille des cristallites a été calculée pour ces deux plaques à partir de la largeur à mi-hauteur du pic 110 du STO. On obtient une taille de 38,7 nm pour la plaque P28 et 72,0 nm pour la plaque P26. Là encore, la taille des cristallites obtenue à partir de ces mesures, en négligeant les contraintes internes, montre une corrélation très forte avec la constante diélectrique.

L'introduction d'une étape en température avant la cristallisation du STO doit jouer sur le rapport entre la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance.

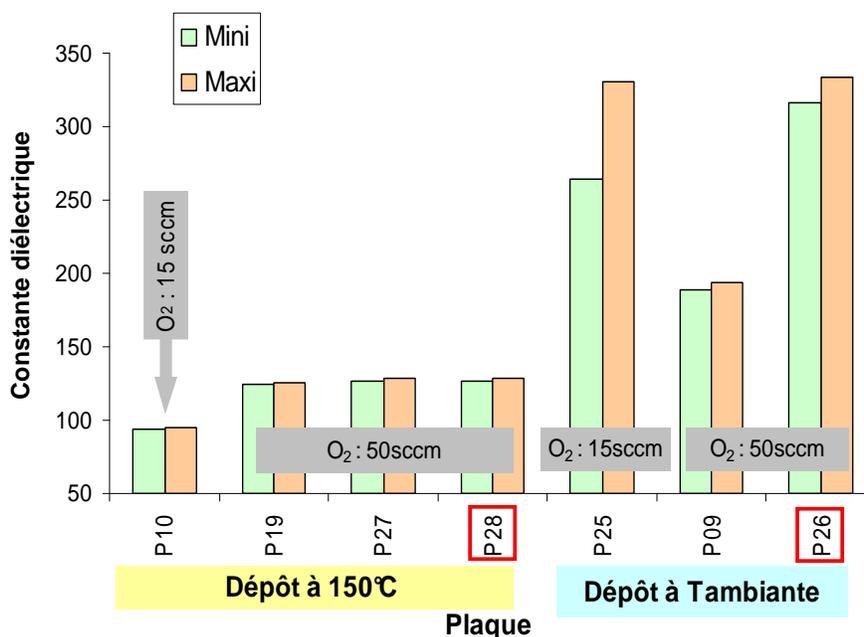


Figure 5-23 : Valeurs de constante diélectrique calculées lors de la réalisation d'un lot exploratoire en utilisant la technologie « 100 mm ».

3.4. Conclusion

Différents procédés d'élaboration des capacités MIM ont été mis en œuvre au cours de cette étude. La différence se situe principalement au niveau de l'élaboration de l'électrode supérieure : par *lift-off* ou par usinage ionique. Les caractérisations électriques ont montré que le procédé utilisant l'usinage ionique permet d'obtenir des valeurs de constantes diélectriques beaucoup plus élevées (deux fois plus élevées environ) que lorsque l'électrode supérieure est élaborée par *lift-off*. Une étude plus fine a permis de montrer, grâce à des analyses de diffraction X, que selon le procédé employé, la taille des cristallites ainsi que le paramètre de maille hors plan variaient. Lorsque les échantillons subissent une étape en température inférieure à la température de cristallisation avant le recuit de cristallisation, la croissance des grains est inhibée, les contraintes sont moins élevées et la constante diélectrique est plus faible. La taille des cristallites et/ou le gradient de contraintes dans le STO sont donc les paramètres physiques qui influent le plus sur la constante diélectrique.

4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de montrer que les performances des capacités peuvent être grandement influencées par la technologie mise en œuvre. Trois études ont été menées sur :

- L'épaisseur du diélectrique,
- La nature des électrodes,
- Le procédé d'élaboration de l'électrode supérieure.

Nous avons montré que la diminution de l'épaisseur de diélectrique permettait non seulement d'optimiser la capacité surfacique mais également de diminuer les courants de fuite grâce à l'absence de joints de grains marqués qui représentent des chemins préférentiels au passage du courant.

L'étude concernant la nature des électrodes et les courants de fuite a montré qu'il existe un régime Schottky (mécanisme à l'interface électrode/diélectrique) permettant de donner un ordre de grandeur de la hauteur de barrière entre le métal d'électrode et le diélectrique. Cette étude a également montré qu'afin de réduire les courants de fuite dans les capacités, le Pt en tant que matériau d'électrode est préférable à l'Au.

La présence d'un recuit dit de « guérison » après dépôt de l'électrode supérieure permet également d'améliorer les performances électriques des capacités (diminution des courants de fuite) car il permet de guérir les défauts à l'interface métal/diélectrique qui apparaissent lors du dépôt de l'électrode supérieure.

De plus, nous avons mis au point un procédé d'élaboration des capacités MIM qui permet d'obtenir des valeurs de constante diélectrique élevées (supérieures à 200). Les différences de constante diélectrique observées selon le procédé d'élaboration semblent pouvoir s'expliquer par une différence de taille de grain et de contraintes : la constante diélectrique du STO augmente avec la taille de grain et les contraintes dans le film.

Ainsi la meilleure structure est une structure Pt/diélectrique/Pt pour laquelle le diélectrique présente une épaisseur faible et est cristallisé après dépôt du métal d'électrode et avant la gravure de l'électrode supérieure par usinage ionique.

Bibliographie

- [1] B.T. Lee, C.S. Hwang, *Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, **Applied Physics letters**, 2000, vol 77 n°1 p124-126.
- [2] K. Natori, D. Otani, N. Sano, *Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor*, **Applied Physics letters**, 1998, vol 73 n°5 p632-634.
- [3] M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, *Electrical characterization of stressed and broken down SiO₂ films at a nanometer scale using a conductive atomic force microscope*, **Journal of Applied Physics**, 2002, vol 91, n°4, p2071–2079.
- [4] M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, A. Olbrich, B. Ebersberger, *Nanometer-scale electrical characterization of stressed ultra thin SiO₂ films using conducting atomic force microscopy*, **Applied Physics Letters**, 2001, vol 78, n°26, p4181–4183.
- [5] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, *Conducting atomic force microscopy for nanoscale electrical characterization of thin SiO₂*, **Applied Physics Letters**, 1998, vol 73, n°21, p3114–3116.
- [6] G. Cellere, M.G. Valentini, A. Paccagnella, *Plasma-induced Si/SiO₂ interface damage in CMOS*, **Microelectronic Engineering**, 2002, vol 63, p433-442.
- [7] G. Cellere, L. Pantisano, M.G. Valentini, A. Paccagnella, *Depassivation of latent plasma damage in nMOSFETs*, **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, 2001, vol 1, n°3, p144-149.
- [8] H.C. Li, C.C. Chen, C.H. Chien, S.K. Hsein, M.F Wang, T.S. Chao, T.Y. Huang, C.Y. Chang, *Evaluation of plasma charging damage in ultrathin gate oxides*, **IEEE Electron Device Letters**, 1998, vol 19, n°3, p68-70.
- [9] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffner, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Scholm, *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*, **Nature**, 2004, vol 430, p758-761.
- [10] B.A. Baumert, L.H. Chang, A.T. Matsuda, T.L. Tsai, C.J. Tracy, R.B. Gregory, P.L. Fejes, N.G. Cave, W. Chen, D.J. Taylor, T. Otsuki, E. Fujii, S. Hayashi, K. Suu, *Characterization of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate-thin films*, **Journal of Applied Physics**, 1997, vol 82 n°5, p2558-2566.
- [11] S. He, Y. Li, X. Liu, B. Tao, D. Li, Q. Lu, *Correlations between grain size and nonlinear dielectric properties of as-deposited SrTiO₃ thin films*, **Thin Solid Films**, 2005, vol 478, p261-264.

Chapitre 6 : Capacités MIM STO/BTO

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation de capacités MIM à base de multicouches SrTiO₃/BaTiO₃ déposés par IBS.

Dans un premier temps un état de l'art des dépôts SrTiO₃/BaTiO₃ ainsi que l'intérêt de ces empilements sont présentés. Nous abordons ensuite la stratégie d'élaboration de nos multicouches ainsi que la caractérisation électrique et physico-chimique des capacités.

Une caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET) a également été effectuée afin de mieux comprendre les phénomènes d'interface.

Sommaire

1.	Etat de l'art	213
1.1.	Intérêt des multicouches STO/BTO	213
1.2.	Synthèse bibliographique	214
2.	Elaboration des multicouches	218
2.1.	Essais préliminaires	218
2.2.	Réalisation des empilements	220
2.2.1.	Choix des empilements	220
2.2.2.	Elaboration des films	221
3.	Caractérisation	221
3.1.	Caractérisation physico-chimique	221
3.1.1.	Observations MEB	221
3.1.2.	Analyses SIMS	222
3.2.	Caractérisation électrique	224
3.2.1.	Constante diélectrique	224
3.2.2.	Linéarité	226
4.	Microscopie électronique en transmission	227
4.1.	Présentation	227
4.2.	Echantillon amorphe	228
4.3.	Echantillons cristallisés	231
4.3.1.	Allure générale	231
4.3.2.	Interfaces	234
5.	Conclusion du chapitre	237
	Bibliographie	239

1. Etat de l'art

1.1. Intérêt des multicouches STO/BTO

De nombreuses études ont été menées pour améliorer les propriétés électriques du BTO en substituant d'autres cations à Ba et Ti. En particulier, lorsque Ba est remplacé par Sr dans la solution solide (Ba,Sr)TiO₃, la constante diélectrique augmente considérablement [1].

La préparation de systèmes artificiels constitués d'empilements de superréseaux BTO/STO vise à contraindre les films de BTO afin de moduler leurs propriétés ferroélectriques [2].

En effet, à température ambiante le BTO est dans sa forme quadratique. Il présente une distorsion ferroélectrique impliquant le déplacement des cations Ti⁴⁺ et Ba²⁺ par rapport aux anions O²⁻ qui conduit à un moment dipolaire volumique. Cette distorsion correspond à une différence de paramètres de maille de 1% entre l'axe a et l'axe c. Lorsque l'on combine des films de BTO à des films de STO, il existe un désaccord de 3% entre leurs paramètres de maille dans le plan ($a_{\text{BTO}} = 3,990 \text{ \AA}$ et $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$). En changeant la périodicité et l'épaisseur des couches lors de la réalisation d'un empilement (BTO/STO)_n on peut donc faire varier les contraintes. Cette modulation artificielle va permettre de faire varier les propriétés diélectriques.

L'effet de contrainte dû au désaccord de paramètres de maille dans le plan est illustré par la Figure 6-1. Il pourrait donner lieu à une augmentation du paramètre de maille c de BaTiO₃ et ainsi augmenter la constante diélectrique.

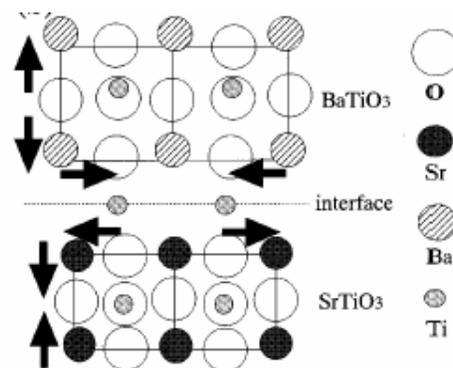


Figure 6-1 : Effet de la contrainte causée par le désaccord de paramètres de maille [2]

1.2.Synthèse bibliographique

Les premiers dépôts de multicouches BTO/STO ont été réalisés par Iijima et al. par évaporation de sources métalliques sur des substrats de STO (100) [3]. Des multicouches ont également été déposés par voie sol-gel [4-6], par voie chimique en phase vapeur [7-9], par pulvérisation [10,11], par épitaxie par jet moléculaire [12-14] et par ablation laser [15-18].

Shimoyama et al. [19] ont également développé en 2002 une méthode d'épitaxie par jet moléculaire sous une très faible pression partielle d'oxygène (inférieure à 10^{-8} Pa), dans laquelle l'oxydation du film se fait à travers le substrat (Figure 6-2). Dans ce cas, les atomes métalliques arrivant sur la surface absorbe l'oxygène du substrat de STO chauffé à 650°C puis de la couche sous-jacente ; les lacunes d'oxygène ainsi créées diffusent alors vers le substrat. Ceci est possible grâce à un grand coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène dans le substrat.

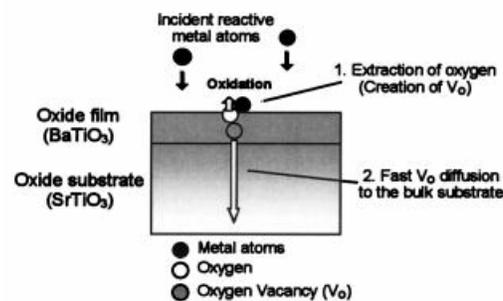


Figure 6-2 : Schéma du mécanisme de croissance par épitaxie par jet moléculaire sous atmosphère non oxydante [19]

Le tableau 6-1 présente un aperçu des études réalisées sur les empilements STO/BTO en structure MIM. Les valeurs de constante diélectrique obtenues varient entre 370 (valeur équivalente voire inférieure à des couches de STO ou BTO) et 1282.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par Kim et al. [18] avec une constante diélectrique bien plus élevée que celles de STO, BTO ou (Sr_{0,5}Ba_{0,5})TiO₃. Notons que les températures nécessaires à l'obtention de telles valeurs sont assez élevées (entre 500°C et 750°C).

Tableau 6-1 : Etudes sur les empilements STO/BTO en structure MIM.

Réf.	Technique de dépôt	Température du procédé	Empilement	Epaisseur	ϵ_{\max}
[4]	Sol-gel	650°C	Au/(BTO/STO) ₁₀ /Pt/SiO ₂ /Si	400 nm	400
[5]	Sol-gel	700°C	Au/STO/(BTO/STO) ₂ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si	640 nm	527
[6]	Sol-gel	750°C	(BTO/STO) ₆ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si	~ 400 nm	660
[7]	AL-MOCVD	620°C	Au/(BTO/STO) ₂₀ /STO:Nb	90 nm	425
[9]	MOCVD	600°C	Pt/(BTO/STO) ₁₅ /STO:Nb	285 nm	620
[10]	RF PVD	500°C	Pt/(BTO/STO) ₄ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si	450 nm	370
[11]	RF PVD	750°C	Pt/(BTO/STO) ₄₀ /LaNiO ₃ /STO	160 nm	525
[2]	PLD	650°C	Pt/(BTO/STO) ₁₂₅ /STO:Nb	200 nm	900
[16]	PLD	650°C	Au/(BTO/STO) _{~160} /Pt/Si	800 nm	550
[17]	PLD	600°C	Pt/(BTO/STO) ₁₁₀ /STO:Nb	100 nm	594
[18]	PLD	650°C	LSCO/(BTO/STO) _{~50} /LSCO/MgO	100 nm	1282

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la périodicité des empilements (STO/BTO)_n sur leurs constantes diélectriques [2,4,7,10,11,15-17].

Lorsque la périodicité des couches diminue, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de chaque couche de STO et BTO diminue, la constante diélectrique augmente (Figure 6-3) [17]. Ceci vient du fait que la polarisation est affectée par les contraintes dues à la différence de paramètres de maille entre les couches [7]. En effet, le paramètre de maille hors plan *c* du BTO augmente lorsque l'on réduit la périodicité à cause des déformations imposées par le STO qui a un paramètre de maille plus petit que le BTO dans le plan (Figure 6-4) [2]. La contrainte à l'interface STO/BTO joue donc un rôle important dans l'amélioration de la constante diélectrique. Plus l'épaisseur de BTO est fine, moins les contraintes se relâchent et plus le paramètre de maille *c* du BTO augmente.

