

# **GERMINATION ET CROISSANCE DE FILMS MINCES DE $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ SUR SILICIUM PASSIVÉ ET SUBSTRATS MÉTALLIQUES**

THÈSE N° 1689 (1997)

PRÉSENTÉE À LA SECTION DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

**Thomas MAEDER**

Ingénieur en science des matériaux EPF  
originaire d'Agriswil (FR)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. N. Setter, directeur de thèse  
Prof. B. Agius, corapporteur  
Prof. F. Lévy, corapporteur  
Dr. R. Luthier, corapporteur  
Dr. P. Muralt, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1997



## TABLE DES MATIÈRES

<b>Version abrégée</b>	<b>(iv)</b>
<b>Abstract</b>	<b>(v)</b>
<b>Liste des sigles et abbréviations</b>	<b>(vi)</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>(vii)</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>(x)</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>(xvi)</b>
<b>1 - Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Utilité des matériaux ferroélectriques	2
1.2 Le PZT	5
1.3 Propriétés requises pour les films minces	5
1.4 Déposition de films minces de PZT	6
1.5 Électrodes inférieures	8
1.6 Substrats	9
1.7 Buts et structure du présent travail	12
<b>2 - Expériences</b>	<b>15</b>
2.1 Déposition des couches	15
2.2 Mesure de l'épaisseur et de la contrainte	23
2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	24
2.4 Recuits et mesures électriques sur les métallisations	30
2.5 Mesures électriques, pyro- et piézoélectriques sur le PZT	36
2.6 Microscopie	39
2.7 Mesure de la composition des couches	40
<b>3 - Électrodes inférieures de platine sur silicium passivé</b>	<b>43</b>
3.1 Introduction et revue de la littérature	43
3.2 Objectifs et démarche expérimentale	47
3.3 Étude de la diffusion de Ti-Pt sur SiO <sub>2</sub>	51
3.4 Étude et stabilisation de Pt sur Ti, Zr et Ta	59
3.5 Étude de la déposition de Pt sur TiO <sub>2</sub>	72
3.5 Discussion générale du chapitre	85
3.6 Conclusions du chapitre	87

(ii)

<b>4 - Électrodes de RuO<sub>2</sub> sur silicium passivé</b>	<b>89</b>
4.1 Introduction et revue de la littérature	89
4.2 Objectifs et démarche expérimentale	94
4.3 Adhérence et pulvérisation réactive	95
4.4 Cristallinité et résistivité électrique du RuO <sub>2</sub> sur Si-SiO <sub>2</sub>	98
4.5 Texture du RuO <sub>2</sub> sur Pt (111) et Ru (0001)	102
4.6 Adhérence du PT et du PZT sur le RuO <sub>2</sub>	107
4.7 Diffusion du PbO à travers le RuO <sub>2</sub>	111
4.8 Discussion générale du chapitre	112
4.9 Conclusions du chapitre	114
<b>5 - Électrodes et barrières conductrices sur substrats réactifs</b>	<b>115</b>
5.1 Introduction et revue de la littérature	115
5.2 Stratégie et démarche expérimentale	120
5.3 Comportement à l'oxydation de couches individuelles	125
5.4 Effet de la densité sur l'oxydation de films minces de Cr	131
5.5 Protection de métaux réactifs par Pt, Ru, Ru-RuO <sub>2</sub> et Cr	140
5.6 Les propriétés barrière du RuO <sub>2</sub> sur substrats réactifs	147
5.6 Résistance de contact	153
5.8 Dépôt de PZT (et de PT) sur métaux et Si	160
5.9 Discussion générale du chapitre	166
5.10 Conclusion du chapitre	173
<b>6 - PZT: germination, croissance et structure</b>	<b>175</b>
6.1 Introduction et revue de la littérature	175
6.2 Stratégie et démarche expérimentale	183
6.3 Caractérisation de la pulvérisation de Pb, Zr et Ti en mode réactif	186
6.4 PT: étude en fonction des conditions de dépôt	193
6.5 PT: étude séparée de la germination et de la croissance	207
6.6 PT: effet de la texture des électrodes	211
6.7 PZT: germination	219
6.8 PZT: croissance, structure et composition	234
6.9 Discussion générales du chapitre	254
6.10 Conclusion du chapitre	257

<b>7 - PZT: propriétés et applications</b>	<b>259</b>
7.1 Introduction et revue de la littérature	259
7.2 Objectifs et démarche expérimentale	263
7.3 Effet de la germination du PZT sur les propriétés	265
7.4 Effet du flux de plomb et de la température	271
7.5 Effet de l'électrode	275
7.6 Effet de la teneur en Zr	279
7.7 Membranes de Si et coefficients piézoélectriques $\tilde{d}_{33}$ et $\tilde{e}_{31}$	285
7.8 Applications: micromoteur et membranes de Zr	292
7.9 Discussion générale du chapitre	297
7.10 Conclusions du chapitre	301
<b>8 - Conclusions et perspectives</b>	<b>303</b>
<b>Annexes</b>	<b>A</b>
A Ferroélectricité et pyroélectricité	A1
B Piézoélectricité dans les films minces	A6
C Oxydation des nitrures de Ti et Zr	A17
<b>Bibliographie</b>	<b>B</b>
<b>Liste des publications</b>	<b>C</b>
<b>Curriculum vitae</b>	<b>D</b>
<b>Remerciements</b>	<b>E</b>

(iv)

## **VERSION ABRÉGÉE**

Nous avons étudié la déposition, par pulvérisation réactive in-situ à trois cibles, de films minces ferroélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) sur des électrodes de Pt et  $\text{RuO}_2$ , à des températures allant de 490 à 620°C. La germination sur l'électrode s'est révélée être de première importance pour la cristallisation, la texture et donc la qualité de la couche de PZT. Une part importante de ce travail est donc dévolue à l'élaboration de d'électrodes appropriées.

L'étude détaillée et la stabilisation des électrodes sur silicium passivé ( $\text{Si-SiO}_2$ ) a permis d'identifier et d'éliminer dans une large mesure les phénomènes mal contrôlables tels que la diffusion à travers le Pt du Pb, de l'oxygène et des métaux réactifs (Ti, Zr et Ta) utilisés comme couches d'adhérence. Notamment, nous avons pu montrer que la diffusion du Pb est fortement liée à celle de l'oxygène.

Sur un matériau réactif, le Pt n'est pas une barrière efficace, que ce soit contre la diffusion de l'oxygène, du Pb ou du matériau sous-jacent. En revanche, le  $\text{RuO}_2$ , combiné avec un métal passivant (Cr), constitue une électrode et barrière adéquate. Le Cr forme un oxyde passif protecteur contre l'oxydation. Le  $\text{RuO}_2$  bloque la diffusion de Pb et agit comme tampon pour l'oxygène, piégeant le Cr par oxydoréduction et empêchant donc sa diffusion dans le PZT. L'insertion d'un métal noble (Ru) entre le Cr et le  $\text{RuO}_2$  diminue la résistance de contact et permet le contact direct entre substrat et électrode jusqu'à 700°C. Cette solution a aussi été adaptée à la déposition sur silicium non passivé.

Nous avons pu établir l'existence de plusieurs relations d'orientation cristallographiques entre le Pt (cubique à faces centrées), le  $\text{RuO}_2$  (rutile tétragonale) et le  $\text{PbTiO}_3$  / PZT (pérovskite cubique). Sur Pt (111), la pérovskite s'oriente selon (111) si la couche initiale déposée est riche en  $\text{TiO}_2$  ou (100) si elle est riche en PbO. Le  $\text{RuO}_2$  croît selon (100) sur Pt (111), et, moyennant une couche de  $\text{TiO}_2$ , permet la germination selon (111) de la pérovskite. En utilisant des électrodes de différents degrés de texture, nous avons vérifié que ces orientations correspondent à des relations d'épitaxie.

Le PZT déposé par pulvérisation réactive en conditions oxydantes peut contenir un excès important de Pb qui est incorporé dans la pérovskite, comme le montre l'augmentation considérable de la taille de la maille cristalline. Nous avons proposé la formation d'une solution solide entre le PZT et le  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , phénomène spécifique à la pulvérisation et dû aux conditions extrêmement oxydantes régnant dans le plasma.

Les propriétés sont modifiées par la présence de Pb excédentaire dans la maille pérovskite. Si la permittivité est proche de la valeur tirée des données sur les céramiques, les coefficients piézoélectriques sont environ réduits de moitié et la frontière morphotrope semble décalée vers les compositions riches en Ti.

Les structures électrodes - PZT montrent une bonne fiabilité, permettant leur intégration dans des dispositifs à base de silicium micro-usiné. Elles ont permis la réalisation du premier micromoteur fonctionnel mû par un film mince de PZT.

## **ABSTRACT**

We have studied deposition by in-situ reactive sputtering of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) thin films on Pt and  $\text{RuO}_2$  electrodes, using temperatures in the 490-620°C range. Nucleation on the electrode was found to be of prime importance for the formation, texture and hence quality of the PZT films. In consequence, an important part of this work lies in the elaboration of appropriate electrodes.

A detailed study and stabilisation of the electrodes on passivated silicon (Si-SiO<sub>2</sub>) led to the identification and elimination in large part of ill controllable effects such as diffusion through Pt of Pb, oxygen and the reactive metals (Ti, Zr and Ta) used as adhesion layers. A strong link between diffusion of Pb and that of oxygen was shown.

On a reactive material, Pt is not an efficient barrier, be it against the diffusion of oxygen, Pb or underlying material. However,  $\text{RuO}_2$ , in combination with a passivating metal (Cr), constitutes a good electrode and barrier.  $\text{RuO}_2$  blocks the diffusion of Pb and acts as an oxygen buffer, trapping Cr by oxydoreduction and hence hindering its diffusion into the PZT. The insertion of a noble metal (Ru) between Cr and  $\text{RuO}_2$  lowers the contact resistance and allows direct contact between substrate and electrode up to 700°C. This solution was also adapted to deposition on unpassivated silicon.

We have established the existence of several crystallographic orientation relationships between Pt (face centred cubic),  $\text{RuO}_2$  (tetragonal rutile) and  $\text{PbTiO}_3$  / PZT (cubic perovskite). On Pt (111), perovskite grows (111)-oriented if the initial layer is rich in  $\text{TiO}_2$  or (100) if it is rich in PbO.  $\text{RuO}_2$  grows (100)-oriented on Pt (111), and, with a  $\text{TiO}_2$  layer, allows nucleation of (111)-oriented perovskite. Using electrodes of varying degrees of texture, we have verified that these orientations are true epitaxial relationships.

PZT deposited by reactive sputtering under oxidising conditions can contain an important amount of excess Pb which is incorporated into the perovskite, as is evidenced from the considerable increase of the lattice size. We have proposed that the excess Pb forms a solid solution between PZT and  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . This occurrence is specific to sputtering and due to the extremely oxidising environment created by the plasma.

The properties are modified by the presence of excess Pb in the perovskite lattice. Permittivity is near the value obtained from data on ceramics. However, the piezoelectric coefficients are about halved and the morphotropic phase boundary seems to be shifted towards compositions rich in Ti.

The electrode - PZT structures show good reliability, allowing their integration in devices based on micromachined silicon. This allowed the fabrication of the first functional micromotor driven by a PZT thin film.

## LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS

Sigle / abréviation	Traduction
AC	<i>alternating current</i> - courant alternatif
DC	<i>direct current</i> - courant continu
DRX	diffraction des rayons X
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i> - spectroscopie de dispersion d'énergie
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i> - spectroscopie de perte d'énergie des électrons
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i> - spectroscopie des électrons pour l'analyse chimique
fig.	figure
MEB	microscope / microscopie électronique à balayage
MET	microscope / microscopie électronique à transmission
NC	nombre de coordination
PT	PbTiO <sub>3</sub>
PV	phase pérovskite (notation des pics DRX d'après la phase cubique)
PZT	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>
RF	radiofréquence, ici 13.56 MHz
sccm	cm <sup>3</sup> standard par min (gaz parfait: 1 sccm = 0.68 μmol/s)
ss	solution solide



## LISTE DES SYMBOLES

### *Symboles généraux*

Symbole	Désignation	Unité
1-2	couche 1 <i>sous</i> couche 2	
2/1	couche 2 <i>sur</i> couche 1	
#	no. d'échantillon	
K	courbure	m <sup>-1</sup>
R	résistance électrique	Ω
S	déformation	
T	température	K, °C
w	déflexion, flèche	m
Y	module de Young	Pa
z	épaisseur	m
$\dot{z}$	taux de déposition	m/s
$\alpha, \beta, \varphi$	angles de rotation du porte-substrat (DRX)	-, degrés
$\Phi$	flux	mol/m <sup>2</sup> /s
$\nu$	coefficient de Poisson	
$\omega$	pulsation (=2 $\pi$ ·fréquence)	s <sup>-1</sup>
$\sigma$	contrainte	Pa
$\theta$	angle des plans cristallins avec le faisceau incident de rayons X et le faisceau diffracté	-, degrés

(viii)

*Symboles spécifiques à la diffraction des rayons X (DRX)*

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Unité</b>
$d_{hkl}$	distance entre les plans cristallins	m
$h, k, l$	indices des plans cristallins	
$I_{hkl}$	intensité mesurée d'un pic	cps-degrés
$I_{hkl}^0$	intensité nominale d'un pic (pour une poudre)	cps-degrés
$I_{hkl}^*$	intensité normalisée d'un pic	
$P_{hkl}$	paramètre de texturation	
$S$	angle solide	
$\alpha, \beta, \varphi$	angles de rotation du porte-substrat	
$\Delta\alpha$	largeur à demi-hauteur	
$\Delta_{0.5}$	angle dans lequel est compris la moitié des cristallites	-, degrés
$\gamma$	angle entre deux plans cristallins équivalents	-, degrés
$\theta$	angle des plans cristallins avec le faisceau incident de rayons X et le faisceau diffracté	-, degrés

*Symboles spécifiques à l'étude des électrodes*

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Unité</b>
A, B, O	couche à protéger, couche protectrice, oxygène	
$b_1, b_2$	largeur de la piste inférieure et supérieure (mesure de la résistance de contact)	
$C_c$	conductance carrée de l'électrode ( $=1/R_c$ )	S
$C_r$	conductance relative de l'électrode	
M, X	métal, oxyde	
$r$	rapport volumique entre oxyde et métal	
$r_{PB}$	rapport volumique entre oxyde et métal (cas idéal) - rapport de Pilling-Bedworth	
$R_c$	résistance carrée de l'électrode ( $=1/C_c$ )	$\Omega$
$R_{ct}$	résistance de contact à travers l'électrode	$\Omega \cdot m^2$
$x, y$	stoechiométrie des oxydes	
$z_0$	épaisseur (du métal) à l'état déposé	m
$z_M$	épaisseur du métal	m
$z_X$	épaisseur de l'oxyde	$V/m=N/C$
$p$	pression	Pa, Torr
$\rho$	résistivité	$\Omega \cdot m$
$\tau$	temps de commutation d'une mémoire	s

*Symboles spécifiques à l'étude du PZT*

Symbole	Désignation	Unité
~	se réfère aux valeurs effectives des coefficients électromécaniques dans les conditions d'encastrement d'un film	
a	rayon d'une membrane	m
d	coefficient piézoélectrique	m/V=C/N
D	déplacement électrique	C/m <sup>2</sup>
e	coefficient piézoélectrique	N/m/V=C/m <sup>2</sup>
E	champ électrique	V/m=N/C
F	force linéique d'une couche	N/m
G	rigidité en flexion d'une membrane	N/m
M	moment de flexion linéique d'une couche	N
P	polarisation	C/m <sup>2</sup>
q	rendement (proportion des électrodes non court-circuitées)	
T <sub>c</sub>	point de Curie	K, °C
x	rapport Zr/(Zr+Ti)	
x'	rapport des flux Zr/(Zr+Ti) lors de la déposition du PZT, teneur nominale en Zr	
y	stoechiométrie en général PZT: rapport Pb/(Zr+Ti)	
y'	rapport des flux Pb/(Zr+Ti) lors de la déposition du PZT	
α	concentration de lacunes en site A	
β	concentration de Pb <sup>4+</sup> en site B	
γ	concentration de Pb <sup>4+</sup> en site A	
δ	angle de déphasage entre polarisation et champ électrique (tan δ = pertes diélectriques)	
ε	permittivité absolue	F/m
ε <sub>r</sub>	permittivité (effective) relative	
μ	masse surfacique d'une membrane	kg/m <sup>2</sup>
ξ	rapport O/Pb dans le PbO et le PZT	

(x)

## LISTE DES FIGURES

### *Chapitre 1*

- 1-1 La structure pérovskite du PZT
- 1-2 Diagramme d'équilibre à basse température du PZT [Jaffe 7].
- 1-3 Les deux distorsions de la pérovskite et leur direction de polarisation.
- 1-4 Pressions de vapeur de PbO à l'état libre et dans différentes compositions de  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  [Härdtl 9].
- 1-5 Coefficients de dilatation thermique moyens (0-600°C) pour différents matériaux céramiques [Mitsui 8, Hellwege 40, Schäfer 41, Anderson 42].
- 1-6 Coefficients de dilatation thermique moyens (entre 0 et 500-600°C) de quelques métaux et alliages, comparés au silicium et au PZT [Mitsui 8, Schäfer 41]. Le Kovar est un alliage Fe-Co-Ni conçu pour les travaux de brasure métal-verre.

### *Chapitre 2*

- 2-1 Plan de la machine de pulvérisation.
- 2-2 Coupe des 2 principaux types de substrats de silicium utilisés.
- 2-3 Échantillons pour la calibration en température.
- 2-4 Disposition et alimentation des cibles pour la déposition du PZT.
- 2-5 Angles de rotation possibles du substrat pour les spectres DRX.
- 2-6 Disposition des plans et spectre d'un film a) orienté b) non orienté.
- 2-7 Position du pic (222) de la structure pyrochlore en fonction du rapport Pb/Ta dans les tantalates de Pb, d'après le tableau 2-VI.
- 2-8 Échantillons pour la mesure électrique de l'oxydation des couches (méthodes a et b).
- 2-9 Échantillons pour la mesure de la résistance de contact.
- 2-10 Schéma du maillage pour le calcul de la résistance de contact, montrant les conditions aux bords et les résultats extraits (-->).
- 2-11 Résistance en fonction de la mesure de contact avec le calcul sommaire (2:20) et par différences finies, et erreur commise (absolue et relative) avec 2:20.
- 2-12 Mesures électriques.
- 2-13 Mesures des cycles d'hystérèse ferroélectriques et paramètres extraits.

### *Chapitre 3*

- 3-1 Stabilisation des électrodes.
- 3-2 Différence escomptée entre l'effet d'un traitement d'oxydation au milieu (c) et après la déposition du Pt (b).
- 3-3 Plan des différentes études.
- 3-4 Profils Auger en profondeur des séquence Ti-Pt à l'état déposé et recuit.
- 3-5 Photos MET de Ti-Pt, à l'état déposé à 400°C et recuit.

- 3-6 Intensités relatives pour Ti-Pt recuit à 650°C dans O<sub>2</sub>. Les zones dans le diagramme d'équilibre Ti-O, ainsi que l'interface Pt/Ti sont indiquées.
- 3-7 Diagramme d'équilibre Ti-O [Moffatt 68].
- 3-8 Augmentation de l'épaisseur et de la densité du Pt par rapport à la métallisation oxydée à 570°C pendant 10 min. Dimensions en nm.
- 3-9 Schéma des résultats des observations et analyses MET.
- 3-10 Quelques micrographies MET illustrant le comportement des métallisations à l'oxydation et à la diffusion de plomb.
- 3-11 Spectre DRX après déposition du PT sur Ta-Pt, en fonction de la température d'oxydation intermédiaire.
- 3-12 Spectre DRX après déposition du PT sur Ta-Pt stabilisé par oxydation intermédiaire à 570°C, avec ("épais") ou sans ("mince") couche supplémentaire de Pt déposé à 530°C.
- 3-13 Intensité et position du pic de tantalate de plomb, et composition estimée en fonction de la température d'oxydation intermédiaire du Ta-Pt.
- 3-14 Intensité (relative à Ta-Pt non oxydé) du pic pyrochlore (222) mesuré après déposition de PT sur Ta-Pt stabilisé par oxydation intermédiaire ou post-oxydation à 620°C.
- 3-15. Section transverse MET de TiO<sub>2</sub>-Pt a) déposé b) recuit 12h dans l'air à 700°C.
- 3-16 Indice de texturation P<sub>111</sub> et désorientation  $\Delta_{0,5}$  du pic (111) du Pt, en fonction de la température de déposition de la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt, avec et sans couche de Pt déposée dans O<sub>2</sub>.
- 3-17 Indices de texturation P<sub>hkl</sub>, et dispersion angulaire du plan (111)  $\Delta_{0,5}$ , en fonction de la température de déposition de la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt, sans et avec polarisation RF du substrat à -175V. La texture (111) est perdue vers 375°C.
- 3-18 Évolution schématique de la température pendant la déposition.
- 3-19 Indices de texturation P du Pt en fonction de la température de déposition de toute la métallisation (T-T) ou de seulement la dernière étape de déposition du Pt dans Ar, le reste étant déposé à env. 330°C (330-T).
- 3-20 Spectre DRX de TiO<sub>2</sub>-Pt[O<sub>2</sub>] comparé à TiO<sub>2</sub>-Pt.
- 3-21 Sections transverses MET illustrant la diffusion de PbO dans TiO<sub>2</sub>-Pt.

#### **Chapitre 4**

- 4-1 Diagramme d'équilibre Ru-O [Roth 34].
- 4-2 Configurations probables de la rutile sur le Pt (111) ou le Ru (0001).
- 4-3 Taux en fonction de p(O<sub>2</sub>). Ces essais ont été effectués sur un porte-substrat plus épais (séparation substrat - cible réduite), et les taux sont donc plus élevés que ceux mesurés dans le reste de cette partie.
- 4-4 Spectres DRX du RuO<sub>2</sub> à l'état déposé en fonction de la température de déposition et du mélange Ar:O<sub>2</sub>.
- 4-5 Largeur du pic (110), indice de texturation P<sub>200</sub> du pic (200) et résistivité en fonction de la température de déposition et du mélange Ar:O<sub>2</sub>.
- 4-6 Résistivité après recuit pendant 10 min des films de RuO<sub>2</sub>, pour toutes les conditions de déposition.
- 4-7 Spectre DRX ( $\theta$ -2 $\theta$ ) de RuO<sub>2</sub> sur Ru (0001) et Pt (111). Le spectre (agrandi) du même film de RuO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> est donné à titre de comparaison.

(xii)

- 4-8 Spectre DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) de RuO<sub>2</sub> (290 nm) sur Pt orienté (111) et plutôt aléatoire. Le spectre du même film de RuO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> est donné à titre de comparaison.
- 4-9 Spectre DRX ( $\alpha$ ) de RuO<sub>2</sub> (310).
- 4-10 Rayage de a)PT déposé à 520°C et b)PZT déposé à 560°C sur RuO<sub>2</sub> protégé par des épaisseurs variables de TiO<sub>2</sub>.
- 4-11 Micrographie MET de PT sur RuO<sub>2</sub> avec et sans 6 nm TiO<sub>2</sub>.
- 4-12 Interfaces sous le RuO<sub>2</sub> des deux électrodes standard après déposition du film de PT.

### **Chapitre 5**

- 5-1 Réactions de diffusion lors de la déposition de PZT sur un substrat réactif.
- 5-2 Effet d'une barrière conductrice sur la configuration et le fonctionnement d'un actionneur et d'une mémoire.
- 5-3 Conductance relative et variations d'épaisseur mesurées ( $\pm 40$  nm) des couches individuelles, en fonction de la température de recuit. Nb, Ta et Mo se détruisent à 550, 600 et 550°C respectivement.
- 5-4 Résistivité du Cr (déposé) en fonction des conditions de déposition. Les valeurs numériques sont reportées au tableau 5-IV.
- 5-5 Conductance relative et variation d'épaisseur des films de Cr en fonction de la température de recuit, pour les différentes conditions de déposition du Cr. La diminution brusque de la conductance relative à 0 correspond à la délamination de l'échantillon.
- 5-6 Différence de conductance carrée par rapport à l'échantillon recuit à 800°C et variation d'épaisseur en fonction de la température de recuit pour 3 épaisseurs de Cr.
- 5-7 Conductance carrée  $C_c$  en fonction de l'épaisseur déposée de Cr.
- 5-8 Estimation, par régression linéaire de 5:8 sur les trois épaisseurs déposées, de l'épaisseur de métal consommé et de la résistivité en fonction de la température de recuit.
- 5-9 Conductance relative en fonction de la température de recuit pour les différents échantillons. Les couches non protégées sont données à titre de référence.
- 5-10 Profil temps - température des deux types de recuit. Afin de faciliter la comparaison, on met les différents cycles du recuit standard bout à bout et les temps de chauffage / de refroidissement (1/1 min) ne sont pas représentés.
- 5-11 Quelques mécanismes d'oxydation probables des multicouches.
- 5-12 Conductance relative et variation d'épaisseur de Cr seul, Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.
- 5-13 Photo MET (négatif, champ sombre) de Cr-RuO<sub>2</sub> oxydé jusqu'à 800°C.
- 5-14 Photo MET de Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> oxydé jusqu'à 800°C
- 5-15 Résistance de contact de (W-Ru, Cr, Cr-Ru) x RuO<sub>2</sub>, en fonction de la température de recuit. Noter la différence d'échelle.
- 5-16 Schéma et paramètres du modèle, dans le cas d'un actionneur travaillant en mode diélectrique et d'une mémoire ferroélectrique.
- 5-17 Section de rupture MEB de la séquence SiO<sub>2</sub>-Zr-Cr-RuO<sub>2</sub>-PZT.
- 5-18 Photo MET de l'interface Cr-RuO<sub>2</sub>.
- 5-19 Modification proposée des échantillons pour la mesure de la résistance de contact.

**Chapitre 6**

- 6-1 Relations d'épitaxie probables entre PZT (111) et (100), et Pt (111). Les positions sur la maille du Pt sont arbitraires.
- 6-2 Évolution schématisée du flux incident d'une espèce sur le substrat.
- 6-3 Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Zr à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).
- 6-4 Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Zr à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).
- 6-5 Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Ti à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).
- 6-6 Taux (unités arbitraires) de Pb, Zr et Ti (en DC et RF), en fonction de la pression dans 100% (20 sccm) O<sub>2</sub>.
- 6-7 Taux de PbO<sub>2</sub> en fonction de la puissance RF sur la cible de Pb pour une déposition à froid dans les mêmes conditions que le PZT (porte-substrat tournant).
- 6-8 Composition estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction du flux relatif de plomb et de la température de déposition - série 1.
- 6-9 Spectres DRX du PT déposé à 4 mTorr (Ar:O<sub>2</sub>=1:1), en fonction du flux relatif de plomb et de la température - série 1. \*: secondes phases.
- 6-10 Paramètres de texturation des trois orientations (100), (110) et (111) de la pérovskite cubique, en fonction du flux relatif de plomb (y') et de la température (T) - série 1.
- 6-11 Fraction  $\alpha$  de (001) dans (001+100), en fonction du flux relatif de plomb (y') et de la température (T) - série 1.
- 6-12 Microstructures MEB de la surface d'échantillons produits à des flux de plomb différents (y'=3.22 (a), 5.35 (b) et 9.55 (c); 530°C 4mTorr Ar:O<sub>2</sub>=1:1).
- 6-13 Composition estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction du flux relatif de plomb et de l'atmosphère de travail - série 2.
- 6-14 Teneur en Pb (y) estimée d'après les mesures d'épaisseur, en fonction du nombre de monocouches de pérovskite déposées par tour - série 3.
- 6-15 Spectre DRX de films de PT, en fonction de la polarisation moyenne du substrat - série 4.
- 6-16 Paramètres de texturation et teneur en Pb estimée d'après les mesures d'épaisseur, en fonction de la polarisation moyenne du substrat - série 4.
- 6-17 Schématisation de l'effet des différentes contributions à l'auto-stabilisation de la teneur en PbO.
- 6-18 Influence du flux relatif de Pb pendant les 2 premières min de la déposition sur la texture des films obtenus série 5
- 6-19 Influence de l'épaisseur déposée sur la texture des films obtenus - série 6.
- 6-20 Influence de la température de déposition du PT et de la présence d'une sous-couche de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, sur la texture du PT - série 7.
- 6-21 Spectres DRX de PT déposé à 530°C sur Pt (111), avec ou sans sous-couche de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, en fonction de l'épaisseur du PT - série 8.
- 6-22 Paramètres de texturation tirés des spectres DRX à la fig. 6-21. L'intensité du pic dénoté "PT(\*)" est comptée dans (001+100).
- 6-23 Film de PT d'env. 105 nm de PT sur a)Pt (111) et b)Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm.

(xiv)

- 6-24 Comparaison des spectres DRX de PT déposé à 540°C sur RuO<sub>2</sub> orienté selon (100) ou "aléatoire" et recouvert de 12 nm de TiO<sub>2</sub> - no. 9.
- 6-25 Teneur en Pb, estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction de la teneur nominale en Zr (x') et de la température - série 10.
- 6-26 Spectres DRX de films de PZT déposés sur Pt (111), Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm et RuO<sub>2</sub> (aléatoire) - TiO<sub>2</sub> 12 nm, en fonction du flux relatif de Zr (x') - série 11.
- 6-27 Comparaison des spectres DRX sur Pt (111) et "aléatoire", montrant la persistance plus longue de secondes phases sur la métallisation la moins orientée - série 12a.
- 6-28 Paramètres de texturation P<sub>hkl</sub> en fonction de la température de déposition du PZT-2% - série 12a.
- 6-29 Spectres DRX de PZT-45% (y'=2.20) et PZT-40% (y'=3.34) en fonction de l'épaisseur et du flux relatif de Pb utilisé pour la couche de germination de PZT-2% - série 12bc.
- 6-30 Paramètre de texturation P<sub>100</sub> du PZT sur Pt seul, en fonction des paramètres de déposition du PZT 2% et de l'orientation du Pt - série 12bc.
- 6-31 Micrographie MET d'une séquence Pt - PZT-2% - PZT-40%. Les parois de domaines à 45° du PZT-2% sont bien visibles.
- 6-32 Paramètre de texturation P<sub>111</sub> en fonction de l'épaisseur et le flux de plomb de PZT-2%, ainsi que du degré de texture du Pt - série 12b.
- 6-33 Spectre DRX du PZT-45% (y'=2.20) sur 3 nm de PZT-2%, le tout sur les deux variantes de RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> - série 12b.
- 6-34 Influence de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> sur la texture du PZT-2-45% - série 13. L'épaisseur déposée de PZT-2% est 3 nm.
- 6-35 Spectres DRX de PZT-45% sur Pt en fonction du flux relatif de plomb et de la température - série 14.
- 6-36 Fraction DRX de pérovskite, paramètre de texturation P<sub>111</sub> et P<sub>100</sub> et paramètre de maille cubique a<sub>c</sub>, en fonction du flux relatif de Pb et de la température de déposition pour PZT-45% - série 14.
- 6-37 Taux de déposition et teneur de Pb estimée à partir des taux, pour les dépositions sur Pt - série 14.
- 6-38 Paramètre de texturation P<sub>111</sub> et P<sub>100</sub> et paramètre de maille cubique, a, et c, en fonction de la teneur nominale en Zr (x') - série 15.
- 6-39 Taux de déposition et teneur en Pb estimée du taux, en fonction de la teneur nominale en Zr (x') - série 15.
- 6-40 Teneur en Pb (y) estimée à partir du paramètres de maille cubique a<sub>c</sub>, en fonction du flux relatif de Pb et de la température de déposition pour PZT-45% - série 14.
- 6-41 Teneur en Pb (y) estimée à partir du paramètres de maille cubique a<sub>c</sub>, en fonction de la teneur nominale en Zr (x') - série 15.
- 6-42 Photos MET de l'interface entre le RuO<sub>2</sub> et PZT-40%.
- 6-43 Surface d'un film de PZT-40% (faible texture, déposé à 560°C, y'=3.34) de 600 nm sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

## **Chapitre 7**

- 7-1 Permittivité relative, pertes diélectriques et rendement du PZT (x'=0.45; y'=2.20) en fonction de l'épaisseur de PT + PZT-2% - série 12bc.
- 7-2 Boucles d'hystérèse en fonction de l'épaisseur du PT + PZT-2% des films (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 12b.



- 7-3 Polarisation rémanente moyenne ( $P_r$ ), Champ coercitif moyen ( $E_c$ ) et décalage du champ coercitif ( $\Delta E_c$ ) en fonction de l'épaisseur du PT + PZT-2% des films (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 12b.
- 7-4 Comparaison de la permittivité calculée selon un modèle en série avec les résultats expérimentaux.
- 7-5 Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction du flux de plomb ( $y'$ ) - série 14a. Le PZT est orienté selon (111).
- 7-6 Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction de la teneur en plomb ( $y$ ), estimée à partir des mesures par DRX – série 14a. Le PZT est orienté selon (111).
- 7-7 Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction de la teneur en plomb ( $y$ ), estimée à partir des mesures par DRX – série 14a.
- 7-8 Permittivité relative et pertes diélectriques sur Pt en fonction de la teneur nominale en Zr - série 15.
- 7-9 Permittivité relative et pertes diélectriques sur RuO<sub>2</sub> en fonction de la teneur nominale en Zr - série 15a, RuO<sub>2</sub>-PZT-Pt.
- 7-10 Polarisation rémanente moyenne ( $P_r$ ), Champ coercitif moyen ( $E_c$ ) et décalage du champ coercitif ( $\Delta E_c$ ) en fonction de la teneur nominale en Zr de films de PZT (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 15a
- 7-11 Valeurs extrêmes du coefficient  $\tilde{d}_{33}$ , en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ), sur Pt et RuO<sub>2</sub> - série 15a.
- 7-12 Coefficient pyroélectrique (avant et après polarisation) et permittivité relative (avant polarisation), en fonction de la teneur nominale en Zr pour du PZT déposé à 570°C et  $y'=2.20$  - série 15a.
- 7-13 Coupe de la structure utilisée sur les membranes.
- 7-14 Spectre en fréquence de la réponse piézoélectrique d'une membrane ronde de 4 mm de diamètre, pour différentes polarisations DC superposées au signal d'excitation.
- 7-15 Déflexion en fonction de la position sur la membrane dont le spectre est montré ci-dessus, aux deux premiers modes de résonance.
- 7-16 Visualisation, sur des membranes carrées de 4 mm d'arête, des lignes nodales des modes de résonance par des billes de quartz [Muralt 2], et représentation idéalisée.
- 7-17 Déformation verticale  $S_3$  du film et fréquence de résonance relative en fonction du champ DC appliqué pour une membrane ( $a=1$  mm) avec 13  $\mu\text{m}$  de Si [Muralt 132].
- 7-18 Schéma du micromoteur à force élastique actionné par un film mince de PZT sur une membrane de Si.
- 7-19 Structure de la membrane de Zr, protégée contre le KOH par du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et couverte par l'électrode et le PZT.
- 7-20 Performance du micromoteur [Muralt 137] mû par un film mince de PZT (600 nm), en fonction du procédé de déposition (sol-gel ou pulvérisé) et du mode de résonance excité ( $B_{00}$  ou  $B_{10}$ ). Les valeurs d'un moteur similaire mû par un film de ZnO sont données à titre de comparaison.
- 7-21 Spectre en fréquence de la réponse piézoélectrique d'une membrane ronde de 4 mm de diamètre de Zr actionnée par du PZT, sans polarisation DC.

## LISTE DES TABLEAUX

### *Chapitre 1*

- 1-I. Quelques constantes piezoélectriques et de couplage [Hellwege 6, Jaffe 7]. L'indice 3 désigne la direction de polarisation et 1 le plan perpendiculaire.
- 1-II Propriétés requises suivant l'application envisagée.
- 1-III Classification des méthodes de déposition du PZT.

### *Chapitre 2*

- 2-I Caractéristiques de la machine.
- 2-II Cibles de pulvérisation utilisées.
- 2-III Déposition des électrodes inférieures.
- 2-IV Films de PT déposés pour les tests de dégradation: conditions.
- 2-V Déposition de PZT et paramètres usuels.
- 2-VI Quelques tantalates de Pb [48] avec leur stoechiométrie Pb/Ta et distance interplanaire du pic (222) de la structure pyrochlore.

### *Chapitre 3*

- 3-I Espèce diffusante dominante dans les oxydes de Ta, Ti et Zr [Matzke 57, Stroud 58], enthalpies libres standard (25°C et 101.3 kPa) de formation des oxydes et nitrures [Weast 59], par mole de métal, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Les enthalpies de formation de SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont données en comparaison.
- 3-II Texture du TiO<sub>2</sub> - Pt, comparée aux systèmes métal - Pt, selon des résultats préliminaires.
- 3-III Dépôts et recuits des séquences Ti (épais) - Pt.
- 3-IV Transitions Auger utilisées pour les profils.
- 3-V Épaisseurs des couches et du TiO<sub>2</sub> après oxydation.
- 3-VI Paramètres de déposition des couches métal - Pt non oxydées.
- 3-VII Répertoire des métallisations déposées dans cette partie.
- 3-VIII Indices de texturation, dispersions angulaires  $\Delta_{0,5}$  et  $\Delta\alpha$  du pic principal (111) des échantillons déposés sans et avec oxydation intermédiaire de 10 min à 620°C dans 10.5 Pa (80 mTorr) O<sub>2</sub>.
- 3-IX Résumé des observations MET après déposition de PT sur les métallisations non stabilisées et celles ayant subi une oxydation intermédiaire de 10 min à 620°C.
- 3-X Paramètres initiaux de la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt.
- 3-XI Recuits de courte durée sur les métallisations oxyde - Pt.
- 3-XII Orientations cristallines - indices de texturation P et dispersions angulaires  $\Delta_{0,5}$  et  $\Delta\alpha$  de Pt (111) - des couches TiO<sub>2</sub>-Pt.

**Chapitre 4**

- 4-I Relations d'épitaxie probables, distances inter- et intraplanaires et désaccords à 550°C [Mitsui 8, Hellwege 40, 48].
- 4-II Essais de déposition directe de RuO<sub>2</sub> sur Si-SiO<sub>2</sub>.
- 4-III Paramètres de déposition du TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>.
- 4-IV Paramètres de déposition du RuO<sub>2</sub>.
- 4-V Tests d'adhérence du PT et du PZT sur RuO<sub>2</sub> protégé par TiO<sub>2</sub>.

**Chapitre 5**

- 5-I Comportement de quelques métaux à l'oxydation et en présence de PZT.
- 5-II Comportement à l'oxydation (à l'état massif) des matériaux étudiés.
- 5-III Métaux simples pour tests d'oxydation. Les couches d'adhérence sont entre parenthèses, et les épaisseurs sont celles déposées (sans tenir compte d'éventuelles réactions).
- 5-IV. Paramètres de déposition et résistivité des films de Cr.
- 5-V Métaux sensibles à l'oxydation protégés par Pt, Ru, Ru-RuO<sub>2</sub> et Cr.
- 5-VI Comparaison des résultats obtenus avec et sans cyclage thermique.
- 5-VII Séquences basées sur Cr-RuO<sub>2</sub>.
- 5-VIII Séquences pour la mesure de la résistance de contact.
- 5-IX Paramètres à minimaliser/maximaliser pour obtenir les extrêmes de R<sub>ct</sub>, dans le cas où R<sub>c1</sub> < R<sub>c2</sub>.
- 5-X Paramètres des échantillons pour la mesure de la résistance de contact.
- 5-XI Comparaison de différents métaux, protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (100 min) de PT à 520°C ou de PZT à 560°C.
- 5-XII Protection du Zr (env. 1 μm) avec Cr-RuO<sub>2</sub> ou Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (Métallisations utilisées (sur Si-SiO<sub>2</sub>) pour la déposition de 300 nm (100 min) de PZT à 560°C.
- 5-XIII Métallisations utilisées pour la déposition de 600 nm de PZT et l'étude de la déposition directe sur Si.
- 5-XIV Comparaison de différents métaux, protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (100 min) de PT à 520°C ou de PZT à 560°C.
- 5-XV Protection du Zr (env. 1 μm) avec Cr-RuO<sub>2</sub> ou Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, après déposition de 300 nm (100 min) de PZT à 560°C.
- 5-XVI Échantillons pour l'étude de la déposition sur Si avec contact direct.
- 5-XVII Ordres de grandeur de la pression d'oxygène p<sub>O2</sub> en équilibre avec diverses transitions d'état d'oxydation [Roth 34, Weast 59]. La 2ème référence est plus fiable pour Ru-RuO<sub>2</sub>.

**Chapitre 6**

- 6-I Relations d'épitaxie probables, distances inter- et intraplanaires et désaccords à 550°C [Mitsui 8, Hellwege 40, 48]. PZT donné pour env. x=0.5.
- 6-II Paramètres utilisés pour l'étude des cibles.
- 6-III Phase(s) cristalline(s), couleur et conductivité des films obtenus par déposition de Pb en mode réactif dans différents mélanges, à une pression totale de 40 mTorr (5.3 Pa) et différentes températures.

(xviii)

- 6-IV Conditions de déposition pour les séries 1 à 4.
- 6-V Résultats des analyses EDS sur le PT déposé à 530°C dans 16 mTorr O<sub>2</sub>, avec un flux relatif de Pb (y') de 2.20.
- 6-VI Pression de vapeur de PbO sur PbO et PT, flux d'évaporation résultants calculés d'après 6:10 (en posant:  $\alpha_e=1$ ), et excédents maximaux de flux utilisés lors de nos expériences.
- 6-VII Conditions de déposition pour les séries 5 et 6.
- 6-VIII Paramètres de déposition des différentes expériences.
- 6-IX Paramètres de déposition pour les séries 10 et 11.
- 6-X Paramètres de déposition pour les séries 12 et 13.
- 6-XI Influence des paramètres de déposition sur la germination de la phase pérovskite du PZT - séries 10, 11 et autres échantillons.
- 6-XII Paramètres de déposition pour les séries 14 et 15.
- 6-XIII Résultats des analyses EDS sur le PZT (100) déposé à 570°C dans 16 mTorr O<sub>2</sub>, avec un flux relatif de Pb (y') de 3.34.

### ***Chapitre 7***

- 7-I Permittivité et coefficients piézoélectriques effectifs escomptés pour un PZT dur et mou (calculés d'après l'annexe B), comparés aux résultats sur des films minces.
- 7-II Coefficients mesurés sur les membranes.

# 1 - INTRODUCTION

Récemment, la déposition de films minces de matériaux ferroélectriques tels que le  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) suscite un intérêt considérable, en vue d'applications ferroélectriques (mémoires non volatiles), haute permittivité (mémoires dynamiques) [Jones 1], piézoélectriques (micro-actionneurs et capteurs) et pyroélectriques (capteurs infrarouges) [Takayama 2]. La déposition de ces matériaux sous forme de couches minces rend possible la fabrication de dispositifs miniatures multiples et leur intégration sur une puce micro-électronique.

En 1992, année où ce travail a débuté, l'intégration des couches minces de PZT dans des dispositifs sur silicium passivé (Si recouvert par  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) n'était ni comprise ni maîtrisée. Des problèmes tels que la délamination des structures, la forte diffusion du plomb et la dégradation des électrodes ne permettaient pas une étude rigoureuse de la déposition du PZT ou la fabrication de dispositifs fonctionnels. Or, le contrôle de la texture du film nécessite la germination sur l'électrode. Pour ces raisons, l'étude et l'élaboration d'électrodes stables et de texture contrôlée sont nécessaires et constituent une partie importante de ce travail. Elles ont d'ores et déjà permis la réalisation dans ce laboratoire du premier démonstrateur du premier micromoteur fonctionnel mû par une couche mince de PZT [Muralt 3], ainsi que d'un capteur infrarouge [Kohli 4].

Pour certaines applications optimisées, telles que les mémoires à haute densité et les actionneurs piézoélectriques travaillant à des fréquences élevées, un contact électrique direct entre un substrat réactif à l'oxygène (silicium ou métal) et l'électrode inférieure est nécessaire. Nous avons donc aussi étudié et mis au point des combinaisons électrode / barrière permettant de satisfaire à ces exigences. Ainsi, nous montrerons qu'il est même possible de fabriquer des membranes d'un métal extrêmement réactif à l'oxygène tel que le Zr, mues par une couche de PZT [Maeder 5].

En plus d'électrodes stables de texture et de surface contrôlées, une méthode de déposition du PZT permettant d'ajuster précisément les conditions de déposition du film est nécessaire pour une étude détaillée de la germination et de la croissance du PZT. Les méthodes de déposition in-situ, dont la pulvérisation sur substrat chauffé utilisée dans ce travail, sont particulièrement appropriées. Les points les plus importants sont la volatilité du plomb [Härdtl 6], ainsi que l'étape initiale de germination sur l'électrode. Cette dernière n'a jusqu'ici été caractérisée qu'incomplètement, et sur des électrodes de stabilité douteuse. Dans ce travail, nous montrerons que la germination du PZT sur l'électrode (Pt ou  $\text{RuO}_2$ ) détermine en large mesure la cristallisation et la texture des films. De plus, nous démontrerons l'existence de relations d'orientation cristallographiques entre le PZT et l'électrode.

On attend une modification des propriétés des films minces par rapport à celles du PZT sous forme de céramique massive. La densité de défauts plus élevée due à leur élaboration à

plus basse température, l'importante influence des électrodes due à leur faible épaisseur, leur encastrement sur le substrat, leur densité et leur texture influencent leurs propriétés, dont l'étude est préparée et commencée dans cette thèse. Ce travail vise à une étude préliminaire des propriétés, notamment comment elles sont influencées par la germination (sous-couches et texture) et la composition des films. Une étude complète des propriétés sort bien entendu du cadre de cette thèse.

Le reste de ce chapitre est consacré à un bref survol des différents sujets et à l'organisation du présent rapport. Une introduction et revue de littérature plus détaillée est donnée pour chaque sujet au début du chapitre correspondant.

## 1.1 – UTILITÉ DES MATÉRIAUX FERROÉLECTRIQUES

L'intérêt dans les matériaux ferroélectriques découle de leurs propriétés fonctionnelles très élevées, dues à la proximité d'une transition de phase. Un bref survol de la ferroélectricité est donné en annexe A. Une comparaison des propriétés diélectriques et piézoélectriques du  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT, ferroélectrique) avec le ZnO et l'AlN (piézoélectriques non ferroélectriques) et le  $\text{SiO}_2$  (diélectrique), donnée au tableau 1-I, illustre la supériorité des ferroélectriques. Même en tenant compte d'autres facteurs tels que la résistance au claquage, Moazzami et al. [Moazzami 7] ont montré que le PZT est supérieur au  $\text{SiO}_2$  en tant que diélectrique pour les mémoires.

Grandeur	$\text{SiO}_2$	ZnO	AlN	PZT <sup>†</sup>	PZT-2%Nb <sup>‡</sup>
	amorphe	cristal	cristal	céramique	céramique
d <sub>33</sub> [pC/N]	-	12.3	5	223	374
d <sub>31</sub> [pC/N]	-	-5.12	-2	-94	-171
k <sub>33</sub>	-	0.466	0.3	0.67	0.70
k <sub>31</sub>	-	0.181	0.15	0.31	0.34
$\epsilon_3$	4.5	11.26	9	780	1700
$\epsilon_1$	4.5	8.67	-	1180	1730

Tableau 1-I. Quelques constantes piézoélectriques et de couplage [Hellwege 8, Jaffe 9].

L'indice 3 désigne la direction de polarisation et 1 le plan perpendiculaire.

<sup>†</sup>:  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  <sup>‡</sup>:  $\text{Pb}_{0.988}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{Nb}_{0.024}\text{O}_3$

## 1.2 - LE PZT

Le titanate-zirconate de plomb (PZT) qui fait l'objet de ce travail, est une solution solide de  $\text{PbTiO}_3$  et de  $\text{PbZrO}_3$ . En variant le rapport  $\text{Zr}:\text{Ti}$ , on obtient une gamme de propriétés très variées, permettant de couvrir maintes applications (mémoires, piézoélectriques, pyroélectriques).

### *Structure cristalline*

Comme une bonne partie des matériaux ferroélectriques utilisés, le PZT cristallise dans la structure cubique pérovskite à haute température, qui est schématisée à la fig. 1-1. La formule de base est  $\text{ABX}_3$ , où le site A (nombre de coordination  $\text{NC}=12$ ) est occupé par un gros cation, le B (octaédrique,  $\text{NC}=6$ ) par un cation plus petit et le X par un anion. Un refroidissement entraîne l'apparition d'une ou plusieurs phases ferroélectriques à symétrie plus basse, obtenues par déformation de la maille cristalline (notamment des octaèdres d'oxygène autour du site B), et/ou la rotation de ces derniers.

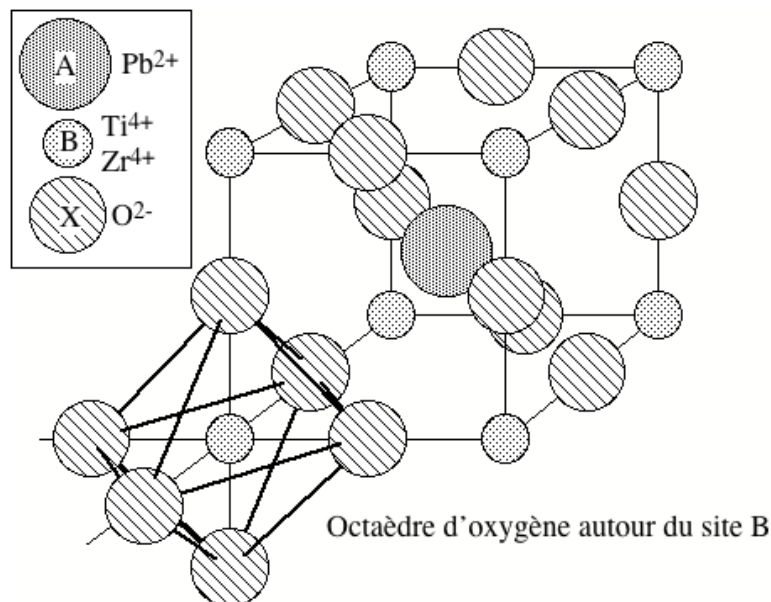


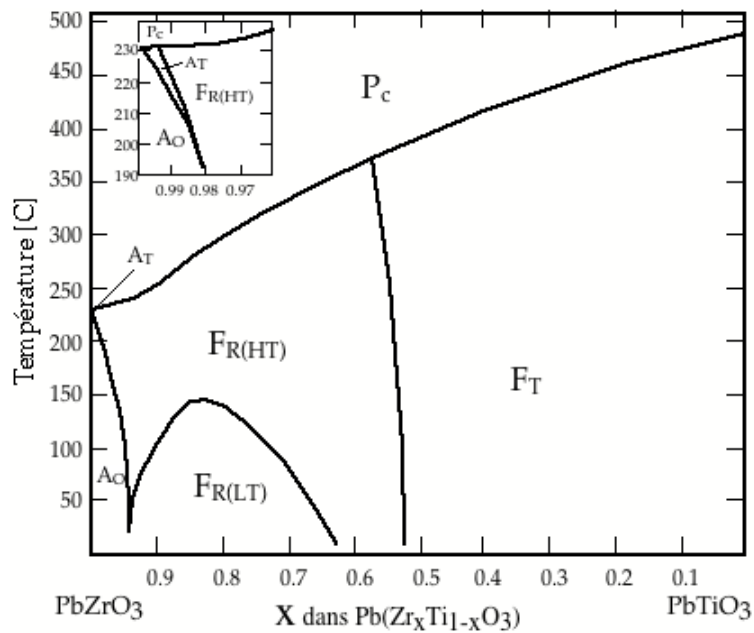
Figure 1-1. La structure pérovskite du PZT.

### *Distorsions et effet du rapport $\text{Zr}:\text{Ti}$*

Le diagramme d'équilibre  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (fig. 1-2) présente une miscibilité totale et, à basse température, plusieurs distorsions à plus basse symétrie de la cellule cristalline pérovskite mère, en fonction de la composition  $x$ . Jusqu'à  $x=0.85$ , deux phases

ferroélectriques sont possibles existent (figures 1-2 et 1-3). Les compositions riches en Ti ( $x < 0.53$ ) donnent une distorsion tétragonale de la structure pérovskite, de polarisation spontanée parallèle aux axes principaux. Aux teneurs en Zr plus élevées ( $0.53 < x < 0.85$ ), la distorsion est rhomboédrique et la polarisation parallèle à l'une des 4 diagonales du cube déformé. La maille est dans les deux cas allongée dans le sens de la polarisation.

La frontière morphotropique entre les phases R(HT) (rhomboédrique haute température) et T (tétragonale), à  $x \approx 0.53$  donne lieu à un pic très marqué des propriétés diélectriques et piézoélectriques [Jaffe 9, Mitsui 10].



Phase	Comportement	Structure
PC	paraélectrique	cubique
FT	ferroélectrique	tétragonale
FR(HT)	ferroélectrique	rhomboédrique (forme haute température)
FR(LT)	ferroélectrique	rhomboédrique (forme basse température)
AO	antiferroélectrique	orthorhombique
AT	antiferroélectrique	tétragonale

Figure 1-2. Diagramme d'équilibre à basse température du PZT [Jaffe 9].

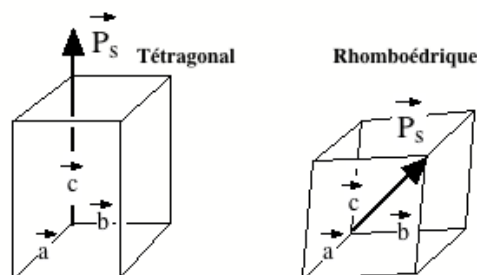


Figure 1-3. Les deux distorsions de la pérovskite et leur direction de polarisation.



### 1.3 – PROPRIÉTÉS REQUISES POUR LES FILMS MINCES

Les films doivent présenter une bonne fiabilité, nécessitant un procédé ne produisant pas de particules et une germination bien contrôlée. Sous ces conditions, une composition bien maîtrisée et une bonne densité permettent d'obtenir une bonne résistivité et résistance au claquage, nécessaire à toutes les applications. Les autres propriétés dépendent de l'application envisagée, et quelques unes d'entre elles sont répertoriées au tableau 1-II.

<b>Application</b>	<b>Quelques propriétés requises</b>
Mémoire dynamique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- permittivité élevée (haute densité de charge)</li> <li>- résistance au claquage différé dû à l'application d'un champ diélectrique unipolaire pendant une longue durée</li> <li>- pas de commutation ferroélectrique (pas de polarisation rémanente)</li> </ul>
Mémoire non volatile	<ul style="list-style-type: none"> <li>- haute polarisation rémanente (haute densité de charge)</li> <li>- faible permittivité</li> <li>- faible dépolarisation dans le temps</li> <li>- résistance élevée à la fatigue, c'est-à-dire conservation des propriétés après un grand nombre d'inversions de polarisation</li> </ul>
Actionneur piézoélectrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coefficient piézoélectrique élevé</li> <li>- faible dépolarisation dans le temps ou sous l'application d'un champ électrique alternatif</li> </ul>
Capteur piézoélectrique ou pyroélectrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coefficient piézoélectrique / pyroélectrique élevé</li> <li>- faible dépolarisation dans le temps</li> <li>- permittivité faible si la tension est mesurée, indifférente si un amplificateur de charge est utilisé</li> </ul>

*Tableau 1-II. Propriétés requises suivant l'application envisagée.*

La polarisation nécessaire au fonctionnement en tant qu'actionneur ou capteur s'obtient en soumettant le film, après fabrication, à un traitement de polarisation. Il n'est à ce moment pas clair si des films texturés sont nécessaires à l'obtention de propriétés élevées.

## 1.4 - DÉPOSITION DE FILMS MINCES DE PZT

### *Difficultés de fabrication*

Les films de PZT nécessitent des températures de déposition ou de recuit élevées (autour de 600°C), afin de cristalliser la phase pérovskite et d'obtenir de bonnes propriétés. La structure cristalline complexe et l'existence de phases concurrentes (pyrochlores notamment), rend impérative la maîtrise de la germination et de la croissance. D'autre part, la maîtrise de la stoechiométrie est rendue difficile par la volatilité de l'oxyde de plomb (PbO), dont la pression de vapeur en fonction de la température et de la composition est donnée à la fig. 1-4.

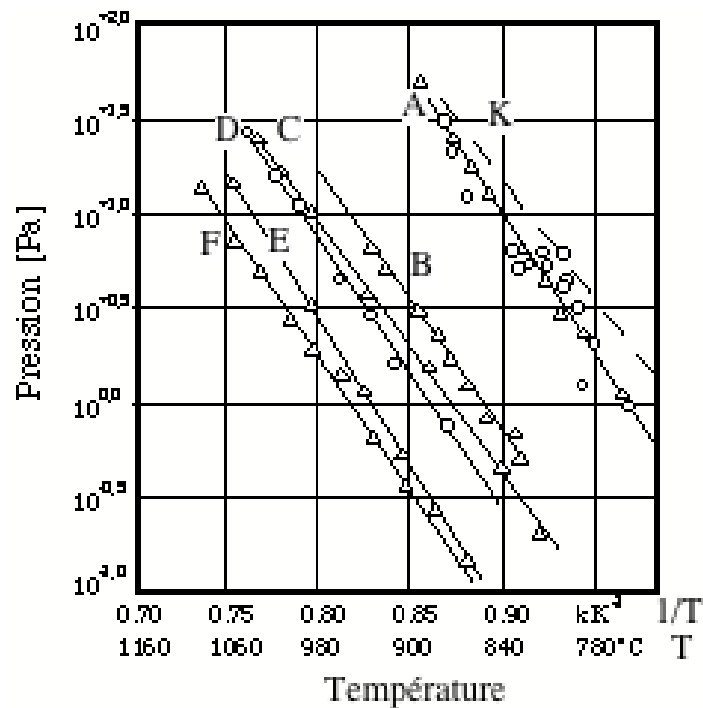


Figure 1-4. Pressions de vapeur de PbO à l'état libre et dans différentes compositions de  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  [Härdtl 6]. A, K: PbO; B:  $x=1$ ; C:  $x=0.75$ ; D:  $x=0.55$ ; E:  $x=0.25$ ; F:  $x=0$ .

Finalement, les conditions de dépositions utilisées pour le PZT (atmosphère oxydante à haute température et présence de PbO) sont très sévères pour le substrat et l'électrode sous-jacents. L'électrode détermine aussi la germination du PZT, et constitue donc un aspect de première importance.

### ***Techniques utilisées pour la déposition de PZT***

Plusieurs techniques et variantes de déposition de films minces de PZT et de matériaux analogues ont été utilisées avec succès, telles que sol-gel [Budd 11], pulvérisation magnétron [Fujisawa 12, Bruchhaus 13] et faisceau d'ions [Fox 14], ablation laser [Boikov 15, Sreenivas 16], déposition chimique en phase vapeur [Dormans 17, Sakashita 18] et voie hydrothermale [Ohba 19, Ohba 20]. Une revue des matériaux, applications et des méthodes de déposition est donnée par Krupanidhi [Krupanidhi 21], et une classification des méthodes d'après l'apport de matière - par voie chimique ou physique - et la technique de cristallisation - in-situ pendant la déposition ou ex-situ lors d'un recuit - est donnée au tableau 1-III. La voie hydrothermale est classée parmi les méthodes ex-situ, car, bien qu'elle permette d'obtenir des films de structure pérovskite à basse température, leurs propriétés semblent à ce jour insuffisantes sans recuit ultérieur.

