

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

MAABED SAID

THEME

**Contribution à l'Étude des Nitrures de Hafnium Non
Stoechiométriques Synthétisés Par Pulvérisation Magnétron DC**

Soutenu Publiquement le 28/06/2007

Devant la commission d'examen :

Dr. A. Haroun	Professeur	UFA. SETIF	Président
Dr. M. Geummaz	Professeur	UFA. SETIF	Rapporteur
Dr. Z. Oeunnoughi	Professeur	UFA. SETIF	Examineur
Dr. A. Azizi	Professeur	UFA. SETIF	Examineur
Dr. J-C. Parlebas	Directeur de recherche	CNRS-ULP Strasbourg	Examineur

Remerciements

Je voudrais, en premier lieu, remercier mon encadreur le professeur Mohammed Guemmaz du département de physique de l'Université de Sétif, sous la direction de qui j'ai eu la chance d'effectuer ce travail. Je le remercie pour la qualité de son encadrement. J'ai ici l'occasion de pouvoir lui exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance, pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir laissé une grande liberté et pour la confiance qu'il a placée en moi et me donnant la chance de travailler avec lui. Ses explications sont souvent éclairantes, et de par sa patience, sa gentillesse et son optimisme, il a joué un rôle crucial dans l'avancée de ce travail.

Je remercie Monsieur le professeur A.Haroun d'avoir présidé ce jury ainsi que pour la bienveillance qu'il a bien voulu me consacrer.

Je tiens à remercier également le professeur Z. Oeunnoughi et le professeur A. Azizi de université Ferhat Abbas-Setif ainsi que le professeur J-C. Parlebas Directeur de recherche au CNRS-ULP de Strasbourg, pour l'honneur qu'ils m'ont fait, tous, en acceptant de juger ce travail et de participer au jury de mon mémoire.

Toute ma reconnaissance va aussi vers ma famille, en premier lieu mes chers parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, pour leurs aides et leurs encouragements de tous les jours, mes grands-parents, mes chers frères et sœurs ; Sadia, Fatiha, Nedjma, Nassima, Samia, Nouredin, Toufik et Walid.

Un merci tout particulier à tous mes amis : Youssef, Khelifa, Amer, Mounir, Massaoud, Redah, Tayeb, Moubarek

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à mes chers enseignants durant tout mon parcours.

Introduction

Les nitrures réfractaires des métaux de transition du groupe IVB (TiN, ZrN et HfN) présentent une combinaison de propriétés remarquable. Ces matériaux qui sont technologiquement prometteurs ont suscité un intérêt considérable à cause de leurs applications potentielles. Avec des points de fusion élevés voisinant 3500°C [1] et une dureté extrême [1-2] ainsi qu'une stabilité chimique exceptionnelle aux températures élevées [3, 4], ces nitrures forment une classe de matériaux conforme aux applications structurales à haute température [5]. De plus, leurs propriétés électriques et optiques comparables à celles des métaux parents, les rendent utiles comme couches décoratives et protectrices de longue durée de vie [4] et dans certaines applications électroniques spécifiques [6-8].

Parmi les nitrures du groupe IVB, le nitrure de hafnium (HfN) est le plus réfractaire [9]. Avec son point de fusion élevé (3387°C) [10], ce matériau est un candidat potentiel en microélectronique comme barrière de diffusion, et comme électrode de grille en technologie MOSFET. Malgré ce caractère capital, peu est connu sur ce composé. Par opposition à la littérature relativement abondante sur les nitrures de titane (TiN) et de zirconium (ZrN) du même groupe, peu d'ouvrages sont consacrés à HfN. Il est également intéressant de constater que la majorité des travaux publiés, aussi bien théoriques qu'appliqués, concernent le HfN stoechiométrique. De ce fait, on connaît beaucoup moins sur les propriétés des nitrures de hafnium non stoechiométriques.

Dans ce travail, on vise essentiellement la caractérisation structurale, électrique et optique d'échantillons de *nitrures de hafnium* non stoechiométrique synthétisé par la pulvérisation DC magnétron réactive à partir d'une cible en métal pur. Nous étudierons en suite l'effet des paramètres opératoires du processus de dépôt (flux d'azote et températures des substrats) sur les propriétés physiques fondamentales des couches obtenues.

Le manuscrit est composé d'une introduction générale et de quatre chapitres. Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur le nitrure de hafnium. Dans le deuxième chapitre, on exposera le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Dans le quatrième chapitre, nous exposons et nous discutons les résultats obtenus. Finalement, nous résumons les principaux résultats dans une conclusion générale.

Table des Matières

Introduction	1
<u>Chapitre I</u>	
<u>rappels bibliographiques</u>	
1 Le système Hf-N	5
1.1 Diagramme des phases du système Hf-N.....	5
1.2 Phases métastables	6
2 Résumé des propriétés du nitrure de hafnium δ -HfN.....	8
3 Cohésion.....	9
Références Bibliographiques.....	10
<u>Chapitre II</u>	
<u>Technique de synthèse</u>	
<u>Pulvérisation cathodique</u>	
Introduction	13
1 Principe de la pulvérisation.....	13
2 Caractéristiques du phénomène de pulvérisation	13
2.1 Seuil de pulvérisation	14
2.2 Rendement de la pulvérisation	14
2.2.1 Expression du rendement de la pulvérisation.....	14
2.3 Répartition angulaire des espèces pulvérisées	16
3 Nature des dépôts	16
4 Croissance des couches pulvérisées	17
5 Propriétés des couches déposées	18
6 Mise en oeuvre de la pulvérisation.....	18
7 Techniques de pulvérisation.....	19
7.1 Pulvérisation en courant continue	19
7.2 Pulvérisation en radiofréquence (diode RF).....	20
7.3 Pulvérisation magnétron.....	21
7.3.1 Les cathodes magnétrons	22
7.4 Pulvérisation réactive	24
7.5 Autres procédés	25
7.5.1 La pulvérisation assistée (triode).....	25
7.5.2 La pulvérisation par faisceau ionique.....	25
8 Le pulvérisateur DP650.....	26
8.1 Fonctionnement du DP650.....	27
Références Bibliographiques.....	29
<u>Chapitre III</u>	
<u>Techniques d'analyse</u>	
1 Spectrométrie par sonde électronique (EDX et WDX).....	32
Introduction.....	32
1.1 Principe de la méthode	32
1.2 Spectrométrie à sélection d'énergie EDX.....	33
1.3 Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDX.....	33
1.4 La sonde MEB JEOL JSM 5900-LV	34
2 Diffraction des rayons X	35
Introduction :	35
2.1 Condition de diffraction	35
2.2 Techniques expérimentales	37
2.2.1 Méthode des poudres (Debye Scherrer).....	37

3	Mesure de l'épaisseur avec la réflectivité X (XRR)	39
4	La microscopie à force atomique (AFM).....	41
	Introduction	41
4.1	Détection des forces d'interaction.....	41
4.2	Modes AFM	41
4.2.1	Microscopie en Mode Contact	41
4.2.2	Microscopie en mode non-contact (résonnant)	42
4.2.3	Microscopie en Mode intermittent	42
5	Mesure de la résistivité (méthode des quatre pointes)	42
	Références Bibliographiques.....	44

Chapitre IV
Résultats et discussions

1	Conditions de dépôt.....	46
2	Analyse chimique et épaisseur des couches.....	46
2.1	Mesures des concentrations.....	48
2.2	Taux de dépôt.....	49
3	Etude cristallographique.....	53
4	Morphologie des couches.....	64
5	Rugosité de la surface des couches	64
6	Résistivité électrique	66
7	Propriétés optiques	71
	Introduction	71
7.1	Résultats	71
7.2	Discussions.....	73
7.2.1	Rappels	73
7.2.2	Constantes optiques des couches déposées	75
7.2.3	Effet des paramètres de Drude	78
7.2.4	Comportement des constantes optiques ϵ_1 , ϵ_2 , n et k	81
7.2.5	Résistivité optique	84
	Références.....	86
	Conclusion.....	87

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

1	Le système Hf-N	5
1.1	Diagramme des phases du système Hf-N.....	5
1.2	Phases métastables	6
2	Résumé des propriétés du nitrure de hafnium δ -HfN.....	8
3	Cohésion.....	9
	Références Bibliographiques.....	10

1 Le système Hf-N

Le hafnium forme avec l'azote plusieurs phases cristallographiques stables. Le mono nitrure est sans doute la phase la plus importante. Notée $\delta - HfN_{1-x}$, cette phase présente une structure cristallographique imparfaite avec des concentrations variables et souvent importante de lacunes qui résultent d'une occupation partielle des sites disponibles pour les atomes d'azote (substoéchiométrie). Parfois, c'est le sous réseau du métal qui présente ces lacunes, ainsi la concentration d'azote dans cette phase donnée par $[N]/[Hf]$ peut être supérieur à 1 (surstoéchiométrie). Le mono nitrure de hafnium est d'une structure cubique à faces centrées de type NaCl. Les atomes d'azote occupent les interstices octaédriques de la maille cubique (*Figure I.2*) et chaque atome d'une espèce est entouré de 6 plus proches voisins de l'autre espèce. Voyons de plus près l'évolution de la structure cristallographique dans le système Hf-N en fonction de la concentration d'azote à partir du diagramme d'équilibre des phases.

1.1 Diagramme des phases du système Hf-N

Le diagramme d'équilibre des phases pour le système Hf-N (*Figure I.1*) a été proposé par Okamoto en 1990 [10]. Il est basé sur les publications déjà faites pour ce système et notamment les travaux de Rudy et al [14-15]. Il est cependant partiel et incomplet, car la région riche en azote n'est pas encore explorée. Pour la région riche en Hf, les phases en équilibre sont :

α -Hf : C'est une solution solide de structure hexagonale de type Mg [16]. La solubilité de l'azote dans cette phase est large. Elle est favorisée par une élévation de la température et elle est maximale de 29 at% à 1700°C. À 2911±14°C [17], la solution solide α -Hf contenant 27 at% d'azote, fusionne péritectiquement.

β -Hf : C'est aussi une solution solide, elle est d'une structure cubique centrée instable en dessous de 1743°C [10]. La solubilité de l'azote dans cette phase est très limitée [13]. En effet, l'addition de l'azote favorise la stabilité de la phase α qui croît au détriment de la phase β par la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$. La température de cette transformation augmente avec l'augmentation de la concentration d'azote.

Pour un contenu d'azote entre 0 et 29 at%, seules les deux phases α et β existent [10]. À une concentration d'azote voisinant 2 at% et une température de 2910±8°C, le liquide se

solidifie en une mixture des deux phases α -Hf et β -Hf en équilibre thermodynamique, c'est la transformation eutectique $L \rightarrow \alpha + \beta$ [17].

À partir d'une teneur d'azote de 30 at % commence la formation de la phase δ -HfN [10]. Elle est d'une structure cubique à faces centrées de type NaCl. La solubilité de l'azote dans cette phase est très élevée, car elle reste stable même pour les concentrations d'azote voisinant 52.5 at%. La température de fusion de cette phase est la plus élevée pour le système Hf-N. En effet, au-delà de 2910°C, seule cette phase existe et sa température de fusion augmente avec sa teneur en azote pour atteindre un maximum de 3387°C à 49 at% [10].

Pour un contenu d'azote entre 29 at% et 38 at%, deux autres phases existent. Il s'agit d'une mixture d'une structure complexe des deux phases ϵ -Hf₃N₂ et ζ -Hf₄N₃ [10]. Elles sont formées par empilement alternatif de mailles cubiques δ -HfN et hexagonales α -Hf [12-13] (*Figure I.2*). Ces deux phases sont instables aux hautes températures (respectivement au-delà de 2000 et 2300°C). En dessous de 800°C, seule la phase ϵ -Hf₃N₂ est stable. D'après le diagramme de la *Figure I.1*, la phase ϵ -Hf₃N₂ se forme pour un contenu d'azote de 40 at %, tandis que la phase ζ -Hf₄N₃ se forme à 42.9 at%. Cependant, des travaux plus récents reportent leurs stabilités pour des compositions hors stœchiométrie pour de faibles variations de la concentration d'azote, aussi, des échantillons monophasés ont été synthétisés (voire par exemple [18]).

1.2 Phases métastables

Pour les concentrations d'azote supérieures à 53 at%, plusieurs travaux reportent l'existence d'une nouvelle phase optiquement transparente est électriquement isolante Hf₃N₄ [11-13, 19-20]. Elle résulte d'une distorsion de la symétrie cubique de la phase δ -HfN avec une mise en ordre des lacunes relatives à l'occupation partielle du sous réseau du métal [13]. D'après le modèle proposé par K.Schwartz [20], c'est une structure NaCl distordue avec une lacune du métal au centre de la maille (*Figure I.2*). La solubilité de l'azote dans cette phase est relativement faible et les données cristallographiques qui lui sont propres ne sont pas encore confirmées. Cependant Bazhanov et al [21] ont montré que la structure rhomboédrique (*Pnam*) pour la phase Hf₃N₄ dans le système Hf-N est plus stable que la structure cubique à cette stœchiométrie.

Le tableau suivant donne un résumé des différentes phases en équilibre dans le système Hf-N à la pression ambiante (1atm) et leurs données cristallographiques [10, 16].

Phase	Teneur en azote (at%)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Structure et désignation	Prototype
β -Hf	0 à 5	$Ci2$	$Im\bar{3}m$	Cubique centrée A2	W
α -Hf	0 à 29	$hP2$	$P6_3/mmc$	Hexagonale A3	Mg
ϵ -Hf ₃ N ₂	40	$hR6$	$R\bar{3}m$
ζ -Hf ₄ N ₃	42.9	$hR8$	$R\bar{3}m$...	C ₃ V ₄
δ -HfN	38 à 52.5	$cF8$	$Fm\bar{3}m$	Cubique à faces centrées B1	NaCl
α -N	100	$cP8$	$Pa3$

Tableau I.1 : Données cristallographiques du système Hf-N.

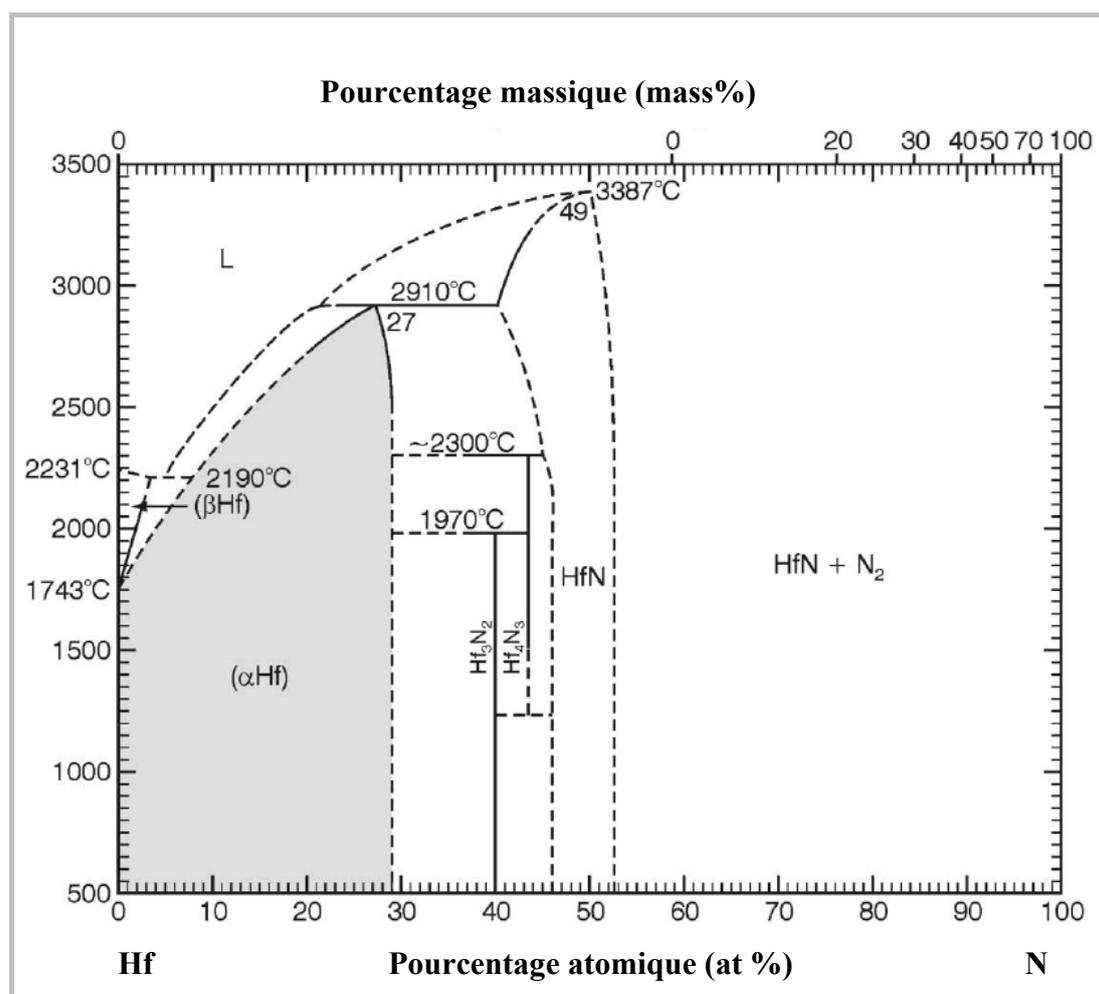


Figure I.1: Diagramme d'équilibre des phases pour le système Hf-N [5]

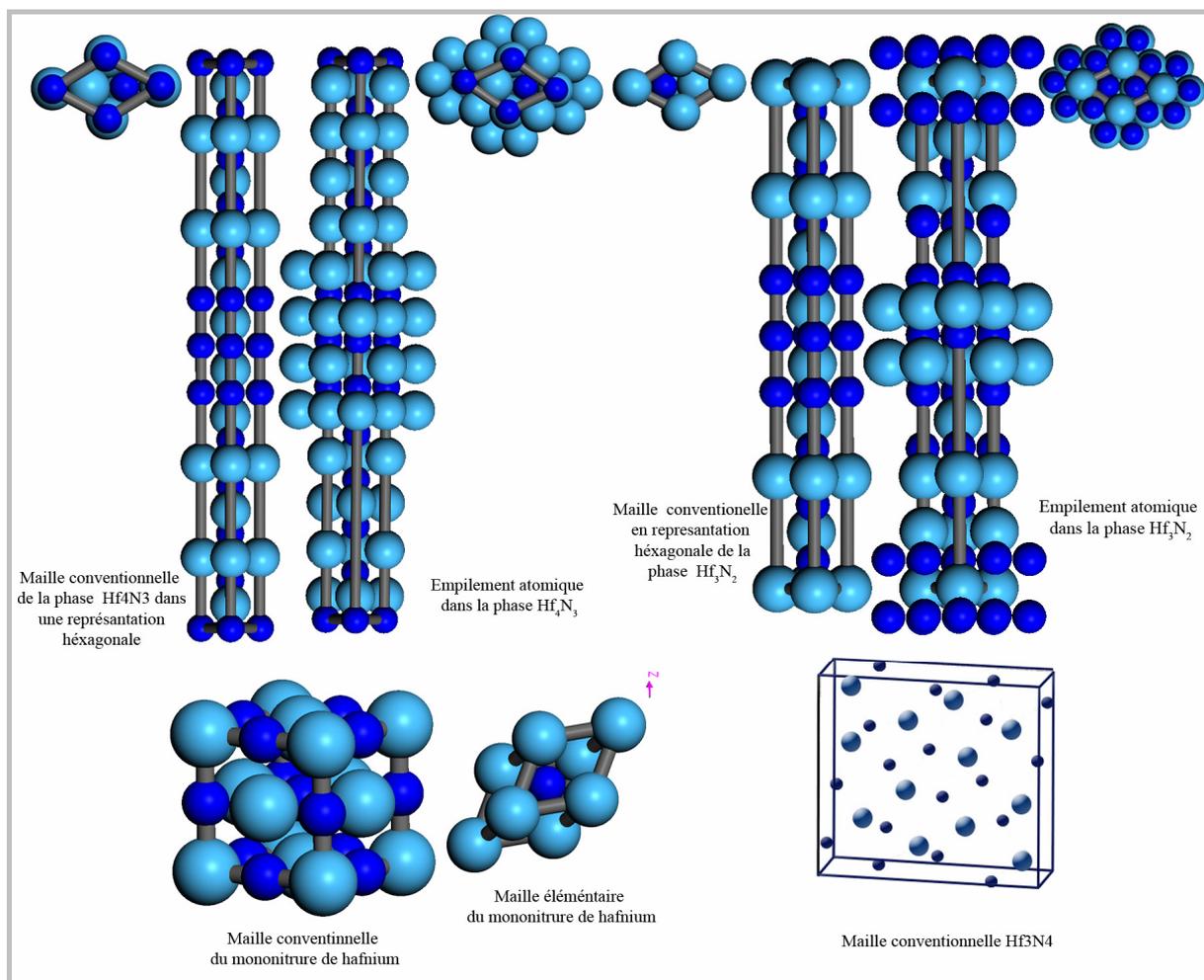


Figure I.2 : Structures cristallographiques des phases ϵ -Hf₃N₂, ζ -Hf₄N₃, δ -HfN et Hf₃N₄.

2 Résumé des propriétés du nitrure de hafnium δ -HfN

- Structure : cubique à faces centrées type NaCl (B1) [16].
- Paramètre de maille : $a=0.452$ nm [1].
- Groupe d'espace : $Fm\bar{3}m$ [16].
- Composition : $HfN_{0.75} - HfN_{1.12}$ [1]
- Masse moléculaire : 192.497 [1]
- Couleur : jaune vert. [1]
- Densité : 13.8 g.cm^{-3} . [1]
- Température de fusion : 3387°C . [10]
- Capacité calorifique à pression constante C_p : $38 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [1].
- Conductivité thermique (K) : $21.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [1].

- Coefficient de dilatation thermique : $6.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [1].
- Résistivité électrique : $33 \mu\Omega.cm$ [1].
- Température de supraconductivité : $2-8.7 \text{ } ^\circ\text{K}$ (varie avec la composition) [1,10].
- Dureté Vickers : 16.3 GPa . [1]
- Résistance à l'oxydation : commence à s'oxyder à 800°C [1].
- Résistance chimique : stable aux températures ambiantes, attaque lente par les acides concentrés qui est favorisée par l'élévation de la température [1].

Remarque : Ces données sont relatives au composé HfN massif ayant une composition proche de la stoechiométrie exacte.

3 Cohésion

Les propriétés physiques des nitrures des métaux de transition groupe IVB indiquent qu'ils ne sont pas de simples solutions solides d'azote dans la matrice du métal. Le contraste parfois prononcé des différences entre ces nitrures et leurs métaux parents, indique en plus des liaisons métalliques (M-M), la présence des liaisons entre le métal et les atomes d'azote (M-N) et l'absence d'interactions entre les atomes d'azote. Un transfert d'électrons du métal vers l'azote donne un caractère ionique à la liaison M-N, tandis que le caractère covalent de cette liaison résulte du partage d'électrons entre les états d du métal et les états p de l'azote avec une certaine interaction entre les états d du métal [22] (Figure I.3).

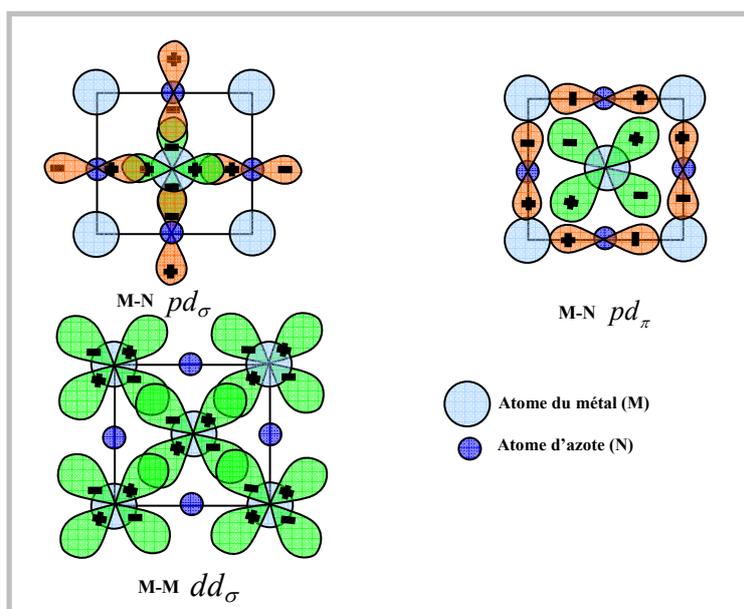


Figure I.3 : Vision planaires des orbitales liantes pour le nitrure de titane [1].

Références Bibliographiques

- [1]. H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes publications , Westwood New Jersey (USA), 1996.
- [2]. G. Frenske, N. Kanferr, C. Albertson, G. Mapolo, M. Kaminsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (1986) 2879-2884.
- [3]. R. Nowak, C.L. Li, *Thin Solid Films*, 305 (1997) 297-303.
- [4]. L. Bertoti, *Surf. Coat. Technol.*, 151-152 (2002) 194-203.
- [5]. M.M. Opeka, I.G. Miny, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, S.J. Causey, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 2405-2414.
- [6]. H.Y. Yu, H.F. Lin, J.H. Chen, M.F. Li, C.X. Zhu, D.-L. Kwong, C.H. Tung, K.L. Bera, C.J. Leo, *Symposium on VLSI Technomogy Digest of Technical Papers*, 2003 4-89114-b33-x.
- [7]. H.Y. Yu, H.F. Lin, D.-L. Kwong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51 (4) (2004) 609-915.
- [8]. E. Bruminx, A.F.P.M. Van Eenbergen, P. Van DerWerf, J. Haisma, *J. Mat. Sci.*, 21 (1986) 541-546.
- [9]. K.-Liang Ou, M.-H. Tsai, H.-M. Huang, S.-Y. Chiou, C.-T. Ling, S.-Y. Lee, *Mecroelectronic Engeneering*, 77 (2005) 184-192.
- [10]. H. Okamoto, *Bull. Alloy. Phase. Diagrams.*, 11 (2) 146-149 (1990).
- [11]. F.T.J. Smith, *J. App. Phys.*, 41 (10) (1970) 4227-4231.
- [12]. B.O. Johanson, J.E. Sundgren, U.Helmerson, M.K. Hibbs, *App. Phys. Lett.*, 44 (7) (1984) 670-672.
- [13]. B.O. Johanson, J.E. Sundgren, U. Helmerson, *J. App. Phys.*, 58 (8) (1985) 3112-3117.
- [14]. E. Rudy, F. Benesovsky, *Monatshefte Fuer Chemie*, 92 (1961) 415-441.
- [15]. E. Rudy, *Metallurgical Transactions*, 1 (1970) 1249-1252.
- [16]. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases*, Vol.4, (1991).
- [17]. *NIST Phase Equilibria Diagram Database*, NIST, USA, 2005.
- [18]. W. Lengauer, D. Rafaja, G. Zehetner, P. Ettmayerk, *Acta Matrer*, 44 (8) (1996) 3331-3338.
- [19]. A. Arranz, *Surf. Sci.*, 563 (2004) 1–12.

- [20]. K. Schwarz, A.R. Williams, J.J. Cuomo, J.H.E. Harper, H.T.G. Hentzell, *Phy. Rev. B*, 32 (12) (1985) 8312-8316.
- [21]. D.I. Bazhanov, A.A. Knizhnik, A.A. Safonov, A.A. Bagatur'yants, M.W. Stoker, A.A. Korkin, *J. App. Phys.*, 97 (2005) 044108.
- [22]. P. Blaha, J. Redinger, K. Schwarz, *Phy. Rev. B*, 31 (1985) 2316-2325.
- [23]. M. Guemmaz, *Thèse de Doctorat, UPL Strasbourg, (1997) 19.*

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE SYNTHÈSE PULVÉRISATION CATHODIQUE

Introduction	13
1 Principe de la pulvérisation	13
2 Caractéristiques du phénomène de pulvérisation	13
2.1 Seuil de pulvérisation	14
2.2 Rendement de la pulvérisation	14
2.2.1 Expression du rendement de la pulvérisation.....	14
2.3 Répartition angulaire des espèces pulvérisées	16
3 Nature des dépôts	16
4 Croissance des couches pulvérisées	17
5 Propriétés des couches déposées	18
6 Mise en oeuvre de la pulvérisation.....	18
7 Techniques de pulvérisation.....	19
7.1 Pulvérisation en courant continue	19
7.2 Pulvérisation en radiofréquence (diode RF).....	20
7.3 Pulvérisation magnétron.....	21
7.3.1 Les cathodes magnétrons	22
7.4 Pulvérisation réactive	24
7.5 Autres procédés	25
7.5.1 La pulvérisation assistée (triode).....	25
7.5.2 La pulvérisation par faisceau ionique.....	25
8 Le pulvérisateur DP650.....	26
8.1 Fonctionnement du DP650.....	27
Références Bibliographiques.....	29

Introduction

Il existe plusieurs techniques qui permettent de déposer les films minces, quelques-unes utilisent des procédés physiques comme l'évaporation sous vide, elles sont dites PVD (physical vapor deposition). D'autres utilisent des procédés chimiques comme les dépôts chimiques en phase vapeur ou liquide, elles sont dites CVD (chemical vapor deposition). La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt physico-chimique [1], elle se pratique sous vide partiel dans un gaz plasmagène (Ar) qui est maintenu à une pression aux alentours de 10^{-3} Torr [1,3]. Cette technique permet de déposer tous les matériaux [1-7], simples ou composés, isolants, semi-conducteurs ou conducteurs même s'ils sont réfractaires, sur différents substrats qui sont chauffés jusqu'à 600°C et traités sous vide [1-3].

1 Principe de la pulvérisation

Deux modèles théoriques ont été proposés pour faire l'approche du phénomène de la pulvérisation et pour expliquer les origines des vapeurs dans le procédé de dépôt. Le premier s'appuie sur la théorie de l'évaporation thermique et rapporte qu'au cours des collisions des ions projectiles avec les atomes de la cible, ils leur communiquent une partie de leurs énergies qui sert à amplifier leurs mouvements vibratoires. Cela entraîne l'échauffement de la surface de la cible et son évaporation. L'autre modèle, suggère que l'éjection des atomes est un effet purement mécanique qui est dû aux collisions des ions incidents avec les atomes de la cible. Au cours de cette opération, un processus de perte d'énergie a lieu au cours duquel le transfert du moment cinétique entre les ions incidents et les espèces de la cible produit une sorte de sablage à l'échelle atomique, cela résulte d'une cascade de collisions dans une profondeur de 5 à 10 nm [3, 4, 6], et conduit à :

- L'éjection d'atomes et l'implantation des espèces projectiles dans la surface. Une partie faible des ions incidents est rétro diffusée [1, 3, 4].
- L'émission d'électrons secondaires, de rayonnement X et de lumière visible comme conséquence de l'interaction des ions projectiles avec le nuage électronique des atomes.

2 Caractéristiques du phénomène de pulvérisation

Les mécanismes, qui régissent le phénomène de pulvérisation, dépendent de l'énergie et de la nature des ions projectiles, mais aussi de la nature et de la composition de la cible. Ainsi,

certains matériaux se pulvérisent plus facilement que d'autres. Cela nous conduit aux caractéristiques du phénomène de la pulvérisation.