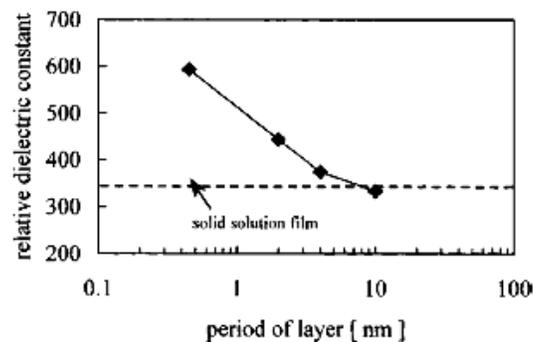


Figure 6-3 : Evolution de la constante diélectrique avec la périodicité d'un empilement BTO/STO [17].

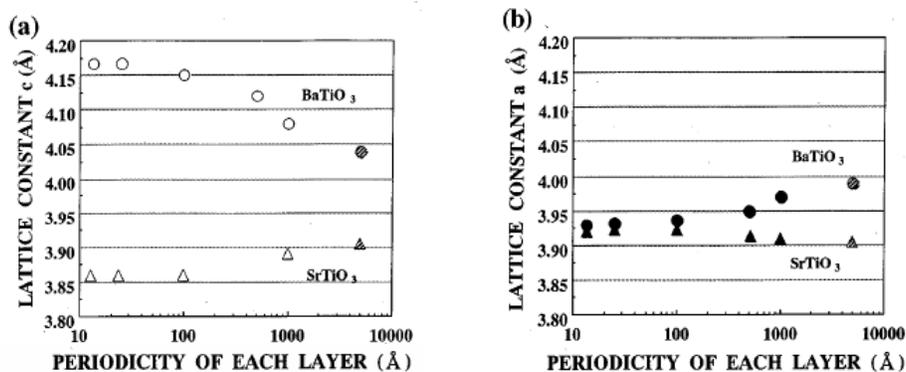


Figure 6-4 : Evolution des paramètres de maille c (a) et a (b) de STO et BTO avec la périodicité d'empilements STO/BTO. L'épaisseur totale des empilements est de 2000 Å. [2]

Kim et al. [20] ont également montré que la constante diélectrique d'un empilement STO/BTO atteint un maximum pour une certaine valeur de distorsion des couches de STO et de BTO. Dans la Figure 6-5, la distorsion est représentée par le rapport c/a des paramètres de maille, c étant le paramètre normal à la surface de la couche et a , le paramètre dans le plan.

Par contre, Tabata et al. [15] ont noté que lorsque la périodicité diminue au point d'atteindre des couches de STO ou BTO constituées d'une seule couche atomique, la constante diélectrique décroît de nouveau. Ceci est dû au fait que la structure du matériau correspond alors à celle de la solution solide $(\text{Ba}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$: chaque ion Ti^{4+} est entouré de quatre ions Ba^{2+} et de quatre ions Sr^{2+} ; on retrouve donc le comportement de la solution solide pour laquelle la constante diélectrique est plus faible [15].

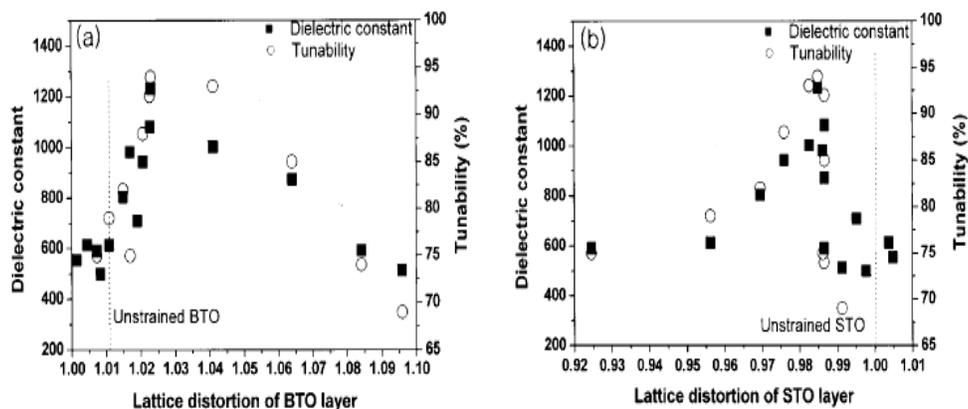


Figure 6-5 : Variation de la constante diélectrique et de la non linéarité d'empilements STO/BTO en fonction de la déformation des mailles de BTO (a) et de STO (b). [20]

Dubourdieu et al. [9] ont trouvé, quant à eux, que la constante diélectrique diminue lorsque la périodicité diminue. Toutefois, dans leur étude, l'épaisseur totale de l'empilement diminue également. Ce n'est donc pas en contradiction avec ce que l'on vient de voir.

En effet, lorsque la périodicité ne change pas et que seule l'épaisseur est réduite, on observe une diminution de la constante diélectrique (Figure 6-6). Ceci est expliqué par un effet de taille de grain : la taille des grains augmente avec l'épaisseur [18,10] or on a vu précédemment que la constante diélectrique augmentait avec la taille de grain.

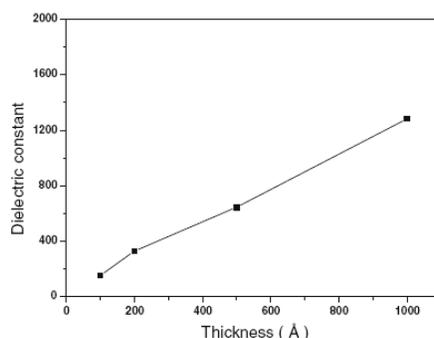


Figure 6-6 : Evolution de la constante diélectrique d'un empilement STO/BTO avec son épaisseur [18].

En ce qui concerne la transition de phase paraélectrique – ferroélectrique, une étude par spectrométrie Raman polarisée sur des multicouches ayant des périodicités d'empilement de six à dix mailles montre que la transition est diffuse et décalée vers 650-700 K alors que les transitions dans le cas de STO et BTO ont lieu à des températures plus faibles (35 K extrapolé pour STO et 393 K pour BTO). Aucune autre transition n'est observée vers les basses températures jusqu'à 77 K [21].

Tabata et al. [2] vont également dans ce sens en montrant que la constante diélectrique d'empilement STO/BTO peut augmenter jusqu'à 200°C voire plus, les mesures n'ayant pas été réalisées pour des températures plus élevées. Ils supposent une stabilisation de la phase quadratique du BTO due aux contraintes en compression induites par le STO dans le BTO.

Certains auteurs ont montré que les multicouches STO/BTO présentent des constantes diélectriques plus élevées que STO, BTO et que la solution solide $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ [2,6,11,15,18,22]. En effet, le principal défaut des films minces de STO, BTO et $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ pour les applications en microélectronique semble être la diminution de leur constante diélectrique avec l'épaisseur du film. Tabata et al. [2] ont comparé des empilements STO/BTO à la solution solide $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{TiO}_3$ et ont observé que pour des épaisseurs

inférieures à 200 nm la constante diélectrique de $(\text{Sr}_{0,5},\text{Ba}_{0,5})\text{TiO}_3$ diminue et devient quasiment nulle pour une épaisseur de 25 nm alors qu'elle reste élevée dans le cas d'un empilement STO/BTO.

Toutefois, d'autres auteurs [4,23] ont obtenu des résultats en contradiction avec cela. Koebernik et al. [23] ont montré que la constante diélectrique de la solution solide était plus élevée que celle d'un multicouche pour des films d'épaisseurs supérieures à 50 nm. Dans les deux cas la constante diélectrique diminue lorsque l'épaisseur du film diminue.

Par contre, Koebernik et al. [23] ainsi que Christen et al. [22] ont montré qu'un multicouche présentait une meilleure linéarité en tension que la solution solide (Figure 6-7).

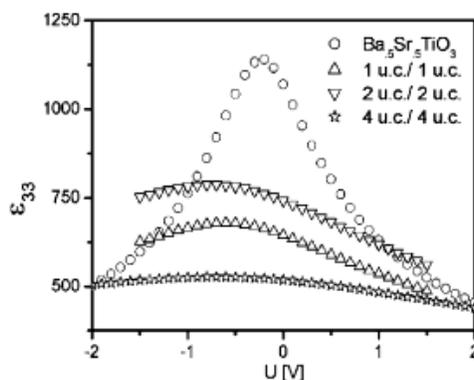


Figure 6-7 : Evolution de la constante diélectrique avec la tension appliquée pour des multicouches STO/BTO de différentes périodicités et pour la solution solide à température ambiante [23].

Au vu de cette synthèse on se rend compte que les modifications des propriétés par l'empilement des différentes couches de STO et BTO sont quelque peu contradictoires et encore mal expliquées ce qui montre l'intérêt d'analyses complémentaires.

2. Elaboration des multicouches

2.1. Essais préliminaires

En vue de l'élaboration de multicouches, de nouvelles couches de STO et BTO ont été réalisées afin d'optimiser les conditions de dépôt. En effet, lors de la réalisation des multicouches, il semble difficile de changer toutes les conditions de dépôt lorsque l'on passe du STO au BTO pour les raisons suivantes :

- Pour ne pas déstabiliser le faisceau d'ions,
- Pour ne pas allonger les durées de dépôt.

Pour ce qui est des changements de paramètres, la température est particulièrement problématique, le chauffage et le refroidissement nécessitant chacun plus de deux heures.

Pour réaliser ces dépôts nous nous sommes basés sur le point de fonctionnement optimal du BTO, obtenu grâce au plan d'expériences que nous avons réalisé (chapitre 3). En effet, nous avons vu au cours de nos deux plans d'expériences que les performances du BTO sont influencées par de plus nombreux paramètres de dépôt que le STO, il semble donc plus simple de partir d'un BTO optimal et d'adapter le STO plutôt que de faire le contraire.

Nous avons fait varier la température de dépôt de nos matériaux car si les dépôts réalisés « à chaud » permettent d'améliorer la constante diélectrique, ils impliquent également une augmentation de la température de transition faible/forte constante diélectrique.

Le Tableau 6-2 présente les conditions de dépôt des monocouches réalisées ainsi que le rappel des conditions de dépôt du BTO n°10 optimisé.

Tableau 6-2 : Conditions de dépôt du SrTiO₃ et du BaTiO₃ en vue d'un choix pour les multicouches.

N° échantillon	T (°C)	V _{CP} (V)	I _{CP} (mA)	V _{IAD} (V)	I _{IAD} (mA)	O ₂ (sccm)
BTO n°10	150	1400	140	400	40	50
BTO 230	25	1400	140	400	40	50
STO 231	150	1400	140	/	/	50
STO 232	25	1400	140	/	/	50

Des tests électriques C(0V) en vue du choix des conditions de dépôt pour les multicouches ont été réalisés sur les empilements Pt/diélectrique/Pt. La Figure 6-8 présente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit pour les essais préliminaires. La courbe concernant le BTO n°10 a été ajoutée pour comparaison.

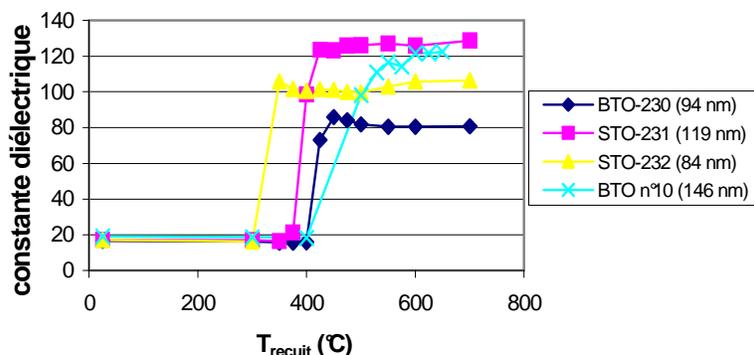


Figure 6-8 : Evolution de la constante diélectrique avec la température de recuit pour les essais préliminaires

Les meilleures valeurs de constante diélectrique sont obtenues pour le BTO n°10 ($\epsilon_r = 120$) et pour le STO-231 ($\epsilon_r = 125$). Le STO-231 est cristallisé au-delà de 400°C et le BTO cristallise à une température un peu supérieure, aux alentours de 500°C.

Les deux autres échantillons, STO-232 et BTO-230, cristallisent pour des températures de recuit un peu moins élevées (respectivement 350°C et 450°C) leur température de dépôt étant plus faible, toutefois leurs constantes diélectriques sont moins élevées ($\epsilon_r = 80$ pour le BTO-230 et $\epsilon_r = 105$ pour le STO-232).

Les échantillons de BTO n°10 et de STO-231 présentent les mêmes conditions de dépôt à l'exception de l'assistance ionique utilisée pour le BTO afin d'en conserver la stœchiométrie. Ces conditions de dépôt ont donc été retenues pour l'élaboration des multicouches.

2.2. Réalisation des empilements

2.2.1. *Choix des empilements*

La stratégie utilisée pour l'étude des multicouches est la suivante : afin de pouvoir comparer les différents empilements, l'épaisseur de diélectrique visée est fixée à 100 nm et nous avons décidé de faire varier la périodicité de l'empilement. Les empilements réalisés sont les suivants :

- Une bicouche STO/BTO (50 nm/50 nm) appelée (STO/BTO)₁,
- Deux bicouches STO/BTO (25 nm/25 nm) appelées (STO/BTO)₂,
- Cinq bicouches STO/BTO (10 nm/10 nm) appelées (STO/BTO)₅.

2.2.2. *Elaboration des films*

Nous avons commencé nos empilements par une couche de STO car il semble cristalliser plus facilement que le BTO. En effet, la transition dans les courbes de constante diélectrique en fonction de la température de recuit a lieu à plus faible température et sur un intervalle de température plus restreint dans le cas du STO. Ceci est peut-être dû au fait que le STO a un paramètre de maille ($a = 3,905 \text{ \AA}$) plus proche de celui du Pt ($a = 3,923 \text{ \AA}$) que le BTO ($a = 3,990 \text{ \AA}$ et $c = 4,032 \text{ \AA}$).

Les différentes couches sont élaborées les unes à la suite des autres sans casser le vide entre chaque dépôt. A chaque changement de couche, le cache se trouvant devant le porte-échantillon est refermé afin de changer de cible (par rotation du porte-cible) sans arrêter le canon à ions. On attend ensuite que le faisceau soit stabilisé (ni arcage électrique ni variation du courant du faisceau) avant de rouvrir le cache pour déposer la couche suivante. Lorsque l'on dépose une couche de BTO, l'assistance ionique est mise en fonctionnement au bout d'une à deux minutes de dépôt pour ne pas repulvériser le STO sous-jacent.

3. Caractérisation

3.1. **Caractérisation physico-chimique**

3.1.1. *Observations MEB*

Des images MEB des empilements en coupe ont été réalisées afin d'observer la microstructure des couches. La Figure 6-9 montre une image de l'empilement composé de deux bicouches. On observe uniquement les bicouches et non pas les monocouches sur cette image, comme sur les observations faites sur les autres empilements non présentées ici. Les interfaces STO/BTO ne peuvent être distinguées alors que l'interface BTO/STO est clairement marquée. Les interfaces STO/BTO et BTO/STO sont donc différentes.