	<b>chimique</b>	<b>physique</b>
<b>in-situ</b>	déposition chimique en phase vapeur [Dormans 17, Sakashita 18]	ablation laser [Boikov 15, Sreenivas 16] pulvérisation [Fujisawa 12, Bruchhaus 13]
<b>ex-situ</b>	sol-gel [Budd 11] voie hydrothermale [Ohba 19, Ohba 20].	pulvérisation [Fox 14, Kumar 22]

*Tableau 1-III. Classification des méthodes de déposition du PZT.*

### ***Méthode choisie dans le présent travail***

Dans ce travail, nous avons choisi la pulvérisation in-situ, qui présente plusieurs avantages permettant une meilleure compréhension de la germination et de la croissance des films:

- Seules les espèces composant le film arrivent sont utilisées, évitant les complications dues aux réactions de décomposition des métalorganiques présentes avec les méthodes chimiques.
- La température de déposition nécessaire à la déposition in-situ est plus faible que celle nécessaire si un recuit est utilisé, et la pulvérisation confère aux espèces arrivant sur le substrat une énergie (quelques eV) augmentant la mobilité de surface. On s'attend donc à ce que la déposition est en majeure partie contrôlée par des phénomènes de surface, et non par la diffusion dans le volume.
- Avec une méthode in-situ, la cristallisation et l'évaporation du PbO excédentaire se font au fur et à mesure de la déposition, éliminant les problèmes d'évacuation de PbO excédentaire au fond d'une couche épaisse et de manque de PbO à la surface du film. Une fois le PZT ayant germé sur l'électrode, le processus de déposition est

essentiellement stationnaire, et la déposition de films épais ne nécessite en principe qu'une augmentation du temps de déposition. De plus, l'énorme rapport entre la pression de vapeur du PbO libre et celui qui est incorporé dans le PZT (fig. 1-4) laisse entrevoir une auto-stabilisation de la teneur en plomb vers les compositions stoechiométriques.

La pulvérisation in-situ est encore relativement mal caractérisée. La plupart des travaux existants [Fujisawa 12, Abe 23, Griswold 24] portent sur une cible unique, sans possibilité de varier la composition. Quelques études ont porté sur la déposition à partir des sources individuelles (Pb, Zr, Ti et dopants éventuels), focalisées sur le substrat [Kim 25, Dexter 26] ou en configuration plane avec rotation du substrat successivement sur les 3 cibles [Bruchhaus 13].

Nous avons utilisé cette dernière méthode, en déposant les films à partir des trois cibles métalliques (Pb, Zr et Ti) en mode réactif. La possibilité de modifier les conditions en cours de déposition (notamment les flux de Pb, Zr et Ti) permet l'étude séparée de la germination et de la croissance.

## 1.5 - ÉLECTRODES INFÉRIEURES

L'électrode inférieure est déterminante pour la structure et les propriétés des films minces car elle assure, lors de la déposition, trois fonctions:

- contact électrique
- barrière contre la diffusion
- germination du PZT

### *Contact électrique*

Un bon contact électrique implique une inertie chimique de l'électrode vis-à-vis du PZT (PbO dans le PZT et excédentaire) et de l'oxygène en raison des conditions oxydantes utilisées lors de la fabrication. Pour ces raisons, le Pt et les oxydes conducteurs stables ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ) sont utilisés.

### *Barrière contre la diffusion*

La fonction barrière de l'électrode dépend du substrat sur lequel elle est déposée. Sur Si passivé contre l'oxydation par  $\text{SiO}_2$ , ou tout autre substrat insensible à l'oxydation (oxydes), le PbO peut diffuser sous l'électrode et y réagir avec substrat, et les éventuels métaux réactifs utilisés comme couches d'adhérence de l'électrode peuvent diffuser à travers celle-ci dans le PZT.

Sur un substrat réagissant avec l'oxygène (métal), l'électrode doit, outre sa fonction de barrière contre le PbO et la diffusion du métal, protéger celui-ci contre l'oxygène.

### ***Germination du PZT***

Le PZT germant nécessairement sur l'électrode dans le cas de la déposition in-situ, la compatibilité cristallographique électrode-PZT, la texture de l'électrode et la présence volontaire ou par diffusion d'autres matériaux ont une influence considérable sur sa cristallisation et sa texture.

La plupart des études de déposition du PZT portent sur du Si passivé, recouvert par du Pt utilisant un métal réactif afin d'en garantir l'adhérence, en général Ti. Le Ti diffuse et s'oxyde à la surface du Pt [Spierings 27, Bruchhaus 28, Sreenivas 29, Fox 30, Park 31, Abe 32] et y facilite la germination du PZT. De plus, le PbO peut aussi diffuser à travers le Pt [Hren 33], ce qui modifie localement le PZT.

Klissurska et al. [Klissurska 34] ont comparé des films de sol-gel sur des bicouches Ti-Pt, Ta-Pt (diffusion possible) et TiO<sub>2</sub>-Pt (en principe stable). Une nucléation facile du PZT est observée avec Ti-Pt et Ta-Pt, alors qu'une structure rosette à larges grains, signe d'une nucléation difficile, est observée sur TiO<sub>2</sub>-Pt. On n'a donc, dans la plupart des études dans la littérature, pas affaire à une germination de PZT sur Pt au sens strict du terme. D'autre part, les germes présents à la surface de l'électrode dépendent des conditions, notamment du traitement thermique, et ne sont donc pas bien définis.

L'étude et le contrôle précis de la germination du PZT nécessitent donc la suppression de la diffusion de PbO et des couches d'adhérence à travers l'électrode. La surface peut être ensuite modifiée de manière contrôlée par la déposition de couches de germination.

## **1.6 - SUBSTRATS**

Une très grande variété de substrats a été utilisée pour la déposition du PZT. Certaines propriétés sont spécifiques à l'application envisagée, et d'autres à la croissance du PZT:

- La réactivité du substrat avec l'oxygène et le PbO, déterminent la fonction barrière que l'électrode doit assumer.
- La structure cristalline est importante si on cherche une croissance épitaxiale du PZT.
- Le substrat doit être stable à haute température (vers 600°C).

Les catégories principales de substrats envisagés sont le silicium, les oxydes (céramiques ou cristaux) et les matériaux structurels (métaux).

### ***Silicium***

Le substrat de loin le plus utilisé pour la déposition de films minces ferroélectriques est le silicium, en raison des applications micro-électronique (mémoires). D'autre part, l'intégration de capteurs et d'actionneurs avec leur électronique de commande, leur fabrication par micro-usinage et la réalisation de grilles de dispositifs pour, par exemple, l'imagerie infrarouge rend la déposition sur Si souhaitable.

On le protège contre l'oxydation par son oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) ou nitrure ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), suivant le genre de dispositif envisagé et des impératifs de fabrication. Il est donc nécessaire de mettre au point des métallisations stables et adhérentes sur ces deux variantes, empêchant la diffusion du PbO très réactif avec le Si. En effet, l'eutectique le plus bas dans le diagramme d'équilibre PbO-SiO<sub>2</sub> se trouve vers 700° [Roth 35], et les verres ayant cette composition (la cristallisation est lente) sont donc fluides nettement en dessous.

Pour augmenter la densité des mémoires, la déposition avec contact électrique direct [Dormans 36] entre l'électrode et le Si est aussi souhaitable, et s'apparente à la déposition sur substrats métalliques discutée ci-dessous.

Quelques tentatives de croissance épitaxiale du PZT ou d'autres matériaux dérivés de la structure pérovskite ont été effectuées sur Si. Le ZrO<sub>2</sub> cubique (stabilisé à l'yttrium) [Ramesh 37] ou des multicouches ZrO<sub>2</sub> cubique / CeO<sub>2</sub> [Boikov 38] sont notamment utilisés.

### ***Oxydes***

Outre le fait qu'il doit être protégé, le Si a un coefficient de dilatation thermique relativement faible, ce qui est défavorable pour les applications pyroélectriques et ferroélectriques (mémoires). On désire un coefficient élevé, afin de mettre le film en compression latérale, ce qui tend à aligner l'axe de polarisation perpendiculaire au substrat, que ce soit dans le système rhomboédrique ou tétragonal.

Plusieurs matériaux, tels que le MgO, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le SrTiO<sub>3</sub> et les pérovskites conductrices, utilisables sous forme céramique ou monocristalline pour la croissance épitaxiale, ont une dilatation thermique nettement plus élevée que le PZT, comme le montre la fig. 1-5.

Sur le MgO [Iijima 39], le saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et les pérovskites: SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, etc., il est possible de faire croître épitaxialement du Pt ou des pérovskites conductrices, puis du PZT. Une alternative intéressante consiste simplement à choisir un SrTiO<sub>3</sub> dopé au Nb, ce qui le rend semi-conducteur et permet de l'utiliser directement comme électrode [Nashimoto 40].

### Métaux

Pour certaines applications industrielles, il serait souhaitable de pouvoir déposer le PZT sur des tôles ou des couches minces métalliques, beaucoup plus robustes mécaniquement et avantageuses que les structures micro-usinées dans le Si. Le problème principal des métaux courants, tels que les aciers, le nickel, le cuivre, etc. est leur oxydation à haute température dans l'oxygène. Certains forment des oxydes protecteurs (normalement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et dans une moindre mesure  $\text{NiO}$  et  $\text{CoO}$  [Kofstad 41]), mais ceux-ci peuvent interagir avec le PZT (notamment avec le  $\text{PbO}$ ), ou former des couches diélectriques diminuant les propriétés (surtout  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Un contact électrique entre l'électrode adjacente au PZT et le substrat est souhaitable, car il élimine le besoin d'électrodes épaisses (et chères si elles sont en métal noble) nécessaires pour activer des grandes surfaces à haute fréquence. De plus, une solution à ce problème peut aussi s'appliquer au contact direct sur Si. Il faut donc une barrière à l'oxydation et à la diffusion du métal qui soit aussi raisonnablement conductrice.

Bien que les métaux aient généralement un coefficient de dilatation thermique très supérieur au PZT, on peut choisir dans une gamme très large de coefficients (fig. 1-6), pour autant que l'on dispose de barrières de diffusion efficaces.

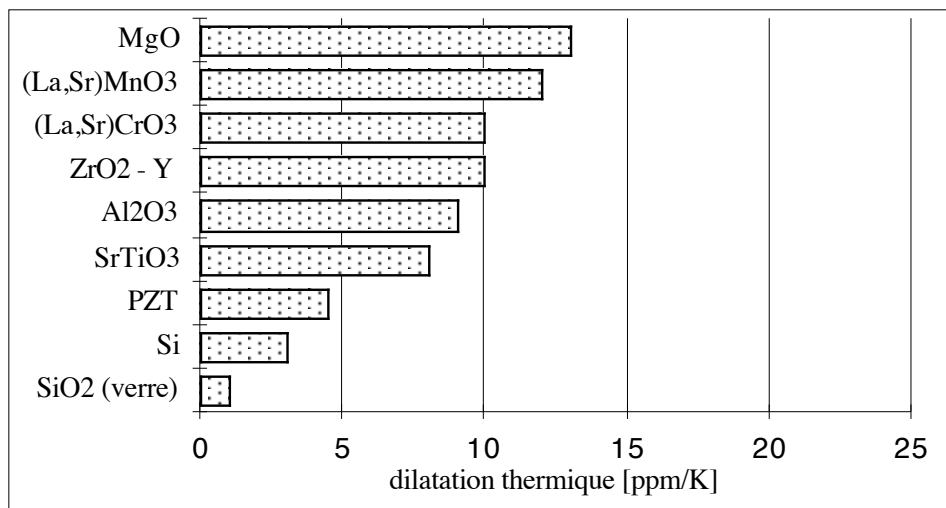


Figure 1-5. Coefficients de dilatation thermique moyens (0-600°C) pour différents matériaux céramiques [Mitsui 10, Hellwege 42, Schäfer 43, Anderson 44].

(La,Sr)CrO<sub>3</sub> et (La,Sr)MnO<sub>3</sub>: pérovskites conductrices

ZrO<sub>2</sub>-Y: zircone cubique stabilisée à l'yttrium

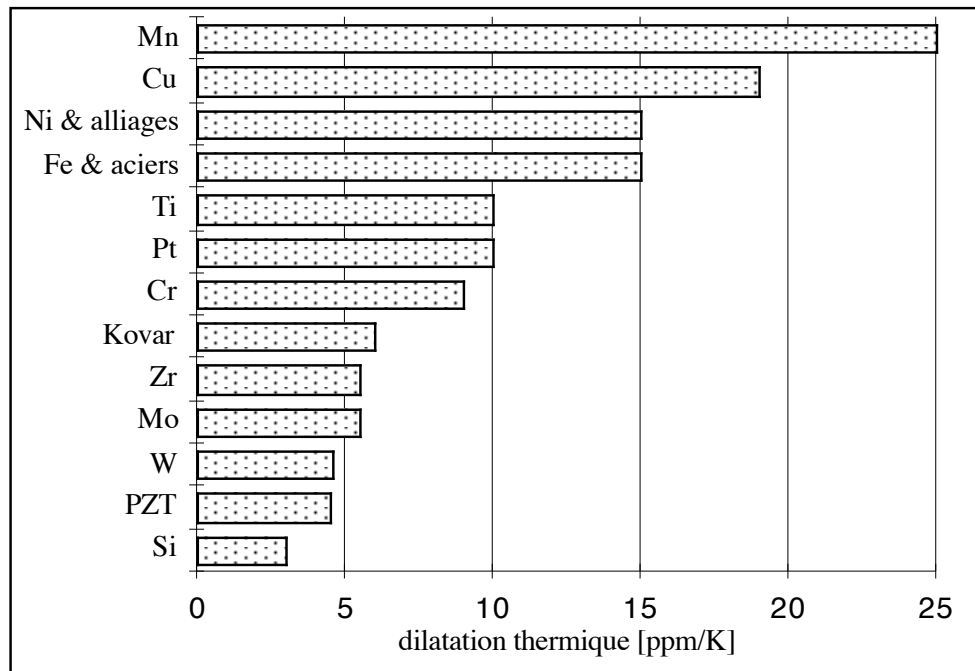


Figure 1-6. Coefficients de dilatation thermique moyens (entre 0 et 500-600°C) de quelques métaux et alliages, comparés au silicium et au PZT [Mitsui 10, Schäfer 43]. Le Kovar est un alliage Fe-Co-Ni conçu pour les travaux de brasure métal-verre.

## 1.7 - BUTS ET STRUCTURE DU PRÉSENT TRAVAIL

Ce travail vise à étudier, comprendre et maîtriser les différents aspects de l'intégration des films minces de PZT, sur un substrat passivé, c'est-à-dire insensible à l'oxydation, ou réactif, c'est-à-dire sensible à l'oxydation. Il comprend l'étude et la réalisation des points suivants:

- l'élaboration d'électrodes inférieures stables et de texture contrôlée
- la germination et la croissance du PZT sur ces électrodes et ses propriétés
- la démonstration de l'intégration réussie des films et de leurs propriétés à l'aide de prototypes d'actionneurs piézoélectriques.



### ***Électrodes inférieures (chapitres 3 à 5)***

De ce qui précède, la germination et la croissance de films minces de PZT ne peut s'étudier sans maîtriser la structure et la chimie de l'électrode inférieure. Leur étude constitue donc une partie considérable du présent travail. Nous avons choisi deux électrodes, que nous avons dans un premier temps étudié sur du Si passivé: le Pt et le RuO<sub>2</sub>.

- Le Pt (chapitre 3) est de loin l'électrode la plus utilisée pour la déposition du PZT, mais des problèmes de diffusion de PbO et de couches d'adhérence ne permettaient pas jusqu'ici une étude rigoureuse de la germination. Nous avons donc étudié ces phénomènes en cherchant à en comprendre les mécanismes et à les éliminer par des traitements de stabilisation. Un autre but était le contrôle de la texture du Pt, nécessaire à l'étude de la germination du PZT.
- Le RuO<sub>2</sub> (chapitre 4), oxyde conducteur, est prometteur en raison de la meilleure tenue à la fatigue qu'il confère au PZT [Vijay 45, Chen 46] par rapport au Pt, et de sa très bonne imperméabilité à la diffusion de PbO [Hren 33, Kwok 47]. La germination du PZT semble par contre plus difficile que sur le Pt, et a encore moins été étudiée. Nous avons caractérisé la déposition du RuO<sub>2</sub>, dans le but d'obtenir des électrodes adhérentes, conductrices, stables et de texture contrôlée.

Finalement, nous avons étudié les problèmes supplémentaires liés à l'adaptation d'une électrode sur des substrats réactifs tels que les métaux et le silicium non passivé tout en maintenant un contact électrique direct entre l'électrode et le substrat (chapitre 5). Dans ce cas, la combinaison électrode / barrière doit en plus protéger le substrat contre l'oxydation tout en évitant la formation d'une couche isolante dans les conditions oxydantes utilisées lors de la déposition du PZT.

### ***PZT et applications (chapitres 6 et 7)***

La germination et la croissance (chapitre 6) de films minces de PbTiO<sub>3</sub> (PT) et de PZT déposés par pulvérisation in-situ a été examinée sur les deux électrodes. L'effet de la texture des électrodes, des couches de germination, de la composition et de l'épaisseur des couches sur la structure et la texture des films de PZT a été étudié dans le but d'élucider et de contrôler les mécanismes de germination et de croissance des films.

Finalement (chapitre 7), des études préliminaires ont été effectuées sur l'effet de la structure, de la texture et de la composition sur les propriétés di-, ferro-, pyro- et piézoélectriques. L'application de ces films à quelques prototypes de dispositifs piézoélectriques a été étudiée et réalisée.

***Structure de la thèse***

De ce qui précède, le présent travail est organisé comme suit:

chapitre 2 - expériences

chapitre 3 - électrodes inférieures de platine sur silicium passivé

chapitre 4 - électrodes de RuO<sub>2</sub> sur silicium passivé

chapitre 5 - électrodes et barrières conductrices sur substrats réactifs

chapitre 6 - PZT: germination, croissance et structure

chapitre 7 - PZT: propriétés et applications

chapitre 8 - conclusions

## 2 – EXPÉRIENCES

2.1	Déposition des couches .....	15
2.2	Mesure de l'épaisseur et de la contrainte.....	23
2.3	Diffraction des rayons X (DRX) .....	24
2.4	Recuits et mesures électriques sur les métallisations .....	30
2.5	Mesures électriques, pyro- et piézoélectriques sur le PZT .....	36
2.6	Microscopie .....	39
2.7	Mesure de la composition des couches .....	40

Ce chapitre décrit les équipements et méthodes de fabrication et caractérisation des échantillons utilisées dans le présent travail.

### 2.1 - DÉPOSITION DES COUCHES

#### 2.1.1 - Équipement de pulvérisation

Toutes les couches, sauf mention contraire, ont été fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une Nordiko 2000 (Nordiko Ltd., Havants, Hants, UK), équipée de 4 sources. Le schéma en est donné à la fig. 2-1. Le porte-substrat peut se déplacer de cible en cible (pour réaliser une métallisation comportant une succession de couches de matériaux différents) ou continuellement (pour obtenir un mélange à partir de plusieurs sources différentes).

Les caractéristiques principales de cette machine sont données au tableau 2-I. Pour la déposition des films de PZT, un porte-échantillon spécial en Ni massif d'épaisseur de 20 mm a été utilisé en remplacement du porte-échantillon en Inconel afin d'avoir une meilleure uniformité en température.

## Nordiko 2000

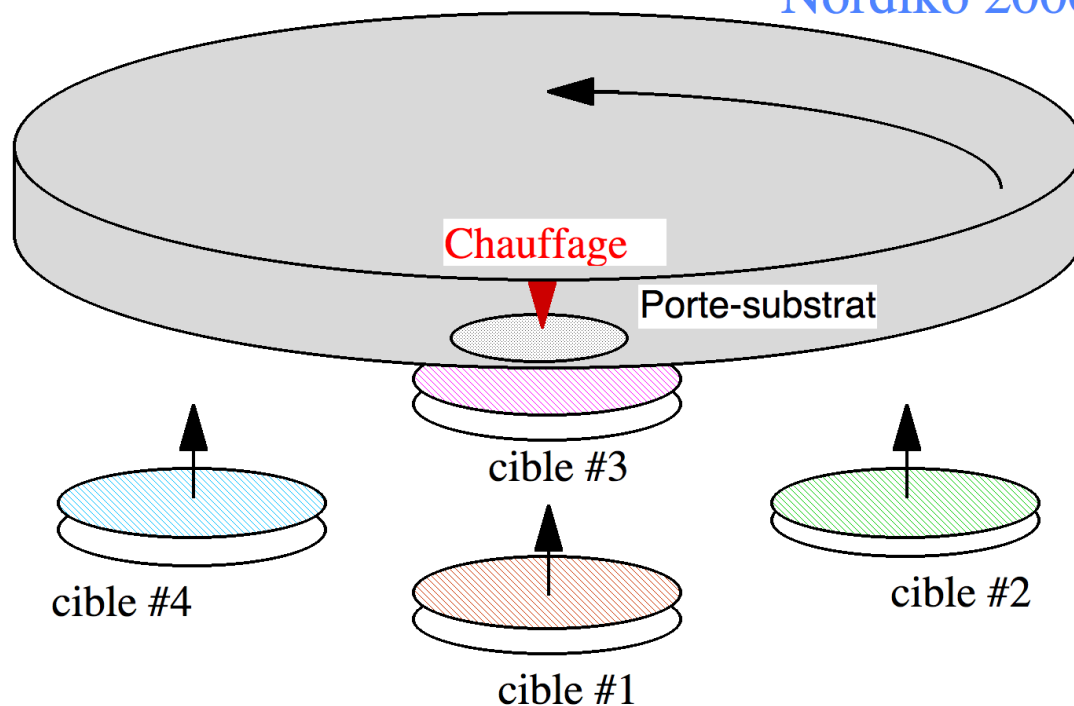


Figure 2-1. Plan de la machine de pulvérisation.

<b>Porte-substrat</b>	
diamètre	100 mm
épaisseur	12 mm
matériau	Inconel
chauffage	400-850°C (lampes halogènes, pyromètre)
distance aux électrodes	45-95 mm réglable
alimentation	polarisation RF possible
<b>Magnétrons</b>	
diamètre des cibles	100 mm
alimentations	2 DC + 1 RF (sur cible #1 seulement)
<b>Atmosphère</b>	
réglage de la pression	baratron
argon (gaz 1)	100 sccm <sup>†</sup>
oxygène (gaz 2)	20 sccm <sup>†</sup>

<sup>†</sup> 1 sccm = 1 cm<sup>3</sup>/min à 100 kPa & 298 K  $\approx$  40  $\mu$ mol/min pour un gaz parfait

Tableau 2-1. Caractéristiques de la machine.

## 2.1.2 - Matériaux utilisés

### *Substrats*

Toute la caractérisation des processus de déposition a été faite sur des plaquettes de silicium de 4" ( $\phi 102$  mm, épaisseur env.  $540 \mu\text{m}$ ) polies sur une face et recouvertes d'une couche d'oxyde thermique ( $\text{SiO}_2$ ) de  $1 \mu\text{m}$  sur les 2 faces.

Pour les membranes, des plaquettes de 3 pouces ( $\phi 76$  mm, épaisseur env.  $380 \mu\text{m}$ ) polies sur les deux faces et recouvertes d'une séquence oxyde thermique (650 nm) - nitrure par déposition chimique en phase vapeur à basse pression - (LPCVD, 200 nm) ont été utilisées. Les deux types de plaquettes proviennent du CSEM, Neuchâtel, Suisse et sont schématisées en fig. 2-2. Pour certains tests sur nitrure de Si, des plaquettes recouvertes uniquement des 200 nm de nitrure ont aussi été utilisées.

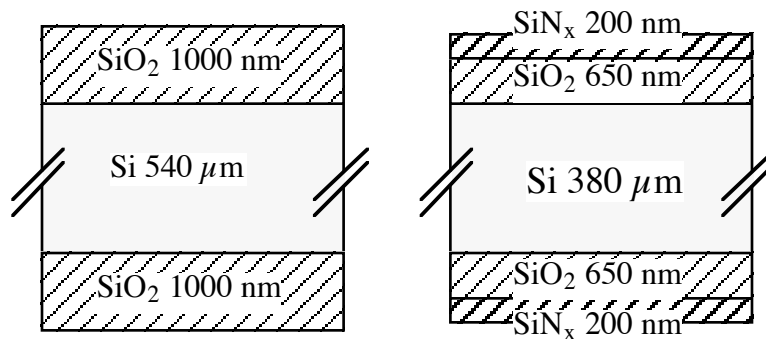


Figure 2-2. Coupe des 2 principaux types de substrats de silicium utilisés.

### *Matériaux déposés*

On n'a utilisé que des cibles métalliques, plus robustes que les cibles céramiques, et ne nécessitant dans la plupart des cas pas d'alimentation RF, comme sources de pulvérisation. Les oxydes (dont le PZT) et les nitrures ont été déposés en travaillant en mode réactif en ajoutant de l'oxygène ou de l'azote à l'argon. Le tableau 2-II donne la pureté et le fournisseur de tous les matériaux déposés.

Matériau	Utilisation	Pureté	Fournisseur
Al <sup>1</sup>	électrodes	99.5%	Advent
Cr	électrodes	99.8%	Cerac
Pb <sup>2</sup>	PZT	99.99%	Advent
Pt <sup>1</sup>	électrodes	99.9%	Métalor
Ru	électrodes	99.95%	Pure Tech
Ta <sup>1</sup>	électrodes	99.9%	Advent
Ti <sup>3</sup>	PZT & électrodes	99.9%	Cerac
Ti-2.64%Nb <sup>4</sup>	PZT	99.5%	Cerac
Mo <sup>1</sup>	électrodes	99.95%	Advent
W <sup>1</sup>	électrodes	99.95%	Advent
Zr	PZT & électrodes	99.9%	Cerac

Advent Advent Research Materials, Halesworth, Suffolk, UK

Cerac Cerac. Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA

Métalor Métaux Précieux SA Métalor, Neuchâtel, Suisse

Pure Tech Pure Tech, Inc., Carmel, New York, USA

- (1) Tôle découpée en cercle posée sur un disque d'espacement
- (2) Cible coulée sous formagaz à partir de feuilles
- (3) deux cibles utilisées l'une pour les électrodes, l'autre pour le PZT, afin de ne pas trop oxyder la cible utilisée pour les électrodes
- (4) Ti-Nb: 2.64% atomiques de Nb = 5% massiques

*Tableau 2-II. Cibles de pulvérisation utilisées.*

### 2.1.3 - Calibration de la température de déposition

Un problème de la déposition sous vide est le mauvais contact thermique entre porte-échantillon et échantillon. En fait, aux températures élevées utilisées, le transfert de chaleur se fait presque exclusivement par radiation. L'utilisation de pâtes conductrices (In, Sn) est rendue difficile par l'environnement oxydant qui règne lors de la déposition du PZT. Il a donc été choisi de calibrer la température en fonction de la métallisation utilisée.

#### *Préparation des échantillons*

Des métallisations à base de Pt et de RuO<sub>2</sub> sont déposées selon la fig. 2-3. Quatre contacts (préférentiellement de l'or évaporé sur Pt et Ti-Pt pulvérisé sur RuO<sub>2</sub>), déposés au moyen d'un masque, permettent la mesure de la résistance à 4 fils. Les 4 fils d'or (50 μm) sont soudés sur les 4 contacts par écrasement mécanique à env. 400°C.

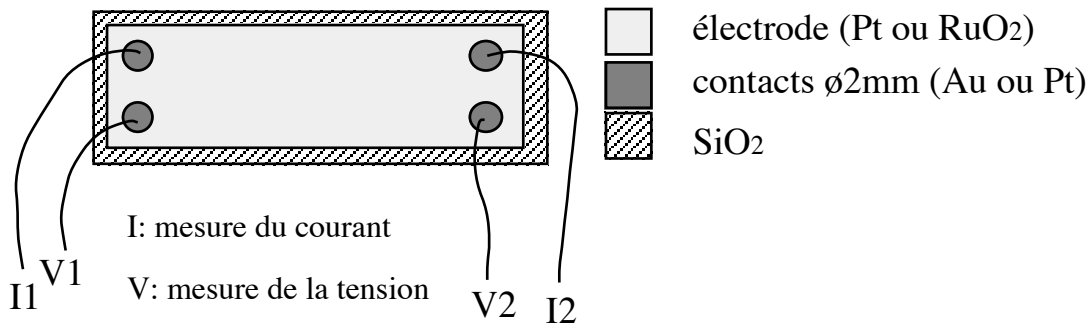


Figure 2-3. Échantillons pour la calibration en température.

### Procédure de calibration

L'échantillon de calibration est monté dans la machine de dépôt, et la résistance électrique mesurée en fonction de la température nominale. La même courbe est ensuite mesurée dans l'air sur une plaque chauffante avec couvercle, qui sert de référence de température. La calibration se fait en comparant les deux courbes.

### Températures indiquées

Les températures de dépôt données dans ce travail le sont d'après cette calibration. Elles sont approximatives, en raison de l'échauffement de l'échantillon par le plasma, les différences de pertes par rayonnement suivant la position du porte-substrat dans la machine, etc.

## 2.1.4 - Dépôt des électrodes inférieures

### Séquence de dépôt

Sauf mention contraire, les différentes couches sont déposées sans casser le vide et sur des substrats de Si-SiO<sub>2</sub> (1 μm). La séquence est décrite ci-dessous et résumée au tableau 2-III.

Le substrat est d'abord nettoyé par décapage ionique dans la machine en lui appliquant une puissance RF de 100 W pendant 10 min dans 10 mTorr d'oxygène pour éliminer efficacement les contaminations organiques, puis 10 min dans 10 mTorr d'argon. L'autopolarisation est d'env. -380 V. Pour les dépôts impliquant un chauffage du substrat, le porte-substrat est dégazé à 410°C pendant le décapage dans l'argon.

On attend alors que le vide atteigne la pression  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr (0.4 mPa). La machine est alors chauffée à la température de dépôt (de la première couche), pendant que les cibles sont décapées (typiquement 5 min).

Les couches successives sont ensuite déposées. Dans la mesure du possible, on cherche à passer sans délai d'une couche à l'autre, afin de diminuer au maximum la contamination.

Certaines dépositions (notamment certaines métallisations à base de platine) incluent aussi des traitements thermiques.

Finalement, l'échantillon est refroidi dans l'enceinte sous vide jusqu'à env. 150°C. Le délai de refroidissement est bien entendu variable, en fonction de la résistance à l'oxydation de la métallisation déposée.

décapage du substrat	10' 100W (380V <sub>b</sub> ), 10 mTorr O <sub>2</sub> 10' 100W (380V <sub>b</sub> ), 10 mTorr Ar
pression de base exigée	3·10 <sup>-6</sup> Torr (0.4 mPa)
décapage des cibles et chauffage	typiquement 5'
dépositions, traitements thermiques	
refroidissement	sous vide, jusqu'à env. 150°C

Tableau 2-III. Déposition des électrodes inférieures.

### ***Électrodes standard pour le PZT***

Le développement des électrodes inférieures à base de Pt et RuO<sub>2</sub> est décrit au chapitres 3 et 4, avec les paramètres des électrodes standard utilisées pour la déposition de PZT. La déposition sur substrats réactifs est traitée au chapitre 5.

### ***Tests de diffusion de PbO à travers l'électrode inférieure***

Après l'oxydation simple, nous avons caractérisé la résistance des électrodes inférieures à la déposition de films ferroélectriques (oxydation et diffusion de Pb). Dans ce but, une couche de PbTiO<sub>3</sub> (PT), dont les paramètres sont données au tableau 2-IV, a été utilisée. combinant des flux de PbO et des températures élevés, afin de soumettre les métallisations à un test sévère. Les détails de la déposition du PT et PZT sont décrits ci-après.

température nominale	700°C (porte-substrat)
température réelle, env.	570°C (sur Pt d'après calibration)
durée	6000 s (100')
pression	16 mTorr (10.5Pa), O <sub>2</sub> pur
puissance Pb/Ti	150 / 500 W
rapport des flux molaires incidents (Pb/Ti)	2.20
épaisseur du film, env.	280 nm

Tableau 2-IV. Films de PT déposés pour les tests de dégradation: conditions.



### 2.1.5 - Dépôt des films de PT et de PZT

#### Disposition

La déposition se déroule par rotation continue du porte-substrat, qui passe successivement sur les cibles de Pb, Ti ou Ti-Nb et Zr. La disposition et le mode d'alimentation (DC ou RF) sont schématisés en fig. 2-4. La cible de plomb est alimentée en RF, ce qui facilite son oxydation (chapitre 6), alors que le Ti et le Zr, qui s'oxydent plus facilement, sont alimentés en DC.

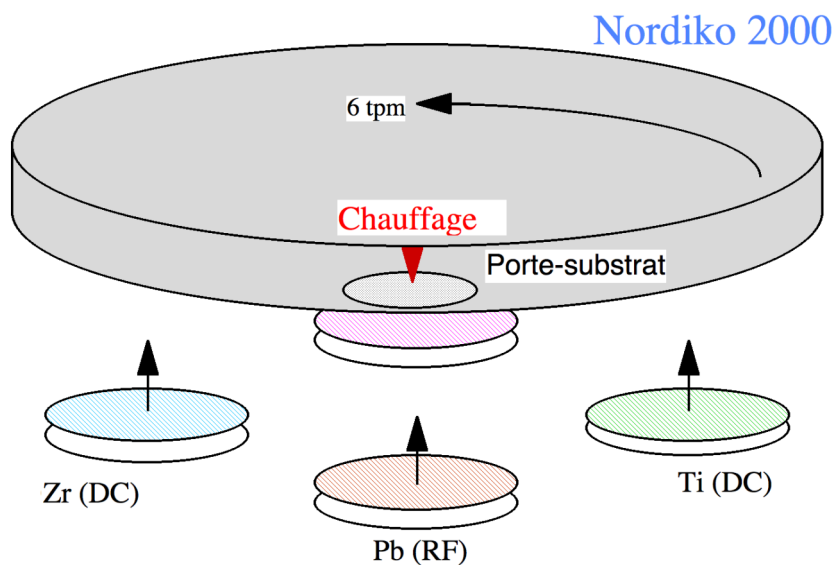


Figure 2-4. Disposition et alimentation des cibles pour la déposition du PZT.

La déposition suit une séquence standard décrite ci-dessous et résumée au tableau 2-V, qui comprend en outre les paramètres usuels.

Dans le cas du PZT, aucun décapage du substrat (est donc de l'électrode inférieure) n'est effectué, mais le porte-substrat est dégazé 10' à 450°C, puis 10' à 600°C. Le vide à atteindre avant le début de la déposition est le même ( $3 \cdot 10^{-6}$  Torr = 0.4 mPa), quoique des tests n'ont montré aucune influence jusqu'à env.  $10^{-5}$  Torr (1.2 mPa), ce qui s'explique par le fait qu'on dépose réactivement des oxydes. Par contre, une pression trop élevée de vapeur d'eau entraîne des arcs sur les cibles de Ti et surtout Zr.

Une fois le vide atteint, le porte-échantillon est chauffé jusqu'à la température de la première couche de PZT déposée, et les cibles sont préparées. La durée de préparation des cibles est de 5' avant les dépositions successives. Une préparation séparée additionnelle (env. 15') des cibles est effectuée lors de leur montage dans la machine, avant une série de dépositions. Les cibles étant métalliques, leur temps de stabilisation est assez court.

La déposition se déroule par rotation continue du porte-échantillon. Les séquences multicouches sont simplement obtenues en variant les conditions pendant la déposition, sans l'interrompre.

Finalement, le chauffage du porte-échantillon est coupé immédiatement après la déposition, et l'échantillon refroidi dans l'enceinte, sous une pression de 80 mTorr d'oxygène pur, afin de garantir une oxydation suffisante du film.

<b>Préparation</b>		
- dégazage sous vide: 450°C 10' + 600°C 10'		
- pression de base: 3·10 <sup>-6</sup> Torr (0.4 mPa)		
- prépulvérisation: 5' entre dépositions de PZT, 15-20' sinon Pb 100W Zr 100W Ti 100W		
<b>Déposition</b>		
pression	16	mTorr (2.1 Pa)
gaz	O <sub>2</sub>	(pur)
vitesse de rotation	0.1	Hz
température	600-750	°C (porte-substrat)
	480-620	°C (substrat, calibré)
puissance sur Pb (typ.)	100-200	W
puissance sur Zr (typ.)	0-350	W
puissance sur Ti (typ.)	0-500	W
<b>Refroidissement</b>		
pression	80	mTorr (10.5 Pa)
gaz	O <sub>2</sub>	(pur)

Tableau 2-V. Déposition de PZT et paramètres usuels.

## 2.1.6 - Électrodes supérieures

### *Platine*

Les électrodes supérieures en Pt (150 nm) sont déposées sans chauffage du porte-substrat. On couvre le PZT avec un masque en inox donnant un réseau d'électrodes rondes d'env.  $\varnothing$ 0.6 mm. La dispersion du platine dans le gaz de pulvérisation entraîne de certaines irrégularités, ainsi que des bords pas très francs. L'aire réelle des électrodes doit donc être mesurée au moyen d'un microscope.

### *Chrome-or*

Des séquence Cr (5 nm) - Au (200 nm) sont déposées avec le même masque que pour les électrodes de Pt, mais par évaporation thermique.

### **Aluminium (membranes)**

L'électrode supérieure sur les membranes est de l'aluminium (200 nm) déposé par évaporation sur tout le film, puis structuré ensuite par déposition de photorésist et attaque chimique dans une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## **2.2 - MESURE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA CONTRAINTE**

### **2.2.1 - Épaisseur**

L'épaisseur des films a dans tous les cas été mesurée par un profilomètre mécanique Tencor  $\alpha$ -Step 200. Différentes méthodes ont été utilisées pour créer la marche permettant de mesurer l'épaisseur, suivant le type d'échantillon utilisé.

- 1) Masque mécanique. Le film est déposé en masquant mécaniquement une partie du substrat à l'aide d'une tôle mince.
- 2) Dissolution chimique. Une marche est créée par dissolution d'une partie du film (le reste étant protégé) dans une solution de HCl additionnée de quelques gouttes de HF.
- 3) "Lift-off". On dépose le film sur le substrat recouvert d'une ligne de feutre ou d'un fin ruban adhésif, que l'on enlève par la suite. Cette méthode donne les résultats les plus précis, mais ne permet que de mesurer les taux à froid.

### **2.2.2 - Contraintes**

Les contraintes sont estimées à partir de la flexion du substrat Si, mesurée au profilomètre  $\alpha$ -Step 200. La mesure au profilomètre se fait mécaniquement par deux balayages perpendiculaires de 10 mm, dont on fait la moyenne. La contrainte est donnée par:

$$(2:1) \quad \sigma = \frac{Y_{Si}}{(1 - \nu_{Si})} \cdot \frac{Kz_{Si}^2}{6z}$$

$\sigma$	contrainte
K	courbure
$Y_{Si}$	module de Young du Si
$\nu_{Si}$	coefficient de Poisson du Si
$z_{Si}$	épaisseur de la plaquette
z	épaisseur du film

La courbure K est obtenue à partir des mesures profilométrique par:

$$(2:2) \quad K = \frac{d^2 w}{dx^2} = 8 \frac{w_{\max}}{L^2}$$

x	distance le long de la plaquette
w	déflexion mesurée
$w_{\max}$	maximum du profil
L	longueur du profil

## 2.3 - DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

### 2.3.1 - Informations générales

La DRX permet d'identifier les phases en présence dans couches, ainsi que leur texture (orientation cristalline). Elle est pratiquée au moyen d'un diffractomètre Siemens D500, utilisant la raie  $\text{CuK}\alpha_1$  qui a 154.060 pm de longueur d'onde. Les espacements entre les plans cristallins sont donnés par la formule de Bragg:

$$(2:3) \quad 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

$d_{hkl}$	distance interplanaire
$\theta_{hkl}$	angle du pic
$\lambda$	longueur d'onde
$S_{kl}$	déformation

A part certaines mesures visant à caractériser précisément le degré d'orientation des couches, tous les spectres ont été mesurés en mode  $\theta$ - $2\theta$  ( $\alpha, \beta, \varphi = 0$  sur la fig. 2-5). Cette mesure ne détecte que les plans cristallins parallèles au substrat. Il faut donc être conscient que pour les films minces, qui sont souvent texturés, les intensités des phases sont pas directement corrélables aux intensités des pics, car ces dernières dépendent du degré d'orientation de la couche.

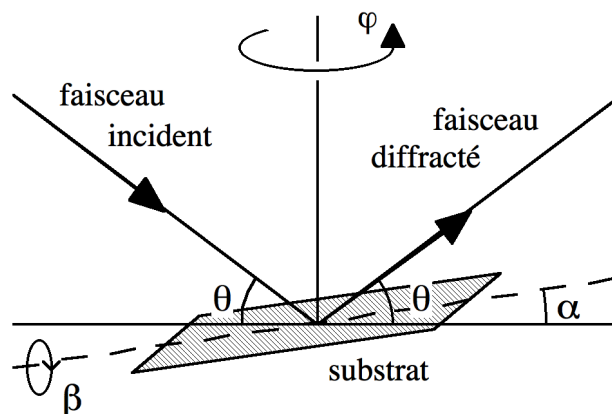


Figure 2-5. Angles de rotation possibles du substrat pour les spectres DRX.

### 2.3.2 - Indices de texturation

Le spectre  $\theta$ - $2\theta$  donne une information sur la texturation, que l'on peut exploiter au moyen des "indices de texturation" selon [Barrett 48], définis comme:

$$(2:4) \quad P_{hkl} = n_{\text{pics}} \frac{I_{hkl}^*}{\sum_{i=1}^{n_{\text{pics}}} I_{h_i k_i l_i}^*} \quad \left| \begin{array}{l} P_{hkl} \text{ indice de texturation} \\ n_{\text{pics}} \text{ nombre de pics} \\ I_{hkl}^* \text{ rapport mesuré/isotrope} \end{array} \right.$$

Selon cette formule,  $P_{hkl}$  varie entre 0 et  $n_{\text{pics}}$ .  $I_{hkl}^*$  est le rapport entre l'intensité mesurée et celui mesuré sur une poudre (échantillon isotrope) de référence du même matériau:

$$(2:5) \quad I_{hkl}^* = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \quad \left| \begin{array}{l} I_{hkl} \text{ intensité mesurée} \\ I_{hkl}^0 \text{ intensité de référence} \end{array} \right.$$

#### *Correction des indices de texturation pour le Pt*

Afin de corriger l'effet de l'angle d'incidence des rayons X (le film n'est pas infiniment épais), il est préférable de comparer le pic (200) à (111), mais (311) à (222), qui est la réflexion de second ordre de (111), car la quantité de matière traversée par le faisceau de rayons X diminue lorsque l'angle d'incidence augmente; il vaut mieux comparer des pics ayant des angles voisins. L'intensité du pic (222) n'apparaît pas directement dans le calcul, mais est utilisée pour corriger celle de (311), avant de l'entrer dans 2:5, selon:

$$(2:6) \quad I_{311}^{*(\text{corrigé})} = I_{311}^* \frac{I_{111}^*}{I_{222}^*}$$

### 2.3.3 - Dispersion angulaire

Dans le cas du Pt, le degré d'orientation a aussi été caractérisée par la mesure de la dispersion angulaire du pic principal, correspondant au plans (111) dans le Pt. Pour ce faire, on reste en condition de diffraction du pic considéré (angle entre la source de rayons X et le détecteur constant), en ne variant que l'angle  $\alpha$  entre la source et le substrat (fig. 2-5). Ce "spectre  $\alpha$ " ("rocking curve") permet de caractériser l'alignement des plans (111) du Pt par rapport au plan du substrat.

### Mesure

Le spectre DRX en  $\theta$ - $2\theta$  ne prend en compte que les plans cristallins parallèles au substrat. Si on a affaire, comme dans les métallisations à base de Pt, à des films orientés, on s'intéresse aussi à la dispersion angulaire des plans par rapport au plan du substrat, comme le schématise la fig. 2-6.

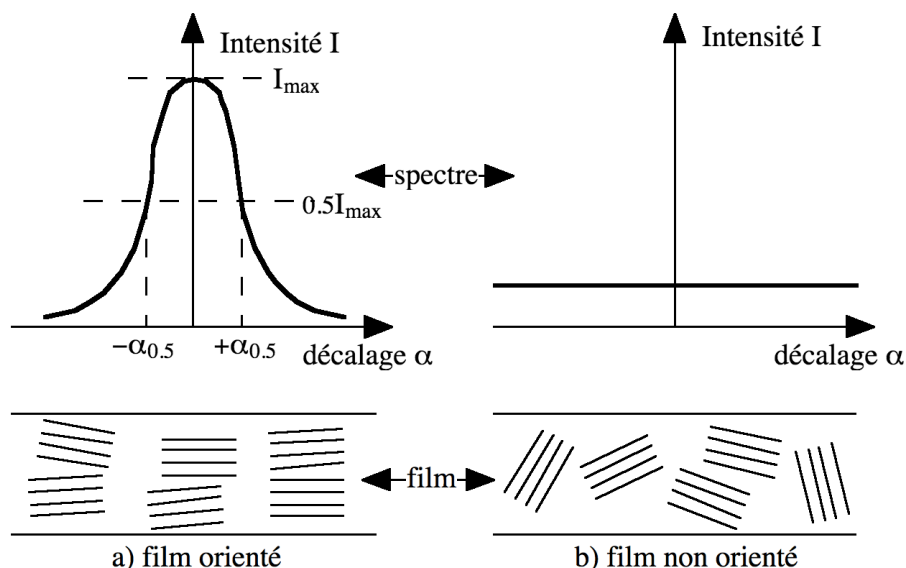


Figure 2-6. Disposition des plans et spectre d'un film a) orienté b) non orienté.

Pour caractériser cette dispersion, on se fixe dans la condition de diffraction d'un pic, c'est-à-dire  $2\theta = 2\theta_{\text{pic}}$ , et on mesure l'intensité  $I$  en variant les deux angles de rotation du substrat  $\alpha$  et  $\beta$  (fig. 2-5). En pratique, comme les pics ont toujours une largeur finie, on se met au maximum d'intensité. Si on admet en outre une symétrie cylindrique, on peut ne faire varier qu'un angle ( $\alpha$ , avec  $\beta = 0$ ), et il suffit de mesurer un spectre intensité( $\alpha$ , 0).

Pour des raisons de précision (les artefacts de mesure augmentent si l'angle entre le faisceau de rayons X et le substrat devient trop rasant, et cet angle ne peut être négatif), il est préférable d'examiner des pics d'ordre supérieur, ce qui permet d'avoir des angles d'incidence du faisceau plus grands. Par exemple, pour le Pt orienté selon (111), on fait la mesure sur (222).

### Calcul de la dispersion angulaire

Une mesure simple de la dispersion consiste à prendre la largeur à demi-hauteur maximale  $\Delta\alpha$  ("FWHM=Full Width at Half Maximum", fig. 2-6) du pic obtenu:

$$(2:7) \quad \Delta\alpha = \alpha_{0,5}^+ - \alpha_{0,5}^-$$

Cette méthode est utilisée pour la déposition épitaxiale sur des cristaux, car les angles de dispersion sont alors très faibles. Nos métallisations peuvent être considérablement plus désorientées. Dans ce cas,  $\Delta\alpha$  et les indices de texturation donnent des résultats trop optimistes, et un calcul plus rigoureux de la dispersion angulaire est nécessaire.

Nous avons donc introduit à cette fin l'angle de décalage par rapport au plan du substrat  $\Delta_{0,5}$  comprenant la moitié des plans cristallins de la réflexion considérée du film. Le développement mathématique correspondant est donné ci-dessous.

### **Dérivation de $\Delta_{0,5}$**

On considère d'abord l'angle  $\gamma$  entre deux orientations équivalentes. Par exemple, pour les plans (111) du Pt:

$$(2:8) \quad \gamma = \text{angle entre les directions } (111) \text{ et } (11\bar{1}) = 70.5^\circ$$

Le domaine de dispersion du pic considéré ne porte que sur la moitié de cet angle; au-delà, on empiète sur celui des autres pics équivalents. On obtient donc l'intensité totale  $I_{\text{totale}}$  en intégrant l'intensité  $I$  du pic sur un angle solide  $S_{\gamma/2}$ , c'est-à-dire toutes les directions dans l'espace faisant un angle plus petit que  $\gamma/2$  avec le plan du substrat:

$$(2:9) \quad I_{\text{totale}} = \iint_{S_{\gamma/2}} I(\alpha, \varphi) \cdot dS$$

De la symétrie cylindrique, on obtient, pour  $-\frac{\pi}{2} \leq \alpha, \varphi \leq \frac{\pi}{2}$ :

$$(2:10) \quad I(\alpha, \varphi) = I(\alpha, 0) \quad \forall \alpha, \varphi$$

On ne varie donc que le seul angle  $\alpha$ , et on obtient, pour l'incrément de l'angle solide et l'intégrale  $I_{\text{totale}}$ :

$$(2:11) \quad dS_\alpha = \pi \cdot |\sin \alpha| \cdot d\alpha$$

$$(2:12) \quad I_{\text{totale}} = \pi \cdot \int_{-\gamma/2}^{\gamma/2} I(\alpha, 0) \cdot |\sin \alpha| \cdot d\alpha$$

Nous avons aussi mesuré les valeurs négatives de  $\alpha$ , pour compenser des effets géométriques dus au diffractomètre.

De façon analogue, l'intensité comprise dans un angle  $\Delta$  par rapport au plan du substrat est donnée par:

$$(2:13) \quad I_{\Delta} = \pi \cdot \int_{-\Delta}^{\Delta} I(\alpha, 0) \cdot |\sin \alpha| \cdot d\alpha$$

Nous avons donc défini  $\Delta_{0,5}$  comme étant l'angle comprenant la moitié de l'intensité totale:

$$(2:14) \quad \Delta_{0,5} : \frac{I_{\Delta_{0,5}}}{I_{\text{totale}}} = \frac{1}{2}$$

Cette valeur donne une image nettement plus réaliste que  $\Delta\alpha$  de la dispersion angulaire. Pour un film parfaitement orienté,  $\Delta_{0,5} \approx 0$ . Pour un film de texture absolument aléatoire, on a simplement la relation entre les angles solides:

$$(2:15) \quad S_{\Delta_{0,5}} = \frac{1}{2} S_{\gamma/2}$$

Celle-ci est équivalente à:

$$(2:16) \quad \cos \Delta_{0,5} = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{\gamma}{2} \right)$$

Dans le cas du Pt (111):  $\gamma/2 = 35.3^\circ$  et  $\Delta_{0,5, \text{aléatoire}} = 24.7^\circ$ .

### 2.3.4 - Mesure de la diffusion entre PbO et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le PbO et le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> réagissent facilement pour former des tantalates de plomb, dont beaucoup ont une structure cristalline dérivée de celle de la pyrochlore. Cette propriété permet de quantifier par DRX l'interdiffusion entre ces deux substances. Une partie des produits possibles, tirés de la base de données JCPDS [49], sont répertoriés dans le tableau 2-VI, avec leur stoechiométrie Pb/Ta et leur distance interplanaire  $d_{222}$  de la structure cubique idéale du pyrochlore.  $d_{222}$  augmente assez régulièrement avec le rapport Pb/Ta, comme le montre la fig. 2-7, et peut donc servir de base à une estimation grossière de la composition du produit de réaction, que l'on obtient par régression linéaire à partir des données:

$$(2:17) \quad \frac{\text{Pb}}{\text{Ta}} \cong 0.176(d_{222}[\text{pm}] - 300) - 0.08$$



Pb	Formule Ta	O	Pb/Ta	(222) [pm]	No. JCPDS
1	4	11	0.25	302	14-317
1	2	6	0.50	305	20-598
1	2	6	0.50	303	23-1165
1.34	2	6.34	0.67	304.4	36-1096
3	4	13	0.75	305	17-613
3	4	13	0.75	305	22-674
2	2	7	1.00	306	19-705
22	18	67	1.22	306.3	36-1096
5	4	15	1.25	306	19-704
14	10	39	1.40	309.1	36-1099
3	2	8	1.50	309	20-599
3	2	8	1.50	309	30-729
3	2	8	1.50	309	30-730

Tableau 2-VI. Quelques tantalates de Pb [49] avec leur stoechiométrie Pb/Ta et distance interplanaire du pic (222) de la structure pyrochlore.

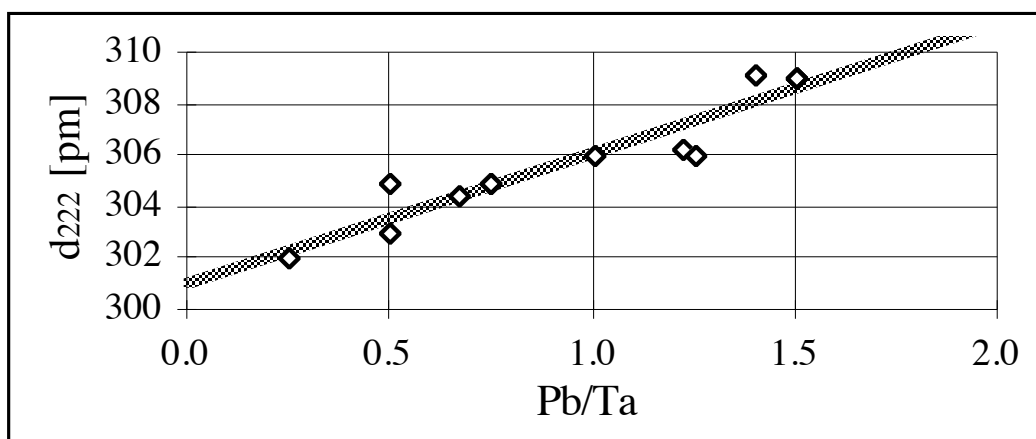


Figure 2-7. Position du pic (222) de la structure pyrochlore en fonction du rapport Pb/Ta dans les tantalates de Pb, d'après le tableau 2-VI.

## 2.4 - RECUITS ET MESURES ÉLECTRIQUES SUR LES MÉTALLISATIONS

### 2.4.1 - Résistance carrée et résistance de contact

Deux grandeurs électriques caractérisent les couches ou empilements de couches conductrices:

- 1) dans le plan: la résistance carrée ( $R_c$ ) de la couche
- 2) hors du plan: la résistance de contact ( $R_{ct}$ ) entre deux couches ou d'une couche avec le substrat.

Ces deux valeurs sont susceptibles d'évoluer lors de l'exposition à une atmosphère oxydante à haute température, en raison de phénomènes de recuit, de sublimation et d'oxydation. La mesure de la résistance à ces traitements thermiques se fait par recuits dans l'oxygène (voir ci-après), ponctués de mesures (à température ambiante) de résistance électrique et d'épaisseur.

### 2.4.2 - Programmes de recuit

Les métallisations sont soumises à des traitements thermiques, principalement dans l'oxygène, permettant d'évaluer la résistance des métallisation à la diffusion et à l'oxydation. Les recuits ont été effectués, sauf mention contraire, dans une installation de traitement thermique rapide (chauffage par lampes) Radiant Technologies RT-66 dans l'oxygène pur à pression atmosphérique. Des recuits de longue durée dans l'air ont aussi été effectués avec un four à tube, et la machine de déposition (Nordiko 2000) a été utilisée pour les recuits dans le vide, avec une pression de base inférieure à  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr (0.4 mPa).

#### *Programme standard d'oxydation*

La résistance à la dégradation est évaluée en soumettant un échantillon donné à des recuits de 10 min dans l'oxygène dans le RT-66, avec un temps de montée en température et de descente de 1 min. Les températures de recuits sont: 200, 300, 400°C, puis tous les 50°C jusqu'à 800°C. Entre chaque recuit, on mesure la résistance électrique (résistance carrée ou de contact), ainsi que, dans certains cas, l'épaisseur de la couche.

Un programme plus sommaire a été utilisé lors de l'étude sur TiN et ZrN (annexe C), avec des recuits de 5 min à 200, 300, 400°C, puis tous les 100°C.

### 2.4.3 - Mesure de la résistance carrée

La mesure de la résistance parallèle à la surface (résistance carrée) de la couche en fonction du recuit permet de caractériser sa résistance à l'oxydation. Elle est semblable à celle utilisée par Cvelbar et al. [Cvelbar 50], sauf que la mesure ne se fait pas in situ.

#### Méthodes utilisées

En raison des couches trop épaisses d'oxyde pouvant se former lors des recuits à la surface des échantillons, nous n'avons utilisé la méthode des 4 points que pour la mesure des électrodes de RuO<sub>2</sub> (chapitre 4). Les couches pouvant s'oxyder ont été mesurées en utilisant des échantillons ad hoc déposés selon deux méthodes (a et b).

- On dépose sur un morceau de Si-SiO<sub>2</sub> la couche à tester, que l'on couvre avec deux contacts de Ti(10nm)-Pt(200nm), déposés à 400°C, selon la fig. 2-8a.
- Dans ce cas, on dépose d'abord, au moyen d'un masque, deux contacts épais de Ru (env. 500 nm) des deux côtés de l'échantillon (fig. 2-8b), en utilisant une couche d'adhérence de Ti (10 nm). Ensuite, une bande de la métallisation à mesurer est déposée sur l'échantillon, aussi au moyen d'un masque.

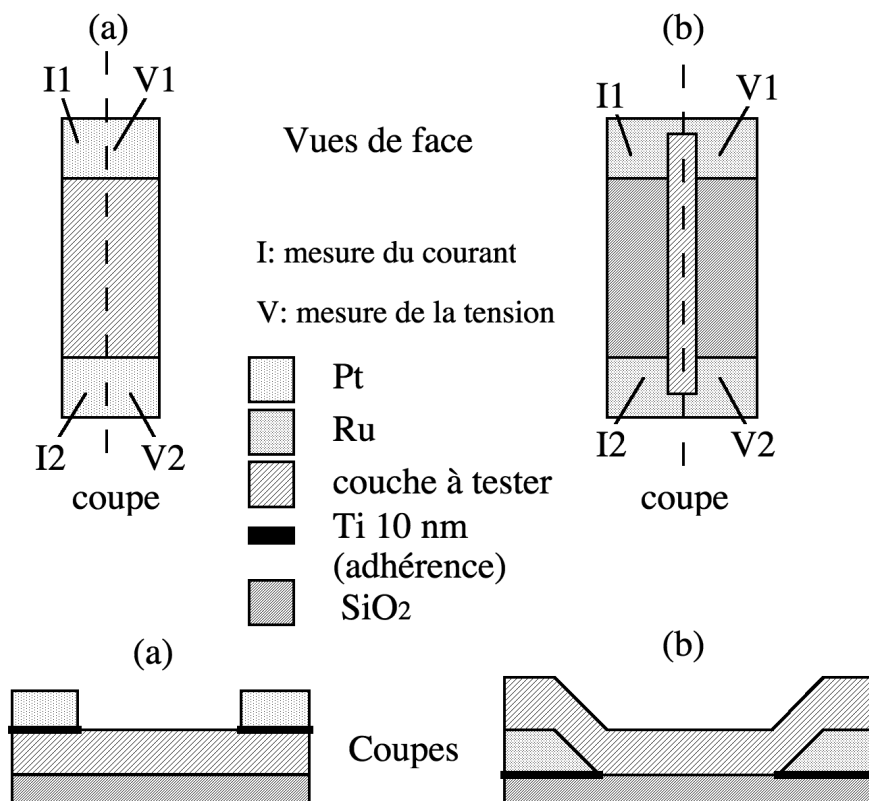


Figure 2-8. Échantillons pour la mesure électrique de l'oxydation des couches (méthodes a et b).

La méthode (a), utilisée d'abord, a très vite montré plusieurs désavantages. L'oxygène pouvant diffuser à travers le Pt, l'interface entre celui-ci et la couche à tester peut se dégrader assez vite par formation d'un oxyde isolant, et on ne mesure plus la résistance longitudinale de la couche, mais celle de l'interface.