2.1 Seuil de pulvérisation

La pulvérisation ne peut avoir lieu que si l'énergie des ions incidents est située au-dessus d'une certaine valeur appelée seuil de pulvérisation. Celle-ci dépend sensiblement de la nature de l'ion incident et du matériau cible. Elle est généralement située entre 5 et 40 eV [1].

2.2 Rendement de la pulvérisation

Un des atouts de la pulvérisation cathodique est qu'elle permet de déposer tous les types de matériaux, simples ou composés. Cependant chaque élément a son propre rendement de pulvérisation définie comme [1,3]:

$$S = \frac{N_{pul}}{N_{inc}} \begin{cases} N_{pul} & \text{nombre d'atomes expulsés} \\ N_{inc} & \text{nombre d'ions incidents} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

2.2.1 Expression du rendement de la pulvérisation

Le modèle théorique, proposé par Sigmund, permet d'exprimer le rendement de la pulvérisation. Il a été reporté que ses variations suivent celles indiquées sur la *Figure II.1*.

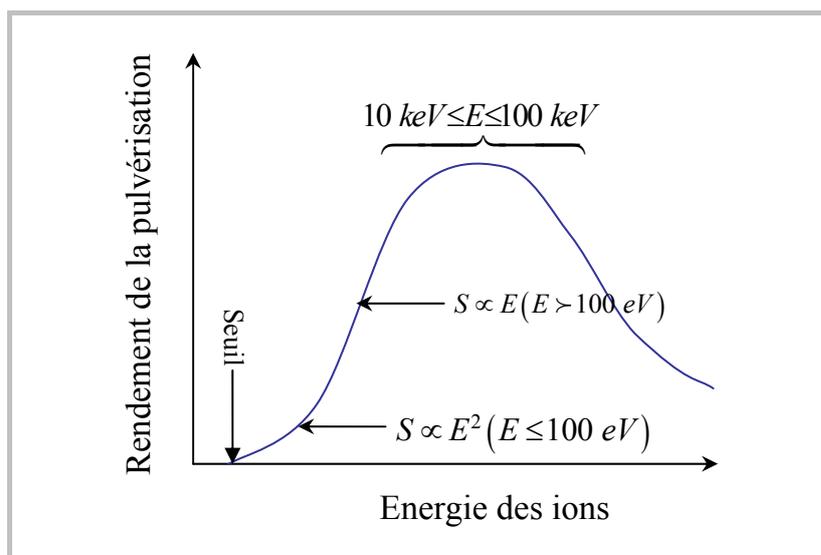


Figure II.1 : Variations du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions projectiles [8].

- Le rendement S dépend de la masse atomique du gaz plasmagène utilisé. Un gaz lourd et plus efficace qu'un gaz léger [1,5].
- S dépend de l'énergie des ions projectiles. Il a été reporté qu'aux faibles énergies, S varie proportionnellement à E^2 . Pour les énergies supérieures à 100 eV, il varie proportionnellement à E [1]. Aux hautes énergies ($E \geq 10 \text{ keV}$), le rendement diminue, conséquemment à la dissipation de l'énergie en profondeur de la cible [5].

D'autres paramètres agissant sur le rendement de pulvérisation, citons à titre d'exemple :

- La direction d'incidence des ions projectiles par rapport à la surface de la cible [1,3,4].
- La structure cristallographique et l'orientation du solide bombardé [1,3], ainsi que la nature et l'énergie des liaisons assurant sa cohésion [6].

Le tableau suivant donne le rendement de la pulvérisation de différents éléments bombardés avec des ions d'argon à des énergies différentes.

Cible	300 eV	500 eV	1000 eV	Cible	300 eV	500 eV	1000 eV
Ag	1,7	2,5	3,5	Ni	0,7	1,0	1,7
Al	0,6	0,9	1,5	Pb	2,5	3,2	4,0
Au	1,1	1,7	2,5	Pd	1,5	1,8	2,5
C	0,1	0,3	0,6	Pt	0,7	1,0	1,6
Co	0,7	1,0	1,7	Ru	0,7	1,0	1,7
Cr	0,8	1,1	1,9	Si	0,3	0,7	1,0
Cu	1,5	1,9	2,9	Sn	0,6	0,9	1,4
Fe	0,7	1,0	1,7	Ta	0,3	0,5	0,9
Ge	0,6	1,0	1,5	Ti	0,3	0,5	0,7
Hf	0,4	0,6	0,9	V	0,4	0,7	1,0
Mo	0,3	0,5	0,9	W	0,3	0,5	0,9
Nb	0,4	0,6	0,9	Zn	3,7	5,0	7,0

Tableau II.1 : Rendements de pulvérisation de quelques matériaux. D'après [6]

Remarque :

Étant donné le caractère mécanique de la pulvérisation, un matériau composé se pulvérise aussi bien qu'un matériau simple (cas des composées NiFe [1] et du NiCr [3]). En effet, si la cible est faite d'éléments chimiques dont les rendements sont très voisins, sa composition se trouve conservée dans le dépôt. Néanmoins, la diffusion atomique limitée dans la phase solide conserve la composition chimique altérée des surfaces cibles faites d'éléments chimiques à

rendements très différents. La surface devient riche en élément de rendement inférieur. Une situation qui fait qu'aux cours du temps, les vapeurs éjectées de ces cibles correspondent exactement à leurs compositions chimiques initiales, de ce fait la stoechiométrie du dépôt se trouve conservée.

2.3 Répartition angulaire des espèces pulvérisées

Pour une incidence normale des ions projectiles sur la surface de la cible, les atomes s'éjectent préférentiellement dans cette direction. Kay [5] avait donné, pour différentes énergies d'incidence, la répartition angulaire du flux des particules pulvérisées, qui est tel qu'indiqué sur la *Figure II.2* :

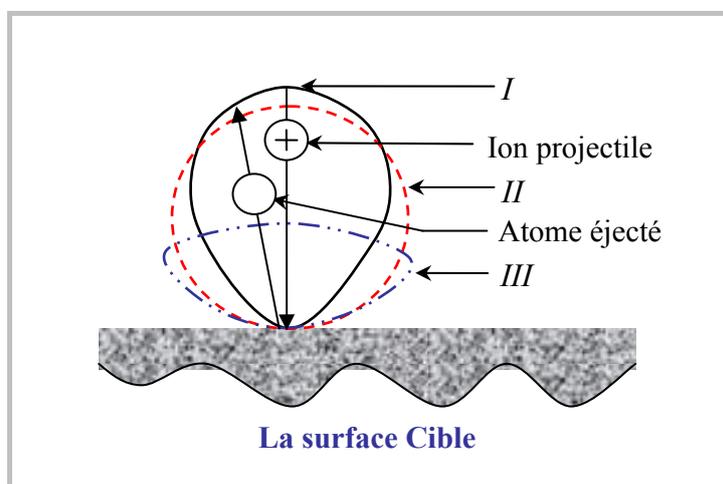


Figure II. 2 : Répartition angulaire des espèces pulvérisées pour différentes énergies des ions incidents [3, 4].

Il a été reporté que pour les énergies de 1 à 3 keV, la répartition suit parfaitement la loi de Lambert (loi des cosinus) [1, 3, 4]. Cependant, pour les incidences obliques comme dans le cas des systèmes utilisant les canons à ions, cette distribution n'est plus respectée. Sur la *Figure II.2*, la région (I) correspond aux énergies les plus élevées, tandis que les régions (II) et (III) correspondent à des énergies affaiblies.

3 Nature des dépôts

Les vapeurs formées au cours du procédé de pulvérisation, sont constituées essentiellement d'atomes et de molécules électriquement neutres. Une faible portion d'entre elles (<1%) [3], s'ionise en traversant le plasma. Cela permet de faire le revêtement de toutes les surfaces.

4 Croissance des couches pulvérisées

Les premiers instants du contact des espèces pulvérisées avec la surface du substrat déterminent l'adhérence du dépôt. En effet, les atomes pulvérisés perdent leur énergies par rebondissement sur la surface du substrat dans un comportement similaire à celui d'une goutte d'eau sur une surface chaude, jusqu'à ce qu'ils trouvent des sites de fixation (appelés aussi centres de nucléation), le plus souvent des défauts de structures ou des impuretés au niveau de la surface du substrat. Il se crée ainsi des amas qui forment les germes de croissance. L'évolution dans les trois dimensions de ces amas, donne naissance à des îlots. La jonction des îlots conduit une structure colonnaire qui évolue dans la direction normale au substrat (*Figure II.3*). Cette structure est très sensible à la température du substrat et à la pression du plasma [3]. En effet, la diffusion des atomes pulvérisés est augmentée par une élévation de la température du substrat, cela facilite la jonction des îlots et augmente la taille des grains (section des colonnes) en éliminant ainsi une partie de la porosité du dépôt. De même, une élévation de la pression conduit à une structure colonnaire moins jointive et donc un dépôt moins dense.

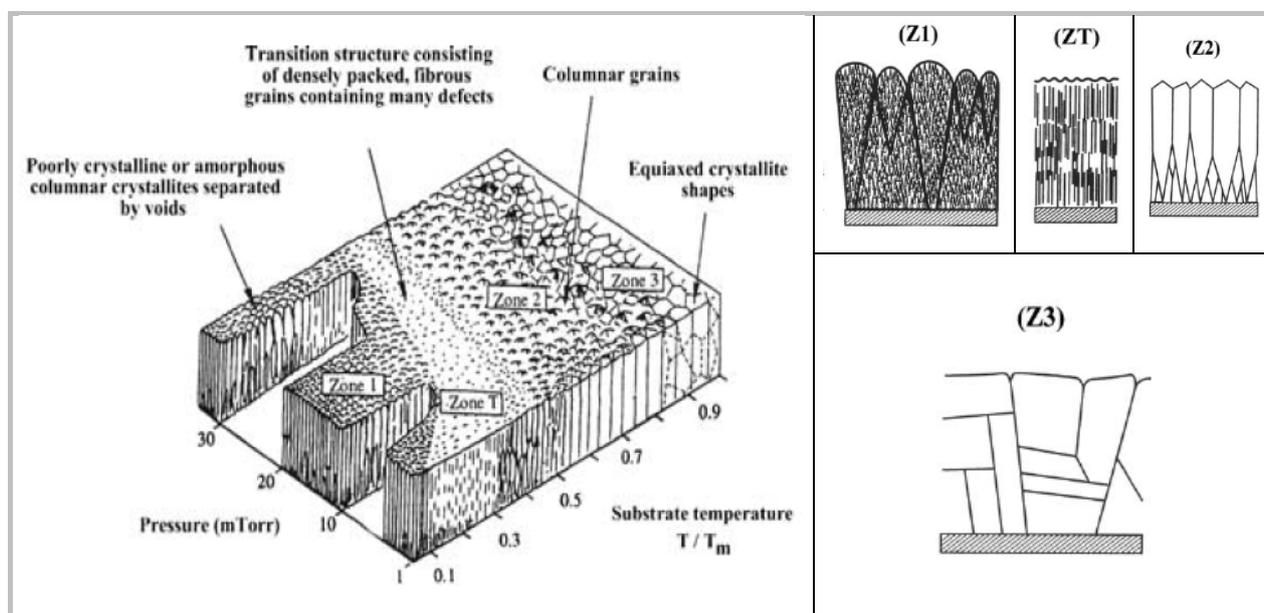


Figure II.3 : Diagramme illustrant la morphologie des couches pulvérisées (modèle des zones) [10].

5 Propriétés des couches déposées

La forte densité des îlots et leurs distributions uniformes à la surface du substrat conduisent à la déposition de couches continues de faibles épaisseurs qui sont en moyenne mieux adsorbées que celles évaporées [3].

Les couches minces, déposées par pulvérisation, présentent parfois des structures amorphes [3]. Cela est une conséquence de la forte densité des îlots et de la faible taille des grains. Il est pourtant possible d'augmenter la taille des grains en facilitant la jonction des îlots par chauffage du substrat pendant le dépôt, ou par recuit thermique après le dépôt.

6 Mise en oeuvre de la pulvérisation

La mise en oeuvre du procédé de pulvérisation, nécessite une décharge dans un gaz plasmagène (Ar). Cette situation est obtenue comme suit :

- Le gaz plasmagène électriquement neutre, est maintenu à faible pression entre deux électrodes (anode et cathode) auxquels est appliqué une différence de potentiel de 0.5 à 5 kV [6].
- Sous l'action des rayons cosmiques et des ultraviolets [3,8], quelques atomes du gaz s'ionisent. Les électrons et ions qui résultent sont soumis à l'action d'un champ électrique suffisamment fort pour que leurs libres parcours moyens (dictée par la pression du gaz lui-même) soient suffisants pour qu'ils acquièrent l'énergie cinétique nécessaire à ioniser d'autres atomes neutres du gaz
- Les ions ainsi créés, sont accélérés dans le champ électrique. En heurtant la surface de la cible, ils provoquent l'éjection d'atomes neutres, ions positifs et électrons secondaires qui participent à leur tour au processus d'ionisation du gaz.

Il apparaît à ce niveau que la pression du gaz plasmagène est un élément de première importance pour le déclenchement et le maintien de la décharge. Ses effets interviennent via le libre parcours moyen des espèces ionisées. Si la pression du gaz répond aux conditions de déclenchement d'une décharge (loi de Paschen), le processus d'ionisation du gaz s'amplifie pour atteindre un état constitué d'un plasma où l'ionisation est compensée par la neutralisation ; ainsi s'automaintient la décharge.

Toutefois, la pression n'est pas le seul paramètre qui conduit au déclenchement et au maintien de la décharge, la loi de Paschen donnée par la formule:

$$V_S = C_1 \frac{Pd}{\ln(Pd) + C_2} \quad (\text{II.2})$$

Et représentée graphiquement par la courbe de la *Figure II.4*, montre que la tension minimale nécessaire au déclenchement de la décharge est proportionnelle:

- Au produit de la pression et de la distance inter électrodes, elle est d'autant plus élevée que ce produit est élevé.
- À la nature du gaz plasmagène utilisée via les constantes caractéristiques C_1 et C_2 [1,3].

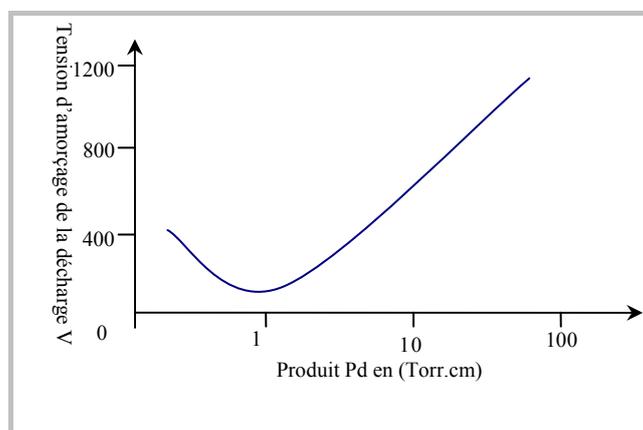


Figure II.4: Variations de la tension d'amorçage de la décharge en fonction du produit pression distance (Pd) [1,2]

7 Techniques de pulvérisation

7.1 Pulvérisation en courant continue

C'est un ancien procédé de dépôt par pulvérisation qui reste à ce jour largement utilisé [1,3]. Un de ses atouts est sa simplicité. Dans un système de pulvérisation à courant continue « direct current » DC, une anode sur laquelle est fixé le substrat, est maintenue à la masse à une distance de quelques centimètres de la cathode. La cathode est soumise à un potentiel négatif de 3 à 5 kV. Le matériau cible qui est nécessairement conducteur ou semi-conducteur est fixé sur la cathode. La pression du plasma est maintenue entre 1 et 10^2 Pa. [3].

Le procédé de pulvérisation en courant continue est parfaitement adapté pour le dépôt des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Les oxydes, les nitrures et les autres composés

peuvent être déposés en milieu réactif. Tous les substrats peuvent être utilisés, la seule contrainte à respecter est la résistance du matériau à l'échauffement par des températures qui peuvent atteindre 200°C sans refroidissement. La vitesse de croissance d'une couche qui est définie comme le rapport de son épaisseur au temps du dépôt, est relativement faible pour le procédé DC comme l'indique le tableau suivant :

Métal	Vitesse de dépôt ($\text{Å} / s$)
Ti	3.8
Ta	5.0
Cr	7.5
Ni	8.8
Cu	12.5
Au	15.0
Ag	19.4

Tableau II.2 : Vitesse de croissance des films déposés par pulvérisation en courant continue pour quelques métaux [3].

7.2 Pulvérisation en radiofréquence (diode RF)

L'accumulation des charges apportées par les ions qui bombardent une cible isolante, fait qu'il est impossible de pulvériser un matériau diélectrique par un système à diode DC [1-6]. À cet effet, il est nécessaire de neutraliser ces charges. L'utilisation d'une tension alternative est parfaitement adaptée pour cette tâche. Le système se comporte comme un système à diode DC pendant l'alternance négative. Pendant l'alternance positive, la charge accumulée sur la cible (cathode), se trouve neutralisée par les électrons attirés du fait de son potentiel positif. À ce niveau un problème se pose :

- Comme les deux électrodes (porte cibles et porte substrats), se comportent à la fois comme anode et cathode pendant les deux alternances, la cible et le substrat se trouvent tous les deux pulvérisés. Cependant, cela n'est observé qu'aux faibles fréquences de la tension d'alimentation. Les ions ont ainsi suffisamment de temps au cours d'une alternance pour atteindre l'un des électrodes et produire sa pulvérisation.

Il a été reporté que pour les radiofréquences au voisinages de 13,56 MHz [1-4], les ions, à cause de leurs masses beaucoup plus supérieures à celles des électrons, restent pratiquement

immobiles pendant que les électrons oscillent avec suffisamment d'énergie pour provoquer l'ionisation du gaz [1,3]. De ce fait, un flux important d'électrons arrive à la surface de la cible pendant l'alternance positive, suivie d'un flux moins important d'ions positifs pendant l'alternance négative. Comme la cible (isolante), est couplée par une capacité au générateur de tension, une charge négative se développe sur sa surface par auto polarisation [3]. Cela conduit finalement à un comportement similaire à celui du procédé en courant continu [1,3], mais avec des vitesses de dépôt bien plus importantes [1,4].

La pulvérisation en radiofréquences permet de déposer tous les types de matériaux : conducteurs, semi-conducteurs ou isolants, simples ou composés

7.3 Pulvérisation magnétron

L'inconvénient majeur de la pulvérisation par diodes DC ou RF classiques est leur faible vitesse de déposition (une centaine d' $\text{\AA}/\text{min}$) [1], une grandeur fortement dépendante de la pression du gaz [16]. En effet aux faibles pressions, le libre parcours moyen des électrons secondaires émis par la cathode est tel qu'ils sont directement collectés par l'anode sans subir de collisions en traversant le plasma. Cela se traduit par une efficacité réduite du processus d'ionisation du gaz ; par conséquent une faible densité du courant ionique frappe la surface cathodique et de ce fait peu d'atomes seront pulvérisés. Une augmentation de la pression réduit le libre parcours des électrons secondaires et améliore considérablement l'efficacité de l'ionisation du gaz, mais cela réduit aussi le libre parcours moyen des atomes pulvérisés qui vont de ce fait subir des collisions inutiles dans le plasma, faisant ainsi diminuer le taux de déposition.

La cathode magnétron est un perfectionnement des diodes classiques [3] (*Figure II.5*). Elle permet de faire le dépôt à des vitesses beaucoup plus importantes (10 à 50 fois plus élevées que dans les procédés en courant continu ou RF classiques) [1, 3, 6]. En effet sous l'action d'un champ électrique couplé à un champ magnétique qui lui est perpendiculaire et parallèle à la surface de la cible, les électrons secondaires émis par la cathode décrivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de force. Ils parcourent ainsi des distances beaucoup plus importantes que dans les systèmes en courant continu et RF conventionnels [1,3]. Cette configuration permet un meilleur confinement des électrons secondaires au voisinage de la cathode [1], ainsi l'efficacité du processus d'ionisation du gaz est augmentée dans cette région. De ce fait, une importante densité du courant ionique bombarde la surface de la cible. Une conséquence directe de cela est l'augmentation du taux de déposition. De plus, dans les systèmes à pulvérisation par magnétron, il est possible de maintenir la décharge à des

pressions plus basses (jusqu'à 10^{-1} Pa en tension continue) [3, 4], ce qui permet d'éviter la contamination du dépôt [1], mais aussi d'éviter les chocs inutiles d'atomes pulvérisés avec les molécules du gaz. Ceci fait augmenter la vitesse de déposition.

7.3.1 Les cathodes magnétons

7.3.1.1 Les magnétons plans

Il existe plusieurs configurations pour les cathodes magnétons. Une de ces géométries qui est de nos jours largement utilisée [16], est la cathode magnétron plan dont on distingue deux variantes ; les magnétons plans rectangulaires (*Figure II.7*) et les magnétons plans circulaires (*Figure II.6*). Dans tous les cas, la cathode est dotée d'un système de refroidissement et d'un aimant permanent qui produit un champ magnétique compris entre 80 et 500 G [3]. Cependant, le confinement très localisé du plasma près de la cible fait que son érosion inhomogène conduit à une utilisation partielle du matériau cible (*Figure II.5*).

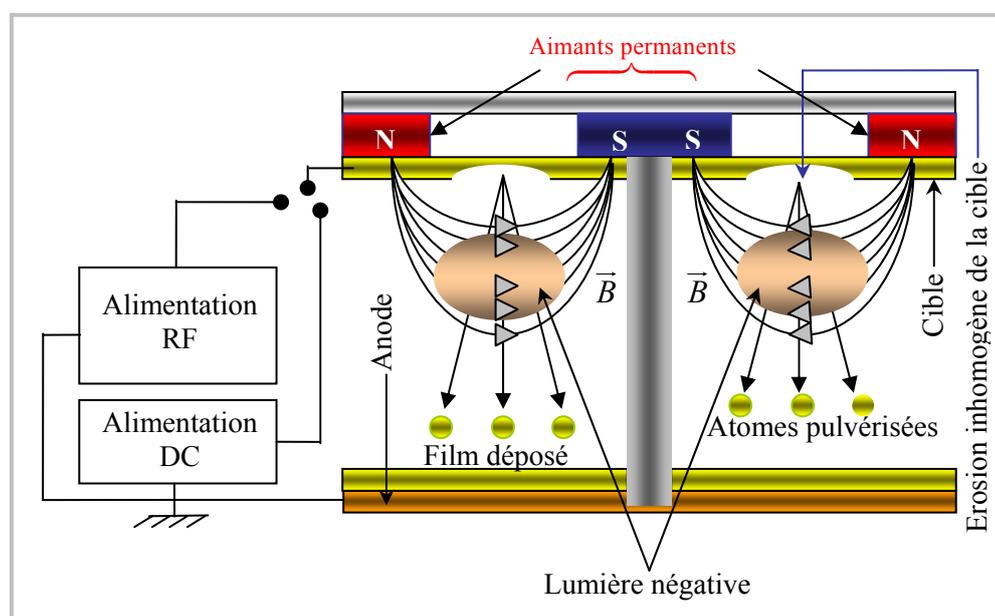


Figure II.5 : Schéma d'un pulvérisateur à magnétron plan montrant le confinement du plasma près de la cible et l'érosion inhomogène du matériau cible [16].

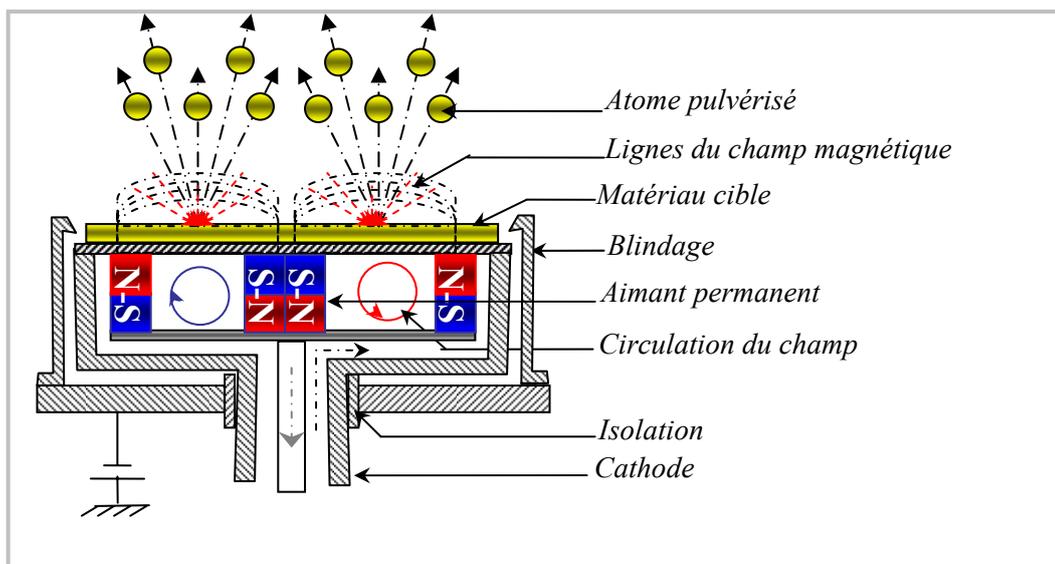


Figure II.6 : Cathode magnétron circulaire [3].

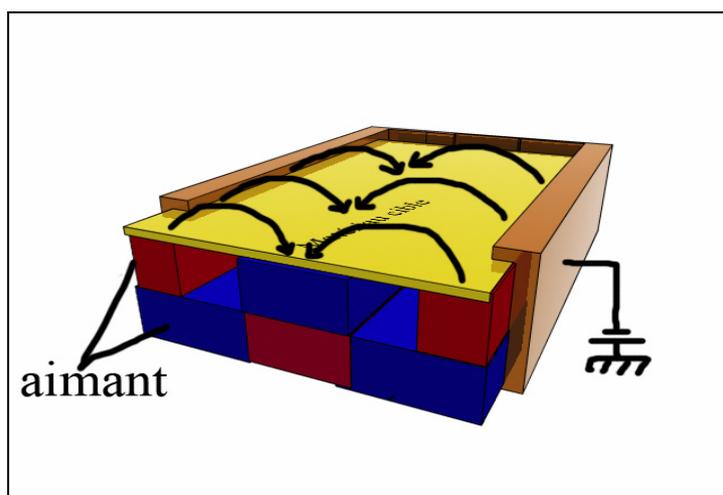


Figure II.7 : Cathode magnétron rectangulaire [3].

7.3.1.2 Les magnétrons cylindriques

On distingue deux variantes pour ce type de magnétron, les cathodes cylindriques en barreaux, et les cathodes cylindriques creuses.

La cathode cylindrique en barreau est un tube formé par empilement d'aimants permanents et doté d'un système de refroidissement. Le matériau à pulvériser est un tube qui couvre la cathode. Les aimants peuvent se déplacer à l'intérieure de la cathode pour éviter l'érosion inhomogène de la cible.

Dans la cathode cylindrique creuse (*Figure II.8*), la cible est placée à l'intérieur de la cathode, une bobine produit un champ magnétique dans le cylindre. Aux extrémités de ce montage se trouve l'anode qui porte le substrat à recouvrir.

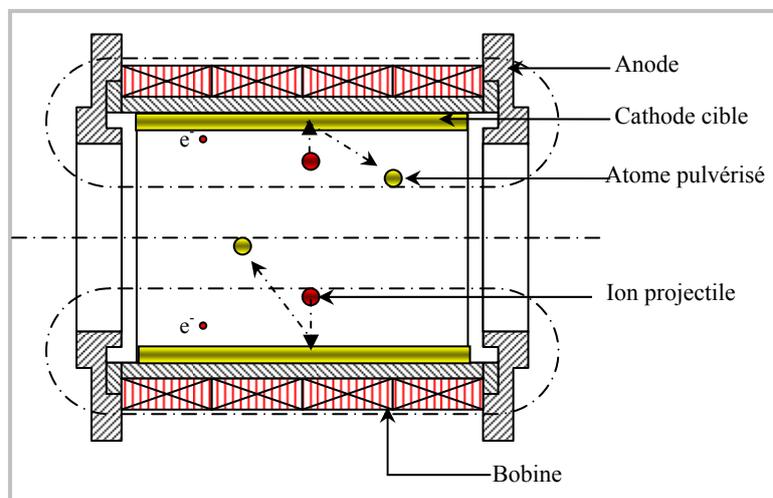


Figure II.8 : Cathode magnétron cylindrique creuse [16]

7.4 Pulvérisation réactive

Les énergies mises en jeu au cours du bombardement d'une cible d'alliage ou d'un matériau composé sont suffisantes pour provoquer la dissociation du matériau. Si sa composition chimique fait intervenir des éléments dont les rendements de pulvérisation sont très différents, l'élément de rendement supérieur sera préférentiellement éjecté (cas des oxydes et des nitrures). Une situation qui conduit à un dépôt déficitaire par rapport à cet élément. Pour remédier à cet inconvénient, une atmosphère riche en éléments déficitaires est nécessaire. On parle alors d'une pulvérisation réactive.

Dans le procédé de pulvérisation réactive, un gaz autre que l'argon est introduit dans l'enceinte. Il permet de contrôler la stoechiométrie du dépôt car :

- Il rétablit la composition altérée à la surface de la cible.
- Il favorise la combinaison des éléments réactifs à la surface du substrat.
- Il favorise la régénération de la composition au cours du transfert par recombinaison des éléments dans l'atmosphère réactive [1,3].

La pulvérisation réactive permet l'utilisation des cibles métalliques purs (Zr, Ti, Nb, Hf...) pour obtenir des dépôts réfractaires d'oxydes et de nitrures (ZrN, TiO, NbN, HfN...). Elle permet aussi l'utilisation des systèmes de pulvérisation à courant continu pour obtenir des

dépôts isolants, avec la possibilité de préparer des multicouches en matériaux métalliques et diélectriques [6].

La pulvérisation réactive se pratique, soit par pulvérisation directe du matériau composé en présence du gaz réactif, ce qui permet de contrôler la composition du dépôt. Soit par pulvérisation du métal pur dans l'atmosphère réactive en vue de synthétiser le composé à déposer. Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler la pression du gaz réactif, car la stoechiométrie du dépôt en est fortement dépendante.

7.5 Autres procédés

En plus des modes de pulvérisation déjà cités, il existe d'autres variantes :

7.5.1 La pulvérisation assistée (triode)

Dans le procédé triode, l'ionisation du gaz est assurée par l'injection d'électrons émis par une cathode thermoïonique chaude (*Figure II.9*). La pulvérisation de la cible se pratique à des pressions encore plus faibles ($10^{-2} Pa \leq p \leq 1 Pa$) [3]. L'érosion irrégulière de la cible qui est nécessairement métal ou semi-conductrice, reste l'inconvénient majeur de cette technique car elle conduit à une utilisation partielle de la cible [1],

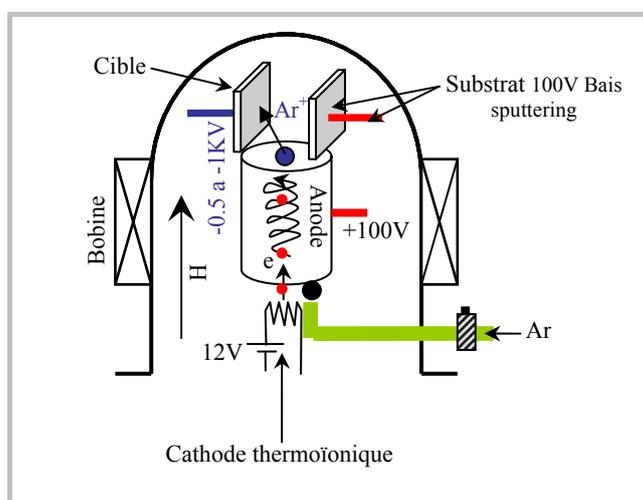


Figure II.9 : Schéma d'un pulvérisateur triode [3].