Des observations en microscopie électronique en transmission pourront nous renseigner plus en détails sur la nature des interfaces.

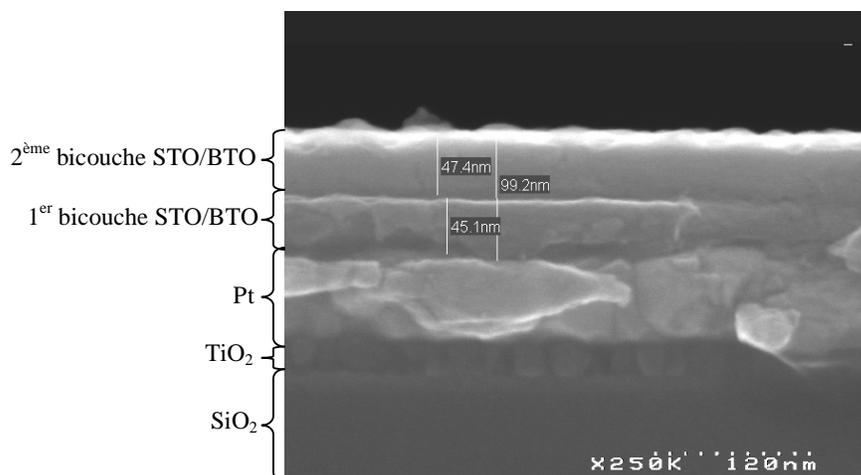


Figure 6-9 : Observation MEB de l'empilement composé de deux bicouches en coupe.

Les observations MEB ont également permis de mesurer les épaisseurs des empilements (Tableau 6-3). Ces épaisseurs, un peu plus faibles que l'épaisseur visée de 100 nm, seront utilisées pour les calculs de constante diélectrique.

Tableau 6-3 : Mesures d'épaisseur des empilements issues des observations MEB.

Empilements	Epaisseurs (nm)
(STO/BTO) ₁	75
(STO/BTO) ₂	95
(STO/BTO) ₅	90

3.1.2. *Analyses SIMS*

Des analyses SIMS ont été réalisées sur les multicouches, avant et après recuit de cristallisation à 625°C afin d'observer l'évolution de l'empilement lors de ce recuit. La Figure 6-10 et la Figure 6-11 présentent les spectres réalisés sur l'empilement composé de cinq bicouches respectivement avant et après recuit.

Les analyses avant et après recuit sont très similaires : les dix monocouches sont bien visibles dans les deux cas. On observe un léger changement des pentes après recuit qui peut être dû à une augmentation de la rugosité ou à une interdiffusion d'espèces entre les couches (particulièrement du Ba dans le STO et du Sr dans le BTO). Toutefois, s'il s'agit d'interdiffusion d'espèces, celle-ci est faible. De tels résultats ont déjà été observés dans la littérature lors de recuit à 700°C, voire plus sur des dépôts de multicouches réalisés par voie sol-gel [5,6].

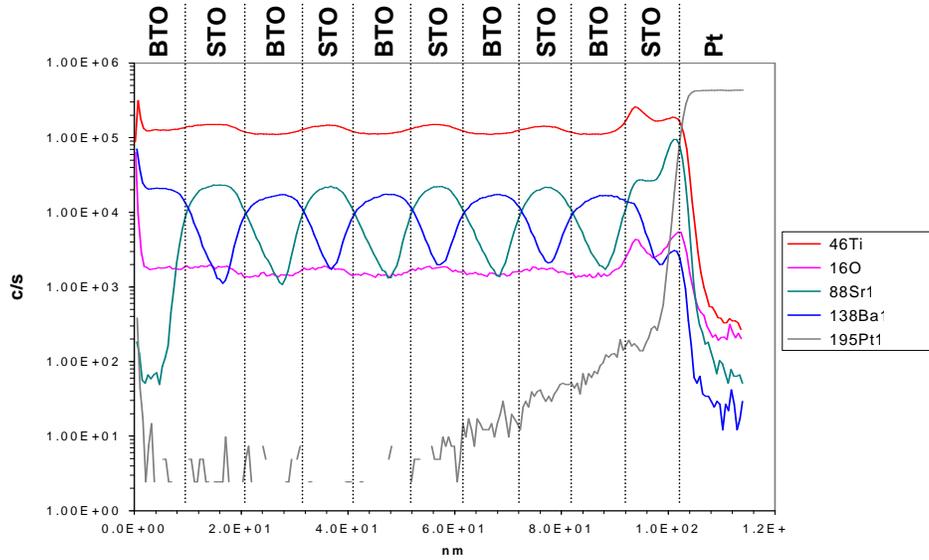


Figure 6-10 : Spectre SIMS de l'empilement (STO/BTO)₅ non recuit.

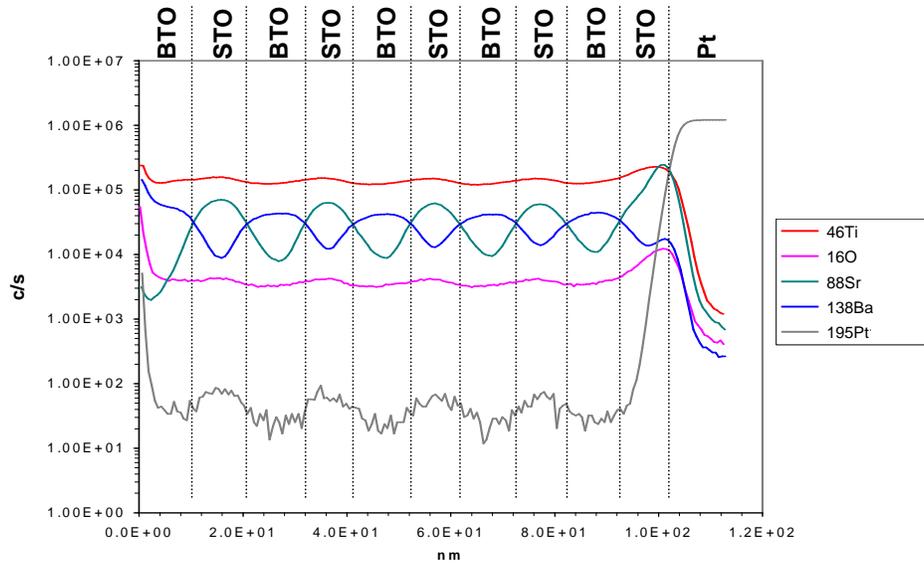


Figure 6-11 : Spectre SIMS de l'empilement (STO/BTO)₅ recuit à 625°C.

Notons que les pentes des courbes sont probablement dues à la technique d'analyse. En effet, lors de l'analyse SIMS, les échantillons subissent une abrasion et les mesures sont effectuées au fur et à mesure. Si les couches sont rugueuses, dans les zones d'interfaces STO/BTO ou BTO/STO, on va analyser les deux couches en même temps comme illustré sur la Figure 6-12.

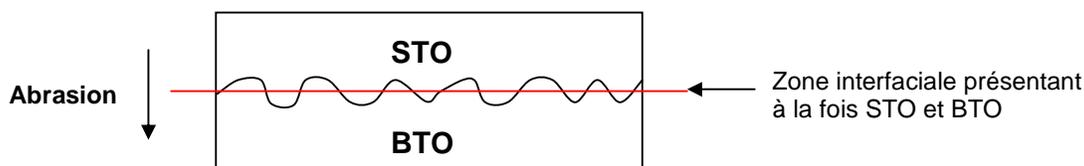


Figure 6-12 : Illustration des effets d'interface lors de l'abrasion au cours de l'analyse SIMS.

3.2. Caractérisation électrique

3.2.1. Constante diélectrique

Des tests C(V) ont été réalisés sur les empilements Pt/(STO/BTO)_n/Pt recuits à différentes températures en vue de la cristallisation du diélectrique. La Figure 6-13 présente les courbes de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de recuit pour les trois empilements réalisés.

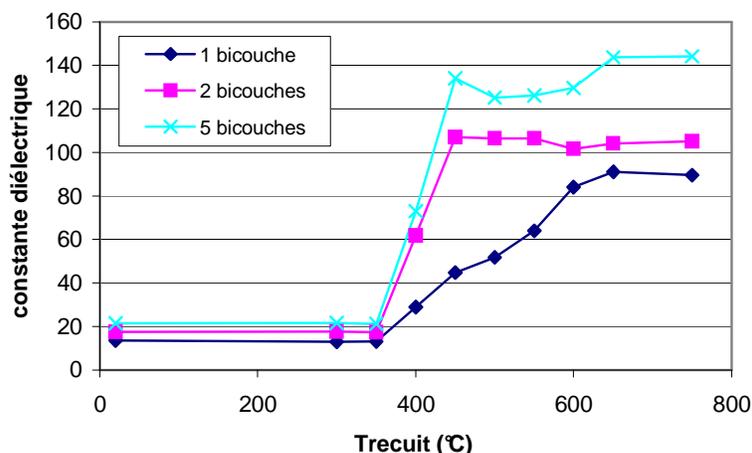


Figure 6-13 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour des multicouches STO/BTO de différentes périodicités.

Notons dans un premier temps que la constante diélectrique maximale n'atteint que 143 pour l'empilement (STO/BTO)₅. Cette valeur reste faible par rapport au résultat escompté. Les deux autres empilements présentent des valeurs de constante diélectrique plus faible : aux alentours de 105 pour l'empilement (STO/BTO)₂ et 90 pour l'empilement (STO/BTO)₁.

Pour les trois multicouches la transition faible / fort epsilon commence à partir de 350°C. On observe que dans le cas de l'empilement composé d'un bicouche, la transition faible / fort epsilon est longue et ressemble à la transition observée dans le cas du BTO. Pour les deux autres multicouches, cette transition se termine à 450°C (soit un intervalle de transition de

100°C) ce qui est un intervalle intermédiaire entre la transition du STO et du BTO habituellement observée.

Les résultats obtenus tendent à montrer que l'augmentation du nombre de bicouches permet d'améliorer les résultats (diminution de la température de transition, augmentation de la constante diélectrique) comme cela a déjà été observé dans la littérature (cf §1.2). Plus on diminue la périodicité plus le BTO peut être contraint par le STO.

Nous avons comparé nos résultats au modèle des capacités en série comme l'ont fait Hayashi et al. [4] et Pontes et al. [5]. Comme nous l'avons déjà vu auparavant, dans le cas de capacités en série la constante diélectrique totale de l'empilement ϵ_T peut être relié aux constantes diélectriques de chaque matériau constitutif de l'empilement par la relation suivante :

$$\frac{e_T}{\epsilon_T} = n \left(\frac{e_{BTO}}{\epsilon_{BTO}} + \frac{e_{STO}}{\epsilon_{STO}} \right) \quad \text{Équation 6-1}$$

Où e_T est l'épaisseur totale du multicouche (mesurée au MEB), n , le nombre de bicouches (= 1, 2 ou 5), ϵ_{BTO} et e_{BTO} respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur d'une couche de BTO et ϵ_{STO} et e_{STO} respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur d'une couche de STO.

Nous avons calculé l'estimation de la constante diélectrique totale ϵ_T en considérant que toutes les monocouches (STO et BTO) ont la même épaisseur ($e_T/(2n)$). Les valeurs de constante diélectrique de BTO et STO ont été prises égales aux valeurs obtenues lors des essais préliminaires, soit $\epsilon_{BTO} = 120$ et $\epsilon_{STO} = 125$. Le modèle donne alors $\epsilon_T = 122$.

En comparant cette estimation aux valeurs obtenues à partir des mesures C(V) pour les trois empilements on observe que seule la constante diélectrique de l'empilement composé de cinq bicouches est plus élevée que la valeur estimée à partir du modèle des capacités en série.

En ce qui concerne les deux autres empilements, les valeurs de constante diélectrique sont inférieures à l'estimation. Différents phénomènes peuvent influencer sur la constante diélectrique : Les contraintes présentes dans les couches vont avoir un effet bénéfique et la présence d'interfaces en nombre vont au contraire avoir un effet néfaste sur la constante diélectrique. Il existe alors une opposition entre l'effet des contraintes (positif) et celui des interfaces (négatif). Dans le cas de l'échantillon (STO/BTO)₅, l'effet des contraintes doit

prendre le dessus sur l'effet des interfaces alors que pour les deux autres échantillons l'effet des contraintes est moins marqué, les épaisseurs des monocouches étant plus grandes.

3.2.2. Linéarité

Nous nous sommes également intéressés à la linéarité en tension de nos empilements comparée à celle de STO et BTO seul. Pour comparer les différents échantillons nous avons tracé pour chacun d'entre eux l'évolution de $(C_{\max}-C)/C_{\max}$, C_{\max} étant la capacité maximale observée pour chaque échantillon, en fonction du champ appliqué (afin que les épaisseurs ne rentrent pas en jeu) à partir des mesures $C(V)$ (Figure 6-14). Les courbes ont été décalées en champ pour passer par le point (0;0) afin de faciliter la comparaison.

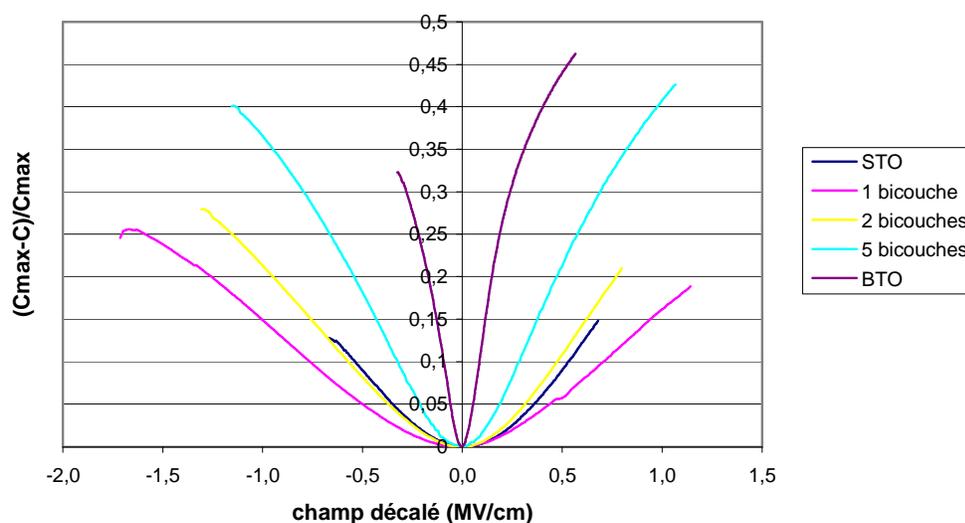


Figure 6-14 : Linéarité en tension – Evolution du paramètre $(C_{\max}-C)/C_{\max}$ en fonction du champ appliqué.

On observe dans un premier temps que les multicouches présentent une meilleure tenue en tension que STO et BTO. En effet, dans le cas du STO et du BTO les mesures n'ont pas pu être effectuées au-delà de 0,7 MV/cm sans dégradation (claquage) des capacités. Ceci est peut-être à rapprocher de l'étude réalisée sur l'influence de l'épaisseur de diélectrique présentée dans le chapitre 5 §1. On a en effet montré que le fait de diminuer l'épaisseur de diélectrique permettait d'améliorer les propriétés électriques. Les multicouches peuvent être considérés comme des ensembles de couches de faible épaisseur présentant chacune de meilleures propriétés en terme de champ de claquage et de perte qu'une couche épaisse de BTO ou STO seule.