La méthode (b) corrige ce problème. Le contact se trouvant sous la couche, et le Ru étant un métal semi-noble, il y a peu de risques d'oxydation préférentielle du contact. D'autre part, le Ru qui n'est pas couvert par la couche ne s'oxyde que lentement, et le produit ( $\text{RuO}_2$ ) est aussi un bon conducteur. Finalement, le point de fusion très élevé du Ru ( $2310^\circ\text{C}$ ), tend à diminuer les réactions avec les couches déposées dessus, ce qui rend les mesures faites par cette méthode d'autant plus fiables.

Toutefois, certains films présentent beaucoup de contraintes, notamment les nitrures déposés sous polarisation élevée, et doivent donc être électrodés selon (a).

### **Calcul de la résistance carrée et de la résistivité**

Des mesures de résistance et d'épaisseur, on obtient la résistance carrée  $R_c$ :

$$(2:18) \quad R_c = \frac{1}{C_c} = R \frac{b}{l}$$

$C_c$	conductance carrée
$R$	résistance mesurée
$b$	largeur du film
$l$	distance entre les contacts

La résistivité  $\rho$  (dans le plan) s'obtient, à l'état déposé, par:

$$(2:19) \quad \rho = R_c \cdot z$$

$z$	épaisseur du film
-----	-------------------

## **2.4.4 - Mesure de la résistance de contact**

### **Méthode utilisée**

La mesure de la résistance de contact  $R_{ct}$  requiert aussi des échantillons ad hoc. Pour une mesure précise, il faut pouvoir au maximum éliminer l'influence de la résistance des couches. Un dispositif en croix, qui est schématisé en fig. 2-9, a donc été choisi, afin de permettre au passage du courant ( $I_1, I_2$ ) d'emprunter un chemin différent de la mesure de la tension ( $V_1, V_2$ ) lors de la mesure de la résistance à 4 fils.

On sépare l'électrode à l'interface dont on veut étudier la résistance de contact. Par exemple, si on suspecte l'apparition d'une résistance de contact entre Cr et  $\text{RuO}_2$  dans une séquence Cr- $\text{RuO}_2$ , on dépose, au moyen d'un masque, une bande de Cr, puis, perpendiculairement à celle-ci, une autre bande - aussi au moyen d'un masque - de  $\text{RuO}_2$ . Le tout est dénoté Cr x  $\text{RuO}_2$ . La piste inférieure (Cr) est déposée sur des contacts en Ru au

moyen d'un masque comme pour la mesure de la dégradation des couches décrite ci-dessus (b).

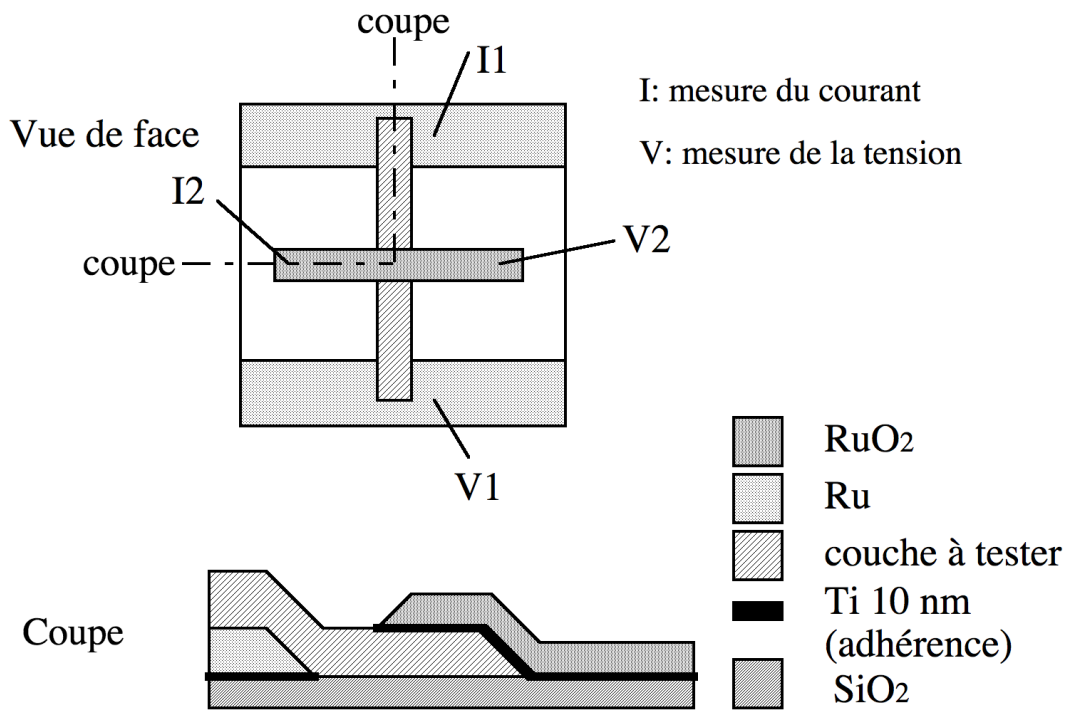


Figure 2-9. Échantillons pour la mesure de la résistance de contact.

### Calcul de la résistance de contact

L'effet de la résistance des pistes étant évité par la mesure en croix à 4 fils, une estimation sommaire de la résistance de contact est donnée par:

$$(2:20) \quad R_{ct} = R \cdot b_1 \cdot b_2 \quad \left| \begin{array}{l} R \quad \text{résistance mesurée à 4 fils (fig. 2.9)} \\ b_1 \quad \text{largeur de la piste inférieure} \\ b_2 \quad \text{largeur de la piste supérieure} \end{array} \right.$$

Aux faibles valeurs de  $R_{ct}$ , on mesure des valeurs négatives de  $R$ , et cette formule n'est donc plus valable. L'erreur provient du fait que la tension dans l'aire de contact n'est pas uniforme. Nous avons donc effectué un calcul par différences finies pour obtenir des estimations plus réalistes de  $R_{ct}$ .

L'aire de contact est divisée en 10 x 10 mailles et répétée 3 fois de part et d'autre du contact le long des deux pistes, qui sont maillées de la même manière. Ce maillage est schématisé à la fig. 2-10, ainsi que les conditions aux bords et les résultats extraits.

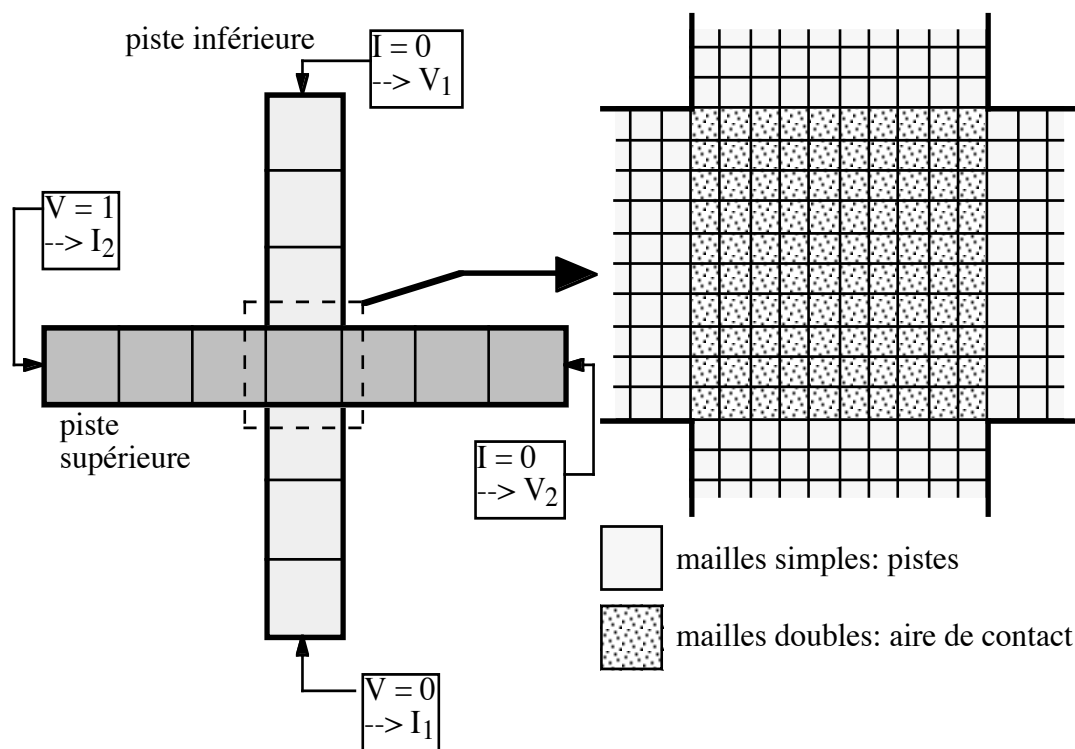


Figure 2-10. Schéma du maillage pour le calcul de la résistance de contact, montrant les conditions aux bords et les résultats extraits (-->).

### Calculs

Pour un élément  $i$ , la loi de Kirchhoff s'écrit:

$$(2:21) \quad 0 = \sum_{j \in \text{voisins}} C_{ij} (V_j - V_i) \quad \left| \begin{array}{l} C_{ij} \text{ conductance} \\ V_{i,j} \text{ tensions} \end{array} \right.$$

La conductance entre deux voisins  $C_{ij}$  se calcule de différentes manières. Pour des voisins respectivement horizontaux et verticaux le long d'une piste, on a:

$$(2:22) \quad C_{ij} = C_{ji} = C_c \frac{v}{u} \quad \left| \begin{array}{l} u \text{ largeur de l'élément} \\ v \text{ hauteur de l'élément} \\ C_c \text{ conductance carrée de la piste} \end{array} \right.$$

$$(2:23) \quad C_{ij} = C_{ji} = C_c \frac{u}{v}$$

Pour des voisins de part et d'autre du contact:

$$(2:24) \quad C_{ij} = C_{ji} = \frac{u \cdot v}{R_{ct}} \quad \left| \begin{array}{l} R_{ct} \text{ résistance de contact} \end{array} \right.$$

La résolution de ce système d'équations (2:21 pour tous les éléments), donne les courants  $I_1=I_2$  et les tensions  $V_1$  et  $V_2$ . La résistance à 4 fils, pour une résistance de contact donnée, se calcule par:

$$(2:25) \quad R = \frac{V_2 - V_1}{I_1} \quad \left| \begin{array}{l} R \text{ résultat du calcul par différences} \\ \text{finies} \end{array} \right.$$

La résistance et les dimensions du contact sont mesurées et les conductances carrées sont estimées des autres expériences. Le calcul de R pour une série de résistances de contact permet d'obtenir  $R_{ct}$  par interpolation inverse.

**Exemple**

Un exemple de calcul (pour un contact de 1x1 mm et des conductances carrées de 1 S) est donné à la fig. 2-11, comparé aux valeurs calculées selon 2:20, ainsi que la différence (absolue et relative) entre les deux courbes. Si la résistance absolue de contact  $R_{ct} \cdot b_1 \cdot b_2$  est grande par rapport à la résistance carrée des pistes, l'erreur relative commise en utilisant 2:20 est faible. Par contre, la résistance mesurée tend vers une valeur négative quand la résistance de contact diminue, et le calcul par différences finies est nécessaire.

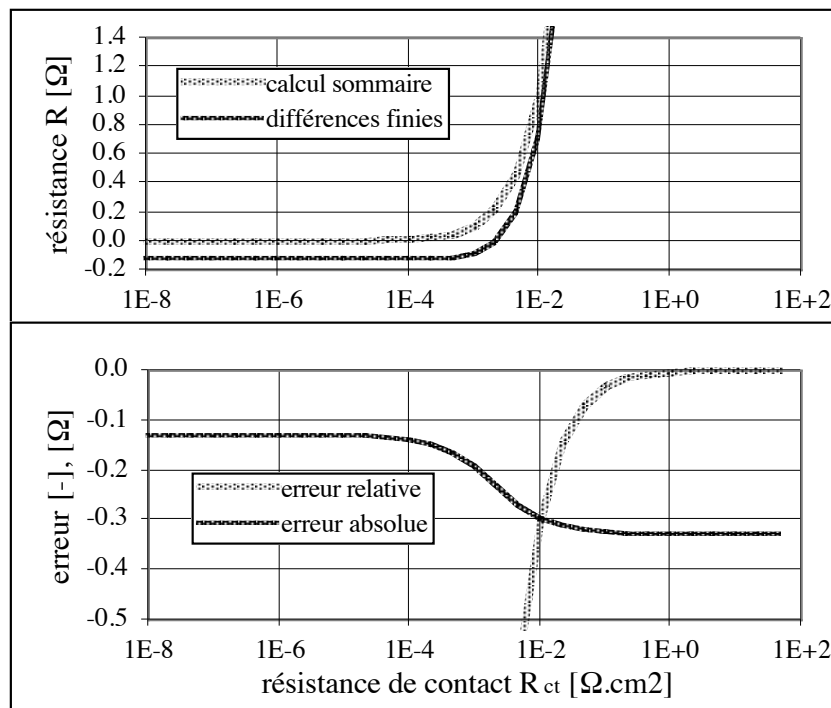


Figure 2-11. Résistance en fonction de la mesure de contact avec le calcul sommaire (2:20) et par différences finies, et erreur commise (absolue et relative) avec 2:20.

## 2.5 - MESURES ÉLECTRIQUES, PYRO- ET PIEZOÉLECTRIQUES SUR LE PZT

Dans toutes les mesures électriques, on adopte comme convention que l'électrode inférieure est à 0 V. Des contacts sont posés sur une électrode supérieure et sur l'électrode inférieure comme le montre la fig. 2-12.

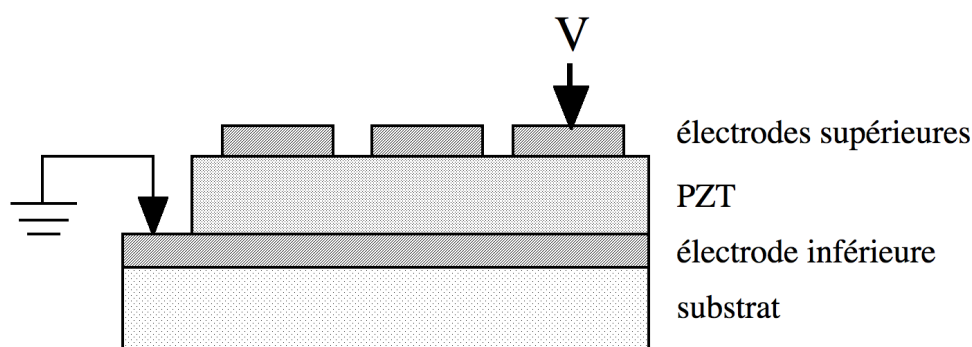


Figure 2-12. Mesures électriques.

### 2.5.1 - Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques sont faites à faible champ (env. 1 kV/cm) sur un analyseur d'impédance HP-4194A. On tire trois grandeurs: le rendement, la permittivité relative  $\epsilon_r$  et les pertes  $\tan \delta$ .

#### **Rendement**

Le rendement ( $q$ ) est la proportion des électrodes supérieures (diamètre env. 0.6 mm) non court-circuitées. On calcule  $q$  en testant typiquement 20 électrodes:

$$(2:26) \quad q = \frac{\text{nombre d'électrodes non court - circuitées}}{\text{nombre d'électrodes testées}}$$

#### **Permittivité relative et pertes**

La permittivité relative  $\epsilon_r$  et les pertes  $\tan \delta$  sont mesurées en fonction de la fréquence entre 100 Hz et 100 kHz. La densité de mesures est de 3 par décade de fréquence, et les résultats donnés sont la moyenne de typiquement 5-10 électrodes. On utilise normalement les valeurs à 1 kHz. La valeur de  $\epsilon_r$  est donné par:



$$(2:27) \quad \epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\epsilon}_{33} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \epsilon_0 \quad \text{permittivité électrique du vide} \\ (8.854 \text{ pF/m}) \end{array} \right.$$

Il découle des calculs effectués à l'annexe B que, en raison du couplage électromécanique et de l'encastrement latéral du film sur le substrat, cette permittivité est une valeur effective intermédiaire entre celle du matériau libre et du matériau totalement encastéré.

### 2.5.2 - Cycles d'hystérèse ferroélectriques

La mesure des cycles d'hystérèse est effectuée à l'aide d'un circuit Sawyer-Tower. La fréquence de mesure est de 50 Hz. Afin d'avoir tous les paramètres, on effectue deux cycles, selon la fig. 2-13, l'un en partant d'abord vers les valeurs positives et l'autre vers les valeurs négatives du champ électrique E. Les valeurs de champ électrique (E) et de polarisation (P) appliquées / extraites sont aussi schématisées sur la figure.

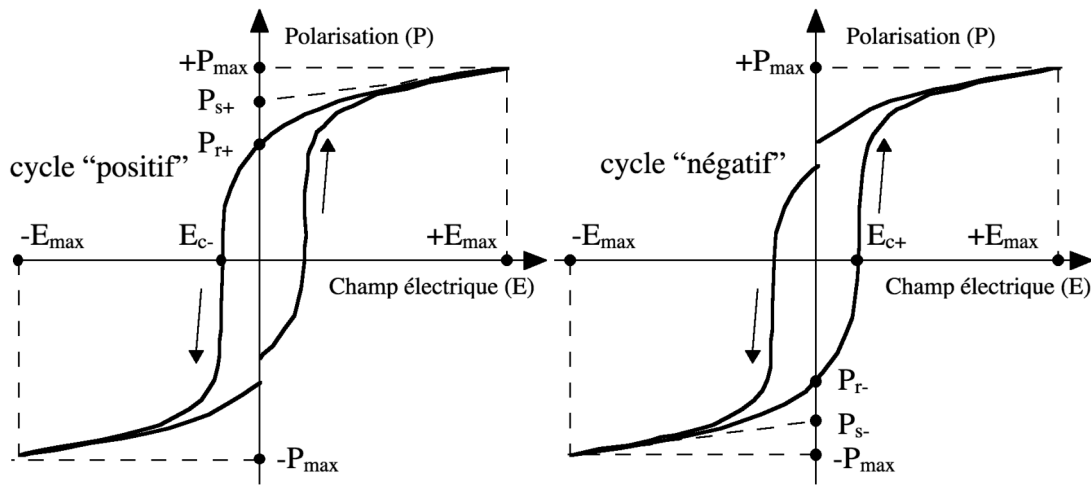


Figure 2-13. Mesures des cycles d'hystérèse ferroélectriques et paramètres extraits.

Nous définissons donc les grandeurs suivantes:

$$(2:28) \quad E_c = \frac{1}{2} (E_c^+ - E_c^-) \quad (\text{champ coercitif moyen})$$

$$(2:29) \quad \Delta E_c = \frac{1}{2} (E_c^+ + E_c^-) \quad (\text{décalage du champ coercitif, champ interne})$$

$$(2:30) \quad P_r = \frac{1}{2} (P_r^+ - P_r^-) \quad (\text{polarisation rémanente moyenne})$$

Ces mesures ne permettent pas de connaître les valeurs absolues de la polarisation, et la mesure du décalage des polarisations rémanentes n'a pas de sens.

### 2.5.3 - Mesures piézoélectriques

Des techniques interférométriques ont été utilisées pour mesurer les déplacements induits par effet piézoélectrique inverse lors de l'application de champs électriques sur les films. De ces déplacements, on déduit les coefficients piézoélectriques effectifs  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$  du film. La dérivation mathématique et le sens physique de ces coefficients sont traités à l'annexe B.

#### *Champs électriques appliqués*

Comme pour les mesures diélectriques, on applique un faible champ électrique alternatif de l'ordre de 0.1 MV/m sur l'échantillon pour mesurer  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$ . La fréquence est de 1 kHz, comme celle des valeurs nominales de la permittivité et des pertes diélectriques. Sur ce champ alternatif, on superpose un champ électrique continu quasi-statique. La variation lente de ce champ selon un cycle semblable à celui utilisé pour les mesures ferroélectriques nous donne un cycle d'hystérèse des coefficients piézoélectriques.

#### *Mesure des déplacements*

La mesure du déplacement dû au coefficient  $\tilde{d}_{33}$  est faite par interférométrie différentielle à deux faisceaux [Kholkin 51]. Un faisceau mesure le déplacement de l'électrode supérieure du film sur la face avant et l'autre mesure celui de la face arrière (polie et métallisée) de l'échantillon. Le signal réel est la différence entre les deux. Cette méthode évite les erreurs dues à la flexion de l'échantillon, qui résulte du coefficient  $\tilde{\epsilon}_{31}$ , et qui peut fausser les mesures.

Dans le cas de  $\tilde{\epsilon}_{31}$ , on mesure la flexion d'une membrane micro-usinée de Si. Dans ce cas, une mesure interférométrique à faisceau unique est effectuée.

### 2.5.4 - Mesures pyroélectriques

La pyroélectricité est caractérisée en imposant un cycle alternatif triangulaire de température de faible amplitude (env. 1 K) autour de la température ambiante au moyen d'un élément Peltier. L'échantillon y répond par un courant pyroélectrique:

$$(2:31) \quad I = \lambda_3 S \frac{dT}{dt} \quad \left| \begin{array}{ll} I & \text{courant pyroélectrique} \\ \lambda_3 & \text{coefficient pyroélectrique (effectif)} \\ S & \text{surface de l'électrode} \\ dT/dt & \text{taux de variation de la température} \end{array} \right.$$

Du courant, on tire aisément la valeur de  $\lambda_3$ .

## 2.6 - MICROSCOPIE

### 2.6.1 - Microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons sont observés au moyen d'un microscope à effet de champ Jeol 6300C. Dans certains cas, un microscope classique (Cambridge S-360) a été utilisé. Aucune préparation particulière (dorage) n'a été effectuée avant l'observation. Les échantillons sont directement observés pour les vues de surface et cassés (surface de rupture) pour les sections transverses.

### 2.6.2 - Microscope électronique à transmission (MET)

Les observations en transmission de sections transverses ont principalement été effectuées sur un Philips EM430, ainsi que sur un Hitachi HF-2000 FEG. C'est ce dernier qui a été utilisé pour effectuer les analyses de composition. D'autres microscopes ont aussi été utilisés.

La préparation des échantillons MET implique plusieurs étapes:

- 1) collage face contre face de deux morceaux
- 2) rectification, amincissement et polissage mécanique des tranches
- 3) traitement final d'amincissement par bombardement ionique

Deux techniques ont été utilisées sur le HF-2000 pour les mesures de composition: l'EDS (spectroscopie de dispersion d'énergie - *energy dispersive spectroscopy*) et l'EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons - *electron energy loss spectroscopy*). Cette dernière est moins sensible, mais permet une meilleure résolution latérale.

## 2.7 - MESURE DE LA COMPOSITION DES COUCHES

### 2.7.1 - Spectres et profils Auger et ESCA

Les spectres et profils Auger (spectroscopie des électrons Auger) ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer 660, avec une tension de faisceau d'analyse de 3 kV. Un Perkin-Elmer 5500 est utilisé pour les spectres et profils ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis* - spectroscopie des électrons pour l'analyse chimique). Dans les deux cas, le décapage lors des profils est effectué avec un faisceau d'Ar de 2 kV balayé sur 2x2 mm, en alternance avec l'analyse. Les échantillons ne sont pas tournés lors du décapage.

### 2.7.2 - Mesures par micro- et nanosonde

#### *Microsonde*

Une microsonde EDS (ARL-SEMQ) a été utilisée pour la mesure de deux compositions: une de PT et une de PZT, à des épaisseurs différentes. Une série d'échantillons de céramique de PZT massifs ayant une teneur en Pb supposée stoechiométrique et différentes teneurs en Zr a aussi été mesurée en tant que référence. Une tension d'accélération de 10 et un courant de 50 nA ont été utilisés. Dans tous les cas, les facteurs et corrections utilisés sont ceux des substances massives, sans tenir compte de l'épaisseur finie des films.

#### *Nanosonde (MET)*

Comme mentionné ci-dessus (2.6), des mesures EDS et EELS ont aussi été effectuée dans le MET par nanosonde.

### 2.7.3 - Teneur en Pb du PZT à partir de l'épaisseur

Nous avons utilisé les mesures d'épaisseur, méthode décrite dans une publication antérieure [Maeder 52], afin d'obtenir une estimation grossière de la composition.

Nous admettons que le coefficient de collage du Ti et du Zr restent constants, et que seul celui du plomb peut varier. Nous faisons aussi l'hypothèse que les films sont denses et, dans le cas des films déficitaires en Pb, composés de ZT+PZT, où ZT est du  $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$  et le PZT la pérovskite stoechiométrique.

Le taux de déposition mesuré est la moyenne pondérée de celui de ZT et de PZT, où y est la teneur en Pb définie selon 6:4 :

$$(2:32) \quad \dot{z} = y \cdot \dot{z}_{\text{PZT}} + (1 - y) \dot{z}_{\text{ZT}}$$

$\dot{z}$	taux de déposition mesuré
$\dot{z}_{\text{ZT}}$	taux de déposition sans PbO
$\dot{z}_{\text{PZT}}$	taux de PZT calculé à partir de $\dot{z}_{\text{ZT}}$

$\dot{z}_{\text{ZT}}$  est le taux mesuré de  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  en déposant sans PbO et  $\dot{z}_{\text{PZT}}$  le taux escompté de PZT stoechiométrique tiré de  $\dot{z}_{\text{ZT}}$ , obtenu en multipliant  $\dot{z}_{\text{ZT}}$  par le rapport de volume molaire entre le PZT et  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ :

$$(2:33) \quad \frac{\dot{z}_{\text{PZT}}}{\dot{z}_{\text{ZT}}} = \frac{V_{\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3}}{x \cdot v_{\text{ZrO}_2} + (1 - x) \cdot v_{\text{TiO}_2}}$$

$v$	volumes molaires
$x$	teneur en Zr selon 6:2

En se référant aux densités calculées des paramètres mailles du  $\text{TiO}_2$  (rutile) et  $\text{ZrO}_2$  (baddeleyite) [49] et du PZT en fonction de la composition [Eremkin 53], on obtient un rapport  $\dot{z}_{\text{PZT}}/\dot{z}_{\text{ZT}}$  remarquablement constant de  $2.03 \pm 0.01$ .

En combinant 6:4 et 2:32, on obtient une estimation de la teneur en Pb:

$$(2:34) \quad y = \frac{\text{Pb}}{\text{Zr} + \text{Ti}} \cong \frac{\dot{z} - \dot{z}_{\text{ZT}}}{\dot{z}_{\text{PZT}} - \dot{z}_{\text{ZT}}} \cong \frac{\dot{z} - \dot{z}_{\text{ZT}}}{1.03 \cdot \dot{z}_{\text{ZT}}}$$

### ***Cas des films riches en Pb***

Le traitement est analogue pour un film contenant un excès de Pb. On considère dans ce cas que le film est composé de PbO et de PZT stoechiométrique. Toutefois, la formule 2:34 a aussi été utilisée, les résultats étant quasiment équivalents.



## **3 - ÉLECTRODES INFÉRIEURES DE PLATINE SUR SILICIUM PASSIVÉ**

3.1	Introduction et revue de la littérature.....	43
3.2	Objectifs et démarche expérimentale.....	47
3.3	Étude de la diffusion de Ti-Pt sur SiO <sub>2</sub> .....	51
3.4	Étude et stabilisation de Pt sur Ti, Zr et Ta.....	59
3.5	Étude de la déposition de Pt sur TiO <sub>2</sub> .....	72
3.6	Discussion générale du chapitre .....	85
3.7	Conclusions du chapitre .....	87

### **3.1 - INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE**

Le platine, en raison de son inertie chimique et sa faible diffusivité, est le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode inférieure pour la déposition de matériaux ferroélectriques tels que le PZT. En revanche, le Pt n'est une barrière ni contre le Si, ni contre l'oxygène [Fox 30, Mohammadi 54], ce qui nécessite la passivation du Si avec l'oxyde (SiO<sub>2</sub>) ou le nitrure (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). De plus, le Pt adhère mal sur SiO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nécessitant des couches d'adhérence [Spierings 27] de métal réactif. Celles-ci peuvent s'oxyder et diffuser à travers le Pt, influençant la germination du PZT. De plus, nous verrons dans ce chapitre qu'elles influencent aussi la diffusion de PbO à travers le Pt et l'orientation cristallographique de ce dernier.

#### ***Couches d'adhérence***

La couche d'adhérence doit avoir une affinité élevée envers l'oxygène ou l'azote, afin de favoriser une réaction chimique:  $M + Si(O,N) \rightarrow M(O,N) + Si$  où M est un métal (adhérence réactive [Ohring 55]). C'est notamment le cas pour Ti, Zr et Ta (tableau 3-I). En fait, la réaction interfaciale est plus complexe, et peut entraîner la formation de composés entre le Si et la couche d'adhérence utilisée, comme c'est le cas pour le Ti [Morgan 56, Wang 57] et le Nb (similaire au Ta) [Wang 57]. De plus, l'oxygène libéré par le Si peut se dissoudre jusqu'à un certain point dans le Ti et le Zr métalliques.

Le métal de loin le plus utilisé comme couche d'adhérence pour la déposition de Pt sur Si-SiO<sub>2</sub> est le Ti.

Oxyde	Espèce diffusante dans l'oxyde	Enthalpie libre de formation $-\Delta G_f^0$ [kJ/mol] métal / O <sub>2</sub>	Nitrure	Enthalpie libre de formation $-\Delta G_f^0$ [kJ/mol] métal / N <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	Ti quelques %O	-888 / -888	TiN	-309 / -619
ZrO <sub>2</sub>	O	-1036 / -1036	ZrN	-336 / -672
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O	-955 / -764	TaN	-222 / -443
SiO <sub>2</sub>		-822 / -822	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-214 / -321

Tableau 3-1. Espèce diffusante dominante dans les oxydes de Ta, Ti et Zr [Matzke 58, Stroud 59], enthalpies libres standard (25°C et 101.3 kPa) de formation des oxydes et nitrures [Weast 60], par mole de métal, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Les enthalpies de formation de SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont données en comparaison.

### Oxydation et diffusion du Ti-Pt

Le fait que le Ti peut s'oxyder et diffuser à travers le Pt lorsque la métallisation est exposée à l'oxygène à haute température [Spierings 27, Bruchhaus 28, Sreenivas 29, Fox 30, Park 31] fait l'objet d'un consensus général. Cette diffusion a été étudiée dans le cadre de ce travail [Spierings 27, Bruchhaus 28, Sreenivas 29, Fox 30, Park 31]. Par contre, l'épaisseur de Ti préconisée est très variable. Certains travaux semblent indiquer qu'une couche d'adhérence n'est pas nécessaire [Jones 61]. D'autres préconisent des couches épaisses (env. 100 nm) [Bruchhaus 28, Hren 33]. La plupart [Spierings 27, Fox 30, Park 31] utilisent une faible épaisseur (typiquement 10 nm de Ti sous env. 100 nm de Pt), permettant une bonne adhérence, tout en évitant au maximum les problèmes associés à la diffusion et l'oxydation de grandes quantités de Ti. Ces études sont toutefois entachées de nombreuses incertitudes. Notamment, la température et la pression auxquelles le Pt a été déposé n'est souvent pas mentionnée, laissant planer de sérieux doutes sur sa densité. La présence de vides entre les grains de films de Pt peu denses rend toute discussion sur le comportement à l'oxydation et à la diffusion très aléatoire. Jones et al. [Jones 61] ont effectué une des études les plus systématiques, où ils ont notamment constaté que:

- La présence d'une couche d'adhérence de Ti sous le Pt influence défavorablement la polarisation rémanente du PZT.
- Le Ti diffuse vers et sous la surface du Pt. Curieusement, l'épaisseur et la température de déposition du Pt n'ont que peu d'influence. Cela peut être expliqué par une mauvaise densité du Pt: la "haute température" de déposition était 200°C, ce qui est trop bas pour densifier la couche.



Finalement, plusieurs auteurs [Spierings 27, Hren 33, Summerfelt 62], ont constaté, lors du recuit des métallisations à haute température, la formation d'excroissances sur le platine dues à la recristallisation sous compression de ce dernier. Ce phénomène semble lié à une déposition à une température trop faible de la métallisation, donnant une microstructure très instable.

Afin d'éliminer la diffusion du Ti, une pré-oxydation de celui-ci, donnant une séquence  $TiO_2$ -Pt a été indépendamment proposée par Al-Shareef et al. [Al-Shareef 63] et, dans le cadre de cette thèse, par Sreenivas et al. [Sreenivas 29].

### **Comparaison des orientations cristallines**

On désire contrôler la texture des métallisation, afin de vérifier l'existence de relations d'orientation entre Pt et PZT. Le tableau 3-II, où sont reportés les indices de texturation P (2.3.2) des trois orientations (111), (200) et (311) du Pt, ainsi que l'angle de dispersion  $\Delta_{0.5}$  des plans (111), donne des résultats préliminaires obtenus dans ce travail sur différentes couches d'adhérence. Le Pt croît avec une très forte texture (111) sur Ti, Zr et Ta. Celle-ci est beaucoup plus faible sur  $TiO_2$ . A titre de comparaison, les données pour un film de Pt hypothétique ayant une orientation complètement aléatoire et pour la surface (111) d'un monocristal de Pt sont aussi reportées.

<b>Métallisation</b>	<b>P<sub>111</sub></b>	<b>P<sub>200</sub></b>	<b>P<sub>311</sub></b>	<b><math>\Delta_{0.5}</math></b>	<b>No</b>
Ti-Pt	3.00	0.00	0.00	3.3°	#1301
Zr-Pt	3.00	0.00	0.00	2.9°	#1465
Ta-Pt	3.00	0.00	0.00	1.6°	#0934
$TiO_2$ -Pt	2.60	0.09	0.31	23.0°	#1145
Pt aléatoire	1.00	1.00	1.00	24.7°	
cristal de Pt (111)	3.00	0.00	0.00	0.0°	

Tableau 3-II. Texture du  $TiO_2$  - Pt, comparée aux systèmes métal - Pt, selon des résultats préliminaires.

### **Effet de la couche d'adhérence sur la germination du PZT**

Les résultats de Kwok et Desu [Kwok 64] montrent que l'énergie d'activation pour la germination de la phase pérovskite du PZT est nettement plus élevée que celle pour sa croissance (441 contre 112 kJ/mol). La cristallisation de la pérovskite est toutefois nettement facilitée par la présence de Ti à la surface du Pt [Abe 32, Klissurska 34, Hase 65], et cela avec plusieurs méthodes de déposition, démontrant que, dans la plupart des cas, la germination est hétérogène à l'interface électrode - PZT.

L'enrichissement du PZT en Ti près de la surface peut expliquer cet effet en partie (le PZT riche en Ti est plus facile à cristalliser). Toutefois, les travaux effectués dans ce laboratoire sur du PZT sol-gel par Klissurska et al. [Klissurska 34] montrent une facilitation de la

germination tant sur Ta-Pt que sur Ti-Pt, bien que le Ta déstabilise la pérovskite, par rapport à la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt, où le Ti ne diffuse pas à la surface [Sreenivas 29]. La présence de germes à la surface du Pt est donc importante pour faciliter la germination de la pérovskite.

La germination du PZT sur Pt est donc, dans la plupart des travaux, dominée par la diffusion - mal contrôlée et dépendante des conditions de déposition - de la couche d'adhérence. Un traitement d'oxydation de la structure Ti-Pt ("post-oxydation" dans ce travail) entre sa déposition et celle du PZT peut rendre la diffusion et l'oxydation du Ti à la surface plus reproductible, mais ne permet pas d'en contrôler précisément l'amplitude. L'étude et la maîtrise de la germination de PZT sur l'électrode exigent donc la suppression de la diffusion, ce qui permet ensuite la modification contrôlée de la surface de l'électrode par déposition de couches de germination (voir chapitre 6).

### ***Diffusion de PbO***

Le PbO peut diffuser à travers le Pt lors de la déposition ou le recuit du film de PZT et, en réagissant rapidement avec le SiO<sub>2</sub>, altérer l'intégrité de la structure. Selon les résultats de Hren et al. [Hren 33], la dégradation de l'électrode lors de la déposition du PZT est favorisée par une déposition à basse température de la métallisation, et l'absence de la couche d'adhérence (de Ti). La métallisation à base de Pt donnant le meilleur résultat comportait une couche de Ti très épaisse (env. 100 nm). La nature et l'état d'oxydation de la couche d'adhérence joue donc un rôle important dans la résistance à la diffusion de PbO des métallisations à base de Pt.

### ***Électrodes à base de platine: autres couches d'adhérence***

D'autres couches d'adhérence que le Ti sont utilisées. Notamment, nos travaux préliminaires ont montré que les métallisations utilisant Ti avaient des problèmes d'adhérence sur le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après recuit, et les métallisations mises au point sur ce genre de substrat (entre autres) utilisent souvent le Ta, sans qu'on sache vraiment pourquoi, les deux métaux pouvant potentiellement adhérer réactivement au Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d'après le tableau 3-I. D'autre part, Sameshita et al. [Sameshita 66] ont obtenu une meilleure barrière à la diffusion de PbO en utilisant une séquence Ta-Ti-Pt qu'avec Ti-Pt pour la déposition de PZT sur Si-SiO<sub>2</sub>.

Takemura et al. [Takemura 67] ont comparé Ta-Pt et Ti-Pt, directement sur Si, pour la déposition de films de SrTiO<sub>3</sub>, où la diffusion de PbO n'est pas un problème. Dans le cas du Ti, ils ont observé une oxydation et diffusion du Ti et du Si dans le SrTiO<sub>3</sub>, alors qu'en utilisant Ta, aucune diffusion de Ta ou de Si n'est détectée dans le SrTiO<sub>3</sub>, mais le Ta s'oxyde sous Pt.

### ***Discussions et conclusions***

Aucune étude systématique ou explication des mécanismes de diffusion des couches d'adhérence et du PbO n'a été faite dans la littérature. Les réactions de diffusion dans ces métallisations sont relativement mal contrôlées et comprises, ce qui limite l'étude de la nucléation du PZT. Notamment, très peu de recherche a été faite sur le comportement à la diffusion d'autres couches d'adhérence que le Ti, et l'épaisseur de Ti préconisée par les différents auteurs est très variable.

On peut établir une corrélation intéressante entre la diffusion de Ti lors de l'oxydation de Ti-Pt et les données expérimentales concernant la diffusion dans le TiO<sub>2</sub> (tableau 3-I). Le Ti y étant plus mobile que l'oxygène, l'oxydation de Ti-Pt se ferait, si on admet qu'un oxyde se forme dans les joints de grains du Pt, surtout par le mouvement de Ti vers la surface du Pt plutôt que celui de l'oxygène dans le Ti, ce qui correspond aux résultats observés. Inversement, d'autres métaux utilisables comme couches d'adhérence tels que le Ta et le Zr, devraient, en suivant le même raisonnement et d'après le tableau 3-I, s'oxyder sous le Pt, car c'est l'oxygène qui fait l'essentiel de la diffusion dans leur oxyde.

La métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt constitue certes une solution au problème de la diffusion de Ti, mais la germination du PZT y est difficile. D'autre part, la texture du Pt que nous avons obtenu sur TiO<sub>2</sub> est nettement moins marquée que sur Ti, et l'adhérence peut potentiellement aussi poser problème, n'étant plus réactive.

On désire donc, pour la germination du PZT, remplacer la diffusion incontrôlée de la couche d'adhérence par l'adjonction contrôlée de germes

## **3.2 - OBJECTIFS ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE**

Le but de ce chapitre est l'étude et la maîtrise des phénomènes de diffusion de la couche d'adhérence et du PbO à travers le Pt déposé sur Si-SiO<sub>2</sub>. D'autre part, nous cherchons à contrôler la texture de l'électrode.

La maîtrise des réactions de diffusion permet la fabrication de métallisations stables, nécessaires à l'étude de la déposition du PZT, et l'utilisation de différentes textures de Pt permet la vérification de relations d'orientation cristallographiques entre le Pt et le PZT.

A ces fins, nous avons choisi comme couches d'adhérence plusieurs métaux réactifs (Ti, Zr et Ta), et étudié l'effet de différents traitements de stabilisation de la structure métal - Pt. Les échantillons ont été déposés par pulvérisation à haute température, afin d'avoir des couches denses.

### **Métaux réactifs choisis en tant que couche d'adhérence**

Nous avons choisi, en plus du Ti, le Zr et le Ta, afin de vérifier si la diffusion dans les joints de grains Pt suit les mêmes tendances que celle dans les oxydes. Concrètement, nous voulons vérifier si le Zr et le Ta s'oxydent sous le Pt, contrairement au Ti. Un tel comportement est prometteur, car il évite dans une large mesure l'apparition de la couche d'adhérence à la surface du Pt, et favorise le maintien de l'adhérence de ce dernier.

D'autre part, l'effet de la couche d'adhérence sur la diffusion du PbO à travers le Pt a été étudié. En raison des différences de comportement à l'oxydation des métaux et d'affinité chimique des oxydes avec le PbO (le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ont une plus forte affinité que le  $\text{ZrO}_2$ ), un comportement contrasté est escompté.

### **Stabilisation de la métallisation par traitements d'oxydation**

Nous avons utilisé 4 différents degrés de stabilisation, schématisés à la fig. 3-1:

- Sans stabilisation. La séquence M-Pt, où M est un métal réactif, est utilisée telle quelle.
- Post-oxydation. La séquence M-Pt est oxydée après sa déposition.
- Oxydation intermédiaire. On interrompt la déposition du Pt pour effectuer le traitement d'oxydation, avant de déposer le reste du Pt.
- Pré-oxydation. Le métal réactif (M) est oxydé avant la déposition du Pt, par l'oxydation du métal et/ou déposition réactive dans l'oxygène de l'oxyde (MO).

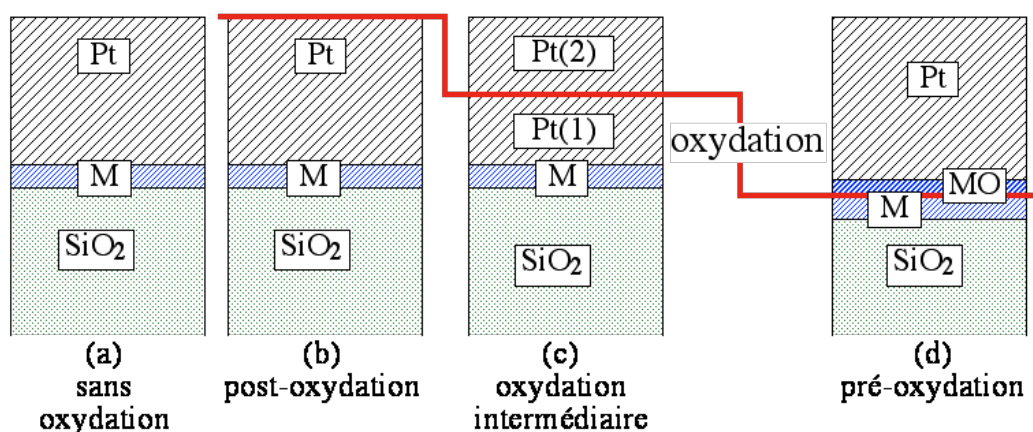


Figure 3-1. Stabilisation des électrodes.

L'oxydation intermédiaire (c) combine potentiellement les avantages de la pré-oxydation (d) et de la post-oxydation (b):

- Si on pré-oxyde le métal réactif avant la déposition du Pt (d), la germination et l'adhérence du Pt sera probablement moins favorable, car, le Pt étant alors déposé sur un oxyde, on perd les avantages de l'adhérence réactive et probablement ceux de la forte texturation (tableau 3-II) des couches d'adhérence. L'oxydation après déposition d'une partie du Pt (c) conserve la germination du Pt sur une couche métallique. Si le métal réactif ne diffuse pas trop à la surface du Pt (Ta, Zr), on escompte une orientation du reste du Pt sur la première couche, et donc la conservation d'une forte texture (111).
- Si on oxyde la séquence métal - Pt après la déposition du Pt (b), une certaine pollution des joints de grains par le métal réactif est escomptée, par diffusion en mode métallique ou oxyde, même en cas de faible diffusion du métal (fig. 3-2). L'oxydation intermédiaire évite la présence de métal réactif à la surface, la principale force motrice pour sa diffusion étant l'oxydation.

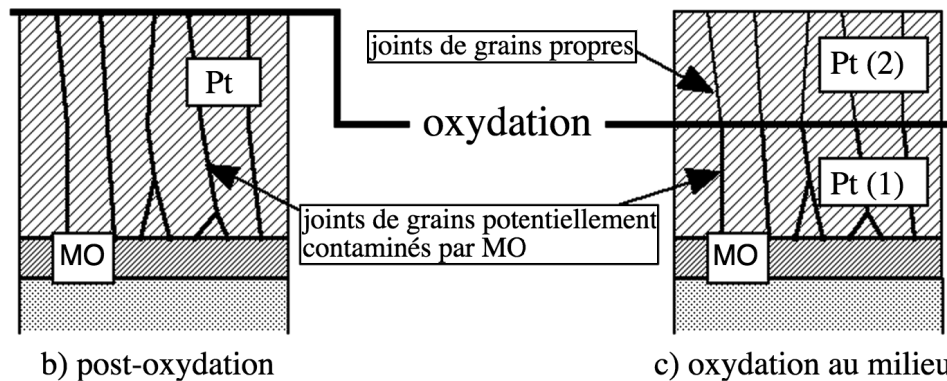


Figure 3-2. Différence escomptée entre l'effet d'un traitement d'oxydation au milieu (c) et après la déposition du Pt (b).

### Organisation des études effectuées

Les études et résultats font l'objet de trois parties. Les types et épaisseurs des métallisations correspondants sont résumés à la fig. 3-3.

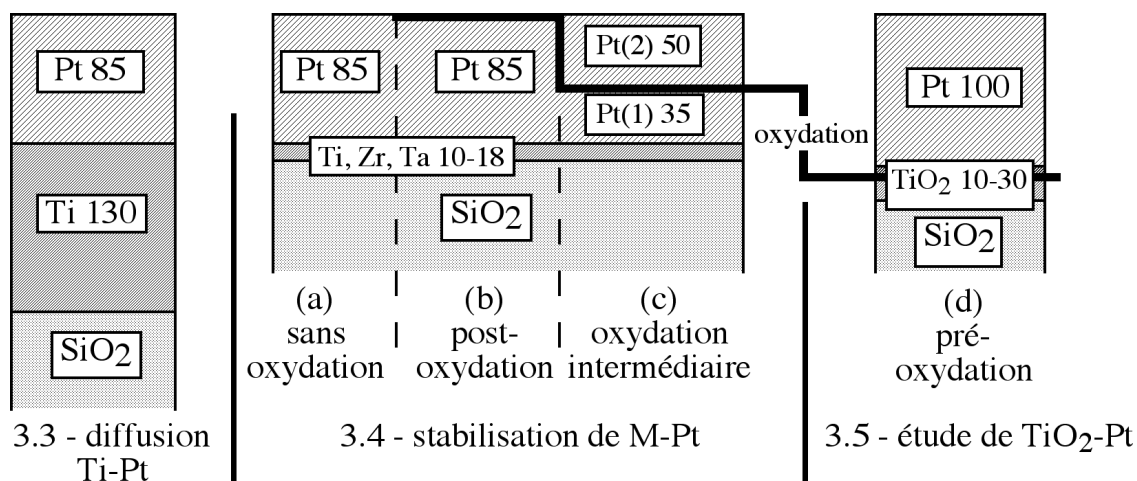


Figure 3-3. Plan des différentes études. Les épaisseurs sont en nm.

- 3.3 Nous examinerons d'abord la dégradation de la séquence Ti (épais) - Pt sur SiO<sub>2</sub>. Une grande épaisseur de Ti est choisie, afin de pouvoir séparer les réactions du Ti avec le SiO<sub>2</sub>, d'une part, et avec le Pt et l'oxygène atmosphérique, d'autre part.
- 3.4 L'effet de la couche d'adhérence et du traitement de stabilisation - oxydation intermédiaire ou post-oxydation - sur des métallisations minces (couche d'adhérence env. 15 nm, Pt env. 80 nm) de Ti-Pt, Ta-Pt et Zr-Pt sera ensuite traité.
- 3.5 Finalement, nous traiterons dans cette partie la pré-oxydation (déposition oxyde - Pt) dans le cas du Ti - la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt. Cette méthode, en raison du mécanisme différent de germination du Pt, constitue un cas à part.

### Test de dégradation

Lors de la déposition de films minces ferroélectriques, les métallisations sont non seulement soumises aux conditions oxydantes, mais entrent en contact avec le PbO, auquel elles doivent être imperméables. Nous avons donc déposé sur chaque métallisation le même film de PbTiO<sub>3</sub> (PT) à haute température et à flux de plomb élevé (2.1.4). Ensuite, la diffusion du plomb et des couches d'adhérences a été évaluée par microscopie électronique à transmission (MET) sur des sections transverses et, dans le cas des métallisations utilisant Ta, par diffraction des rayons X (DRX).

### 3.3 - ETUDE DE LA DIFFUSION DE Ti-Pt SUR SiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1 - Dépôt, recuits et analyses

La séquence Ti-Pt 130-85 nm (fig. 3-3) permet d'étudier séparément (tant que la diffusion n'est pas trop importante):

- l'interaction entre le Ti et le SiO<sub>2</sub>
- celle entre Ti, Pt et l'oxygène atmosphérique pendant le recuit

#### Échantillons et recuits

La séquence Ti-Pt a été déposée à 400°C et 1 mTorr (0.13 Pa), afin de garantir une bonne densité des couches (#0006). L'effet de différents recuits (#0006-x) dans le vide et en présence d'oxygène a été évalué. Le Ti et le Pt ayant pu diffuser lors de la déposition à 400°C, cette séquence a aussi été déposée sans chauffage (max. 50°C, #0011). Le tableau 3-III recense ces échantillons.

Dépositions					
No	Échantillon				
#0006	Ti-Pt déposé à 400°C				
#0011	Ti-Pt déposé à ≤50°C				
Recuits (sur #0006)					
No	T [°C]	t [min]	pO <sub>2</sub> [Pa]		Machine
#0006-5	530	20	<0.004 (<3.10 <sup>-6</sup> Torr, vide)		Nordiko
#0006-2	200	480 (8 h)	5.3	(40 mTorr)	Nordiko
#0006-3	650	0.3 (20 s)	100'000	(1 atm O <sub>2</sub> pur)	TTR
#0006-6	700	2	100'000	(1 atm O <sub>2</sub> pur)	TTR
#0006-8	800	2	100'000	(1 atm O <sub>2</sub> pur)	TTR

Tableau 3-III. Dépôts et recuits des séquences Ti (épais) - Pt.

*T, t, pO<sub>2</sub>: température, temps et pression d'oxygène de recuit.*

*Nordiko: machine de déposition; TTR: four à lampes.*

#### Analyses

La diffusion a été évaluée par diffraction des rayons X (DRX), des profils en profondeur Auger, et au microscope électronique à transmission (MET, 2.6.2).

Les profils Auger ont été effectués sur les échantillons déposés et les recuits #0006-2,3,5, en analysant cinq éléments toutes les 2 min de décapage: C (contrôle), O, Si, Ti et Pt. Le tableau 3-IV donne les pics Auger utilisés et leur énergies.

Atome	Transition	Énergie [eV]
O	KLL	503
Si	LMM	92
Ti	LMM	387
Pt	N <sub>67</sub> W	64

Tableau 3-IV. Transitions Auger utilisées pour les profils.

### 3.3.2 - Résultats et discussions

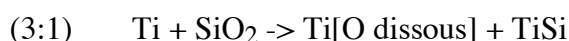
Aucune délamination des métallisations déposées et recuites n'a été observée. Après recuit à 700°C et 800°C dans O<sub>2</sub>, la surface de l'échantillon n'a plus un aspect métallique, indiquant une diffusion et oxydation massive de Ti à la surface du Pt. Les profils Auger et les micrographies MET se trouvent aux figures 3-4 et 3-5.

#### *État déposé*

Les réactions entre le Ti et le Pt sont faibles. La bosse du signal de Si à droite du profil Auger semble être essentiellement un artefact de mesure, vu qu'elle est déjà présente à basse température. Ce phénomène peut être dû à un décapage inhomogène lors de la saisie du profil Auger. La micrographie MET confirme les résultats Auger. Notamment, l'interdiffusion entre Ti et SiO<sub>2</sub> est très faible (<5 nm).

#### *Recuits: évolution de l'interface Ti/SiO<sub>2</sub>*

D'après les résultats Auger et MET, l'interface Ti / SiO<sub>2</sub> évolue très peu par rapport à l'état déposé pour les recuits jusqu'à 650°C (la bosse de Si observée sur les profils vers l'interface est déjà présente à l'état déposé sans chauffage et est donc un artefact de mesure), bien qu'une réaction soit thermodynamiquement possible:



Ce résultat est en accord avec les études antérieures sur le couple SiO<sub>2</sub>-Ti [Morgan 56, Wang 57], qui ne montrent aucune réaction significative jusqu'à env. 700°C. Dans les échantillons recuits dans l'oxygène, on ne trouve pas non plus de Si au-delà de la proximité immédiate du SiO<sub>2</sub>.



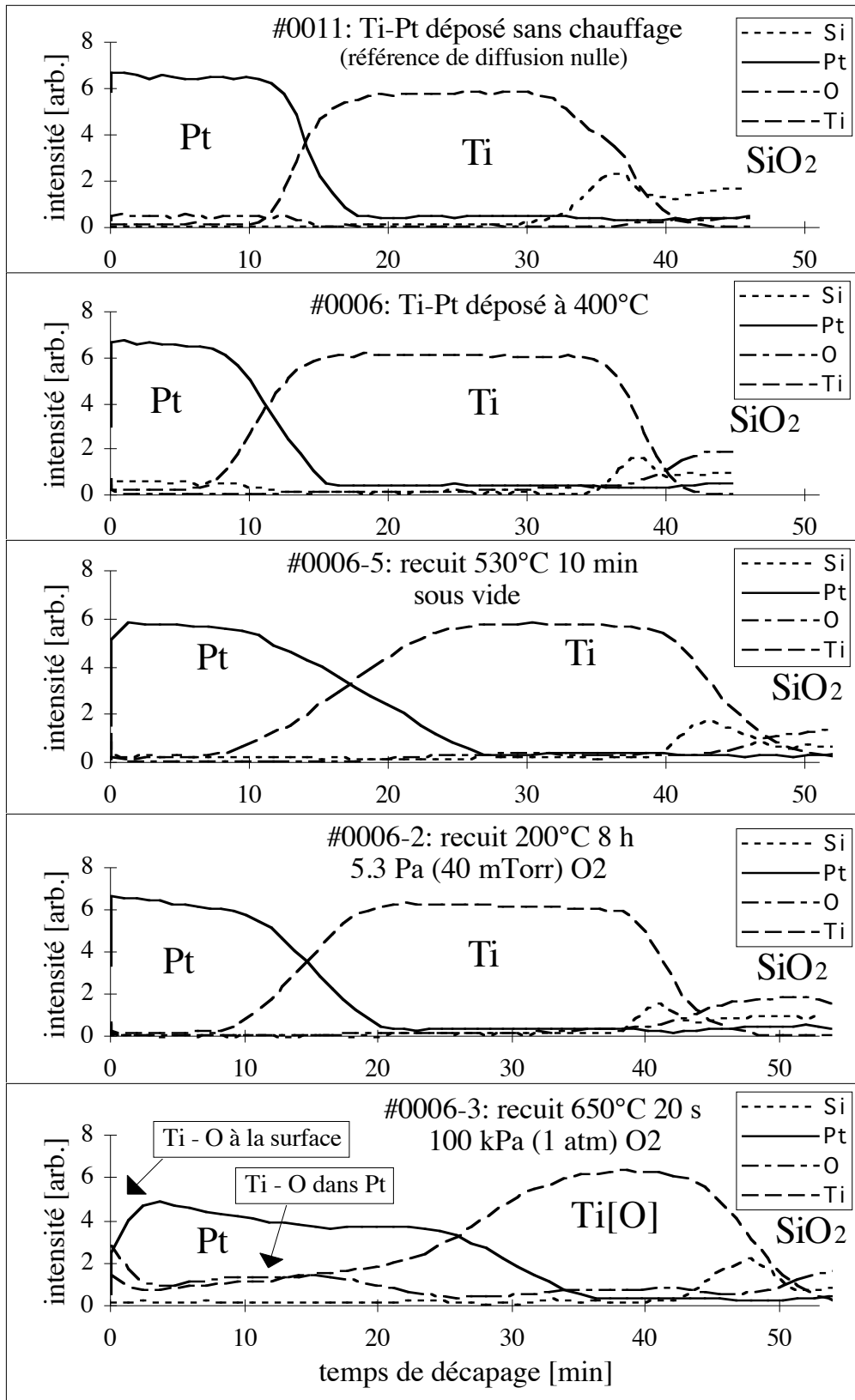


Figure 3-4. Profils Auger en profondeur des séquence Ti-Pt à l'état déposé et recuit.

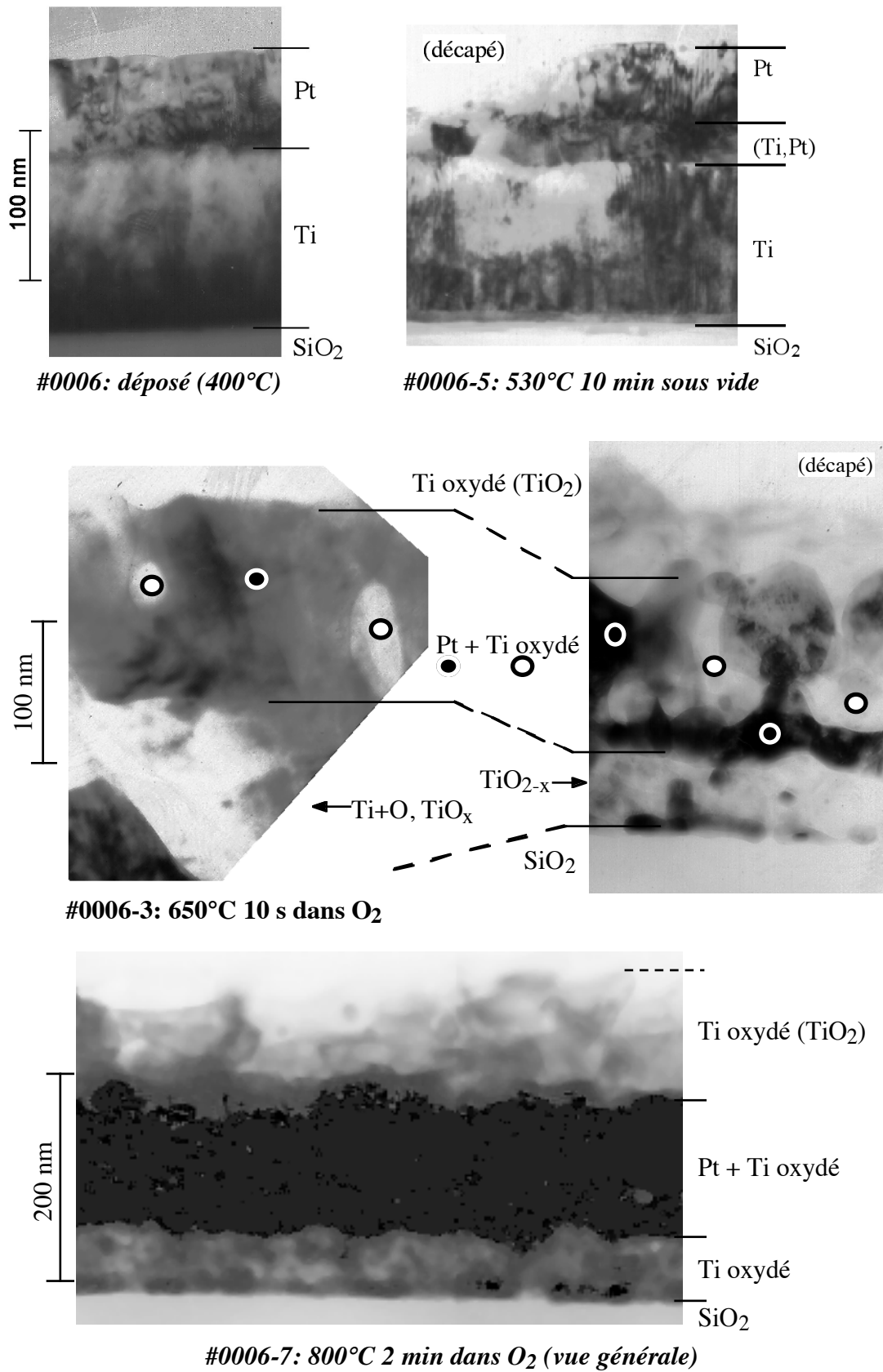


Figure 3-5. Photos MET de Ti-Pt, à l'état déposé à 400°C et recuit.