7.5.2 La pulvérisation par faisceau ionique

La pulvérisation de la cible se pratique à de très faibles pressions ($10^{-5} torr$) à l'aide d'un faisceau ionique issues d'un canon à ions, tous les matériaux peuvent être déposés avec cette technique.

8 Le pulvérisateur DP650

Les échantillons de nitrures de hafnium, sujet de ce travail, ont été synthétisés par la pulvérisation cathodique en mode magnétron DC réactive à l'aide du système de pulvérisation DP650. Fabriqué par la société française « *Alliance Concept* », ce système est conçu pour tout type d'applications, il est modulaire et évolutif et il offre la possibilité de déposer aussi bien les monocouches que les multicouches de tous les matériaux ; simples ou composés, métalliques, semi-conducteurs ou isolants, sur tous les types de substrat même ceux qui résistent mal à la température.

Les espèces pulvérisées sont issues de plusieurs sources, en effet le DP650 offre plusieurs modes opératoires (*Figure II.10 et II.11*). Il est doté de deux cathodes magnétrons circulaires et d'une autre cathode qui fonctionne aussi bien en mode RF que DC, un co-pulvérisateur permet de déposer les alliages et les matériaux composés à partir de deux cibles solides différentes.

Le port substrat est doté de 11 postes sur lesquels sont positionnés les substrats (*Figure II.11*), 7 postes sont refroidis afin de maintenir leurs températures relativement basses, les quatre autres postes permettent de chauffer les substrats à la température voulue ($\geq 600^{\circ}\text{C}$).

Un système de pompage assure le vide et l'évacuation des gaz usés (*Figure II.11*). Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes depuis la pression ambiante jusqu'à 10^{-2} Torr, puis une pompe cryogénique permet d'atteindre 10^{-8} Torr. La pression du vide primaire est contrôlée par une jauge Pirani (*Varian*) et celle du vide secondaire par une jauge Penning (*Varian*). Au cours de la procédure de dépôt, la pression totale dans l'enceinte est contrôlée par une jauge à membrane. À cela s'ajoute un spectromètre de masse qui permet de contrôler la qualité du vide.

Toutes les opérations exécutées par le DP650 sont préprogrammées dans la mémoire d'un microcontrôleur semi-automatique qui pilote le système. Via une interface graphique et un affichage LCD performant (*Figure II.10*), le système d'exploitation du DP650 permet une gestion optimale du processus de dépôt, tout en assurant la sécurité de l'utilisateur. Ce dernier suit l'évolution des opérations tandis que le microcontrôleur commande toutes les procédures depuis la gestion du vide, le positionnement des substrats et des caches, l'amorçage et le

maintien de la décharge, le contrôle des pressions et des flux des gaz dans l'enceinte ainsi que les températures et les temps de dépôt.

8.1 Fonctionnement du DP650

Une fois que la cible est placée sur la cathode qui correspond au mode de pulvérisation choisie (dans notre cas DC magnétron), l'un des substrats et l'ouverture du collimateur sont positionnés sur l'axe de la cible. Un plasma est ensuite amorcé entre la cible et le substrat sans enlever le cache afin de décaper la couche native à sa surface. Après décapage de la cible pour quelques secondes, le gaz réactif (dans notre cas l'azote) est introduit dans l'enceinte jusqu'à une pression donnée. Une fois que les deux gaz (argon et azote) sont bien mélangés, le cache est enlevé. Ainsi débute la déposition de la couche qui dure pour quelque temps (programmer par l'utilisateur). Une fois que le dépôt est achevé, le cache est remis, le plasma est désamorcé et un nouveau substrat est positionné sur l'ouverture du collimateur. La procédure est ensuite relancée à nouveau avec une autre pression du gaz réactif.

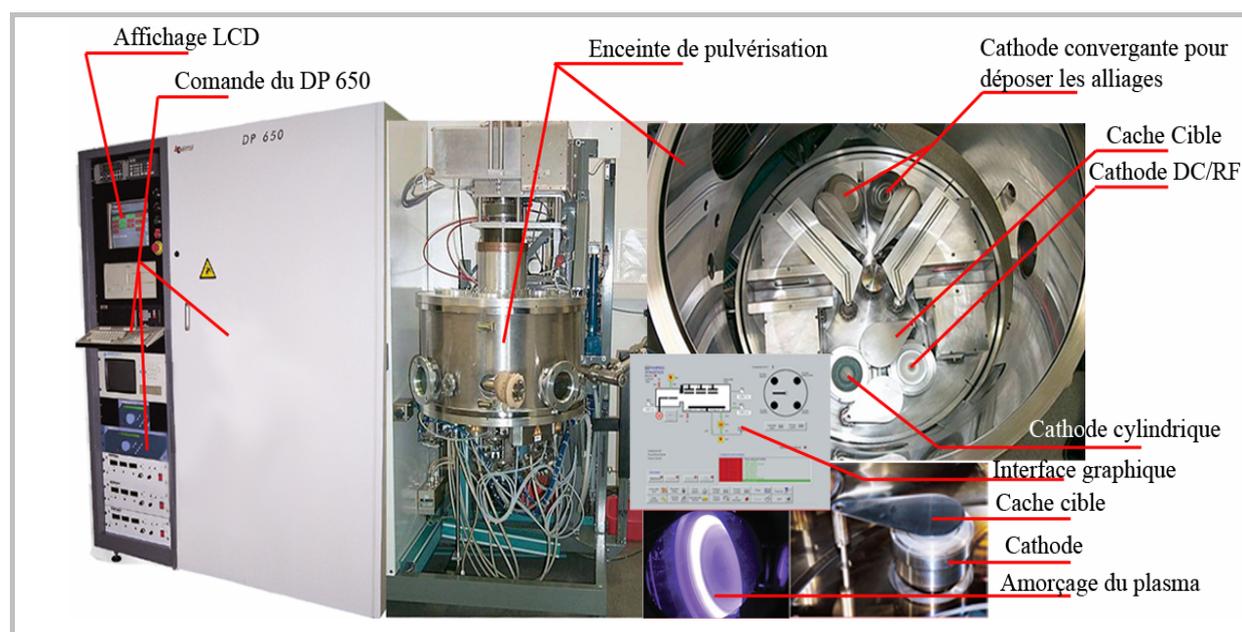


Figure II.10 : Dispositif de pulvérisation DP 650.

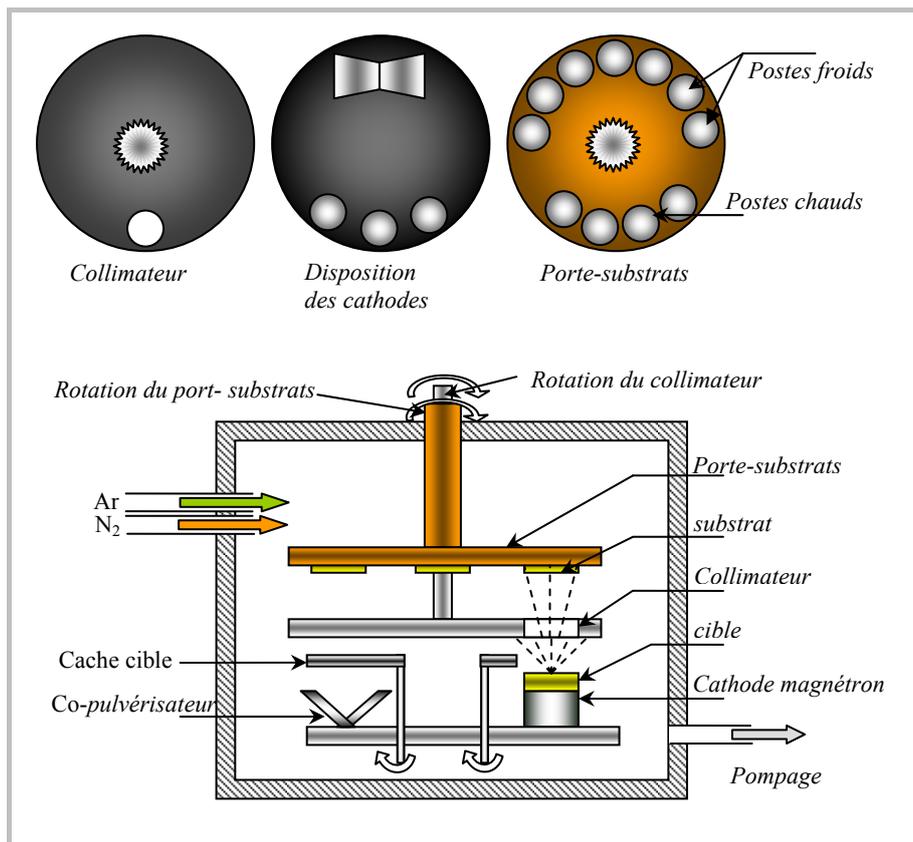


Figure II.11 : Schéma simplifié du pulvérisateur DP 650.

Références Bibliographiques

- [1]. M. Ohring, *Material Science of Thin Films, Deposition and Structure (2nd Edition)*, Academic Presse, New York, 1992.
- [2]. J.J. Bessot, *Dépôts Par Pulvérisation Cathodique*, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux, M1657.
- [3]. J.L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes II*, Academic Presse, New York, 1991.
- [4]. K Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2002
- [5]. K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1992
- [6]. L. Pawlowski, *Dépôts Physiques. Techniques, Microstructure et Propriétés*, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 2003.
- [7]. K. Wasa, S. Hayakawa, *Hand book of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications 1992.
- [8]. S. Flugge, *Encyclopedia of Physics, Volume XXII, Gas Discharges II*, Springer-verlag, 1956
- [9]. R.D. Arnell, P.J. Kelly, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 170–176
- [10]. J. Singh, D.E. Wolfe, *J. Mat. Sci.*, 40 (2005) 1-26.
- [11]. P. Fauchais, *Gaz Ionisés et Plasmas*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Sciences Fondamentales, AF 3560.
- [12]. J.J. Bessot, *Dépôts Par Evaporation Sous Vide*, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux, M1655.
- [13]. R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [14]. J.C. Charbonnier, H. Hocquaux, D. Loison, *Spectroscopie de Décharge Luminescente*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse Chimique et Caractérisation. PE 2715.
- [15]. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley, New York, 1994.
- [16]. J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*, IOP Publishing Ltd, 2001.
- [17]. F.F. Chen, J.P. Chang, *Lecture Notes on Principles Of Plasma Processing*, Plenum / Kluwer Publishers, 2002.

- [18]. *Encyclopédie Universalis 9*, version 2004 sur CD-ROM.
- [19]. J. Machet, *Dépôts ioniques*, Techniques de l'Ingénieur, Traité matériaux métalliques, M 1663.
- [20]. P. Sigmund, *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

CHAPITRE III

TECHNIQUES D'ANALYSE

1	Spectrométrie par sonde électronique (EDX et WDX).....	32
	Introduction	32
1.1	Principe de la méthode	32
1.2	Spectrométrie à sélection d'énergie EDX.....	33
1.3	Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDX.....	33
1.4	La sonde MEB JEOL JSM 5900-LV	34
2	Diffraction des rayons X	35
	Introduction :	35
2.1	Condition de diffraction	35
2.2	Techniques expérimentales	37
2.2.1	Méthode des poudres (Debye Scherrer).....	37
3	Mesure de l'épaisseur avec la réflectivité X (XRR)	39
4	La microscopie à force atomique (AFM).....	41
	Introduction	41
4.1	Détection des forces d'interaction.....	41
4.2	Modes AFM	41
4.2.1	Microscopie en Mode Contact	41
4.2.2	Microscopie en mode non-contact (résonnant)	42
4.2.3	Microscopie en Mode intermittent	42
5	Mesure de la résistivité (méthode des quatre pointes)	42
	Références Bibliographiques.....	44

1 Spectrométrie par sonde électronique (EDX et WDX)

Introduction

Les méthodes spectroscopiques exploitent l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Les transferts d'énergie caractéristiques qui en résultent, permettent l'analyse élémentaire d'une substance et la détermination des concentrations de ses constituants chimiques. Parmi ces méthodes, celles qui exploitent le rayonnement émis sont les plus utilisées, car elles permettent de sélectionner un domaine spectral relatif à un seul effet physique [1].

La microanalyse par sonde électronique est une technique d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet l'identification des constituants chimiques présents dans une substance même à l'état de traces. Sa précision est telle qu'on peut identifier une monocouche métallique déposée sur un substrat [2]. Elle comporte deux variantes plutôt complémentaires ; la spectroscopie X à sélection d'énergie (EDX), et la spectroscopie X à dispersion de longueur d'onde (WDX). Elle est de nos jours largement utilisée pour le contrôle de qualité des semi-conducteurs, métaux et céramiques [2]. Associée à un microscope électronique à balayage, cette technique permet l'obtention d'une cartographie qui représente la distribution des éléments chimiques en surface [3].

1.1 Principe de la méthode

Les atomes d'un matériau qui est soumis au bombardement intense d'un faisceau d'électrons s'ionisent en perdant un électron des niveaux de coeur. Un atome ainsi instable se désexcite par une cascade de transitions électroniques aux cours desquelles un électron des niveaux supérieurs vient combler la lacune. Au cours de ce processus, une quantité d'énergie proportionnelle à la différence entre les deux niveaux considérés est émise sous forme d'un rayonnement X dont l'énergie est unique et caractéristique de chaque transition. Le spectre d'émission ainsi obtenu, permet une analyse chimique qualitative et quantitative du matériau cible.

Les éléments de base d'un microanalyseur à sonde électronique sont [1, 2]:

- Le système de production et de focalisation de la sonde électronique.
- Le spectromètre détecteur des rayons X.
- Un système d'acquisition et de traitement de données.

Pour enregistrer un spectre EDX ou WDX, le rayonnement X émis est absorbé par un matériau spécifique (diode n-i-p Si dopé Li). L'énergie transportée par le rayonnement émis est convertie en formes qui peuvent être reconnues visuellement ou électroniquement. Pour cela, une série de mesures sont effectuées au cours desquelles l'intensité relative à chaque élément est comparée à des standards. Les rapports des intensités sont ensuite convertis en concentration après correction [4] pour tenir compte de certains effets qui peuvent affecter la précision des mesures (ex. : absorption dans la matrice).

1.2 Spectrométrie à sélection d'énergie EDX

Dans un spectromètre EDX, le spectre émis est exclusivement traité par voie électronique. Une bonne résolution en énergie et un faible bruit de fond sont nécessaires. Un détecteur doté d'une diode n-i-p Si dopé Li est monté sous vide et refroidi à l'azote liquide jusqu'à 77°K [2] : il produit une impulsion électronique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie incidente. Le signal électronique ainsi délivré est amplifié puis numérisé par conversion analogique numérique, il est ensuite réparti sur des canaux. Chaque canal est associé à un intervalle d'énergie. Le nombre d'impulsions incidentes dans chaque canal est enregistré au cours du temps. Cette technique permet d'enregistrer toutes les composantes du spectre simultanément, d'où sa rapidité d'acquisition (une analyse qualitative en moins de 100 s est possible) [4]. Son inconvénient majeur reste son manque de résolution en énergie avec un minimum de détection de 1000 ppm [4].

1.3 Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDX

Un spectromètre WDX examine le rayonnement émis avec un monochromateur doté d'un ou plusieurs monocristaux. Un tri séquentiel ou simultané des longueurs d'onde est effectué selon la loi de Bragg. Le signal électronique délivré par le détecteur est un ensemble d'impulsions réparties sur des canaux ou chaque canal est optimisé pour stocker les impulsions relatives à une longueur d'onde. Le nombre d'éléments détectables simultanément par cette technique est dicté par le nombre de canaux disponibles dans le spectromètre. Cette technique permet la détection de tous les éléments $Z > 4$. Elle présente l'avantage d'avoir une excellente résolution en longueur d'onde et énergie, ce qui permet un minimum de détection de 100 ppm. Cependant la nécessité de changer le cristal analyseur ou l'adaptation d'une installation à plusieurs analyseurs limite la portabilité et la maniabilité de cette technique.

Le *Tableau III.1* donne une comparaison entre les deux variantes de la spectroscopie par sonde électronique EDX et WDX, les avantages et les inconvénients de chaque technique.

Caractéristiques	EDS	WDS
Taux de comptage	1 000 à 10 000 <i>c/s</i>	5 000 à 200 000 <i>c/s</i>
Courant de la sonde	Jusqu'à 1 <i>nA</i>	Jusqu'à 150 <i>nA</i>
Pic/fond	20 à 1 000	100 à 1 000
Gamme d'éléments	Z =12 Z =5 qualitatif sans fenêtre	Z=5
Temps d'analyse	Spectre complet en 100 <i>s</i>	12 éléments en qq <i>min</i> (automatique)
Mouvement de l'appareillage	Nulle	Complexe
Coût de l'appareillage	1	3
Limites de détection	0,1 à 0,2 % (1 000 à 2 000 <i>ppm</i>)	50 à 500 <i>ppm</i> (éléments légers)
Résolution à 6,4 <i>keV</i> pour <i>Mn</i>	130 <i>eV</i>	10 <i>eV</i>
Superposition de pics	Fréquente	Rare

Tableau III.1: Comparaison entre EDX et WDX [4].

1.4 La sonde MEB JEOL JSM 5900-LV

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM 5900-LV a été utilisé pour la détermination de la composition chimique des échantillons. Au cours de l'analyse, nous avons maintenu la tension du microscope à 3 *kV*. La sonde électronique ainsi produite, permet d'analyser des petits volumes à l'échelle du micromètre sans trop exciter les substrats.

Le JEOL JSM 5900-LV est équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie EDX. La dispersion en longueur d'onde (WDX) est assurée par un jeu de 5 cristaux. Une platine goniométrique avec laquelle est positionné l'échantillon, permet de changer l'angle d'incidence des rayons X sur les cristaux analyseurs. Le balayage du domaine spectral est assuré par changement du cristal analyseur (changement de la distance inter planaire), et par la rotation du détecteur en balayant l'angle θ . L'équipement électronique associé au microscope permet l'amplification, la numérisation et le traitement informatique du signal analogique issu du détecteur. Ainsi, la correction ZAF et le dépouillement du spectre sont

assurés par un ordinateur doté d'un logiciel qui donne la concentration (en pourcentage massique) des constituants chimiques de l'échantillon. L'incertitude des mesures est à moins de 10%.

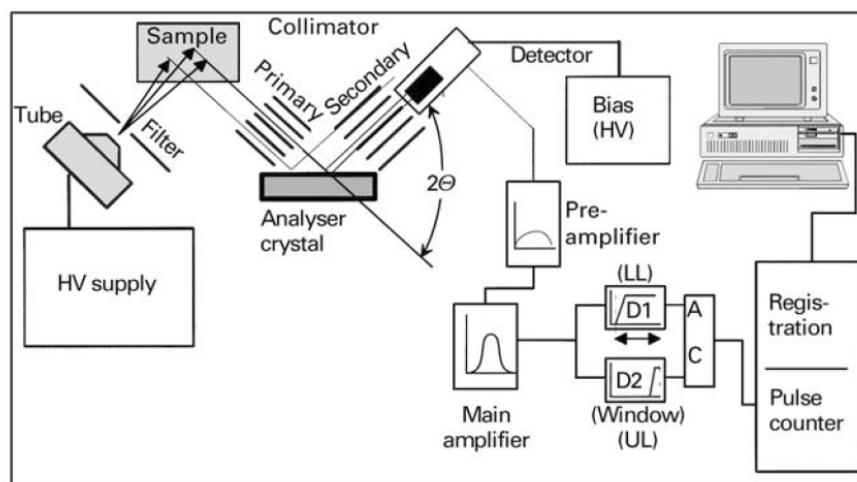


Figure III.1: Schéma de base d'un spectromètre EDX et WDX [2].

2 Diffraction des rayons X

Introduction

La diffraction des rayons X ou des ondes associées à des particules élémentaires (électrons ou neutrons), est l'outil principal utilisé pour l'analyse des structures cristallines. Elle ne donne pas une image directe de la structure, mais elle permet de la construire. La radiocristallographie ou habituellement la diffraction des rayons X, offre l'avantage d'être non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle est fondée sur une base théorique simple et connue pour fournir un outil très puissant d'analyse. Elle permet non seulement l'identification des structures cristallines, mais aussi la détermination des phases en présence dans une substance inconnue, la description des textures des polycristaux et la détermination de l'orientation des monocristaux.

2.1 Condition de diffraction

L'étude de la diffraction par les cristaux tridimensionnels est une tâche compliquée. Bragg a simplifié le problème en montrant que la diffraction est équivalente à un ensemble de réflexions symétriques sur les différents plans atomiques du cristal [5]. Lorsque un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ tombe sur un atome du cristal, il sera diffusé par celui-ci avec la même longueur d'onde [6], ainsi le cristal se comporte comme

un ensemble de plans (hkl) semi réfléchissants espacés des distances interplanaires d_{hkl} . Pour que l'interférence entre les ondes issues de ces plans soit additive, il faut que ces ondes soient en phase. Cette condition de diffraction schématisée sur la *Figure III.2* est dite *condition de Bragg*, la loi qui résulte est dite *loi de Bragg* et les angles ainsi définis sont dites *angles de Bragg*.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (III.1)$$

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (III.2)$$

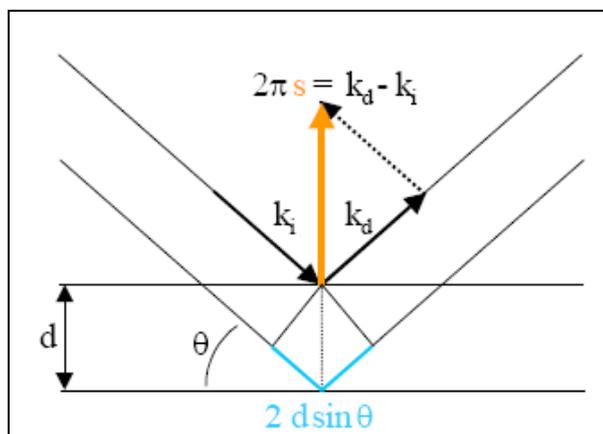


Figure III.2 : Condition de Bragg pour la diffraction

Le vecteur de diffusion $\vec{\Delta k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ est normale à la famille des plans réflecteurs, son module est d'après la *Figure III.2* : $\Delta k = 2k \sin(\theta)$. On montre ainsi facilement que $\vec{\Delta k} = 2\pi n \frac{\vec{n}}{d}$. \vec{n} étant la normale aux plans. C'est donc un vecteur du réseau réciproque. Lorsque $n=1$ la réflexion est dite du premier ordre, elle est dite du n ème ordre si $n>1$ où l'on peut la considérer également comme une réflexion du premier ordre sur une famille de plans fictifs espacés de $\frac{d}{n}$ correspondant au vecteur réciproque $\vec{\Delta k} = 2\pi n \frac{\vec{n}}{d}$. De cette façon on montre aisément que si le vecteur de diffusion appartient au réseau réciproque les rayons diffusés interfèrent de manière constructive.

La distance interplanaire d_{hkl} (donc l'angle de Bragg) est fonction de la forme et des dimensions de la cellule élémentaire du réseau cristallin. L'intensité diffractée quant à elle dépend de:

- La nature et la position des atomes dans la maille élémentaire (contribution caractérisée par un coefficient appelé facteur de structure F)
- La symétrie du cristal faisant intervenir le facteur de multiplicité p .
- L'absorption des rayons X par le solide (facteur d'absorption μ).

- L'agitation thermique du réseau (facteur de température de Debye D).
- Autres facteurs relatifs à la géométrie du diffractomètre et à la polarisation des rayons X.

Comme deux atomes différents ont aussi des volumes et pouvoirs diffuseurs différents, les d_{hkl} et les intensités diffractées seront uniques et caractéristiques de chaque matériau. Cela fait qu'un spectre de diffraction est caractéristique du matériau qui le produit, tout comme l'est l'empreinte digitale chez l'homme.

2.2 Techniques expérimentales

La loi de Bragg n'est généralement pas vérifiée pour une incidence quelconque avec un faisceau monochromatique de rayons X. Pour que la diffraction puisse avoir lieu il faut soit fixer λ et faire varier l'angle d'incidence (méthodes dites en mode dispersion angulaire comme la méthode du cristal tournant ou la méthode des poudres), ou fixer l'angle d'incidence et faire varier la longueur d'onde (méthodes dites en mode dispersion d'énergie comme la méthode de Laue).

2.2.1 Méthode des poudres (Debye Scherrer)

L'échantillon est un polycristal à grains très fins. Ainsi, pour un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , il existe toujours un nombre suffisant de plans atomiques en position de Bragg. Le faisceau diffracté forme des cônes d'ouverture 2θ axés sur la direction d'incidence des rayons X. Les raies obtenues sur le cliché de diffraction sont caractéristiques des substances qui les émettent. Cette méthode est utilisée pour l'identification des phases cristallines dans le cas des alliages et des composés multiphasiques par comparaison des diagrammes obtenus avec des étalons connus. Elle permet aussi le calcul des paramètres de maille après identification des raies.

Plusieurs variantes de cette méthode peuvent exister, selon le système de monochromatisation et de focalisation des rayons X utilisée, ainsi que le type d'échantillons à analyser (film mince, poudre ou corps massif) et le type de détecteur employé (film ou détecteur).

2.2.1.1 Diffractométrie en mode $\theta - 2\theta$ (SIEMENS D5000)

L'étude cristallographique des échantillons qui constitue le sujet de ce travail a été faite à l'aide du diffractomètre SIEMENS D5000. Celui-ci est doté d'un tube de rayons X à anticathode en cuivre alimentée par un générateur en tension continue qui fournit une

puissance de 875 W à 35 kV et 25 mA. Le D5000 est doté d'un monochromateur sous forme d'un cristal courbé permettant l'extraction de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

Un montage optique permet de focaliser le faisceau divergent des rayons X sur l'échantillon. Lorsque la condition de Bragg est vérifiée, le faisceau diffracté converge vers un point sur le cercle de focalisation (Figure III.3). En ce point se trouve le système de détection. Il est formé d'un ensemble de fentes et d'un détecteur (compteur d'impulsion) qui permet d'enregistrer un diagramme représentant les variations de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). Le balayage du domaine angulaire est assuré par une platine goniométrique $\theta-2\theta$ avec laquelle, l'échantillon plan est animé d'un mouvement de rotation uniforme à une vitesse angulaire θ , d'un pas de 0.05° , tout en restant tangent au cercle de focalisation, tandis que le détecteur tourne autour de l'échantillon à une vitesse uniforme 2θ (C'est la géométrie Bragg Brentano). La source des rayons X reste immobile sur un point du cercle de focalisation et la divergence verticale du rayonnement incident est limitée par un jeu de fontes de Soller. La surface de l'échantillon irradiée est contrôlée par une fente de divergence variable

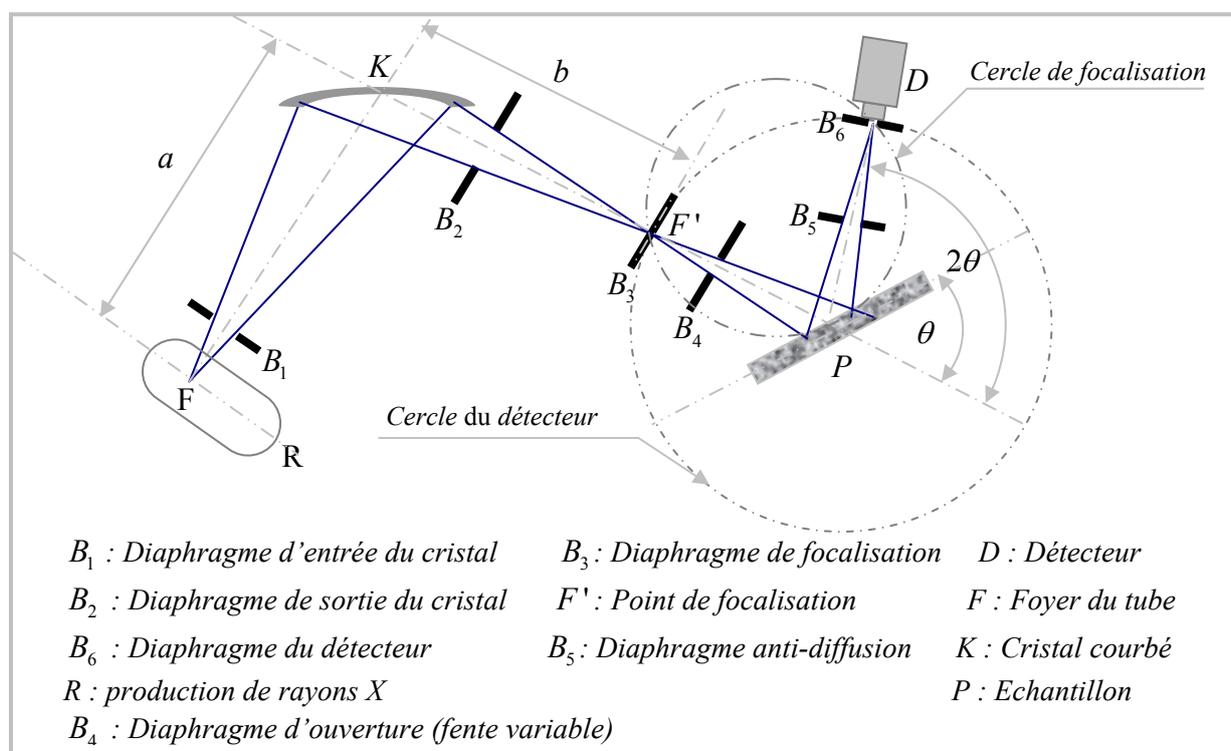


Figure III.3: Schéma de base du diffractomètre SEIMENS D5000

3 Mesure de l'épaisseur avec la réflectivité X (XRR)

Plusieurs méthodes physiques permettent d'obtenir l'épaisseur des couches minces telle que l'ellipsométrie. La réflectivité X est une méthode optique qui offre une grande précision des mesures. En effet, dans le domaine spectral des rayons X, il suffit d'un faible contraste d'indices optiques de deux matériaux pour produire des réflexions spéculaires à leurs surfaces et à leurs interfaces et obtenir ainsi les franges d'interférence dites de Kiessig. La position angulaire de ces franges (leurs périodes) sont une fonction de l'angle d'incidence et de l'épaisseur du film mince. Leurs amplitudes permettent d'estimer la rugosité de la surface ou de l'interface.