Lorsque l'on s'intéresse uniquement aux courbes concernant les multicouches on voit que la linéarité se dégrade lorsque la périodicité diminue. En effet, l'empilement composé d'une seule bicouche présente les meilleurs résultats avec la plus grande linéarité. Nous donnons ici pour exemple les valeurs observées à -1 MV/cm : 15% d'accordabilité pour (STO/BTO)₁, 21% pour (STO/BTO)₂, 37% pour (STO/BTO)₅. L'augmentation du facteur d'accordabilité lorsque la périodicité diminue, comme celle de la constante diélectrique, peut être due au développement de contraintes aux interfaces entre STO et BTO comme cela a déjà été observé dans la littérature [24].

On note également que la linéarité de tous les multicouches est meilleure que celle du BTO. Par contre lorsque l'on compare les multicouches avec le STO, seul l'empilement composé d'une bicouche présente une meilleure linéarité. L'empilement composé de deux bicouches présente des valeurs équivalentes à celle du STO et le multicouche composé de cinq bicouches présente des valeurs supérieures.

4. Microscopie électronique en transmission

4.1. Présentation

Nous avons essayé de corréler nos résultats électriques avec des analyses de microscopie électronique en transmission (MET) et de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons qui nous ont permis d'observer en détail la microstructure et la composition chimique des multicouches.

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS pour *Energy Electron Loss Spectroscopy*) est une technique qui consiste à étudier la distribution en énergie des électrons qui ont interagi de façon inélastique avec l'échantillon. Cette distribution nous renseigne sur la structure électronique des atomes, leurs proches voisins ainsi que la nature des liaisons chimiques. Des images sélectives chimiquement peuvent ainsi être réalisées. La résolution spatiale de la sonde électronique est environ 2 nm.

Les images MET, avec ou sans filtrage d'énergie, en haute résolution ainsi que les analyses de micro-diffraction et les analyses EELS ont été réalisées par Roland Pantel à l'aide du microscope TECNAI02 du laboratoire de caractérisation de STMicroelectronics à Crolles.

L'observation de colonnes atomiques en transmission nécessite un échantillon extrêmement fin. Dans le cas de multicouches, l'analyse des empilements atomiques demande une étude en coupe. L'échantillon doit donc être préparé avant l'analyse. Cette préparation est délicate et décisive pour l'obtention d'images de bonne qualité. Pour cela des lames minces ont été élaborées tout d'abord par amincissement mécanique puis par amincissement ionique (FIB pour *Focused Ion Beam*).

4.2. Echantillon amorphe

Une analyse MET a été effectuée sur le multicouche $(\text{STO/BTO})_2$ non recuit, donc amorphe.

La Figure 6-15 présente une image en fond clair de l'empilement.

La texture de l'empilement est bien amorphe, comme attendue et confirmée par les clichés de micro-diffraction (Figure 6-16) présentant des anneaux diffus caractéristiques d'un matériau amorphe.

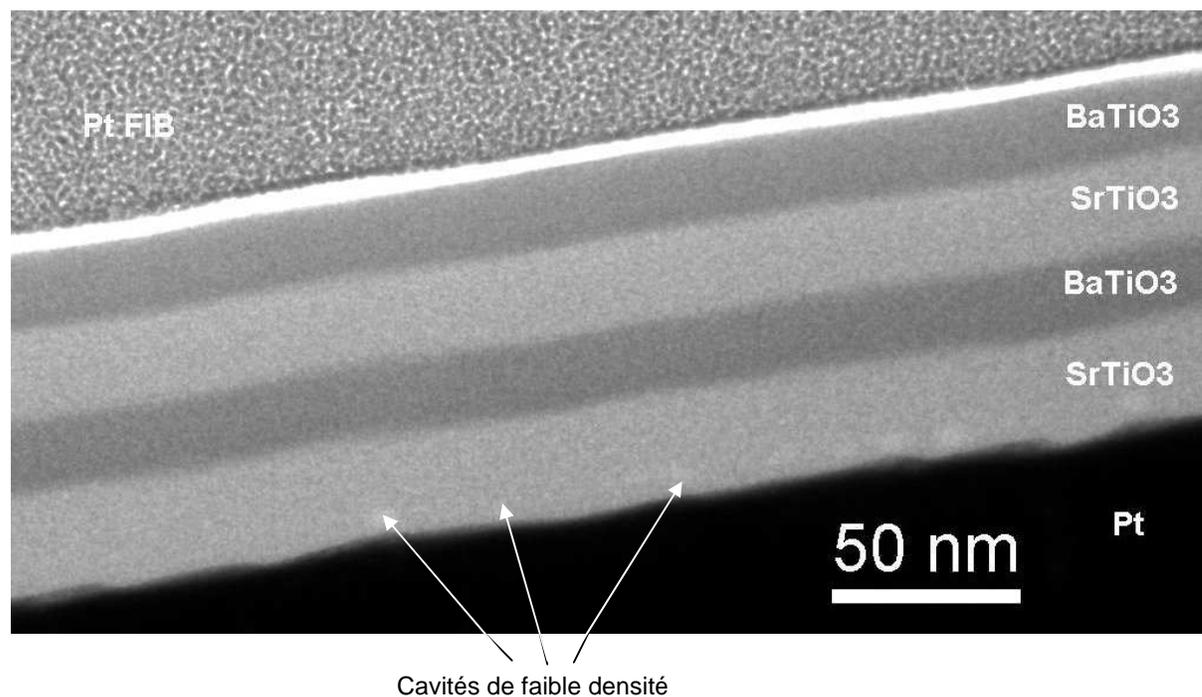


Figure 6-15 : Image MET en champ clair du multicouche $(\text{STO/BTO})_2$

Le matériau semble homogène et sans cavité dans les couches et aux interfaces. Néanmoins, on observe un léger contraste à l'interface STO/Pt suggérant la présence d'inclusions de faible densité. On observe sur la Figure 6-17 que l'interface STO/Pt moins dense a une épaisseur de 6 nm environ. Si cette couche interfaciale est conservée après recuit, cela pourrait expliquer, en partie, les valeurs de constante diélectrique peu élevées et confirmer le modèle de la couche interfaciale présenté au chapitre 5.

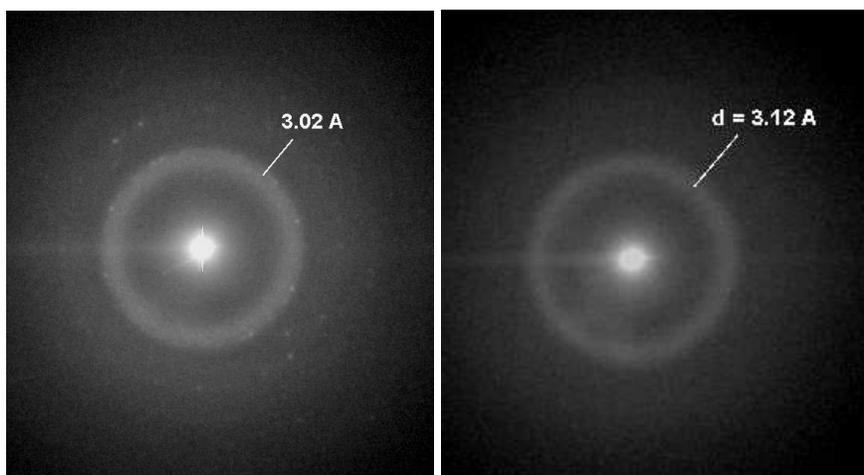


Figure 6-16 : Clichés de micro-diffraction obtenues dans le multicouche (STO/BTO)₂.

La Figure 6-16 présente les résultats de l'analyse de micro-diffraction effectuée sur notre empilement. Le Si(110) a été utilisé comme référence pour calculer les distances entre plans atomiques sur les différentes figures de micro-diffraction.

La distance correspondant à l'anneau qu'on observe sur les clichés de micro-diffraction se situe entre 3,02 Å et 3,12 Å. L'anneau observé est diffus et la variation de paramètre peut être associée au fait que STO et BTO ont des paramètres de maille différents une fois cristallisés.

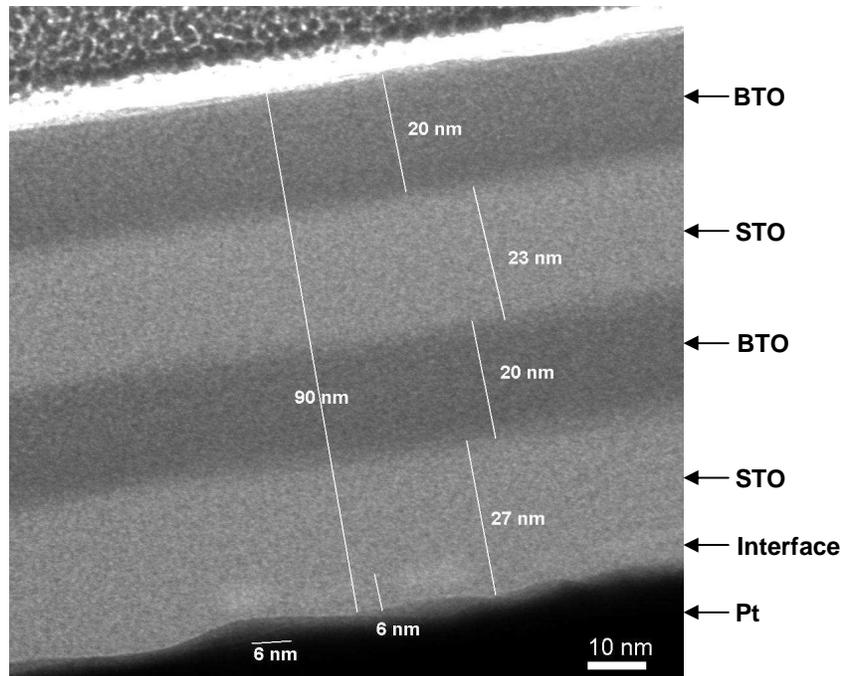


Figure 6-17 : Image en fond clair de l'empilement – Epaisseurs des différentes couches.

On observe sur la Figure 6-18 le contraste en composition (Ba et Sr) de l'échantillon. Il s'agit de la superposition de deux images concernant chacune le Sr et le Ba.

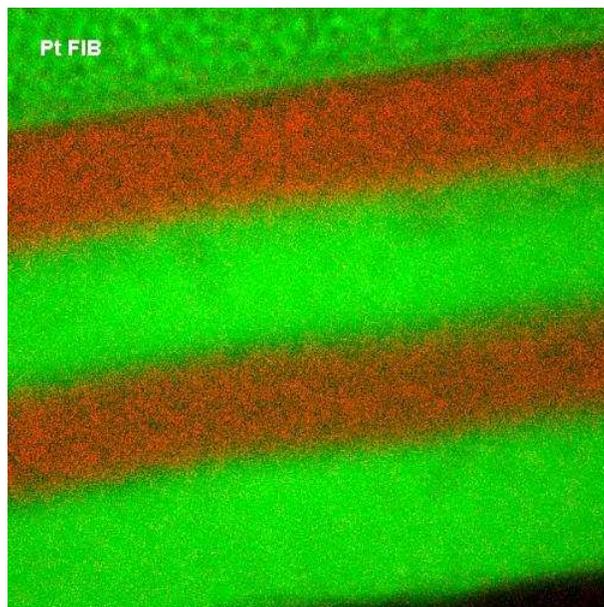


Figure 6-18 : Cartographie de composition chimique avec Ba (rouge) et Sr (vert) - Le Pt provenant de la préparation des échantillons pour l'analyse apparaît également en vert.

Notons que le Pt issu de la préparation des échantillons apparaît en vert comme le Sr. Ceci vient du fait que l'image de contraste du Sr est obtenu à partir d'une analyse de filtrage en énergie à 400 eV qui permet de faire ressortir des éléments à une énergie donnée (Sr, Pt ainsi que Si ressortent à 400 eV) contrairement à l'image du Ba obtenue par analyse EELS car le seuil EELS du Sr à 1940 eV est trop bruyé.

On ne voit pas d'interdiffusion entre les couches, ce qui confirme les analyses SIMS.

4.3. Echantillons cristallisés

4.3.1. *Allure générale*

La Figure 6-19 présente une image MET en fond clair de l'empilement $(\text{STO}/\text{BTO})_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Les différentes couches semblent rugueuses. On observe également des variations d'intensité dans les couches de STO et BTO pouvant correspondre à des cavités de différentes tailles : grandes dans le BTO et petites mais en plus grand nombre dans le STO. Ces cavités peuvent être néfastes pour la constante diélectrique et expliquent probablement en partie les faibles valeurs observées.

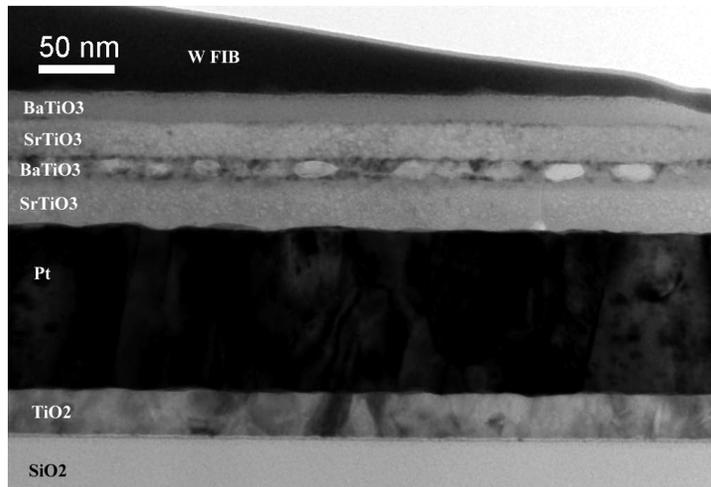


Figure 6-19 : Observation MET en champ clair de l'empilement $(\text{STO}/\text{BTO})_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Ceci est confirmé par l'analyse EELS présentée dans la Figure 6-20. Les variations d'intensité des signaux du Ba, du Ti et de l'O (Figure 6-20-b) sont principalement dues à la présence de ces cavités. On voit en particulier une variation d'environ 50% aux alentours de 150 nm.

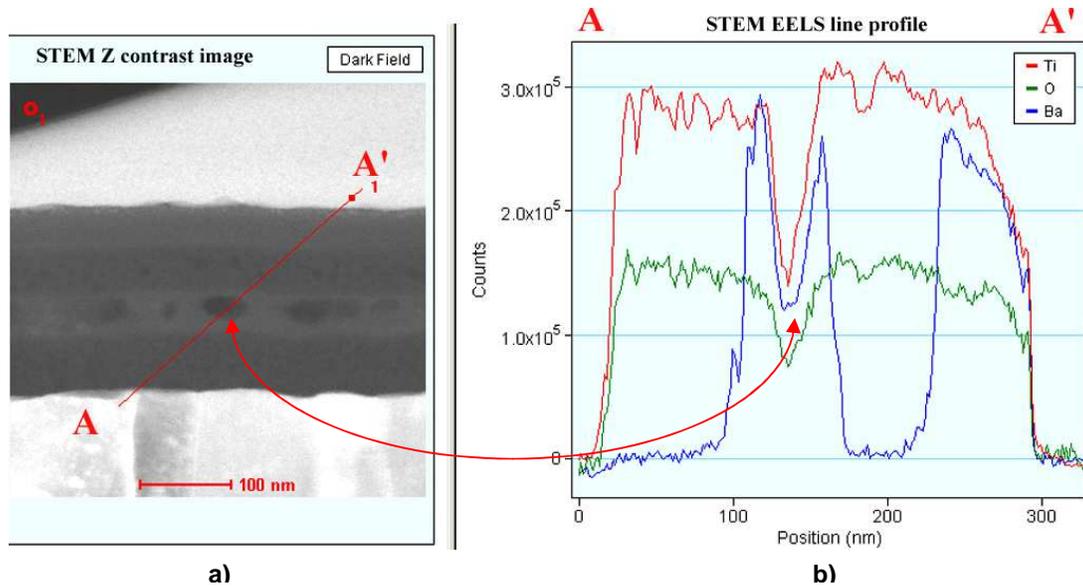


Figure 6-20 : Analyse de l'empilement composé de deux bicouches. a) Image MET, b) profil EELS correspondant à la ligne AA'.