***Effet du recuit prolongé dans l'oxygène à 200°C***

Le recuit prolongé dans O<sub>2</sub> à 200°C ne semble avoir aucun effet sur la structure. Notamment, aucun oxygène supplémentaire est détecté dans le Ti, ce qui prouve que les joints de grain du Pt sont raisonnablement denses, et l'interface Ti-Pt ne montre aucun élargissement notable.

***Effet du recuit dans le vide***

Le recuit sous vide à 530°C pendant 10 min se traduit par un élargissement assez net sur le profil Auger et la photo MET de l'interface Ti-Pt. La diffusion, d'après la photo, est limitée à l'apparition d'une zone d'env. 25 nm. On détecte par spectroscopie Auger un peu de Ti oxydé à la surface, qui peut être dû à la pression résiduelle d'oxygène dans le vide (<0.4 mPa), ce qui - on le verra ci-dessous - promeut la diffusion rapide du Ti à travers le Pt.

***Effet du recuit court dans l'oxygène à 650°C***

Dans l'oxygène à 650°C pendant 20 s, la diffusion est très rapide. La surface du Pt montre une forte concentration de Ti oxydé, dont on peut penser, puisqu'il est en contact avec l'oxygène lors du recuit, qu'il s'agit de TiO<sub>2</sub>, ce nous donne une calibration du rapport O/Ti à 2. La concentration d'oxygène suit ensuite celle du Ti, puis baisse. Par ailleurs, la couche de Ti contient une certaine quantité d'oxygène (13%, contre 4% à l'état déposé). La microstructure du film est aussi fortement perturbée, comme le montre la micrographie MET. Le Ti semble fortement altéré, et des précipités de TiO<sub>x</sub> apparaissent dans les joints de grains du Pt.

La concentration relative de Pt = Pt/(Ti+Pt) et le rapport O/Ti, reportés à la fig. 3-6, permettent une analyse plus fine, l'oxygène présent étant forcément lié au Ti. On distingue cinq zones entre la surface et l'intérieur du Ti. La comparaison avec le diagramme d'équilibre Ti-O [Moffatt 68] à la fig. 3-7 permet de se faire une idée des oxydes en présence:

- 1) A la surface, l'oxyde, qui est probablement TiO<sub>2</sub>, avec une faible non-stoechiométrie, tend à s'accumuler et à couvrir le Pt.
- 2) Le rapport O/Ti baisse très rapidement sur env. 20 nm. La quantité de TiO<sub>x</sub> par rapport au Pt baisse aussi, indiquant une diffusion plus rapide de Ti que d'oxygène. La stoechiométrie correspond aux séries de Magnéli Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, qui sont des variantes dites "de cisaillement" du TiO<sub>2</sub>, obtenues par la disparition de plans d'oxygène obtenus par condensation de lacunes [Catlow 69].

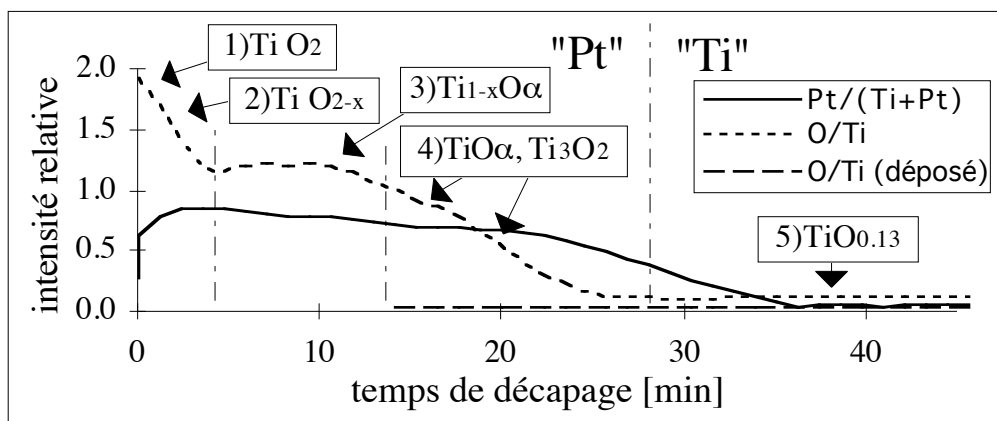


Figure 3-6. Intensités relatives pour Ti-Pt recuit à 650°C dans  $O_2$ . Les zones dans le diagramme d'équilibre Ti-O, ainsi que l'interface Pt/Ti sont indiquées.

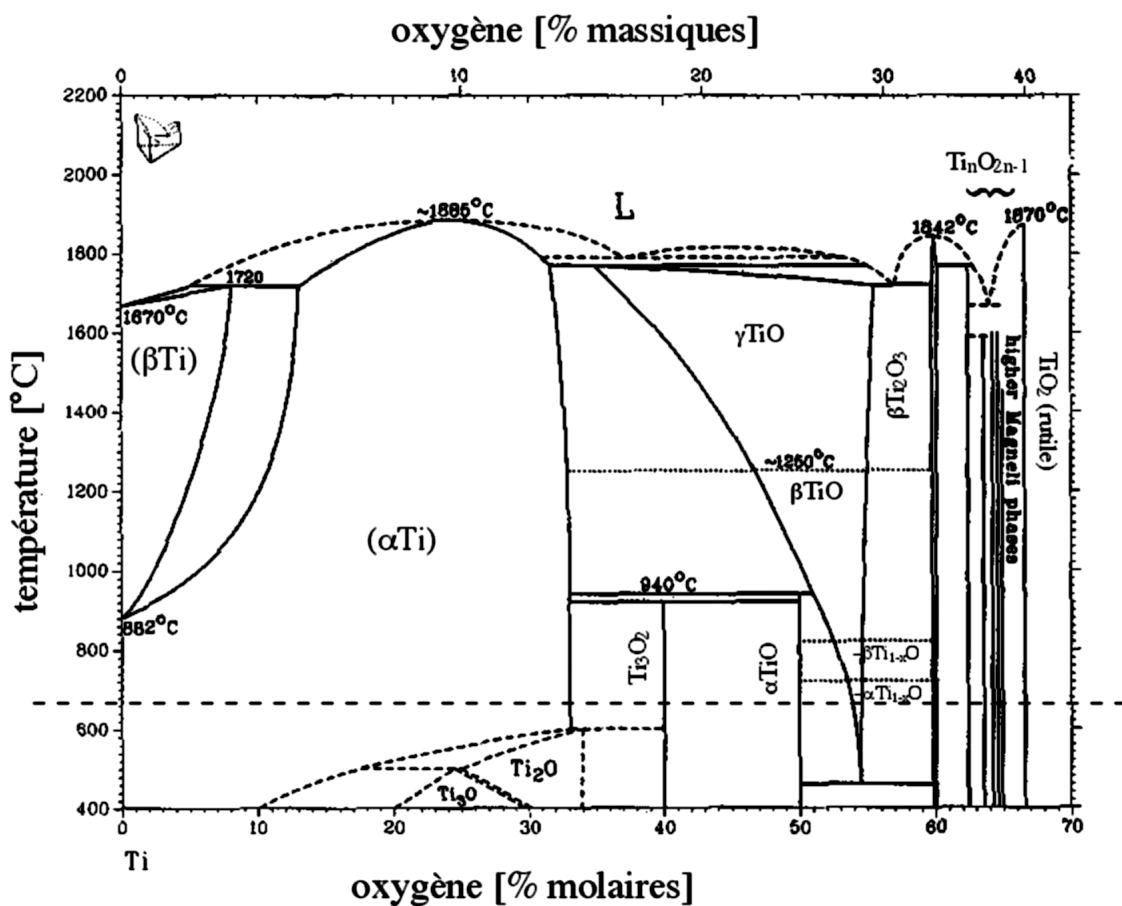


Figure 3-7. Diagramme d'équilibre Ti-O [Moffatt 68].  
La ligne traitillée marque la température du recuit dans  $O_2$ .

- 3) Sur env. 40 nm, le rapport O/Ti est d'à peu près 1.2 et reste quasiment constant. Cette zone est dans le domaine de stabilité de la variante  $\alpha$  du  $Ti_{1-x}O$ , qui est une modification basse température du  $TiO$  ( $\beta$ ) [Matzke 58]. La largeur de cette zone, où le gradient de O/Ti est quasiment nul, reflète une diffusion facile dans cette phase, ce qu'on peut attendre de sa non-stoechiométrie et son domaine de composition relativement large.
- 4) Sur les 30-40 derniers nm du Pt avant l'interface avec le Ti, le rapport O/Ti chute de nouveau assez vite. On tombe dans le domaine des phases  $TiO$  ( $\alpha$ ) et  $Ti_3O_2$ , qui sont essentiellement stoechiométriques d'après le diagramme d'équilibre, ce qui se répercute sur la diffusion, nettement plus lente dans cette zone.
- 5) Déjà avant la l'interface Ti-Pt, le rapport O/Ti atteint une valeur constante d'env. 13%, qu'il conserve dans le Ti (à l'état déposé: 4%). L'oxygène est entièrement soluble dans le Ti à cette concentration, qui garde donc sa forme métallique, et le gradient nul de O/Ti à travers tout le Ti semble indiquer une diffusion très rapide.

Le  $TiO_2$  et ses homologues  $Ti_nO_{2n-1}$  sont donc une étape limitante pour la diffusion tant du Ti que de l'oxygène à travers le Pt. La lenteur de la diffusion s'explique par la faible non-stoechiométrie possible à l'équilibre dans ces phases en raison de la condensation des lacunes d'oxygène [Catlow 69]. Les phases  $TiO$  ( $\alpha$ ) et  $Ti_3O_2$  sont aussi essentiellement stoechiométriques, et constituent un second frein à la diffusion.

A ces deux zones de diffusion lente s'ajoutent deux zones de diffusion très rapide, correspondant à deux phases présentant une non-stoechiométrie marquée: le  $Ti_{1-x}O$  ( $\alpha$ ) et surtout le Ti métallique.

L'accumulation de Ti oxydé à la surface plutôt que d'oxygène dans le Ti et le fort gradient de concentration d'oxygène observé dans  $TiO_2$  et  $Ti_nO_{2n-1}$  indique que une diffusion nettement plus rapide de Ti que d'oxygène, en accord avec les données sur le  $TiO_2$  (rutile) [Matzke 58] et avec la tendance du  $TiO_2$  à encapsuler (recouvrir) un film de Pt si ce  $TiO_2$  est partiellement réduit [Sun 70]. Par contre, l'oxygène est aussi très mobile dans les oxydes inférieurs [Matzke 58] et le Ti métallique. C'est pourquoi le Ti s'oxyde aussi dans et sous le Pt.

### **Recuits dans l'oxygène à températures élevées**

Après un recuit à 800°C 2 min, le Pt, qui a perdu tout aspect métallique, est complètement encapsulé dans du Ti oxydé comme le montre la photo MET à la fig. 3-5. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) montre l'apparition de pics de la phase rutile du TiO<sub>2</sub>, ainsi qu'une recristallisation du Pt, fortement orienté (111) à l'état déposé, qui prend une texture plus aléatoire.

A ce point, l'oxydation est à peu près complète, comme le confirme le spectres DRX, qui ne montre que du TiO<sub>2</sub> (rutile) et du Pt, et les essais sur le Ti au chapitre 5. Le tableau 3-V résume la position et les épaisseurs du Ti avant et après l'oxydation. Un tiers seulement du Ti reste sous le Pt, le reste se répartissant entre l'intérieur (1/6) et la surface (1/2). Le rapport de volume TiO<sub>2</sub>/Ti se monte à env. 1.8-1.9, indiquant une bonne densité de l'oxyde, le rapport théorique étant 1.78.

<b>Couche</b>	<b>Avant oxydation</b>	<b>Après oxydation</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
Ti, TiO <sub>2</sub> sous Pt	130 nm	80 nm	80 nm (33%)
Pt (+Ti oxydé)	80	120	40 (17%)
TiO <sub>2</sub> sur Pt	-	120	120 (50%)
Total	210	320	240 (100%)

Tableau 3-V. Épaisseurs des couches et du TiO<sub>2</sub> après oxydation.

### **3.3.3 - Conclusions - Diffusion de Ti-Pt**

- Le système Ti épais - Pt n'est manifestement pas stable, et l'importante quantité de Ti qui peut s'oxyder et diffuser a le potentiel de détruire complètement l'intégrité de l'électrode. La transformation de Ti en TiO<sub>2</sub> se fait principalement par mouvement de Ti, en accord avec les données sur la diffusion dans le TiO<sub>2</sub> massif et les travaux antérieurs [Spierings 27, Bruchhaus 28, Fox 30, Park 31]. Le profil de O/Ti observé correspond très bien avec le diagramme de phases Ti-O et avec les informations sur la diffusion dans les différentes phases entre Ti et TiO<sub>2</sub>.
- Le système Ti-Pt impose donc un compromis entre la nécessité d'avoir suffisamment de Ti pour maintenir l'adhérence du Pt, tout en évitant des réactions trop importantes dues à la présence d'une couche épaisse de Ti. D'autre part, la quantité de TiO<sub>2</sub> à la surface varie selon les budgets thermiques de déposition ou de recuit, ce qui laisse augurer mal de la reproductibilité de ce système. Il est donc impératif de disposer de métallisations plus stables. L'utilisation de couches plus minces, leur oxydation intermédiaire, la substitution du Ti par Zr ou Ta, dont l'oxydation essentiellement sous le Pt est escomptée, et l'oxydation préalable du Ti en TiO<sub>2</sub> constituent des solutions possibles et seront étudiées aux deux parties suivantes.

### 3.4 - ÉTUDE ET STABILISATION DE Pt SUR Ti, Zr ET Ta

Dans cette partie, nous traiterons l'influence de la nature chimique de la couche d'adhérence sur sa diffusion et celle de PbO à travers le Pt lors de l'oxydation et la déposition d'un film mince de PbTiO<sub>3</sub>.

Afin d'éviter les problèmes potentiels de germination du Pt dus à la déposition sur TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et d'étudier l'influence de la nature chimique de la couche d'adhérence, nous avons cherché s'il était possible de profiter de la bonne orientation des couches métal - Pt, tout en les stabilisant par oxydation intermédiaire ou après déposition de toute la métallisation. Au vu des résultats de la partie précédente, nous avons limité l'épaisseur des couches d'adhérence à 10-18 nm.

#### 3.4.1 - Échantillons et analyses

La déposition et stabilisation des métallisations est décrite ci-dessous, et illustrée aux figures 3-1 à 3-3.

##### *Déposition des métallisations*

Les paramètres de dépositions des métallisations non oxydées, de type métal-Pt (type a sur la fig. 3-1) sont donnés au tableau 3-VI.

Paramètre	Valeur(s)
température (calibrée)	400°C
pression (Ar pur)	4 mTorr (0.53 Pa)
couche de Ti	200 W 30 s (12 nm)
couche de Ta	100 W 30 s (10 nm)
couche de Zr	200 W 20 s (18 nm)
couche de Pt	50 W 5 min (85 nm)

Tableau 3-VI. Paramètres de déposition des couches métal - Pt non oxydées.

Les échantillons subissant une post-oxydation (type b) ou une oxydation intermédiaire (type c) sont déposés avec les mêmes paramètres que les échantillons non oxydés, hormis le fait qu'un traitement d'oxydation est effectué après toute la déposition (b) ou inséré dans la déposition de Pt (c). Dans ce dernier cas:

- On interrompt la déposition de Pt après 2 min (40% de l'épaisseur, 35 nm).
- On effectue le traitement d'oxydation.
- On laisse l'échantillon se refroidir à la température de déposition.
- On dépose le reste (3 min, 60%, 50 nm) du Pt.

### **Effet de l'oxydation intermédiaire**

Nous avons étudié la stabilisation par oxydation intermédiaire de Ti-Pt, Zr-Pt et Ta-Pt pendant 10 min à 620°C dans 10.5 Pa (80 mTorr) O<sub>2</sub>.

Le Ta-Pt a fait l'objet d'une étude plus extensive, car le produit de l'interdiffusion du Ta avec le PbO (famille des tantalates de Pb à structure pyrochlore) est facilement visible en DRX, et la quantité formée peut donc faire l'objet d'une étude comparative. Nous avons donc aussi étudié:

- l'influence de la température d'oxydation intermédiaire
- celle d'une augmentation de l'épaisseur et de la densité du Pt
- la différence entre oxydation intermédiaire et post-oxydation.

Les métallisations déposées dans le cadre de cette étude sont répertoriées au tableau 3-VII.

Type	Oxydation	T <sub>ox</sub> [°C]	t <sub>ox</sub> [min]	No (mét)	No (mét+PT)
Ti-Pt	sans	-	-	#1301	#1545A
Ti-Pt	intermédiaire	620	10	#1544	#1545C
Zr-Pt	sans	-	-	#1465	#1545B
Zr-Pt	intermédiaire	620	10	#1543	#1545D
Ta-Pt	sans	-	-	#0934	#1395B
Ta-Pt	intermédiaire	620	10	#1412	#1419B
Ta-Pt	intermédiaire	570	10	#1413	#1419C
Ta-Pt	intermédiaire	530	10	#1157	#1395C
Ta-Pt	intermédiaire	400	10	#1411	#1419A
Ta-Pt "épais"	intermédiaire	530	10	#1157	#1419D
Ta-Pt	post-	620	10	#1666	#1675A
Ta-Pt	post-	620	60	#1667	#1675B

Tableau 3-VII. Répertoire des métallisations déposées dans cette partie.

T<sub>ox</sub>, t<sub>ox</sub>: température et temps dans 10.5 Pa (80 mTorr) O<sub>2</sub>.

No(mét): No d'échantillon de la métallisation déposée.

No(mét+PT): idem après déposition du PT (voir ci-dessous).

### **Ta-Pt: différence entre oxydation intermédiaire et post-oxydation**

La post-oxydation a été effectuée dans les mêmes conditions que l'oxydation intermédiaire à 620°C. Afin de compenser la plus grande épaisseur de Pt lors de la post-oxydation, une oxydation de 60 min a aussi été effectuée.

### **Ta-Pt: effet de l'épaisseur et de la densité du Pt**

Afin de juger l'influence de l'épaisseur et de la densité du Pt sur l'interaction PbO-TaO<sub>x</sub>, on a doublé l'épaisseur du Pt dans un échantillon de Ta-Pt stabilisé par oxydation intermédiaire à 570°C, tout en déposant ce Pt additionnel à plus haute température (530°C contre 400°C), comme le schématise la fig. 3-8.



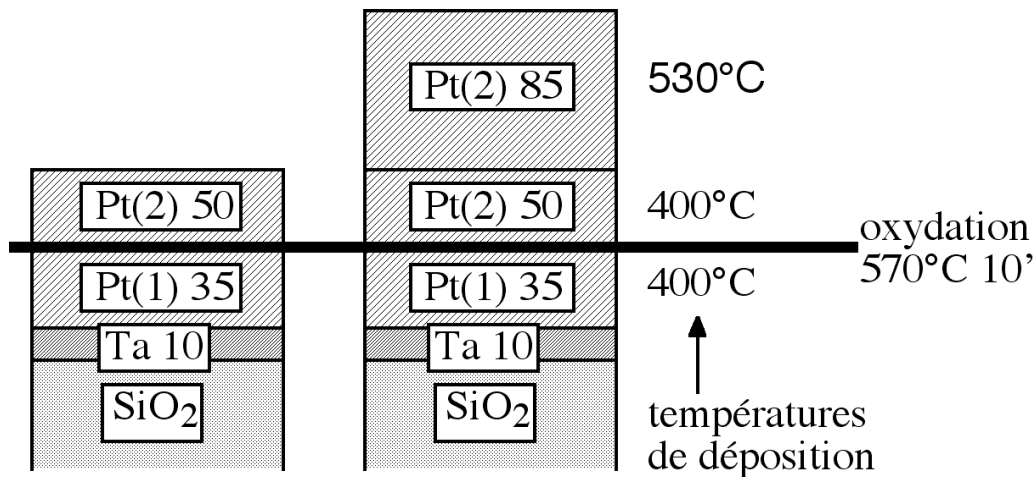


Figure 3-8. Augmentation de l'épaisseur et de la densité du Pt par rapport à la métallisation oxydée à 570°C pendant 10 min. Dimensions en nm.

### Test de dégradation et analyses

La texture du Pt des métallisations à l'état déposé a d'abord été caractérisée par DRX, d'après les indices de texturation et la dispersion angulaire (2.3). Nous avons ensuite déposé le même film de  $\text{PbTiO}_3$  (PT) sur toutes les métallisations, en utilisant une température et un flux de plomb élevés (2.1.4). La diffusion du plomb et des couches d'adhérences à a été évaluée par MET (observation et nanosonde EDS & EELS, 2.6.2, 2.7.2) sur des sections transverses et, dans le cas des métallisations utilisant Ta, par DRX.

### 3.4.2 - Couche d'adhérence et oxydation intermédiaire

Cette section traite de l'effet du métal utilisé pour la couche d'adhérence (Ti, Zr ou Ta) et d'un traitement de stabilisation par oxydation intermédiaire à 620°C pendant 10 min. Les études additionnelles sur le Ta-Pt seront traitées à la section suivante (3.4.3).

#### Résultats

Les indices de texturation et la dispersion angulaire du Pt(111) des métallisations (à l'état déposé) sont donnés au tableau 3-VIII. Le Pt est orienté selon (111) dans tous les cas, mais cette orientation est nettement moins forte avec Ti-Pt oxydé. Les autres versions de Ta-Pt oxydé donnent les mêmes résultats, avec une certaine dispersion sur  $\Delta 0,5$  et  $\Delta \alpha (\pm 2^\circ)$ .

La fig. 3-9 et le tableau 3-IX résument les résultats des observations MET, sur le plan de la microstructure et de la diffusion. Quelques micrographies illustratives sont données à la fig. 3-10.

Métallisation	P <sub>111</sub>	P <sub>200</sub>	P <sub>311</sub>	$\Delta_{0.5}$	$\Delta\alpha$	No
Ti-Pt	3.00	0.00	0.00	3.3°	2.9°	#1301
Ti-Pt oxydé	2.93	0.02	0.05	8.4°	6.9°	#1544
Zr-Pt	3.00	0.00	0.00	2.9°	2.4°	#1465
Zr-Pt oxydé	3.00	0.00	0.00	2.2°	1.9°	#1543
Ta-Pt	3.00	0.00	0.00	1.5°	1.4°	#0934
Ta-Pt oxydé	3.00	0.00	0.00	3.8°	3.1°	#1412

Tableau 3-VIII. Indices de texturation, dispersions angulaires  $\Delta_{0.5}$  et  $\Delta\alpha$  du pic principal (111) des échantillons déposés sans et avec oxydation intermédiaire de 10 min à 620°C dans 10.5 Pa (80 mTorr) O<sub>2</sub>.

Électrode	Impuretés dans le Pt	diffusion de PbO dans le SiO <sub>2</sub>	PbO dans la couche d'adhérence	No
Ti-Pt	précipités de TiO <sub>x</sub>	importante	présent, mais peu de réaction avec le TiO <sub>2</sub>	#1545A
Ti-Pt oxydé	TiO <sub>2</sub> dans la couche inférieure du Pt et à entre les deux couches de Pt; rien dans la couche supérieure	assez importante	présent, mais peu de réaction avec le TiO <sub>2</sub>	#1545C
Zr-Pt	aucunes détectées	aucune détectée	légère réaction sur les 15 nm supérieurs	#1545B
Zr-Pt oxydé	aucunes détectées	aucune détectée	légère réaction sur les 10 nm supérieurs	#1545D
Ta-Pt	aucunes détectées	aucune détectée	toute la couche transformée en tantalate de Pb	#1395B
Ta-Pt oxydé	aucunes détectées	aucune détectée	légère réaction sur les 10 nm supérieurs	#1419B

Tableau 3-IX. Résumé des observations MET après déposition de Pt sur les métallisations non stabilisées et celles ayant subi une oxydation intermédiaire de 10 min à 620°C.

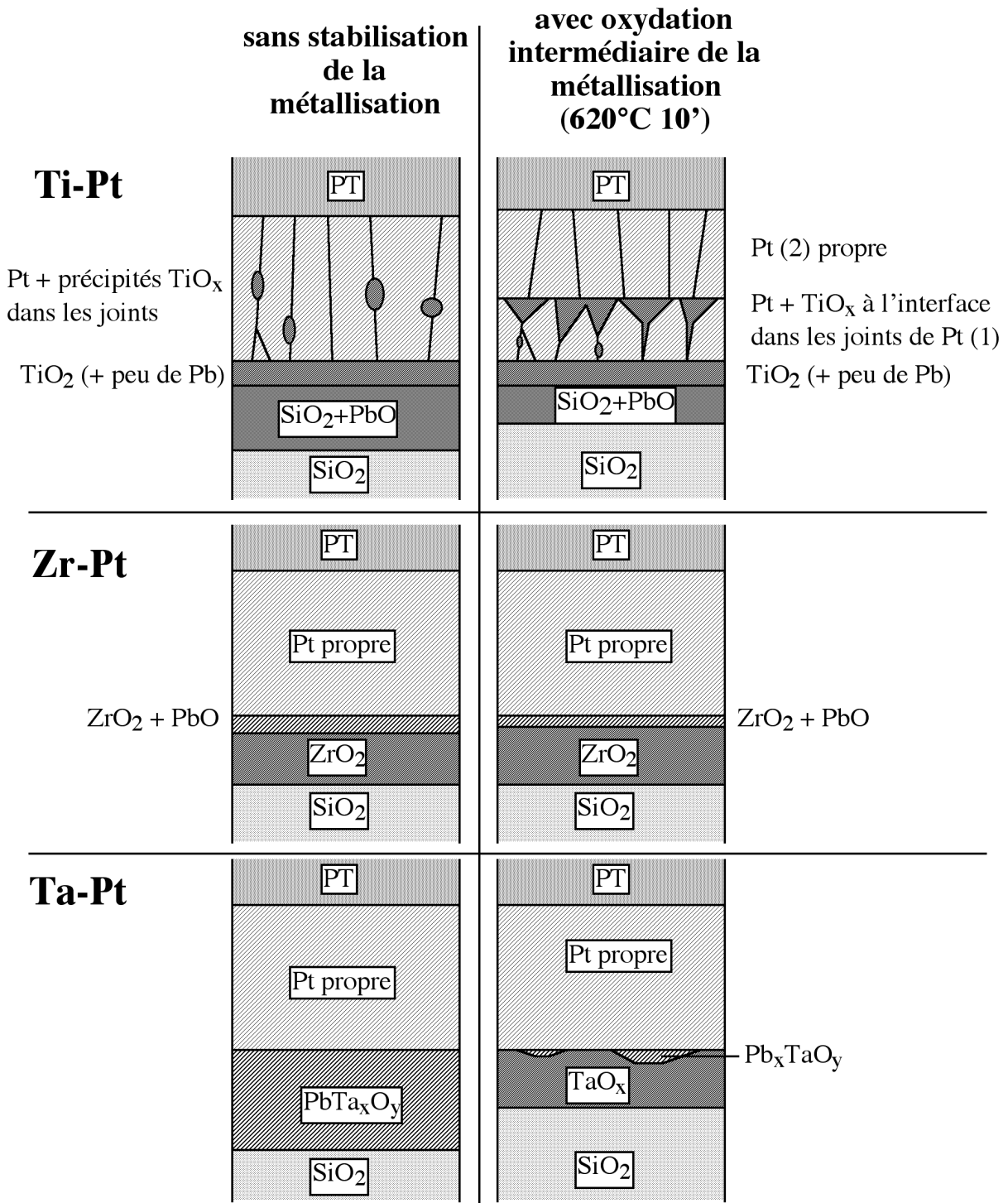


Figure 3-9. Schéma des résultats des observations et analyses MET.

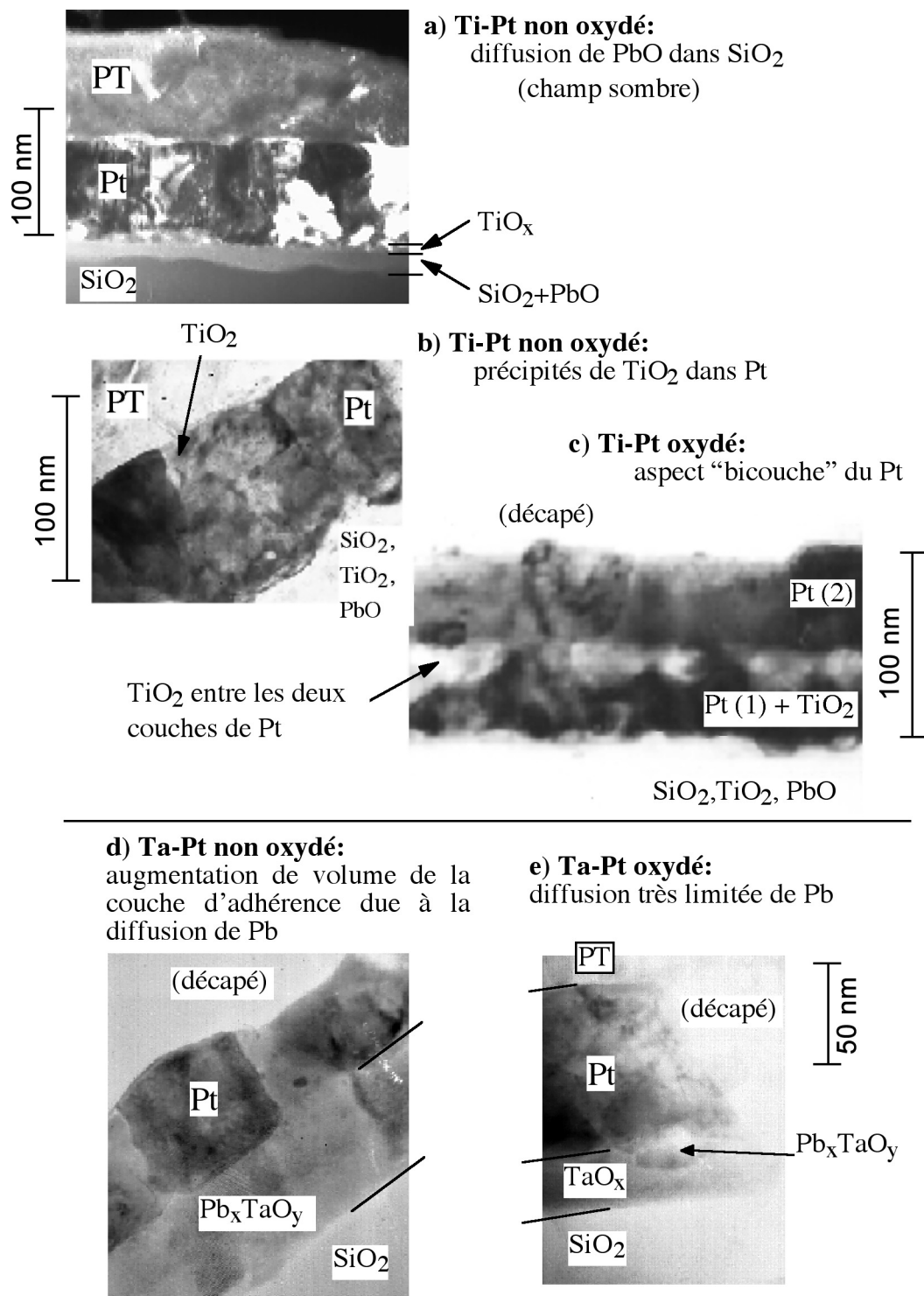


Figure 3-10. Quelques micrographies MET illustrant le comportement des métallisations à l'oxydation et à la diffusion de plomb.

### ***Ti-Pt non oxydé***

Cette métallisation pourtant très utilisée comme électrode inférieure, est aussi très instable si le Ti est mince, comme le montre la fig. 3-10a. Le PbO semble passer très facilement à travers pour former une bande de diffusion dans le SiO<sub>2</sub>, qui se manifeste par un contraste sur la photo. D'autre part, l'épaisseur restante de TiO<sub>x</sub> sous le Pt est faible (<10 nm), alors que l'oxydation de la couche de Ti déposée (env. 12 nm) donnerait une épaisseur de 20 à 25 nm. La majeure partie de la couche d'adhérence a donc diffusé dans le Pt et vers sa surface, en accord avec les résultats de la section 4.1. L'analyse par nanosonde EELS révèle que le Ti sous et dans le Pt est oxydé, le Pt rendant la détection du Ti ayant diffusé à la surface impossible. Des précipités, analysés comme TiO<sub>x</sub>, sont effectivement constatés dans le Pt, comme le montre la fig. 3-10b. Par contre, on ne trouve étrangement de PbO ni dans ces précipités, ni dans le Pt, alors qu'une quantité considérable est passée à travers la métallisation. Le TiO<sub>2</sub> sous et dans le Pt, ainsi que les joints de grains du Pt ne sont donc pas denses.

La diffusion rapide de Pb peut être expliquée par trois phénomènes:

- La diffusion préférée du métal (Ti) lors de l'oxydation tend à créer des pores [Birks 71], et à ne laisser qu'une très fine couche de TiO<sub>2</sub> sous le Pt. D'autre part, le mouvement considérable de Ti dans les joints de grains du Pt en altère l'intégrité.
- Si, pendant la déposition, le PbO rencontre du Ti sous-oxydé, il subit une réduction partielle ou totale, conduisant à une diffusion très rapide.
- Un phénomène de diffusion couplée de Pb et d'oxygène est en principe possible.

### ***Ti-Pt oxydé***

La diffusion de Ti se fait lors du traitement de pré-oxydation, comme le montre la fig. 3-10c. On discerne très bien la structure bicouche du Pt, avec une couche inférieure chargée de TiO<sub>2</sub> et une couche supérieure de Pt pur. L'interface, correspondant à la surface du Pt lors de l'oxydation, est riche en TiO<sub>2</sub>, ce qui explique la relativement mauvaise orientation du Pt par rapport aux autres métallisations étudiées dans cette partie. L'oxydation intermédiaire en tant que moyen de conserver la germination et l'orientation du Pt ne marche donc que si la couche d'adhérence s'oxyde sous le Pt.

La diffusion de PbO dans le SiO<sub>2</sub> est toujours assez importante, mais nettement plus faible que si le Ti n'a pas été oxydé avant la déposition du Pt. Là aussi, le PbO semble n'interagir que peu avec le TiO<sub>2</sub>, indiquant une faible densité des couches. L'oxydation avant la déposition de Pt permet toutefois de supprimer l'oxydation comme force motrice pour la diffusion, ainsi que la déposition d'une deuxième couche de Pt plus dense, dont la germination n'est toutefois pas favorable.

**Zr-Pt oxydé ou non**

Dans le cas du Zr, les résultats observés dans les deux métallisations, schématisés à la fig. 3-9, sont très semblables. Le Zr s'oxyde en une couche continue sous le Pt, et ne diffuse ni dans le Pt, ni à la surface de celui-ci en quantités décelables. L'épaisseur du  $ZrO_x$  est compatible avec l'oxydation de tout le Zr sous le Pt en  $ZrO_2$ . Contrairement au cas du Ti, on ne discerne, dans le Zr-Pt ayant reçu une oxydation intermédiaire, aucun contraste entre les deux couches de Pt, l'une déposée avant et l'autre après le traitement d'oxydation, ce qui est une confirmation additionnelle de la très faible diffusion du Zr et explique la très bonne orientation du Pt.

Dans les deux cas, on décèle par nanosonde une légère diffusion de PbO à travers le Pt, mais, contrairement au cas précédent, celui-ci reste confiné vers l'interface  $ZrO_2$ -Pt, et ne parvient pas à diffuser dans le  $SiO_2$ . La présence de PbO correspond probablement à une couche altérée de 10-15 nm observée dans le  $ZrO_x$  sous le Pt. Le  $ZrO_x$  semble aussi être altéré sur 2 nm à l'interface avec le  $SiO_2$ , ce qui est compatible avec une légère interaction entre Zr et  $SiO_2$  lors de la déposition de la métallisation.

Un traitement d'oxydation intermédiaire de la métallisation n'a que peu d'influence sur les résultats dans le cas de Zr-Pt. Toutefois, la distance de diffusion du PbO, si on prend la largeur du contraste observé dans le  $ZrO_2$  comme mesure, semble légèrement plus faible (env. 10 contre 15 nm) dans le cas oxydé. Le peu de différence observé peut s'expliquer par l'oxydation du Zr sous le Pt avant la déposition du Pt. En effet, lors de la déposition du Pt, l'échantillon passe 5 min à la température de déposition dans 16 mTorr (env. 2.1 Pa) d'oxygène afin de stabiliser sa température et de préparer les cibles. Si le métal réactif utilisé comme couche d'adhérence s'oxyde exclusivement sous le Pt et suffisamment rapidement, il n'y aura pas de différence majeure entre la version pré-oxydée ou non de la métallisation, à part une oxydation légèrement plus complète et un recuit d'une partie du Pt à haute température. Il semble que ce soit le cas pour le Zr. Nous pouvons donc conclure:

- La couche de  $ZrO_2$  est dense, en accord avec le mécanisme d'oxydation par diffusion d'oxygène vers l'intérieur, et se forme facilement lors de la montée en température avant la déposition de Pt.
- Cette densité est l'avantage décisif par rapport au  $TiO_2$ , le  $ZrO_2$  ayant une affinité nettement moindre envers le PbO.

**Ta-Pt oxydé ou non**

L'influence du traitement d'oxydation sur la diffusion de PbO est très importante. Dans le cas oxydé, très peu de Pb (1.2%) est détecté par EELS dans le  $TaO_x$ , réagissant probablement avec ce dernier pour former les précipités observés (fig. 3-10e) près du Pt sur env. 10 nm. Aucun PbO n'est observé dans le  $SiO_2$ . L'épaisseur du  $TaO_x$  est compatible

avec une oxydation du Ta en Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui est l'oxyde stable par rapport aux conditions de déposition.

Dans le cas non oxydé avant déposition du Pt, la diffusion de PbO est extrêmement importante, faisant doubler de volume la couche sous le Pt (fig. 3-10de) et donnant une couche homogène et bien cristallisée de tantalate de plomb (Pb<sub>x</sub>TaO<sub>y</sub>). Toutefois, aucun PbO n'est observé dans le SiO<sub>2</sub>, et ce malgré l'importance de la diffusion et le fait que le tantalate de plomb soit en contact avec le SiO<sub>2</sub>. L'affinité chimique entre le TaO<sub>x</sub> et le PbO semble donc très forte, ce qui est avantageux pour une couche d'adhérence (barrière réactive) si on veut éviter le passage de PbO dans le SiO<sub>2</sub>.

L'analyse EELS donne une composition de 31±7% de Pb dans le tantalate de plomb (Pb/Ta ≈ 0.45±0.1). L'absence de diffusion dans le SiO<sub>2</sub> permet aussi d'estimer la quantité de PbO ayant diffusé de la différence d'épaisseur avec le cas oxydé, ce qui donne 15-20 nm. Des volumes molaires du PbO et du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on obtient un rapport Pb/Ta nettement plus élevé de 0.9±0.2, ce qui laisse planer des doutes sur la fiabilité des mesures EELS.

Le cas du Ta est particulièrement intéressant, car il s'oxyde comme Zr, mais a une grande affinité avec le PbO, comme le Ti. La différence de comportement observée avec ce dernier - et donc, de performance en tant que barrière à la diffusion du Pb - est donc due au mécanisme d'oxydation, ce qui confirme la discussion sur Zr. Toutefois, l'oxydation complète du Ta semble être plus difficile que celle du Zr, et un traitement d'oxydation est donc nécessaire, ce qui fait l'objet des études additionnelles traitées ci-dessous.

### 3.4.3 - Études additionnelles par DRX sur Ta-Pt

L'interdiffusion de PbO et de TaO<sub>x</sub> forme des tantalates de plomb souvent dérivés de la structure pyrochlore et facilement discernables par DRX. De plus, la distance interplanaire (222) augmente assez régulièrement avec le rapport Pb/Ta. Nous avons donc mesuré l'intensité et la position du pic (222) de la structure cubique idéale du pyrochlore, qui nous ont servi de base pour estimer l'étendue de l'interdiffusion et la composition du tantalate formé (voir 2.3.4).

Dans cette section, nous traiterons:

- l'effet de la température d'oxydation intermédiaire
- la différence entre oxydation intermédiaire et post-oxydation
- l'influence du Pt (épaisseur, densité).

#### **Résultats**

Afin d'établir la correspondance entre les mesures par DRX et les observations MET, nous avons d'abord vérifié que le pic de "pyrochlore" observé correspond bien à du tantalate de plomb sous le Pt, et non à du Pt sous forme pyrochlore, en mesurant le spectre DRX après avoir dissout chimiquement le film de Pt. L'intensité du pic augmente par rapport à celle

mesurée avant dissolution chimique, ce qui s'explique par l'absorption partielle du faisceau de rayons X par le Pt quand il est présent. Le pic observé correspond donc bien à du tantalate de plomb, et celui-ci se forme sous le Pt, en accord avec les observations MET.

Le spectres DRX après déposition du Pt, en fonction de la température d'oxydation intermédiaire du Ta-Pt, est donné à la fig. 3-11. De l'analyse du pic de tantalate de plomb, on obtient l'intensité et la position du pic et, selon 2:17, une estimation grossière de la composition (x) de cette phase. Ces données sont répertoriées à la fig. 3-13. L'intensité du pic (et donc la diffusion de PbO) diminue régulièrement avec l'augmentation de la température d'oxydation. La position et la composition estimée, par contre, ne chutent que légèrement aux températures d'oxydation les plus élevées. Le pic de  $Pb_xTaO_y$  ne disparaît pas, même si le Ta est oxydé à une température supérieure ( $620^\circ\text{C}$ ) à celle de déposition du Pt ( $570^\circ\text{C}$ ), en accord avec la faible quantité de PbO et les précipités détectés au MEB sous le Pt dans cet échantillon.

L'effet d'une augmentation de l'épaisseur et de la densité du Pt par déposition, après oxydation intermédiaire à  $570^\circ\text{C}$ , de 85 nm supplémentaires de Pt à  $530^\circ\text{C}$ , est illustré à la fig. 3-12. Le pic de  $Pb_xTaO_y$  disparaît complètement pour le Pt épais, indiquant une diffusion très faible du PbO.

Finalement, une comparaison est faite entre l'oxydation intermédiaire et la post-oxydation du Pt à la fig. 3-14, d'après l'intensité du pic  $Pb_xTaO_y$  mesurée après déposition du Pt. L'oxydation intermédiaire semble nettement plus favorable, et l'augmentation du temps de post-oxydation pour compenser l'épaisseur de Pt à travers laquelle l'oxygène doit diffuser n'apporte pas le bénéfice escompté.

### ***Effet de la température d'oxydation intermédiaire***

D'après notre estimation grossière du rapport Pb/Ta, celui-ci semble légèrement inférieur à l'unité, ce qui est compatible à celui mesuré au MET dans l'échantillon non oxydé à partir de l'augmentation de l'épaisseur de la couche sous le Pt. Il n'augmente que peu avec la quantité de PbO passant le Pt, ce qui indique une diffusion de PbO par progression au dépens du  $TaO_x$  du  $Pb_xTaO_y$ , ce dernier restant relativement homogène. Ces résultats sont en bon accord avec les observations MET, qui montrent que le  $Pb_xTaO_y$  remplace entièrement le  $TaO_x$  quand la diffusion est importante (Ta-Pt non oxydé), mais reste confiné sous forme de précipités au voisinage immédiat du Pt quand la diffusion est faible (Ta-Pt pré-oxydé à  $620^\circ\text{C}$ ).

La diminution de la quantité de  $Pb_xTaO_y$  avec la température d'oxydation implique que l'oxydation facilite la diffusion de Pb, le Ta restant essentiellement immobile. Comme dans le cas du Ti-Pt, il nous est impossible de savoir si cette dépendance est dû à la réduction du Pb par le Ta incomplètement oxydé ou à un phénomène de diffusion couplée.



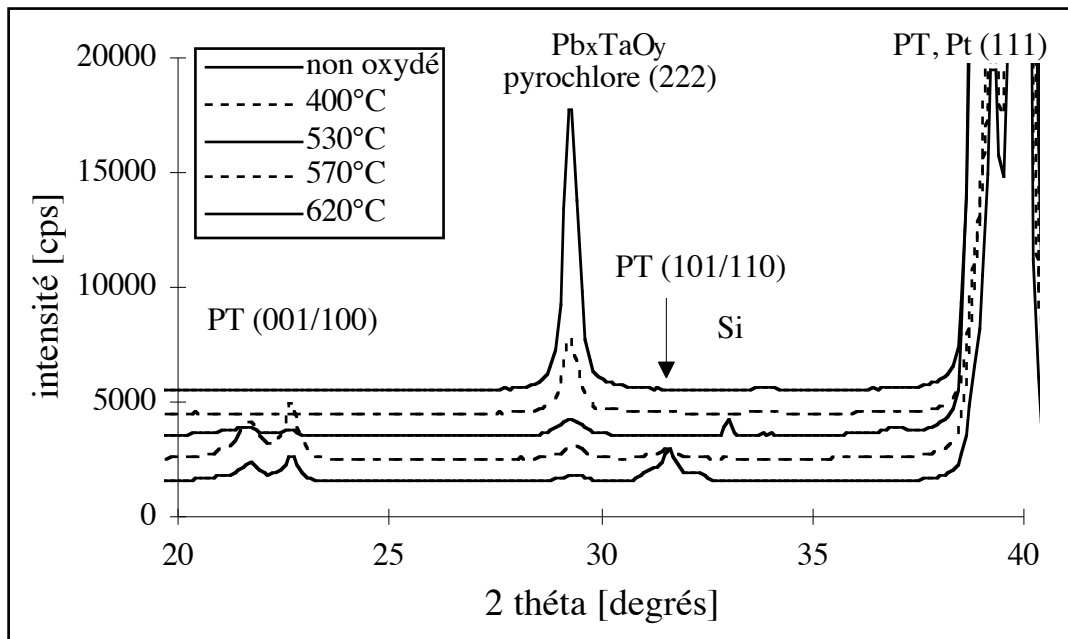


Figure 3-11. Spectre DRX après déposition du PT sur Ta-Pt, en fonction de la température d'oxydation intermédiaire.

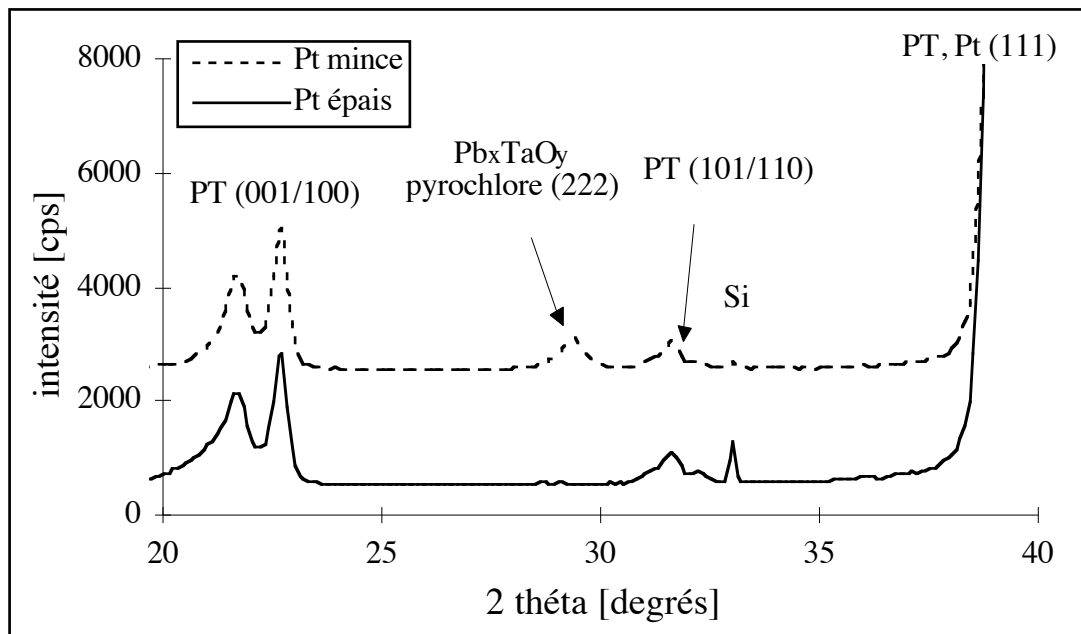


Figure 3-12. Spectre DRX après déposition du PT sur Ta-Pt stabilisé par oxydation intermédiaire à 570°C, avec ("épais") ou sans ("mince") couche supplémentaire de Pt déposé à 530°C.

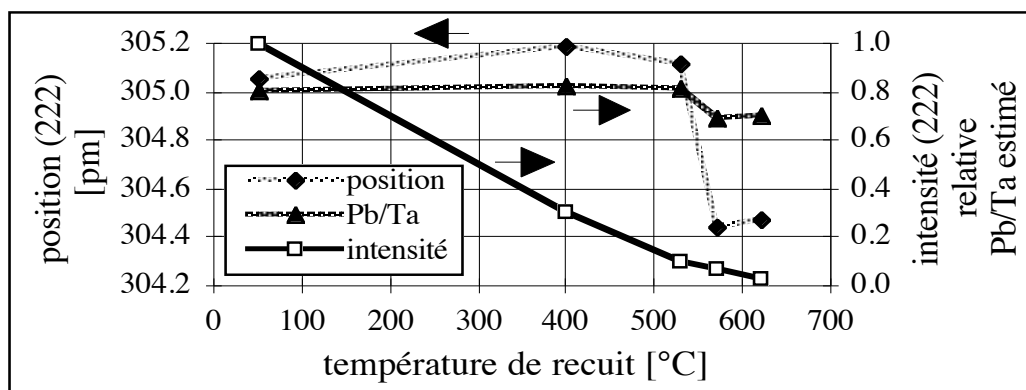


Figure 3-13. Intensité et position du pic de tantalate de plomb, et composition estimée en fonction de la température d'oxydation intermédiaire du Ta-Pt.

#### Post-oxydation contre oxydation intermédiaire du Ta-Pt

Le Ta s'oxyde essentiellement sous le Pt. Par contre, sur la métallisation Ta-Pt non oxydée, on détecte, déjà à l'état déposé, du Ta par spectroscopie Auger. Une faible quantité de Ta diffuse donc dans les joints de grains du Pt vers la surface de celui-ci. On a donc voulu vérifier si la diffusion de PbO nécessite la présence d'une couche d'adhérence non oxydée (diffusion liée à l'oxydation du métal) ou si le Ta, en n'étant oxydé qu'après la déposition du Pt, pollue les joints de grains du Pt sous forme d'oxyde et fournit des canaux de diffusion pour le PbO.

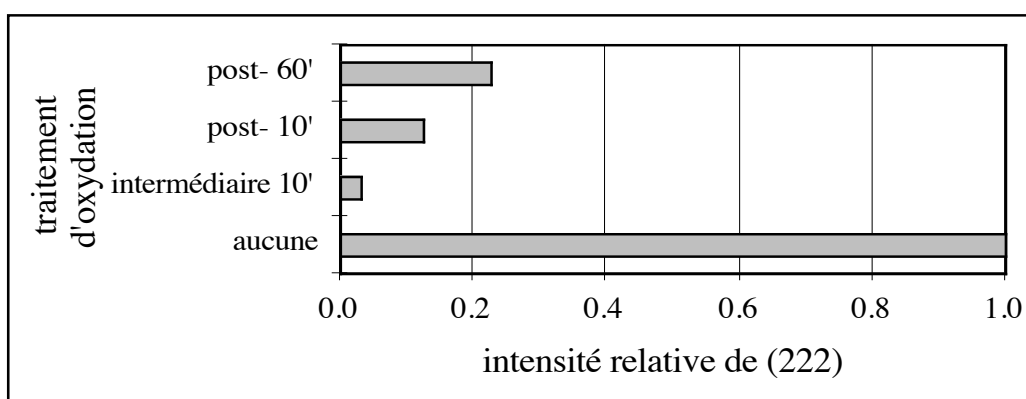


Figure 3-14. Intensité (relative à Ta-Pt non oxydé) du pic pyrochlore (222) mesuré après déposition de Pt sur Ta-Pt stabilisé par oxydation intermédiaire ou post-oxydation à 620°C.

Bien qu'elle soit très réduite par rapport à l'échantillon non oxydé, la diffusion de PbO à travers le Pt, d'après l'intensité du pic DRX à la fig. 3-14, est nettement supérieure dans les échantillons post-oxydés à celle observée dans la métallisation pré-oxydée. Il est peu probable que la différence soit due à une oxydation moins complète du Ta quant le traitement est fait après déposition de toute la métallisation, car le traitement de 60 min ne

donne pas des résultats très différents. L'augmentation apparente de la diffusion dans ce dernier cas due à un artefact de la méthode: en effet, on a constaté que le  $Pb_xTaO_y$  est fortement texturé, et a probablement une relation d'orientation avec le Pt. Celle-ci est meilleure avec une longue oxydation du Ta-Pt ( $\Delta\alpha$  plus petit).

Une certaine pollution des joints de grains du Pt par du  $TaO_x$ , due à la diffusion de Ta à l'état métallique ou une légère diffusion dans l'oxyde, existe donc en cas d'oxydation après la déposition, et correspond à une diffusion nettement plus élevée de PbO que dans le cas de l'oxydation intermédiaire, où les joints de grains à la surface du Pt restent propres. Cette pollution n'entraîne toutefois qu'une fraction de la diffusion constatée quand le Ta-Pt n'est pas oxydé, indiquant que l'essentiel de la diffusion de Pb est due à l'oxydation simultanée du Ta.

### 3.4.4 Conclusions - (Ti, Zr, Ta) - Pt

- Le comportement à l'oxydation des couches d'adhérence sous le Pt est conforme aux prévisions faites à partir des données de la diffusion dans les oxydes de Ti, Zr et Ta (tableau 3-I). Quand la diffusion dans l'oxyde se fait par le cation (Ti), la couche d'adhérence s'oxyde surtout à la surface et dans le Pt. Inversement, le Zr et le Ta s'oxydent essentiellement sous le Pt, l'oxygène étant l'espèce la plus mobile dans leur oxyde.
- Les métallisations non stabilisées de Pt ont une très bonne orientation (111) sur Ti, Zr et Ta, grâce à la croissance très orientée de ces métaux. Un traitement d'oxydation intermédiaire (au milieu de la déposition du Pt) permet de conserver cette orientation si la couche d'adhérence s'oxyde sous le Pt, comme c'est le cas du Zr et du Ta. Après oxydation, le reste du Pt croît épitaxialement sur la première couche. Dans le cas contraire (Ti), l'oxyde formé à la surface gêne cette croissance épitaxiale, et la texturation du Pt devient plus aléatoire.
- Bien que le comportement de Pt sur Ti, Zr et Ta soit très différent, l'oxydation avant la déposition du Pt diminue dans tous les cas la diffusion de PbO. Cette diminution est progressive (résultats sur Ta) avec l'augmentation du degré d'oxydation de la couche d'adhérence. Pour des raisons encore peu élucidées (diffusion couplée, facilitée par les contraintes accompagnant l'oxydation ou réduction du Pb par la couche d'adhérence), la présence de métal non oxydé "ouvre" un chemin pour la diffusion de Pb à travers le Pt.
- C'est surtout le mécanisme d'oxydation qui détermine la résistance des métallisations oxydées à la diffusion de PbO. L'oxydation sous le Pt du Zr et du Ta par diffusion d'oxygène favorise un oxyde dense, en compression [Birks 71], qui est dans les deux cas une bonne barrière contre la diffusion de PbO. L'oxydation par diffusion du Ti a en

revanche un effet délétère sur la résistance à la diffusion du Pb dans le SiO<sub>2</sub>, malgré la forte affinité entre PbO et TiO<sub>2</sub>.

- Pour ce genre de métallisation, le Zr semble donc être la couche d'adhérence la plus favorable, s'oxydant rapidement sous le Pt en une barrière de ZrO<sub>2</sub> efficace à la diffusion du PbO. La clef de cette oxydation rapide réside en l'absence d'oxydes inférieurs proches de ZrO<sub>2</sub> et/ou de non-stoechiométrie, ainsi qu'une diffusion rapide de l'oxygène dans ZrO<sub>2</sub>. Le Ta, lui, requiert une oxydation intermédiaire à haute température mais possède l'avantage de permettre une mesure aisée de la diffusion de PbO par DRX.
- L'oxydation intermédiaire est meilleure que la post-oxydation si on veut éviter toute altération de la surface du Pt en vue de contrôler la germination du PZT. En effet, une légère pollution du Pt par diffusion de Ta (à l'état métallique ou dans l'oxyde) est observée dans le second cas.
- L'augmentation de l'épaisseur et de la densité du Pt (par augmentation de la température de déposition) permet, pour une métallisation de Ta-Pt ayant subi un traitement d'oxydation intermédiaire, de diminuer la diffusion en dessous de la limite détectable par DRX. Cette augmentation n'est toutefois pas forcément nécessaire, la diffusion de PbO dans le Ta-Pt (épaisseur normale, 85 nm) ayant subi une oxydation intermédiaire étant déjà très faible.

## 3.5 - DEPOSITION DE Pt SUR TiO<sub>2</sub>

### 3.5.1 - Couches oxyde - Pt: essais initiaux

#### *Déposition*

Afin de garantir une meilleure adhérence de l'oxyde (de Ti, Zr et Ta) sur le SiO<sub>2</sub>, puis du Pt sur l'oxyde, plusieurs étapes ont été introduites:

- 0) Le substrat et les cibles sont décapés selon 2.1.3.
- 1) Environ 10 nm du métal d'adhérence (M) sont déposés dans l'Ar *sous forme métallique*, afin de promouvoir sa réactivité (et donc son adhérence) avec le SiO<sub>2</sub>.
- 2) On passe ensuite en atmosphère réactive (100% O<sub>2</sub>). La fine couche d'adhérence déjà existante s'oxyde alors, pendant que se dépose l'oxyde par dessus.

- 3) La déposition est arrêtée, et l'échantillon est maintenu dans 80 mTorr (10.5 Pa) O<sub>2</sub> à la température de déposition pendant 10 min, afin de garantir une oxydation complète de la couche.
- 4) Après retour à la pression de déposition et enclenchement de la cible de Pt, le Pt est dans un premier temps déposé dans une atmosphère de 100% O<sub>2</sub>, afin de promouvoir un bombardement permettant une meilleure adhérence [Fenske 72].
- 5) Finalement, la plus grande partie du Pt est déposée dans l'Ar.