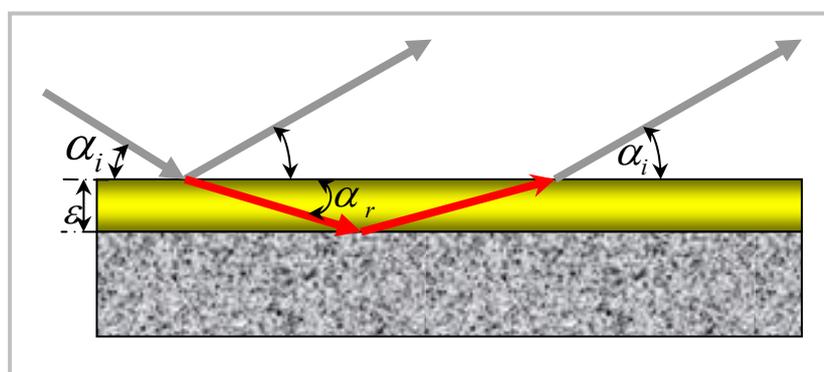


Figure III.4 : Réflexions multiples d'une onde aux faibles angles d'incidence sur un film mince déposé sur un substrat.

Lorsque le faisceau monochromatique de rayons X est en incidence rasante $\alpha_i \in [0^0, 5^0]$ sur un film mince d'épaisseur ε déposé sur un substrat, une partie de l'onde incidente subit une réflexion à l'interface film/air avec un angle α_i . La partie transmise traverse la couche pour subir une seconde réflexion spéculaire à l'interface film/substrat avec l'angle α_r . Elle traverse à nouveau la couche pour subir une réfraction à l'interface film/air et sortir avec l'angle d'incidence initiale α_i . Ce phénomène de réflexions multiples donne naissance à une interférence entre les ondes issues de ces réflexions. L'interférence de ces ondes n'est constructive que si la différence de marche Δx entre celles réfléchies à la surface du film et celles réfléchies à l'interface film/substrat est un nombre entier de la longueur d'onde :

$$\Delta x = 2\varepsilon \sin(\alpha_r) = n\lambda \quad (III.3)$$

Autrement l'interférence est destructive. De ce fait, l'intensité réfléchie oscille en fonction de l'angle d'attaque. Cela donne naissance aux franges d'interférence de Kiessig dont le contraste est fonction de l'intensité relative des ondes réfléchies aux interfaces.

Pour une incidence rasante, on montre que la position angulaire de ces franges est donnée par la formule suivante:

$$\alpha_i^2 = \left(\frac{\lambda}{2\varepsilon}\right)^2 m^2 + c^2 \quad (III.4)$$

L'ordre m , pour lequel la courbe définie par l'équation (III.4) devient une droite, est l'ordre correcte qui permet de calculer l'épaisseur de la couche. En effet, la pente de cette

droite donnée par : $\tan(\theta) = \frac{\partial(\alpha_i^2)}{\partial(m^2)} = \left(\frac{\lambda}{2\varepsilon}\right)^2$, donne une mesure précise de l'épaisseur :

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{1}{\tan(\theta)}} \quad (III.5)$$

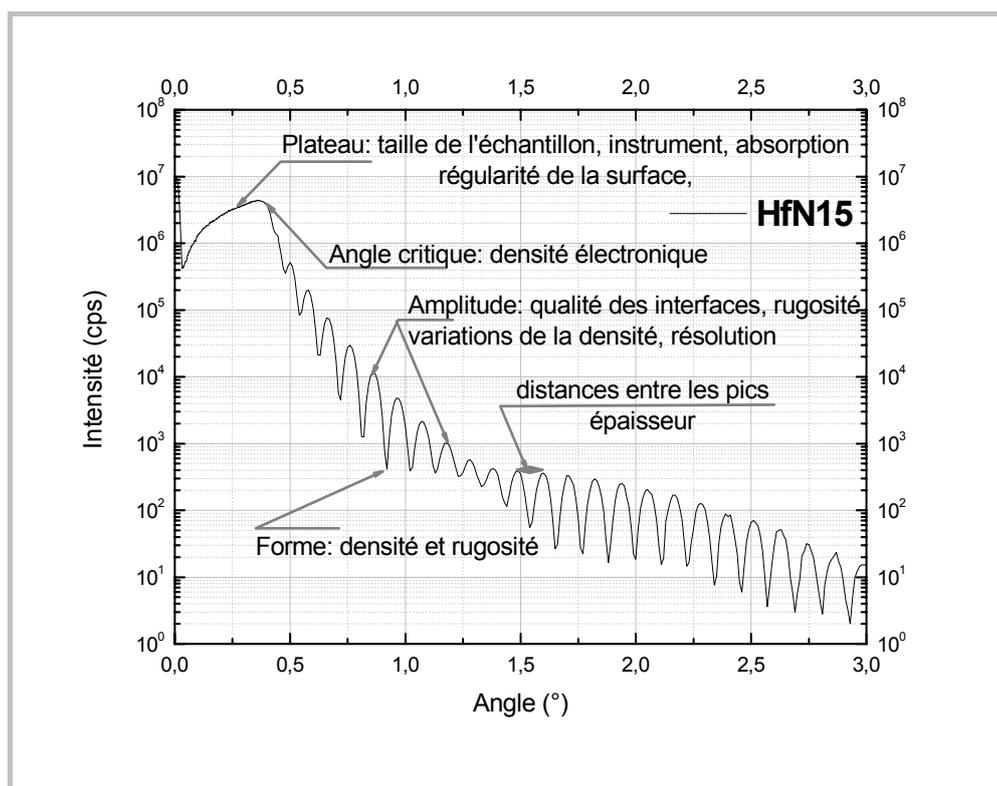


Figure III.5: Spectre de réflectivité X pour une couche mince Hf déposé sur un substrat de Si.

4 La microscopie à force atomique (AFM)

Introduction

Les techniques de microscopie en champ proche (microscope à effet tunnel et microscope à force atomique) [2] donnent une image de la structure locale de la surface de l'échantillon étudié. La microscopie à force atomique présente l'avantage d'avoir une très bonne résolution spatiale (d'une dizaine à un dixième du nanomètre) [7], cela est rendu possible grâce à une sonde de petite taille qui est placée à proximité de la surface, en balayant la sonde au dessus. L'image ainsi obtenue reflète l'interaction de la sonde avec la surface. Dans un microscope à force atomique la sonde est une pointe dure.

4.1 Détection des forces d'interaction

La détection des forces d'interaction pointe-surface est assurée par le "contilevier" sur lequel est montée la pointe. Lorsque la pointe approche la surface de l'échantillon les forces d'interaction pointe-surface deviennent de plus en plus intenses. Entre 10 et 100 nm loin de la surface, les forces qui s'exercent sont dites de longue portée, elles sont du type Van Der Waals, électrostatiques ou magnétiques. Ces forces provoquent la courbure du "contilevier" vers la surface. D'autres forces de faible portée s'exercent à l'approche de la surface (entre 2.5 et 50 nm), telle que les forces de capillarité pour les surfaces recouvertes d'une fine couche d'eau. Lorsque la pointe est au contact avec la surface, l'interaction interatomique répulsive pointe-surface, provoque la courbure du "contilevier" vers l'extérieur.

Il semble donc que la nature des forces influe les déflexions du "contilevier", il est donc possible de déterminer les variations de l'intensité de ces forces en fonction de la position de la pointe en mesurant les déflexions du "contilevier". Cela est rendu possible dans la majorité des microscopes AFM grâce à des mesures optiques. Une platine piézoélectrique permet de déplacer l'échantillon latéralement à proximité de la pointe.

4.2 Modes AFM

Il existe trois modes de microscopie à force atomique et d'autres variantes de ces modes.

4.2.1 Microscopie en Mode Contact

La pointe est maintenue au contact avec la surface. L'image topographique de la distribution des forces sur la surface est obtenue en mesurant la composante normale des

forces répulsives exercées entre la pointe et la surface. L'intensité de la force est déduite de la mesure des déflexions du "contilevier" connaissant sa constante de raideur.

4.2.2 Microscopie en mode non-contact (résonnant)

Dans ce cas, la pointe est positionnée à proximité de la surface, elle est éloignée de 10 à 100 nm de celle-ci. Les forces ainsi détectées sont de longue portée électrostatique, magnétique ou bien du type Van Der Waals (pour les mesures de la rugosité par exemple). Pour ce mode, le "contilevier" est forcé à osciller à sa fréquence propre. Aux faibles amplitudes, le gradient de force entre la pointe et la surface modifie la constante de raideur effective du "contilevier" K_{eff} telle que : $K_{eff} = K_{eff}^0 + dF/dz$. Les variations de K_{eff} produisent des variations de la fréquence de résonance du "contilevier". Donc, en mode résonant, on ne mesure plus les déflexions du contilevier mais les variations de sa fréquence d'oscillation.

4.2.3 Microscopie en Mode intermittent

Pour ce mode, un contilevier de constante de raideur élevée ($K = 10 - 40 \text{ Nm}^{-1}$) oscille à des fréquences élevées (300 KHz) et des amplitudes variables ($A_i = 10 - 100 \text{ nm}$). Loin de la surface, la pointe oscille librement avec une amplitude A_0 . À l'approche de la surface, la pointe tape de façon périodique et discontinue (intermittente) la surface de l'échantillon. Du fait de l'interaction pointe-surface, l'oscillation change de caractère (amplitude et fréquence). La détermination des forces consiste à mesurer ces variations.

5 Mesure de la résistivité (méthode des quatre pointes)

La résistivité électrique d'un matériau est une propriété intrinsèque. Elle dépend de sa structure et sa composition chimique. Plusieurs méthodes permettent de mesurer la résistivité d'un matériau. La méthode des quatre points est particulièrement adaptée dans le cas des couches minces déposées sur les substrats isolants ou isolées par une jonction. Elle consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées ou disposées en carré, deux pointes servent à injecter le courant excitateur dans la couche et les deux autres à mesurer la chute de tension induite par ce courant. La résistance ($\Delta V/I$) que l'on détermine de cette façon est directement liée à la résistivité du l'échantillon et dépend de sa forme.

Dans l'approximation d'échantillons bidimensionnelles et homogènes et dans le cas où le diamètre de contact des pointes sur l'échantillon est faible par rapport à la distance interélectrodes, le gradient de potentiel forme des équipotentiels cylindriques axés sur le point de contact.

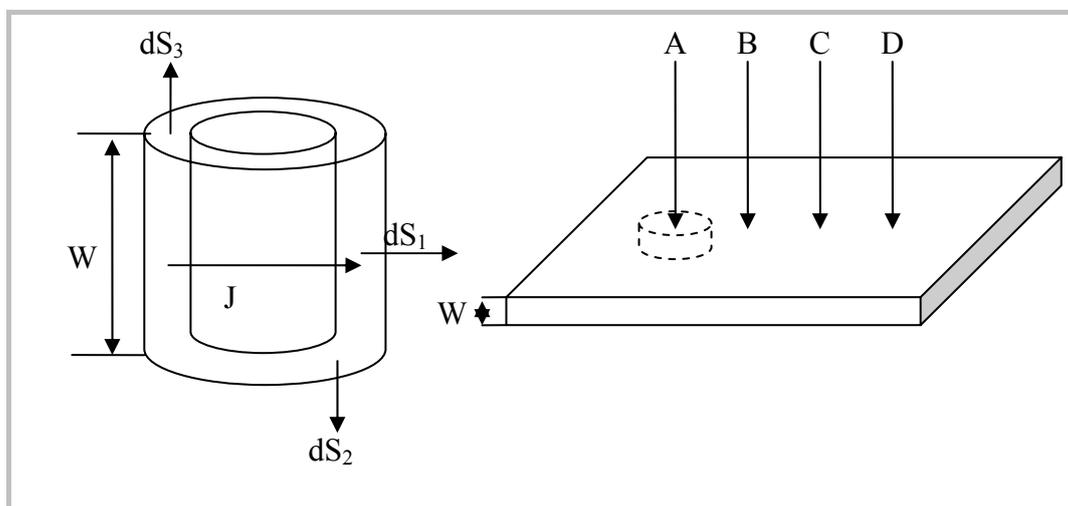


Figure III.6: Forme des équipotentiels dans l'approximation d'échantillon bidimensionnel et homogène.

Sous ces conditions, on montre aisément que la chute du potentiel entre A et B est donnée par:

$$\Delta V = |V_B - V_A| = \frac{\rho I}{\pi w} \ln(2) \quad (\text{III.6})$$

La résistivité du matériau sera donc:

$$\rho = \frac{\pi w}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{III.7})$$

Références Bibliographiques

- [1]. J.P. Eberhart, *Analyse Chimique et Structurale des Matériaux*, Dunod, Paris, 1997.
- [2]. C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr.S. Wilson, *Encyclopédia of Materials Caractérisation, Surfaces, Interfaces, Thin films*, Butxetworch-Heinemann, USA, 1992.
- [3]. *Handbook of Analytical Methods for Materials*, Materials Evaluation and Engineering Inc, 2001.
- [4]. M. Moncel, *Méthodes Physiques d'analyse en Métallurgie*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 260.
- [5]. C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'état Solide*, Dunod, Paris, 1975.
- [6]. N. Broll, *Caractérisation de Solides Cristallisés par Diffraction X*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 1080.
- [7]. G. Coulon, *Imagerie de Surface de Polymères : Microscopie à Force Atomique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3280.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1	Conditions de dépôt.....	46
2	Analyse chimique et épaisseur des couches.....	46
2.1	Mesures des concentrations.....	48
2.2	Taux de dépôt.....	49
3	Etude cristallographique.....	53
4	Morphologie des couches.....	64
5	Rugosité de la surface des couches.....	64
6	Résistivité électrique.....	66
7	Propriétés optiques.....	71
Introduction.....		71
7.1	Résultats.....	71
7.2	Discussions.....	73
7.2.1	Rappels.....	73
7.2.2	Constantes optiques des couches déposées.....	75
7.2.3	Effet des paramètres de Drude.....	78
7.2.4	Comportement des constantes optiques ε_1 , ε_2 , n et k.....	81
7.2.5	Résistivité optique.....	84
	Références Bibliographiques.....	86

1 Conditions de dépôt

Nous avons synthétisé des échantillons de nitrures d'hafnium à l'aide du système de pulvérisation **DP 650** en mode DC magnétron réactif. À cet effet, nous avons utilisé des cibles métalliques circulaires en hafnium pur. L'argon d'une pureté de 99.99% est le gaz plasmagène employé. Le gaz réactif est l'azote sec d'une pureté de 99.99%.

Afin d'obtenir des couches à différentes stoechiométries, nous avons fait varier le flux d'azote de 0 à 15 *sccm* et nous avons maintenu constant : le courant de pulvérisation (800 *mA*), le flux d'argon (20 *sccm*) et la température des substrats (150°C). Quatre autres échantillons ont été synthétisés en variant le flux d'azote entre 3 et 6 *sccm* et en chauffant les substrats à 400°C. Sous ces conditions, toutes les couches ont été déposées sur des substrats en silicium orientés (100) de 2 *mm* d'épaisseur. Avant de les utiliser, nous avons nettoyé avec précaution tous les substrats; dans un premier temps, pendant 10 *min*, dans un bain ultrasonique d'acétone, puis, pour 10 *min*, dans un bain d'alcool éthylique et finalement nous les avons séchés sous un flux d'azote sec. Avant d'effectuer le dépôt des couches, la cible a été décapée sous un flux d'argon de 20 *sccm* et un courant de 800 *mA* afin d'éliminer toute source potentielle de contamination des couches à déposer. Le *Tableau IV.1* résume les conditions de dépôt pour l'ensemble des échantillons.

Remarque :

Nous avons adapté la notation $HfNX(C)$ pour l'indexation des échantillons où **X** indique le flux d'azote sous lequel l'échantillon a été synthétisé, la lettre **C** indique que le substrat a été chauffé à 400°C.

Ex : l'échantillon synthétisé à 4 *sccm* et à 150°C sera noté HfN_4 tandis que celui synthétisé sous le même flux, mais à 400°C sera noté HfN_4C .

2 Analyse chimique et épaisseur des couches

La micro analyse par sonde électronique (JEOL JSM 5900-LV) a été utilisé pour la détermination de la composition chimique des échantillons. Au cours de l'analyse, nous avons maintenu la tension du microscope à 3 *kV*. La sonde électronique, ainsi produite, permet d'analyser des petits volumes à l'échelle du micromètre sans trop exciter les substrats.

Nous avons effectué les mesures des concentrations des constituants chimiques sur la surface brillante des couches par EDX et WDX. Seuls les éléments mentionnés dans le *Tableau IV.2* ont été réellement détectés. Au cours de l'analyse, les électrons accélérés jusqu'à

3 keV ont suffisamment d'énergie pour exciter le substrat, ce qui explique la présence du silicium en faible concentration dans toutes les mesures. Pour certains échantillons (HfN5 à HfN15), la teneur en azote est très probablement sous-évaluée à cause de la faible épaisseur de ces couches qui entraîne l'excitation intense du substrat (*Tableau IV.2*). Étant donné la haute réactivité du hafnium avec l'oxygène [1], la présence de cet élément dans les films correspond probablement à une oxydation de surface.

Nous avons choisi les temps de dépôt afin d'avoir des films de mêmes épaisseurs. Les épaisseurs des couches ont été évaluées par la réflectivité X dont les spectres sont représentés sur les *Figures IV.3 et IV.4*. Une grande précision est achevée avec cette méthode ; l'erreur est en effet de l'ordre du nanomètre. Les couches que nous avons ainsi obtenues sont classées ultra fines avec des épaisseurs qui vont de 382 à 734 Å. Le taux de dépôt (appelé aussi vitesse de dépôt) qui est défini par le rapport de l'épaisseur au temps de dépôt est donné par la courbe de la *Figure IV.2*.

Echantillon	Flux des Gazes (sccm)		Courant (mA)	Substrat	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (s)	Epaisseur (nm)	Taux de dépôt (Å/s)
	Azote	Argon						
HfN0	0	20	800	Si (100)	150	60	59	9.84
HfN1	1					65	67	10.31
HfN2	2					70	69.8	9.98
HfN3	3					75	73.4	9.79
HfN4	4					80	44.8	7.47
HfN5	5					85	58.5	6.89
HfN6	6					90	53.6	5.96
HfN7	7					95	52.5	5.53
HfN8	8					100	48.9	4.89
HfN9	9					100	49.8	4.98
HfN10	10					105	43.6	4.16
HfN11	11					110	42.4	3.86
HfN12	12					110	38.2	3.47
HfN13	13					115	38.3	3.34
HfN14	14					120	38.7	3.22
HfN15	15				125	38.2	3.06	
HfN3C	3				400	75	70.5	9.40
HfN4C	4					80	53.7	6.71
HfN5C	5					85	55.4	6.52
HfN6C	6	90	49.4	5.49				

Tableau IV.1: Conditions de dépôt des films des nitrures de hafnium

échantillon HfNX	Flux d'azote (sccm)	N (% at)	Hf (% at)	O (% at)	Si (% at)	Stoechiométrie [N]/[Hf]
HfN0	0	8.35	63.24	26.32	2.08	0.132
HfN1	1	19.79	58.83	19.40	1.97	0.336
HfN2	2	28.65	54.08	15.44	1.83	0.530
HfN3	3	39.80	48.10	10.45	1.65	0.827
HfN4	4	49.54	41.35	7.65	1.45	1.198
HfN5	5	49.50	41.81	7.22	1.47	1.184
HfN6	6	50.11	39.99	8.47	1.42	1.253
HfN7	7	49.73	40.05	8.51	1.71	1.241
HfN8	8	51.56	38.09	8.16	2.19	1.353
HfN9	9	50.80	38.81	7.33	3.06	1.309
HfN10	10	51.33	37.75	7.65	3.27	1.360
HfN11	11	52.29	37.14	7.08	3.49	1.408
HfN12	12	48.82	35.64	8.73	6.81	1.370
HfN13	13	50.56	35.38	7.30	6.76	1.429
HfN14	14	52.37	34.81	7.19	5.63	1.504
HfN15	15	48.16	37.62	7.67	6.55	1.280

Tableau IV.2: Concentrations atomiques des éléments en présence dans les échantillons HfN_x et leurs stoechiométries.

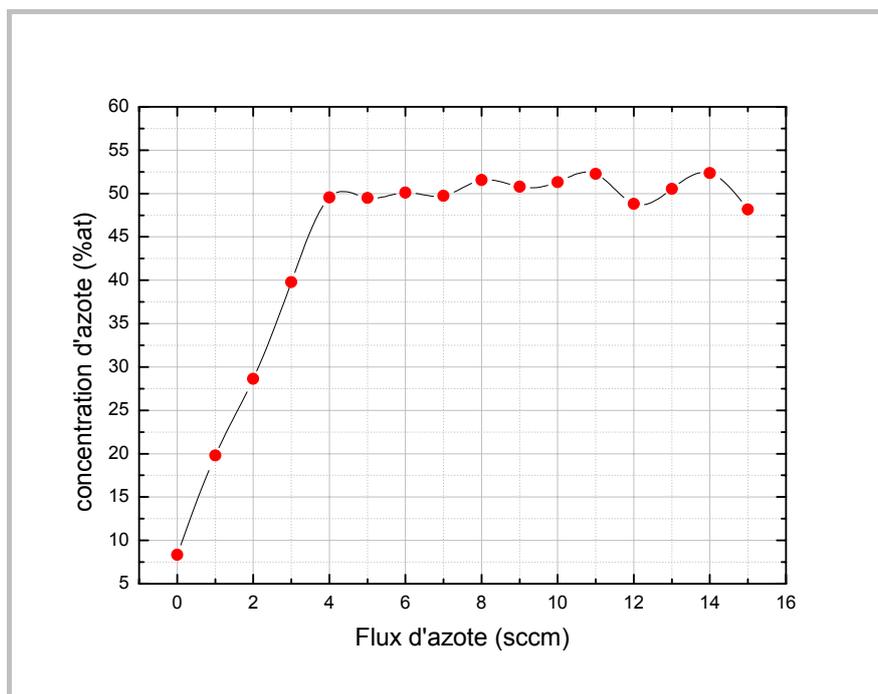


Figure IV.1: Variations de la teneur des échantillons en azote en fonction du flux d'azote.

2.1 Mesures des concentrations

Au-dessous de 4 sccm, la concentration d'azote est nettement dépendante du flux (Figure IV.1). Elle varie très rapidement et presque linéairement entre 0 et 4 sccm. Au-dessus de cette

valeur, la teneur en azote des couches est manifestement indépendante du débit d'azote, elle se stabilise aux alentours de 51.5 at%. Il y a donc une saturation de la concentration d'azote pour les flux supérieurs à 4 sccm. D'après le diagramme d'équilibre des phases du système Hf-N, la limite de solubilité de l'azote dans la phase δ -HfN ayant la structure cubique de type NaCl est de 52 at%, qui est en accord avec la valeur trouvée ici. On pense que au delà de 4 sccm, la saturation des sites octaédriques disponibles pour les atomes d'azote au cours de la formation de la phase δ -HfN, stabilise la teneur des échantillons en cet élément. Ce la suggère que les échantillons synthétisés sous un flux supérieur à 4 sccm correspondent à des mononitrides surstoéchiométriques. Au dessous de 4 sccm, la forte variation de la teneur des échantillons en azote est probablement une conséquence de la solubilité élevée de cet élément dans la phase α -Hf (voir le diagramme des phases), où ces atomes de faible volume occupent les interstices octaédriques du sou-réseau métallique.

Les fluctuations de la concentration d'azote constatées pour les échantillons synthétisés sous flux d'azote supérieur à 11 sccm sont essentiellement dues aux erreurs systématiques des mesures causées par les faibles épaisseurs de ces films.

2.2 Taux de dépôt

L'augmentation du flux d'azote entre 0 et 1 sccm entraîne une augmentation du taux de dépôt (*Figure IV.2*). Ceci est probablement la conséquence de l'utilisation d'une cible en métal pur. Ainsi, les réactions qui conduisent à la déposition du nitrure, s'effectuent dans l'atmosphère réactive ou sur la surface du substrat. Il apparaît alors que l'augmentation de la pression partielle de l'azote dans l'enceinte favorise la déposition de l'azote en solution solide dans le métal. Cela explique aussi l'augmentation rapide de la concentration d'azote dans les échantillons. Au-delà de 1 sccm, une diminution du taux de dépôt est constatée. On attribue cela dans un premier temps à l'affinité élevée du hafnium à l'azote. Conséquemment, cela entraîne la nitruration de la cible. La fine couche de nitrure superficielle ainsi créée est caractérisée par un faible rendement de pulvérisation [2]. Entre 3 et 4 sccm, le taux de dépôt chute considérablement. À ce stade un nouveau phénomène intervient. Il est attribué à la saturation de la surface de la cible en nitrure, mais aussi à l'augmentation de la pression partielle de l'azote dans l'enceinte. Cela limite le libre parcours des espèces pulvérisées qui vont de ce fait subir des collisions inutiles en traversant le plasma.

Au-delà de 6 *sccm*, le taux de dépôt qui est faible est manifestement moins sensible aux variations du flux d'azote. D'après les travaux de Benia et al [3] effectués sur les nitrures de zirconium, cela est attribué à une stabilisation des conditions de pulvérisation. Cependant, la saturation de la concentration d'azote des échantillons déposés sous ces conditions, et les faibles taux de déposition enregistrés, sont probablement dues à la pulvérisation préférentielle des atomes d'azote en excès dans les films [4].

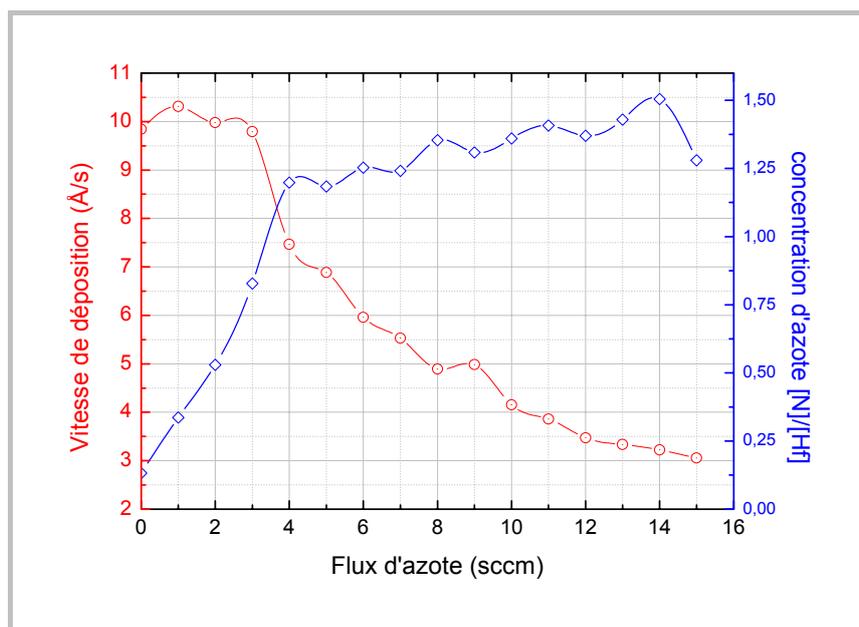


Figure IV.2: Variations du taux de dépôt et de la concentration d'azote en fonction du flux d'azote

Le caractère d'évolution du taux de dépôt en fonction du flux d'azote dans l'enceinte de pulvérisation est identique à celui reporté par Shinkai et Sasaki [2] pour le nitrure de Hafnium. Dans cette référence, la stabilisation du taux de dépôt aux hauts flux d'azote a été attribuée à la formation de la phase sur-stoechiométrique Hf_3N_4 .

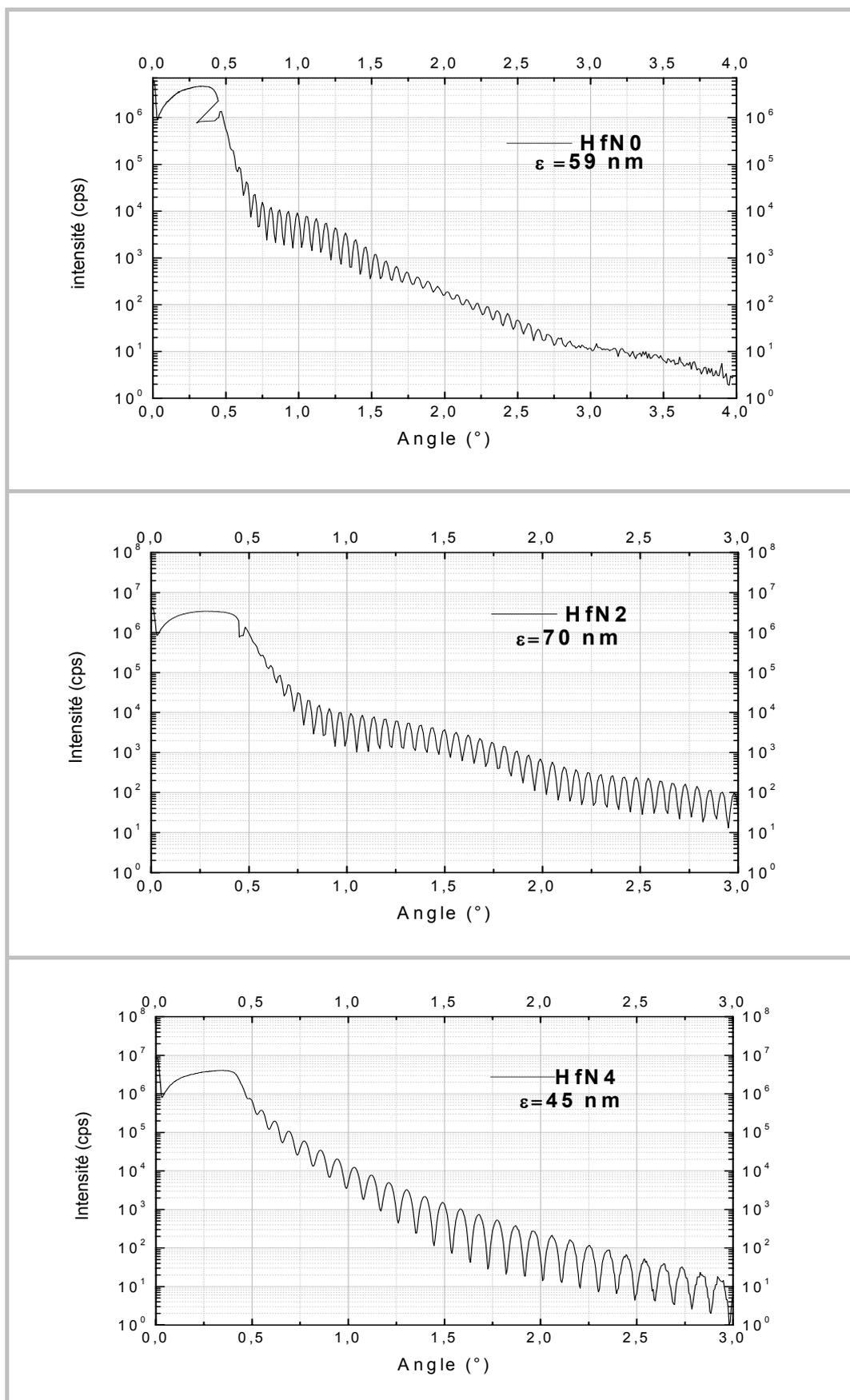


Figure IV.3: Spectres de réflectivité X des échantillons 0, 2 et 4.