La mesure des profils de densité dans les couches de STO et BTO (Figure 6-21) indique que les densités de BTO et STO sont diminuées du fait de la présence des cavités. Les cavités dans le BTO remplacent environ 50% du matériau dense et dans le STO, elles remplacent probablement 10 à 15% du matériau.

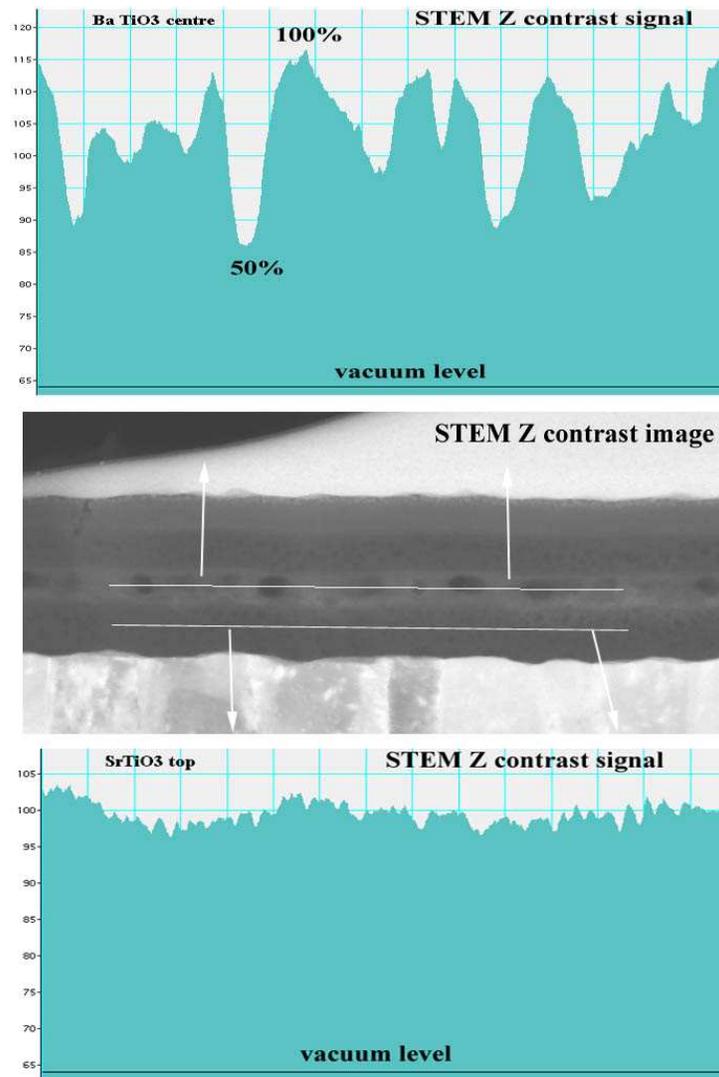


Figure 6-21 : Profils de densité dans STO et BTO, extraits de l'intensité du signal dans les images MET en champ sombre.

On peut alors reprendre le modèle de Bruggeman présenté dans le chapitre 4 §1.2.6 pour extrapoler la constante diélectrique qu'on aurait obtenue pour un empilement ne présentant pas de cavité. On considère pour cela un mélange d'une phase C (cavités remplies d'air), de constante diélectrique ϵ_C ($\epsilon_C = 1$), et d'une phase M (multicouche sans cavités), de constante diélectrique ϵ_M . Ce mélange présente une constante diélectrique totale ϵ_T égale à la constante diélectrique calculée pour l'empilement (STO/BTO)₂ soit $\epsilon_T = 105$.

On a alors :

$$f_M \frac{\epsilon_M - \epsilon_T}{\epsilon_M + 2\epsilon_T} + f_C \frac{\epsilon_C - \epsilon_T}{\epsilon_C + 2\epsilon_T} = 0 \quad \text{Équation 6-2}$$

Où f_M est la fraction volumique de la phase M et f_C , celle de la phase C. Au vu des profils de densité on peut considérer que f_C est égal à 30%.

On peut alors calculer ϵ_M à partir de l'équation 6-2, connaissant les fractions volumiques f_C et f_M et les constantes diélectriques ϵ_T et ϵ_C . On obtient $\epsilon_M \approx 190$.

Ainsi, en l'absence de cavité, on aurait pu obtenir un multicouche (STO/BTO)₂ présentant une constante diélectrique ($\epsilon_r = 190$) supérieure à celles de STO ($\epsilon_r = 125$) et de BTO ($\epsilon_r = 120$).

Des analyses MET haute résolution ont également permis de mesurer les distances entre plans atomiques dans le STO et le BTO. Quelle que soit la périodicité des empilements, ces distances sont de $2,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$ dans le STO et $2,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ dans le BTO, il ne semble donc pas y avoir d'évolution de la déformation dans le BTO lorsque la périodicité diminue pouvant expliquer l'augmentation de la constante diélectrique dans le multicouche composé de cinq bicouches. Les épaisseurs de chaque couche sont peut-être encore trop grandes (de l'ordre de 20 nm dans (STO/BTO)₅) pour observer ce phénomène et les cavités présentes en grand nombre permettent peut-être de relaxer les contraintes dans les couches.

4.3.2. Interfaces

Nous avons vu sur les échantillons amorphes que le STO à l'interface STO/Pt semblait moins dense que dans le reste des couches. On retrouve le même phénomène dans le cas des échantillons cristallisés comme le montre la Figure 6-22.

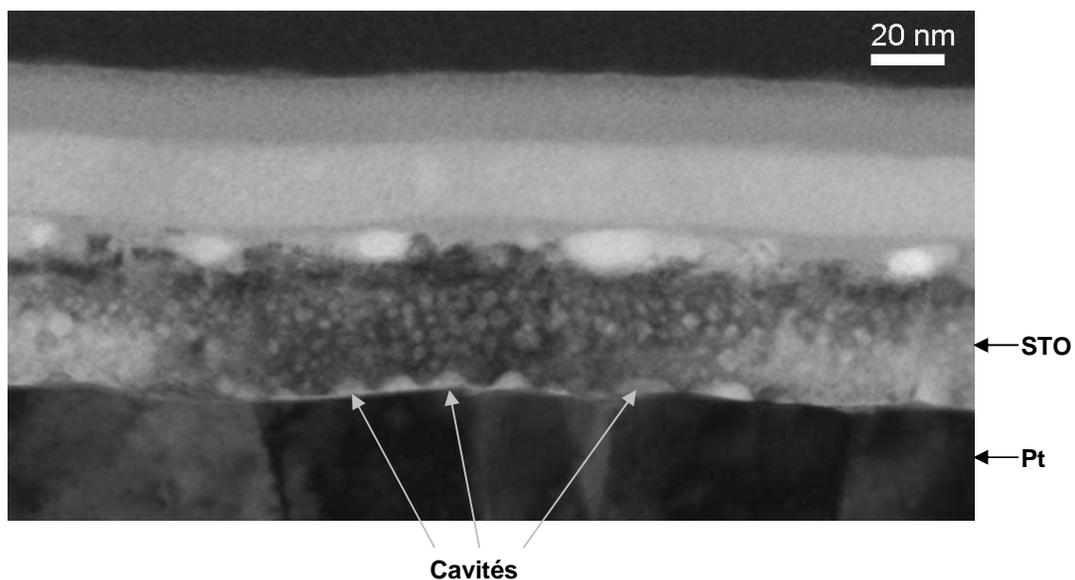


Figure 6-22 : Observation MET en champ clair d'un empilement (STO/BTO)/Pt.

L'interface semble de mauvaise qualité. Grâce au contraste de diffraction obtenu sur les images en champ clair, on observe clairement des cavités de forme triangulaire à l'interface STO/Pt. Ces nombreuses cavités peuvent être à l'origine de la diminution de la constante diélectrique et dénotent certainement une faible adhérence du diélectrique sur le Pt.

Des analyses en composition ont été réalisées sur les trois multicouches. Nous présentons ici l'analyse concernant l'empilement composé de cinq bicouches (Figure 6-23). Elle montre la régularité de la modulation chimique du multicouche.

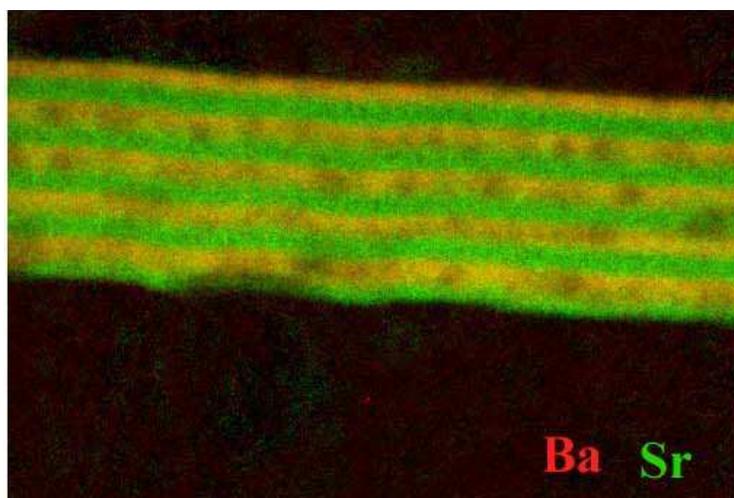


Figure 6-23 : Cartographie de composition de l'empilement composé de 5 bicouches – Ba en rouge et Sr en vert.

Une analyse quantitative est présentée en Figure 6-24, montrant les modulations du Ba et du Sr dans l'empilement ainsi que le Pt d'électrode. Ce profil ne semble pas montrer d'interdiffusion entre les différentes couches comme nous l'avons noté suite aux analyses SIMS.

On observe que les pentes de droite du profil du BTO sont plus abruptes que celles de gauche. On retrouve ainsi l'asymétrie morphologique des interfaces STO/BTO et BTO/STO observée lors des analyses au MEB pour lesquelles on ne voyait pas l'interface STO/BTO.

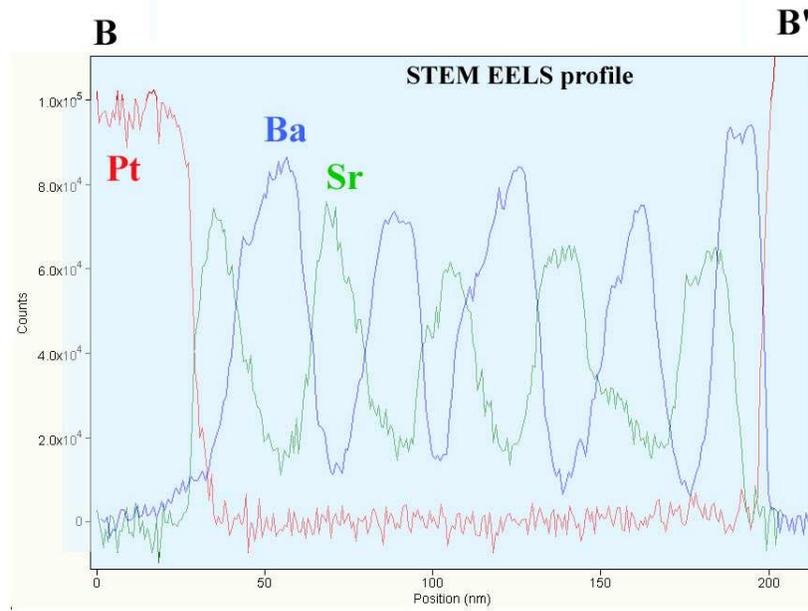


Figure 6-24 : Profils chimiques (Ba, Sr, Pt) du multicouche (STO/BTO)₅ d'après l'analyse EELS.

Ceci a déjà été observé par Visinoiu et al. [25] lors de la croissance de multicouches STO/BTO par PLD sur substrat STO orienté (001) comme le montre la Figure 6-25. En effet on voit sur cette image MET que l'interface STO/BTO est plane alors que l'interface BTO/STO est très rugueuse. Dubourdiou et al. [8] ont également observé des interfaces différentes présentant une plus grande interdiffusion du Ba dans le STO sous-jacent que du Sr dans le BTO sous-jacent.

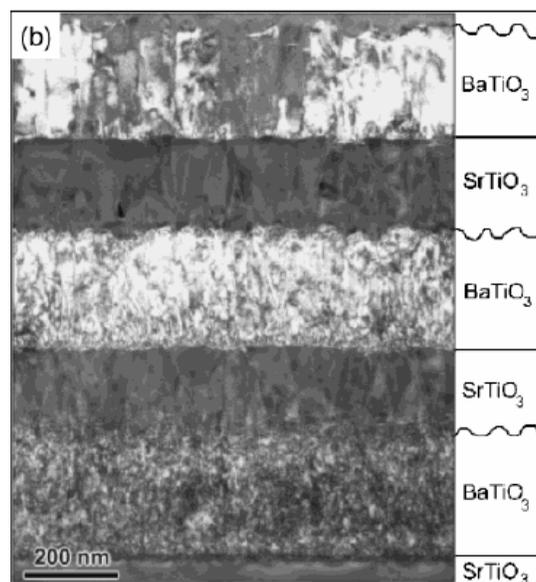


Figure 6-25 : Coupe MET d'un multicouche STO/BTO épitaxié sur substrat STO [25].

Visinoiu et al. [25] ont émis deux hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- Une différence de mécanismes de croissance entre STO et BTO,
- Une différence de stabilité morphologique de la surface en cours de croissance du fait des énergies de surface de BTO et STO et des mobilités des atomes de Ba et Sr différentes.

Dans notre cas, il semble possible d'attribuer ces différences à la présence d'assistance ionique pour le dépôt du BTO et pas pour le dépôt du STO. En effet, l'assistance ionique est mise en marche au bout d'environ une minute de dépôt du BTO, une première couche de BTO est donc déposée avec exactement les mêmes conditions que le STO sous-jacent ; par contre lorsque l'on passe du BTO au STO, l'assistance ionique est arrêtée exactement à la fin du dépôt de BTO, la couche de STO croît donc ensuite dans des conditions différentes du BTO sous-jacent.

5. Conclusion du chapitre

De nombreux auteurs ont montré l'intérêt des multicouches STO/BTO, toutefois les résultats obtenus sont parfois contradictoires particulièrement en ce qui concerne les valeurs de constante diélectrique.