Les paramètres pour le TiO<sub>2</sub>-Pt sont donnés au tableau 3-X. Les paramètres ont été choisis pour ZrO<sub>2</sub>-Pt et TaO<sub>x</sub>-Pt afin de donner des épaisseurs semblables. Les trois métallisations sont lisses et adhérentes à l'état déposé.

#### **Recuits de courte durée**

Nous avons d'abord soumis les métallisations à des recuits courts de 10 min à diverses températures dans l'oxygène (2.4.2), afin d'avoir une première opinion sur leur stabilité. Les résultats sont donnés au tableau 3-XI.

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur(s)</b>
Température calibrée	530°C (nominale 650°C)
Pression (déposition)	10 mTorr (1.3 Pa)
Pression (oxydation)	80 mTorr (10.5 Pa)
couche de Ti	200 W 0.5 min
couche de TiO <sub>2</sub>	50 W 8.5 min (100%O <sub>2</sub> )
recuit	10 min (100%O <sub>2</sub> )
couche de Pt dans O <sub>2</sub> = Pt [O <sub>2</sub> ]	50 W 2 min (100%O <sub>2</sub> )
couche de Pt dans Ar = Pt [Ar]	50 W 5 min
épaisseurs obtenues	TiO <sub>2</sub> 25 nm - Pt 100 nm

*Tableau 3-X. Paramètres initiaux de la métallisation TiO<sub>2</sub>-Pt.*

Alors que les oxydes de Ti et de Zr semblent se comporter de la même manière, le Pt montre une nette tendance à se délaminer sur l'oxyde de tantale, sans qu'on ait pu y trouver une cause. Afin de confirmer cette tendance, une couche identique de PZT a été déposée à env. 600°C sur TiO<sub>2</sub>-Pt et sur Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pt. Là aussi, la délamination de l'électrode apparaît nettement pour Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pt. Les mêmes tests, effectués sur Ta-Pt, ne montrent aucune délamination.

Recuit	TiO <sub>2</sub> -Pt	ZrO <sub>2</sub> -Pt	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Pt
700°C 10 min	pas d'altération visible	-	pas d'altération visible
750°C 10 min	pas d'altération visible	-	début de délamination aux bords de l'échantillon
800°C 10 min	pas d'altération visible	pas d'altération visible	délamination plus prononcée aux bords, début d'altération de la surface

Tableau 3-XI. Recuits de courte durée sur les métallisations oxyde - Pt.

Ces résultats montrent que le schéma oxyde-Pt n'est pas applicable pour tous les matériaux. L'adhérence de Pt sur Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est assez faible, alors qu'elle ne semble poser aucun problème sur TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Le fait qu'elle soit bonne sur Ta, bien que celui-ci se transforme en Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au recuit, indique que c'est la germination du Pt qui est en cause. D'autre part, la texture (111) du Pt est perdue. Si elle est possible, comme c'est le cas du Zr-Pt et du Ta-Pt, la stabilisation par oxydation intermédiaire, traitée à la section précédente, est nettement plus favorable. Nous nous limiterons par conséquent désormais au système TiO<sub>2</sub>-Pt.

#### **Microstructure et stabilité à longue durée de TiO<sub>2</sub>-Pt**

La métallisation ne variant pas sous l'effet de recuits courts, un recuit long au four dans l'air de 12h à 700°C a été entrepris pour en confirmer la stabilité, ce qui est nettement supérieur au traitement thermique subi par la métallisation pendant la déposition de PZT (quelques heures à env. 600°C). La fig. 3-15 donne les sections transverses MET de la métallisation à l'état déposé et recuit. Dans ce cas l'épaisseur du TiO<sub>2</sub> déposé était plus faible (env. 8 nm). Aucune altération n'est visible, mise à part une augmentation de la taille de grains, qui passe d'environ 60 à 250 nm. On peut donc conclure que la stabilité de cette métallisation vis-à-vis de l'oxydation et des traitements thermiques en général est excellente.

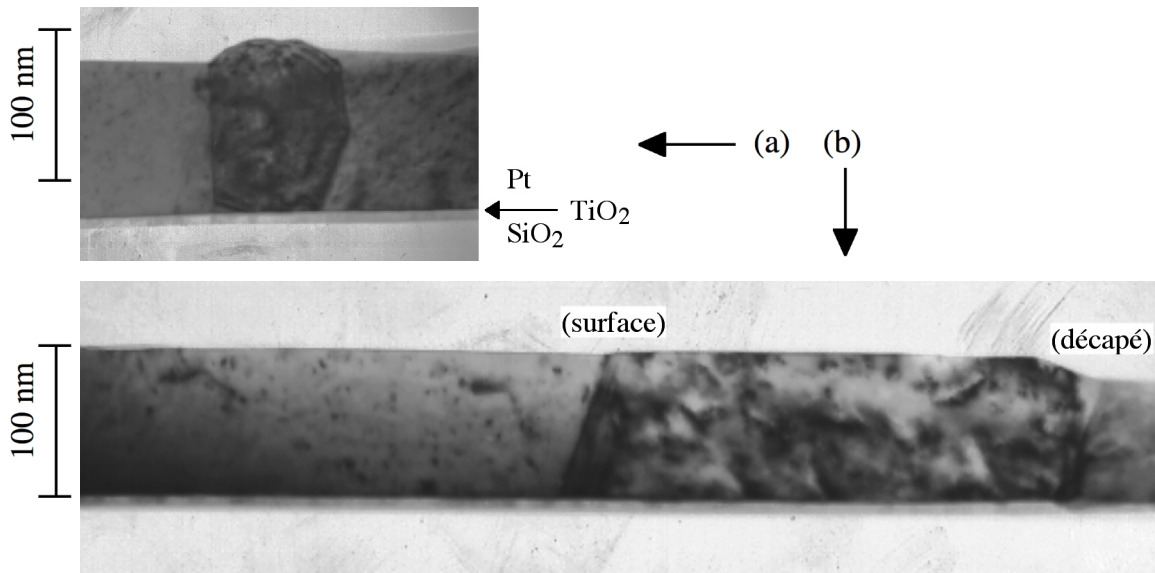


Figure 3-15. Section transverse MET de  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ .  
a) déposé b) recuit 12h dans l'air à  $700^\circ\text{C}$ .

#### **Adhérence - utilité de la couche de Pt déposée dans $\text{O}_2$**

L'adhérence est potentiellement un problème dans le système  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ , le Pt ne réagissant pas avec le  $\text{TiO}_2$ . De plus, la tension superficielle élevée des métaux tend à favoriser la séparation du film en îlots. Pour un système similaire (Ag sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Fenske et al. [Fenske 72] ont constaté une adhérence nettement meilleure quand la déposition était commencée en soumettant le substrat à un bombardement d'ions d'oxygène, ce qui se produit naturellement dans notre cas lorsqu'on dépose Pt dans  $\text{O}_2$  (Pt [ $\text{O}_2$ ]). Des métallisations  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  ont donc été déposées à plusieurs températures ( $330^\circ\text{C}$  à  $530^\circ\text{C}$ ) et pressions (4 et 10 mTorr), avec ou sans Pt [ $\text{O}_2$ ]. L'adhérence a ensuite été testée qualitativement par rayage manuel avec une pointe de métal dur.

A première vue, rien ne distingue les deux types de métallisations. Les deux ont l'air lisses et adhérentes. Au rayage, le comportement est par contre très différent. Il est assez aisé, sur les métallisations déposées sans Pt [ $\text{O}_2$ ], de faire apparaître la couche de  $\text{TiO}_2$  sous-jacente, alors que cela est impossible sur les métallisations avec Pt [ $\text{O}_2$ ] sans rayer le substrat. L'adhérence avec Pt [ $\text{O}_2$ ] est donc nettement plus forte, et son utilisation donc justifiée.

### **3.5.2 - Orientation cristalline du $\text{TiO}_2\text{-Pt}$**

#### **Comparaison des orientations cristallines**

Bien que cette métallisation semble donner entière satisfaction au niveau de la stabilité, on désire aussi obtenir des métallisations fortement orientées selon (111), afin de pouvoir fabriquer des films de PZT texturés. Or, la situation est nettement plus défavorable que pour les métallisation de type métal-Pt, comme le montre le tableau 3-II.

Une étude des conditions de déposition est donc nécessaire pour voir si on peut obtenir des couches de Pt orientées avec ce système.

### ***Paramètres variés***

L'orientation du Pt est essentiellement contrôlée par sa germination sur la couche sous-jacente (métal ou oxyde). Si le contraire était vrai (orientation contrôlée par les conditions de croissance), on observerait la même orientation indépendamment de la couche d'adhérence pour autant que les conditions de déposition du Pt soient les mêmes, ce qui n'a pas été observé.

L'orientation du Pt germant sur le TiO<sub>2</sub> dépend de plusieurs variables, à savoir:

- l'orientation du TiO<sub>2</sub>
- la température lors de la germination du Pt
- les paramètres du plasma (pression, bombardement ionique, etc.)

Nous nous sommes limités, dans un premier temps, à trois paramètres, à savoir:

- la présence ou non de la sous-couche de Pt déposé dans l'oxygène
- la température de déposition de toute la métallisation
- la polarisation négative du substrat par application d'une tension RF lors de la déposition du Pt.

Pour les métallisations, on a mesuré par DRX les indices de texturation des trois pics (111), (200) et (311), ainsi que la dispersion angulaire  $\Delta_{0,5}$  des plans (111) par rapport au plan du film. Ces résultats sont résumés au tableau 3-XII, à la fin de cette partie.

### ***Présence ou non de la couche de Pt déposé dans O<sub>2</sub>***

Les indices de texturation et dispersions angulaires ont été mesurés sur des métallisations TiO<sub>2</sub>-Pt, avec et sans Pt [O<sub>2</sub>], et cela en fonction de la température de déposition. Aucune polarisation RF du porte-substrat n'a été appliquée dans cette série.

Les résultats obtenus, pour l'orientation selon (111), sont reportés à la fig. 3-16. L'utilisation de Pt [O<sub>2</sub>] réduit fortement l'orientation à haute température, alors que le l'orientation du Pt déposé dans Ar seul ne décroît que très peu. Pour les métallisations avec Pt [O<sub>2</sub>], tant les couches orientées ( $T \leq 360^\circ\text{C}$ ) que non orientées ( $T \geq 400^\circ\text{C}$ ) sont adhérentes.



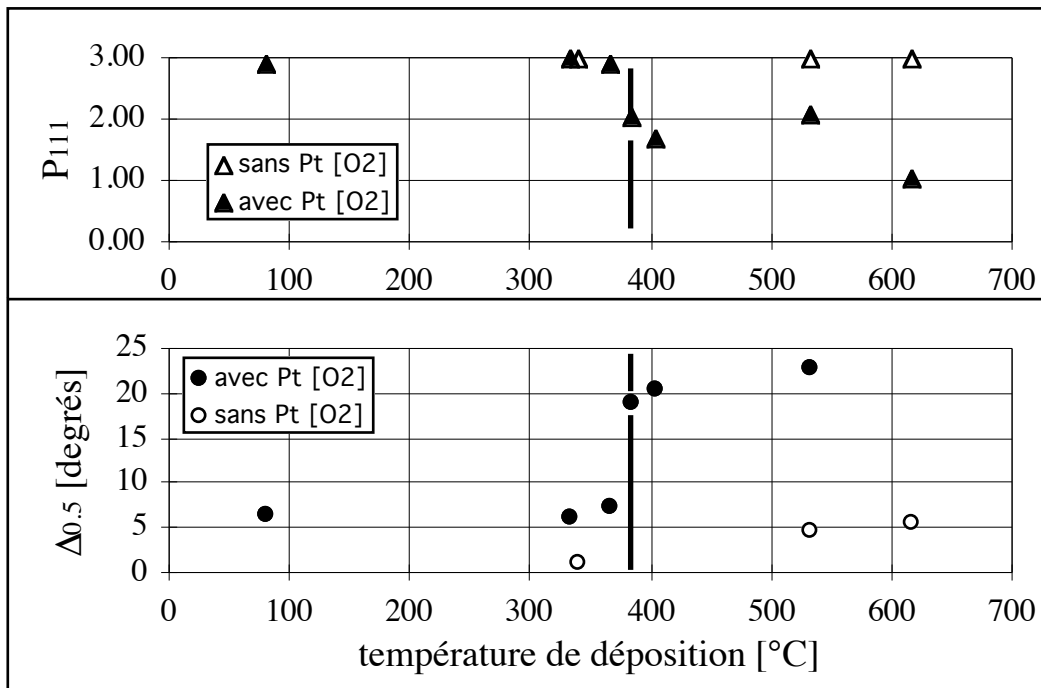


Figure 3-16. Indice de texturation  $P_{111}$  et dispersion  $\Delta_{0.5}$  du pic (111) du Pt, en fonction de la température de déposition de la métallisation  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ , avec et sans couche de Pt déposée dans  $\text{O}_2$ .

Il est préférable de pouvoir déposer le Pt à haute température, où les joints de grains sont moins poreux, tout en utilisant Pt [O<sub>2</sub>], qui augmente l'adhérence et en parvenant à orienter le Pt selon (111). La satisfaction de ces trois exigences n'étant pas possible avec ces premiers résultats, d'autres paramètres ont été variés.

#### **Effet de la polarisation RF du substrat lors de la déposition de Pt**

A nouveau, l'orientation de métallisations  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  (toutes avec Pt-[O<sub>2</sub>]) a été mesurée en fonction de la température de déposition, cette fois en évaluant les effets de l'application ou non d'une polarisation RF sur le porte substrat (autopolarisation: -175V). La fig. 3-17 donne les résultats. Deux conclusions peuvent en être tirées, concernant l'effet de la température et de la polarisation RF sur les métallisations déposées avec Pt-[O<sub>2</sub>]:

- Il est possible d'obtenir de bonnes orientations (111) en utilisant Pt [O<sub>2</sub>], mais la température de déposition ne doit pas excéder env. 350°C.
- La déposition avec polarisation RF semble donner de légèrement meilleures orientations, ainsi qu'une augmentation d'env. 20°C de la transition orienté - désorienté, mais la déposition orientée à >400°C reste toujours impossible.

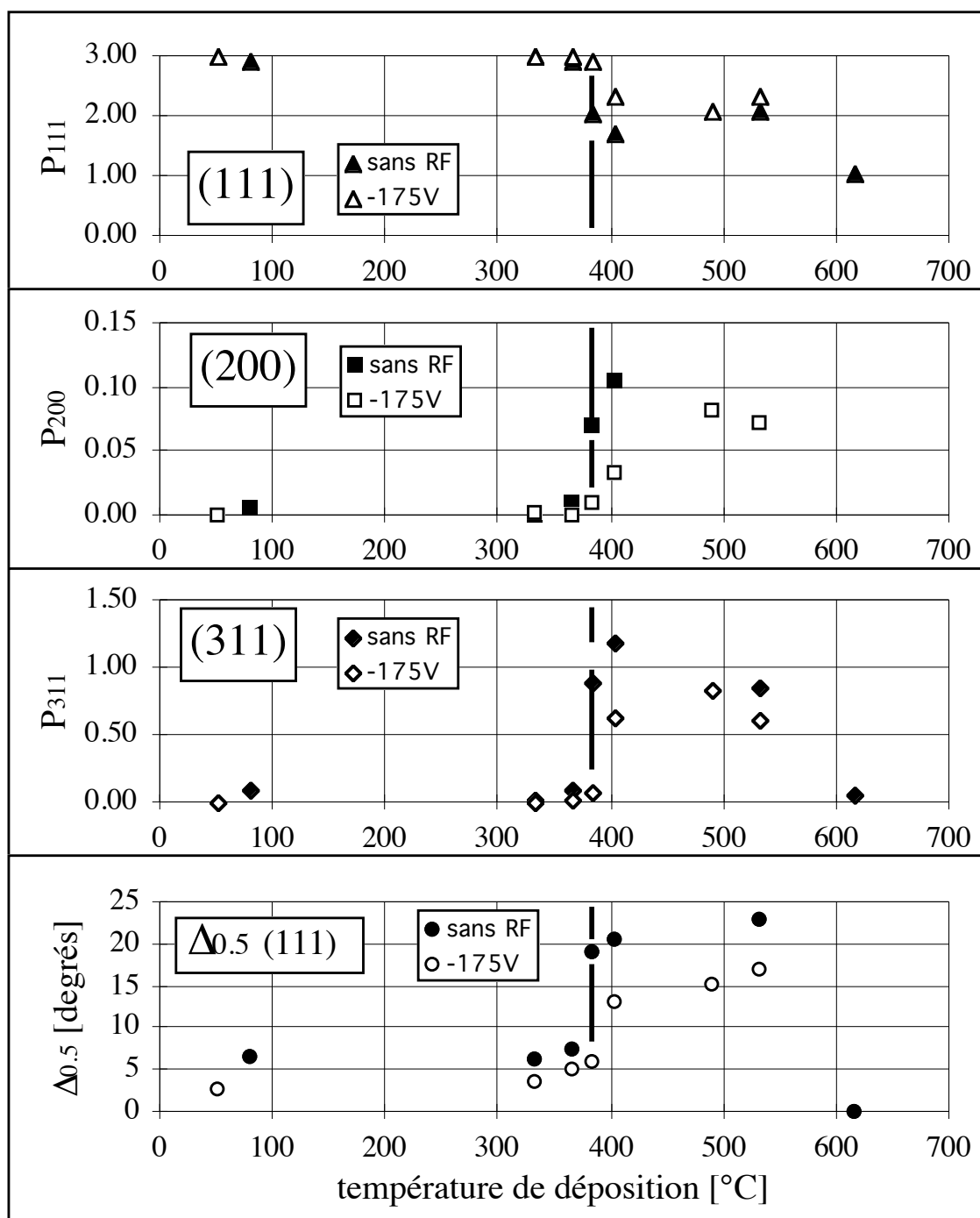


Figure 3-17. Indices de texturation  $P_{hkl}$ , et dispersion angulaire du plan (111)  $\Delta_{0.5}$ , en fonction de la température de dépôt de la métallisation  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ , sans et avec polarisation RF du substrat à -175V. La texture (111) est perdue vers 375°C.

### Conservation de l'orientation (111) à des températures élevées

L'orientation semble essentiellement régie par la germination du Pt, car l'orientation du Pt, à température de déposition égale, dépend de la présence ou non de Pt [O<sub>2</sub>]. Nous avons donc tenté de faire germer l'orientation (111) à relativement basse température, puis de déposer l'essentiel de la couche de Pt à température plus élevée, afin d'obtenir des films denses.

La première partie de la métallisation (TiO<sub>2</sub> et Pt [O<sub>2</sub>]) a été déposée à basse température (330°C), puis la température est ensuite augmentée lors de la déposition de Pt dans Ar. Le profil approximatif de la température  $\tau$  est donné à la fig. 3-18 et les indices de texturation résultants à la fig. 3-19 ("330-T"), comparés à ceux de la section précédente pour des métallisations déposées sans changer la température ("T-T"). Ces résultats confirment que l'orientation du Pt est essentiellement déterminée lors de la germination, ce qui nous permet d'obtenir d'excellentes orientations jusqu'à la température maximale examinée (620°C).

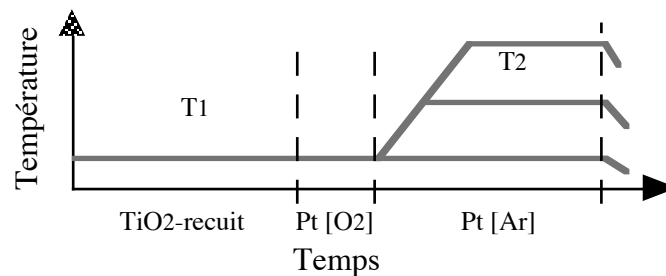


Figure 3-18. Évolution schématique de la température pendant la déposition.

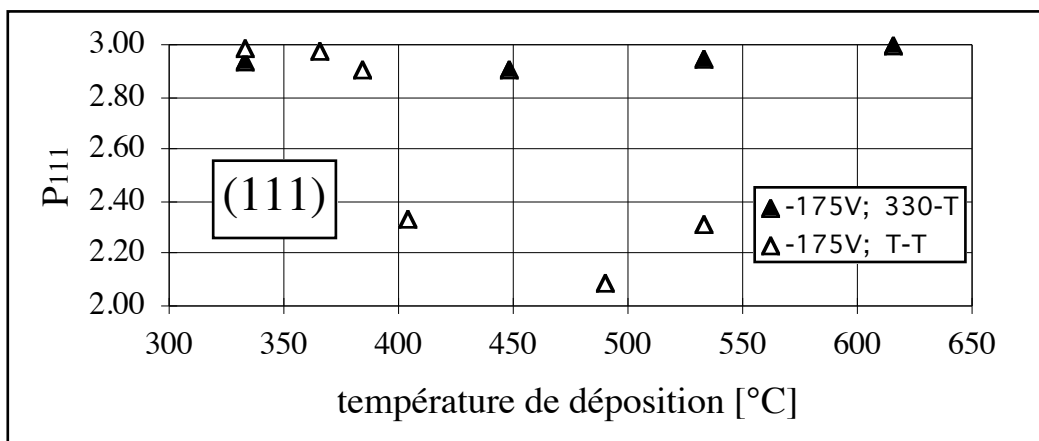


Figure 3-19. Indices de texturation  $P$  du Pt en fonction de la température de déposition de toute la métallisation (T-T) ou de seulement la dernière étape de déposition du Pt dans Ar, le reste étant déposé à env. 330°C (330-T).

### Origine de la transition orienté - désorienté avec Pt [O<sub>2</sub>]

Il ne serait pas pertinent d'expliquer la transition entre croissance orientée (111) et aléatoire en termes du diagramme structure - zone de Thornton [Thornton 73] pour le Pt, car cette transition n'est pas présente quand la couche de Pt [O<sub>2</sub>] n'est pas incluse dans la déposition. La transition est donc un effet physico-chimique intervenant seulement à haute température, tel que la décomposition d'un oxyde métastable de Pt, la disparition d'une couche d'oxygène chimisorbé ou la recristallisation de nanograins de Pt formés par la décomposition de l'oxyde. Le Pt déposé dans O<sub>2</sub> uniquement a donc aussi été caractérisé.

Deux métallisations TiO<sub>2</sub>-Pt[O<sub>2</sub>] (sans Pt dans Ar) ont été fabriquées, l'une sans chauffage et l'autre à 530°C. La fig. 3-20 donne leurs spectres DRX, comparé à celui de TiO<sub>2</sub>-Pt (normal) déposé sans chauffage.

Le film de Pt [O<sub>2</sub>] déposé sans chauffage est gris sombre et semi-conducteur. D'autre part, seul le Si apparaît sur son spectre DRX. Par contre, Pt [Ar] sans chauffage et Pt [O<sub>2</sub>] à 530°C ont l'aspect métallique et les pics de diffraction du Pt, avec une différence de taille: le Pt [Ar] est orienté (111), alors que Pt [O<sub>2</sub>] est presque parfaitement aléatoire, tous ses indices de texturation étant proches de 1 (tableau 3-XII). La couche de Pt [O<sub>2</sub>] semble donc croître sous forme de PtO<sub>x</sub> amorphe à basse température et Pt métallique d'orientation aléatoire à haute température, ce qui peut expliquer la transition observée dans l'orientation cristalline.

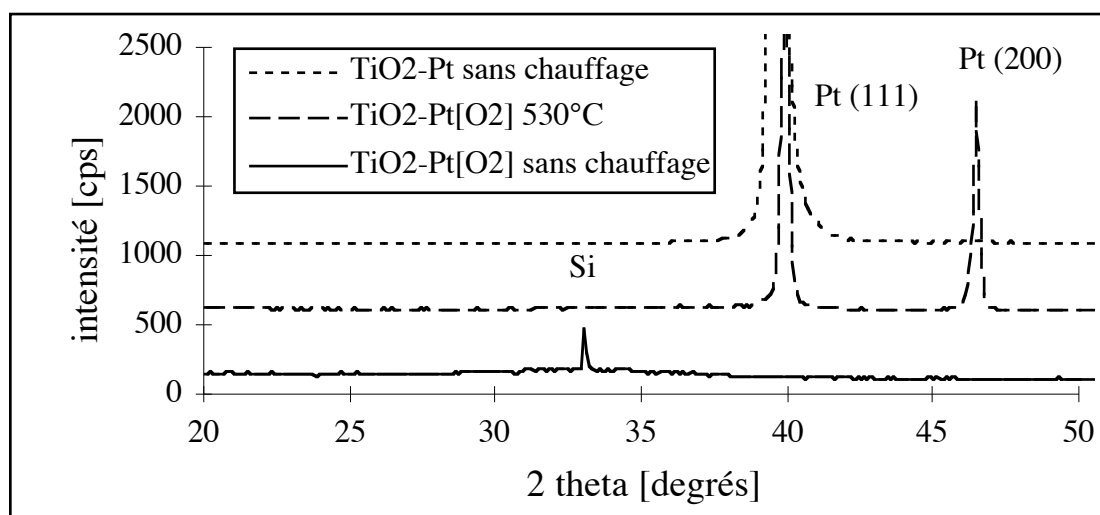


Figure 3-20. Spectre DRX de TiO<sub>2</sub>-Pt[O<sub>2</sub>] comparé à TiO<sub>2</sub>-Pt.

<b>Paramètres</b>	<b>P<sub>111</sub></b>	<b>P<sub>200</sub></b>	<b>P<sub>311</sub></b>	<b>Δ<sub>0.5</sub></b>	<b>Δα</b>	<b>No</b>
<u>T variable, sans RF</u>						
80°C (pas chauffé)	2.91	0.01	0.09	6.5°	11.3°	#1659
333°C	2.98	0.00	0.02	6.3°	11.5°	#1658
365°C	2.90	0.01	0.09	7.4°	15.6°	#1657
384°C	2.05	0.07	0.88	19.1°	19.6°	#1660
404°C	1.71	0.11	1.18	20.4°	30.7°	#1663
532°C	2.08	0.07	0.85	23.0°	15.9°	#1145
615°C	1.02	1.93	0.05	-	-	#0279
<u>T variable, RF -175V</u>						
50°C (pas chauffé)	3.00	0.00	0.00	2.6°	4.6°	#1650
333°C	2.99	0.00	0.00	3.7°	6.4°	#1643
365°C	2.98	0.00	0.02	5.1°	8.4°	#1641
384°C	2.91	0.01	0.08	6.0°	8.5°	#1642
404°C	2.34	0.03	0.63	13.2°	15.4°	#1640
490°C	2.09	0.08	0.83	15.2°	19.0°	#1632
532°C	2.32	0.07	0.61	17.0°	19.8°	#1478
<u>330°C-T, RF -175V</u>						
333-333°C	2.94	0.00	0.06	-	-	#1747
333-448°C	2.91	0.01	0.08	-	-	#1746
333-532°C	2.95	0.00	0.04	-	-	#1745
333-615°C	3.00	0.00	0.00	-	-	#1797
<u>365°C, RF variable</u>						
RF -0 V	2.90	0.01	0.09	7.4°	15.6°	#1657
RF -125 V	3.00	0.00	0.00	4.0°	7.6°	#1656
RF -175 V	2.98	0.00	0.02	5.1°	8.4°	#1641
RF -210 V	2.94	0.01	0.06	5.6°	9.1°	#1655
<u>404°C, RF variable</u>						
RF -0 V	1.71	0.11	1.18	20.4°	30.7°	#1663
RF -160 V	2.06	0.04	0.90	20.0°	13.5°	#1638
RF -175 V	2.34	0.03	0.63	13.2°	15.4°	#1640
RF -210 V	2.31	0.09	0.61	15.9°	15.1°	#1639
RF -250 V	2.61	0.10	0.29	16.7°	11.2°	#1637
<u>Sans Pt [O<sub>2</sub>]</u>						
333°C	3.00	0.00	0.00	1.1°	3.2°	#1882
532°C	2.99	0.00	0.01	4.8°	8.4°	#1881
615°C	2.98	0.01	0.01	5.5°	9.0°	#1883
<u>TiO<sub>2</sub>-Pt[O<sub>2</sub>] seul</u>						
50°C (pas chauffé)	*	*	*	*	-	#1130
532°C	0.96	1.02	1.02	-	-	#1121

Tableau 3-XII. Orientations cristallines - indices de texturation P et dispersions angulaires Δ<sub>0.5</sub> et Δα de Pt (111) - des couches TiO<sub>2</sub>-Pt.

\*: amorphe - : pas mesuré

T: température calibrée [°C]; RF: -polarisation RF [V]; Pt [O<sub>2</sub>]: Pt dans O<sub>2</sub>

### 3.5.3 - Électrodes TiO<sub>2</sub>-Pt utilisées pour l'étude du PZT

#### *Métallisations choisies*

Sur la base des résultats préliminaires d'orientation, deux électrodes inférieures du type TiO<sub>2</sub>-Pt ont été sélectionnées en tant qu'électrodes "standard" pour l'étude du PZT (chapitre 6):

- 1) Pt "aléatoire": TiO<sub>2</sub>-Pt déposé à 530°C, faiblement texturé (111)
- 2) Pt orienté (111): TiO<sub>2</sub>-Pt[O<sub>2</sub>] à 330°C, suivi de Pt [Ar] à 400°C.

#### *Couche de germination de TiO<sub>2</sub>*

Nous verrons plus tard au chapitre 6 que la germination et l'orientation (111) du PZT est facilitée par la déposition sur le Pt d'une couche d'env. 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, ce qui introduit un autre paramètre:

- TiO<sub>2</sub>-Pt: métallisation sans couche de TiO<sub>2</sub> à la surface
- TiO<sub>2</sub>-Pt-TiO<sub>2</sub>: métallisation avec 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> supérieur est déposé à 480°C pendant 2 min (1.2 nm/min). La métallisation se stabilise env. 3 min à 480°C avant la déposition.

### 3.5.4 - Diffusion de PbO à travers TiO<sub>2</sub>-Pt et TiO<sub>2</sub>-Pt-TiO<sub>2</sub>

Quelques électrodes, basées sur le TiO<sub>2</sub>-Pt orienté (111), ont été recouvertes ensuite par une couche de PbTiO<sub>3</sub> (PT) déposée à haute température (570°C) et à flux de PbO élevé (2.1.4), afin d'évaluer leur résistance à la diffusion de Pb:

- Le TiO<sub>2</sub>-Pt standard orienté (111) a d'abord été examinée.
- Le TiO<sub>2</sub> modifiant la germination de la pérovskite (chapitre 6) et donc l'exposition de l'électrode au PbO, nous avons aussi examiné l'effet de la couche de germination de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub> sur la diffusion (TiO<sub>2</sub>-Pt-TiO<sub>2</sub> standard orienté).
- La déposition de la deuxième couche de Pt à haute température permettant de densifier la structure TiO<sub>2</sub>-Pt, tout en conservant l'orientation (111) du Pt, une métallisation où la fin du Pt a été déposée à 620°C (échantillon "330-T" déposé à la plus haute température de la partie précédente) a aussi été testée.

Après déposition de PT, les métallisations ont été examinées au MET. Quelques microstructures représentatives sont données à la fig. 3-21.

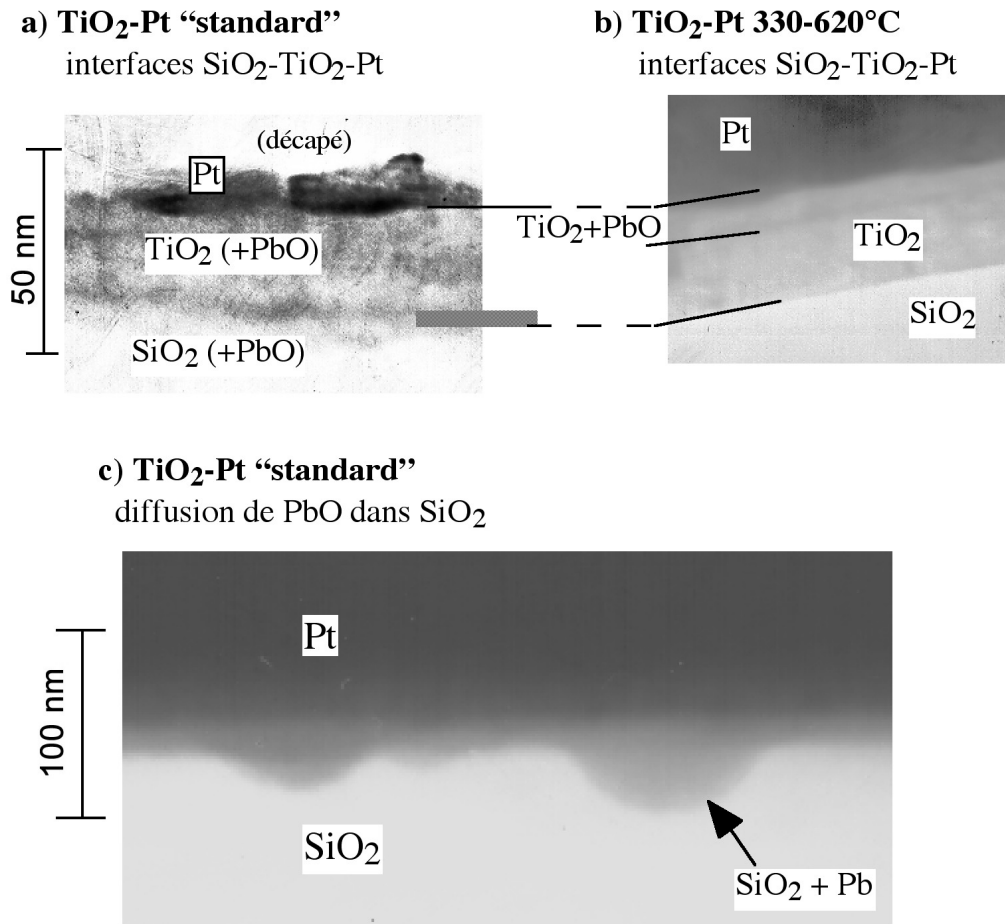


Figure 3-21. Sections transverses MET illustrant la diffusion de PbO dans TiO<sub>2</sub>-Pt.

#### TiO<sub>2</sub>-Pt "standard" orienté (111)

La fig. 3-21a montre la micrographie MET de la structure SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt-Pt. La couche de Pt est inchangée, et ne contient ni PbO ni TiO<sub>2</sub> en quantités décelables. Par contre, un peu de PbO a diffusé à travers le Pt et la couche de TiO<sub>2</sub> pour se mélanger avec le SiO<sub>2</sub>. Cette réaction n'est pas observée partout, mais se concentre en quelques points faibles de l'électrode (fig. 3-21c). La résistance de la métallisation à la diffusion n'est donc pas très bonne, bien que meilleure que celle des Ti-Pt traités à la partie 3.4. Il faut relever que ce test est très sévère pour la métallisation, et que la déposition du PZT commence normalement par une couche de Pt déposée à plus basse température.

#### TiO<sub>2</sub>-Pt-TiO<sub>2</sub> "standard" orienté (111)

L'effet de la couche de germination de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub> sur la diffusion est apparemment faible, et l'observation MET montre un comportement très semblable à l'échantillon précédent.

***TiO<sub>2</sub>-Pt orienté (111), Pt dans Ar déposé à 620°C.***

La densification de la métallisation obtenue par déposition à haute température améliore nettement la résistance à la diffusion de PbO. Aucun PbO n'est détecté dans le SiO<sub>2</sub>. Par contre, même dans ce cas, le Pt n'est pas une barrière parfaite contre le PbO. On en trouve avec la nanosonde EDS / EELS (2.6.2) un peu, mélangé au TiO<sub>2</sub> vers l'interface TiO<sub>2</sub>-Pt. Cette couche de réaction pourrait correspondre à la bande d'env. 8 nm observée à la fig. 3-21b dans le TiO<sub>2</sub> près du Pt. Dans ce cas, le PbO semble donc s'être arrêté dans le TiO<sub>2</sub>.

***Discussions***

La performance en tant que barrière à la diffusion de PbO du système TiO<sub>2</sub>-Pt s'améliore en augmentant la température de déposition de l'électrode, et donc sa densité. La couche d'adhérence de TiO<sub>2</sub> joue aussi un rôle comme barrière. En effet, même lorsque le Pt est déposé à 40-50°C de plus que le film de Pt, un peu de PbO passe à travers, mais est arrêté par le TiO<sub>2</sub>.

Des taux de déposition mesurés, on trouve que la majeure partie (>80%) de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> se forme par oxydation de la couche de Ti. Cet oxyde est probablement nettement moins dense que celui qu'on obtiendrait par déposition de TiO<sub>2</sub>, ce qui pourrait expliquer sa tendance à laisser passer le PbO, en accord avec les résultats de la partie 3.4 sur Ti-Pt. Il n'est donc pas clair si l'amélioration de la résistance à la diffusion de PbO obtenue avec la déposition à très haute température du Pt l'est grâce à la densification de ce dernier ou celle du TiO<sub>2</sub>. Les résultats privilégient cette dernière interprétation, bien qu'il devraient être confirmés.

**3.5.5 - Conclusions sur TiO<sub>2</sub>-Pt**

- Le remplacement de Ti par TiO<sub>2</sub> comme couche d'adhérence pour le Pt permet d'obtenir des métallisations stables au recuit dans l'oxygène, sans diffusion du Ti vers la surface. L'adhérence du Pt est plus difficile sur TiO<sub>2</sub>, le Pt ne pouvant pas réagir avec comme c'est le cas pour Ti. La déposition d'une couche intermédiaire de Pt déposé dans l'oxygène améliore considérablement l'adhérence, mais rend l'orientation problématique à haute température. La germination de Pt orienté (111) à température suffisamment basse, puis l'augmentation de cette dernière lors de la déposition permet d'obtenir des couches denses et orientées.
- La résistance à la diffusion de PbO est améliorée par la déposition de la métallisation à haute température. Toutefois, même dans ce cas, le Pt n'est pas une barrière parfaite contre le PbO, et ce rôle est complété par la couche de TiO<sub>2</sub>. Dans le cas des métallisations déposées à température plus faible, une petite quantité de PbO traverse le Pt et le TiO<sub>2</sub> pour se mélanger au SiO<sub>2</sub>.



## 3.6 - DISCUSSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE

### 3.6.1 - Comportement à l'oxydation des couches d'adhérence

Nous avons vérifié que la diffusion lors de l'oxydation des couches d'adhérence métalliques sous le Pt se passe comme dans les oxydes des métaux réactifs, bien que la diffusion se fasse dans les joints de grain du Pt.

Le Ti, bien qu'utilisé extensivement dans la littérature, diffuse et s'oxyde fortement vers la surface du Pt lors d'une exposition à l'oxygène à haute température, que ce soit dans le cadre de la fabrication de la métallisation ou lors de la déposition du film ferroélectrique, ne permettant pas de contrôler la surface du Pt.

Le Zr et le Ta s'oxydent sous le Pt, ce qui permet leur stabilisation par oxydation intermédiaire sans altération de la structure. De plus, ce mode d'oxydation favorise la formation d'une couche d'oxyde dense, en compression, et lui confère donc de bonnes propriétés barrière contre la diffusion de PbO. En revanche, l'accumulation de contraintes peut dégrader la structure. Bien qu'aucune étude détaillée, n'ait été effectuée, quelques essais complémentaires ont montré que l'oxydation de Zr-Pt et Ta-Pt entraîne la destruction de la structure si Zr et Ta sont épais (>100 nm).

De ce qui précède, on doit donc utiliser des couches d'adhérence minces, à moins de pouvoir déposer le PZT à suffisamment faible budget thermique pour éviter l'oxydation de la couche d'adhérence.

### 3.6.2 - Texture cristalline du Pt

#### *Pt sur couches d'adhérences métalliques*

Le Ti et du Zr (structure hexagonale) germent avec une forte texture (0001) sur le SiO<sub>2</sub>. Le plan (0001) est équivalent au plan (111) de la structure cubique à faces centrées du Pt, ce qui explique la bonne orientation du Pt. De même, les plans (110) du Ta (structure cubique centrée) ont une disposition atomique semblable, bien que les désaccords soient dans ce cas plus importants.

Lors d'un traitement d'oxydation intermédiaire, le Ti diffuse et s'oxyde sur la première couche de Pt et gêne donc l'épitaxie de la seconde couche sur la première. La texture (111) de la métallisation s'en trouve dégradée. Ces problèmes sont en revanche absents avec Zr et Ta, car ils s'oxydent sous le Pt. Dans ce cas, la texture (111) est conservée.

#### *Pt sur TiO<sub>2</sub>*

La structure cristalline et l'orientation du TiO<sub>2</sub> utilisé ne sont pas connues avec certitude. Toutefois, des essais complémentaires ont démontré que l'orientation du TiO<sub>2</sub> est une condition nécessaire à l'obtention d'une bonne orientation (111) du Pt. En effet, aucune

tentative d'orienter Pt sur du TiO<sub>2</sub> épais n'a été réussie, et la plupart du TiO<sub>2</sub> mince utilisé provient de l'oxydation de la couche de Ti, dont on sait qu'elle est fortement texturée (0001). Pour des couches aussi minces, il est probable que cette oxydation préserve l'orientation, c'est-à-dire que l'oxyde a une relation d'orientation avec le métal qu'il a remplacé.

La germination du Pt sur TiO<sub>2</sub> semble aussi relativement critique. L'adhérence est fortement augmentée par la présence d'une sous-couche de Pt déposé dans l'oxygène. Par contre, ce pas additionnel a un effet délétère sur la texture (111), qu'il confine à des dépositions réalisées à basse température, ce qui est néfaste pour la qualité de l'électrode. Ce problème peut toutefois être résolu en faisant germer le Pt à basse température, puis en augmentant la température à volonté pendant le reste de la déposition.

### **3.6.3 - Résistance à la diffusion de PbO**

La diffusion de PbO est manifestement un problème pour les métallisations à base de Pt, et il semble que la couche d'adhérence joue en partie le rôle de barrière dans presque tous les cas. Il faut donc qu'elle soit dense, ce qui est l'explication probable de la plus forte diffusion de PbO à travers TiO<sub>2</sub> qu'à travers le ZrO<sub>2</sub> ou le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La diffusion de PbO est aussi observée sur les couches de TiO<sub>2</sub>-Pt, car l'essentiel de l'épaisseur de cette couche provient de l'oxydation du Ti. Dans ce cas, seule une déposition à >600°C, en densifiant le Pt et le TiO<sub>2</sub>, permet d'éviter que le PbO atteigne le SiO<sub>2</sub>.

En revanche, le degré d'affinité entre l'oxyde et le PbO ne semble pas déterminant pour les trois cas étudiés. En effet, cette affinité est relativement forte pour le TiO<sub>2</sub> et le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mais faible pour le ZrO<sub>2</sub>, et aucune corrélation entre affinité et diffusion n'est donc observée.

De plus, la couche d'adhérence doit être oxydée avant la déposition de PZT, la diffusion de plomb et de l'oxygène étant couplées. Les résultats obtenus pour le Ta et le Ti montrent clairement que plus la température d'oxydation est élevée (plus l'oxydation est complète), moins la diffusion de plomb est importante. Il existe donc un couplage entre oxydation et diffusion de plomb, dont l'origine n'est pas connue avec certitude. La présence d'oxydes partiellement réduits aux joints de grains ou l'ouverture de ces joints par les contraintes accompagnant l'oxydation sont des causes possibles.

### 3.7 - CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Le comportement à l'oxydation des métaux (Ti, Zr et Ta) utilisés comme couches d'adhérence est corrélé avec les données sur la diffusion dans les oxydes de ces métaux. Le Ti s'oxyde essentiellement par mouvement du métal, et donc dans et sur le Pt. En revanche, le Zr et le Ta s'oxydent par mouvement de l'oxygène, et donc restent sous le Pt. Dans le cas du Ti, une étude détaillée a montré que les profils du Ti et de l'oxygène à travers la métallisation reflètent bien les différentes phases observées dans le diagramme d'équilibre Ti-O.
- Les différences de comportement à l'oxydation ont des conséquences sur la texture du Pt en cas d'oxydation intermédiaire (au milieu de la déposition du Pt) de l'électrode. L'orientation (111) du Pt obtenue grâce à la croissance très orientée du Ti, du Zr et du Ta est conservée pour la 2<sup>ème</sup> couche de Pt si la couche d'adhérence s'oxyde sous le Pt (Zr, Ta), laissant la surface propre. Dans le cas contraire (Ti), l'oxyde formé à la surface gêne cette croissance épitaxiale, et la texturation du Pt devient plus aléatoire.
- La diffusion de plomb à travers le Pt est fortement favorisée par la présence sous celui-ci d'une couche d'adhérence non oxydée, ce qui indique qu'elle est couplée à celle de l'oxygène. L'origine de ce couplage n'est pas connue avec précision. Des causes possibles sont la présence d'oxydes partiellement réduits dans les joints de grains du Pt ou l'ouverture de ces derniers par les importantes contraintes accompagnant l'oxydation.
- La diffusion de plomb à travers la métallisation dépend aussi du Pt et de la couche d'adhérence. Pour le Pt, une déposition à haute température et, évidemment, l'utilisation d'une forte épaisseur, améliore ses propriétés barrière contre le PbO, mais il est difficile d'arrêter entièrement la diffusion de PbO au moyen du Pt seul. La couche d'adhérence doit être dense et entièrement oxydée au début de la déposition du PZT. Une bonne densité de la couche d'adhérence est favorisée par l'oxydation de celle-ci par diffusion d'oxygène, comme c'est le cas avec le Zr et la Ta.
- De ce qui précède, il nous a été possible de déposer sur SiO<sub>2</sub> des métallisations à base de Pt adhérentes, fortement texturées (111) si souhaité, et permettant d'éviter la diffusion de la couche d'adhérence et dans une large mesure la diffusion du plomb. Tant la déposition du Pt sur TiO<sub>2</sub> que l'oxydation intermédiaire de Zr-Pt et Ta-Pt permettent d'obtenir des métallisations fortement texturées (111) et stables. De plus,

ces méthodes ne donnent pas lieu à une pollution de la surface du Pt par la couche d'adhérence, permettant l'étude détaillée de la germination du PZT.

## 4 - ÉLECTRODES DE RuO<sub>2</sub> SUR SILICIUM PASSIVÉ

4.1	Introduction et revue de la littérature.....	89
4.2	Objectifs et démarche expérimentale.....	94
4.3	Adhérence et pulvérisation réactive.....	95
4.4	Cristallinité et résistivité électrique sur Si-SiO <sub>2</sub> .....	98
4.5	Texture du RuO <sub>2</sub> sur Pt (111) et Ru (0001) .....	102
4.6	Adhérence du PT et du PZT sur le RuO <sub>2</sub> .....	107
4.7	Diffusion du PbO à travers le RuO <sub>2</sub> .....	111
4.8	Discussion générale du chapitre .....	112
4.9	Conclusions du chapitre .....	114

### 4.1 - INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

Le RuO<sub>2</sub>, oxyde conducteur, est envisagé comme barrière pour la déposition du PZT sur substrats réactifs, et en tant qu'alternative au Pt comme électrode inférieure pour le PZT (chapitres 5 et 6). Les sujets traités dans ce chapitre sont la déposition du RuO<sub>2</sub> (adhérence, conductivité et texture), sa stabilité vis-à-vis de la diffusion de PbO et de la couche d'adhérence, et sa compatibilité avec la déposition du PZT.

#### 4.1.1 - Considérations générales

##### *Oxydes conducteurs - choix du RuO<sub>2</sub>*

Récemment, les oxydes conducteurs, tels que le l'oxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub> [Vijay 45], le La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub> (LSCO), le LaNiO<sub>3</sub> [Chen 46], le SrRuO<sub>3</sub> [Foster 74] ou le YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) [Sreenivas 16] ont émergé comme des alternatives au Pt, notamment grâce à la meilleure tenue du film de PZT à la fatigue sur ces électrodes que sur le Pt [Vijay 45, Chen 46]. En outre, le La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub>, le LaNiO<sub>3</sub> et le SrRuO<sub>3</sub>, qui sont des pérovskites (plus ou moins déformées) et l'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, qui a une structure dérivée, permettent la croissance épitaxiale d'une séquence électrode - PZT, tout en facilitant sa germination. Par contre, ce sont des oxydes complexes et certains nécessitent des températures de dépositions élevées [Sreenivas 16]. D'autre part, une certaine interdiffusion avec le PZT n'est pas à exclure [Chen 46].

En revanche, le  $\text{RuO}_2$  est un oxyde simple et peut s'obtenir par pulvérisation réactive d'une cible de Ru. De plus, nous verrons au chapitre 5 que le caractère semi-noble du Ru et la conductivité des deux éléments du couple Ru- $\text{RuO}_2$  sont déterminants pour la déposition de barrières sur substrats réactifs. Pour ces raisons, nous avons donc choisi d'étudier cet oxyde.

### Stabilité du $\text{RuO}_2$

Le Ru est un métal semi-noble qui, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, a plusieurs états d'oxydation stables. Dans l'ordre croissant (diminution de la température et augmentation de la pression d'oxygène), on trouve notamment:

- le métal
- le dioxyde  $\text{RuO}_2$ , qui nous intéresse
- le tétroxyde  $\text{RuO}_4$ , qui est volatil [Weast 60]).

Selon les diagrammes de phases Ru- $\text{RuO}_2$  (fig. 4-1) et Ru- $\text{RuO}_2$ -Ir- $\text{IrO}_2$  [Levin 75]:

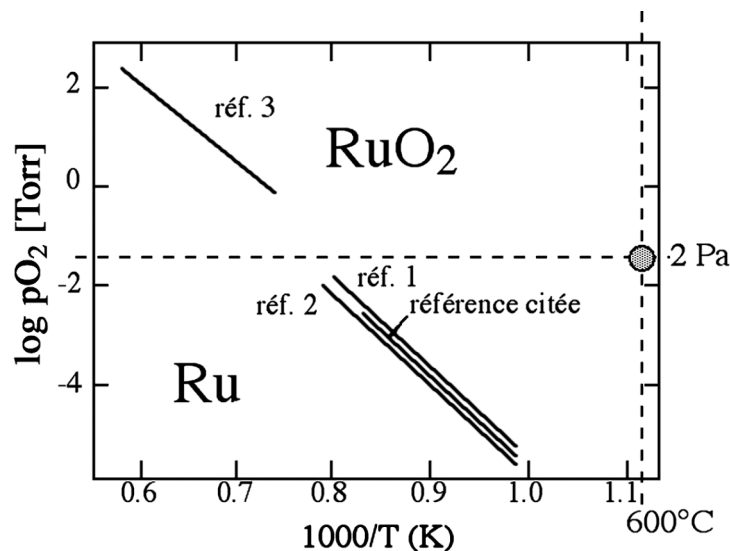


Figure 4-1. Diagramme d'équilibre Ru-O [Roth 35].

- Le  $\text{RuO}_2$  se dissocie en Ru et  $\text{O}_2$  dans l'air à  $1400^\circ\text{C}$
- Aux températures de fabrication du PZT (vers  $600^\circ\text{C}$ ), la pression d'oxygène à l'équilibre du  $\text{RuO}_2$  est d'env.  $10^{-6}$  Pa ( $10^{-8}$  Torr), ce qui devrait en principe être une marge confortable par rapport à la pression d'oxygène utilisée (env. 2 Pa). Par contre, des phénomènes liés aux plasmas (bombardement) liés à la pulvérisation peuvent déplacer ces équilibres, notamment la présence de radicaux libres d'oxygène.
- D'autre part, la formation de  $\text{RuO}_4$ , qui est volatil, peut entraîner l'évaporation du  $\text{RuO}_2$ . Cette réaction peut aussi se produire lors de la pulvérisation, en raison de la présence d'espèces ionisées d'oxygène et du pompage rapide des produits gazeux.

Le RuO<sub>2</sub> est donc relativement délicat, puisqu'il peut assez facilement se réduire en métal ou se volatiliser en formant des oxydes supérieurs.

### **Résistivité**

Le RuO<sub>2</sub> est un oxyde d'aspect noir, qui a la propriété d'être bon conducteur électrique: Al-Shareef et al. [Al-Shareef 63] citent une valeur 460 nΩ·m de la résistivité des monocristaux, en accord avec Goodenough [Goodenough 76], selon qui elle est isotrope et proche de 500 nΩ·m.

### **Relation d'orientation possible entre Pt, RuO<sub>2</sub> et PZT**

Chang et al. [Chang 77], ont fait croître épitaxialement une séquence SnO<sub>2</sub> (rutile, isomorphe au RuO<sub>2</sub>) - PbTiO<sub>3</sub> sur du saphir (corindon). Les relations d'orientation observées sont: pérovskite (111) [01 $\bar{1}$ ] // rutile (100) [001] // corindon (0001) [1 $\bar{1}$ 00].

Il serait intéressant de remplacer le SnO<sub>2</sub> par le RuO<sub>2</sub> et le PT par le PZT, ce qui permettrait de comparer des films de PZT ayant la même texture (111) sur Pt et RuO<sub>2</sub>.

Sur du SiO<sub>2</sub> amorphe, la déposition de RuO<sub>2</sub> orienté peut être malaisée. Par contre, la symétrie des plans (0001) du corindon est semblable à celle des plans denses des métaux à structure compacte, c'est-à-dire les plans (111) du Pt (cubique à faces centrées) et les plans (0001) du Ru métallique (hexagonal). D'autre part, la fabrication de Pt (111) est maîtrisée (chapitre précédent). Toutefois, l'orientation (110) de la rutile est aussi compatible avec les plans (111) des métaux cubiques à faces centrées, d'après Møller et Wu [Møller 78], qui ont constaté cette relation avec le Cu sur du TiO<sub>2</sub> (110). De plus, cette surface est nettement plus stable que (100), ce qui est valable tant pour le TiO<sub>2</sub> que le RuO<sub>2</sub> [Bradley 79].

La fig. 4-2 et le tableau 4-I montrent les relations d'orientation probables entre rutilles (TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) et plans Pt (111) ou Ru (0001), ainsi que les désaccords par rapport à la maille du Pt vers 550°C.

## **4.1.2 - Littérature spécifique aux films minces de RuO<sub>2</sub>**

### **Couches d'adhérence sur SiO<sub>2</sub>**

La nécessité d'utiliser une couche d'adhérence pour la déposition de RuO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub> n'est pas clairement établie. Pour des travaux obtenus par pulvérisation réactive par faisceaux d'ions, Hren et al. [Hren 33], ainsi que Kohli et al. [Kohli 80] ont déposé le RuO<sub>2</sub> directement sur SiO<sub>2</sub>, sans couche d'adhérence, par pulvérisation réactive par faisceaux d'ions et magnétron, et cette métallisation était suffisamment adhérente pour supporter la fabrication d'une couche ferroélectrique à haute température.

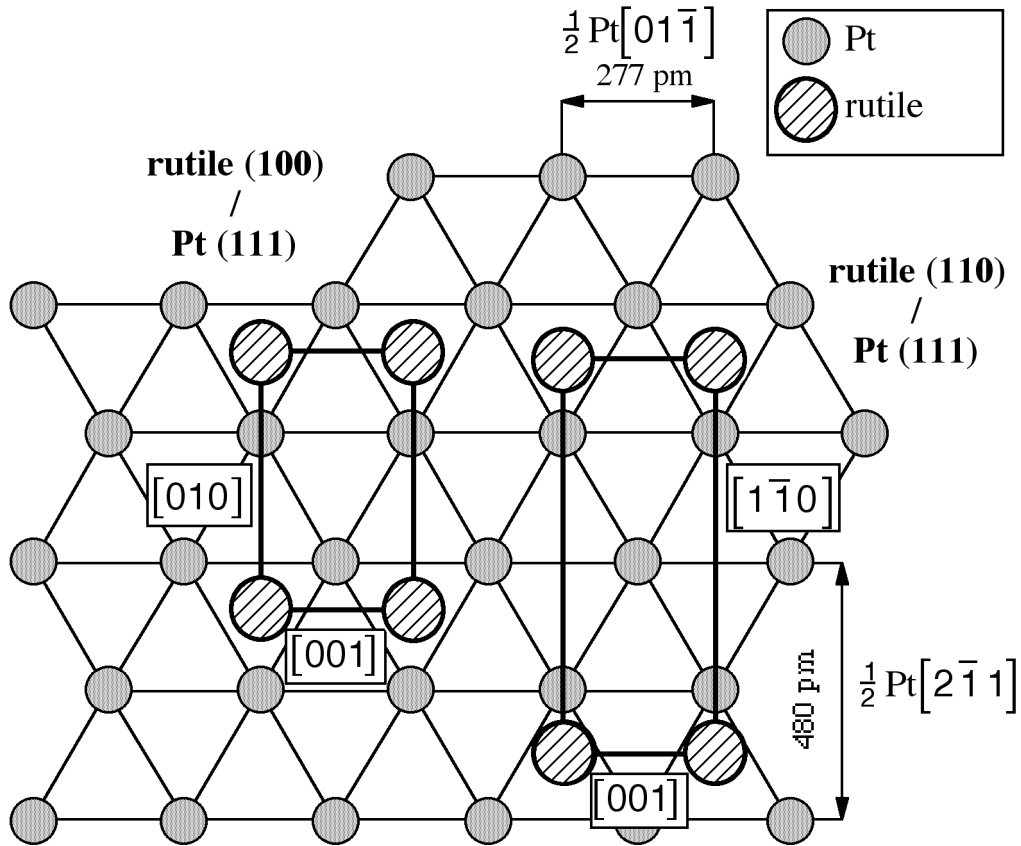


Figure 4-2. Configurations probables de la rutile sur le Pt (111) ou le Ru (0001).

	plan	direction 1	direction 2	$d_{\text{plan}}$ [pm]	$d_1$ [pm]	$d_2$ [pm]	$\Delta_1$ [%]	$\Delta_2$ [%]
Pt	(111)	$\frac{1}{2} [01\bar{1}]$	$\frac{1}{2} [2\bar{1}\bar{1}]$	226	277	480	0.0	0.0
Ru	(0001)	$\frac{1}{3} [\bar{1}\bar{1}20]$	$[1\bar{1}00]$	215	272	471	-2.0	-2.0
$\text{RuO}_2$	(100)	[001]	[010]	450	311	450	12.1	-6.3
$\text{TiO}_2$	(100)	[001]	[010]	459	296	459	6.8	-4.3
$\text{SnO}_2$	(100)	[001]	[010]	474	319	474	15.0	-1.3
$\text{RuO}_2$	(110)	[001]	$\frac{2}{3} [1\bar{1}0]$	318	311	424	12.1	-11.6
$\text{TiO}_2$	(110)	[001]	$\frac{2}{3} [1\bar{1}0]$	325	296	433	6.8	-9.8
$\text{SnO}_2$	(110)	[001]	$\frac{2}{3} [1\bar{1}0]$	335	319	447	15.0	-7.0

Tableau 4-1. Relations d'épitaxie probables, distances inter- et intraplanaires et désaccords à 550°C [Mitsui 10, Hellwege 42, 49].

$d$ : distance;  $\Delta$ : désaccord par rapport à Pt



Par contre, les travaux de Bradley [Bradley 79] sur la déposition chimique en phase vapeur montrent une germination difficile de la croissance de RuO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub> et PZT. L'utilisation d'une sous-couche de TiO<sub>2</sub> (sur SiO<sub>2</sub>), et d'une combinaison d'un décapage chimique (pour dissoudre le Pb à la surface) et d'un brossage mécanique (sur le SiO<sub>2</sub>) permet d'y remédier. D'autres problèmes, tels que l'apparition d'excroissances, peuvent se produire mais semblent être spécifiques à la technique utilisée.