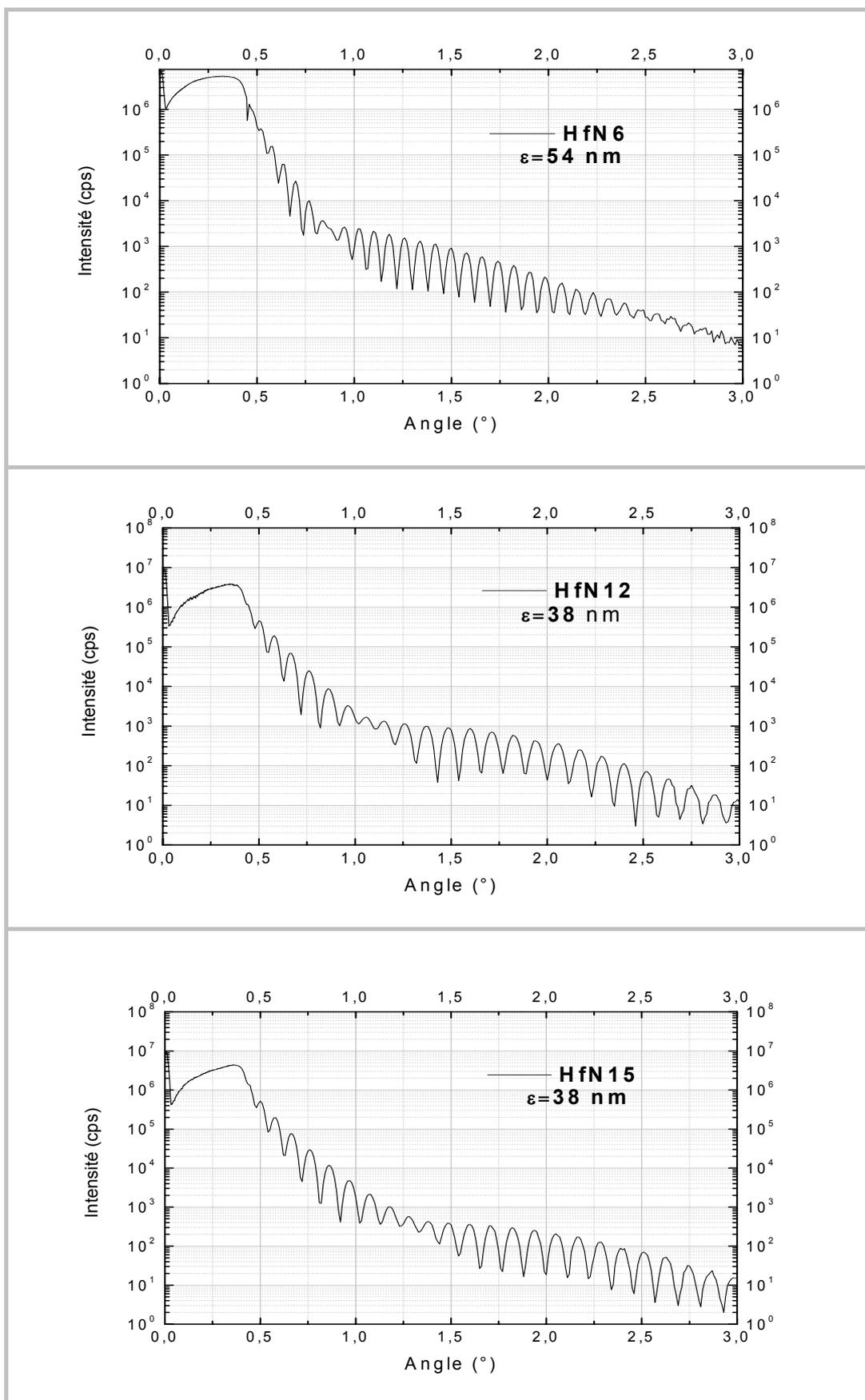


Figure IV.4: Spectres de réflectivité X des échantillons 6, 12 et 15.

3 Etude cristallographique

L'étude cristallographique des échantillons qui sont à la base de ce travail a été relativement difficile. En raison de la faible épaisseur des films, les intensités des pics sont affaiblies, de ce fait, pour une phase donnée, seuls les pics les plus intenses apparaissent ; ce qui rend difficile l'identification des phases à partir des spectres de diffraction. De plus, la nature complexe du système lui-même qui affiche au moins un domaine multiphasique, vient compliquer la situation à cause de la superposition et le recouvrement des pics issus des différentes phases.

Par ailleurs, les positions angulaires des pics ont été évaluées par la méthode des centres de gravité après « fit » avec des profils gaussiens. Tous les spectres affichent leurs pics dans le domaine angulaire $2\theta \in [32-40^\circ]$, sauf le spectre de l'échantillon HfN4 qui affiche un pic à $2\theta = 56.64^\circ$. La taille des grains a été évaluée à l'aide de la relation de Laue-Scherrer (formule IV.1).

$$D = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos(\theta)} \quad (IV.1)$$

$\Delta\theta$ étant la largeur angulaire à mi-hauteur du pic le plus intense, θ l'angle de Bragg qui lui correspond et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé (dans notre cas $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Le tableau (IV.1) résume les principaux résultats obtenus.

L'échantillon HfN0, déposé par pulvérisation directe du métal pur, cristallise dans la structure hexagonale. Son spectre n'affiche que les pics (100) à $2\theta = 32.04^\circ$ ($d_{100} = 2.79 \text{ \AA}$) et (002) à $2\theta = 35.01^\circ$ ($d_{002} = 2.56 \text{ \AA}$) caractéristiques de la phase α -Hf ayant cette structure. Il montre une très bonne cristallisation avec des pics étroits et bien définis. Sa texture est suivant la direction perpendiculaire au plan (002) (qui est la direction [001] pour un système hexagonal). Les paramètres de maille calculés à partir des positions angulaires des pics (100) et (002) ($a=3.222 \text{ \AA}$ et $c=5.121 \text{ \AA}$ avec $c/a = 1.589$ ¹), sont supérieurs à ceux reportés par la fiche JCPDF [38-1478] ($a=3.196 \text{ \AA}$ et $c=5.058 \text{ \AA}$ où $c/a = 1.582$), mais ils ne sont pas loin de ceux-ci. La différence est en effet de 0.80% pour a, elle est pourtant plus importante pour c

¹ Le rapport $c/a = 1.589$ mesuré ici diffère légèrement de celui de l'empilement compact idéal qui est 1.633, ce qui est normal pour les métaux de transition de la 4^{ème} et 5^{ème} colonnes [7].

(1.25%). Nous pensons que cela est une conséquence de l'orientation préférentielle du film. Ainsi, les contraintes résiduelles latérales (parallèles à la surface du film) ont un effet plus prononcé suivant la normale au plan du film du fait de sa faible épaisseur et donc sur les distances inter planaires des plans (002). Le pic relatif à ces plans se trouve ainsi « shifté » vers les petits angles, et la distance inter planaire augmente d'environ 1.25%.

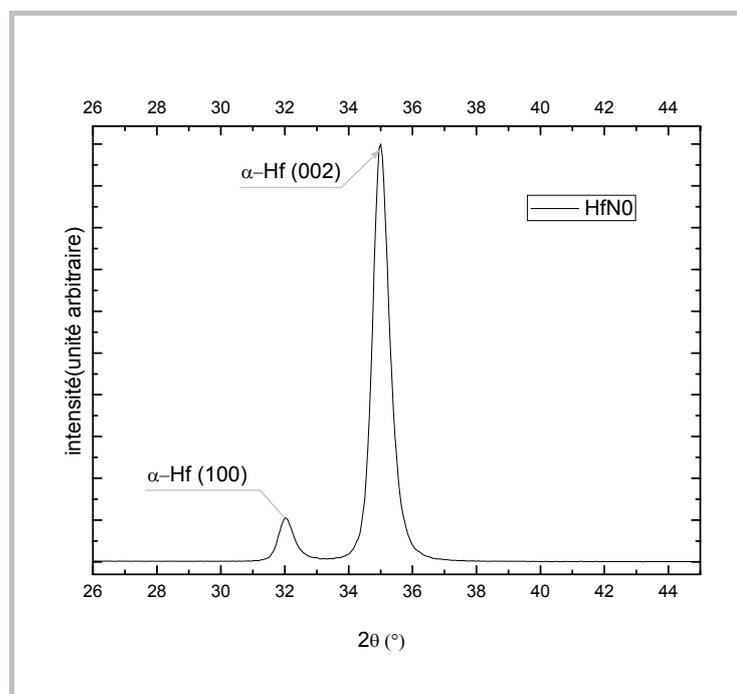


Figure IV.5 : Spectre de l'échantillon HfN0.

La diffraction des rayons X montre que les échantillons HfN1 et HfN2 cristallisent dans des structures hexagonales. Leurs spectres confirment la formation d'une solution solide α -Hf, où les atomes d'azote occupent les interstices du réseau hexagonal du métal. Ceci oblige la maille du métal à augmenter sa taille. Les distorsions ainsi produites se traduisent par un décalage des pics relatifs aux plans les plus affectés vers les petits angles. Dans le cas de l'échantillon HfN1, ce décalage est de $0,425^\circ$ pour le pic (100) soit $\Delta d_{100} = 0.037 \text{ \AA}$ et $0,027^\circ$ pour le pic (002) soit $\Delta d_{002} = 0.002 \text{ \AA}$. Les intensités relatives de ces deux pics montrent que la texture des échantillons HfN1 et HfN2 est suivant la direction [001] qui est normale au substrat. Le spectre de l'échantillon HfN1 (Figure IV.6) montre les raies caractéristiques de la solution solide α -HfN_{0,4} avec des pics « shiftés » vers les petits angles. Les paramètres de la maille hexagonale calculés à partir des positions angulaires des deux pics (100) et (002) ($a=3.264 \text{ \AA}$, $c=5.224 \text{ \AA}$ avec $c/a=1.600$) sont supérieurs à ceux de la

phase α -HfN_{0,4} reportée par la fiche JCPDF [40-1277] ($a=3.221 \text{ \AA}$, $c=5.157 \text{ \AA}$ avec $c/a=1.601$). Cela indique un renforcement des contraintes causées par l'incorporation supplémentaire de l'azote dans les interstices du réseau du métal. Les pics étroits et bien définis du spectre de cet échantillon reflètent sa bonne cristallisation.

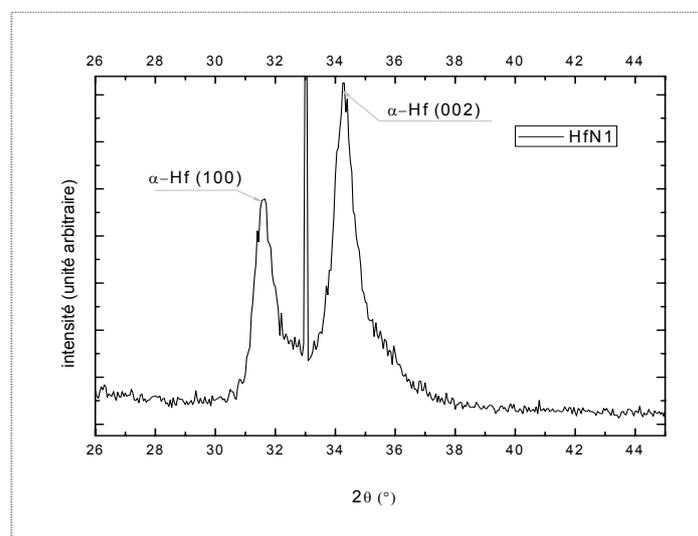


Figure IV.6: Spectre de l'échantillon HfN1

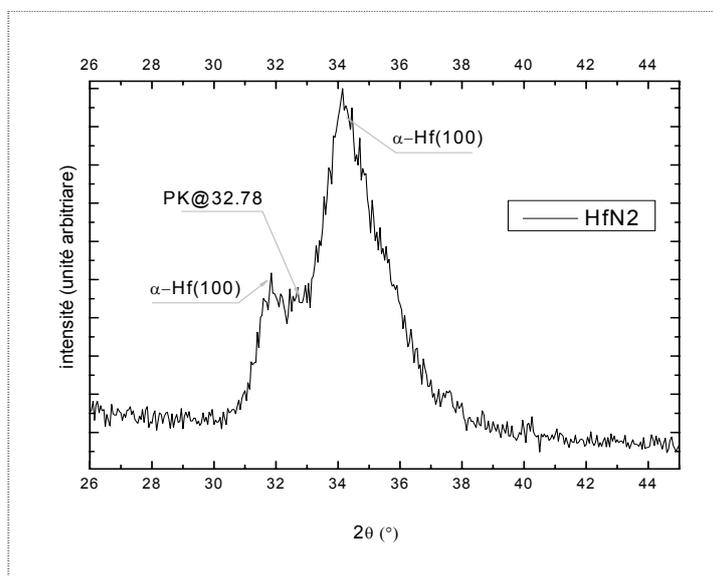


Figure IV.7: Spectre de l'échantillon HfN2

Le spectre de l'échantillon HfN2 (Figure IV.7), affiche les pics caractéristiques de la solution solide α -Hf (100) et (002). Toutefois, l'apparence de ces pics qui sont dissymétriques et élargies, la faible taille des grains (Figure IV.13) et le changement important dans leurs intensités relatives, indiquent un changement de structure ou la formation

d'une autre phase. Signalons à ce niveau que la teneur en azote de cet échantillon (28.65%at.), probablement sous-évaluée par EDX, est proche à la limite de solubilité de l'azote dans la phase α -Hf (29%at), cela n'exclut nullement la formation d'autres phases telle que ε -Hf₃N₂, ζ -Hf₄N₃ ou δ -HfN.

Le spectre de l'échantillon HfN3 (Figure IV.8), marque le début de formation de la phase cubique type NaCl δ -HfN par l'apparition des deux pics ; (111) à 33.906° ($d_{111} = 2.64 \text{ \AA}$) et (002) aux alentours de 39° ($d_{200} = 2.29 \text{ \AA}$). Le pic (111) affiche une légère dissymétrie à sa base. Nous pensons qu'à ce pic viennent se superposer d'autres pics de faible intensité. Cela indique l'existence d'autres phases en équilibre avec la phase δ -HfN. Cette hypothèse est soutenue par l'allure des pics élargis qui reflètent la faible taille des grains (Tableau IV.3), elle est appuyée par le diagramme d'équilibre des phases qui n'exclut nullement l'existence des phases α -Hf, ε -Hf₃N₂ ou ζ -Hf₄N₃. En effet d'après les fiches JCPDF de ces phases respectivement [38-1478, 23-1097, 24-0465], les réflexions situées dans le domaine angulaire 2θ [31.5°-36.5°] (qui sont celles des plans espacés de d_{hkl} entre 2.837 \AA et 2.459 \AA) donnent naissance à plusieurs pics de faible intensité qui se superposent au pic (111) le plus intense de la phase δ -HfN. De ce fait, l'élargissement et la superposition de ces pics rendent difficile l'identification de ces réflexions.

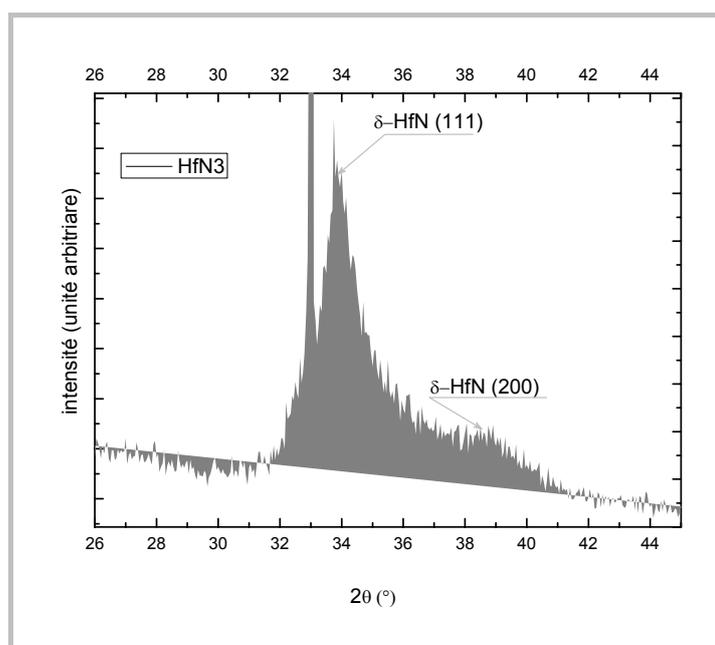


Figure VI.8: Spectre de l'échantillon HfN3

Le spectre de l'échantillon HfN4 (*Figure IV.9*), montre trois pics caractéristiques de la phase δ -HfN ayant la structure cubique à faces centrées de type NaCl. Il s'agit des pics : (111) le plus intense à 33.63° ($d_{111} = 2.66 \text{ \AA}$), (200) à 39.13° ($d_{200} = 2.30 \text{ \AA}$) et (220) le moins intense à 56.64° ($d_{022} = 1.62 \text{ \AA}$). Tous ces pics sont clairs, étroits et bien définis, d'où la bonne cristallisation de cet échantillon. Les intensités relatives de ces pics comparées à celles reportées pour une poudre JCPDF [33-0592], indiquent une texture d'orientation préférentielle suivant la direction [111]. Le paramètre de maille calculé à partir des positions des différents pics ($a=4.60 \text{ \AA}$) est supérieur à celui reporté par la fiche JCPDF [33-0592] ($a=4.525 \text{ \AA}$). En effet, la différence d'environ 1.65% est probablement due à l'insertion d'atomes d'azote dans les interstices de la maille cubique. Les contraintes latérales qui en résultent ont un effet plus prononcé suivant la normale au plan de la couche du fait de sa faible épaisseur et donc suivant la direction [111] à cause de l'orientation préférentielle du film. Ainsi, la distance inter planaire des plans (111) est augmentée d'environ 2.3%.

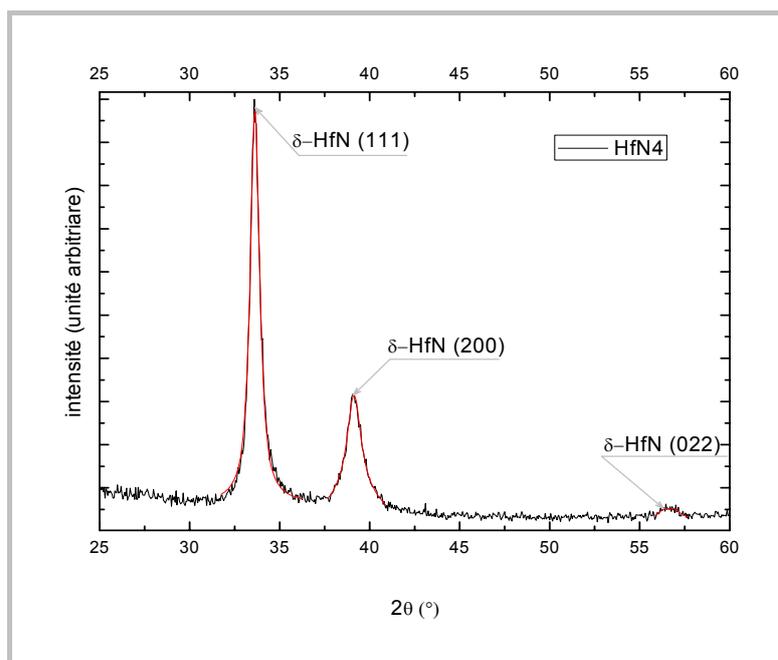


Figure IV.9: Spectre de l'échantillon HfN4

Pour les échantillons déposés sous flux d'azote supérieur à 4 sccm, la phase dominante est la phase cubique δ -HfN, car les deux pics (111) et (200) relatifs à cette phase sont présents dans tous les spectres. Tous les films ainsi déposés ont une texture d'orientation préférentielle suivant la direction [111]; cela est en accord avec les références [2, 4, 8-10]. L'exception est

avec les échantillons HfN6 et HfN7 que l'on peut qualifier de désorientés, car les intensités relatives des deux pics (111) et (200) ne diffèrent pas de ceux reportés pour une poudre.

À partir d'un flux d'azote de 5 sccm, on observe un élargissement de l'ensemble des pics. Une situation qui devient de plus en plus prononcée avec l'augmentation du flux d'azote (*Figure IV.15*). Cela indique un renforcement des microcontraintes dans les films causé par l'augmentation de la concentration des défauts, ou une diminution de la taille des grains en s'éloignant de la composition stoechiométrique (*Figure IV.14*). Ce comportement est aussi signalé par Johanson et al [4-5], qui ont observé une taille maximale des grains au voisinage de la composition stoechiométrique. L'intensité des pics s'affaiblit avec l'augmentation du flux d'azote auprès d'un fond spectral qui s'amplifie. Cela est le signe de l'augmentation de la concentration des défauts dans ces films. Signalons aussi le décalage des pics relatifs aux plans (111) pour l'ensemble des spectres vers les petits angles (*Figure IV.15*). Ce décalage est d'autant plus important que le flux d'azote augmente ; c'est en effet une fonction croissante du flux d'azote. Cela indique une augmentation de la distance inter planaires entre ces plans qui est en accord avec les travaux de W. D. Sproul [9] et de Johanson et al [4-5]. Le paramètre de maille suit aussi ces variations (*Figure IV.12*). Ce comportement typique signalé pour les films minces et non pas pour le HfN massif [10], s'explique par la sensibilité de la phase δ à la teneur en azote des échantillons. En effet, chaque fois que les atomes d'azote occupent les interstices de la maille cubique, plus précisément les sites tétraédriques qui sont de faible taille comparés aux sites octaédriques [4-5], celle-ci se trouve obligée d'augmenter son volume. La distorsion de la symétrie cubique ainsi produite explique le « shifting » des pics vers les petits angles et les variations observées du paramètre de maille.

Johanson et al [4-5] ont constaté que les variations du paramètre de maille calculées à partir des plans (111) sont plus importantes que celles calculées pour les plans (200), (220) et (311). Ils ont attribué ce comportement à une distorsion suivant une seule direction qui résulte essentiellement d'une mise en ordre des atomes d'azote qui occupent les interstices de la maille cubique, et à la génération des lacunes dans le sous réseau du hafnium. Bazhanov et al [12] ont montré que la structure rhomboédrique (*Pnam*) pour la phase Hf_3N_4 est plus stable que la structure cubique à cette stoechiométrie. En effet, plusieurs travaux ont signalé une transition de la phase cubique δ -HfN vers une phase rhomboédrique Hf_3N_4 aux hautes concentrations d'azote [4-7]. Cette transition se caractérise par une décomposition du pic (111) de la structure cubique en deux pics, tandis que le pic (200) reste inchangé [4-5].

Toutefois, l'existence d'une telle phase ne peut être mise en évidence dans notre cas, car les spectres des échantillons, ayant la stoechiométrie relative à son domaine de formation ($HfN_x(1.24 \leq x \leq 1.5)$) [13], ne permettent pas en présence du fond spectral intense la convolution du pic (111) trop élargie et moins bien définie. Finalement, remarquons que le spectre de l'échantillon HfN12 (Figure IV.12) affiche des changements importants de la forme, l'intensité et la position du pic (111). Cela est peut-être le signe d'une telle transition de phase ou tout simplement d'un changement de structure. La convolution du pic (111) pour cet échantillon a dévoilé deux pics à 32.51° et 33.03° qui correspondent respectivement à des plans espacés de $d_{hkl} = 2.751 \text{ \AA}$ et 2.709 \AA . Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par Johanson et al [4-5] et attribuées à la nouvelle phase riche en azote (2.75 et 2.65 \AA).

Les spectres des échantillons déposés à 400°C (Figure IV.13), particulièrement ceux déposés aux faibles flux d'azote (entre 3 et 4 sccm), sont identiques à ceux des échantillons déposés à 150°C . Cela suggère que ni la structure ni la texture de ces échantillons ne sont modifiées par une telle augmentation de la température du substrat. L'exception est avec l'échantillon HfN6C déposé à 400°C sous un flux de 6 sccm, pour lequel le pic (200) est d'une intensité plus prononcée. Cela indique un changement de texture d'un état désorienté lorsque déposé à 150°C vers l'orientation (100) à 400°C .

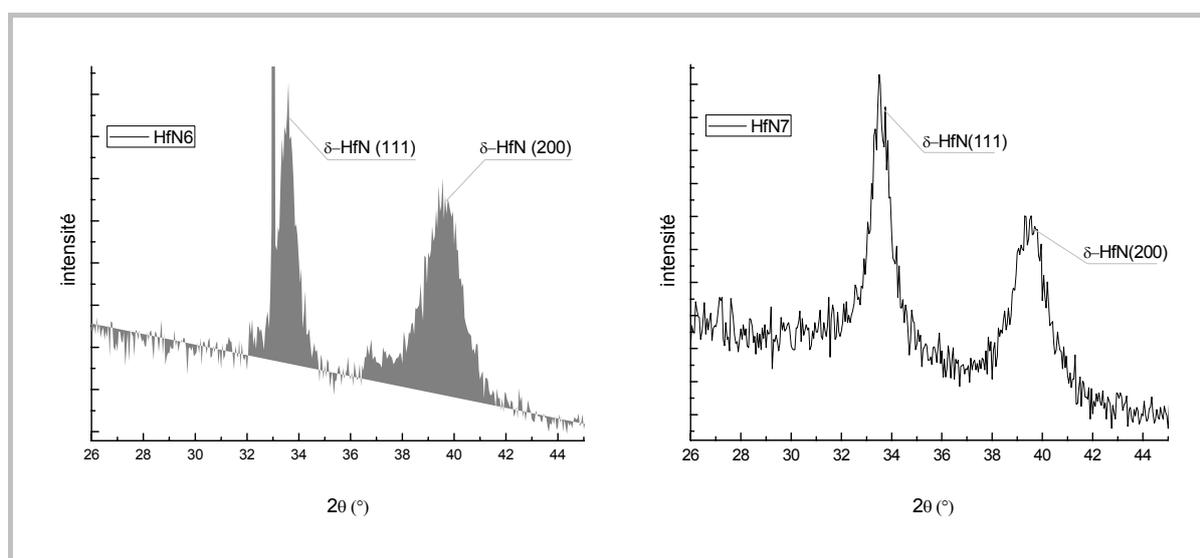


Figure IV.10 : Spectres de diffraction des rayons X pour quelques échantillons synthétisés à 150°C .

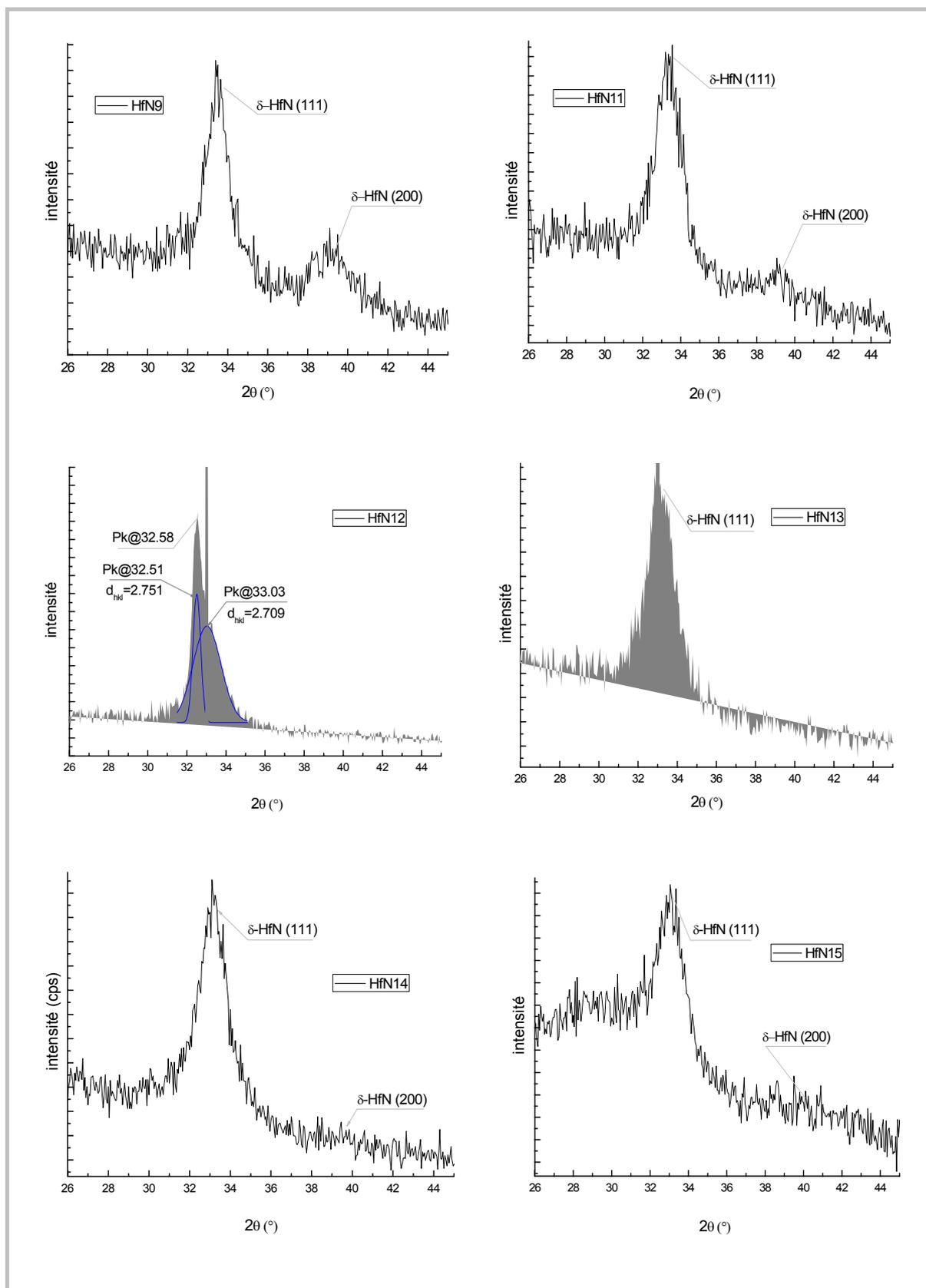


Figure IV.11 : Spectres de diffraction des rayons X pour quelques échantillons synthétisés à 150°C.