Dans ce chapitre nous avons abordé ces multicouches en étudiant l'influence de la périodicité des empilements. La constante diélectrique augmente lorsque l'on diminue la périodicité. Toutefois les valeurs de constante diélectrique observées sont peu élevées (< 150) par rapport à la littérature et seul le multicouche ayant la plus petite périodicité, (STO/BTO)₅, présente de meilleurs résultats que STO ou BTO seul. La linéarité en tension est quant à elle dégradée lorsque la périodicité diminue. Ceci peut être intéressant dans l'optique de l'élaboration de capacité variable : plus la linéarité sera faible, plus la gamme de capacité adressée sera large. On observe également une augmentation du champ de claquage dans le cas des multicouches par rapport à BTO et STO seul.

Des analyses de microscopie électronique en transmission ont permis d'observer en détails la structure de nos empilements et particulièrement les interfaces entre couches. Ces analyses ont révélé la présence de cavités dans les couches de STO et BTO ainsi qu'à l'interface

Pt/STO. Ces cavités sont très probablement à l'origine des faibles valeurs de constante diélectrique observées par rapport à la littérature. Il semble nécessaire d'optimiser encore le dépôt des multicouches afin d'éviter les défauts dans les couches et aux interfaces.

Nous n'avons pas observé de variation de distance entre plans atomiques dans le STO et dans le BTO quelle que soit la périodicité, on ne peut donc pas attribuer les variations de constante diélectrique ou de linéarité à une déformation de la maille de BTO. Les contraintes présentes dans les couches de STO et BTO mériteraient d'être étudiées afin de comprendre les phénomènes physiques régissant la variation de constante diélectrique selon la périodicité.

Bibliographie

- [1] E.N. Bunting, G.R. Shelton, A.S. Creamer, *Properties of barium-strontium titanate dielectrics*, **Journal of the American Ceramic Society**, 1947, vol 30, p114-125.
- [2] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, *Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties*, **Applied Physics Letters**, 1994, vol65, n°15, p1970-1972.
- [3] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamikagi, H. Terauchi, *Atomic layer growth of oxide thin films with perovskite-type structure by reactive evaporation*, **Journal of Applied Physics**, 1992, vol 72, n°7, p2840-2845.
- [4] T. Hayashi, T. Tanaka, *Preparation and dielectric properties of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films by sol-gel method*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1995, vol34, p5100-5104.
- [5] F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela, *Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route*, **Thin Solid Films**, 2001, vol385, p260-265.
- [6] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, W. Cao, *Dielectric enhancement of sol-gel derived BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films*, **Thin Solid Films**, 2002, vol406, p113-117.
- [7] Z. Wang, T. Yasuda, S. Hatatani, S. Oda, *Enhanced dielectric properties in SrTiO₃/BaTiO₃ strained superlattice structures prepared by atomic-layer metalorganic chemical vapor deposition*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1999, vol38, p6817-6820.
- [8] J. Lindner, *Synthèse par MOCVD de couches minces, d'hétérostructures et de superréseaux d'oxydes ferroélectriques et supraconducteurs*, Thèse INPG, Grenoble, 1999.
- [9] C. Dubourdieu, R. Pantou, F. Weiss, J.P. Sénateur, E. Dooryhee, J.L. Hodeau, M. Nemoz, G. Köbernik, W. Haessler, *Structural and dielectric properties of (BaTiO₃/SrTiO₃)₁₅ superlattices grown by MOCVD*, **Ferroelectrics**, 2002, vol268, p137-142.
- [10] C.S. Hsi, F.Y. Shiao, N.C. Wu, M.C. Wang, *Characterization and dielectric properties of (SrTiO₃/BaTiO₃)_n multilayer thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by double rf magnetron sputtering*, **Solid State Communications**, 2003, vol125, p633-636.
- [11] H.N. Tsai, H.Y. Lee, Y.W. Hsieh, Y.C. Liang, *Characteristics of sputter-deposited BaTiO₃/SrTiO₃ artificial superlattice films on LaNiO₃-coated SrTiO₃ substrate*, **Journal of Crystal Growth**, 2005, Article in press.
- [12] T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane, M. Daimon, *Fabrication of barium titanate / strontium titanate artificial superlattice by atomic layer epitaxy*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1994, vol 33, p5192-5195.

- [13] H. Shigetani, M. Fujimoto, W. Sugimura, Y. Matsui, J. Tanaka, *BaTiO₃/SrTiO₃ thin films grown by an MBE method using oxygen radicals*, **Materials Science and Engineering B**, 1996, vol 41, p148-151.
- [14] T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi, *Dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices measured with interdigital electrodes and electromagnetic field analysis*, **Journal of Applied Physics**, 2003, vol 94, n°12, p7923-7925.
- [15] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, M. Okuyama, *Strained SrTiO₃/BaTiO₃ superlattices formed by laser ablation technique and their high dielectric properties*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 1995, vol34, p544-547.
- [16] B.D. Qu, M. Evstigneev, D.J. Johnson, R.H. Prince, *Dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films prepared by pulsed laser deposition*, **Applied Physics Letters**, 1998, vol72, n°11, p1394-1395.
- [17] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai, *Epitaxial growth and dielectric properties of (111) oriented BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices by pulsed-laser deposition*, **Applied Physics Letters**, 2000, vol77, n°20, p3257-3259.
- [18] J. Kim, L. Kim, D. Jung, Y.S. Kim, I.W. Kim, J.H. Je, J. Lee, *Thickness dependent dielectric property of BaTiO₃/SrTiO₃ artificial lattice*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 2003, vol42, p5901-5903.
- [19] K. Shimoyama, M. Kiyohara, K. Kubo, A. Uedono, K. Yamabe, *Epitaxial growth of BaTiO₃/SrTiO₃ structures on SrTiO₃ substrate with automatic feeding of oxygen from the substrate*, **Journal of Applied Physics**, 2002, vol95, p4625-4630.
- [20] L. Kim, D. Jung, J. Kim, Y.S. Kim, J. Lee, *Strain manipulation in BaTiO₃/SrTiO₃ artificial lattice toward high dielectric constant and its nonlinearity*, **Applied Physics Letters**, 2003, vol 82, n°13, p2118-2120.
- [21] R.R. Das, Y.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar, *Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices*, **Physical Review B**, 2004, vol 69, p132302/1-4.
- [22] H.M. Christen, L.A. Knauss, K.S. Harshavardhan, *Field-dependent dielectric permittivity of paraelectric superlattice structures*, **Materials Science and Engineering B**, 1998, vol 56, p200-203.
- [23] G. Koebernik, W. Haessler, R. Pantou, F. Weiss, *Thickness dependence on the dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃-multilayers*, **Thin Solid Films**, 2004, vol 449, p80-85.
- [24] J. Kim, Y. Kim, Y.S. Kim, J. Lee, L. Kim, D. Jung, *Large nonlinear dielectric properties of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices*, **Applied Physics Letters**, 2002, vol 80, n°19, p3581-3583.
- [24] A. Visinoiu, R. Scholz, S. Chattopadhyay, M. Alexe, D. Hesse, *Formation of epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ multilayers grown on Nb-doped SrTiO₃ (011) substrates*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 2002, vol 41, p6633-6638.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude de capacités Métal/Isolant/Métal à base de couches minces de SrTiO_3 , BaTiO_3 , et multicouches $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, à savoir l'élaboration et la caractérisation électrique et physico-chimique des structures.

Le premier chapitre, consacré à la description du contexte actuel des capacités MIM dans le monde de la microélectronique, a permis de mettre en évidence les enjeux technologiques suivants : diminution en taille et intégration croissante des composants. L'évolution des diélectriques est donc nécessaire et passe par l'étude de nouveaux matériaux (forte permittivité) et de nouvelles structures (multicouches). Le développement de nouvelles approches telles que l'approche *Above IC* (intégration des niveaux passifs au-dessus des niveaux actifs sur la même puce) permet également d'intégrer toujours plus de composants avec toutefois certaines contraintes et principalement une température maximale d'élaboration de 400°C afin de ne pas dégrader les niveaux inférieurs.

Les matériaux pérovskites à forte constante diélectrique, SrTiO_3 et BaTiO_3 , se trouvant au cœur de cette étude ont été présentés dans le deuxième chapitre. La technique de dépôt utilisée pour déposer ces matériaux, la pulvérisation par faisceaux d'ions ainsi que l'élaboration des empilements MIM ont également été abordées.

Le troisième chapitre concerne l'optimisation des dépôts de STO et BTO à l'aide de plans d'expériences afin d'obtenir la constante diélectrique la plus élevée et ce pour des températures d'élaboration les plus faibles possibles en vue de l'intégration des structures MIM sur les circuits intégrés. Des valeurs de constante diélectrique de l'ordre de 100 pour le STO et 80 pour le BTO ont été obtenues en conservant des températures de recuit inférieures à 400°C , facteur prépondérant dans le cadre d'une approche *Above IC*. Cette étude a permis de montrer que, parmi tous les paramètres de dépôt (tension et courant du canon à ions principal, tension et courant du canon à ions d'assistance, taux d'oxygène dans le bâti et température de dépôt), la température de dépôt est le plus important.

Dans les chapitres 4 et 5 la mise en œuvre de techniques de caractérisation physico-chimique et électrique comme l'EXAFS et la réflectométrie de rayons X en collaboration avec l'ESRF, la diffraction des rayons X à l'aide d'un montage à anode tournante en collaboration avec l'ECP et l'AFM en mode TUNA en collaboration avec l'INSA de Lyon, nous a permis d'étudier les phénomènes physiques entrant en jeu.

Ces analyses nous ont permis de comprendre non seulement l'influence de la microstructure même du matériau sur les propriétés des capacités MIM mais également l'influence de la technologie d'élaboration des capacités (épaisseur de diélectrique, procédé de gravure de l'électrode supérieure et nature des électrodes) sur la constante diélectrique, les courants de fuite et la température de cristallisation dans la phase pérovskite.

Nous avons montré que la température de cristallisation du diélectrique augmente avec la température de dépôt. Lorsque le diélectrique est déposé à température ambiante il commence à cristalliser à des températures de l'ordre de 275°C pour le STO et 150°C pour le BTO alors que pour des dépôts à 150°C la température de cristallisation augmente d'au moins 100°C, voire bien plus dans le cas du BTO. Ceci peut s'expliquer par des différences microstructurales selon la température de dépôt. Dans le cas des dépôts à 150°C, il est probable que le STO nécessite un surplus d'énergie pour obtenir la phase pérovskite du fait de la formation d'interfaces rugueuses et de la densification du matériau.

De plus si le diélectrique est chauffé à une température inférieure à la température d'obtention de la phase pérovskite avant le recuit de cristallisation, la constante diélectrique du matériau est plus faible que lorsqu'il n'a pas été chauffé, la constante diélectrique pouvant, dans ce dernier cas, atteindre des valeurs supérieures à 250 dans le cas du STO. Nous avons réussi à corréler ces observations avec des calculs de taille de grain. Ainsi lorsque la taille des cristallites augmente, la constante diélectrique augmente également.

C'est probablement la taille de grain qui explique aussi les faibles valeurs de constante diélectrique observées dans le cas du BTO par rapport à la littérature.

La microstructure du diélectrique a également une influence sur les courants de fuite des capacités MIM. En effet, nous avons montré qu'en réduisant l'épaisseur de diélectrique les courants de fuite diminuaient du fait de l'absence de joints de grains marqués qui sont des chemins préférentiels pour le passage des électrons.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude des multicouches STO/BTO intégrés dans des structures MIM en observant l'influence de la périodicité des empilements sur leurs propriétés électriques (constante diélectrique et linéarité en tension). Actuellement les nombreux résultats présentés dans la littérature semblent contradictoires quant à l'intérêt des multicouches pour augmenter la constante diélectrique des isolants utilisés. Les résultats obtenus en terme de constante diélectrique sont équivalents aux valeurs de constante diélectrique du STO et du BTO dans les mêmes conditions d'élaboration. Toutefois les multicouches présentent des champs de claquage supérieurs à ceux de STO et BTO. Des observations en microscopie électronique en transmission ont montré la présence de cavités dans les couches et aux interfaces métal/diélectrique probablement à l'origine des valeurs de constante diélectrique peu élevées.

En diminuant la périodicité des empilements (passant de une à cinq bicouches), nous avons observé une augmentation de la constante diélectrique de 60% environ ainsi qu'une augmentation du facteur d'accordabilité de presque 150% à 1MV/cm.

Ces trois chapitres ont permis de montrer que la taille des grains, les contraintes dans les films et la nature des interfaces ont une influence primordiale sur les propriétés électriques des capacités MIM en terme de constante diélectrique et de courants de fuite. Une grande attention doit être portée à l'élaboration de couches sans défauts, principalement dans le cas des dépôts de multicouches plus complexes, afin d'améliorer les propriétés électriques des structures MIM.

Une étude poussée des contraintes dans les couches (en analysant plus en détails les spectres de diffraction des rayons X) permettrait également de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et ainsi d'augmenter encore les performances des capacités : compréhension des valeurs de constante diélectrique peu élevées par rapport à la littérature dans le cas du BTO, compréhension des valeurs de constantes diélectriques très élevées dans le cas du STO et compréhension des phénomènes d'interface dans le cas des multicouches STO/BTO.

Il serait intéressant d'aller plus avant dans l'étude des multicouches en étudiant par exemple l'influence de l'épaisseur de chaque monocouche, de l'empilement lui-même (la nature des couches en contact avec les électrodes a-t-elle une importance ?) sur les propriétés électriques des capacités MIM. Une avancée dans l'étude des multicouches serait également la comparaison à la solution solide $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ élaborée par pulvérisation par faisceau d'ions et leur application potentielle dans les capacités variables.

Annexes

Annexe 1 : Plan d'expériences	247
Annexe 2 : Conditions expérimentales de dépôt de STO et BTO	250
Annexe 3 : Fiches JCPDS	251
Annexe 4 : Exemple de résultats obtenus avec le logiciel LUMIERE.....	253
Annexe 5 : Montage Tower-Sawyer.....	256
Annexe 6 : Procédés d'élaboration mis en œuvre pour la compréhension des variations de constantes diélectriques.....	258

Annexe 1 : Plan d'expériences

La théorie des matrices d'Hadamard repose sur un théorème que nous ne démontrerons pas ici. Lorsqu'un phénomène dépend de k paramètres à 2 niveaux, on obtient une stratégie optimale de détermination de modèle linéaire sans interaction en $k+1$ essais quand la matrice du système X vérifie la propriété d'orthogonalité :

$$X'X = (k+1)I_{k+1}$$

où X' est la matrice transposée de X et I_{k+1} , la matrice unité.

De telles matrices X existent, ce sont les matrices d'Hadamard H_{k+1} . Les éléments de ces matrices sont tous égaux à -1 ou $+1$ et elles n'existent que si $k+1 = 1, 2$ ou est un multiple de 4. Ainsi, les matrices d'Hadamard disponibles jusqu'à l'ordre 16 sont les suivantes : $H_1, H_2, H_4, H_8, H_{12}, H_{16}$. Ces matrices sont aisées à construire.