#### ***Texture et résistivité observées***

Al-Shareef et al. [Al-Shareef 63] ont obtenu des résistivités de 560 nΩ·m pour un film épitaxial (110) déposé à 500°C sur MgO (100), et 1000 nΩ·m pour un film peu texturé déposé à 200-300°C sur Si-SiO<sub>2</sub>. Bradley [Bradley 79] a mesuré au minimum 580 nΩ·m. D'autre part il semble avoir obtenu (mais mal interprété) une texture (100) du RuO<sub>2</sub> sur du Pt (111), le pic (200) du RuO<sub>2</sub> étant masqué par le (111) du Pt.

#### ***Compatibilité avec le PZT***

La surface du RuO<sub>2</sub> (et probablement de l'IrO<sub>2</sub>, qui lui est isomorphe et avec qui il a une miscibilité parfaite [Levin 75]) est à priori moins favorable à la germination de la phase pérovskite. Des températures de cristallisation du PZT plus élevées que sur Pt - donc à l'inverse des oxydes conducteurs à structure pérovskite - semblent nécessaires [Bursill 81], bien que - comme discuté au chapitre précédent - la cristallisation sur Pt puisse être facilitée par la diffusion de la couche d'adhérence.

Par contre, il semble que les problèmes d'interdiffusion avec le PZT soient faibles et que le RuO<sub>2</sub> soit une excellente barrière contre le PbO [Hren 33, Kwok 47]. Toutefois, une faible quantité (quelques nm) de ruthénate de plomb a été observée au microscope électronique à transmission (MET) à l'interface RuO<sub>2</sub> - PZT dans un cas [Vijay 45], alors que dans les autres [Hren 33, Kwok 47, Bursill 81], l'interface était propre, sans secondes phases.

#### ***Conclusions***

La déposition du RuO<sub>2</sub>, bien qu'utilisée dans la littérature, est encore relativement mal connue en ce qui concerne les structures, textures et propriétés obtenues. La nécessité d'utiliser des couches d'adhérence et leur diffusion à travers le RuO<sub>2</sub> n'ont pas reçu d'attention. D'autre part, la comparaison entre les films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub> et sur Pt est dans la plupart des cas faussée par les textures différentes obtenues et la diffusion du Ti à travers le Pt, qui facilite la germination du PZT à la surface du Pt (chapitre 3), ce qui n'est pas forcément le cas avec le RuO<sub>2</sub>.

## 4.2 - OBJECTIFS ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

### *Objectifs*

Les objectifs sont semblables à ceux du chapitre précédent sur le Pt. D'une part, on cherche à obtenir des films denses, adhérents et conducteurs par pulvérisation réactive magnétron. D'autre part, on désire obtenir des films texturés. L'orientation selon (100) du RuO<sub>2</sub> est particulièrement souhaitée, car elle permettrait la déposition de PZT (111) sur RuO<sub>2</sub>, comme sur le Pt.

### *Démarche expérimentale*

Les différentes expériences sont organisées comme suit:

- 4.3 Dans un premier temps, nous traiterons les problèmes d'adhérence (sur SiO<sub>2</sub>) et de la pulvérisation réactive du RuO<sub>2</sub>, notamment du seuil d'oxydation. En raison de la faible réactivité du Ru avec l'oxygène et la possibilité de suroxyder la couche, la pulvérisation réactive est relativement critique.
- 4.4 Nous traiterons ensuite la cristallinité, la résistivité et la texture des couches de RuO<sub>2</sub> obtenues sur Si-SiO<sub>2</sub>, en fonction de la pression partielle d'oxygène lors de la déposition, la température de déposition et de recuit. Le problème de la diffusion possible de la couche d'adhérence de Ti sera aussi abordé.
- 4.5 La possibilité d'obtenir des couches de Pt très texturées (111) permettrait selon la fig. 4-2 la déposition de RuO<sub>2</sub> (100), utile en vue de la déposition de films de PZT (111) sur RuO<sub>2</sub>, selon les résultats obtenus sur le système analogue PT / SnO<sub>2</sub> par Chang et al. [Chang 77]. Nous avons donc aussi étudié la croissance du RuO<sub>2</sub> sur Pt (111) et Ru (0001), qui sont cristallographiquement équivalents.
- 4.6 La compatibilité du RuO<sub>2</sub> avec la déposition sera ensuite traitée, des résultats préliminaires ayant montré qu'elle était problématique.
- 4.7 Finalement, les propriétés barrières du RuO<sub>2</sub> contre la diffusion du PbO seront aussi examinées, selon la même méthode que celle utilisée au chapitre 3 pour les métallisations à base de Pt.

### 4.3 - ADHÉRENCE ET PULVÉRISATION RÉACTIVE

Cette partie vise à étudier l'adhérence du RuO<sub>2</sub> sur différentes substances utilisées dans le présent travail, notamment la nécessité ou non d'utiliser une couche d'adhérence sur SiO<sub>2</sub>, ainsi que les conditions de pulvérisation réactive du RuO<sub>2</sub>.

#### 4.3.1 - Adhérence du RuO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub> et autres substances

Des essais de déposition directe (sans couche d'adhérence) du RuO<sub>2</sub> ont été effectués sur le SiO<sub>2</sub>, mais aussi sur le Pt, le Ru et le Cr oxydé (Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le Pt et le Ru ont été utilisés comme sous-couches dans le but de déposer du RuO<sub>2</sub> orienté (partie 4.5), et le Ru et le Cr ont été combinés avec le RuO<sub>2</sub> dans le but d'élaborer des électrodes stables sur des substrats réactifs (chapitre 5).

##### *Échantillons et mesures*

La déposition directe sur SiO<sub>2</sub> a été tentée en variant de nombreux paramètres, comme le montre le tableau 4-II. Sur les autres substances, une série de paramètres (50 W, 10 mTorr, 100% O<sub>2</sub>) a été choisie.

puissance	50, 100 W
pression	4,10 mTorr (0.53, 1.3 Pa)
gaz	50..100% O <sub>2</sub>
température	sans chauffage - 480°C
taux mesuré	env. 7 nm/min

*Tableau 4-II. Essais de déposition directe de RuO<sub>2</sub> sur Si-SiO<sub>2</sub>.*

Sur les substances où la déposition du RuO<sub>2</sub> est problématique, nous avons utilisé le TiO<sub>2</sub> comme couche d'adhérence et de germination. Le RuO<sub>2</sub> cristallisant dans la même structure rutile que le TiO<sub>2</sub> et les deux montrant une certaine solubilité mutuelle, le TiO<sub>2</sub> est le candidat désigné comme couche d'adhérence. Dans cette étude une couche de Ti (env. 10 nm) a été déposée (adhérence réactive), suivie d'une épaisseur variable de TiO<sub>2</sub> allant de 0 à 35 nm, donnant 25 à 60 nm de TiO<sub>2</sub> après oxydation du Ti.

L'adhérence a été évaluée qualitativement par rayage, et le taux de déposition mesuré par profilométrie (2.2.1).

### Résultats - déposition sans couche d'adhérence

Le RuO<sub>2</sub> adhère mal sur le SiO<sub>2</sub>, et cela quelles que soient les conditions de déposition utilisées. L'adhérence paraît bonne lorsque l'échantillon est sorti de l'enceinte de déposition, mais, exposée à l'air, la couche se délamine progressivement, probablement au contact de l'humidité. Le taux de déposition mesuré est normal, c'est-à-dire identique à celui constaté lors des essais ultérieurs utilisant des couches d'adhérence.

Sur le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (surface oxydée du Cr), le taux de déposition est quasiment nul à 480°C. Le seul changement observable est l'oxydation de la surface du Cr due aux conditions oxydantes. La germination de RuO<sub>2</sub> est donc impossible et le film est ré-évaporé.

En revanche, aucun problème de déposition n'est observé sur Pt et Ru, où on obtient des films adhérents, continus et d'épaisseur normale.

### Résultats - déposition avec Ti-TiO<sub>2</sub> comme couche d'adhérence

Dans la gamme de conditions de déposition (tableau 4-II) et d'épaisseurs étudiées (25 à 65 nm de TiO<sub>2</sub>), une bonne adhérence est obtenue sur le SiO<sub>2</sub> et sur le Cr, et les problèmes d'évaporation disparaissent.

## 4.3.2 - Pulvérisation réactive

Le Ru étant un métal semi-noble, on s'attend à ce qu'une pression partielle d'oxygène  $p(O_2)$  relativement élevée soit nécessaire à l'obtention de RuO<sub>2</sub>. Afin d'avoir une estimation de la pression partielle minimale nécessaire, une série de films (sans chauffage, Ti seul comme couche d'adhérence) ont été déposés en variant le rapport Ar:O<sub>2</sub>. La fig. 4-3 donne le taux en fonction de  $p(O_2)$ . Le taux et l'aspect visuel (métallique -> noir) se stabilisent au-delà de 1 mTorr (0.13 Pa) O<sub>2</sub>.

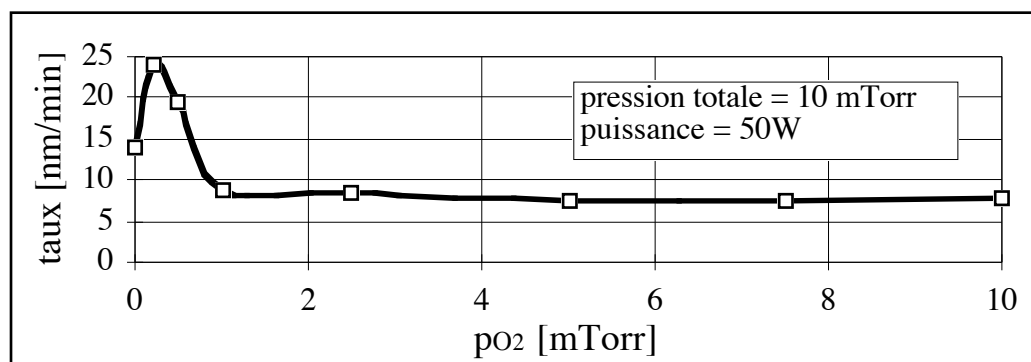


Figure 4-3. Taux en fonction de  $p(O_2)$ . Ces essais ont été effectués sur un porte-substrat plus épais (séparation substrat - cible réduite), et les taux sont donc plus élevés que ceux mesurés dans le reste de cette partie.

### 4.3.3 - Discussions

#### *Adhérence et ré-évaporation du RuO<sub>2</sub>*

Les problèmes d'adhérence du RuO<sub>2</sub> sur le SiO<sub>2</sub> et l'évaporation observée sur le Cr oxydé indiquent une germination problématique sur certaines substances. Ces résultats, obtenus par pulvérisation magnétron, sont très différents de ceux obtenus par pulvérisation à faisceaux d'ions par Kohli et al. [Kohli 80] ainsi que Hren et al. [Hren 33], qui ont déposé avec succès le RuO<sub>2</sub> sur du SiO<sub>2</sub> sans utiliser de couche d'adhérence.

La différence observée est très probablement due à la suroxydation du Ru provoquée par l'exposition du substrat au plasma dans notre cas, phénomène absent dans la pulvérisation à faisceaux d'ions. En effet, le Ru et le RuO<sub>2</sub> n'étant pas volatils, la ré-évaporation doit forcément s'effectuer sous forme d'oxydes supérieurs tels que le RuO<sub>3</sub> ou le RuO<sub>4</sub>. Cette suroxydation est réelle, ayant aussi été observée au chapitres 3 et 6 sur d'autres substances. La ré-évaporation n'est pas due ici aux anions d'oxygène, car elle est présente sur tout le substrat, et non seulement en face du canal d'érosion de la cible.

Des considérations d'énergies de surface et d'interface expliquent la germination plus facile sur le Ru, le Pt et le TiO<sub>2</sub>. Une fois que le RuO<sub>2</sub> a germé, nous verrons (partie suivante) que des films denses, cristallins et conducteurs peuvent être obtenus.

#### *Pulvérisation réactive*

Une quantité relativement importante d'oxygène est nécessaire à l'oxydation de la cible, ce qui est escompté du caractère semi-noble du RuO<sub>2</sub>. Dans le reste de ce travail, deux rapports Ar:O<sub>2</sub> ont été choisis: 50% et 100% O<sub>2</sub>, ce qui donne des valeurs de p(O<sub>2</sub>) de 5 et 10 mTorr (0.66 et 1.32 Pa).

### 4.3.4 - Conclusions - adhérence et pulvérisation réactive

- Le RuO<sub>2</sub> obtenu par pulvérisation magnétron réactive dans une atmosphère riche en oxygène peut être suroxydé, ce qui rend sa germination difficile sur certaines substances telles que le SiO<sub>2</sub> et le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chapitre 5), d'où perte d'adhérence et/ou ré-évaporation du film. Ces problèmes sont résolus par l'utilisation d'une couche tampon de TiO<sub>2</sub>.
- Une teneur relativement élevée en oxygène est nécessaire à la déposition de RuO<sub>2</sub>, en accord avec la faible affinité envers l'oxygène du Ru.

## 4.4 - CRISTALLINITÉ ET RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DU RuO<sub>2</sub> SUR Si-SiO<sub>2</sub>

Nous avons étudié la déposition du film de RuO<sub>2</sub>, dans le but d'obtenir des films denses, cristallins et ayant une bonne conductivité électrique. Le RuO<sub>2</sub> peut aussi servir comme électrode supérieure. Dans ce cas, si on le dépose au travers d'un masque, on ne peut fortement chauffer le substrat. L'effet de recuits a donc aussi été étudié. Finalement, nous montrerons que la déposition de films très texturés est difficile, d'où utilisation de films de Ru et de Pt (partie 4.5) pour la croissance de RuO<sub>2</sub> orienté.

### 4.4.1 - Échantillons

Les dépositions ont été effectuées en variant la température et le mélange Ar:O<sub>2</sub>. Afin de pouvoir étudier séparément les interfaces SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> au MET, l'épaisseur totale du TiO<sub>2</sub> (Ti oxydé + TiO<sub>2</sub> déposé) a été d'abord fixée à 60 nm. Le tableau 4-III donne les paramètres de déposition de ces électrodes, ainsi que ceux de l'électrode inférieure "standard" de RuO<sub>2</sub> utilisée pour le PZT. Noter que le vide de base utilisé pour ces tests est plus mauvais que d'habitude.

Les recuits ont été effectués dans un four à lampes dans l'oxygène pur pour des temps de 10 min (voir 2.4.2). D'autres temps de recuits ont aussi été utilisés.

Conditions communes	cette série	standard (voir 4.6.3)
vide de base	0.9 mPa	0.4 mPa
pression	4, 10 mTorr (0.53, 1.32 Pa)	10 mTorr (1.32 Pa)
température nominale (porte-substrat)	sans chauffage, 410, 600°C	600°C
température calibrée	env. 50, 320, 480°C	480°C
<b>Couche d'adhérence</b>		
Ti	200W 30" dans Ar (donne env. 25 nm TiO <sub>2</sub> )	200W 30"
TiO <sub>2</sub>	500W 6', Ar:O <sub>2</sub> comme RuO <sub>2</sub>	200W 5' 100% O <sub>2</sub>
épaisseur totale (de TiO <sub>2</sub> )	60 nm	40 nm
<b>Couche de RuO<sub>2</sub></b>		
puissance	50W	50W
mélange Ar:O <sub>2</sub>	50%, 100% O <sub>2</sub>	100% O <sub>2</sub>
temps	40-50 min	40 min
épaisseur	250-350 nm	250 nm

Tableau 4-III. Paramètres de déposition du TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 - Résultats

Les spectres DRX de ces métallisations après déposition sont donnés à la fig. 4-4. De ces spectres, on tire les paramètres de texturation (voir 2.3.2) des 4 premiers pics: (110), (101), (200) et (111), ainsi que la largeur du pic (110), utilisé, car ce pic est présent dans tous les échantillons, comme indice de la qualité cristalline. Cette largeur, et l'indice de texturation  $P_{200}$  du pic (200), sont donnés à la fig. 4-5, ainsi que la résistivité.

La résistivité est aussi donnée, pour tous les films, en fonction de la température de recuit, à la fig. 4-6.

##### *Cristallinité et conductivité*

La cristallinité et la conductivité des films déposés sans chauffage sont très mauvaises. D'autre part, ils se dégradent à l'air dans un délai de quelques semaines, probablement en raison de leur structure poreuse. Cette dégradation n'est plus observée dès que l'on chauffe l'échantillon, pendant la déposition ou un recuit, à  $>300^{\circ}\text{C}$ . Ce phénomène est plus présent sur l'échantillon déposé dans 100% O<sub>2</sub>. D'autre part, pour les basses températures de déposition (sans chauffage et  $320^{\circ}\text{C}$ ), la résistivité et la cristallinité sont plus mauvaises.

Un recuit provoque en général une diminution de la largeur des pics cristallins et de la résistivité. Une légère détérioration de cette dernière est observée pour un recuit à  $800^{\circ}\text{C}$ , mais des essais complémentaires (moins systématiques) ont montré que cette détérioration disparaît lorsque la qualité du vide est augmentée à 0.4 mPa.

A la température de déposition la plus élevée ( $480^{\circ}\text{C}$ ), la conductivité est voisine de  $500\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$  pour les deux rapports Ar:O<sub>2</sub>, très proche de la valeur de  $460\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$  donnée pour les monocristaux. Elle reste essentiellement inchangée lors d'un recuit.

##### *Texture cristalline*

La texture des films varie avec les conditions de déposition, mais on n'arrive dans aucun des cas à obtenir des films très fortement orientés, notamment selon (100). Elle dépend aussi de l'épaisseur du TiO<sub>2</sub> sous-jacent, mais reste essentiellement inchangée lors du recuit.

##### *Microstructure*

La microstructure de deux films, l'un déposé sans chauffage et l'autre à  $480^{\circ}\text{C}$ , a été examinée par MET. Le film non chauffé ne montre aucune structure bien définie. On discerne des microcristaux dans une matrice amorphe. Par contre, le film déposé à haute température est bien cristallisé, dense, et ses grains sont colonnaires à travers toute l'épaisseur du RuO<sub>2</sub>. Leur diamètre est d'env. 40-50 nm et les pointes des colonnes ont une forme de dôme, donnant une rugosité d'env. 20 nm.

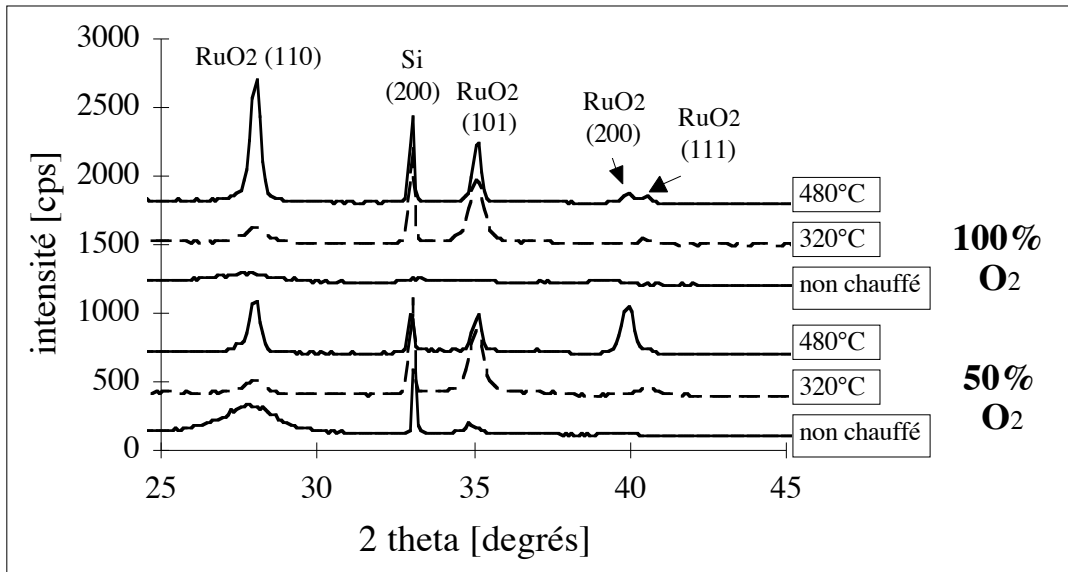


Figure 4-4. Spectres DRX du RuO<sub>2</sub> à l'état déposé en fonction de la température de déposition et du mélange Ar:O<sub>2</sub>.

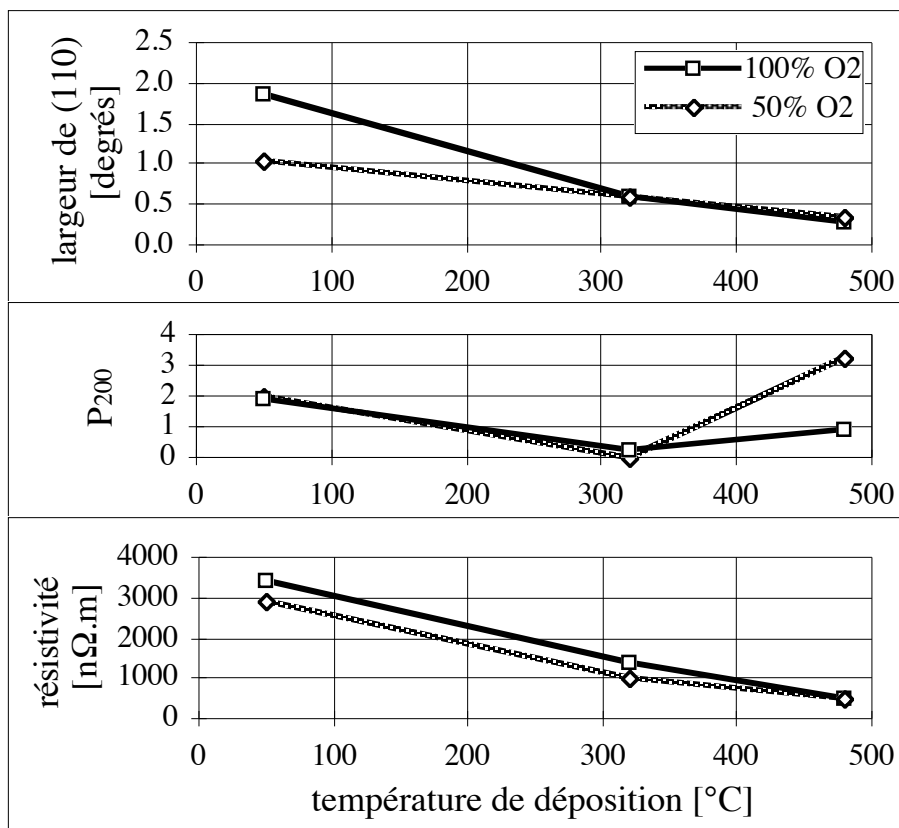


Figure 4-5. Largeur du pic (110), indice de texturation P<sub>200</sub> du pic (200) et résistivité en fonction de la température de déposition et du mélange Ar:O<sub>2</sub>.



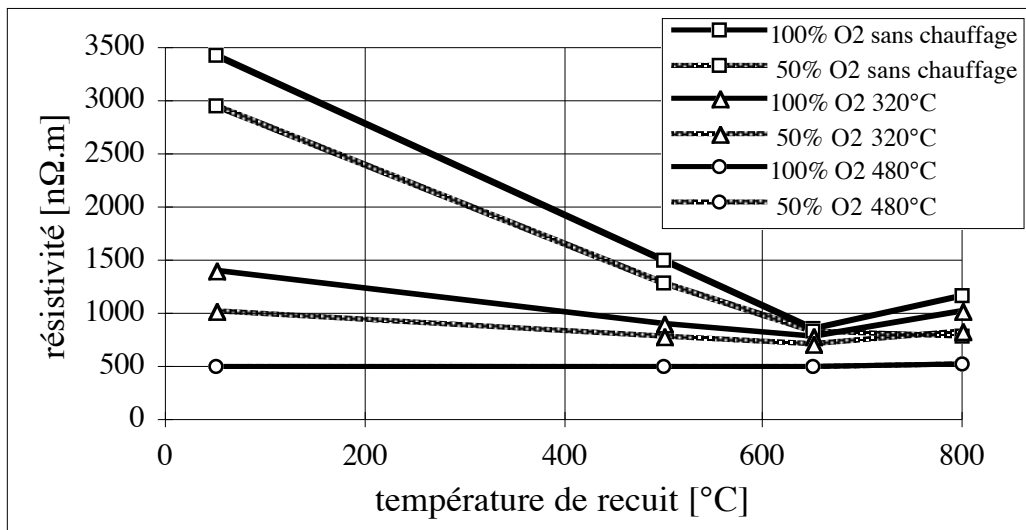


Figure 4-6. Résistivité après recuit pendant 10 min des films de RuO<sub>2</sub>, pour toutes les conditions de dépôt.

#### Diffusion de la couche d'adhérence (Ti)

L'interaction, entre les couches de Ti oxydé ou TiO<sub>2</sub> déposé et le RuO<sub>2</sub>, se limite à quelques nm, d'après les observations MET. Des essais effectués au chapitre 5 sur une séquence Cr-Ti-RuO<sub>2</sub>, il ressort qu'aucune diffusion de Ti (ou, d'ailleurs, de Cr) vers la surface n'est constatée même après un recuit à 800°C.

### 4.4.3 - Discussions

#### Cristallinité et résistivité

La qualité cristalline et la résistivité des couches, ainsi que leur stabilité, s'améliorent fortement avec l'élévation de la température de dépôt et de recuit. Un chauffage pendant la dépôt est nettement plus favorable qu'un recuit ultérieur du point de vue de la résistivité.

La température de dépôt la plus élevée donne une résistivité proche de la valeur mesurée sur les monocristaux, et cela indépendamment du rapport Ar:O<sub>2</sub> utilisé, ce qui montre que ces couches sont denses et bien cristallisées. Le fait que la résistivité de ces deux films (déposés à 480°C dans 50% et 100% O<sub>2</sub>) est identique malgré la texture cristalline très différente est en accord avec l'isotropie de la résistivité du RuO<sub>2</sub> [Goodenough 76].

La plus mauvaise cristallinité et conductivité des couches déposées ou recuites à basse température dans 100% O<sub>2</sub> par rapport à 50% indique que la teneur en oxygène est trop élevée dans ce cas. La différence s'estompe à température de dépôt ou de recuit élevée, l'équilibrage de la stoechiométrie pouvant se faire par perte d'oxygène ou d'oxydes supérieurs tels que le RuO<sub>4</sub>.

La baisse de la conductivité observée lors des recuits à 800°C est due à la dégradation de la couche d'adhérence de Ti, déposée à un trop mauvais vide, et ce problème disparaît en utilisant un meilleur vide de base.

### ***Texture***

Aucun des films déposés dans cette partie ne montre une texture très prononcée. Il faut noter que la texture du RuO<sub>2</sub> est influencée par celle du TiO<sub>2</sub> sous-jacent et que, moyennant des études plus poussées, il est probablement possible de déposer du RuO<sub>2</sub> orienté sur le SiO<sub>2</sub> en utilisant du TiO<sub>2</sub> comme couche d'adhérence et de germination. Nous avons plutôt choisi d'orienter le RuO<sub>2</sub> sur le Pt et le Ru (partie suivante), ceux-ci pouvant être déposés avec une forte orientation compatible avec les plans (100) du RuO<sub>2</sub>.

#### **4.4.4 - Conclusions - cristallinité et résistivité**

- La qualité (cristallinité, résistivité) des couches de RuO<sub>2</sub> dépend fortement de la température de déposition. On obtient à 480°C des couches denses et cristallines dont la conductivité est proche des valeurs des monocristaux. Cette conductivité n'est pas atteignable avec des recuits sur des films déposés sans chauffage, même à une température de recuit de 800°C.
- L'atmosphère influence la conductivité à faible température, et cela probablement en altérant la stoechiométrie du RuO<sub>2</sub>. Cette influence s'estompe à des températures plus élevées.
- Les textures obtenues sont faibles. Nous avons donc décidé de faire germer le RuO<sub>2</sub> sur le Pt (111) et le Ru (0001).

### **4.5 - TEXTURE DU RuO<sub>2</sub> SUR Pt (111) ET Ru (0001)**

Dans la partie précédente, il n'a pas été possible d'obtenir une excellente orientation (100) du RuO<sub>2</sub>, désirée en vue de la croissance selon (111) de la pérovskite. Nous avons donc étudié la déposition orientée du RuO<sub>2</sub> sur Ru (0001) et Pt (111).

#### **4.5.1 - Échantillons**

##### ***Croissance de Ru orienté***

La déposition de Ru (100 nm) a été tentée entre 330 et 490°C avec Ti (12 nm) comme couche d'adhérence, sachant que l'orientation (111) du Pt obtenue sur Ti ou Zr est due à

l'orientation selon le plan basal (0001) de leur structure hexagonale. D'autre part le Ru a aussi été déposé sur Pt (111).

### **Déposition du RuO<sub>2</sub>**

Pour la déposition du RuO<sub>2</sub>, nous choisissons les conditions ayant donné à haute température sur TiO<sub>2</sub> la meilleure orientation (200), ce qui maximalise les chances d'obtenir du RuO<sub>2</sub> orienté sur Ru et Pt. Ces paramètres de base sont reportés au tableau 4-IV.

température	480°C (600°C nominal)
puissance	50 W
pression	10 mTorr
gaz	Ar:O <sub>2</sub> = 1:1
temps	15 min
épaisseur	100 nm
substrat de base	TiO <sub>2</sub> -Pt orienté (voir 3.5)

Tableau 4-IV. Paramètres de déposition du RuO<sub>2</sub>.

Afin de vérifier l'existence de relations d'orientation, le RuO<sub>2</sub> a aussi été déposé sur TiO<sub>2</sub> et du TiO<sub>2</sub>-Pt "aléatoire". De plus, l'influence de la croissance a été étudiée en déposant des épaisseurs plus importantes (290 nm), et en utilisant d'autres conditions de croissance.

## **4.5.2 - Résultats et discussions**

Les spectres DRX des films de 100 nm de RuO<sub>2</sub> sur Pt et Pt-Ru sont montrés à la fig. 4-7. La fig. 4-8 donne les spectres de films de 290 nm de RuO<sub>2</sub> déposés sur Pt orienté (111) ou faiblement texturé.

### **Croissance de Ru orienté**

Dans les deux cas, les films sont fortement texturés (0001). Sur le Ti, il subsiste une texture minoritaire (101), correspondant à env. 1%, que l'on observe aussi dans le Ti si on en dépose un film épais. Par contre, sur Pt, aucun autre pic de Ru que (0002) n'est détecté.

### **Orientation du RuO<sub>2</sub> mince**

Sur le Pt (fig. 4-7), on n'observe qu'un pic, correspondant à Pt (111) superposé à RuO<sub>2</sub> (200). Le RuO<sub>2</sub> semble donc bien orienté selon (100). Par contre, on observe sur Pt-Ru un très fort pic (110). D'après les échantillons déposés sur Ti-Ru, le pic (200), masqué par Pt (111), est aussi présent. L'absence des autres pics du RuO<sub>2</sub> indique dans ce cas qu'on a affaire à une orientation mixte (100)+(110). Il faut remarquer que, dans ce cas, le RuO<sub>2</sub> a été déposé directement après le Ru, en passant simplement en pulvérisation réactive, ce qui peut donner lieu à une transition mal définie entre métal et oxyde. Il est donc plus simple de travailler avec le Pt, celui-ci ne s'oxydant pas. D'autre part, la plus petite maille du Ru par rapport au Pt (-2%) dans le plan peut aussi expliquer ce changement d'orientation. En effet,

en remplaçant le RuO<sub>2</sub> par du SnO<sub>2</sub>, qui est plus grand, nous avons aussi obtenu une orientation mixte (100)+(110) sur Pt.

Le film sur TiO<sub>2</sub> est déjà texturé (100), mais d'autres pics sont aussi présents, et cette texture n'est pas toujours reproductible (comparer avec la fig. 4-4). La déposition sur Pt apporte donc un gain bien réel de texture.

#### ***Effet de l'épaisseur du RuO<sub>2</sub> et de l'orientation du Pt***

La comparaison des films déposés sur du Pt orienté (111) et plutôt aléatoire (fig. 4-8) permet de vérifier que l'orientation (100) du RuO<sub>2</sub> sur Pt (111) correspond bien à une relation d'orientation cristallographique, d'autres pics apparaissant quand l'orientation (111) du Pt est mauvaise. D'autre part, l'épaisseur plus importante du film de RuO<sub>2</sub> déposé dans ce cas (250 nm) montre que l'orientation celui-ci est fortement dominée par la nucléation et se maintient pour un film épais. Toutefois, les conditions de croissance ont aussi de l'importance, et l'utilisation de paramètres moins favorable (déposition dans 100% O<sub>2</sub> au lieu de 50%) entraîne une dégradation de la texture.

#### ***Vérification directe de l'orientation (100)***

L'épaisseur et l'aspect du RuO<sub>2</sub> déposé sur Pt (111) étant normaux, on peut conclure de l'absence des autres orientations que tout le RuO<sub>2</sub> est orienté selon (100). Il serait préférable d'obtenir une confirmation plus directe, bien que la proximité entre les pics RuO<sub>2</sub> (200) et Pt (111) rende leur résolution impossible. Pour cela, il faut faire un spectre en fixant l'angle  $2\theta$  et en variant l'angle  $\alpha$  du porte-échantillon (2.3, fig. 2-5). On fixe  $2\theta$  sur la condition de diffraction d'un pic proche de (200): le pic (310) du RuO<sub>2</sub>.

L'angle entre les plans (100) et (310) est de 18.4°. Si, comme on le suppose, les plans (100) du RuO<sub>2</sub> sont parallèles au substrat, les plans (310) font alors un angle de 18.4° avec celui-ci. L'intensité de (310) en fonction de l'angle du substrat  $\alpha$  doit donc connaître deux pics vers  $\alpha = \pm 18.4^\circ$ . Le spectre de RuO<sub>2</sub> (310) en fonction de  $\alpha$  sur Pt est donné à la fig. 4-9, ainsi que le même spectre mesuré sur l'électrode de Pt avant déposition de RuO<sub>2</sub>. Le pic observé à  $\alpha = 0$  est probablement dû à la proximité du pic Si (400) extrêmement intense, car il est déjà présent avant la déposition de RuO<sub>2</sub>. En soustrayant les deux spectres, on obtient la contribution du RuO<sub>2</sub>.

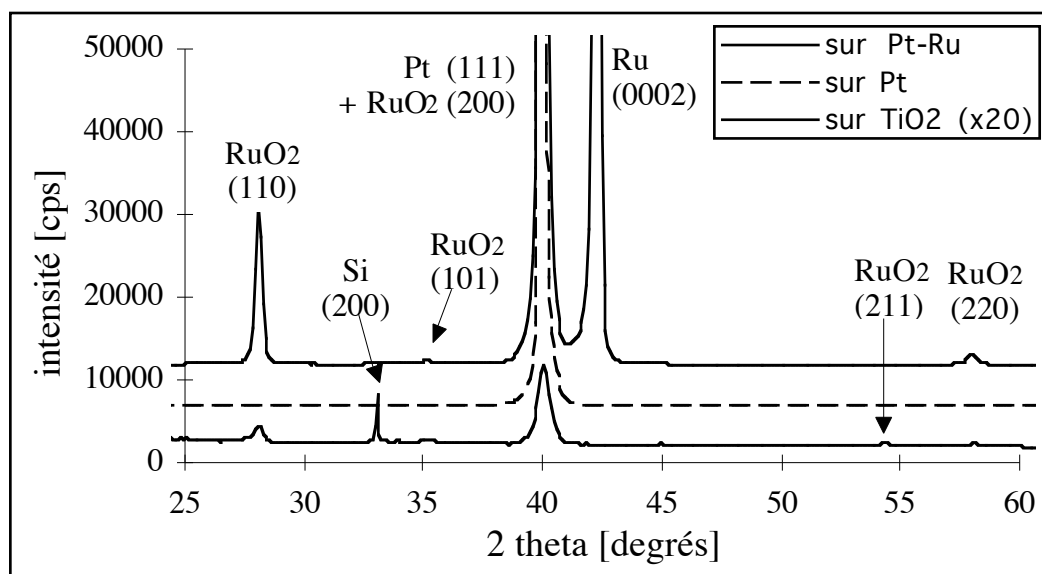


Figure 4-7. Spectre DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) de RuO<sub>2</sub> sur Ru (0001) et Pt (111). Le spectre (agrandi) du même film de RuO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> est donné à titre de comparaison.

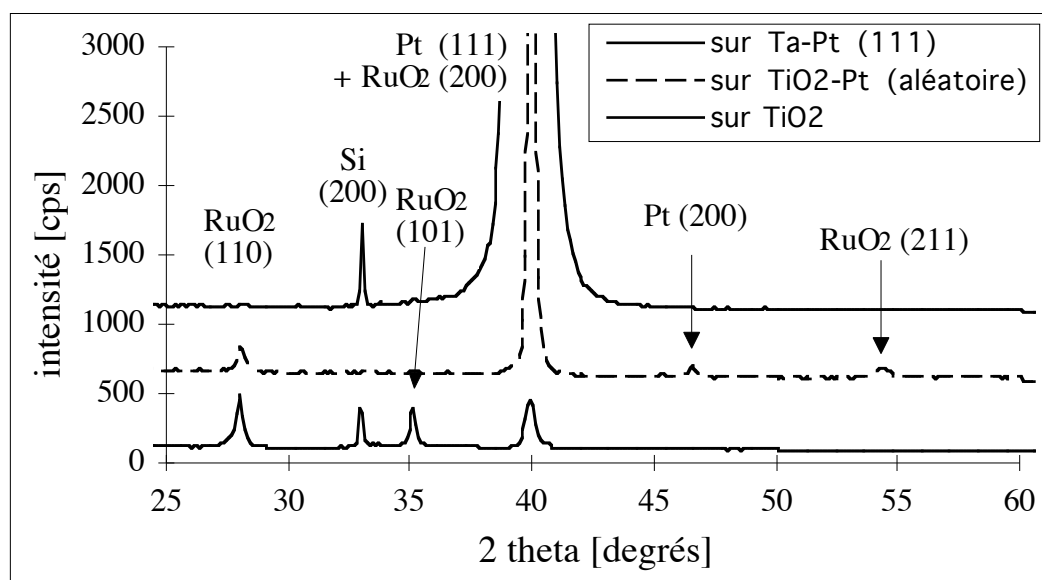


Figure 4-8. Spectre DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) de RuO<sub>2</sub> (290 nm) sur Pt orienté (111) et plutôt aléatoire. Le spectre du même film de RuO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> est donné à titre de comparaison.

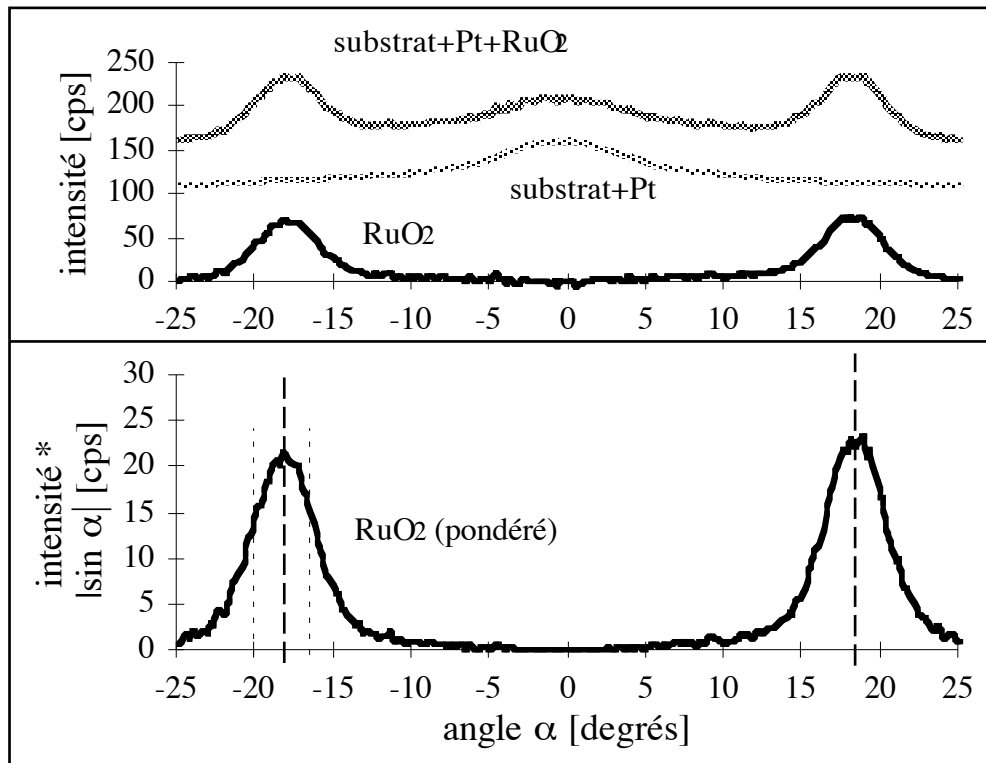


Figure 4-9. Spectre DRX ( $\alpha$ ) de RuO<sub>2</sub> (310).

En admettant une symétrie dans le plan, la contribution de chaque angle doit être pondérée par un facteur  $|\sin \alpha|$  selon 2:11, calcul dont le résultat est aussi donné à la fig. 4-9. Deux pics sont effectivement observés à  $\alpha \approx \pm 18^\circ$ , en excellent accord avec la valeur de  $18.4^\circ$ . Le RuO<sub>2</sub> est donc bien orienté selon (200). D'autre part, la désorientation  $\Delta_{0,5}$  du RuO<sub>2</sub> est donnée par l'angle dans lequel la moitié de l'aire du pic est comprise (marqué par des traitillés sur le pic gauche). On obtient  $\pm 1.5^\circ$ , ce qui est aussi bon que le Pt.

L'observation au MET confirme aussi l'orientation selon (100) du RuO<sub>2</sub> sur Pt. Dans le plan, les relations du tableau 4-I sont aussi observées, quoique avec moins de certitude, la faible taille de grains du RuO<sub>2</sub> rendant l'observation difficile.

#### 4.5.3 - Conclusion - RuO<sub>2</sub> orienté

Les deux orientations (100) et (110) du RuO<sub>2</sub> escomptées (fig. 4-1) sur le Pt (111) ou le Ru (0001) ont été observées. Avec nos conditions de déposition, l'orientation est mixte sur le Ru, mais entièrement (100) sur le Pt. Nous avons donc utilisé ce dernier pour fabriquer des électrodes de RuO<sub>2</sub> (100).

## 4.6 - ADHÉRENCE DU PT ET DU PZT SUR LE RuO<sub>2</sub>

Les premiers essais de déposition de PT et de PZT directement sur RuO<sub>2</sub> donnent des films lisses et dont les spectres DRX ne montrent, outre le RuO<sub>2</sub>, que la phase pérovskite. Par contre, le film se décolle de la métallisation très facilement. Après décollement du film, l'épaisseur mesurée est négative, indiquant qu'une partie du RuO<sub>2</sub> a disparu. Ce problème ne se pose pas avec des PZT sol-gel déposés sur la même métallisation, indiquant que ni la qualité du RuO<sub>2</sub>, ni sa compatibilité avec le PZT ne posent problème. Pour les films pulvérisés, le problème dépend légèrement des conditions de déposition du RuO<sub>2</sub>. La déposition à température élevée et l'application d'une polarisation RF sur le substrat améliorent l'adhérence, mais la couche reste très facilement décollable.

Le RuO<sub>2</sub> est donc endommagé intrinsèquement par le processus de déposition du PZT. Le TiO<sub>2</sub> et le ZrO<sub>2</sub> seuls formant des films adhérents quand ils sont déposés seuls sur le RuO<sub>2</sub>, la dégradation est due à l'exposition au PbO dans le plasma, et on doit donc protéger la surface du RuO<sub>2</sub>. A cette fin, nous avons étudié une barrière sacrificielle de TiO<sub>2</sub>, qui peut ensuite soit se transformer en PT par diffusion de PbO, soit diffuser dans le RuO<sub>2</sub>.

### 4.6.1 - Échantillons

Des films de PT (300 nm) et de PZT (30 nm) suivi de PZT (300 nm) ont été déposés sur du RuO<sub>2</sub>, recouvert par des épaisseurs variables de TiO<sub>2</sub>. Les paramètres sont donnés au tableau 4-V. L'adhérence a été quantifiée sommairement par rayage avec une pointe de métal dur, donnant, en l'absence de délamination, une rayure large d'env. 50  $\mu$ m. Quelques interfaces ont aussi été observées au MET, dans la mesure où l'adhérence permet la préparation d'un échantillon.

couche	TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (sur RuO <sub>2</sub> )	PT	PZT
température de déposition [°C]	480	480	520	560
épaisseur	40 + 290	0, 2.4, 6 et 12	30	300
flux atomique relatif de Pb / (Zr + Ti)	-	-	2	2.5
atmosphère	16 mTorr O <sub>2</sub> pur	16 mTorr O <sub>2</sub> pur		

Tableau 4-V. Tests d'adhérence du PT et du PZT sur RuO<sub>2</sub> protégé par TiO<sub>2</sub>.

#### 4.6.2 - Résultats et discussions

Les résultats des rayages sont montrés à la fig. 4-10 pour le PT et le PZT. L'adhérence est trop mauvaise pour préparer un échantillon MET de PZT déposé directement sur  $\text{RuO}_2$ . Par contre, cela est possible pour le PT, qui est déposé à plus basse température, et la fig. 4-11 montre les observations MET des interfaces dans le cas où le PT est déposé directement sur  $\text{RuO}_2$  et avec 6 nm de  $\text{TiO}_2$ .

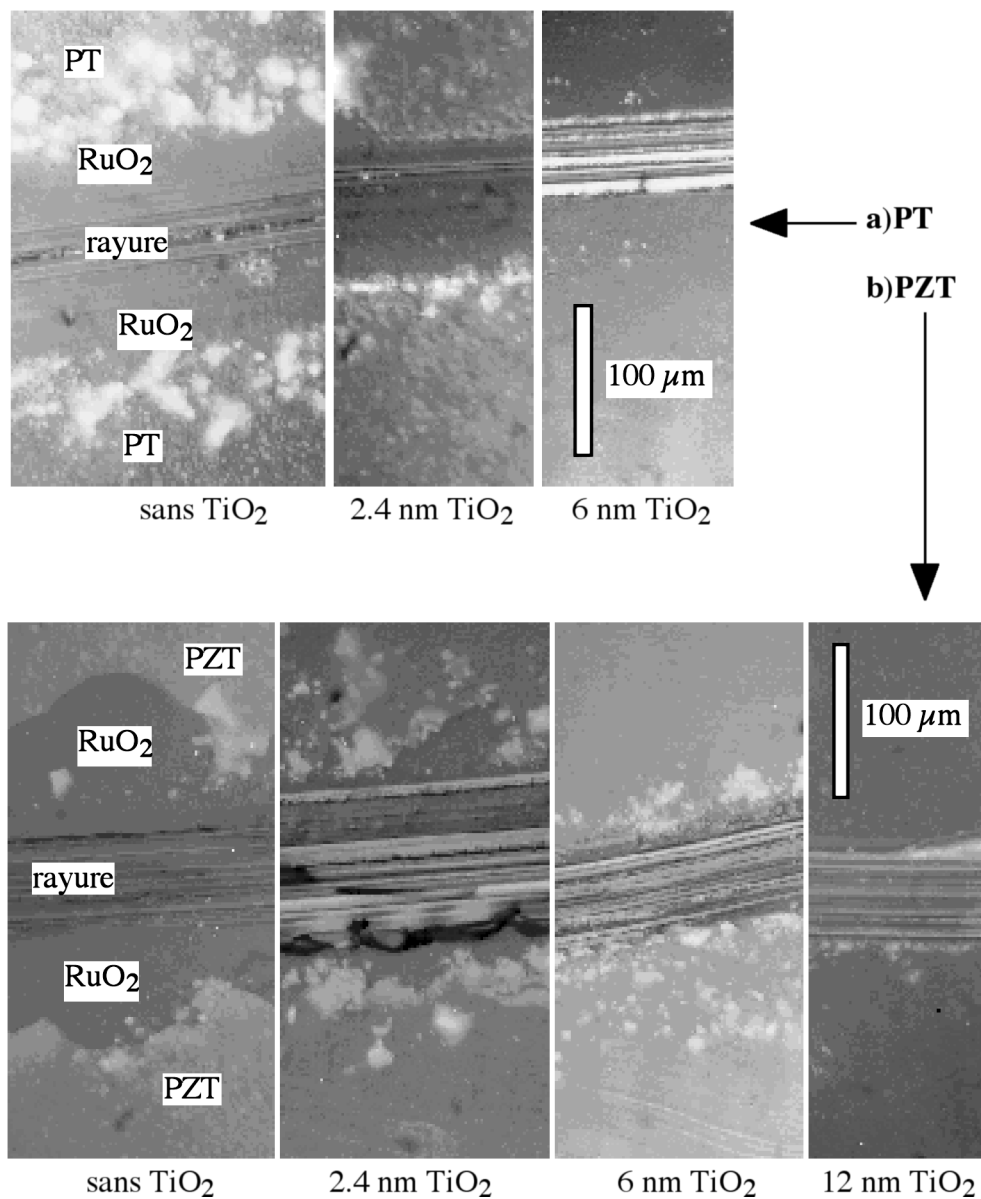


Figure 4-10. Rayage de a)PT déposé à  $520^\circ\text{C}$  et b)PZT déposé à  $560^\circ\text{C}$  sur  $\text{RuO}_2$  protégé par des épaisseurs variables de  $\text{TiO}_2$ .



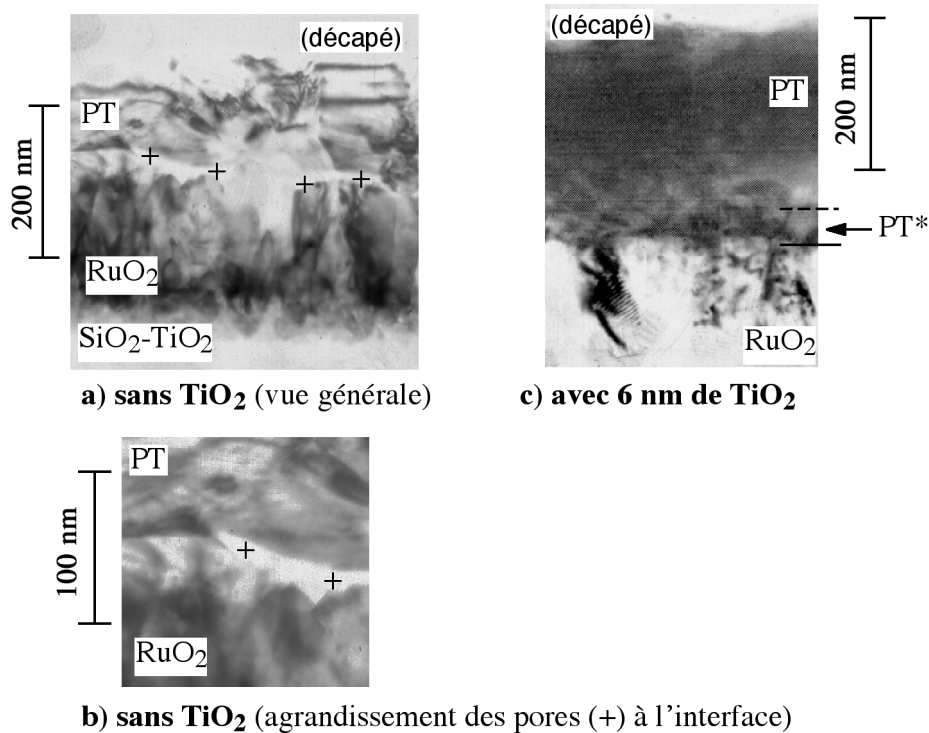


Figure 4-11. Micrographie MET de PT sur RuO<sub>2</sub> avec et sans 6 nm TiO<sub>2</sub>.

### Rayages

Sur les échantillons sans ou avec peu de TiO<sub>2</sub>, on observe clairement la délamination de la couche de PT ou PZT du RuO<sub>2</sub> au-delà de la rayure. Cette tendance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>. Pour les grandes épaisseurs, on ne discerne plus par rayage le PT ou le PZT du RuO<sub>2</sub>, ce qui montre une bonne adhérence. Les problèmes de délamination sont plus graves sur le PZT et l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> nécessaire pour obtenir une bonne adhérence est plus grande, en accord avec la température de dépôt et le flux de plomb plus élevés dans le cas du PZT.

### Porosité de l'interface

L'interface RuO<sub>2</sub>-PT observée au MET est poreuse quand le RuO<sub>2</sub> n'est pas recouvert de TiO<sub>2</sub> (fig. 4-11a,c), et dense avec le TiO<sub>2</sub> (fig. 4-11b), bien que, dans les deux cas, le PT soit dense. On a donc clairement, sur RuO<sub>2</sub> sans TiO<sub>2</sub>, affaire à l'évaporation d'un composé provoquée par l'exposition au flux de PbO, alors que la déposition de TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> sur RuO<sub>2</sub> donne des films adhérents.

3 mécanismes possibles de formation de ces pores existent:

- 1) mauvaise germination due à des problèmes d'énergie de surface
- 2) formation d'un composé entre PbO et RuO<sub>2</sub>
- 3) oxydation du RuO<sub>2</sub> en RuO<sub>3</sub> ou RuO<sub>4</sub> et volatilisation

Bien que des problèmes d'énergie de surface puissent survenir, le fait que l'épaisseur mesurée après délamination du PT ou PZT soit négative indique qu'il y a endommagement du RuO<sub>2</sub>. La formation d'un composé n'en est probablement pas responsable, car le ruthénate de plomb est moins volatil que le PbO. Par contre, il est intéressant de noter que le RuO<sub>2</sub> est compatible avec le Pt, le TiO<sub>2</sub> et le ZrO<sub>2</sub>, où un état d'oxydation supérieur est peu probable (pour le Pt, à haute température), et mal compatible avec le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le PbO, qui peuvent s'oxyder et donc catalyser l'évaporation par oxydation du RuO<sub>2</sub> si le plasma est oxydant. Le fait que le plasma est très oxydant est attesté par les exemples suivants de dépôts dans O<sub>2</sub> pur:

- Le Pt, déposé sans chauffage, donne un oxyde semi-conducteur (chapitre 3).
- Le Cr, sans chauffage, forme un oxyde noir et assez conducteur. Bien que la mauvaise cristallinité ne permette pas la détermination de la phase, l'aspect et la conductivité sont clairement ceux du CrO<sub>2</sub>, conducteur métallique de structure rutil de la même famille que RuO<sub>2</sub>, alors que l'oxyde stable est Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Le Pb, déposé dans O<sub>2</sub>, donne jusqu'à >400°C une phase indexée en DRX comme PbO<sub>1.42-1.58</sub> d'après Abadir et al. [Abadir 82] (chapitre 6).

C'est donc probablement l'environnement très oxydant du plasma, qui est responsable des problèmes de compatibilité du PZT avec des composés oxydables, problèmes que ne connaissent donc pas les techniques de déposition chimiques.

#### ***Mode de croissance du PT et du PZT sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>***

Dans le cas où on dépose le PT et le PZT sur du RuO<sub>2</sub> recouvert d'une couche de TiO<sub>2</sub>, on observe aussi un contraste dans la pérovskite (marqué "PT\*" sur la fig. 4.11c) entre les 40 premiers nm et le reste de la couche, bien que l'interface avec le RuO<sub>2</sub> soit dense et nette. Ce contraste est probablement dû au mode de germination. En effet, au début de la déposition, du PT est formé par diffusion de PbO dans la couche de TiO<sub>2</sub>, ce qui entraîne une germination avec peu de plomb et probablement des contraintes, qui se relâchent au-delà d'une certaine épaisseur.

### **4.6.3 - Électrodes à base de RuO<sub>2</sub> utilisées pour l'étude du PZT**

Comme dans le cas du Pt, nous avons sélectionné deux variantes de RuO<sub>2</sub> comme électrodes inférieures "standard" pour l'étude du PZT au chapitre 6, selon leur texture cristalline:

- 1) RuO<sub>2</sub> "aléatoire": TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> déposé sur SiO<sub>2</sub> à 480°C dans 100% O<sub>2</sub> (tableau 4-III)
- 2) RuO<sub>2</sub> (100): RuO<sub>2</sub> déposé sur TiO<sub>2</sub>-Pt (111) à 480°C dans 50% O<sub>2</sub> (tableau 4-IV).

Afin de permettre l'adhérence du PZT, ces deux électrodes sont recouvertes d'une couche de 12 nm de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.6.4 - Conclusion - adhérence du PT et du PZT sur le RuO<sub>2</sub>

La surface du RuO<sub>2</sub> est endommagée par les conditions extrêmement oxydantes et le flux de plomb utilisés dans notre procédé de fabrication du PT et du PZT, vraisemblablement par formation d'oxydes supérieurs volatils. Cet endommagement entraîne la formation de pores à l'interface et une très mauvaise adhérence. Une barrière sacrificielle de TiO<sub>2</sub> permet de l'éviter et a donc été utilisée dans ce travail.

### 4.7 - DIFFUSION DU PbO À TRAVERS LE RuO<sub>2</sub>

#### 4.7.1 - Échantillons

La résistance du RuO<sub>2</sub> à la diffusion du PbO a été évaluée, comme dans le cas du platine, par observation et analyse au MET de la métallisation après déposition de la même couche de PT (2.1.4, chapitre 3).

La diffusion de PbO a été testée sur les deux électrodes "standard" de RuO<sub>2</sub> décrites ci-dessus, ainsi que sur TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> où l'épaisseur de RuO<sub>2</sub> a été diminuée à env. 100 nm.

#### 4.7.2 - Résultats et discussions

La fig. 4-12 montre les interfaces sous le RuO<sub>2</sub>, après déposition du film-test de PT, des deux électrodes "standard". Aucune diffusion de PbO n'est observée ou mesurée par nanosonde. Le RuO<sub>2</sub> mince (sans Pt) donne les mêmes résultats. Le RuO<sub>2</sub> est donc une excellente barrière contre la diffusion de PbO, en accord avec les résultats d'études antérieures [Hren 33, Kwok 47], et cela jusqu'à 100 nm.

Comme dans le cas du TiO<sub>2</sub>-Pt, le Ti déposé comme couche d'adhérence est converti en TiO<sub>x</sub>, où x est probablement proche de 2. En effet, aucun contraste n'est observable entre le Ti oxydé et le TiO<sub>2</sub> déposé en tant que tel. Le RuO<sub>2</sub> est de morphologie très colonnaire, avec une taille de grains d'env. 40-50 nm. L'interdiffusion avec le TiO<sub>2</sub> est faible, se limitant à quelques nm.

L'épaisseur du RuO<sub>2</sub> mince étant comparable à celle des métallisations à base de Pt étudiées au chapitre 3, on peut conclure que le RuO<sub>2</sub> est clairement supérieur au Pt comme barrière contre la diffusion de plomb. En effet, même dans les meilleures métallisations à base de Pt observées au MET, une très légère quantité (env. 1-2 nm) de PbO traverse le Pt et est arrêté par la couche d'adhérence, ce qui n'est pas le cas avec le RuO<sub>2</sub>.