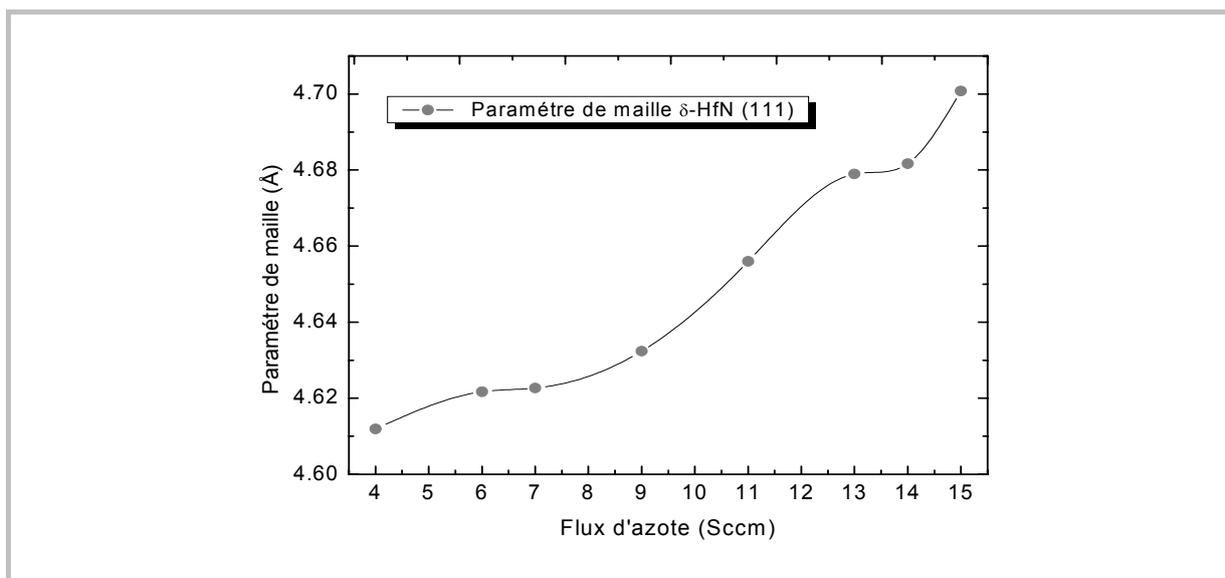


Figure IV.12 : Variations du paramètre de maille en fonction du flux d'azote.

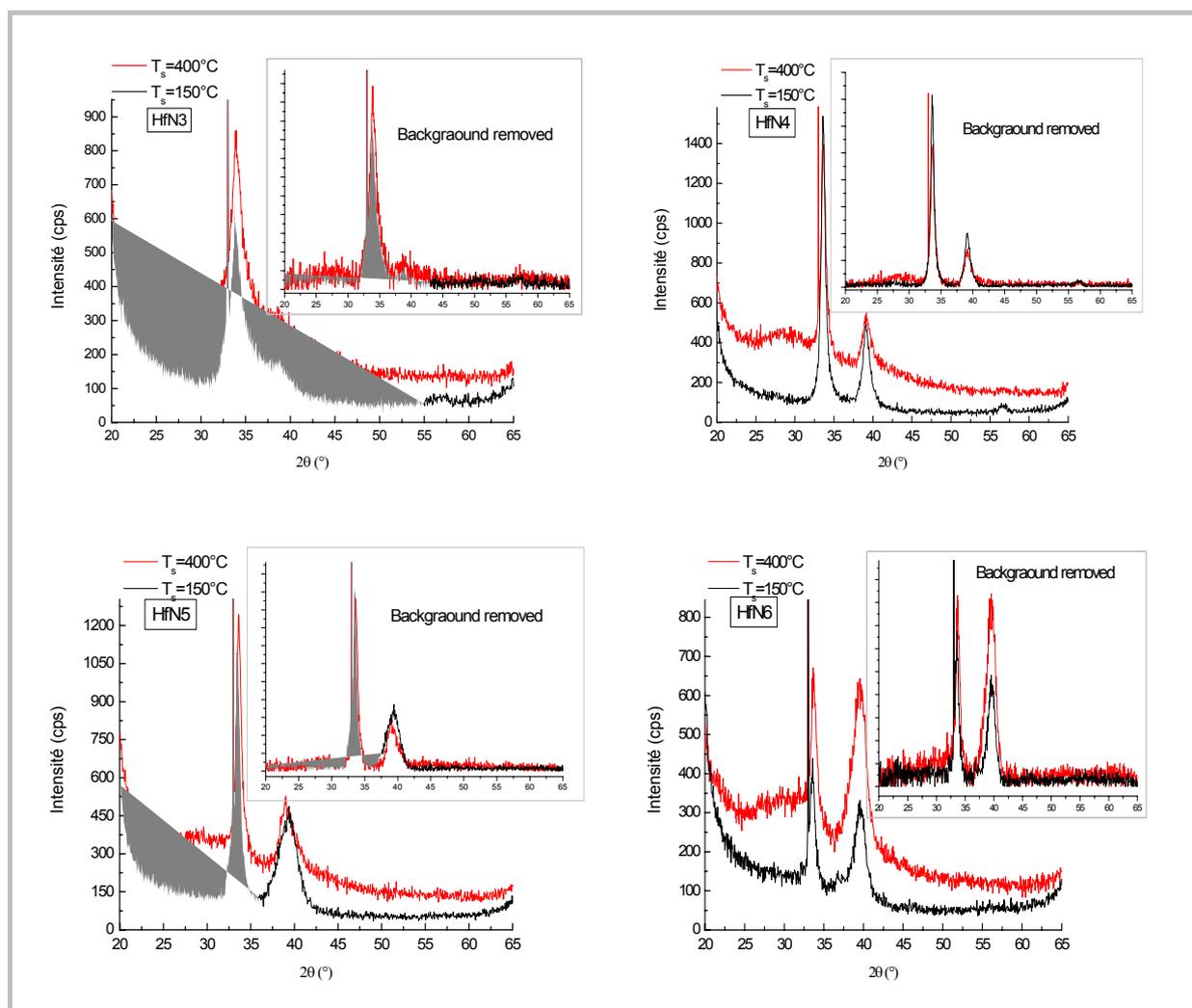


Figure IV.13 : Comparaisons entre les spectres de diffraction pour les échantillons déposés à 150°C et à 400°C

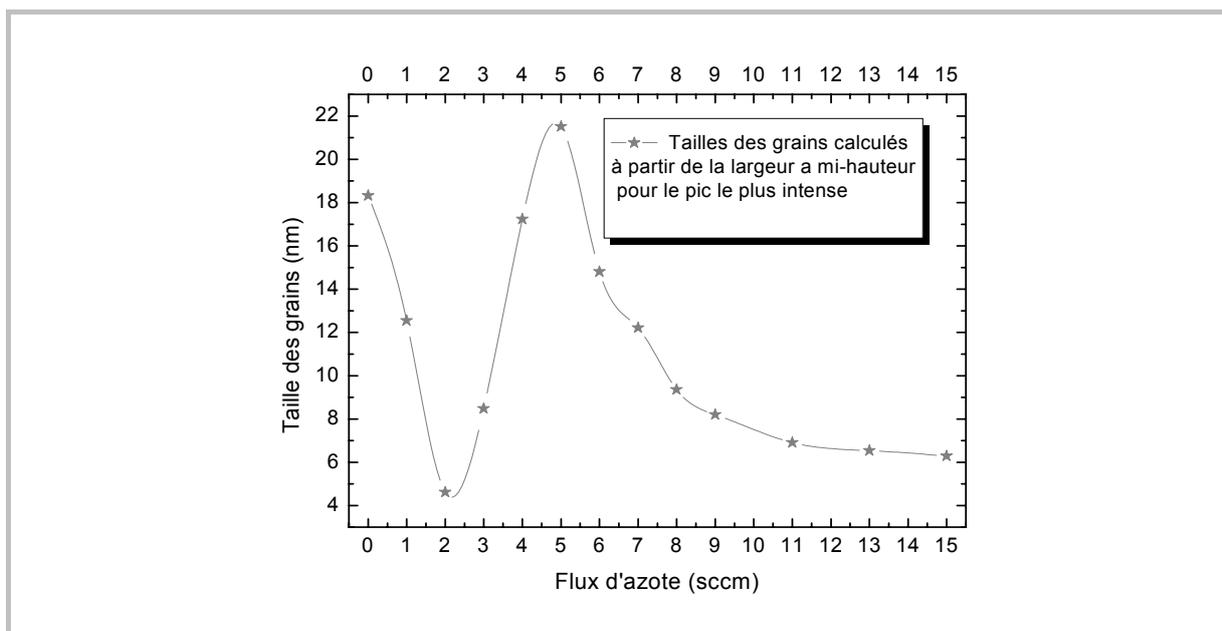


Figure IV.14 : Variations de la taille des grains en fonction du flux d'azote.

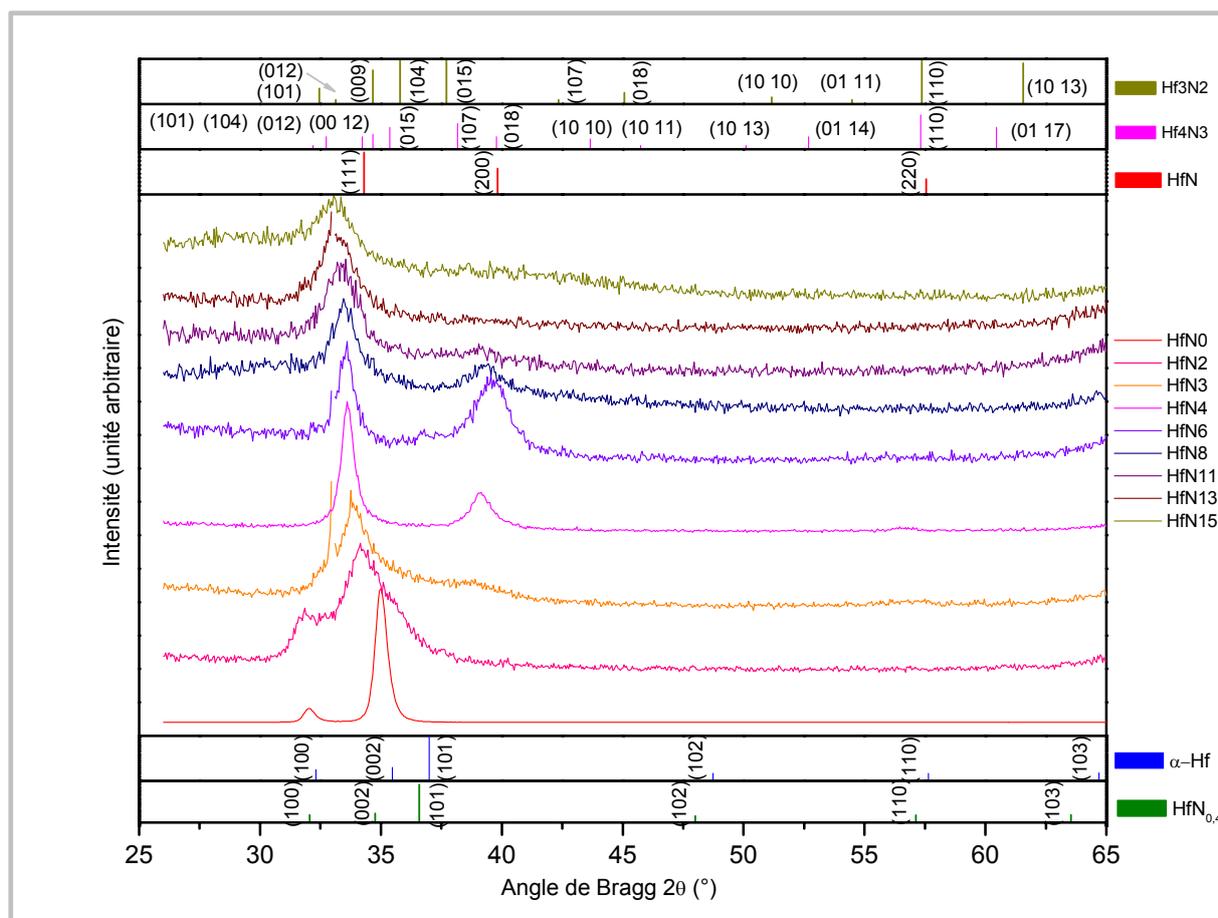


Figure IV.15 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction du flux d'azote

Echantillon	Phases cristallographiques	Structure	Plans (hkl)	Paramètres de maille (Å)	Orientation préférentielle	Taille des Grains (nm)
HfN0	α -Hf	HEX	(100),(002)	a=3.222 c=5.121	[001]	18.3
HfN1	α -Hf	HEX	(100),(002)	a=3.264 c= 5.224	[001]	12.5
HfN2	α -Hf + δ -HfN	HEX+CFC	(100),(002)	*	*	4.6
HfN3	α -Hf + δ -HfN	HEX+CFC	(111),(200)*,(002)*	*	[111]*	8.5
HfN4	δ -HfN	CFC	(111),(002),(022)	a=4.612	[111]	17.2
HfN5	δ -HfN	CFC	(111), (002)	a=4.628	[111] faible	21.5
HfN6	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.623	désorienté	14.8
HfN7	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.623	[111] faible	12.2
HfN8	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.634	[111]	9.3
HfN9	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.632	[111]	8.2
HfN10	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.658	[111]	*
HfN11	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.656	[111]	6.9
HfN12	δ -HfN	CFC	(111)	a=4.750	[111]	*
HfN13	δ -HfN	CFC	(111)	a=4.679	[111]	6.5
HfN14	δ -HfN	CFC	(111)	a=4.682	[111]	
HfN15	δ -HfN	CFC	(111)	a=4.701	[111]	6.3
NfN3C	α -Hf + δ -HfN	HEX+CFC	(111),(200)*,(002)*	*	*	8.3
HfN4C	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.606	[111]	16.0
HfN5C	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.611	[111] faible	16.1
HfN6C	δ -HfN	CFC	(111),(200)	a=4.599	[100]	13.1

Tableau IV.3 : Donnés cristallographiques des films HfN
(*) mesures non disponibles.

4 Morphologie des couches

Les Figures IV.17 et IV.18 présentent des images obtenues par la microscopie à force atomique (AFM). Ces Images confirment que les films HfN_x ont des surfaces rudes, avec des bosses et des creux dont la densité, la profondeur et la hauteur sont visiblement fonction du flux d'azote et de la température des substrats.

Lorsque le flux d'azote augmente, la surface devient plus rude et moins dense. Entre 0 et 5 sccm, la densité des irrégularités à la surface augmente ainsi que la hauteur des bosses. Au-delà de 5 sccm, la hauteur des bosses diminue, mais leur densité continue d'augmenter, la surface devient ainsi moins dense.

Les couches synthétisées à 400°C ont des surfaces relativement lisses et denses. Cela est probablement dû à la diffusivité (mobilité) élevée des espèces pulvérisées sur les surfaces des substrats chauds. Ceci facilite la jonction des îlots et donne ainsi des grains de taille augmentée.

5 Rugosité de la surface des couches

La rugosité des films (paramètre R_q) varie entre 0.167 et 0.753 nm. Elle diminue lorsque le flux d'azote varie de 0 à 2 sccm. Entre 2 et 5 sccm, la rugosité des films augmente très rapidement et tend vers un maximum à 5 sccm. Au delà de ce flux, la rugosité diminue. Manifestement, le comportement de la rugosité des films en fonction du flux d'azote est identique à celui de la taille des grains (Figure IV.14). Cela suggère que les variations de la rugosité sont liées à la formation des différentes phases.

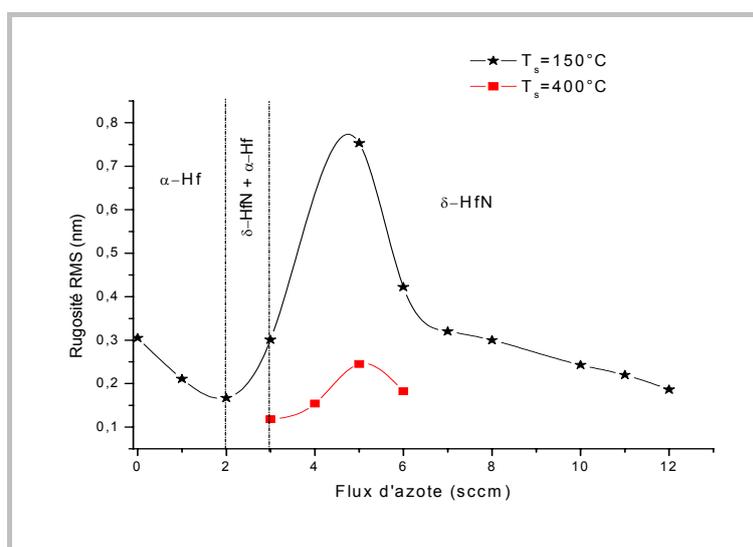


Figure IV.16 : Variations de la rugosité en fonction du flux d'azote et de la température.

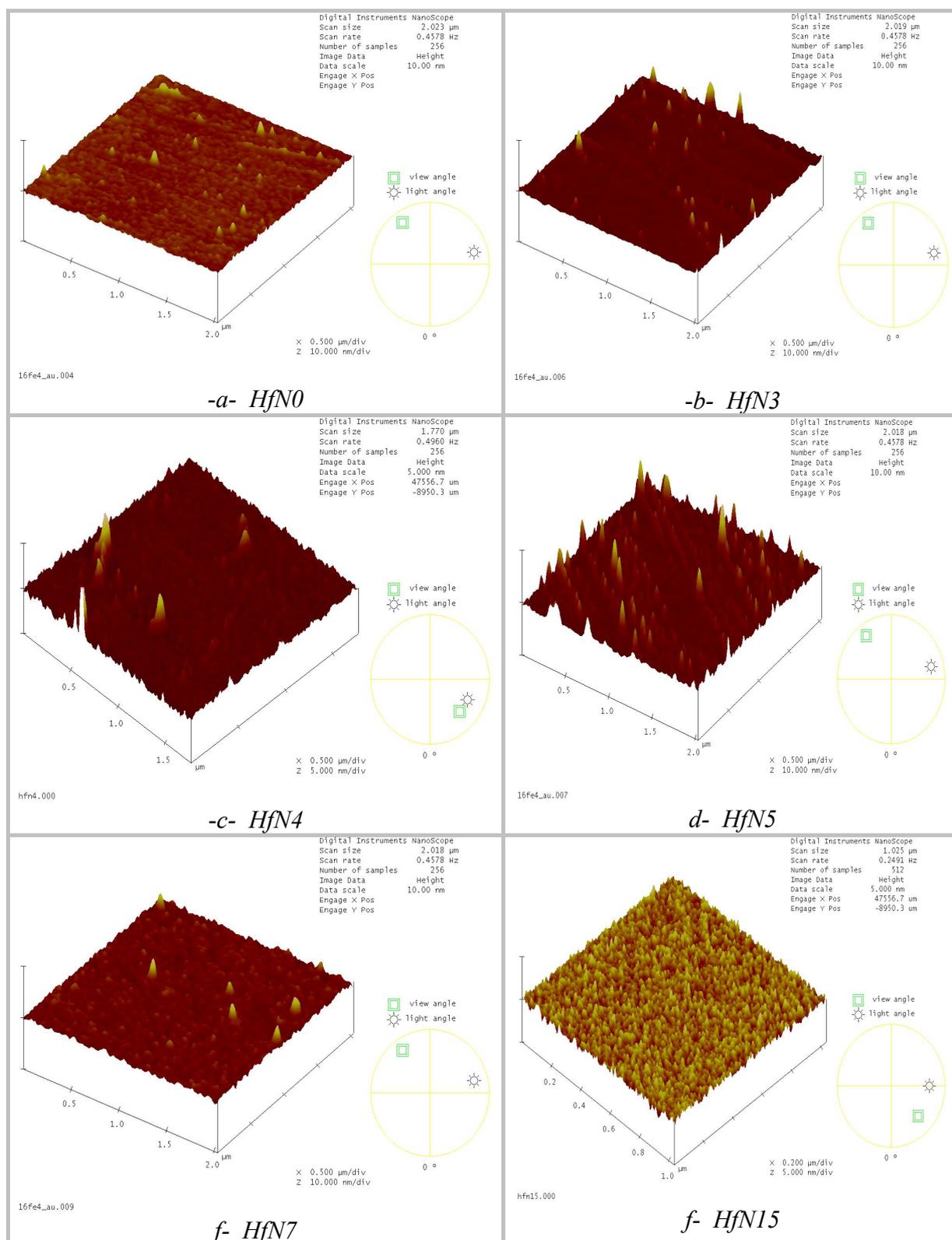


Figure IV. 17: Image montrant les morphologies des échantillons synthétisés à 150°C.

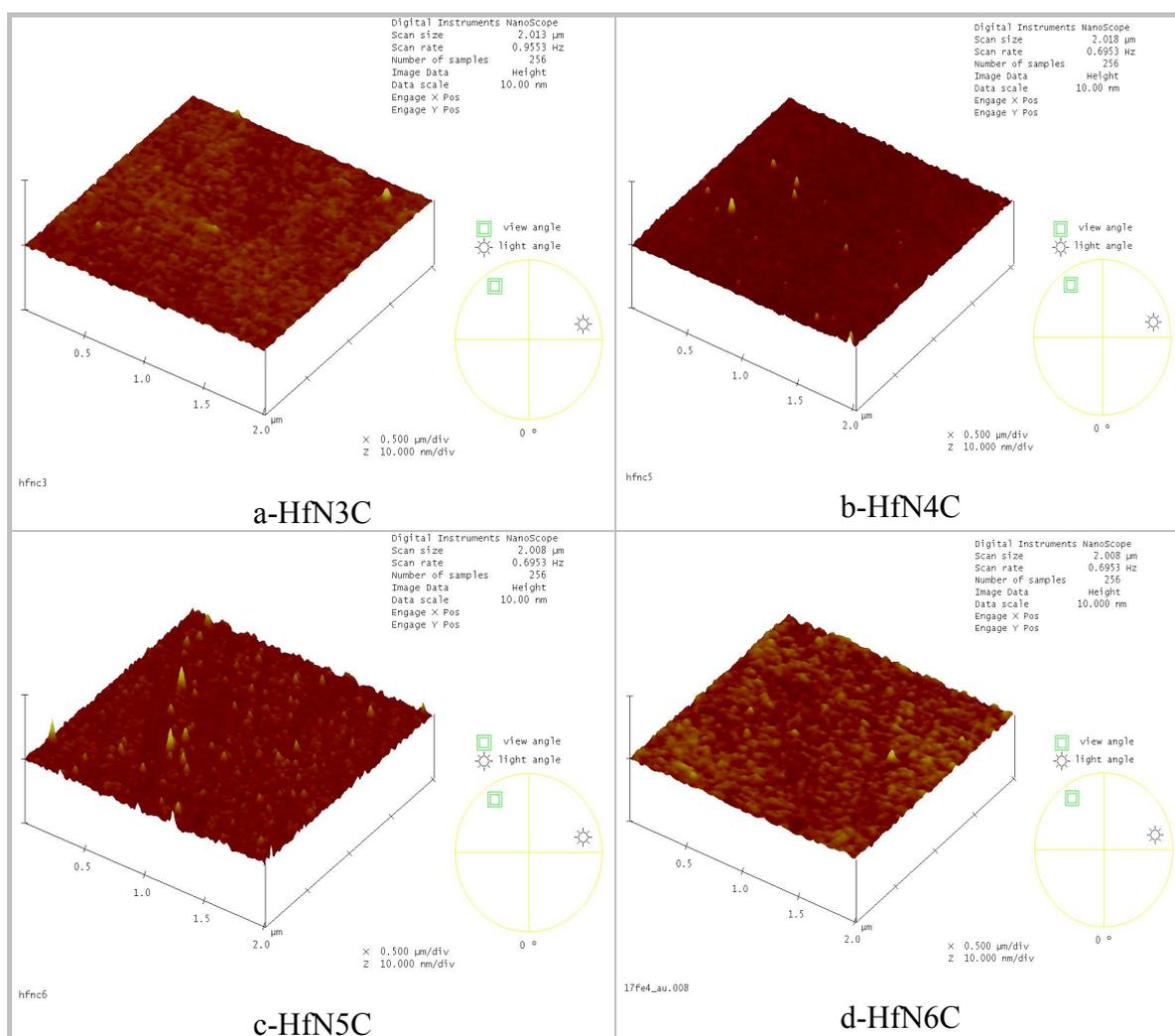


Figure IV.18: Image montrant les morphologies des échantillons synthétisés à 150°C.

6 Résistivité électrique

La résistivité électrique des échantillons examinés dans ce travail a été mesurée par la méthode des quatre pointes. A l'aide de l'approximation d'échantillons bidimensionnels homogènes et isotropes, le rapport $\Delta V/I$ permet de déterminer la résistivité du matériau qui est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} w \frac{\Delta V}{I} \text{ où } w \text{ est l'épaisseur de la couche.}$$

Le système utilisé est doté de quatre pointes alignées. Le courant I injecté entre les deux contacts externes est géré par l'utilisateur, tandis que la différence de potentiel ΔV est mesurée après amplification du signal issu des deux pointes internes. Le *Tableau IV.4* résume les résultats obtenus pour les échantillons HfNx.

L'évolution de la résistivité électrique des échantillons en fonction du flux d'azote est représentée sur la *Figure IV.19*. Les valeurs que nous avons obtenues et l'allure de la courbe sont en accord avec ce qui a été reporté pour le nitrure de hafnium [8, 13, 15].

Echantillon	Epaisseur [nm]	Résistance mesurée $\Delta V/I$ [Ω]	$R_{\square} = \pi.R/\ln(2)$ [Ω]	Résistivité ρ [$\mu\Omega.cm$]
HfN0	59.0	7.0	31.732	187.22
HfN1	67.0	11.0	49.865	334.10
HfN2	69.8	9.6	43.564	304.08
HfN3	73.4	7.7	35.042	257.21
HfN5	44.8	9.1	41.433	185.62
HfN6	58.5	48.0	217.594	1272.92
HfN7	53.6	140.0	634.648	3401.71
HfN8	52.5	267.0	1210.364	6354.41
HfN9	48.9	346.0	1568.487	7669.90
HfN10	49.8	867.0	3930.284	19572.82
HfN11	43.6	1433.3	6497.572	28329.41
HfN3C	70.5	8.0	36.240	255.49
HfN4C	53.7	4.0	18.130	97.37
HfN5C	55.4	7.3	33.090	183.33
HfN6C	49.4	31.0	140.530	694.21

Tableau IV.4: Résistivité électrique obtenues avec la méthode des quatre points pour les échantillons de nitrures de hafnium déposés à 150°C et 400°C .

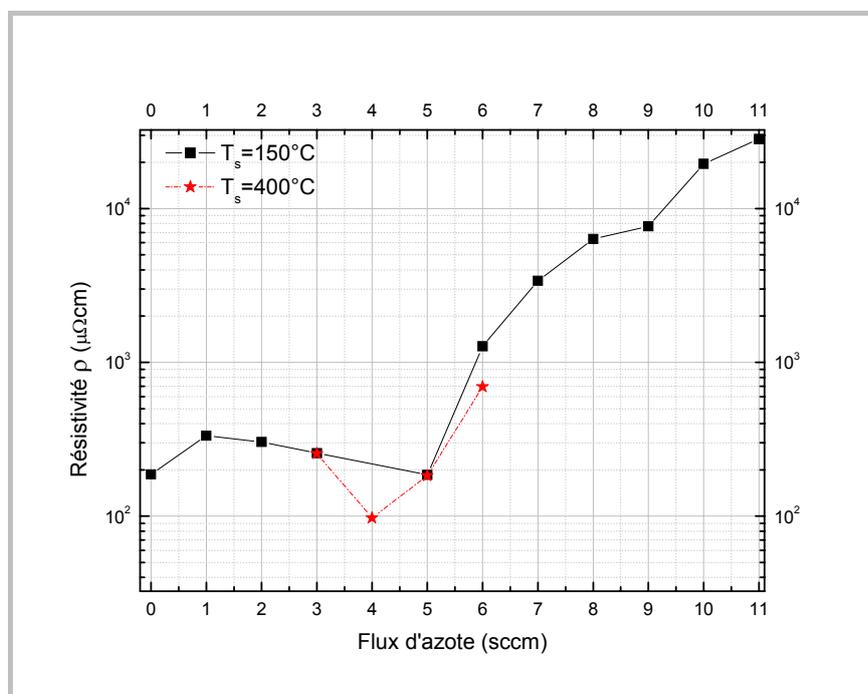


Figure IV.19: Variations de la résistivité électrique en fonction du flux d'azote pour les films HfNx déposés à 150°C et 400°C.

Le film, disposé par pulvérisation directe du métal pur HfN₀, affiche une faible résistivité ($187,22 \mu\Omega cm$) qui reflète son caractère métallique. Elle est pourtant 5 fois plus grande que celle reportée pour le hafnium massif ($33 \mu\Omega cm$) [15]. Cela est dû en partie à la faible épaisseur du film ($59 nm$). D'après la théorie de Fuchs-Sondheimer [16], la résistivité augmente pour une couche mince lorsque son épaisseur diminue. En effet, lorsque l'épaisseur devient comparable au libre parcours des électrons, la diffusion de ces électrons à la surface de la couche et à l'interface du substrat réduit leur mobilité ; cela donne une contribution importante à la résistivité du film. D'une autre part, l'analyse de la composition des échantillons, surtout aux faibles flux d'azote a dévoilé l'existence de l'oxygène que nous attribuons à une oxydation de surface. Ainsi, une partie de la résistivité de ce film est due à la formation d'une fine couche d'oxyde superficielle. On ne peut aussi exclure les conditions de synthèse hors équilibre du procédé de dépôt par pulvérisation qui font augmenter la densité des défauts.

Lorsque la teneur en azote des échantillons augmente dans la phase α -Hf pour un flux de $1 sccm$, la résistivité augmente. Cela est une conséquence de l'occupation partielle des interstices de la maille hexagonale par les atomes d'azote en excès dans la phase α -Hf. Ces atomes perturbent le potentiel cristallin périodique et agissent comme des centres de diffusion (des impuretés), ils limitent ainsi la mobilité des électrons de conduction et de ce fait la résistivité du matériau augmente. Nous pensons aussi que la diminution de la taille des grains (*Figure IV.14*) et l'affaiblissement de la liaison métallique, causé par l'extension spatiale de la maille du métal, sont d'autres sources qui provoquent l'augmentation de la résistivité de cet échantillon.

En ce qui concerne l'échantillon HfN₂, on s'attendrait à une augmentation de sa résistivité causée essentiellement par sa mauvaise cristallisation, par la faible taille de ses grains et par l'incorporation supplémentaire de l'azote dans les interstices de la matrice métallique. Ce que l'on mesure est juste le contraire. D'après les références [10,17], l'existence de l'oxygène dans les films TiN et HfN se traduit par une forte augmentation de la résistivité. Remarquons que, pour nos échantillons, leur contenu en oxygène diminue lorsque le flux d'azote passe de 1 à $2 sccm$. Nous pensons que cela est à l'origine de la diminution de la résistivité pour l'échantillon HfN₂.

Entre 3 et 4 *sccm*, la diminution de la résistivité est liée au début de formation de la phase métallique δ -HfN. L'échantillon déposé à 400°C sous un flux d'azote de 4 *sccm*, qui a la composition la plus proche à la stoechiométrie exacte de la phase δ -HfN, affiche un minimum de résistivité (97,37 $\mu\Omega.cm$). Cela est reconnu être la conséquence de l'occupation partielle des états *d* du métal [13]. Cette valeur est en accord avec les valeurs reportées dans les références [2, 8] (90 $\mu\Omega.cm$), elle est pourtant trois fois plus élevée que celle reportée pour le mononitride massif (33 $\mu\Omega.cm$) [15]. Nous pensons que cela est la conséquence de la faible épaisseur de la couche (53,7 nm) et d'une carence d'azote dans les films. Les lacunes qui en résultent, agissent comme impuretés et limitent la mobilité des électrons. On ne peut aussi exclure l'effet des conditions de synthèse hors équilibre du procédé de dépôt par pulvérisation, ce qui fait augmenter la densité des défauts. La diffusion par les joints de grains, joue aussi un rôle important. Signalons à ce stade que, la diminution de la résistivité entre 2 et 4 *sccm* est accompagnée d'une augmentation de la taille des grains.