Construction de H_{k+1} : méthode de Placket et Burman

La 1^{ère} ligne de la matrice est donnée par :

- pour $k = 7$, + + + - + - -
- pour $k = 11$, + + - + + + - - - + -
- pour $k = 15$, + + + + - + - + + - - - -
- pour $k = 19$, + + - - + + + + - - - - - + + -

Les autres lignes (dernière ligne exclue) sont déduites de la 1^{ère} par permutation circulaire. La dernière ligne ne contient que des -.

$$\begin{pmatrix} + & + & + & - & + & - & - \\ - & + & + & + & - & + & - \\ - & - & + & + & + & - & + \\ + & - & - & + & + & + & - \\ - & + & - & - & + & + & + \\ + & - & + & - & - & + & + \\ + & + & - & + & - & - & + \\ - & - & - & - & - & - & - \end{pmatrix}$$

H_8 obtenue avec la méthode de Placket et Burman

Le fait d'inverser des lignes ou des colonnes est sans conséquence puisque cela revient respectivement à inverser l'ordre des essais ou l'ordre des paramètres. A partir d'une matrice d'expériences optimale, nous pouvons donc en déduire d'autres en permutant les lignes entre elles et les colonnes entre elles.

Modélisation linéaire

Dans notre étude, nous utilisons des plans d'expériences basés sur la matrice d'Hadamard H8 mise au point par la méthode de Plackett & Burman. Ce plan permet de faire une modélisation linéaire des réponses \mathbf{Y} étudiées comme suit :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{a}_2 \mathbf{X}_2 + \mathbf{a}_3 \mathbf{X}_3 + \mathbf{a}_4 \mathbf{X}_4 + \mathbf{a}_5 \mathbf{X}_5 + \mathbf{a}_6 \mathbf{X}_6 + \mathbf{a}_7 \mathbf{X}_7$$

Les facteurs \mathbf{X}_1 à \mathbf{X}_7 sont codés (ou adimensionnés) ; c'est-à-dire qu'à une grandeur réelle x variant entre les bornes du domaine d'étude, nous associons une grandeur codée \mathbf{X} variant entre -1 et 1 . Cela permet une comparaison plus juste des effets des facteurs. La réponse \mathbf{Y} est alors estimée par une fonction linéaire de ces facteurs codés.

Nous réalisons donc huit expériences pour déterminer les huit inconnues a_0, \dots, a_7 . Nous réalisons également des essais supplémentaires au centre du domaine d'étude (tous les facteurs codés valent 0) afin d'étudier la reproductibilité et la validité du modèle linéaire.

L'inconnue \mathbf{a}_0 correspond à la moyenne des valeurs mesurées de la réponse \mathbf{Y} pour l'ensemble des essais. Le calcul de \mathbf{a}_1 à \mathbf{a}_7 se fait toujours de la même façon. Nous calculons tout d'abord la moyenne des valeurs mesurées de \mathbf{Y} lorsque \mathbf{X}_i est égal à $+1$ (moyenne sur quatre essais). Nous calculons ensuite la moyenne des valeurs mesurées de \mathbf{Y} pour l'ensemble du plan (moyenne sur huit essais). La simple différence entre ces deux moyennes donne le coefficient \mathbf{a}_i .

Validité du modèle linéaire

Une fois le modèle linéaire établi, nous pouvons étudier sa validité. Dans un premier temps, la différence entre les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle permet de calculer un écart-type résiduel σ_R . Cet écart-type va mettre en évidence les facteurs aux effets significatifs. En effet, l'analyse statistique prévoit que le rapport $\sqrt{8}a_i/\sigma_R$ suit une loi de Student (la racine de huit au numérateur provient du fait qu'il y ait huit expériences). La valeur de ce rapport correspond à un quantile de la loi de Student qui est lié à un pourcentage

de confiance. En résumé, plus ce rapport est grand et plus l'effet \mathbf{a}_i du facteur codé \mathbf{X}_i est important. L'effet devient significatif si le pourcentage de confiance dépasse 95%.

De plus, nous avons une information sur la validité globale du modèle linéaire grâce aux essais réalisés au centre du domaine d'étude. Dans le cas d'un modèle linéaire parfait, la réponse des essais réalisés au centre doit correspondre à la moyenne des réponses pour les huit autres essais du plan d'expériences. La différence entre la réponse des essais au centre et la moyenne des autres réponses est donc une information sur l'influence d'effets non-linéaires (interactions, effets quadratiques,...). Bien sûr, il y a une marge de tolérance qui est donnée par la loi de Student et qui dépend de l'écart-type résiduel, du nombre d'essais du plan et du quantile choisi (en général, quantile à 95%).

Toute cette démarche est effectuée automatiquement à l'aide de logiciel tel que LUMIERE ou Design Expert. Il suffit de renseigner les résultats des mesures pour les différentes réponses et le logiciel procède à l'analyse statistique complète.

Annexe 2 : Conditions expérimentales de dépôt de STO et BTO**BTO**

Facteurs Expériences	T (°C)	V _{IAD} (V)	I _{IAD} (mA)	V _{CP} (V)	I _{CP} (mA)	Débit O ₂ (sccm)	Durée dépôt	Référence dépôt
1	25	200	40	1200	140	0	1h	DBTO-211
2	25	400	20	1200	140	50	1h	DBTO-212
3	25	400	20	1400	70	0	1h	DBTO-213
4	25	200	40	1400	70	50	1h	DBTO-214
5	87,5	300	30	1300	105	25	1h	DBTO-215
6	150	400	40	1200	70	0	1h	DBTO-216
7	150	200	20	1200	70	50	1h	DBTO-217
8	87,5	300	30	1300	105	25	1h	DBTO-218
9	150	200	20	1400	140	0	1h	DBTO-219
10	150	400	40	1400	140	50	1h	DBTO-220
11	87,5	300	30	1300	105	25	1h	DBTO-221

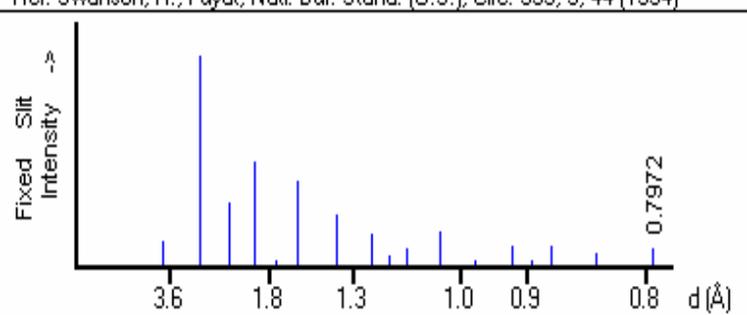
STO

Facteurs Expériences	T (°C)	V _{CP} (V)	I _{CP} (mA)	Débit O ₂ (sccm)	Durée dépôt	Référence dépôt
1	87,5	1460	115	25	28min35s	DSTO-311
2	87,5	1460	115	25	28min35s	DSTO-312
3	25	1800	160	0	18min30s	DSTO-313
4	150	1800	70	0	43min45s	DSTO-314
5	25	1800	70	50	43min45s	DSTO-315
6	150	1800	160	50	18min30s	DSTO-316
7	87,5	1460	115	25	28min35s	DSTO-317
8	25	1125	70	0	37min30s	DSTO-318
9	150	1125	160	0	16min30s	DSTO-319
10	25	1125	160	50	16min30s	DSTO-320
11	150	1125	70	50	37min30s	DSTO-321
12	87,5	1460	115	25	28min35s	DSTO-322
13	87,5	1460	115	25	28min35s	DSTO-323

Annexe 3 : Fiches JCPDS

Fiche JCPDS-ICDD du titanate de strontium en phase cubique :

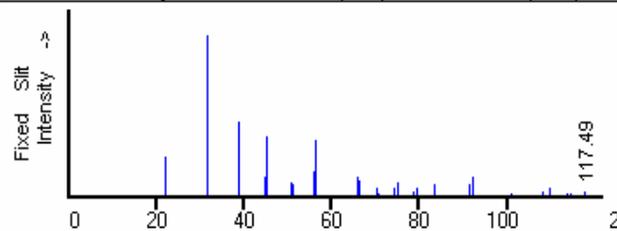
35-0734	Quality: *	Sr Ti O ₃
CAS Number:		Strontium Titanium Oxide
Molecular Weight: 183.52		Ref: Swanson, H., Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 44 (1954)
Volume[CD]: 59.55		
Dx: 5.118	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pm $\bar{3}$ m (221)		
Cell Parameters:		
a 3.905	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F18=47(0.0182, 21)		
I/lor: 6.22		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Tausonite, syn		



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.9000	12	1	0	0	1.3810	25	2	2	0	.97650	3	4	0	0
2.7590	100	1	1	0	1.3020	1	3	0	0	.92050	10	4	1	1
2.2530	30	1	1	1	1.2350	15	3	1	0	.89590	3	3	3	1
1.9520	50	2	0	0	1.1774	5	3	1	1	.87310	10	4	2	0
1.7460	3	2	1	0	1.1273	8	2	2	2	.83250	6	3	3	2
1.5940	40	2	1	1	1.0437	16	3	2	1	.79720	9	4	2	2

Fiche JCPDS-ICDD du titanate de baryum dans la phase quadratique :

05-0626	Quality: *	Ba Ti O ₃
CAS Number: 12047-27-7		Barium Titanium Oxide
Molecular Weight: 233.23		Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 45 (1954)
Volume[CD]: 64.41		
Dx: 6.012	Dm:	
Sys: Tetragonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P4mm (99)		
Cell Parameters:		
a 3.994	b	c 4.038
α	β	γ
SS/FOM: F30=19(0.049, 32)		
I/lor: 8.34		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		



2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	
22.037	12	0	0	1	70.354	5	2	1	2	99.486	1	0	0	4	
22.261	25	1	0	0	70.657	2	3	0	0	100.97	2	4	0	0	
31.496	100	1	0	1	74.331	5	1	0	3	103.85	1	1	0	4	
31.645	u	1	1	0	75.089	7	3	0	1	104.49	1	2	2	3	
38.886	46	1	1	1	75.158	9	3	1	0	104.98	1	3	2	2	
44.853	12	0	0	2	78.762	3	1	1	3	105.35	1	4	1	0	
45.375	37	2	0	0	79.466	5	3	1	1	108.24	3	1	1	4	
50.611	6	1	0	2	83.486	7	2	2	2	108.93	1	3	0	3	
50.974	8	2	0	1	86.959	1	2	0	3	109.72	5	4	1	1	
51.097	7	2	1	0	87.280	1	[3	0	2]	113.54	2	3	1	3
55.951	15	1	1	2	88.062	1	3	2	0	114.35	2	3	3	1	
56.249	35	2	1	1	91.578	7	2	1	3	117.49	3	2	0	4	
65.751	12	2	0	2	92.053	12	3	1	2						
66.118	10	2	2	0	92.320	12	3	2	1						

Fiche JCPDS-ICDD du platine en phase cubique

04-0802	Quality: *	Pt	
CAS Number: 7440-06-4		Platinum	
Molecular Weight: 195.09		Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)	
Volume[CD]: 60.38			
Dx: 21.461	Dm: 21.370		
Sys: Cubic			
Lattice: Face-centered			
S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)			
Cell Parameters:			
a 3.923	b		c
α	β		γ
SS/FOM: F 9=143(,0070, 9)			
I/I _{cor} :			
Rad: CuK α 1		2 θ	
Lambda: 1.54056		Int-f	
Filter: Ni		h	
d-sp:		k	
Mineral Name:		l	
Platinum, syn		2 θ	
		Int-f	
		h	
		k	
		l	
		2 θ	
		Int-f	
		h	
		k	
		l	
		2 θ	
		Int-f	
		h	
		k	
		l	

Annexe 4 : Exemple de résultats obtenus avec le logiciel LUMIERE

Régression Linéaire Multiple : analyse de la constante diélectrique du BTO

Niveau de Confiance défini : 95,00 %.

Matrice des corrélations

Corrélations significatives à 95,00 %

$r = 0,7067 (8 - 2)$

	V01#	V03#	V04#	V06#	V07#
V01#	1,0000				
V03#	0,0000	1,0000			
V04#	0,0000	0,0000	1,0000		
V06#	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	
V07#	- 0,3808	- 0,1610	- 0,0275	0,0707	1,0000

Domaine de variation des Facteurs

Facteurs	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type
V01	- 1,0000	0,0000	1,0000	1,0690
V03	- 1,0000	0,0000	1,0000	1,0690
V04	- 1,0000	0,0000	1,0000	1,0690
V06	- 1,0000	0,0000	1,0000	1,0690
V07	- 1,0000	0,1300	1,0000	0,6807

Régression de Eps

Echantillon Individus Epspla

Synthèse sur les Coefficients

Tableau avec l'écart-type résiduel.

Sr = 1.5460 - Nur = 2

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage	
Constante	76,1375	0,5466	139,2909	99,99	0,01	-	***
V01#	15,0209	0,5928	25,3388	99,84	0,16	Oui	***
V03#	9,3813	0,5551	16,8988	99,65	0,35	Oui	***
V04#	9,1456	0,5469	16,7239	99,64	0,36	Oui	***
V06#	8,4274	0,5483	15,3711	99,58	0,42	Oui	***
V07#	11,8904	0,9461	12,5681	99,37	0,63	Oui	***

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Constante	76,1375	73,7856	78,4894
V01#	15,0209	12,4703	17,5716
V03#	9,3813	6,9926	11,7699
V04#	9,1456	6,7926	11,4986
V06#	8,4274	6,0684	10,7865
V07#	11,8904	7,8197	15,9611

Comparaison des Ecart-Types Résiduel et de Mesure.

Ecart-Type Résiduel	D.D.L. Nur	Ecart-Type de Mesure	D.D.L. Nu0
1,5460	2	6,4800	2
Statistique Comparaison	Confiance %	Risque %	
0,0569	5,3858	94,6142	

L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse. Les 2 estimateurs peuvent être fusionnés.

Sfus = 4,7107 Nufus = 4

Annexes

Les Tests sur les coefficients deviennent:

Avec l'Ecart-type fusionné
 $S_f = 4.7107$ - Nuf = 4

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage	Variable
Constante	76,1375	1,6655	45,7153	100,00	0,00	-	Constante
V01#	15,0209	1,8062	8,3162	99,89	0,11	Oui	V01#
V03#	9,3813	1,6915	5,5462	99,48	0,52	Oui	V03#
V04#	9,1456	1,6662	5,4888	99,46	0,54	Oui	V04#
V06#	8,4274	1,6705	5,0448	99,27	0,73	Oui	V06#
V07#	11,8904	2,8826	4,1248	98,54	1,46	Oui	V07#

Analyse de la Variance

Source	Somme des C	Ddl	Carrés Moyen	Fisher	Confiance %	Risque %	Source
Régression	3 370,7583	5	674,1517	282,0436	99,65	0,35	Régression
Résidus	4,7805	2	2,3902				Résidus
Total	3 375,5388	7	482,2198				Total

Ecart-Type Ré 1,5460 Ddl 2

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
V01#	1 458,5318	43,21
V03#	612,5967	18,15
V04#	653,9091	19,37
V06#	604,2468	17,90
V07#	41,4738	1,23
Résidus	4,7805	0,14
Total	3 375,5388	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
V01#		=====	43,21
V04#		=====	19,37
V03#		=====	18,15
V06#		=====	17,90
V07#			1,23

Résidus

Observations	Yi Observés	Yi Estimés	ei	ei/Sr
1	62,4000	63,2695	- 0,8695	- 0,5624
2	70,4000	69,5305	0,8695	0,5624
3	86,3000	86,3002	- 0,0002	- 0,0002
4	49,6000	49,5998	0,0002	0,0002
5	74,6000	75,8272	- 1,2272	- 0,7938
6	61,4000	60,1728	1,2272	0,7938
7	82,6000	82,9580	- 0,3580	- 0,2315
8	121,8000	121,4420	0,3580	0,2315

Prévision

Confiance bilatéral de 95,00 % (risque de 5,00 %),

Facteurs	Valeurs
V01#	0,0000
V03#	0,0000
V04#	0,0000
V06#	0,0000
V07#	- 0,2200

y0 Estimé	Sy0 Estimé	Ddl s0	Répétitions sur	y0min	y0max
71,9759	1,0978	2	3	67,2523	76,6994

Le(s) s(yo) est (sont) calculé(s) à partir de :
 L'écart-type résiduel.
 1,5460 2

Synthèse des Modèles
Synthèse sur les coefficients

	Eps#
Constante	76,1375
V01#	15,0209
V03#	9,3813
V04#	9,1456
V06#	8,4274
V07#	11,8904

Ecart-Type R€ 1,5460
Ddl 2

Synthèse des Modèles
Contributions

	Eps#
V01#	43,21
V03#	18,15
V04#	19,37
V06#	17,90
V07#	1,23

Ecart-Type R€ 0,14
Ddl 2

Annexe 5 : Montage Tower-Sawyer

Cette annexe présente le fonctionnement du montage Tower-Sawyer pour la mesure des propriétés ferroélectriques.