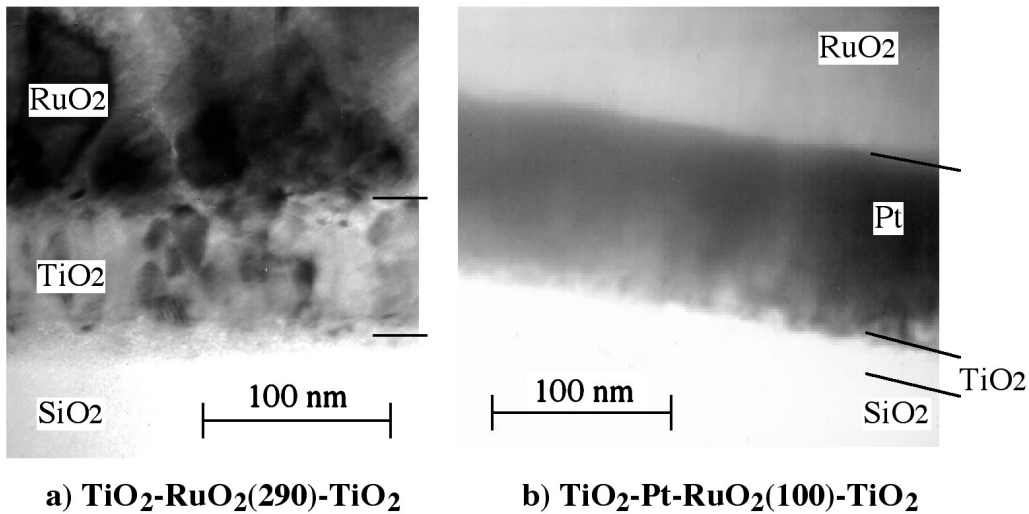


Figure 4-12. Interfaces sous le RuO<sub>2</sub> des deux électrodes standard après déposition du film de PT.

### 4.7.3 - Conclusion - diffusion du PbO

Les électrodes de RuO<sub>2</sub> manifestent une excellente résistance à la diffusion du plomb, et cela pour une épaisseur comparable à celles des métallisations à base de Pt. Aucune diffusion de PbO à travers le RuO<sub>2</sub> n'est détectée.

## 4.8 - DISCUSSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE

### 4.8.1 - Pulvérisation réactive, germination et adhérence

Une pression d'oxygène assez élevée (>1-2 mTorr) est nécessaire pour former le RuO<sub>2</sub>, en raison de la faible réactivité du Ru envers l'oxygène. Le travail dans des atmosphères très oxydantes favorise par contre la ré-évaporation sous forme d'oxydes supérieurs et inhibent la germination du RuO<sub>2</sub> à haute température. Ce phénomène est plus observé lorsque la surface compte des éléments oxydables tels que Cr ou Pb.

La pression d'oxygène est donc relativement critique, puisqu'on peut sur- et sous-oxyder le Ru. Les conditions utilisées dans ce chapitre semblent à posteriori plutôt trop oxydantes, et une étude plus complète avec des mélanges plus riches en Ar doit être entreprise. Il faut toutefois relever que la tension de la cible devient beaucoup plus élevée lorsqu'on travaille avec des mélanges que dans Ar ou O<sub>2</sub> pur, et l'énergie de certaines espèces bombardant le substrat (atomes réfléchis sur la cible, anions d'oxygène) augmente d'autant, ce qui peut avoir un effet délétère pour la qualité de la couche.

L'adhérence directe du RuO<sub>2</sub> sur le SiO<sub>2</sub> est problématique avec notre procédé. Il est donc préférable de le déposer sur une couche d'adhérence de TiO<sub>2</sub>, semblable à celle utilisée pour le Pt, ce qui conduit à des couches adhérentes. La germination difficile du RuO<sub>2</sub> dans ce cas est probablement aussi aggravée par la suroxydation. On n'attend pas de bons résultats de l'utilisation du métal (Ru) comme couche d'adhérence, en raison de la faible réactivité de celui-ci avec l'oxygène.

Le RuO<sub>2</sub> adhère par contre sans problème sur le Pt et le Ru, ce qui s'explique par des considérations d'énergie de surface: la couverture uniforme d'un métal par un oxyde est thermodynamiquement favorable.

#### 4.8.2 - Résistivité et stabilité

Il faut chauffer le substrat pour obtenir des couches bien cristallisées, conductrices et stables à long terme. A 480°C, on obtient à l'état déposé des résistivités de 500 nΩ·m donnant, pour le RuO<sub>2</sub> "standard", une résistance carrée de l'ordre de 2 Ω, comparé à env. 1.1 Ω pour le Pt. Pour des films déposés sans chauffage, un recuit permet aussi de stabiliser la couche. Après 10 min à 700°C, on obtient des résistivités de l'ordre de 800 nΩ·m.

Aux faibles températures de déposition et de recuit, les films déposés dans 100% O<sub>2</sub> ont une résistivité nettement plus élevée et sont moins stables. La cristallinité est aussi plus mauvaise. Il semble donc que les films sont sur-stoechiométriques en oxygène, bien qu'aucune mesure directe n'ait été faite. C'est peut-être aussi le cas des films déposés dans 50% O<sub>2</sub>. Une étude beaucoup plus complète de l'effet de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés du film doit donc être effectuée.

#### 4.8.3 - Texture cristallographique

Bien que les paramètres de déposition et de recuit affectent la texture cristallographique, on n'a pu obtenir du RuO<sub>2</sub> entièrement orienté déposé sur le TiO<sub>2</sub>. L'orientation du RuO<sub>2</sub> sur le TiO<sub>2</sub> ne semble pas très bien définie, et dépendre en partie de celle du TiO<sub>2</sub>. Des essais devraient être effectués en utilisant les mêmes conditions de croissance pour le TiO<sub>2</sub> que dans la partie concernant le TiO<sub>2</sub>-Pt.

Par contre, le RuO<sub>2</sub> s'oriente sur Ru (0001) et Pt (111). Sur Ru, on observe les deux orientations prédites (100) et (110), alors que le Pt permet d'orienter le RuO<sub>2</sub> entièrement selon (100). Plusieurs mesures ont permis de vérifier directement l'orientation du RuO<sub>2</sub>, qu'elle est effectivement due à une relation d'orientation sur Pt (111) et qu'elle se maintient pour des films épais.

#### 4.8.4 - Compatibilité avec le PZT

L'exposition de RuO<sub>2</sub> à PbO<sub>x</sub> dans le plasma d'oxygène pur utilisé lors de la déposition du Pt ou du PZT favorise l'évaporation d'une partie de la surface, et donc produit des interfaces poreuses et très peu adhérentes. Une barrière sacrificielle de TiO<sub>2</sub> sur le RuO<sub>2</sub>, qui se transforme en Pt, est nécessaire afin de protéger la surface.

Par contre, le RuO<sub>2</sub> est nettement supérieur au Pt comme barrière à la diffusion de PbO et des couches sous-jacentes. Cette supériorité est conférée par ses propriétés oxydantes (chapitre 5), et potentiellement par un plus faible fluage et une affinité (mélange ou formation de composés) pour les autres oxydes.

### 4.9 - CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Les propriétés du RuO<sub>2</sub> déposé par pulvérisation réactive magnétron dépendent fortement de la température et de l'atmosphère. Des températures de déposition élevées (480°C) permet d'obtenir une bonne cristallinité et conductivité. La possibilité de suroxyder le RuO<sub>2</sub> rend problématique sa déposition sur certaines substances (SiO<sub>2</sub>, Cr), ainsi que sa compatibilité avec le PZT.
- Deux relations d'orientation sont possibles - suivant les conditions de déposition et les paramètres de maille des substances - entre la structure rutile (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.) et les plans (111) de la structure cubique à faces centrées (cfc) du Pt: rutile (100) // cfc (111) et rutile (110) // cfc (111). Les mêmes relations sont valables pour les plans (0001) de la structure hexagonale du Ru, qui sont équivalents aux plans (111) du Pt.
- Les propriétés barrière du RuO<sub>2</sub> sont excellentes et nettement meilleures que celles du Pt, tant contre la diffusion de la couche d'adhérence de Ti que contre celle du PbO. Le pouvoir oxydant du RuO<sub>2</sub>, et éventuellement son fluage plus faible et son affinité pour les autres oxydes, en sont les facteurs déterminants.
- Une couche d'adhérence et de germination de TiO<sub>2</sub> permet l'adhérence du RuO<sub>2</sub> sur le SiO<sub>2</sub>. De même, la compatibilité avec le PZT est obtenue en intercalant une barrière sacrificielle d'env. 10 nm de TiO<sub>2</sub>, qui se résorbe dans le RuO<sub>2</sub> et/ou dans le PZT.
- Des électrodes stables, conductrices et - si désiré - texturées ont été obtenues par pulvérisation réactive. Une excellente texture (100) du RuO<sub>2</sub> a pu être obtenue en faisant germer cette orientation sur du Pt (111).

## **5 - ÉLECTRODES ET BARRIÈRES CONDUCTRICES SUR SUBSTRATS RÉACTIFS**

5.1	Introduction et revue de la littérature.....	115
5.2	Stratégie et démarche expérimentale .....	120
5.3	Comportement à l'oxydation de couches individuelles .....	125
5.4	Effet de la densité sur l'oxydation de films minces de Cr.....	131
5.5	Protection de métaux réactifs par Pt, Ru, Ru-RuO <sub>2</sub> et Cr .....	140
5.6	Les propriétés barrière du RuO <sub>2</sub> sur substrats réactifs .....	147
5.6	Résistance de contact .....	153
5.8	Déposition de PZT (et de PT) sur métaux et Si.....	160
5.9	Discussion générale du chapitre .....	166
5.10	Conclusion du chapitre .....	173

### **5.1 - INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE**

#### **5.1.1 - Problématique et objectifs**

L'exposition d'un substrat réactif à haute température en atmosphère oxydante entraîne une dégradation rapide, ou, dans d'autre cas, la formation d'un oxyde protecteur, mais isolant, qui forme une couche diélectrique. De plus, cet oxyde peut réagir avec le PZT, notamment le PbO.

La déposition de PZT sur des substrats réactifs à l'oxygène est donc nettement plus difficile que sur silicium passivé. L'électrode, secondée éventuellement d'une barrière supplémentaire, doit faire obstacle non seulement à la diffusion du PbO, mais aussi à celle de l'oxygène et du métal sous-jacent, comme le schématise la fig. 5-1.

Un bon contact électrique entre l'électrode et le substrat est désiré sur les substrats métalliques et en particulier sur Si. Sur les métaux, l'utilisation du substrat comme conducteur (fig. 5-2) permet de diminuer les pertes résistives dans l'électrode inférieure lors de l'opération d'actionneurs piézoélectriques de grande surface à hautes fréquences. Sur Si, le contact direct entre le dispositif électronique (drain d'un transistor, par exemple) et le PZT (mémoire, piézo- et pyroélectrique) entraîne des avantages importants (fig. 5-2):

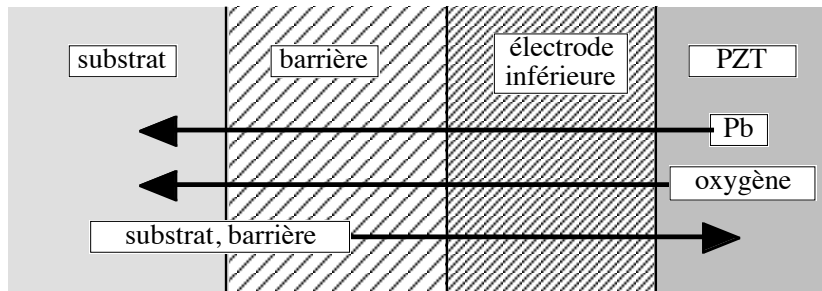


Figure 5-1. Réactions de diffusion lors de la déposition de PZT sur un substrat réactif.

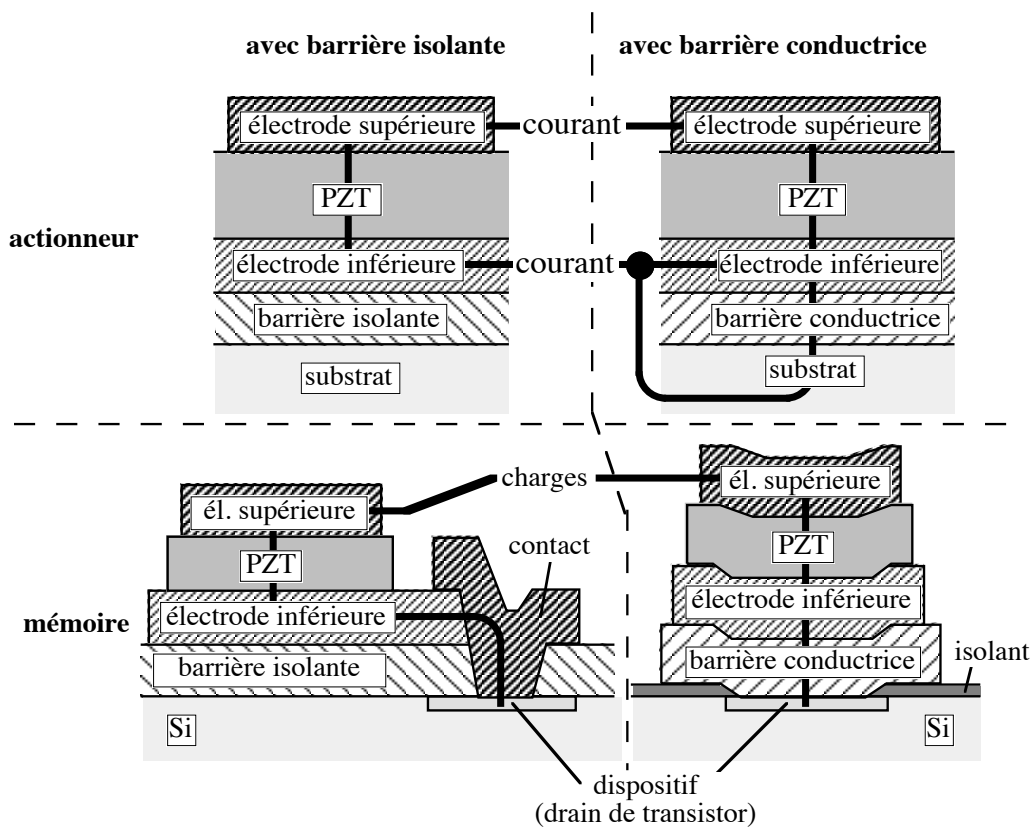


Figure 5-2. Effet d'une barrière conductrice sur la configuration et le fonctionnement d'un actionneur et d'une mémoire.



- Un contact sous le ferroélectrique permet d'augmenter la densité d'intégration des mémoires, car il ne prend pas de place supplémentaire.
- Le fait que l'ouverture de contacts à travers le SiO<sub>2</sub> puisse se faire avant la déposition du PZT améliore considérablement la compatibilité industrielle du PZT sur Si en diminuant le nombre d'étapes où il faut travailler avec des plaquettes de Si contaminées par le PbO.

L'objectif de ce chapitre est donc l'étude et la mise au point de combinaisons barrière - électrode conductrices permettant la déposition avec contact électrique de PZT sur les métaux et le Si.

### 5.1.2 - Travaux effectués dans la littérature

#### *Déposition directement sur Si et autres matériaux réactifs à l'oxygène*

Les premiers essais de déposition de films de pérovskite au plomb ont été faits directement sur Si et divers métaux, sans aucune considération pour les réactions de diffusion. Par exemple, Lee et al. [Lee 83] ont déposé du PbTiO<sub>3</sub> directement sur Si, et observé des trous à l'interface Si-PT. Une barrière est donc nécessaire, le SiO<sub>2</sub> interagissant aussi très fortement avec le PbO [Roy 84]. Avec les pérovskites sans Pb (SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, etc.), la diffusion est moins un problème, mais on s'attend à la formation d'une couche diélectrique à faible permittivité de SiO<sub>2</sub>.

Myers et Myers [Myers 85] ont déposé du PZT par sol-gel sur des électrodes de Cr, Ni, Zr et Hf, elles-mêmes déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>. Pour des recuits de 30 min à 630°C ou 1 min à 750°C:

- Le Zr et le Hf s'oxydent entièrement.
- Le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé par oxydation du Cr réagit violemment avec le PbO, altérant la cristallisation du PZT.
- L'oxyde formé à la surface du Ni interagit, mais de façon limitée, avec le PZT, et une partie du Ni reste à l'état métallique. Le PZT cristallise et des propriétés ferroélectriques sont observées.

Hren et al. [Hren 33] et Madsen et Weaver [Madsen 86] ont examiné d'autres électrodes, telles que le TiN, le MoSi<sub>2</sub> et le CoSi<sub>2</sub>. Le MoSi<sub>2</sub> et le CoSi<sub>2</sub> se protègent contre l'oxydation par formation de SiO<sub>2</sub>, et donc ont les mêmes problèmes (réaction avec PbO et couche diélectrique) que le Si. Quand au TiN, sa résistance à l'oxydation à haute température semble insuffisante.

Ogawa et al. [Ogawa 87] ont utilisé un alliage de Ni formant en milieu oxydant une couche protectrice d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme électrode pour le PT. Une couche diélectrique de 10-20 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est formée, et il semble donc que l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit moins réactif avec le PbO que le

SiO<sub>2</sub>. Par contre, cette solution est douteuse pour le PZT, qui nécessite des températures de déposition plus élevées, favorisant l'interdiffusion, et qui, en raison de sa plus haute permittivité, est plus sensible à la présence de couches diélectriques à basse permittivité.

Ces quelques résultats préliminaires sont résumés au tableau 5-I. Dans l'ensemble, le comportement à l'oxydation correspond bien à celui observé sur les métaux massifs, mais on doit aussi tenir compte de la réactivité de l'oxyde formé avec le PbO.

Matériau	Oxyde stable	Résiste à l'oxydation (forme un oxyde protecteur)	Réaction avec le PZT ou le PT
Si	SiO <sub>2</sub>	oui	forte (PbO)
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oui	forte (PbO)
Ni	NiO	oui	existe
Al (dans Ni)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oui	faible ou aucune
Zr	ZrO <sub>2</sub>	non	faible
Hf	HfO <sub>2</sub>	non	faible

Tableau 5-I. Comportement de quelques métaux à l'oxydation et en présence de PZT.

### Métallisations à base de Pt

Le Pt réagissant trop avec le Si [Mohammadi 54], Takemura et al. [Takemura 67] ont comparé les séquences Si-Ti-Pt et Si-Ta-Pt pour le cas plus facile de la déposition de SrTiO<sub>3</sub> (pas de diffusion de Pb). En accord avec les résultats du chapitre 3, le Ti (et le Si) diffusent et s'oxydent sur le Pt si Ti est utilisé, alors que le Ta s'oxyde sous Pt, gardant la structure intacte. Par contre, son oxydation en Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> donne lieu à une résistance de contact très élevée. Ces résultats confirment ceux du chapitre 3, c'est-à-dire que le Pt n'empêche ni la diffusion de l'oxygène, ni celle du métal sous-jacent, aux températures de fabrication des films minces ferroélectriques.

### Métallisations à base de Ru et RuO<sub>2</sub>

Récemment, pendant ce présent travail, quelques solutions plus élaborées ont été apportées au problème du contact direct sur Si, en théorie aussi valables pour les métaux réactifs.

Ohno et al. [Ohno 88] ont utilisé une séquence TiN-RuO<sub>2</sub> pour la fabrication de (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. Cette solution a le mérite d'être applicable à la déposition de PZT, le RuO<sub>2</sub> étant une bonne barrière au PbO d'après le chapitre précédent. L'oxydation du TiN en TiO<sub>2</sub> aux hautes températures nécessaires à la fabrication du PZT est toutefois un problème.

Dormans et al. [Dormans 36] semblent avoir trouvé un système permettant la déposition sur Si en gardant le contact électrique. Ce système utilise une séquence TiN (barrière) - W (remplit le trou dans le SiO<sub>2</sub>) - Ru - alliage Ru-Pt. En présence d'oxygène à haute température, le Ru diffuserait et s'oxyderait dans les joints de grains, bloquant la diffusion de l'oxygène vers le tungstène, qui est très sensible à l'oxydation. Ce système permet la

déposition chimique en phase vapeur du PZT à 700°C sans altération des propriétés du contact. La résistance de contact totale Si - électrode reste inchangée, de l'ordre de 0.1 nΩ/m<sup>2</sup>. La contribution du contact W - Ru-Pt est donc encore plus faible.

Le principe de fonctionnement semble être celui d'une séquence Ru-RuO<sub>2</sub>, et le choix d'un système différent semble avoir été dicté par des considérations de brevets. Dans cette séquence, l'oxydation du Ru ne donne lieu qu'à un déplacement de l'interface Ru-RuO<sub>2</sub>. Tant le métal que l'oxyde étant conducteurs, et l'oxydation du Ru lente, les propriétés électriques ne sont pas altérées.

### ***Oxydation des films minces et méthodes d'investigation***

Contrairement à la déposition de PZT sur des métaux, la résistance à l'oxydation de couches minces a été étudiée plus en détail. Des études ont été effectuées, entre autres, sur le Cr [Cvelbar 50, Beauvais-Réveillon 89, Navinsek 90], le CrN [Navinsek 90], le TiN et alliages [Knotek 91], le Ti-W [Harland 92], l'inox [Merz 93] et des superalliages [Lou 94].

Le comportement est en général semblable à celui des matériaux massifs, avec quelques différences qui seront discutées ultérieurement. Notamment, des matériaux tels que le Cr, l'inox et le (Ti,Al)N offrent une résistance satisfaisante à l'oxydation à des températures dépassant 700°C, ce qui permet la déposition de PZT si le problème de l'interaction entre l'oxyde formé et le PbO est résolu. Le problème de la densité nécessaire des films pour éviter l'oxydation rapide par les joints de grains ne semble toutefois pas avoir été étudié en détail.

Les méthodes d'investigation utilisées sont principalement le gain de masse [Knotek 91], la mesure de l'épaisseur de l'oxyde par ellipsométrie ou profil Auger [Harland 92] et la mesure de la résistance électrique du film [Cvelbar 50].

### **5.1.3 - Conclusions**

La déposition de PZT sur substrats métalliques a encore très peu été caractérisée. Quelques cas particuliers, notamment le Si, ont été traités, mais aucune discussion quant à l'applicabilité des solutions aux métaux réactifs en général n'est donnée. D'autre part, le mécanisme de fonctionnement de barrières à l'oxydation n'a pas été étudié en profondeur.

On discerne plusieurs matériaux utilisés et potentiellement protecteurs:

- Les métaux nobles (Pt) ne constituent qu'un frein limité à la diffusion d'oxygène et de métal réactif (chapitre 3). Le Pt n'est donc à lui seul une barrière suffisamment efficace ni à la diffusion d'oxygène ni à celle du métal sous-jacent, aux températures utilisées pour fabriquer le PZT.
- Le Ru, métal semi-noble s'oxydant en RuO<sub>2</sub>, oxyde conducteur, est potentiellement intéressant, car une séquence Ru-RuO<sub>2</sub> est conductrice et peut absorber de l'oxygène sans altérer sa structure ou sa conductivité, par simple déplacement de l'interface métal - oxyde.

- Les métaux formant des oxydes passifs (Ni, Cr, Si, etc.) se protègent ainsi de l'oxydation. Par contre, ces oxydes ont des résistivités élevées, pouvant donner lieu à des résistances de contact importantes. D'autre part, l'oxyde peut réagir avec le PZT, notamment le PbO.

Une étude comparative de ces différents principes de protection, et des mécanismes correspondants, est donc nécessaire.

## 5.2 - STRATÉGIE ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

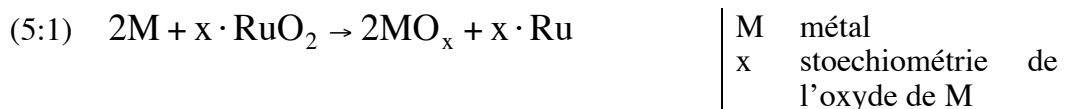
### 5.2.1 - Combinaisons barrière - électrode envisagées

Les deux derniers principes de protection mentionnés ci-dessus, à savoir la séquence Ru-RuO<sub>2</sub> et les métaux passivants, sont prometteurs pour protéger les métaux réactifs.

#### *Choix du RuO<sub>2</sub> comme électrode sur substrats réactifs*

Pour des raisons détaillées ci-dessous, nous avons choisi le RuO<sub>2</sub>, qui est une excellente barrière contre le PbO (chapitre 4), comme électrode sur les substrats réactifs tels que les métaux et le Si. Il faut rappeler que, d'après la littérature sur le Pt et les résultats du chapitre 3, celui-ci laisse passer tant l'oxygène que les métaux (Ti), et sa résistance à la diffusion de PbO n'est pas toujours bonne. Il constitue donc une piètre barrière pour protéger un métal contre l'oxydation tout en évitant sa diffusion vers le PZT.

Sur les métaux ne résistant pas à O<sub>2</sub>, il n'est pas possible de déposer du RuO<sub>2</sub> à haute température. Le RuO<sub>2</sub> peut certes ralentir la pénétration de l'oxygène, mais ne peut en tout cas pas servir de protection contre l'oxydation, d'une part à cause de l'oxydation par l'atmosphère oxydante lors de la déposition du RuO<sub>2</sub>, et, d'autre part, le Ru étant un métal semi-noble, le RuO<sub>2</sub> oxyde ces métaux selon la réaction:



Seuls entrent donc en ligne de compte les métaux nobles ou semi-nobles (Pt et Ru), et passivants (Cr et inox). Ces deux cas (Ru-RuO<sub>2</sub> et métal passivant - RuO<sub>2</sub>) sont discutés ci-dessous.

#### ***Ru-RuO<sub>2</sub>***

Le Ru est meilleur sous le RuO<sub>2</sub> que le Pt, car l'existence d'une interface Ru-RuO<sub>2</sub> limite l'activité de l'oxygène à env. 10<sup>-6</sup> Pa à 600°C (fig. 4-1). Dans cette séquence, la résistance de

contact ne pose en principe pas problème, les deux substances étant conductrices. D'autre part, le  $\text{RuO}_2$  est une excellente barrière à la diffusion de  $\text{PbO}$  (chapitre 4). Finalement, on escompte une oxydation lente du Ru, le  $\text{RuO}_2$  étant relativement réfractaire et stoechiométrique et le Ru ayant une faible affinité pour l'oxygène.

Par contre, si on entend protéger un métal réactif, cette faible affinité est un problème:

- L'activité de l'oxygène à l'interface Ru- $\text{RuO}_2$  est faible, mais non négligeable, et l'oxygène peut diffuser à travers le Ru pour oxyder le métal sous-jacent, les métaux courants (Fe, Ni, Cr, Mo, W, etc. ) étant plus réactifs que le Ru.
- Le métal sous-jacent peut diffuser dans le Ru le long des joints de grains et former un oxyde à l'interface Ru- $\text{RuO}_2$  (voir ci-dessous). Si cet oxyde n'est pas protecteur, il s'ensuit une dégradation rapide de la structure.

L'aptitude de cette séquence à protéger un métal réactif doit donc être vérifiée. On s'attend à une protection relativement limitée, quoique nettement meilleure qu'avec du Pt en raison de la plus faible activité de l'oxygène.

### ***RuO<sub>2</sub> sur métal passivant***

Sur un métal passivant comme le Cr, la réaction 5:1, se déroulant sous le  $\text{RuO}_2$ , a l'avantage de supprimer l'essentiel de la force motrice pour la diffusion de Cr, c'est-à-dire son oxydation, et peut donc piéger celui-ci sous forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous le  $\text{RuO}_2$ . La séquence Cr- $\text{RuO}_2$ , où Cr peut être remplacé par un autre métal passivant, serait donc une barrière contre toutes les espèces diffusantes:

- La diffusion de  $\text{PbO}$  est stoppée par le  $\text{RuO}_2$ .
- L'oxygène est consommé par formation d'une couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur le Cr.
- Le  $\text{RuO}_2$  force le Cr à s'oxyder à l'interface Cr- $\text{RuO}_2$ , et empêche le Cr de diffuser dans le PZT.

Le Cr est assez réactif vis-à-vis de l'oxygène. On escompte donc une nettement meilleure protection d'un métal sous-jacent que le Ru. En revanche, la formation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  continue à l'interface Cr- $\text{RuO}_2$  peut toutefois donner lieu à une résistance de contact élevée si elle est épaisse. Nous avons choisi le Cr, dont l'oxyde est un compromis entre stabilité et faible diffusivité, d'une part, et résistivité électrique, d'autre part.

### ***Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> - combinaison des deux systèmes***

La combinaison des deux systèmes nous permet d'atteindre deux objectifs:

- 1) En insérant un métal noble (Ru) entre le métal passivant (Cr) et le RuO<sub>2</sub>, on peut espérer favoriser la formation de l'oxyde passif, mais assez isolant (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) plutôt dans les joints de grain du Ru, ce qui ne donne pas lieu à une résistance de contact si ce métal est colonnaire et la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pas trop importante.
- 2) L'étude de la structure après traitement thermique permet de comparer sur un même échantillon la performance du Ru et du RuO<sub>2</sub> en tant que barrière à la diffusion du Cr et de l'oxygène.

### **5.2.2 - Démarche expérimentale**

En raison de la complexité des phénomènes (oxydation, réactions entre différentes couches, diffusion de PbO, etc.), nous avons séparé les études en plusieurs étapes:

- étude comparative de l'oxydation à haute température des différents matériaux, à titre de référence
- effet des conditions de déposition (et donc de la densité) des couches sur le comportement à l'oxydation (du Cr)
- protection contre l'oxydation des métaux n'y résistant pas
- effet de l'électrode envisagée (RuO<sub>2</sub>) sur les réactions de diffusion
- résistance de contact à travers la structure
- déposition de PZT

Pour des raisons d'ordre pratique (rugosité, température de déposition), nous n'avons pas utilisé des tôles réelles, mais simulé un substrat métallique en déposant des films de métal sur des pièces de Si-SiO<sub>2</sub>. Pour approcher le comportement chimique d'un métal massif, il faut que les réactions de diffusion ne soient pas limitées par l'épaisseur du film, et que ceux-ci soient denses. Nous avons donc déposé des "substrats" épais et à haute température.

#### ***Résistance à l'oxydation des films individuels***

Les métaux et nitrures ont été choisis selon leurs caractéristiques thermodynamiques (énergie libre d'oxydation) et le type d'oxydation [Birks 71]. Le tableau 5-II donne les matériaux étudiés par type.

métal noble / oxyde stable	Pt, RuO <sub>2</sub>
métal semi-noble	Ru (forme RuO <sub>2</sub> dans O <sub>2</sub> )
métaux tendant à la dissolution interne d'oxygène (oxydation très rapide)	Ti, Zr
métaux s'oxydant catastrophiquement (oxydes non protecteurs)	Ta, Nb, Mo, W
métaux et alliages formant une couche passive	Cr, inox
nitrures (peuvent s'oxyder)	TiN, ZrN

Tableau 5-II. Comportement à l'oxydation (à l'état massif) des matériaux étudiés.

Le comportement à l'oxydation des films individuels de divers matériaux sera d'abord traité, afin de les comparer avec les matériaux massifs: métaux, nitrures et RuO<sub>2</sub>. Les substances en principe inertes (Pt et RuO<sub>2</sub>) sont mesurées à titre de comparaison.

Deux types (selon le comportement à l'état massif) de métaux réactifs sont examinés: ceux qui s'oxydent catastrophiquement (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo et W) et ceux qui se protègent par la formation d'un film passif (Cr et inox).

Le TiN et le ZrN, thermodynamiquement intermédiaires entre les métaux et les oxydes (tableau 3-I) font l'objet d'une petite étude séparée à l'annexe C. Le TiN est souvent utilisé dans la littérature, bien qu'il s'oxyde rapidement dès 550°C [Knotek 91].

Les échantillons ont été soumis à des recuits successifs dans l'oxygène à des températures croissantes (2.4.2). Après recuit, la résistance électrique (2.4.3) et l'épaisseur (2.2.1) ont été mesurées. En outre, l'intégrité mécanique des couches a été évaluée par microscopie optique. La variation de la résistance électrique permet une évaluation rapide et fine [Cvelbar 50] de l'oxydation. Toutefois, l'interprétation n'est pas triviale, plusieurs phénomènes autres que l'oxydation pouvant entraîner une variation de résistance, comme le recuit d'un métal (diminution de la résistance), ou le mélange entre deux métaux (augmentation). Quant à l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon, on peut en tirer une estimation grossière de l'épaisseur d'oxyde formé.

### ***Oxydation du Cr en fonction des conditions de déposition***

Le Cr est un des éléments les plus prometteurs, en raison de la formation d'une couche protectrice de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraînant une faible oxydation aux températures utilisées pour la déposition du PZT. Une excellente résistance à l'oxydation (telle que conférée par Al ou Si) va de pair avec la formation d'oxydes très isolants électriquement à la surface du métal, alors que le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être semi-conducteur.

Un film protecteur doit à priori être dense afin d'éviter la pénétration facile de l'oxygène par les vides entre les grains colonnaires. Selon le diagramme de Thornton [Thornton 95], la densité des films varie selon la température et la mobilité de surface. Nous examinerons donc

le comportement à l'oxydation des films de Cr en fonction de leur densité en variant la température, la pression et la polarisation RF lors de la déposition, ces deux derniers paramètres influençant la mobilité de surface.

### ***Protection des matériaux sensibles à l'oxydation***

Les propriétés protectrices des métaux nobles (Pt et Ru), de la séquence Ru-RuO<sub>2</sub> et d'un métal passivant (Cr) ont été étudiées en testant la résistance à l'oxydation de séquences couche sensible - couche protectrice. Le W et le Zr ont été choisis comme couches sensibles, en raison de leur différente affinité à l'oxygène (W: moyenne; Zr: très forte). Le Cr a aussi été testé sur du Mo (semblable au W) et du TiN. On tentera de relier les mécanismes d'oxydation observés au comportement des métaux et alliages massifs.

### ***Les propriétés barrière du RuO<sub>2</sub> sur substrats réactifs***

La capacité pressentie du RuO<sub>2</sub> de piéger un métal réactif (Cr) sous lui-même par oxydoréduction sera ensuite traitée, ainsi que l'influence d'un métal noble intercalé dans la structure (Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>) sur les réactions de diffusion et la morphologie de l'oxyde formé. Le RuO<sub>2</sub> comme électrode sur substrats métalliques sera comparé aux métaux nobles.

### ***Résistance de contact***

L'effet des couches d'oxyde se formant sous le RuO<sub>2</sub> a été étudié par mesure de l'évolution de la résistance de contact lors de l'oxydation. On tentera de relier les mécanismes et morphologies d'oxydation observés à la partie précédente.

### ***Déposition du PZT***

Quelques séries de dépositions de PZT ont été faites sur des électrodes mises au point selon les techniques mentionnées ci-dessus. Les échantillons ont été examinés par DRX et microscopie. Nous comparerons leurs propriétés électriques à celles du PZT déposé dans de mêmes conditions sur la même électrode (RuO<sub>2</sub>), mais où cette dernière est déposée sur SiO<sub>2</sub> et non sur des métaux.

La déposition de PZT sur silicium avec contact direct est assez identique à la déposition sur substrat métallique. En effet, il faut absolument protéger le Si de l'oxygène, afin d'éviter la formation d'un oxyde certes protecteur, mais très isolant électriquement. Si la barrière contient un métal, un problème de diffusion peut se poser, car le Si réagit facilement avec la plupart des métaux [Mohammadi 54]. Toutefois, comme cette interface ne se trouve plus en milieu oxydant si la métallisation remplit son rôle protecteur, nous avons examiné l'effet de couches barrières utilisées dans la micro-électronique comme le TiN [Kumar 96] et le (Ta,Si)N<sub>x</sub>.



## 5.3 - COMPORTEMENT À L'OXYDATION DE COUCHES INDIVIDUELLES

L'étude du comportement à l'oxydation de différents matériaux sert, d'une part, de référence pour les études suivantes portant sur des multicouches, et, d'autre part, à évaluer l'aptitude des couches pressenties comme barrières à l'oxygène de résister à l'oxydation.

Nous cherchons à vérifier que les comportements typiques à l'oxydation des matériaux massifs (tableau 5-II) se reproduisent dans les films minces, à savoir:

- métal noble (Pt) et oxydes conducteur stable ( $\text{RuO}_2$ ): pas d'altération
- métal semi-noble (Ru): oxydation lente en  $\text{RuO}_2$  conducteur
- métal (Cr) et alliage (inox) formant des oxydes protecteurs: oxydation lente, avec formation d'un oxyde protecteur ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
- oxydation rapide: Ti, Zr, Ta, Nb, W et Mo
- nitrures (TiN, ZrN): oxydation, mais plus lente que les métaux respectifs

### 5.3.1 - Fabrication des échantillons et recuits

#### *Remarques générales*

Afin d'approcher le comportement des matériaux massifs, les couches sont déposées à haute température. Leurs paramètres de fabrication (température, épaisseur, et genre des contacts utilisés), ainsi que la résistivité sont donnés au tableau 5-III. Le Ti, le Zr, le Ta et le Nb sont déposés sans couches d'adhérence. Les autres couches sont déposés sur une couche d'adhérence (10-20 nm), dénotée (Ti) ou (Ta).

#### *Pt et $\text{RuO}_2$*

Le Pt et le  $\text{RuO}_2$  sont testés ici comme les autres couches, à titre de référence. Le Pt correspond au Ta-Pt (non oxydé) étudié au chapitre 3. Quant au  $\text{RuO}_2$ , il est déposée selon les mêmes paramètres que la couche de  $\text{RuO}_2$  standard (tableau 4-III), à part le fait qu'aucun  $\text{TiO}_2$  n'est déposé, c'est-à-dire que le  $\text{TiO}_2$  sous le  $\text{RuO}_2$  ne provient que de l'oxydation du Ti, et cela afin d'éviter dans la mesure du possible la formation d'une résistance de contact sur les contacts de Ru.

Séquence	Température de déposition [°C]	Épaisseurs déposées [nm]	Épaisseur totale [nm]	Résistivité (déposé) † [nΩ·m]	Contacts voir 2.4.3	No
(Ta)-Pt	400	10-85	95	134	a	#0311
(Ti)-RuO <sub>2</sub>	480	25-285 ‡	310	672	b	#1324
(Ti)-Ru	490	13-93	106	106	b	#1318
Ti	490	1400	1400	1123	a	#0753
Zr	490	1342	1342	786	b	#1312
Ta	400	1105	1105	1764	b	#1795
Nb	490	880	880	296	a	#0754
(Ti)-Mo	490	20-876	896	79	b	#1610
(Ti)-W	490	13-398	411	190	b	#1322
(Ti)-Cr	490	13-478	491	332	b	#1315
(Ti)-inox	490	13-570	583	1882	b	#1336
(Ti)-TiN	490	13-517	530	3681	b	#1609

Tableau 5-III Métaux simples pour tests d'oxydation. Les couches d'adhérence sont entre parenthèses, et les épaisseurs sont celles déposées (sans tenir compte d'éventuelles réactions).

† résistivité moyenne de la séquence couche d'adhérence - film  
‡ 25 nm de TiO<sub>2</sub> de l'oxydation de 13 nm de Ti durant la déposition

### TiN et ZrN

Les propriétés des nitrures dépendent fortement des conditions de déposition, et leur étude sort du cadre de ce travail. Une petite étude est donnée à l'annexe C. Le TiN testé ici est déposé dans des conditions identiques que la barrière utilisée pour la déposition directe sur Si.

### Recuits et mesures

Les échantillons sont tous recuits pendant 10 min à successivement 200, 300, 400, puis tous les 50°C selon le programme standard (2.4.2). Au début et après chaque recuit, on mesure la résistance électrique, ainsi que, dans le cas des échantillons contactés selon (b), l'épaisseur.

### 5.3.2 - Résultats et discussions

Les résistances électriques sont converties en conductances relatives afin de ramener tous les échantillons sur la même échelle. Ces conductances relatives sont définies par 5:2 et reportées, ainsi que les variations d'épaisseur, à la fig. 5-3.

$$(5:2) \quad C_r = \frac{R_0}{R} \quad \left| \begin{array}{l} R_0 \quad \text{résistance à l'état déposé} \\ R \quad \text{résistance après recuit} \end{array} \right.$$

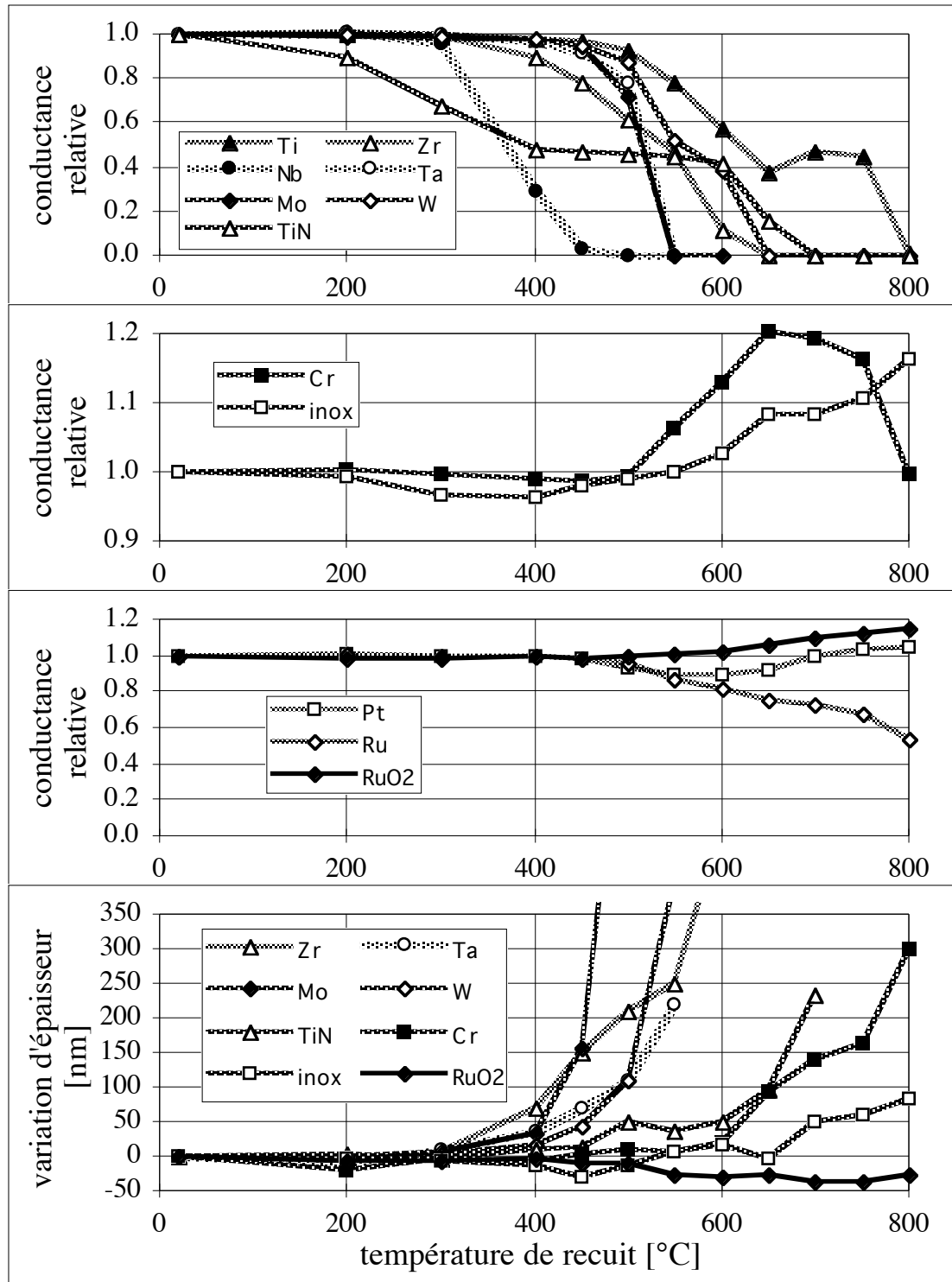


Figure 5-3. Conductance relative et variations d'épaisseur mesurées ( $\pm 40$  nm) des couches individuelles, en fonction de la température de recuit.  
Nb, Ta et Mo se détruisent à 550, 600 et 550°C respectivement.

### ***Métaux s'oxydant facilement: Ti, Zr, Nb, Ta, Mo et W***

Comme dans le cas des matériaux massifs, l'oxydation de ces métaux sous forme de films minces est très rapide, ce qui se traduit par une chute rapide de la conductance accompagnée par une forte augmentation d'épaisseur due à la formation d'épais couches d'oxyde. Elle engendre aussi des contraintes considérables, causant notamment, dans le cas du Nb, Ta et Mo, la délamination de la couche, alors que dans le cas du Ti, Zr et W, les couches restent adhérentes jusqu'à 800°C. Dans le cas de Zr et W (Ti n'a pas été mesuré), on observe une saturation de l'épaisseur, ce qui correspond vraisemblablement à l'oxydation complète des couches en l'oxyde stable ( $ZrO_2$  et  $WO_3$  respectivement). La forte altération de ces matériaux les rend clairement incompatibles avec une déposition de PZT sans protection.

L'oxydation du Ti est un cas à part. La chute de conductance est beaucoup plus lente et il reste une conductance résiduelle même après le dernier recuit de 10 min à 800°C. Il faut rappeler que les oxydes des métaux de transition, auxquels Ti, Zr, Nb, Ta, Mo et W font partie, ne sont pas tous isolants. Notamment, beaucoup d'oxydes inférieurs ont une conductivité métallique. ou sont de bons semi-conducteurs [Goodenough 76]:  $ZrO$ ,  $NbO$ ,  $MoO_2$  et  $WO_2$ , par exemple. Le Ti possède la série la plus vaste d'oxydes (fig. 3-7), et ceux-ci gardent une bonne conductivité au moins jusqu'à  $TiO_{1.9}$  [Cox 97, Inglis 98]. Or, la diffusion est nettement plus lente lorsqu'on dépasse un rapport O/Ti de 1.2 (partie 3.3). C'est pourquoi la conductance ne chute que progressivement, bien que les pics du Ti ne soient plus détectés par DRX.

### ***Métaux formant des oxydes passifs: Cr et inox***

Dans l'évolution de ces échantillons, 3 étapes sont observables:

- 1) légère diminution de la conductance en dessous de 400°C, sans variation d'épaisseur
- 2) augmentation de la conductance au-delà de 400°C et début de l'augmentation de l'épaisseur (formation d'oxyde à la surface)
- 3) pour le Cr, diminution de la conductance au-delà de 700°C et augmentation rapide de l'épaisseur

La dernière étape est aussi présente pour l'inox au-delà de 800°C (non montré), et correspond clairement à la perte de métal par oxydation depuis la surface. Comme dans le cas du Cr, l'oxyde initialement formé sur l'inox est  $Cr_2O_3$  [Merz 93].

Outre cette oxydation "intrinsèque", deux phénomènes supplémentaires sont observables à plus basse température. La première est vraisemblablement due à l'oxydation intergranulaire, les films n'étant pas tout à fait denses, alors que la seconde, qui est aussi observée pour le Pt, correspond à l'élimination des défauts dans le métal, ce qui augmente la conductance. Ces deux étapes sont spécifiques aux films minces, dont la qualité cristalline et la densité sont inférieures aux matériaux massifs. Ce point sera étudié sur le Cr à la section 5.4.

D'autre part, l'inox semble nettement meilleur que le Cr pur d'après les mesures de conductance et d'épaisseur, et cela quelles que soient les conditions de déposition utilisées pour ce dernier (partie 5.4). D'autres conditions de déposition de l'inox confirment ce résultat, bien qu'on ait pas effectué une étude aussi complète que sur le Cr. Ce résultat est d'autant plus remarquable que l'inox n'est pas conçu pour l'utilisation à haute température. Cependant, Merz [Merz 93] observe que, comparé à l'inox massif à gros grains, un film mince d'inox à grains fins résiste nettement mieux à l'oxydation, car il peut puiser dans les joints de grains le Cr nécessaire à la formation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par oxydation sélective (le Cr est plus réactif que le Ni ou le Fe). Ces travaux sont confirmés par l'observation d'un effet semblable par Lou et al. [Lou 94] pour la formation sélective d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur un superalliage à base de Ni.

D'autre part, dans les alliages Fe-Cr, l'optimum de la résistance à l'oxydation ne se trouve pas au Cr pur, mais entre 23 et 40% de Cr d'après les travaux de Whittle et Wood [Whittle 99], qui expliquent ce fait en partie par la présence de Fe divalent dans le Cr, ce qui réduit la concentration de lacunes de Cr et donc la diffusion et la vitesse d'oxydation. Le Cr étant trivalent dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et ce dernier étant un semi-conducteur de type p, la présence d'éléments divalents présente le double avantage de diminuer la diffusion (et donc l'oxydation) et d'augmenter la conductivité électrique [Kofstad 100]. L'inox, avec sa teneur en Ni divalent, est très favorable sur ce point.

### ***Pt, RuO<sub>2</sub> et Ru***

La conductance du (Ta)-Pt diminue d'abord, ce qui est compatible avec l'oxydation du Ta sous le Pt, ainsi qu'une diffusion dans les joints de grains de ce dernier (chapitre 3). L'augmentation de conductance observée avec des recuits à haute température correspond à l'élimination des défauts dans le Pt. En admettant que le Ta est entièrement oxydé, on obtient, pour le Pt après recuit à 800°C, une résistivité de  $115 \pm 10 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ , assez proche de la valeur massive de  $105 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ . Aucune altération du Pt n'est observable visuellement.

Contrairement au Pt, le Ru s'oxyde à haute température. Une altération de la surface du Ru devient visible vers 500-550°C. Par contre, contrairement à tous les autres échantillons étudiés dans cette partie, l'oxydation n'est pas uniforme, et l'oxyde ne se forme initialement qu'à certains endroits, rendant la surface très irrégulière et la mesure de l'épaisseur impossible. La germination du  $\text{RuO}_2$  est donc difficile, ce qui est courant pour les phénomènes présentant une faible force motrice comme l'oxydation de Ru en  $\text{RuO}_2$ . Le cas est similaire à l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en CuO lors de l'oxydation de Cu dans l'air, où CuO n'est que légèrement plus stable que  $\text{Cu}_2\text{O}$  [Evans 101]. La couleur (violet pour les faibles épaisseurs et noir pour les grandes) et les spectres DRX correspondent bien à  $\text{RuO}_2$ .

La conductance du  $\text{RuO}_2$  augmente légèrement jusqu'à 800°C, température maximale de nos essais, ce qui est différent du comportement observé au chapitre 4 (4.5) pour le  $\text{RuO}_2$

déposé à haute température. D'autre part, la résistivité apparente semble initialement plus élevée que celle du RuO<sub>2</sub> standard, mais la rejoint au-dessus de 700°C. Dans ce cas, on semble être en présence d'une résistance de contact à l'état déposé, due au TiO<sub>2</sub> présent entre les contacts inférieurs de Ru et le RuO<sub>2</sub>, qui disparaît par interdiffusion de RuO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. L'épaisseur du RuO<sub>2</sub> semble diminuer légèrement (d'env. 25 nm), ce qui est compatible à une légère densification ou sublimation de la couche, mais cette variation est inférieure au domaine d'erreur. La sublimation est favorisée par les conditions du recuit, qui se fait dans un flux d'oxygène pur à pression atmosphérique.

### ***TiN et autres nitrures***

Dans un premier temps, la conductance chute sans variation de l'épaisseur (200-400°C). Dans une seconde étape, la conductance chute vers zéro et l'épaisseur augmente fortement. Sur du TiN et du ZrN plus denses (annexe C), qui ne peuvent être utilisés dans des électrodes en raison de contraintes trop importantes, seule cette seconde étape est observée.

De l'annexe C, il s'ensuit que les nitrures de Ti et de Zr ne peuvent être exposés dans un environnement oxydant à haute température. D'autre part, les problèmes liés à l'évolution d'azote gazeux lors de l'oxydation (délamination de l'électrode) et les contraintes importantes nécessaires à l'obtention de films denses en font des matériaux peu indiqués pour la déposition de PZT.

Il faut toutefois relever que d'autres nitrures conducteurs ont des résistances à l'oxydation supérieures, notamment le CrN [Navinsek 90], le (Ti,Cr)N et le (Ti,Al)N [Knotek 91]. Ceux-ci se protègent par formation respective de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface, ce qui permet la résistance à l'oxydation jusqu'à vers 700-800°C, température largement suffisante pour la déposition de PZT. Par contre l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très isolant et risque de former une couche diélectrique. D'autre part, une certaine quantité d'azote, nettement moindre que dans le cas de TiN et ZrN, est forcément libérée lors de l'oxydation de la surface, risquant aussi de mener à la délamination des couches déposées par dessus.

### **5.3.3 - Conclusions - oxydation des couches individuelles**

- Globalement, on retrouve sur les films minces le comportement observés sur les matériaux massifs. Sur le plan de l'oxydation seule, les matériaux inertes et ceux formant des oxydes passifs à haute température peuvent résister aux conditions oxydantes utilisées lors de la déposition de PZT. Les matériaux inertes sont le Pt et les autres métaux nobles, éventuellement le Ru si on travaille à faible pression d'oxygène, ainsi que RuO<sub>2</sub> et les autres oxydes conducteurs stables dans les conditions de déposition de PZT. Les matériaux passivants sont les alliages (métaux ou nitrures) contenant Cr, Al ou Si: Si, Cr, inox, alliages Ni-Cr, CrN, (Ti,Al)N, etc.

- Les matériaux passivants nécessitent en principe une électrode, les couches d'oxyde passif formées pouvant interagir avec le PbO. D'autre part, l'évolution d'azote gazeux lors de l'oxydation des nitrures peut engendrer la délamination des couches déposées par dessus, et il est donc préférable d'utiliser les métaux.
- Le SiO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant très isolants et formant donc des couches diélectriques, nous avons choisi dans ce travail des matériaux formant du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est légèrement semi-conducteur et ne devrait donc pas donner des résistances de contact trop élevées s'il reste très mince. L'inox semble préférable dans ce cas au Cr pur, en raison de l'oxydation plus lente et de la conductivité électrique probablement plus élevée de l'oxyde. Toutefois, afin de faciliter les analyses, nous avons fait l'essentiel des études sur le Cr pur.

## **5.4 - EFFET DE LA DENSITÉ SUR L'OXYDATION DE FILMS MINCES DE Cr**

Le Cr est pressenti comme couche de protection de métaux sensibles à l'oxydation. Afin de vérifier que son comportement à l'oxydation est bien intrinsèque au Cr (et non dû à la faible densité des films), l'oxydation a été étudiée en fonction des conditions de déposition.

### **5.4.1 - Échantillons**

Tous les films sont déposés avec une couche d'adhérence d'env. 10-15 nm de Ti et sur des contacts de Ru (2.4.3, "b"). Les paramètres des différents films (en fonction des conditions de déposition) sont donnés au tableau 5-IV. Dans un premier temps, on compare différentes conditions de déposition pour des épaisseurs semblables (430-610 nm). Afin de vérifier que le comportement d'un film de Cr déposé à haute température est bien "intrinsèque", on compare ensuite (les trois derniers échantillons) différentes épaisseurs de Cr déposées dans les mêmes conditions.

T	p [mTorr]	-V <sub>b</sub> [V]	z [nm]	ρ [nΩ·m]	No
50	40	-	577	7071	#1455B
50	10	-	608	2158	#1449B
50	4	-	513	816	#1454B
50	4	120	487	376	#1436B
330	10	-	578	819	#1448B
330	4	120	473	247	#1437B
490	10	-	491	332	#1315A
490	4	120	435	205	#1439B
490	4	-	233	449	#1603A
490	4	-	301	357	#1604A
490	4	-	732	298	#1605A

T	température de déposition	z	épaisseur (déposé)
p	pression totale de déposition	ρ	résistivité (déposé)
V <sub>b</sub>	auto-polarisation RF		

Tableau 5-IV. Paramètres de déposition et résistivité des films de Cr.  
a) variation des conditions b) variation de l'épaisseur.

#### 5.4.2 - Films à l'état déposé

La résistivité du Cr à l'état déposé est donnée à la fig. 5-4 et au tableau 5-IV, en fonction des conditions de déposition. Elle diminue à haute température et à basse pression, conditions donnant des films denses selon le diagramme de Thornton [Thornton 95], la résistivité diminue à haute température, à basse pression et sous l'effet d'une polarisation RF, montrant qu'elle est corrélée avec la densité. La pression et la polarisation RF semblent toutefois avoir une influence nettement plus importante que la température, ce qui est normal pour une substance relativement réfractaire et réactive comme le Cr:

- Le haut point de fusion diminue l'influence de la température.
- Le bombardement ionique augmente la mobilité de surface et décape préférentiellement l'oxygène et l'azote, dont la présence est due à la pression résiduelle assez élevée de l'enceinte. Notamment, les résistivités (tableau 5-IV) pour des conditions identiques ne sont pas exactement reproductibles, et la tension sur la cible de Cr et le taux de déposition mesurés varient légèrement, ce qui dénote une certaine teneur en gaz réactifs du Cr déposé.

En cumulant basse pression, bombardement et température élevée, on obtient env. 205 nΩ·m contre 129 pour le Cr massif. Cette valeur pourrait certainement encore être améliorée en diminuant la teneur en gaz réactifs de la couche en travaillant à un meilleur vide ou en augmentant la puissance sur la cible de Cr.



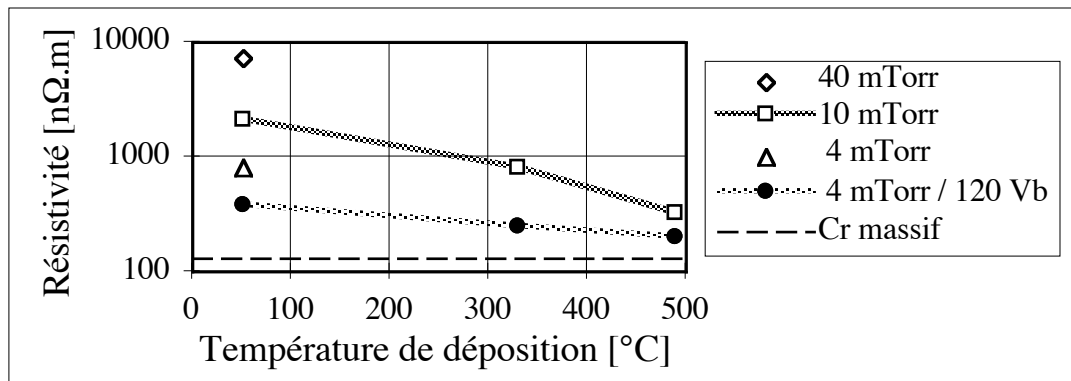


Figure 5-4. Résistivité du Cr (déposé) en fonction des conditions de dépôt. Les valeurs numériques sont reportées au tableau 5-IV.

### 5.4.3 - Recuits des films dans l'oxygène

Les films de Cr sont recuits dans l'oxygène selon le programme "standard" (2.4.2), c'est-à-dire 10 min à 200, 300 et 400°C, puis tous les 50°C. La fig. 5-5 donne l'évolution de la conductance relative et la variation d'épaisseur, en fonction de la température de recuit, pour les deux séries de températures de dépôt (10 mTorr et 4 mTorr / -120 V<sub>b</sub>), ainsi que pour les échantillons déposés sans chauffage.

Une augmentation mesurable de l'épaisseur n'apparaît que dès 550-600°C. En revanche, trois étapes de variation de conductance des couches sont visibles:

- 1) échantillons peu denses: diminution légère de la conductance jusqu'à une température de recuit d'env. 400°C.
- 2) échantillons peu denses: augmentation très importante de la conductance, entre 400 et 700°C, moins forte sur l'échantillon le moins dense.
- 3) tous les échantillons: diminution de la conductance au-delà de 700°C.

Cette dernière étape est la seule observée sur les échantillons denses. Couplée avec une forte augmentation de l'épaisseur, elle correspond donc à l'oxydation depuis la surface, analogue au Cr massif. Les étapes précédentes peuvent être attribuées à l'oxydation interne par les joints de grains et au recuit du Cr, phénomènes touchant les échantillons peu denses.