Au-delà de 4 *sccm*, le comportement diélectrique des films est renforcé par l'augmentation du flux d'azote. La résistivité des films augmente très rapidement. Elle passe de 97,37 $\mu\Omega.cm$ pour 4 *sccm* à 0.28 $\Omega.cm$ pour 11 *sccm*. Nous pensons que cela est le résultat des contributions suivantes:

- L'augmentation de la densité des défauts, qui sont principalement des atomes d'azote en position interstitielle dans la maille cubique de la phase δ -HfN, et les lacunes dans le sous réseau du hafnium. Ces défauts ponctuels agissent comme des centres de diffusion qui limitent la mobilité des électrons.
- L'évolution de la résistivité est corrélée aux variations du paramètre de maille. Nous pensons que l'élargissement de la maille et la distorsion de sa symétrie cubique provoquent l'affaiblissement de la liaison métallique et la diminution de la densité des électrons de conduction.
- L'augmentation de la résistivité est aussi corrélée à la tendance au désordre de la microstructure des échantillons déposés sous flux supérieure à 4 *sccm*. On attribue cela ; à la réduction de la taille des grains, et à l'augmentation de la densité des joints de grains.
- L'augmentation de la résistivité est aussi corrélée à la réduction des épaisseurs des couches déposées sous un flux supérieur à 4 *sccm*. Mais cette contribution

n'explique pas les valeurs aussi élevées de la résistivité que celle de l'échantillon HfN11 ($28,32 \times 10^{-3} \Omega.cm$).

Les échantillons déposés à 400°C, sont généralement moins résistives que ceux préparés à 150°C (*Figure IV.19*) très probablement à cause de l'augmentation de la taille des grains causée par la diffusivité élevée des atomes sur les substrats chauffés à 400°C. La résistivité des films déposés aux faibles flux d'azote affiche une faible dépendance de la température. La plus grande variation induite par le changement de la température des substrats pour les flux d'azote entre 3 et 5 *sccm* n'est que de 1.23%. Cela est reconnu être la conséquence des ressemblances structurales des échantillons déposés sous un flux donné, soit à 150°C, soit à 400°C. La diffraction des rayons X montre cependant que l'échantillon préparé à 6 *sccm* et à 400°C diffère de celui préparé à 150°C à travers sa texture d'orientation préférentielle (100). Nous pensons que cela est à l'origine de la différence appréciable de résistivité de ces deux échantillons.

Le caractère de l'évolution de la résistivité des films en fonction du flux d'azote, est similaire à celui reporté par Smith [8] pour des couches de nitrures de hafnium déposées en variant la pression partielle de l'azote dans l'enceinte de pulvérisation. Smith [8] a reporté une résistivité minimale de $90 \mu\Omega.cm$ pour la phase stoechiométrique $\delta-HfN$. Aux hautes concentrations d'azote, la résistivité élevée des films est attribuée aux effets de la composition qui servent à diminuer la densité des porteurs de charges, et à la formation d'une phase riche en azote.

Johanson et ses coéquipiers [4] ont signalé le même comportement de la résistivité en fonction de la teneur des échantillons en azote. Ils ont reporté une résistivité minimale de $225 \mu\Omega.cm$ aux voisinages de la stoechiométrie exacte de la phase $\delta-HfN$. Cette valeur élevée est attribuée à la forte densité des défauts (dislocations et atomes d'azote en positions interstitielles) qui résultent des conditions de dépôt hors équilibre de la pulvérisation magnétron DC réactive. Johanson et al [4] ont aussi mesuré des résistivités plus élevées approchant $2\Omega.cm$ aux hautes concentrations d'azote. De telles valeurs sont liées à la formation de la phase diélectrique Hf_3N_4 .

Dans la référence [13], les résistivités très élevées des films minces HfN_x pour ($x \geq 1.24$) déposés sur des substrats MgO orientés (100) par pulvérisation magnétron DC

réactive, sont attribuées à la grande densité des défauts ponctuels qui accompagnent la formation de la phase surstoechiométrique Hf_3N_4 .

À l'égard de ces résultats, nous pensons qu'il est possible de synthétiser des couches minces de nitrure de hafnium de faible épaisseur, mais avec des qualités électriques comparables à celles du composé massif. En effet, il semble que les propriétés électriques de ces couches soient gouvernées en première position par leur composition et leur microstructure. Ces deux propriétés sont à leur tour régies par les paramètres opératoires du procédé de dépôt que l'on peut optimiser en vue de synthétiser les films aux propriétés requises.

7 Propriétés optiques

Introduction

Après la synthèse des échantillons, nous avons constaté qu'ils ont des propriétés optiques différentes. Certains sont opaques avec une lueur métallique, d'autres sont semi-transparents et d'un éclat moins métallisé. Pour voir de près leurs propriétés optiques, nous les avons étudiés par la réflectométrie optique. Toutefois, les spectres de réflectivité que l'on a mesurés ne suffisent pas à eux seuls pour une description complète du comportement optique des échantillons. À cet effet, il est nécessaire de mesurer d'autres observables comme la transmission ou l'absorption, qui ne font malheureusement pas partie de ce travail, ou de compléter le manque d'information par un modèle qui relie la réflectivité aux constantes optiques des films.

7.1 Résultats

Manifestement, trois caractères importants définissent les spectres de réflectivité des échantillons (*Figure IV.20*). D'abord, le minimum de réflectivité situé dans l'ultraviolet « UV » proche et le visible « VIS » (200-500 nm) et qui change de position en fonction du flux d'azote. Ensuite, la variation très rapide de la réflectivité au voisinage de ce minimum. Finalement, la réflectivité élevée et presque constante qui forme un plateau au-delà de 1000 nm dans le domaine infrarouge « IR ».

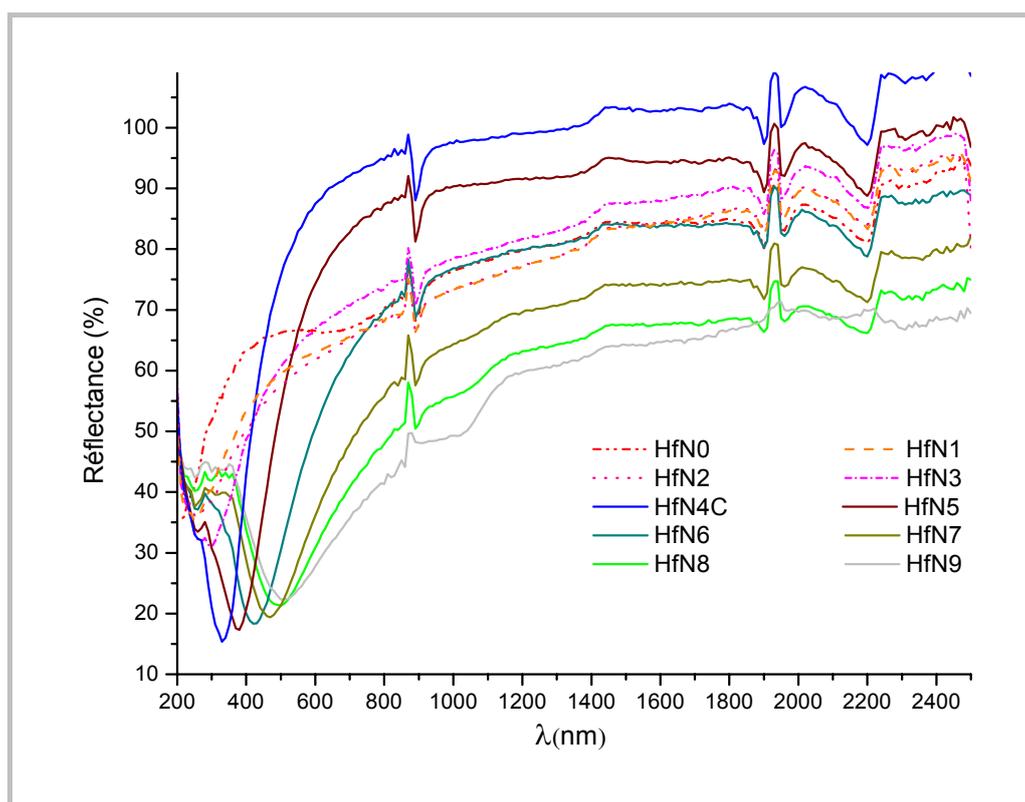


Figure IV.20 : Réflectivité des échantillons HfN_x

Lorsque le flux d'azote varie entre 0 et 3 *sccm*, la position du minimum située dans l'UV proche se décale vers le visible et sa valeur diminue. Ce minimum passe de 35% à $\lambda = 200 \text{ nm}$ pour l'échantillon HfN0 à 31% au alentour de $\lambda = 300 \text{ nm}$ lorsque la phase $\delta-HfN$ commence à se former à 3 *sccm*. Dans l'infrarouge, la réflectivité des échantillons synthétisés aux bas flux d'azote est visiblement moins dépendante du flux d'azote. Le maximum de réflectivité pour ces échantillons à 1500 nm est situé entre 83 et 87%. Les spectres de réflectivité des deux échantillons HfN1 et HfN2 sont presque confondus ce qui explique en partie leur comportement optique identique.

Lorsque le flux d'azote passe de 3 à 4 *sccm*, le minimum de réflectivité diminue très rapidement et sa position se décale vers les longueurs d'onde proches du visible. L'échantillon synthétisé à 4 *sccm* (HfN4) affiche un minimum absolu de réflectivité, il est de 15%, situé à $\lambda = 330 \text{ nm}$, en accord avec le résultat trouvé par Stromme et al [18] pour la phase stoechiométrique $\delta-HfN$. La réflectivité de l'échantillon HfN4 dans l'infrarouge est la plus élevée dans la série HfN_x , son maximum au-delà de 950 nm est supérieur à 95%.

À partir de 4 *sccm*, lorsque le flux d'azote augmente, la position du minimum se déplace de plus en plus vers le visible, et sa valeur augmente. Elle passe de 17% à 380 *nm* pour un flux de 5 *sccm* à plus de 22% aux alentours de $\lambda = 500$ *nm* pour un flux de 9 *sccm*. Le maximum de réflectivité au-delà de 4 *sccm* est toujours situé dans l'infrarouge lointain, et sa valeur est sensiblement dépendante du flux d'azote particulièrement entre 4 et 7 *sccm*. À 1000 *nm*, elle passe de 97% pour un flux de 4 *sccm* à presque sa moitié (49%) pour un flux de 9 *sccm*.

Au-delà de 7 *sccm*, le comportement optique des films en fonction du flux d'azote tend à se stabiliser et leurs spectres de réflectivité deviennent de plus en plus confondus. La position du minimum de réflectivité et sa valeur, ainsi que le maximum de réflectivité deviennent tous moins sensibles aux variations du flux d'azote.

7.2 Discussions

Pour les nitrures des métaux de transition du group IVB, le modèle de Drude pour la conductivité des métaux a été utilisé avec succès pour l'étude des propriétés optiques [18,19]. Pour avoir une idée plus précise sur le comportement optique des films HfN_x , nous avons adopté la même démarche.

7.2.1 Rappels

À partir des équations de Maxwell qui décrivent l'évolution du champ électromagnétique associé à une onde qui se propage dans un matériau de conductivité σ et de constante diélectrique $\varepsilon_{\text{milieu}}$, on montre aisément que la fonction diélectrique complexe du milieu s'écrit comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{milieu}} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma \quad (\text{IV.1})$$

Il est utile d'exprimer la fonction diélectrique sous la forme suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi i}{\omega} \underbrace{\left(\varepsilon_{\text{milieu}} \frac{\omega}{4\pi i} + \sigma \right)}_{\sigma_{\text{complexe}}} \quad (\text{IV.2})$$

Nous avons ainsi défini la conductivité complexe du milieu σ_{complexe} telle que :

$$\sigma_{\text{complexe}} = \sigma + \frac{\omega}{4\pi i} \varepsilon_{\text{milieu}} = \frac{\omega}{4\pi i} \varepsilon(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2 \quad (\text{IV.3})$$

La plus grande contribution à la fonction diélectrique (ou à la conductivité) aux faibles énergies dans le cas des métaux et des semi-conducteurs dégénérés est celle des électrons

libres [20]. Le modèle de Drude pour la conductivité des métaux est la théorie la plus simple qui traite cette contribution. Basé sur l'équation classique du mouvement d'un électron dans le champ électrique oscillatoire de l'onde (voir par exemple [21]), ce modèle exprime la contribution des électrons libres à la fonction diélectrique sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{4\pi i}{\omega} \frac{ne^2}{m_e(1-i\omega\tau)} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{IV.4})$$

À partir de cette formule, on définit :

- $\varepsilon(\infty)$ la constante diélectrique aux hautes fréquences. Ce paramètre d'écrantage englobe d'une manière approximative la contribution de la polarisation du coeur par le champ électrique de l'onde à la fonction diélectrique (la contribution des électrons liés), ainsi que celle des phonons, elle est toujours supérieure à l'unité.
- ω_p Fréquence de résonance des oscillations du plasma qui est liée à la densité des électrons de conduction n par la relation :

$$\omega_p = \frac{4\pi ne^2}{m_e} \quad (\text{IV.5})$$

- $\gamma = \tau^{-1}$ Fréquence des collisions que subit un électron (nombre de collisions par unité de temps), appelée aussi constante d'atténuation des excitations du plasma. τ est le temps de relaxation (intervalle entre deux collisions successives).
- $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$ La partie réelle de la fonction diélectrique.
- $\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(\omega^2 \tau^2 + 1)}$ La partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Il est utile d'exprimer $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sous les formes suivantes:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon(\infty) \left(1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\gamma \tilde{\omega}_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{IV.6})$$

On a ainsi introduit la quantité $\tilde{\omega}_p = \omega_p / \sqrt{\varepsilon(\infty)}$ qui est appelée fréquence du plasma écrantée. A son voisinage, la réflectivité R diminue très rapidement et passe par un minimum [18].

Pour un matériau donné, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont des constantes optiques, comme le sont n et k appelés respectivement indice de réfraction et coefficient d'extinction. Ces constantes sont liées par la relation suivante [20, 22] :

$$\sqrt{\mu(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)} = n + ik \quad (\text{IV.7})$$

Pour un matériau non magnétique ($\mu = 1$) on a :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)^{1/2} \\ k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)^{1/2} \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

Ce pendant, la fonction diélectrique n'est pas directement accessible par l'expérience. Pour y accéder, il est nécessaire de mesurer d'autres observables auxquelles elle est liée. La réflectivité R à une incidence normale, est une mesure optique qui permet de remonter à la fonction diélectrique et aux constantes optiques d'un matériau [20]. Ces grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (\text{IV.9})$$

Ainsi, la réflectivité R s'exprime aisément comme fonction de n et k :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.10})$$

Cette dernière formule définit implicitement la réflectivité R comme fonction de trois paramètres $\varepsilon(\infty)$, γ et $\tilde{\omega}_p$ que l'on peut ajuster pour « fit » de la courbe expérimentale. Cela permet finalement de calculer les constantes optiques n, k, ε_1 et ε_2 pour les échantillons HfNx.

7.2.2 Constantes optiques des couches déposées

La figure suivante représente les courbes expérimentales de réflectivité pour les échantillons déposés à 150 °C et 400°C et leurs fits dans le domaine spectral UV, VIS et IR. Les fits ont été obtenus à l'aide du logiciel **Origin**® 7.5.

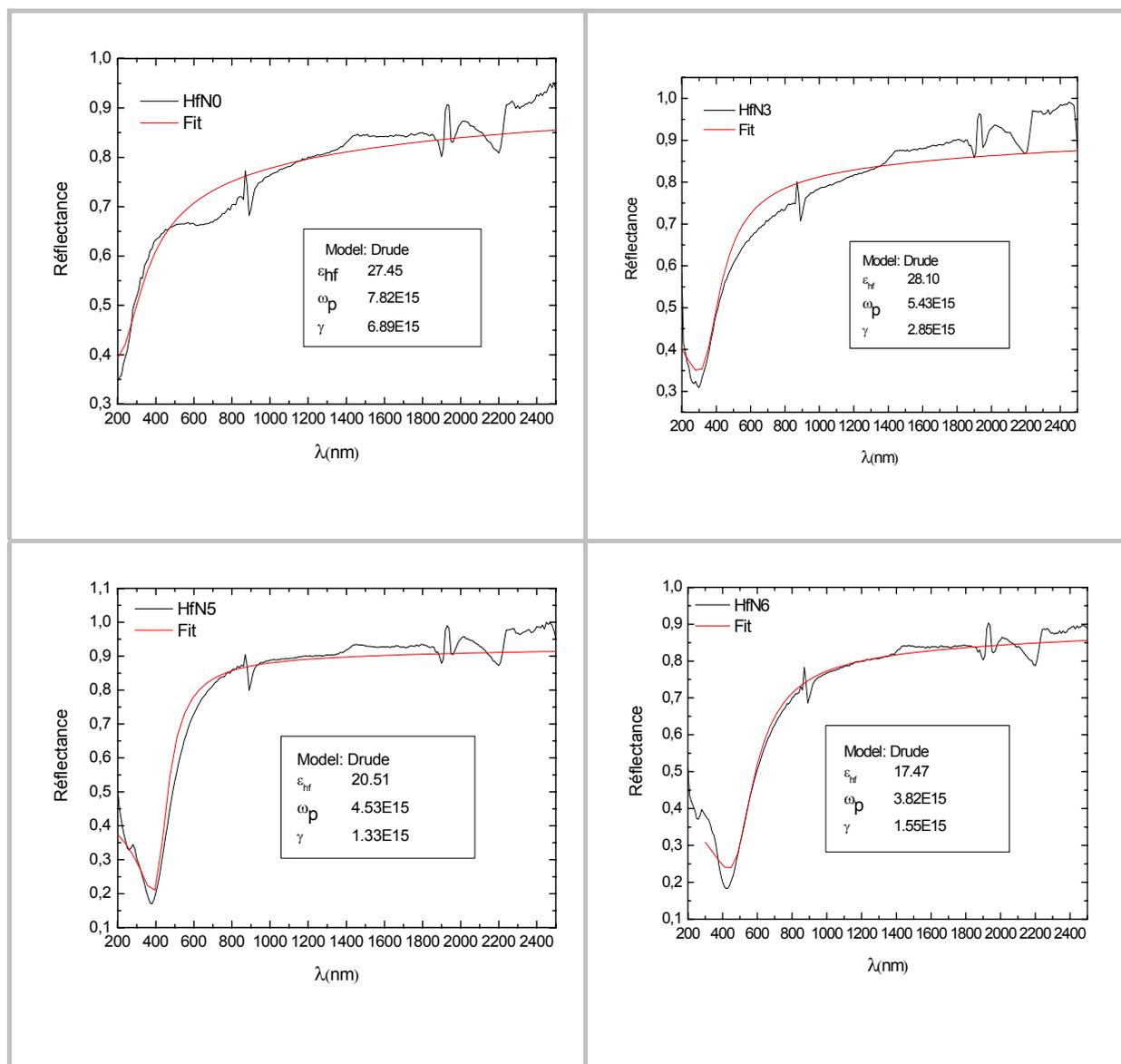


Figure IV.21 : Fits des spectres de réflectivité pour les échantillons déposés a 150°C.

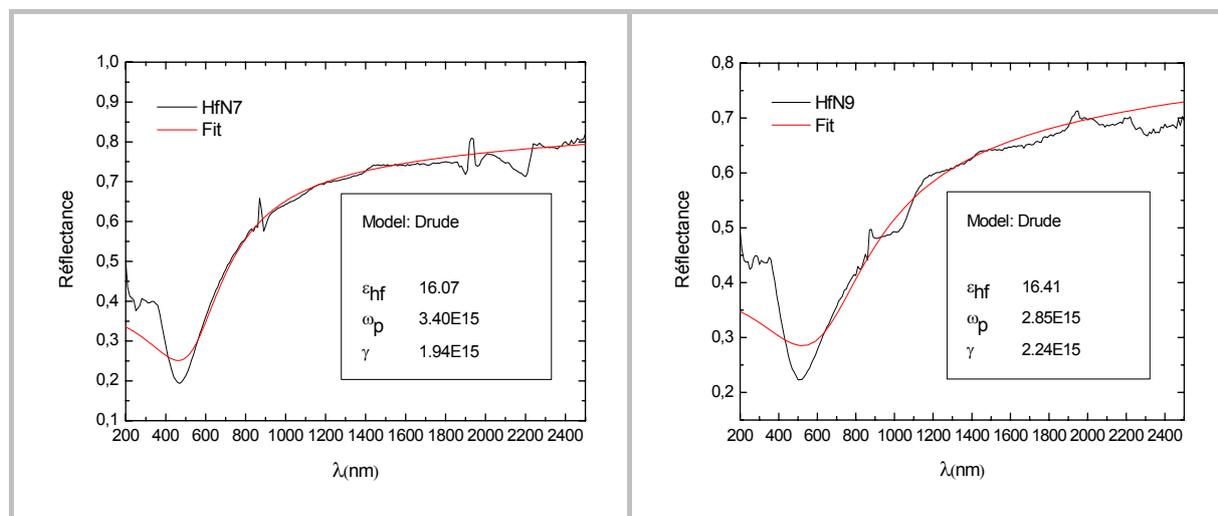


Figure IV.22 : Fits des spectres de réflectivité pour les échantillons déposés a 150°C.

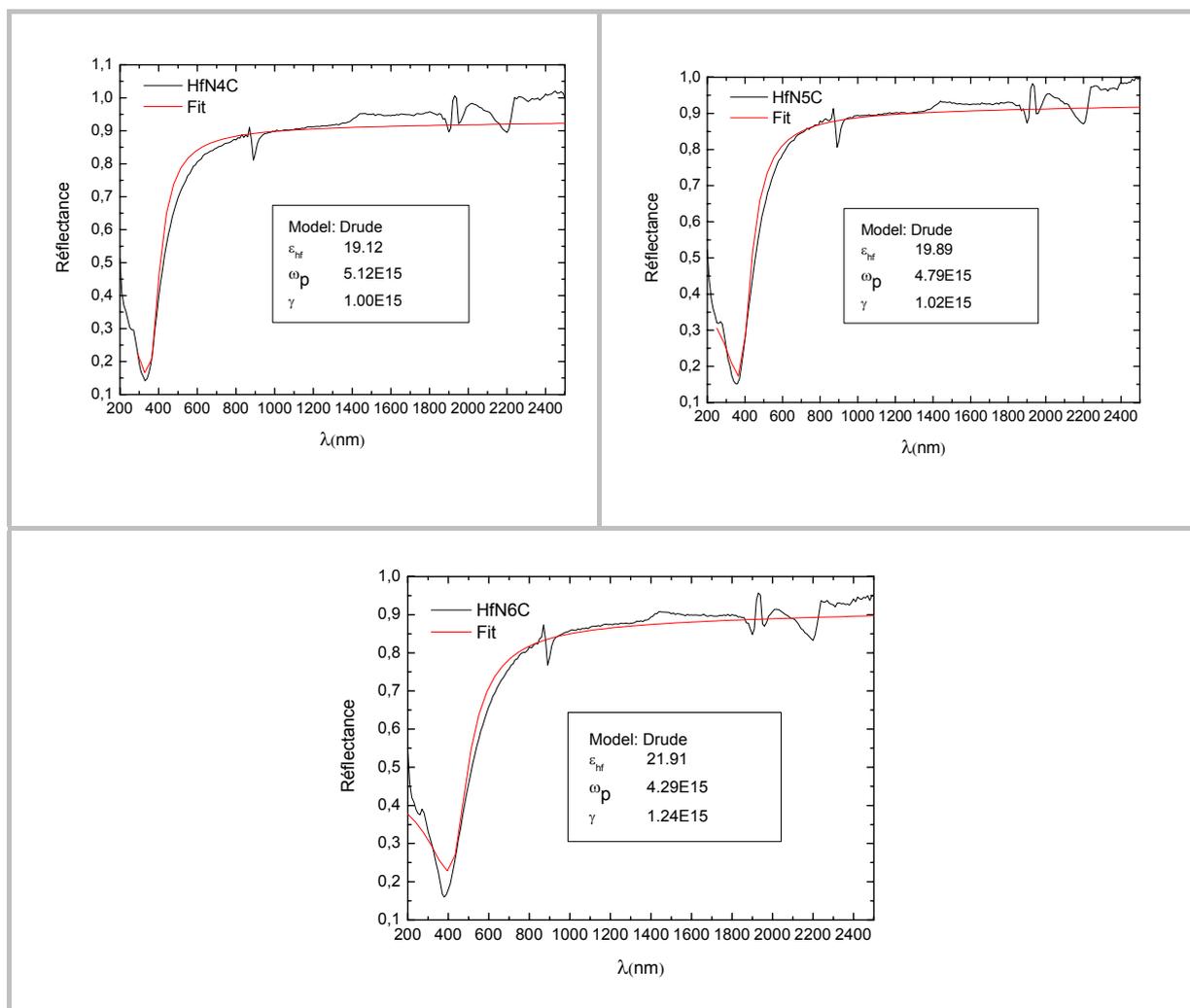


Figure IV.23 : Fits des spectres de réflectivité pour les échantillons déposés à 400°C.

Il est intéressant de constater que le comportement typique des spectres de réflectivité mesurée est particulièrement bien reproduit par le modèle utilisé surtout aux faibles flux d'azote (0 à 7 *sccm*). La faible réflectivité dans l'UV proche et la région du bleu du VIS, puis la réflectivité élevée et presque constante au-delà de 600 *nm* (le jaune et le rouge du VIS), expliquent bien la couleur jaune, mais moins dorée que celle de l'or pour le nitrure de hafnium stoechiométrique [22].

Les paramètres des fits sont reportés dans le tableau suivant :

HfN _x	$\varepsilon(\infty)$	$\tilde{\omega}_p \times 10^{15} \text{ (Hz)}$	$\gamma \times 10^{15} \text{ (Hz)}$	$E_p = \hbar\tilde{\omega}_p \text{ (eV)}$	$\tau = \gamma^{-1} \times 10^{-15} \text{ (s)}$
HfN0	27.45	7.82	6.89	5.15	0.15
HfN1	26.76	6.62	5.55	4.36	0.18
HfN2	28.90	5.85	4.60	3.85	0.22
HfN3	28.10	5.43	2.85	3.57	0.35
HfN5	20.51	4.53	1.33	2.98	0.75
HfN6	17.47	3.82	1.55	2.51	0.65
HfN7	16.07	3.40	1.94	2.24	0.52
HfN8	16.24	3.15	2.31	2.07	0.43
HfN9	16.41	2.85	2.24	1.88	0.45
HfN4C	19.12	5.12	1.00	3.37	1.00
HfN5C	19.89	4.79	1.02	3.15	0.98
HfN6C	21.91	4.29	1.24	2.76	0.88

Tableau IV.5: Paramètres des fits des courbes de réflectivité des films HfN_x.

7.2.3 Effet des paramètres de Drude

Pour mieux comprendre le comportement optique des films et pour expliquer l'allure des courbes de réflectivité dans le cadre du modèle de Drude, on a représenté sur la *Figure IV.24* plusieurs courbes, où est illustré l'effet des différents paramètres sur cette observable.

Il est intéressant de constater que la réflectivité est pratiquement insensible aux variations du paramètre d'écrantage ε_{hf} . Aux basses énergies, le comportement de la réflectivité est quasiment indépendant de ce paramètre. Comme ε_{hf} englobe d'une manière approximative les contributions des autres processus tels que la contribution des phonons ou des transitions inter-bandes (contribution des électrons liés), ses effets sont plus prononcés aux hautes énergies. Ainsi, lorsque ε_{hf} diminue, le minimum de réflectivité devient plus profond et vice versa. La position de ce minimum n'est cependant pas modifiée par ce paramètre.

La réflectivité est très sensible aux variations de la fréquence du plasma $\tilde{\omega}_p$, surtout aux hautes fréquences. Lorsque ce paramètre augmente, le minimum de réflectivité se décale vers

les courtes longueurs d'onde (vers l'UV), et les variations de la réflectivité deviennent plus rapides à son voisinage. On observe aussi une grande réflectivité aux faibles énergies qui s'étale sur un domaine spectral plus large. On espère donc qu'un matériau à forte densité électronique (un métal) possède une réflectivité élevée dans un large domaine spectral de faibles fréquences.

L'effet de l'augmentation du temps de relaxation est illustré sur la *Figure IV.24.a*. Aux hautes énergies, ce paramètre modifie la valeur du minimum de réflectivité, mais pas sa position. Ainsi, un matériau à faible densité de défauts (grand temps de relaxation comme dans le cas des monocristaux) sera caractérisé par un minimum de réflectivité plus profond. Aux faibles énergies, l'augmentation du temps de relaxation fait augmenter la réflectivité du matériau, et la réflectivité totale s'étale sur un domaine spectral plus large.

Après avoir illustré l'effet des différents paramètres sur le comportement de la réflectivité, essayons de commenter nos courbes.

Lorsque le flux d'azote augmente, le décalage du minimum de réflectivité vers le visible est expliqué en terme de la diminution de la fréquence du plasma $\tilde{\omega}_p$, ce qui veut dire diminution de la densité des électrons libres (*Figure IV.25*). Ces électrons servent à construire la liaison métal - non métal (ils deviennent donc localisés). Ainsi, le matériau perd une partie de son opacité et devient plus transparent aux longueurs d'onde du spectre visible.

Entre 0 et 4 *sccm*, lorsque le flux d'azote augmente le minimum de réflectivité devient plus profond, cela est essentiellement dû à l'augmentation du temps de relaxation suite à l'augmentation de la taille des grains et de l'épaisseurs des films.

À partir de 4 *sccm*, l'augmentation du flux d'azote fait augmenter la valeur du minimum de la réflectivité. Probablement à cause de la diminution du temps de relaxation suite à la réduction de la taille des grains et à l'augmentation de la densité des défauts (atomes d'azote en position interstitielle et lacunes dans le sous-réseau du métal). On ne peut à ce stade exclure l'effet de la diminution de la densité électronique (donc $\tilde{\omega}_p$) ou de la contribution des processus inter-bandes (ε_{if}).

Entre 0 et 4 *sccm* et pour les faibles énergies, l'augmentation du maximum de réflectivité est principalement liée à l'augmentation du temps de relaxation à cause de l'augmentation de la taille des grains. Au-delà de 4 *sccm*, la diminution du maximum de réflectivité est probablement causée par la diminution du temps de relaxation à cause de la densité élevée des défauts et de la diminution de la taille des grains et des épaisseurs des films. Le décalage du début du domaine de la réflexion totale vers les faibles énergies avec l'augmentation du flux d'azote est probablement causé par la diminution de la densité des électrons de conduction (donc $\tilde{\omega}_p$) voire *Figure IV.25*.