La Figure A5-1 décrit le schéma du montage utilisé. Le principe de fonctionnement est basé sur la mise en série de capacité C_0 avec la couche mince de BTO. Si on néglige le courant dans la résistance R_0 et dans l'amplificateur opérationnel, la charge emmagasinée dans les deux capacités est la même (équation A5-1).

$$q = C_0 \cdot V_0 = C_{BTO} \cdot V_{BTO} \quad \text{Équation A5-1}$$

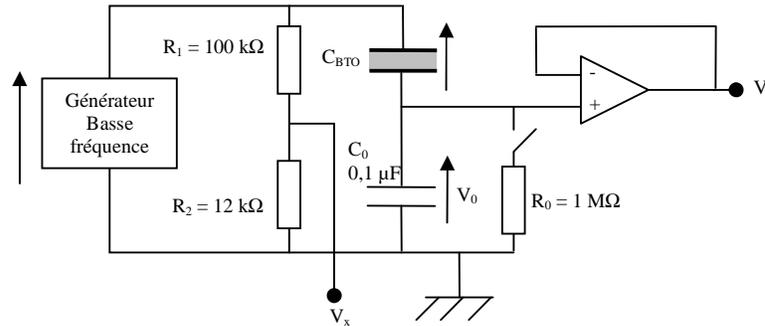


Figure A5-1 : Schéma de principe du montage Tower-Sawyer modifié.

L'amplificateur étant monté en suiveur, on peut écrire $V_0 = V_y$. On obtient alors l'équation A5-2 :

$$C_0 \cdot V_y = C_{BTO} \cdot V_{BTO} \quad \text{Équation A5-2}$$

La capacité C_0 est choisie de façon à être grande par rapport à C_{BTO} . Comme l'excitation sinusoïdale (car contrôlée par un Générateur Basse Fréquence), la notion d'impédance complexe peut être utilisée et on a :

$$Z_{C_{BTO}} = \left| \frac{1}{jC_{BTO}\omega} \right| \gg Z_{C_0} = \left| \frac{1}{jC_0\omega} \right| \quad \text{Équation A5-3}$$

D'où $V_{BTO} \gg V_0$, or $E = V_{BTO} + V_0$, donc $E \approx V_{BTO}$. La tension d'alimentation E est donc entièrement aux bornes de la capacité BTO. On a $E/V_x = (R_1 + R_2)/R_2$, avec $E = V_{BTO}$.

La tension de sortie du pont diviseur de courant (R_1 , R_2) qui correspond à V_x est donc proportionnelle à la tension V_{BTO} aux bornes du BTO. La tension aux bornes du BTO a alors pour expression :

$$V_{BTO} = \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right) \cdot V_x \quad \text{Équation A5-4}$$

D'autre part, $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$, pour les ferroélectriques, la contribution du champ électrique est négligeable par rapport à celle de la polarisation. On obtient :

$$P \approx D = \sigma = \frac{q}{S} \quad \text{Équation A5-5}$$

Où q est la charge surfacique et S , la surface de l'électrode supérieure de la capacité BTO. En combinant les équations A5-1 et A5-5, on obtient l'expression A5-6 de la polarisation :

$$P = \frac{C_0 \cdot V_y}{S} \quad \text{Équation A5-6}$$

Le tracé de la courbe $P = f(E)$ est obtenu sur l'oscilloscope en observant la tension V_x proportionnelle à V_{BTO} et donc au champ électrique E et la tension V_y proportionnelle à P . L'amplificateur opérationnel est monté en suiveur et présente une grande impédance d'entrée ($> 10^{12} \Omega$) afin de supprimer l'influence de l'impédance d'entrée de l'oscilloscope qui est de $1 \text{ M}\Omega$. La résistance R_0 permet de compenser dans certains cas les pertes diélectriques du BTO et d'avoir une plus grande stabilisation du cycle d'hystérésis. Le pont diviseur est utilisé pour diminuer la tension d'entrée sur l'oscilloscope (limité à 20 V).

Le banc de mesure ferroélectrique basé sur le montage Tower-Sawyer se compose :

- D'un boîtier contenant le montage Tower-Sawyer et un transformateur permettant l'alimentation de l'amplificateur opérationnel,
- D'un générateur basses fréquences,
- D'un oscilloscope,

D'un testeur sous pointes permettant la connexion de la capacité MIM BTO.

Annexe 6 : Procédés d'élaboration mis en œuvre pour la compréhension des variations de constantes diélectriques

Le procédé d'élaboration des capacités est le même jusqu'à l'étape de dépôt du STO incluse. On présente donc ici les procédés d'élaboration appliqués à nos échantillons après dépôt du STO.

Plaque P17 : *lift-off*

- Dépôt résine, recuite 115°C 2 min sur plaque chauffante
- Insolation et développement de la résine
- Etuvage 100°C 1h
- Dépôt Pt
- *Lift-off*
- Recuit de cristallisation 450°C 1h

Plaque P18 : recuit avant usinage ionique (cf technologie « 100 mm »)

- Etuvage 100°C 1h
- Dépôt Pt
- Recuit de cristallisation 450°C 1h
- Dépôt résine, recuite 115°C 2 min sur plaque chauffante
- Insolation et développement de la résine
- Usinage ionique du Pt
- Retrait résine

Plaque P19 : recuit après usinage ionique

- Etuvage 100°C 1h
- Dépôt Pt
- Dépôt résine, recuite 115°C 2 min sur plaque chauffante
- Insolation et développement de la résine
- Usinage ionique du Pt
- Retrait résine
- Recuit de cristallisation 450°C 1h

Annexe 7 : procédés d'élaboration mis en œuvre pour la compréhension des variations de constantes diélectriques

La mesure de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction qui permet d'obtenir des données sur la taille des cristallites et les contraintes internes dans un matériau nécessite un montage particulier appelé mode 2θ -scan.

On part d'un montage classique θ - 2θ en ajoutant des fentes très fines devant le monochromateur arrière (après l'échantillon) afin de ne laisser passer que les photons correspondant à un angle donné. On rappelle que le monochromateur et le capteur X sont solidaires. Le monochromateur filtre la raie K du Cu par l'angle (Bragg) qu'il fait avec le faisceau diffracté provenant de l'échantillon. Ce filtrage arrête la raie $K\beta$ parfaitement mais ne résout pas $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ car le monochromateur est courbe (cf Figure A7-1) (montage focalisant Bragg-Brentano (cf Figure A7-2) permettant de gagner du signal au détriment de la résolution sur la forme des pics) et présente une certaine mosaïcité qui laisse passer les 2 raies. Il faudra en tenir compte dans l'exploitation des résultats. Ce phénomène est bien connu et se déconvolue aisément.

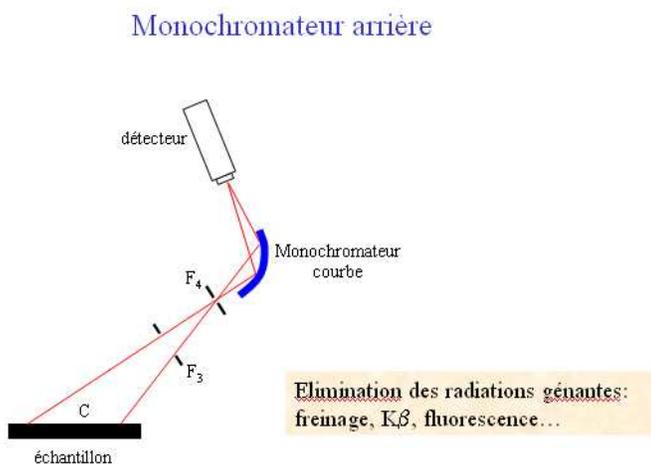
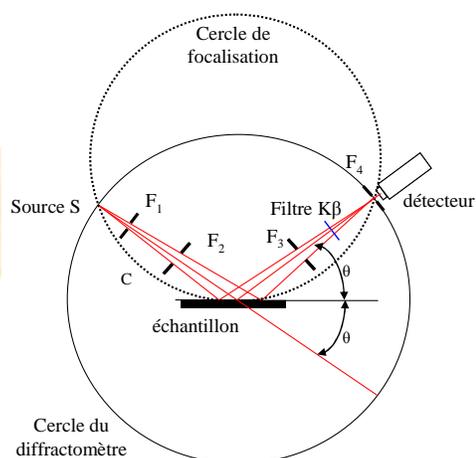


Figure A7-1 : Monochromateur arrière courbe.

Montage de Bragg-Brentano

Raies de diffraction très fines
et intenses



Montage à focalisation

Figure A7-2 : Montage de Bragg – Brentano à focalisation.

On se place en position de Bragg pour un pic donné hkl , sur lequel on est sûr que seul diffracte le matériau intéressant (exemple : attention à la superposition du STO et du Pt pour $2\theta > 40^\circ$). On verra donc les plans hkl parallèles à la surface. On notera qu'il est possible d'observer des plans autres que parallèles à la surface en conservant le même angle θ mais en modifiant l'angle 2θ (comme pour les rayons X rasants par exemple). Les conditions de Bragg sont donc valables pour des plans non parallèles à la surface.

Une fois l'angle θ fixé, on fait un balayage avec le détecteur (angle 2θ) autour de la position de Bragg. Les fentes fines ajoutées permettent donc d'observer avec plus de précision la contribution de chaque distance interréticulaire (qui varie avec les contraintes internes et la taille des cristallites) correspondant à une famille de plans.

Dans l'exploitation des résultats, on enlève la contribution de la raie $K\alpha_2$ qui est toujours présente. On la voit bien lorsque les raies sont très fines. On enlève également la contribution expérimentale due à l'instrument (de l'ordre de quelques centièmes de degrés). Les formules de calcul sont données sur la Figure A7-3.

Taille des cristallites

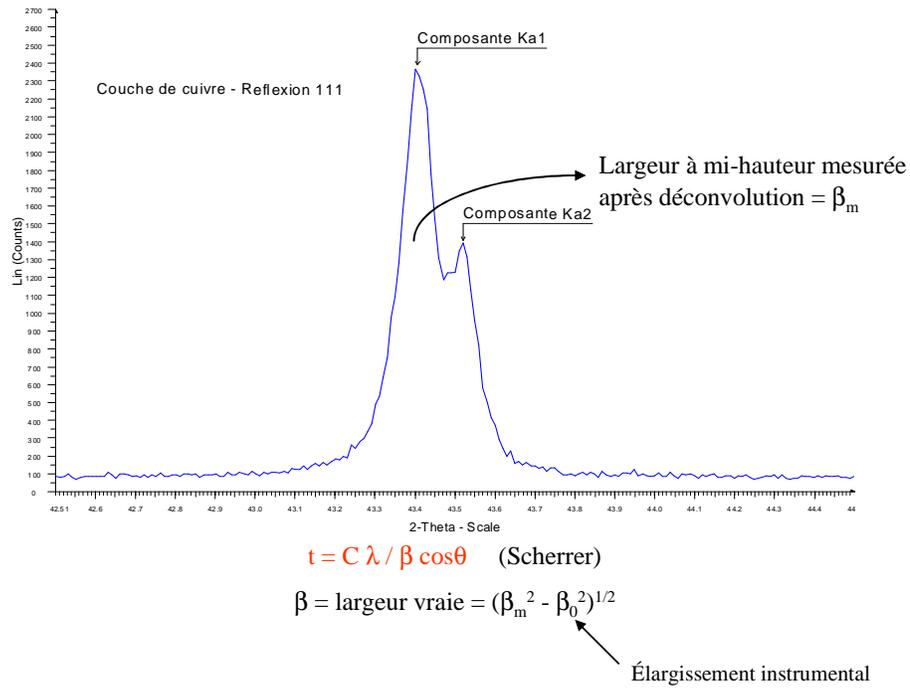


Figure A7-3 : Exploitation des données expérimentales pour le calcul de la taille des cristallites.

Résumé

Dans l'optique d'une miniaturisation dans le secteur de la microélectronique et plus particulièrement dans celui de la téléphonie mobile, les matériaux pérovskites à très haute constante diélectrique sont des candidats intéressants au remplacement des diélectriques actuellement utilisés dans l'élaboration des capacités Métal/Isolant/Métal (MIM). Ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de titanate de strontium (SrTiO_3) et de titanate de baryum (BaTiO_3) déposées par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) dans des structures capacitives MIM Pt/diélectrique/Pt.

Une optimisation des dépôts à l'aide de plans d'expériences a été réalisée afin d'obtenir la constante diélectrique la plus élevée et ce, pour des températures d'élaboration les plus faibles possibles en vue de l'intégration des structures MIM sur les circuits intégrés.

Des analyses d'EXAFS, de XRR et d'AFM TUNA nous ont permis de comprendre l'influence de la microstructure des matériaux (taille de grain) et de la technologie d'élaboration des capacités (épaisseur de diélectrique, procédé de gravure de l'électrode supérieure et nature des électrodes) sur les propriétés des capacités MIM.

Une étude des multicouches $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ a également été menée dans le but d'observer l'influence de la périodicité des empilements sur leurs propriétés électriques (constante diélectrique, linéarité en tension).

Mots clés : SrTiO_3 , BaTiO_3 , pérovskite, capacité MIM, pulvérisation par faisceau d'ions, couches minces, matériau forte permittivité, multicouche.

Abstract

In a view of miniaturization in microelectronics and more particularly in the sector of mobile phone, perovskites materials with very high permittivity are interesting candidates to replace dielectrics currently used in the development of Metal/Insulator/Metal (MIM) capacitor. This work is devoted to the development and the characterization of thin layers of strontium titanate (SrTiO_3) and barium titanate (BaTiO_3) deposited by Ion Beam Sputtering (IBS) in capacitive structure Pt/high-k/Pt.

An optimization of deposition parameters using designs of experiments was carried out in order to obtain the highest permittivity and this, with the lowest elaboration temperature for the integration of MIM structures on integrated circuits.

EXAFS, XRR and AFM TUNA analysis enabled us to understand the influence of materials microstructures (grain size) and of capacitor elaboration process (dielectric thickness, top electrode etching process and electrode materials) on the properties of MIM capacitors.

A study on $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayer was also undertaken in order to observe the influence of stacking periodicity on their electric properties (permittivity, linearity).

Keywords : SrTiO_3 , BaTiO_3 , perovskite, MIM capacitor, ion beam sputtering, thin films, high-k material, multilayer.