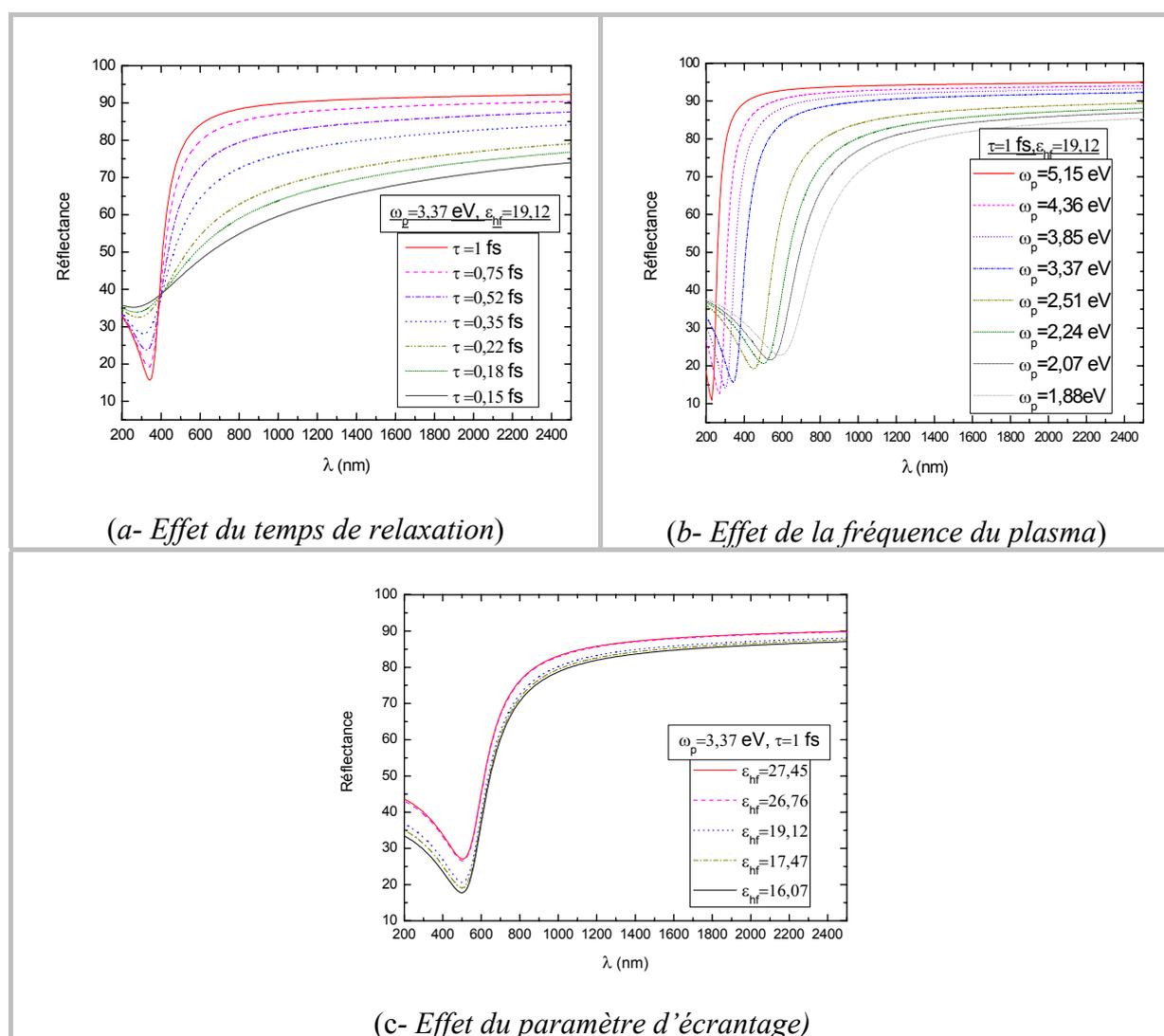


Figure IV.24 : Effets des paramètres de Drude sur les courbes de réflectivité

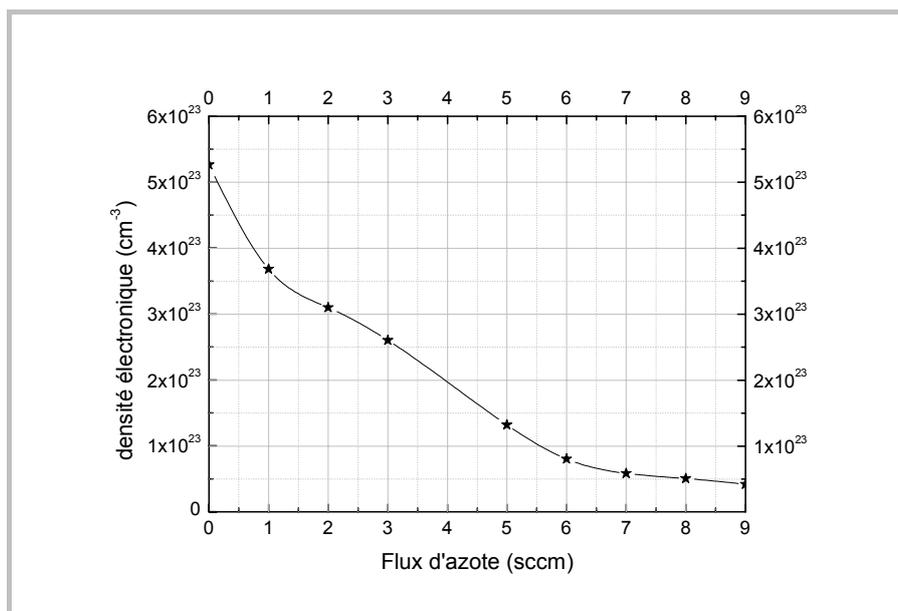


Figure IV.25 : Variations de la densité électronique en fonction du flux d'azote.

Il est intéressant de constater que, pour le même flux d'azote, les échantillons déposés à 400 °C ont un comportement optique identique à ceux déposés à 150 °C, mais avec un minimum de réflectivité plus profond et une réflectivité légèrement supérieure aux faibles énergies. On pense que ce comportement est la conséquence de la diffusivité élevée des espèces pulvérisées sur les substrats chauds, ceci facilite la jonction des îlots et donne ainsi des grains de taille supérieure. Ainsi est réduite la densité des défauts et, de ce fait, le temps de relaxation augmente. Le même résultat a été reporté pour le nitrure de zirconium [19].

7.2.4 Comportement des constantes optiques ϵ_1 , ϵ_2 , n et k

Aux faibles énergies, la partie réelle de la fonction diélectrique est négative pour tous les échantillons (Figure IV.27). À ce stade, les films ont un comportement métallique caractérisé par une réflectivité élevée dans l'IR et l'IR lointain. Au-delà d'une certaine énergie critique E_C , la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule et change de signe pour devenir moins sensible aux variations de l'énergie incidente.

L'énergie critique E_C est visiblement dépendante du flux d'azote. Au cours de la formation de la phase δ -HfN entre 0 et 4 sccm, E_C augmente de 2.43 à 3.26 eV. Au-delà de 4 sccm, elle diminue. Ce comportement est corrélé aux variations du temps de relaxation qui

affiche la même dépendance du flux d'azote. Nous pensons que la diminution de la taille des grains et l'augmentation de la densité des défauts réduisent cette énergie.

Les faibles valeurs de n et k dans le visible (*Figure IV.26*) expliquent bien la faible réflectivité des films dans ce domaine spectral. Remarquons à ce stade que k est bien en dessous de 1 dans l'UV-VIS tandis que n prend des valeurs entre 1 et 4. Il a été reporté que pour le HfN stoechiométrique, n et k sont bien en dessous de 1. Ce comportement est aussi caractéristique des métaux nobles, comme l'or [18]. D'après les références [18-19], une raison pour la dégradation des performances optiques des couches minces (ce qui est le cas de nos films ($n > 1$)) est leur faible épaisseur ainsi que la taille réduite de leurs grains. Cela réduit le libre parcours moyen des électrons et donc leur temps de relaxation. De ce fait, n augmente tandis que k est faiblement modifié. Andersson et al [19] ont montré que le chauffage des substrats pendant la synthèse, ou le recuit thermique des couches, améliorent considérablement leur performance optique.

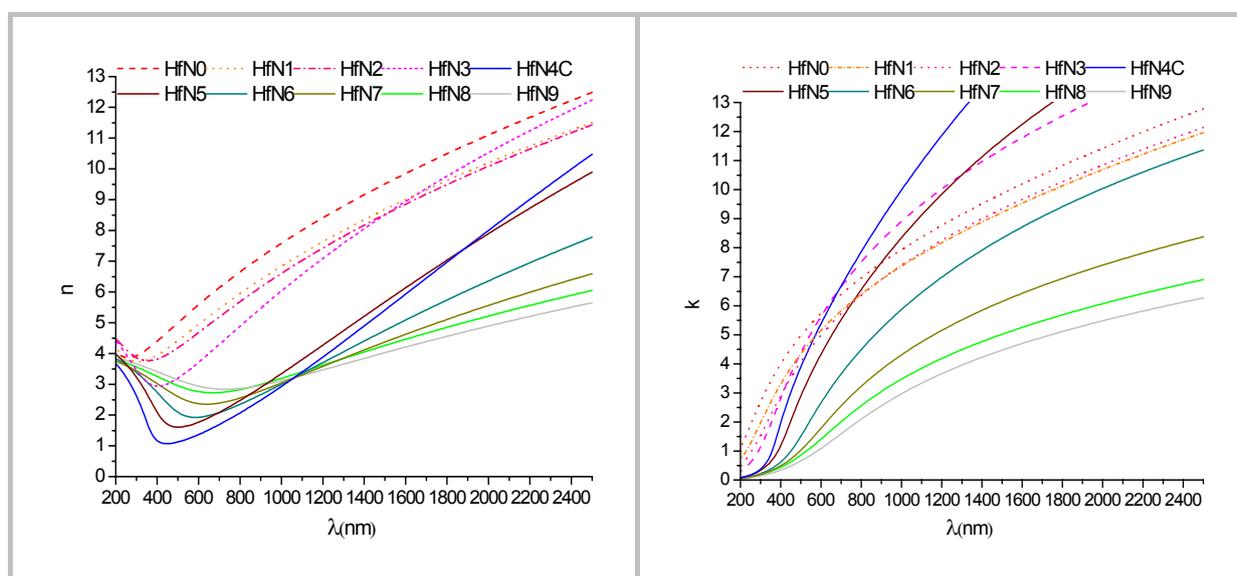


Figure IV.26 : Evolution des constantes optiques n et k en fonction du flux d'azote.

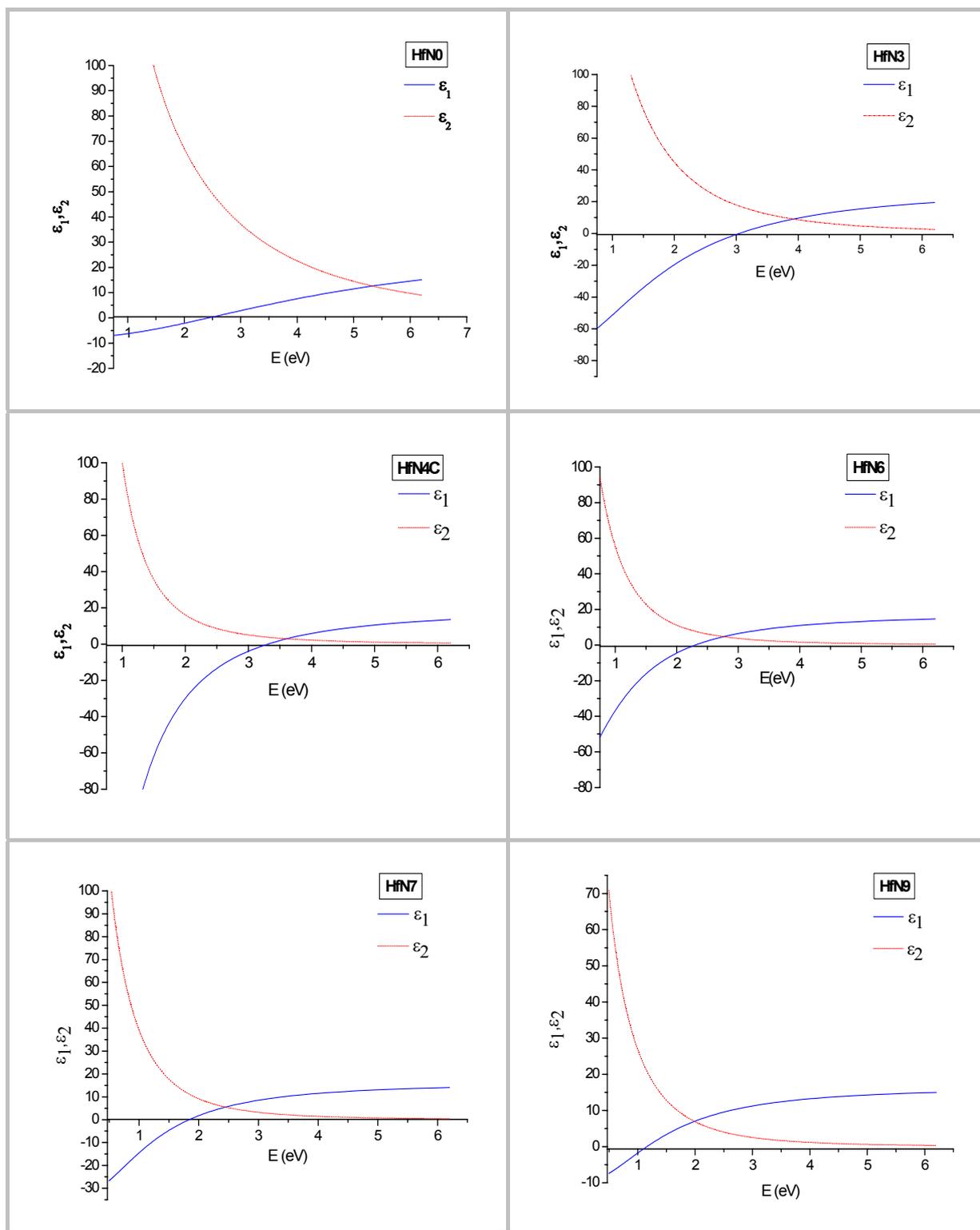


Figure IV.27: Variations des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction du flux d'azote de quelques échantillons.

7.2.5 Résistivité optique

La résistivité optique des échantillons dont les variations en fonction du flux d'azote sont représentées sur la (Figure IV.28.b) a été calculée à l'aide de la relation (IV.3) qui découle du modèle de Drude et qui donne.

$$\rho(\omega) = \left(-\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \right)^{-1} = \rho_1(\omega) + i\rho_2(\omega) \quad (IV.13)$$

Pour un champ électrique continue ($\omega = 0$), ρ est essentiellement réelle, elle est donnée par :

$$\rho(\omega) = 4\pi \frac{\gamma^2}{\varepsilon_{hf} \bar{\omega}_p^2} \quad (IV.14)$$

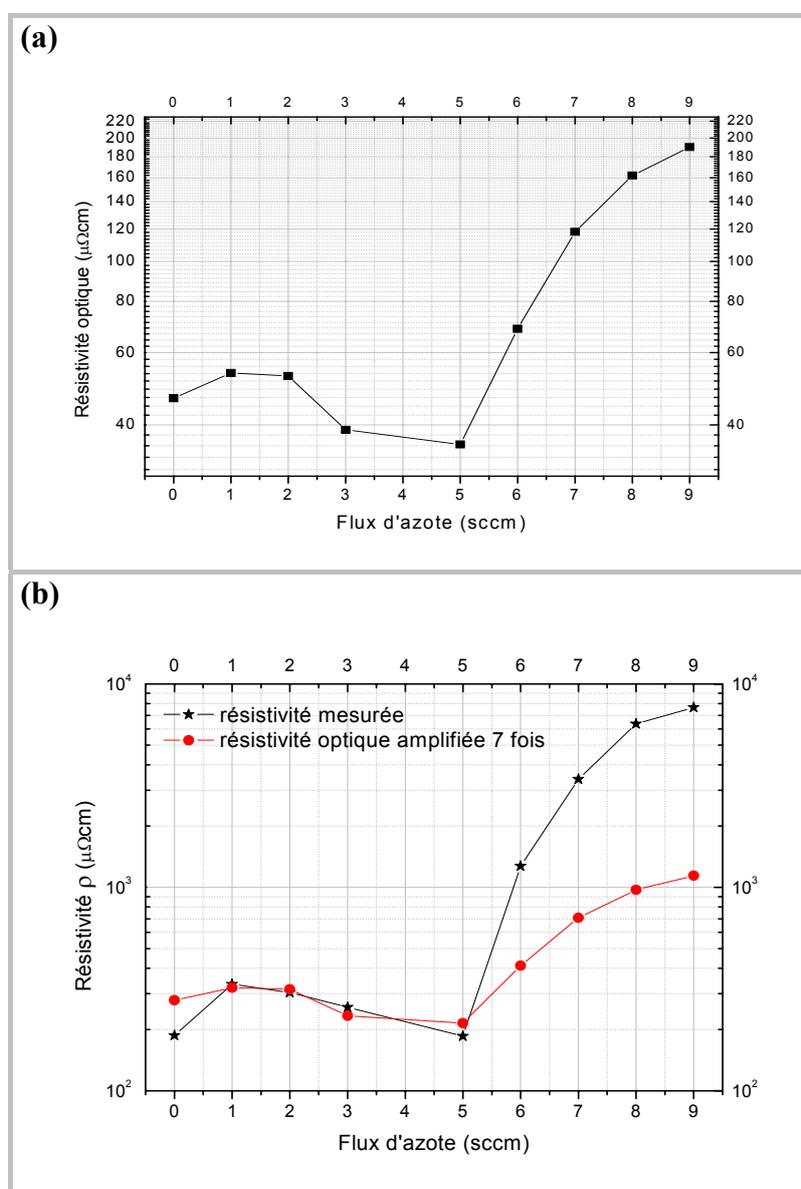


Figure IV.28: (a) Variation de la résistivité optique en fonction du flux d'azote. (b) Comparaison entre la résistivité optique et la résistivité mesurée (la résistivité optique est amplifiée).

La résistivité optique des échantillons HfN_x est plus faible que la résistivité mesurée par la méthode des quatre pointes. Hormis cette différence, la résistivité optique reproduit fidèlement le comportement électrique des films surtout aux faibles flux d'azote (0 à 5 *sccm*). Au-delà de 6 *sccm*, le caractère diélectrique des films est moins clair sur la courbe de la résistivité optique que sur celle de la résistivité mesurée. Cela reflète l'insuffisance du modèle de Drude pour la description des propriétés optiques des matériaux à caractère non métallique.

Références Bibliographiques

- [1]. K. Volz , M. Kiuchi , W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology*, 120–121 (1999) 353–357.
- [2]. S. Shinkai, K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys*, 38 (1) 4A (1999) 2097–2102
- [3]. H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, J.C. Parlebas, *App. Surf. Sci.* 200 (2002) 231-238.
- [4]. B.O. Johanson, J.E. Sundgren, U.Helmerson, *J. App. Phys*, 58 (8) (1985) 3112-3117.
- [5]. B.O. Johanson, J.E. Sundgren, U.Helmerson, M.K. Hibbs, *App. Phys. Lett*, 44 (7) (1984) 670-672.
- [6]. A. Zerr, G. Mieke, R. Riedel, *Nature Materials*, Vol 2 (mars 2003) 185-189.
- [7]. D. Charquet, *Propriétés du Zirconium et du Hafnium*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 560.
- [8]. F.T.J. Smith, *J. App. Phys*, 41 (10) (1970) 4227-4231.
- [9]. W. D. Sproul, *Thin Solid Films*, 118(1984),279-284.
- [10]. Y. Ando, I. Sakamoto. I. Suzuki, S. Maruno, *Thin Solid Films*, 343-34,(1999) 246-249.
- [11]. L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic press, New York (1971).
- [12]. D.I. Bazhanov, A.A. Knizhnik, A.A. Safonov, A.A. Bagatur'yants, M.W. Stoker, A.A. Korkin, *J. app. phys*, 97 (2005) 044108.
- [13]. H.-S. Seo, T.-Y.Lee, I. Petrov, J.E. Green, *J. App. Phys*, 97 (2005) 083521.
- [14]. P.J. Martin, R.P. Netterfield, W.G. Sainty, *Vacuum*, 32 (1982) 359.
- [15]. H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes publications , Westwood New Jersey USA, 1996.
- [16]. E.H. Sondheimer, *Adv. Phys*, 1 (1952) 1.
- [17]. M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, *Thin Solid Films*, 287 (1996) 115.
- [18]. M. Stromme, R. Karmhag, C. G. Ribbing, *Optical Matériaux*, 4 (1995) 629-639.
- [19]. M. Veszelei, K. Andersson, G.G. Ribbing, K. Järrendahl, H. Arwin, *Applied Optics*, 33 (10) (1994) 1993-2001.
- [20]. M.S. Dresselhaus, *lecture note on Solid State Physics, Part II, Optical Properties of Solids*,
- [21]. N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *physique des solides*, EDP Sciences, 2002.
- [22]. A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, *Phy. Rev. B*, 54 (3) (1996) 1996-1681.
- [23]. JCPDS Cards JCPDF 38-1478, 40-1277, 23-1097, 24-0465, 33-0592.

Conclusion

En conclusion, nous avons synthétisé des couches minces de nitrures d'hafnium à différentes stoechiométries par la pulvérisation magnétron DC réactive. Cela est rendu possible en fixant le flux d'argon et en faisant varier le débit d'azote dans l'enceinte de pulvérisation. Nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres opératoires (flux d'azote et température des substrats) sur les propriétés physiques des couches obtenues. À cet effet, plusieurs méthodes expérimentales ont été employées : la microanalyse par sonde électronique (EDX et WDX) pour la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique des films, la diffraction des rayons X pour l'étude cristallographique, l'AFM pour l'inspection de la surface et les mesures de rugosité, la réflectivité X pour les mesures d'épaisseur, la méthode des quatre pointes pour les mesures de résistivité et la réflectométrie optique UV-VIS-IR pour l'étude des propriétés optiques.

La microanalyse par sonde électronique a révélé l'obtention de films minces HfN_x avec des stoechiométries variables ($0.13 \leq x \leq 1.5$). La teneur en azote des échantillons augmente rapidement et presque linéairement aux bas flux d'azote (0 à 4 sccm). Ceci est attribué à la solubilité élevée de l'azote dans la phase $\alpha - Hf$ et au remplissage des sites octaédriques au cours de la formation de la phase $\delta - HfN$. Au-delà de 4 sccm, la concentration d'azote dans nos échantillons est pratiquement indépendante du flux. Elle se stabilise aux alentours de 51.5% qui correspond à la limite de solubilité de l'azote dans la phase $\delta - HfN$, ce comportement est reconnu être la conséquence de la saturation des sites octaédriques et du remplissage des sites tétraédriques par les atomes d'azote en excès dans la phase $\delta - HfN$.

Les épaisseurs des films mesurées par la réflectivité X sont comprises entre 32.2 et 73.4 nm. Le taux de dépôt diminue avec l'augmentation du flux d'azote à cause de la nitruration de la cible et de l'augmentation de la densité des particules dans l'enceinte de pulvérisation.

L'étude cristallographique a montré qu'entre 0 et 2 sccm, seule la phase hexagonale $\alpha - Hf$ existe, où l'azote est en solution solide dans le métal. À 3 sccm, la phase $\alpha - Hf$ est en équilibre avec la phase cubique à faces centrées de type NaCl $\delta - HfN$. À ce flux, la limite de solubilité de l'azote dans la phase $\alpha - Hf$ est atteinte. De ce fait, l'existence d'autres

Conclusion

phases telles que $\epsilon\text{-Hf}_3\text{N}_2$ ou bien $\zeta\text{-Hf}_4\text{N}_3$ est très probable. Au-delà de 4 sccm, seule la phase $\delta\text{-HfN}$ domine et l'ensemble des couches synthétisées affichent une texture fortement orientée suivant la direction préférentielle (111). On note aussi qu'au-delà de 4 sccm, le caractère amorphe des films est renforcé par l'augmentation du flux d'azote à cause de la réduction de la taille des grains et de l'augmentation de la densité des défauts. Le paramètre de maille est une fonction croissante du flux d'azote ; ce qu'indique l'élargissement de la maille cubique $\delta\text{-HfN}$.

Le chauffage des substrats à 400°C n'affecte pas la structure cristallographique des films. Pourtant, il semble qu'à 6 sccm, la texture change d'un caractère désorienté à 150°C vers l'orientation (100) à 400°C.

Les mesures de la résistivité indiquent un comportement métallique aux faibles flux d'azote. L'échantillon préparé sous un flux de 4 sccm affiche un minimum de résistivité de $97.37 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. Au-delà de 6 sccm, le comportement diélectrique des films est renforcé par l'augmentation du flux d'azote. Des résistivités aussi élevées que celle de l'échantillon synthétisé à 11 sccm ($28,32 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) sont enregistrées. Nous pensons que cela est le résultat de plusieurs contributions, comme la tendance à un comportement amorphe, la réduction de l'épaisseur et de la taille des grains, mais surtout, de l'affaiblissement de la liaison métallique causé par l'élargissement de la maille cubique et la diminution de la densité des électrons de conduction causée par le transfert d'électrons du métal (Hf) vers l'azote.

La résistivité des films préparés à 400°C ne diffère pas trop de celle des échantillons préparés à 150°C, très probablement à cause des ressemblances structurales entre les deux séries. L'exception est avec la couche préparée sous un flux d'azote de 6 sccm à 400°C. À ce stade, le changement de la texture de cet échantillon, par rapport à celui préparé à 150°C, explique son comportement électrique différent.

Une investigation détaillée de la réflectivité optique montre une tendance claire à l'augmentation de la réflectivité dans le domaine du visible et dans l'IR avec la diminution du flux d'azote, et à un minimum de réflectivité plus profond dans l'UV pour les substrats chauds.

Conclusion

Ceci a été analysé dans le cadre du modèle de Drude et reconnue être la conséquence de l'augmentation du temps de relaxation et de la densité de charges.

La résistivité optique des films, calculée à partir du modèle de Drude, est plus faible que celle mesurée. Néanmoins, elle reproduit fidèlement le comportement de la résistivité mesurée en fonction du flux d'azote. L'exception est aux hauts débits, où le comportement diélectrique des films est moins clair sur la courbe de résistivité optique.

Les performances optiques des films sont légèrement améliorées par une élévation de la température du substrat. Le minimum de réflectivité devient ainsi plus profond et la réflectivité dans l'IR devient plus élevée.

À l'égard de ces résultats, nous pensons qu'il est possible avec la pulvérisation magnétron DC réactive de synthétiser des couches de faible épaisseur de *nitrures de hafnium* dotés de propriétés physiques comparables à celles du composé massif. En effet, il semble que ces propriétés sont essentiellement gouvernées par la composition et la microstructure des films qui sont à leur tour régis par les paramètres opératoires de processus de dépôt. Il serait donc intéressant de voir de plus près cette corrélation pour une meilleure compréhension des mécanismes qui la régissent.

ملخص

يمثل هذا العمل مساهمة في فهم خواص نيتريدات العناصر الانتقالية و هو يعنى بدراسة نيتريد الهافنيوم. لقد تم ترسيب شرائح رقيقة من نيتريد الهافنيوم بطريقة الرش المهبطي المغناطيسي ذي التيار المباشر, ثم درست خواص العينات باعتماد عدة تقنيات. كما تم كذلك دراسة تأثير تدفق غاز النيتروجين و درجة حرارة المساند على الخصائص الفيزيائية الأساسية للشرائح المرسبة. تتبلور الشرائح المرسبة على مساند حرارتها 150°م و 400°م و تحت تدفقات منخفضة للنيتروجين متخذة بنية الطور السداسي α -Hf في حين يتشكل طور غني بالنيتروجين في المستويات العليا لدفق النيتروجين كما لوحظ تزايد الأبعاد البلورية مع تزايد تدفق النيتروجين. أظهرت القياسات الكهربائية تزايد مقاومة الشرائح المرسبة لدى الابتعاد عن التركيب النظامي للطور المكعب δ -HfN و الذي مقاومته $90 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$ في حين انه لا أثر واضح لحرارة المساند على مقاومة الشرائح إلا عند التدفقات المرتفعة للنيتروجين. تظهر القياسات الضوئية تزايد انعكاس الأشعة المرئية و فوق الحمراء لدى خفض تدفق النيتروجين بعد تشكل الطور المكعب δ و مستوى ادنى للانعكاس الأشعة فوق البنفسجية لدى رفع حرارة المساند. أظهر تحليل هذا السلوك باستعمال نموذج دريد انه نتيجة لزيادة فترة استرخاء الالكترونات الحرة و تزايد كثافتها .

Résumé

Des couches minces de nitrure de hafnium couvrant une large gamme de compositions ont été déposées par pulvérisations magnétron réactive en mode DC sur des substrats en Si orientés (100). Les propriétés physiques fondamentales de ces couches sont étudiées par plusieurs techniques et discutées en terme d'influence des paramètres opératoires du processus de dépôt (flux d'azote et température des substrats).

Aux faibles flux d'azote, les couches minces polycristallines HfN_x déposées à 150 et à 400°C avec $0.13 \leq x \leq 0.5$ cristallisent dans une structure hexagonale α -Hf. Une phase riche en azote se forme aux haut flux. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation du flux d'azote. La résistivité électrique à température ambiante pour le HfN (111) stoechiométrique est de $90 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$, elle augmente en s'éloignant de la composition stoechiométrique. L'effet de la température des substrats est plus prononcé aux hauts flux d'azote. Une investigation détaillée de la réflectivité optique montre une tendance claire à l'augmentation de la réflectivité dans le domaine du visible et dans l'IR aux faibles du flux d'azote, et à un minimum de réflectivité plus profond dans l'UV pour les substrats chauds. Ceci a été analysé dans le cadre du model de Drude et reconnue être la conséquence de l'augmentation du temps de relaxation et de la densité de charges.

Abstract

Hafnium nitride samples covering the entire composition range from pure Hf to over stoichiometric HfN, were deposited on (100) oriented silicon substrate by reactive DC magnetron sputtering. The fundamental physical properties of the samples have been investigated and discussed in terms of the nitrogen gas flow and the substrate temperature during the deposition process.

At low nitrogen gas flow, polycrystalline HfN_x layers with $0.13 \leq x \leq 0.5$ grown at 150 and 400°C crystallize in the hexagonal α -Hf structure, while films containing N-rich phase have been deposited at high nitrogen gas flow. Lattice parameter increases with increasing nitrogen gas flow. The room-temperature resistivity ρ of stoichiometric HfN(111) is $90 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$ and ρ increases with both decreasing and increasing nitrogen gas flow. The effect of the substrate temperature on the electrical conductivity is more pronounced at higher nitrogen gas flow. Detailed observation of the variation in the optical reflectance revealed a clear trend: higher reflectance at the VIS-and IR-range with decreasing nitrogen gas flow, and deeper reflectance minima at higher substrate temperature. This was analyzed within the framework of the classical Drude model and found to be an effect of longer relaxation time and greater charge density.