Même dans l'échantillon le moins dense, dont la résistivité est 50x plus élevée que celle du Cr pur, l'oxydation interne s'arrête au-delà de 400°C. Il s'ensuit que le Cr bénéficie d'un effet passivant dans ce cas aussi, dû vraisemblablement au comblement des joints de grains par l'augmentation de volume lors de l'oxydation.

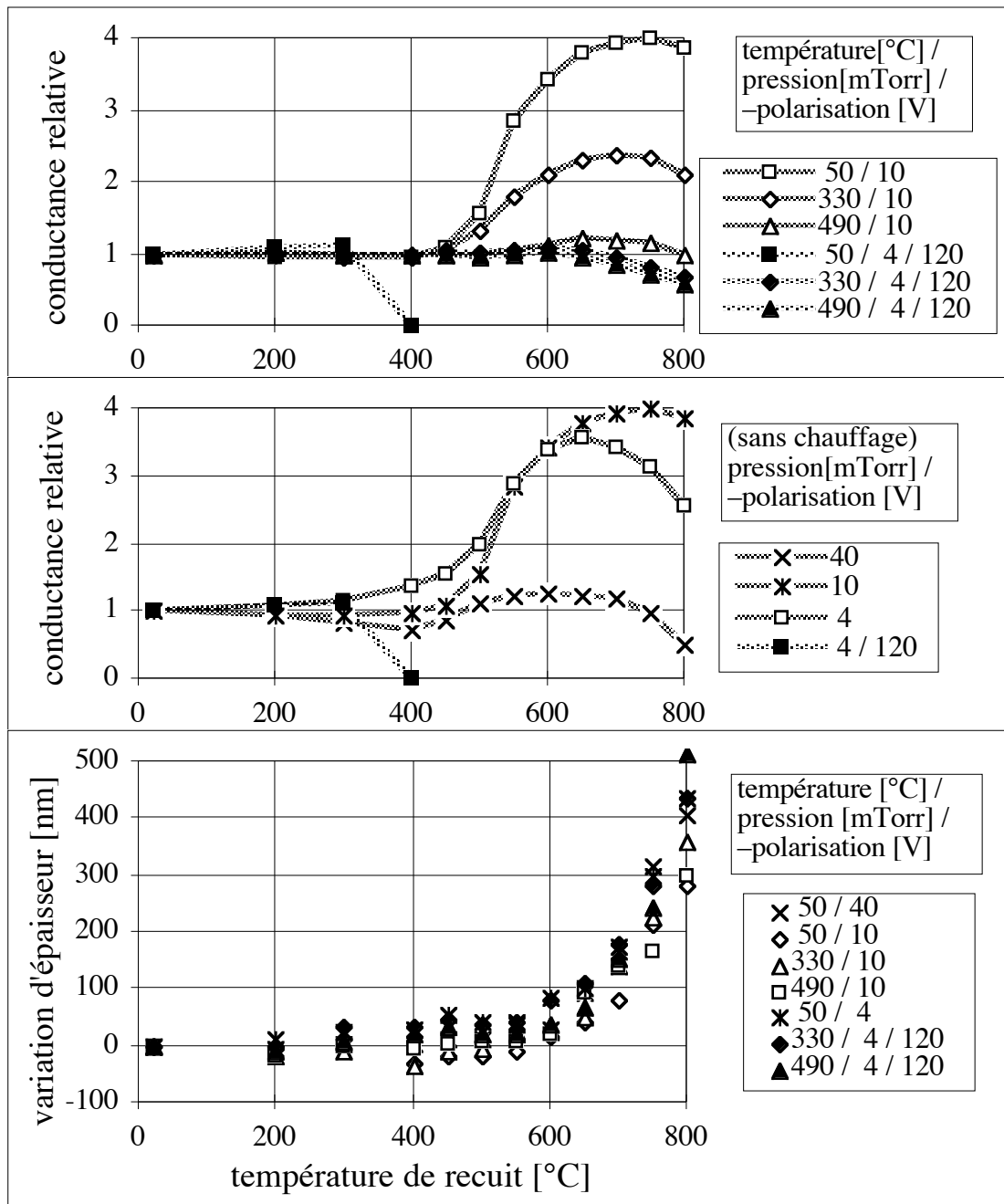


Figure 5-5. Conductance relative et variation d'épaisseur des films de Cr en fonction de la température de recuit, pour les différentes conditions de dépôt du Cr. La diminution brusque de la conductance relative à 0 correspond à la délamination de l'échantillon.

#### 5.4.4 - Effet de l'épaisseur du film déposé

Pour une application de barrière contre la diffusion de l'oxygène, il est important de vérifier que l'oxydation se fait réellement depuis la surface, sans mécanisme de diffusion accélérée à travers le film. Pour ce faire, on recuit différentes épaisseurs d'un même film déposé à 490°C 4 mTorr (sans RF), de densité assez bonne d'après les résultats précédents.

Dans le cas du Cr, dont l'oxyde a une conductivité négligeable par rapport au métal, la conductance carrée  $C_c$  s'écrit:

$$(5:3) \quad C_c = \frac{z_M}{\rho} \quad \left| \begin{array}{l} z_M \text{ épaisseur du métal restant} \\ \rho \text{ résistivité} \end{array} \right.$$

Pendant un recuit,  $z_m$  diminue par oxydation du métal, et  $\rho$  peut aussi diminuer par recuit du métal restant. Si on admet que le recuit du Cr se termine vers 700°C dans notre cas et qu'aucune oxydation interne par les joints ne se fait plus, la résistivité reste constante, et la variation de conductance carrée  $\Delta C_c$  s'exprime par:

$$(5:4) \quad \Delta C_c = \frac{\Delta z_M}{\rho} \quad \left| \begin{array}{l} -\Delta z_M \text{ perte de métal} \end{array} \right.$$

$\Delta C_c$  n'est donc, dans ces conditions, dépendant que de la perte de métal, et non de l'épaisseur absolue de celui-ci, et doit donc être le même pour les trois films.

La fig. 5-6 donne les  $\Delta C_c$  (calculés pour chaque échantillon par rapport au recuit à 800°C) aux températures élevées de recuit, ainsi que les variations d'épaisseur. Les  $\Delta C_c$  sont effectivement proches au-delà de 650°C. De plus, les variations d'épaisseur des échantillons sont identiques, aux incertitudes de mesure (30 nm) près. On peut donc conclure qu'il n'existe aucun mécanisme de diffusion accélérée de l'oxygène dans le Cr pour autant que ce dernier soit à peu près dense.

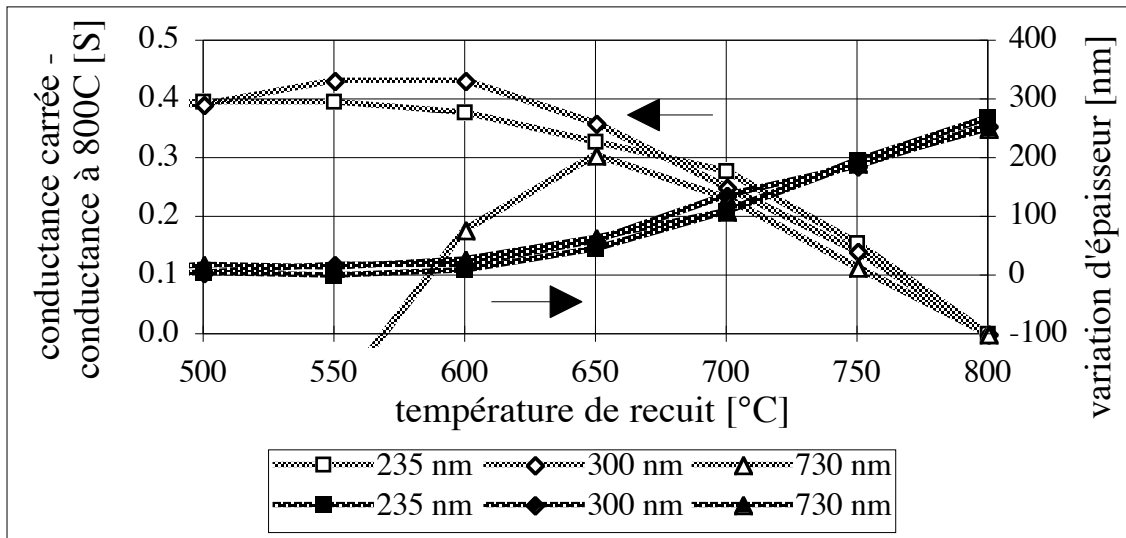


Figure 5-6. Différence de conductance carrée par rapport à l'échantillon recuit à 800°C et variation d'épaisseur en fonction de la température de recuit pour 3 épaisseurs de Cr.

**Mesure de la vitesse d'oxydation**

On peut obtenir, à partir des mesures électriques et d'épaisseur, les deux paramètres importants, à savoir l'épaisseur de métal consommée, et celle de l'oxyde formé. Le rapport entre les deux s'écrit:

$$(5:5) \quad r = \frac{v_X}{v_M} = -\frac{z_X}{\Delta z_M}$$

$v_X$	volume molaire de l'oxyde (par cation)
$v_M$	volume molaire du métal
$z_X$	épaisseur de l'oxyde formé
$-\Delta z_M$	épaisseur de métal consommée par oxydation

Dans le cas idéal où l'oxyde et le métal sont denses, on peut calculer les volumes molaires à partir des données sur le métal et l'oxyde massif, et r est le rapport de *Pilling-Bedworth*.  $r_{PB}$  Pour le Cr,  $r_{PB} = 2.02$  [Weast 60]. Pour un film oxydé, on a:

$$(5:6) \quad z = z_M + z_X$$

$z$	épaisseur totale
$z_M$	épaisseur du métal
$z_X$	épaisseur de l'oxyde

L'introduction de r permet d'obtenir les épaisseurs de métal consommé et d'oxyde formé ( $-\Delta z_M$  et  $z_X$ ) à partir des mesures de variation d'épaisseur:

$$(5:7) \quad \Delta z = -\Delta z_M (r - 1) = z_X \left(1 - \frac{1}{r}\right)$$

$\Delta z$	variation de l'épaisseur
------------	--------------------------

Par les mesures électriques, on peut obtenir  $\Delta z_M$  et  $\rho$  par régression linéaire à partir d'une série de films d'épaisseurs différentes en reportant la conductance carrée  $C_c$  et l'épaisseur déposée  $z_0$ :

$$(5:8) \quad \rho C_c = z_M = z_0 + \Delta z_M \quad \left| \quad z_0 \quad \text{épaisseur à l'état déposé} \right.$$

La fig. 5-7 donne les valeurs pour la série étudiée à la partie précédente, à l'état déposé et après les hautes températures de recuit. Les résultats sont remarquablement linéaires et, à partir de 650°C, la pente, et donc la résistivité, est à peu près constante, montrant que le recuit du Cr est fini. Les valeurs de  $-\Delta x_M$  et de  $\rho$ , obtenues des mesures électriques par régression linéaire de 5:8, sont données en fonction de la température de recuit à la fig. 5-8. Si la résistivité se comporte comme prévu (étape de recuit entre 550°C et 650°C), la quantité de métal consommée (estimée d'après les mesures électriques) sature, à basse température, à env. 90 nm, bien qu'aucun oxyde ne soit visible à la surface. Ce résultat indique qu'une partie, probablement la surface, de l'épaisseur totale du Cr n'est pas dense, en accord avec la densité intermédiaire obtenue selon les mesures de résistivité. Cette partie ne contribue pas à la conduction électrique.

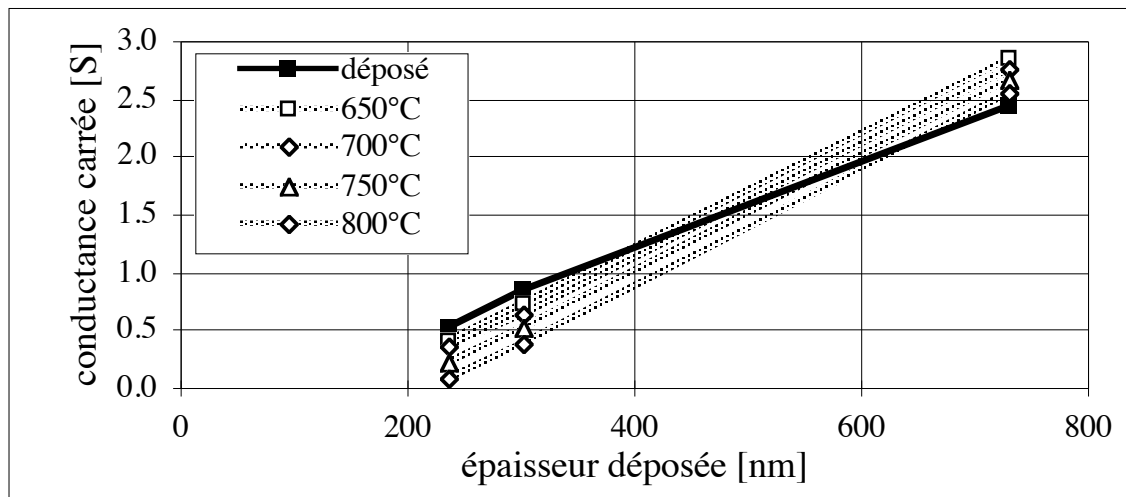


Figure 5-7. Conductance carrée  $C_c$  en fonction de l'épaisseur déposée de Cr.

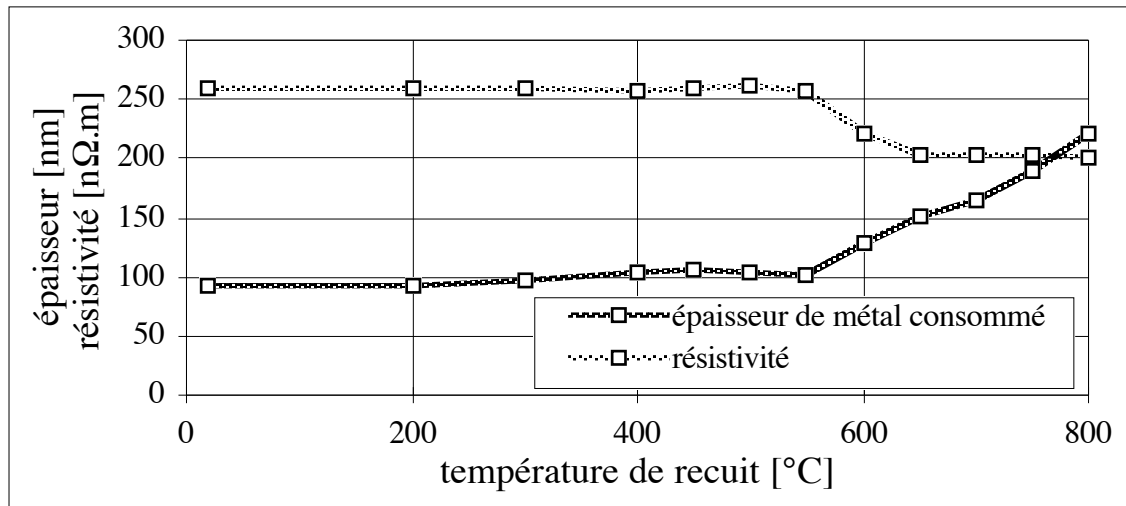


Figure 5-8. Estimation, par régression linéaire de 5:8 sur les trois épaisseurs déposées, de l'épaisseur de métal consommé et de la résistivité en fonction de la température de recuit.

### 5.4.5 - Discussions - oxydation du Cr

#### *Conditions de déposition*

Les paramètres de déposition des films de Cr ne sont pas critiques, vu que même des films déposés sans chauffage à pression intermédiaire (10 mTorr) montrent un comportement protecteur. L'oxydation interne semble s'auto-limiter en comblant les joints de grains. 500 nm de Cr peuvent sans problèmes supporter l'oxydation jusqu'à 800°C, ce qui est au-dessus de la gamme de températures utilisée pour fabriquer le PZT (550-700°C). De plus, les températures et temps utilisés sont nettement en dessous des valeurs à partir desquelles l'adhérence de l'oxyde devient critique [Whittle 102]. En effet, des recuits comparables, mais sans cycles thermiques (partie 5.5) donnent des résultats quasiment identiques, indiquant que l'oxyde ne se fissure pas.

Le film doit toutefois avoir une épaisseur suffisante, car sa surface semble être peu dense. D'autre part, l'exposition à des températures élevées entraîne l'apparition de couches d'oxyde d'épaisseur conséquente (env. 250 nm après 10 min d'exposition à 400, 450, ..., 700°C), dont on peut attendre qu'elles sont isolantes.

#### *Comparaison des résultats avec la littérature*

Relativement peu de travaux dans la littérature portent sur l'oxydation de films de Cr pur. Pour un traitement d'oxydation de 10 min à 700°C, Cvelbar et al. [Cvelbar 50] obtiennent une épaisseur de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'env. 130 nm sur un film dont ils n'ont pas donné les conditions de déposition. Des données de Beauvais-Réveillon et al. [Beauvais-Réveillon 89] sur des films préalablement densifiés dans le vide à 700°C, on obtient pour le même traitement env. 90 nm

(oxydation au four) et 240 nm (oxydation au laser). Dans le présent travail, les recuits ont été faits cumulativement et on obtient une valeur légèrement plus importante (250 nm). Les résultats sont donc tout à fait comparables.

Bien entendu, une électrode est nécessaire sur le Cr, en raison de la réaction probable entre le PbO et le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que la diffusion de Cr dans le PZT [Myers 85]. Celle-ci va probablement diminuer l'oxydation du Cr. D'autre part, la pression d'oxygène utilisée influence la vitesse d'oxydation. En effet, le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur étant un oxyde de type p comportant une déficience de métal [Birks 103], la déficience de métal s'écrit:

$$(5:9) \quad [V_{Cr}^{\text{m}}] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{n}}$$

$[V_{Cr}^{\text{m}}]$	concentration de lacunes de Cr
$p_{O_2}$	pression partielle d'oxygène
$n$	exposant dépendant du mécanisme de compensation

La valeur de  $n$  dépend du mécanisme de compensation (par des trous, par Cr<sup>4+</sup>, etc.). A l'interface Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $p_{O_2}$  est la pression de dissociation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est négligeable dans notre cas. Le gradient de  $[V_{Cr}^{\text{m}}]$ , et donc la diffusion, est proportionnel au rapport de la concentration à la surface sur l'épaisseur d'oxyde. On a donc:

$$(5:10) \quad \Phi_{Cr} \propto \frac{1}{z_X} p_{O_2}^{\frac{1}{n}}$$

$\Phi_{Cr}$	flux de lacunes de Cr
$z_X$	épaisseur de l'oxyde

La dépendance de l'épaisseur donne la loi parabolique de croissance bien connue. En réalité, aux températures intermédiaires de déposition (vers 600°C) que nous utilisons pour le PZT, le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé est mince, et donc se trouve probablement mélangé à l'interface avec l'électrode déposée sur le Cr, ce qui domine la population de défauts. D'autre part, la diffusion à travers la couche d'oxyde se fait surtout aux joints de grains, et aussi par transport d'oxygène [Kofstad 104, Tsai 105], ce qui rend toute modélisation aléatoire.

#### 5.4.6 - Conclusions - oxydation du Cr

- La résistance à l'oxydation du Cr pur est largement suffisante pour la déposition du PZT. De plus, cette résistance n'est pas critique en fonction des conditions de déposition, dû vraisemblablement à un remplissage des pores intergranulaires par l'oxyde. Ce remplissage est favorisé par la valeur élevée (2.02) du rapport de Pilling-Bedworth.
- La formation d'épaisseurs conséquentes de couches d'oxyde peut en revanche engendrer des problèmes au niveau de la résistance de contact avec l'électrode.

- Les mesures électriques indiquent que la densité des derniers 100 nm de la couche est faible. L'utilisation du Cr en tant que couche protectrice requiert donc des épaisseurs nettement plus fortes que 100 nm.

## **5.5 - PROTECTION DE METAUX RÉACTIFS PAR Pt, Ru, Ru-RuO<sub>2</sub> ET Cr**

Dans cette partie, la possibilité de protéger les métaux présentant un comportement défavorable à l'oxydation (Ti, Zr, W, etc.) par une autre couche est examinée. 4 couches ont été utilisées comme protection:

- métal noble et semi-noble: Pt et Ru
- métal passivant: Cr
- métal - oxyde: Ru-RuO<sub>2</sub>

On escompte une meilleur effet protecteur de Ru-RuO<sub>2</sub> par rapport à Ru seul. En effet, l'existence d'une couche dense de RuO<sub>2</sub> sur Ru à l'état déposé évite les problèmes de germination de l'oxyde constatés lors de l'oxydation de Ru à la partie 5.3.

### **5.5.1 - Échantillons**

Des films présentant un comportement défavorable à l'oxydation ont été déposés sur Si-SiO<sub>2</sub>, et couverts par Pt, Ru, Ru-RuO<sub>2</sub> et Cr. Les échantillons, répertoriées au tableau 5-V, ont été déposés à 490°C sur des contacts de Ru (type "b"). Les épaisseurs individuelles sont estimées d'après les taux de déposition des éléments, et ne sont donc qu'approximatives. Comme dans la partie précédente, des couches d'adhérence sont utilisées pour certains métaux. Une fine couche de Ti est aussi utilisée là où la déposition a été interrompue, afin d'absorber un éventuel oxyde découlant de la pression résiduelle de gaz réactifs dans l'enceinte de déposition.



Séquence	Épaisseurs déposées (estimées) [nm]	Épaisseur totale [nm]	No.
Zr-Ru	1373-150	1523	#1314
Zr-Cr	1355-270	1625	#1313
(Ti)-W-(Ti)-Pt	20-543-13-250	826	#1608
(Ti)-W-(Ti)-Ru	20-547-13-250	830	#1607
(Ti)-W-(Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub>	13-434-13-150-300	910	#1323
(Ti)-W-(Ti)-Cr	20-642-13-270	945	#1606
(Ti)-W-(Ti)-Cr	20-522-13-500	1055	#1592
(Ti)-Mo-(Ti)-Cr	20-900-13-490	1423	#1593
(Ti)-TiN-(Ti)-Cr	13-134-13-490	650	#1588

Tableau 5-V. Métaux sensibles à l'oxydation protégés par Pt, Ru, Ru-RuO<sub>2</sub> et Cr.

### 5.5.2 - Recuits dans l'oxygène (programme standard)

Les échantillons sont recuits comme aux parties 5.3 et 5.4 (2.4.2). Les conductances relatives, regroupées par thème, sont données à la fig. 5.9. Les résultats pour les couches non protégées sont donnés à titre de référence.

Dans tous les cas, l'adjonction d'une couche de protection permet d'augmenter la résistance à l'oxydation. Toutefois, on observe deux types de comportement. Quand Pt et Ru sont utilisés, les structures commencent à se dégrader sérieusement à 600°C, et se sont toutes délaminées du substrat à 700°C. L'utilisation de Ru-RuO<sub>2</sub> ne fait qu'augmenter la température de dégradation de 50°C. Le Pt, sur Zr et sur Ta, sur lequel on n'a pas fait de mesures électriques, se délamine aussi à ces températures.

Sur Zr, le Cr se comporte comme le Ru. Par contre, les deux épaisseurs de Cr sont protectrices sur W, et cela jusqu'à 800°C, bien qu'une certaine dégradation de la conductivité se fasse sentir pour le film de Cr le plus mince. Une action protectrice du Cr est aussi observée jusqu'à 800°C sur TiN et Mo. Dans le cas du TiN, contrairement au Pt (annexe C), le Cr ne se délamine pas, indiquant que dans ce cas aussi, le Cr est supérieur aux métaux nobles. La séquence Mo-Cr se comporte à peu près comme W-Cr. Finalement, les augmentations d'épaisseur de ces échantillons sont comparables à celles de Cr seul.

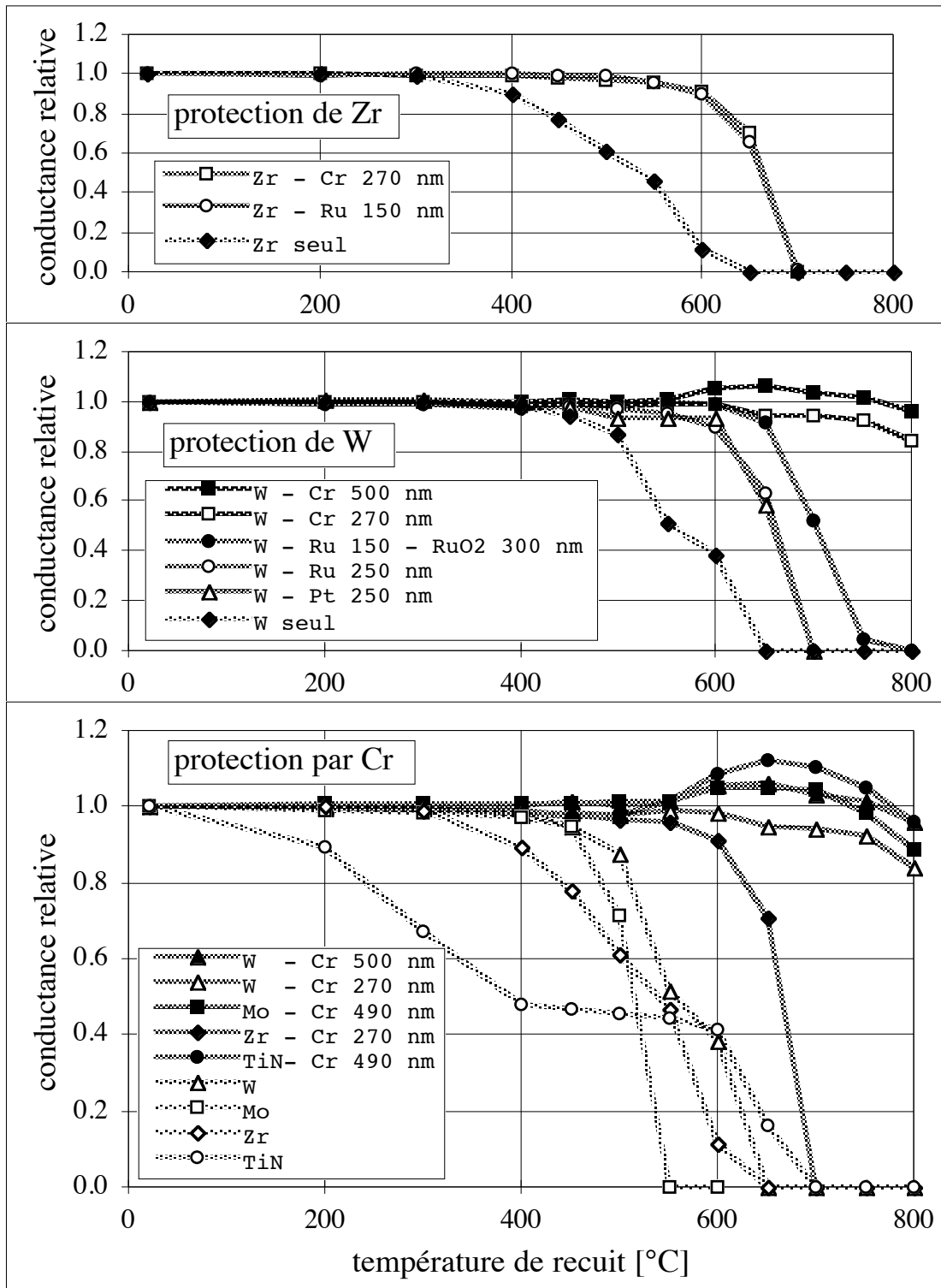


Figure 5-9. Conductance relative en fonction de la température de recuit pour les différents échantillons. Les couches non protégées sont données à titre de référence.

### 5.5.3 - Recuits dans l'oxygène sans cyclage thermique

Le cyclage thermique de ces multicouches entraîne de grandes contraintes, qui peuvent être cause d'une partie de la dégradation. Notamment, dans le cas du Zr-Cr, le Zr est sous-attaqué par les bords, et le cyclage entraîne probablement la délamination de cette zone. Une sous-attaque similaire, mais beaucoup plus limitée, est aussi observée sur les autres multicouches.

Des échantillons identiques à ceux testés ci-dessus ont donc aussi été soumis à un recuit à budget thermique comparable à un recuit "standard" jusqu'à 700°C, mais sans cyclage, comme le schématise la fig. 5-10. En outre, deux films de Cr seul (de la partie 5.4) ont été recuits à fin de comparaison. La conductance relative et la variation d'épaisseur par rapport à l'état non recuit sont données au tableau 5-VI.

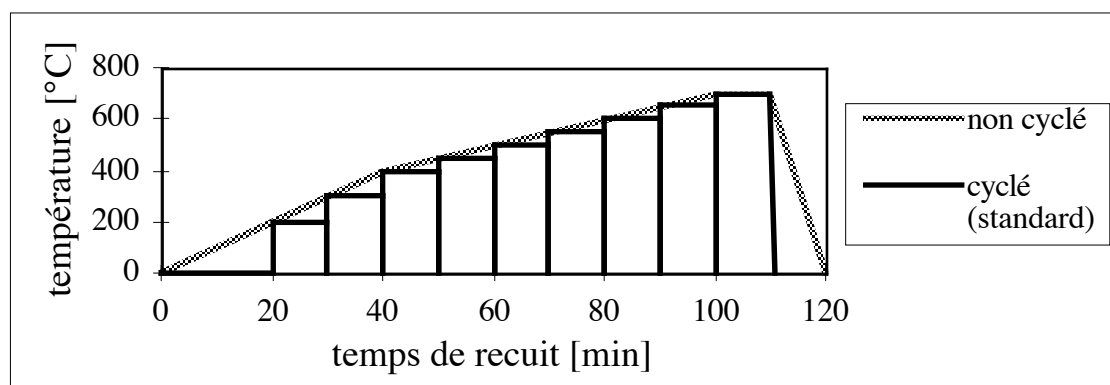


Figure 5-10. Profil temps - température des deux types de recuit. Afin de faciliter la comparaison, on met les différents cycles du recuit standard bout à bout et les temps de chauffage / de refroidissement (1/1 min) ne sont pas représentés.

Les deux épaisseurs de Cr seul et les deux épaisseurs de Cr sur W donnent des résultats très proches: le Cr a une action protectrice, que l'échantillon soit cyclé thermiquement ou non. A l'autre extrême, Zr-Ru et W-Pt se désintègrent avec ou sans cyclage thermique. Par contre, les résultats sont meilleurs sans cyclage thermique sur Zr-Cr, W-Ru et W-Ru-RuO<sub>2</sub>. Dans ce dernier cas, aucune dégradation n'est visible à part quelques cratères, dus probablement à des défauts dans les couches.

Séquence	Conductance relative		Variation d'épaisseur		No.
	cyclé	non cyclé	cyclé [nm]	non cyclé [nm]	
Cr 235 nm	0.69	0.64	110	120	#1603
Cr 700 nm	1.13	1.11	110	140	#1605
Zr-Cr	0.00	0.15	détruit	880	#1313
Zr-Ru	0.01	0.08	détruit	détruit	#1314
W-Cr 270 nm	0.94	0.96	100	110	#1606
W-Cr 500 nm	1.03	1.05	170	150	#1592
W-Pt 250 nm	0.00	0.00	détruit	détruit	#1608
W-Ru 250 nm	0.00	0.65	détruit	1640	#1607
W-Ru-RuO <sub>2</sub>	0.52	0.97	30	90	#1323

Tableau 5-VI. Comparaison des résultats obtenus avec et sans cyclage thermique.

#### 5.5.4 - Discussions - protection de métaux réactifs

##### *Types de comportement observés*

On peut définir deux comportements type dans la résistance à l'oxydation:

- Effet protecteur maximal: la couche de protection se dégrade au même rythme que lorsqu'elle est déposée seule, et la couche à protéger n'est pas affectée pour autant que la couche de protection n'est pas consommée. W-Cr, Mo-Cr et TiN-Cr semblent approcher ce comportement, les variations d'épaisseur étant proches de celles du Cr. Les conductances semblent chuter un peu plus, mais une partie de cette chute peut être due à une interdiffusion entre les métaux, qui diminue la conductivité électrique: les diagrammes d'équilibre W-Cr et Mo-Cr [Moffatt 68] montrent une solubilité mutuelle élevée.
- Effet protecteur limité: la dégradation de la structure intervient dans des conditions où la couche protectrice seule ne serait pas ou peu altérée. Zr-Cr et tous les échantillons protégés par Pt, Ru et Ru-RuO<sub>2</sub> montrent ce comportement.

Le Pt seul ne pouvant s'oxyder, ce métal aura forcément un effet protecteur limité, mais il est intéressant de constater que la température de dégradation des multicouches protégées par des matériaux nobles est en général nettement plus basse qu'avec le Cr, métal réactif. La température de fusion du Cr n'est pas non plus la plus élevée: 1857°C contre 1772°C (Pt) et 2310°C (Ru).

### **Mécanismes d'oxydation des multicouches**

Tant que la structure de la séquence est maintenue, 4 phénomènes peuvent survenir (A=substrat ou couche à protéger, B=couche protectrice, O=oxygène):

- oxydation de B
- diffusion de O à travers B
- diffusion de A vers la surface
- fissuration sous l'effet du cyclage thermique permettant l'oxydation en profondeur.

En cas de protection limitée, la dégradation de la structure intervient avant l'oxydation totale de B, éliminant cette cause. D'autre part, bien que le cyclage thermique soit clairement un facteur additionnel de dégradation, les résultats montrent que son influence est réduite aux cas limites. Les seules causes restantes sont donc la diffusion d'oxygène à travers B et l'interdiffusion A-B.

La diffusion d'oxygène est possible à travers Pt (chapitre 3). Dans le Ru, l'activité de l'oxygène est en principe limitée par l'équilibre Ru-RuO<sub>2</sub>, ce qui n'est en réalité pas toujours le cas, le RuO<sub>2</sub> germant mal sur Ru lors de l'oxydation. On résout ce problème en remplaçant le Ru par une séquence Ru-RuO<sub>2</sub>, ce qui diminue effectivement l'oxydation.

Le Cr est beaucoup plus réactif que le Ru, et forme une couche protectrice de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxygène entrant en contact avec le Cr est donc piégé par celui-ci, pour autant que le film de Cr soit dense. Un métal réactif, formant un oxyde protecteur, est donc une meilleure protection contre la diffusion de l'oxygène qu'un métal noble.

La diffusion entre les métaux peut former des intermétalliques fragiles, causes de dégradation mécanique. Toutefois, la fragilité des films de W et Mo à l'état déposé et la faible influence du cyclage thermique indiquent que cette diffusion n'est pas en soi un mécanisme de dégradation. En revanche, elle peut mener à l'apparition de A à la surface, où il entre en concurrence avec B pour l'oxygène. En principe, c'est le plus réactif avec O<sub>2</sub> qui est oxydé préférentiellement [Keijser 106]. Si c'est B, l'effet protecteur est maintenu. En revanche, le cas inverse (A plus réactif) entraîne l'oxydation sélective de A en un oxyde non protecteur, d'où dégradation rapide. Dans ce cas aussi, un métal réactif est donc une meilleure protection.

### **Application aux films testés**

L'ordre des énergies libres d'oxydation (par mole d'oxygène) est, du plus réactif au moins réactif: Zr, Ti, Cr, W, Mo, Ru et Pt. Sur cette base, on obtient, dans le cas où A a diffusé vers la surface:

- Pt, Ru et Ru-RuO<sub>2</sub> ne sont protecteurs sur aucune des substances réactives.
- Cr est protecteur sur W et Mo, mais pas sur Zr.

En réalité, les concentrations respectives des métaux, la germination et la cinétique de croissance des oxydes jouent aussi un rôle. Cela étant dit, les prédictions coïncident parfaitement avec les résultats observés. L'effet protecteur de Cr sur TiN s'explique par le fait que le TiN est moins réactif que le Ti (différence entre  $TiO_2$  et TiN au tableau 3-I). D'autre part, on peut s'attendre à ce que la diffusion du Ti vers la surface du Cr soit faible, le TiN étant très réfractaire, et beaucoup plus stable que le CrN.

De ce qui précède, la diffusion de l'oxygène à travers une couche de Cr dense est négligeable. En revanche, l'oxygène peut passer dans les joints de grains d'un métal noble, ce qui mène à la dégradation de TiN-Pt observée à l'annexe F.

### Cas de figure observés

Les cas de figure pour nos films sont schématisés à la fig. 5-11 et décrits ci-après:

- a) B=métal noble (Pt, Ru). A et O peuvent diffuser à haute température le long des joints de grains de B et y former un oxyde peu protecteur. Si la diffusion dans le ou les oxyde(s) de A ( $AO_x$ ) se fait surtout par O (Ta, Zr, W), la surface de B n'est pas recouverte et  $AO_x$  se forme sous B. C'est le cas de Zr-Pt, Ta-Pt (chapitre 3), Zr-Ru, Zr-Cr, W-Pt et W-Ru. Le Zr-Cr appartient à ce cas de figure, car le Cr est "noble" par rapport à Zr. L'oxydation entraîne à terme la délamination de la structure si la quantité d'oxyde formée est importante.

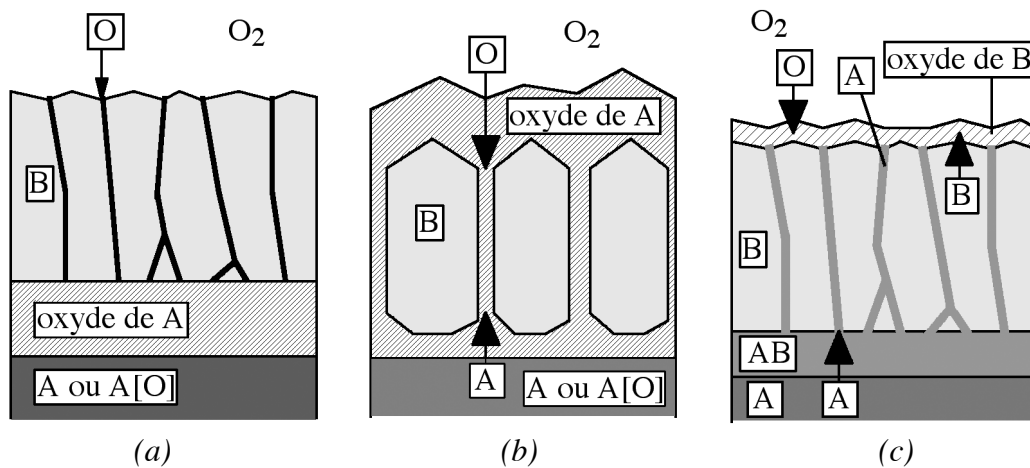


Figure 5-11. Quelques mécanismes d'oxydation probables des multicouches.

A=couche à protéger, B=couche protectrice, O=oxygène

a,b)protection par métal noble c)protection par métal réactif passivant

- b) Ce cas est identique au précédent, mais la diffusion dans  $AO_x$  se fait surtout par A et un peu par O. C'est le cas du Ti-Pt (chapitre 3). Dans ce cas, l'oxyde est réparti sous, dans et sur le métal noble.

- c) B=métal passivant, B plus réactif que A. L'oxyde de B étant très stable et protecteur, O ne peut plus diffuser dans les joints de grains de B. Au cas où A remonte à la surface par diffusion dans B (dans les joints de grains, par exemple), B s'oxyde sélectivement et évite donc la formation de  $AO_x$  non protecteur. C'est le cas de Mo-Cr et W-Cr. Le cas de TiN-Cr est analogue.

### 5.5.5 - Conclusions - protection de métaux réactifs

- Comme dans le cas des couches simples, on retrouve dans les grandes lignes les mécanismes d'oxydation observés dans les matériaux massifs sous forme d'alliage, qui découlent de l'oxydation préférentielle du métal le plus réactif.
- Si le métal protecteur est plus réactif que le substrat ou la couche à protéger, une bonne protection est observée, même si une interdiffusion entre la couche protectrice et le métal réactif se produit. Ce cas est illustré par Cr sur W et Mo.
- Dans le cas contraire, il faut supprimer tout contact entre la substance à protéger et l'oxygène pour obtenir une bonne protection. Dans ce but, (1) la couche protectrice doit être réactive, afin de limiter la solubilité de l'oxygène et (2) la substance à protéger ne doit pas diffuser à la surface de la couche protectrice. Dans ce cas, l'utilisation d'un métal comme le Cr comme couche protectrice, couplé à une couche barrière telle que le TiN, est possible.

## 5.6 - LES PROPRIÉTÉS BARRIÈRE DU $RuO_2$ SUR SUBSTRATS RÉACTIFS

Le  $RuO_2$  est pressenti comme électrode sur substrat métalliques, en raison de sa capacité supposée de piéger les métaux réactifs à sa base par oxydoréduction (5:1) et d'éviter ainsi leur diffusion dans le PZT, contrairement au Pt (chapitre 3). Il est de plus une bonne barrière contre le PbO. Cette propension à oxyder les métaux réactifs nécessite sa déposition sur un métal résistant à l'oxydation aux températures de déposition du PZT (550-700°C).

Si on dispose d'un métal n'y résistant pas, la protection par un matériau passivant plus réactif que le substrat (par exemple, Cr sur W et Mo, qui forme la séquence Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) assure une bonne protection. Une barrière Ru-RuO<sub>2</sub> est moins efficace, en raison de la trop faible affinité de Ru pour l'oxygène.

Dans cette partie, nous vérifierons si le  $RuO_2$  est effectivement une bonne barrière à la diffusion du Cr, c'est-à-dire si le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme exclusivement sous le  $RuO_2$ . De plus, l'insertion de Ru entre Cr et  $RuO_2$  (Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>) permettra d'observer directement le

mécanisme de protection, ainsi que d'obtenir des informations supplémentaires sur la formation du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 5.6.1 - Échantillons

Le  $\text{RuO}_2$  a été déposé dans les mêmes conditions que l'électrode de  $\text{RuO}_2$  standard sur  $\text{SiO}_2$ , pour donner des épaisseurs de l'ordre de 300 nm. Les conditions de déposition des métaux sont identiques à celles utilisées dans les parties précédentes. Le tableau 5-VII répertorie ces nouveaux échantillons, qui ont tous été déposés à env. 480-490°C sur des contacts de Ru (2.4.3, "b").

Séquence	Épaisseurs déposées (estimées) [nm]	Épaisseur totale [nm]	No.
(Ti)-Cr-(Ti)- $\text{RuO}_2$	13-540-28-300	881	#1321
(Ti)-Cr-Ru- $\text{RuO}_2$	13-437-150-300	900	#1316

Tableau 5-VII. Séquences basées sur Cr- $\text{RuO}_2$ .

La déposition de  $\text{RuO}_2$  sur Cr nécessite une couche d'adhérence de Ti. Si celle-ci est absente, le  $\text{RuO}_2$  ne se dépose simplement pas (coefficient de collage nul), et le seul changement apparent est une légère oxydation de la surface de Cr, due aux conditions oxydantes nécessaires à la déposition réactive de  $\text{RuO}_2$ . Des spectres ESCA (2.7.1) révèlent essentiellement du Cr oxydé, et très peu de Ru. L'addition de la couche de Ti permet la germination du  $\text{RuO}_2$ , qui croît alors normalement.

### 5.6.2 - Recuits dans l'oxygène

Les échantillons sont recuits selon les conditions utilisées dans les parties précédentes (2.4.2). Les résultats, comparés au Cr seul, de conductance relative et de variation d'épaisseur en fonction de la température de recuit sont donnés à la fig. 5-12. L'intégrité physique de ces deux couches est conservée jusqu'à la température maximale de recuit (800°C).



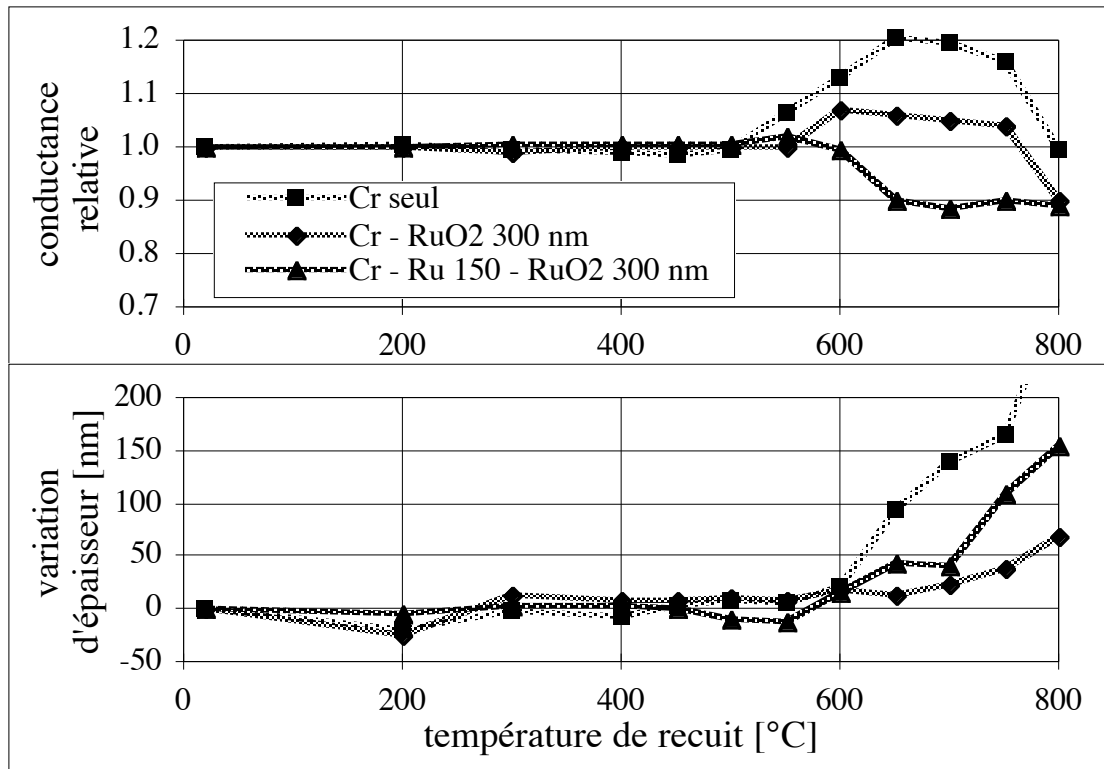


Figure 5-12. Conductance relative et variation d'épaisseur de Cr seul, Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

La conductance relative varie par contre de façon différente pour les trois échantillons. Le Cr seul montre les phénomènes de recuit, puis d'oxydation, alors que celui-ci est moins marqué avec RuO<sub>2</sub>. Le Cr recouvert par Ru-RuO<sub>2</sub> marque un pas de baisse de la conductance vers 600°C. Le Cr et le RuO<sub>2</sub> étant déposés selon les mêmes conditions, et la conductivité du RuO<sub>2</sub> ne changeant que peu avec les recuits (partie 5.3), ces différences sont dues à des phénomènes spécifiques à la superposition de Cr, Ru et RuO<sub>2</sub>. L'épaisseur, par contre, augmente le moins pour l'échantillon recouvert de RuO<sub>2</sub>, celle du Cr seul augmentant le plus. L'oxydation est donc nettement moins rapide sur les échantillons couverts.

### 5.6.3 - Observations au MET sur Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>

Des sections transverses de Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> ont été examinés par microscopie après les essais, c'est-à-dire après le dernier recuit à 800°C, afin d'en élucider l'évolution.

#### *Cr-RuO<sub>2</sub>*

La micrographie MET de l'échantillon après recuit à 800°C est montrée à la fig. 5-13. La séquence garde une bonne intégrité physique, et une couche d'env. 200 nm d'oxyde s'est formée entre le Cr et le RuO<sub>2</sub>. D'après l'augmentation de l'épaisseur (fig. 5-12) et la valeur de  $r_{PB}$ , on obtient, de 5:7,  $z_X = 150$  nm, en assez bon accord avec la valeur sur la micrographie, compte tenu d'une probable légère densification de la structure ou sublimation

du  $\text{RuO}_2$ . Des analyses EDS et EELS révèlent que cet oxyde est du chrome oxydé contenant un peu de Ti, qui provient de la couche d'adhérence entre Cr et  $\text{RuO}_2$ . L'examen en diffraction électronique a permis de vérifier que cet oxyde cristallise selon la structure corindon du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a aussi été vérifiée par DRX.

L'interface Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est nette, et seule une zone de diffusion relativement mince (30 nm) existe entre le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le  $\text{RuO}_2$ . En outre, les analyses ne révèlent de Cr ni dans le  $\text{RuO}_2$ , ni à sa surface. Le  $\text{RuO}_2$  est donc une bonne barrière à la diffusion vers la surface de Cr.

L'interface Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  montre quelques pores, qui peuvent provenir de la préparation de l'échantillon (bombardement ionique), ou être dues au mécanisme d'oxydation du Cr. Il faut rappeler que le Cr pur n'est pas idéal du point de vue de la résistance à l'oxydation.

Le Cr a recristallisé, puisque sa structure n'est plus colonnaire. Aucun signe d'oxydation interne, par les joints de grains, par exemple, n'est visible. En revanche, le  $\text{RuO}_2$  ne semble guère affecté par le recuit. De plus, il conserve son épaisseur d'à peu près 300 nm, montrant, en accord avec les précédentes mesures (chapitre 4 et partie 5.3), que sa sublimation est encore faible à cette température.

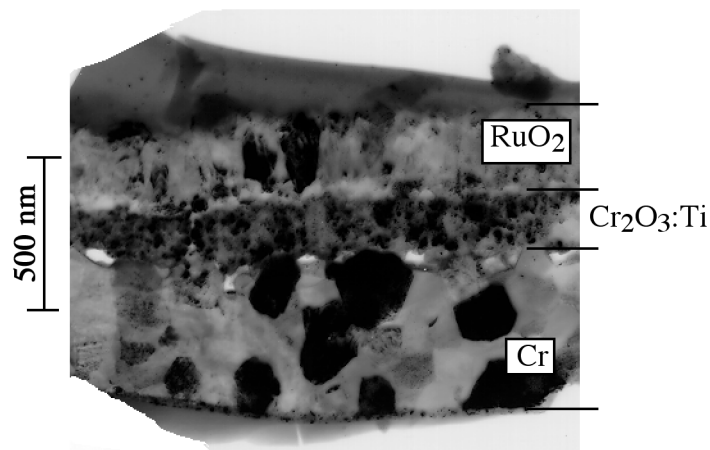


Figure 5-13. Photo MET (négatif, champ sombre) de Cr- $\text{RuO}_2$  oxydé jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ .

### **Cr-Ru- $\text{RuO}_2$**

La séquence observée est dans ce cas plus compliquée, comme le montre la micrographie de la section transversale correspondante à la fig. 5-14. Le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme dans et de part et d'autre du Ru, qui n'est donc une barrière efficace ni contre le Cr, ni contre l'oxygène. La plus grande partie du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s'est formée dans le Ru, qui passe de 150 nm à presque 300 nm.

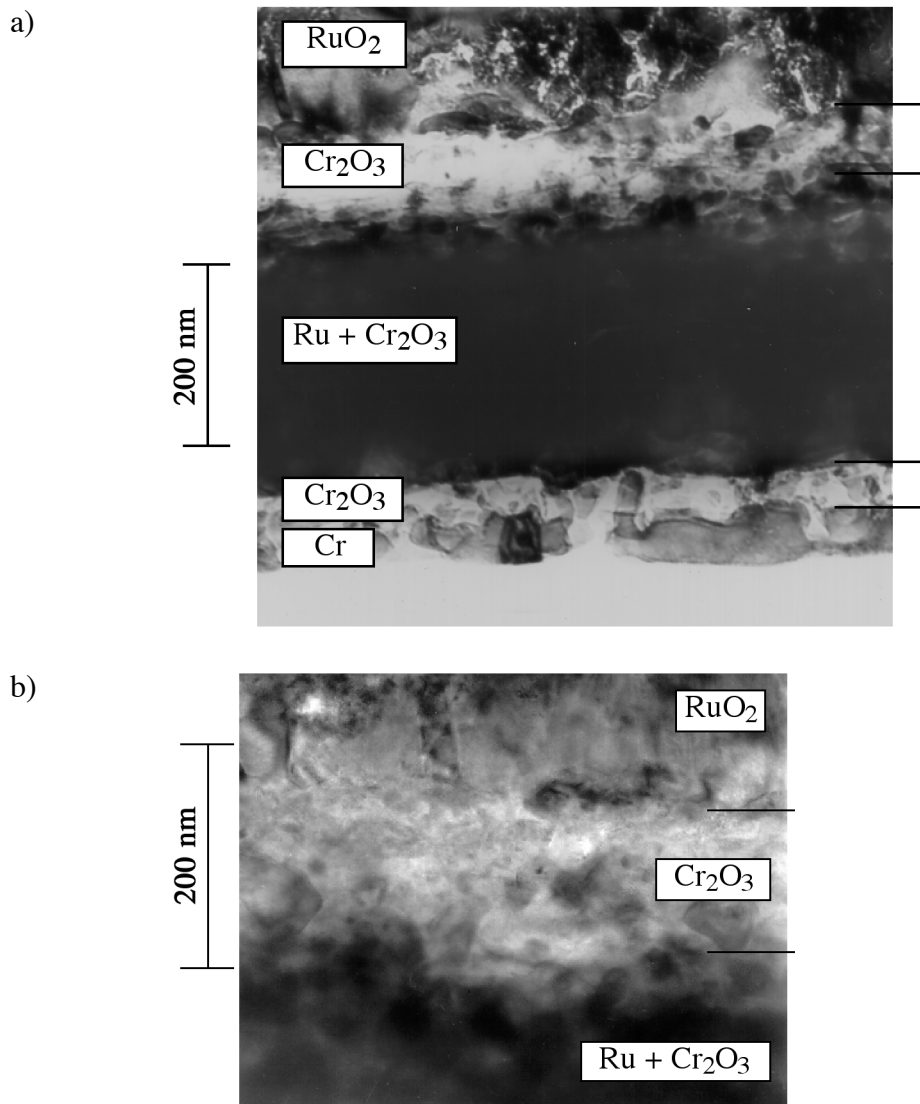


Figure 5-14. Photo MET de Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> oxydé jusqu'à 800°C.  
a) vue générale b) agrandissement des interfaces supérieures

#### 5.6.4 - Discussions - propriétés barrières du RuO<sub>2</sub>

##### *Mécanismes de diffusion du Cr et de l'oxygène*

La présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de part et d'autre de Ru confirme la supposition que le Ru agit comme un métal noble, et n'est une barrière efficace ni contre la diffusion de l'oxygène, car on trouve du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous le Ru, ni contre celle du Cr, car on trouve du Cr sur le Ru. Ceux-ci diffusent probablement aux joints de grains de Ru, où se forme du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le fait qu'on trouve du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des deux côtés du Ru indique aussi que le Cr et l'oxygène contribuent les deux à la croissance du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en accord avec la littérature [Kofstad 104].

La plus grande affinité de Cr pour l'oxygène que le Ru entraîne son piégeage par oxydation sous le RuO<sub>2</sub>, où se forme la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et, en accord avec les prédictions, empêche la diffusion du Cr vers la surface.

Le RuO<sub>2</sub>, s'il ne peut protéger à lui-même un métal réactif contre l'oxygène, diminue la diffusion de ce dernier vers l'intérieur, comme l'atteste l'épaisseur nettement diminuée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observée après oxydation sur la séquence Cr-RuO<sub>2</sub> par rapport à Cr seul. Dans le cas d'une séquence Ru-RuO<sub>2</sub>, l'existence de cette interface implique, à l'équilibre, une pression partielle d'oxygène faible, de l'ordre de 10<sup>-8</sup> Torr  $\approx$  10<sup>-6</sup> Pa à 600°C, ce qui diminue la cinétique de l'oxydation du Cr.

### ***Réaction entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et RuO<sub>2</sub>***

En l'absence de diagramme de phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub>, on peut raisonner sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IrO<sub>2</sub>, car l'IrO<sub>2</sub> et le RuO<sub>2</sub> sont très semblables et mutuellement solubles. Le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est partiellement soluble dans l'IrO<sub>2</sub> ou forme une série de composés (du genre Cr<sub>2m</sub>Ir<sub>n</sub>O<sub>3m+2n</sub>) jusqu'à 20% atomiques de Cr, et l'IrO<sub>2</sub> est essentiellement insoluble dans le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une interaction Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub>, limitée à 30 nm, est observée après recuit de Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> et Cr-RuO<sub>2</sub> à 800°C. L'interdiffusion est semblable, malgré la présence de Ti (couche d'adhérence) dans le cas de Cr-RuO<sub>2</sub>.

### ***Évolution des résistances électriques***

Les images MET permettent d'expliquer la dégradation plus forte de la conductivité dans le Cr recouvert par RuO<sub>2</sub> et Ru-RuO<sub>2</sub>. Dans le cas de RuO<sub>2</sub>, l'épaisseur considérable de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé entraîne vraisemblablement une importante résistance de contact entre Cr et RuO<sub>2</sub>. L'échantillon étant contacté par le bas, la conductance du RuO<sub>2</sub> est progressivement perdue au cours des recuits.

Dans le cas de Ru-RuO<sub>2</sub>, on peut s'attendre, aux températures intermédiaires, à des résistances de contact plus faibles. Par contre, la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les joints de Ru annule certainement la conductance de cette couche dans le plan, hypothèse confirmée par le fait que la dégradation de la conductance carrée se fait soudainement vers 650°C, pour s'arrêter ensuite.

### ***Implications pour la résistance de contact***

L'intercalation de Ru entre Cr et RuO<sub>2</sub> peut retarder l'apparition d'une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblant d'abord se former dans le Ru. Cet effet est bien entendu limité en température, car, à 800°C, une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observée de part et d'autre du Ru.

Si la température est suffisamment basse pour que l'oxygène ne diffuse pas encore depuis la surface, le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme au dépens du RuO<sub>2</sub> selon la réaction:



Cette réaction peut se produire dans les deux cas (avec et sans Ru), et peut aussi influencer la résistance de contact.

#### 5.6.4 - Conclusions - propriétés barrières du RuO<sub>2</sub>

La combinaison métal réactif et passivant (Cr) couvert par une électrode d'oxyde conducteur d'un métal ayant une faible affinité à l'oxygène (RuO<sub>2</sub>) est donc excellente comme électrode pour le PZT sur métal sensible à l'oxydation, car elle constitue une barrière efficace à toutes les espèces diffusantes:

- L'oxygène est piégé par Cr et ne peut diffuser à travers, en raison de la très faible pression d'équilibre du couple Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxydation du Cr est lente aux températures utilisées dans ce travail pour la déposition de PZT, et, de plus, est ralentie par le RuO<sub>2</sub>.
- Le Cr est piégé par oxydation à la base de RuO<sub>2</sub>, ce qui supprime l'essentiel de sa force motrice pour la diffusion à travers ce dernier. Aucun Cr n'est détecté à la surface, et cela jusqu'à 800°C.
- Le RuO<sub>2</sub> a en outre une excellente résistance à la diffusion de PbO.

### 5.7 - RÉSISTANCE DE CONTACT

Il est souvent préférable de garder un bon contact électrique entre électrode et substrat, notamment pour le contact direct avec Si dans les mémoires, et pour minimiser les pertes résistives dans les actionneurs piézoélectriques à large surface.

En raison de la conductivité métallique de ces deux membres, la barrière Ru-RuO<sub>2</sub> ne devrait pas poser de problèmes. Par contre, elle n'est pas efficace à haute température (partie 5.5). La formation d'une couche épaisse continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les séquences contenant Cr peut entraîner des résistances de contact élevées, cas que l'on peut escompter avec Cr-RuO<sub>2</sub>. Par contre, de la partie précédente, il semble que le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme d'abord le long des joints de grain du Ru, ce qui fractionne le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et retarderait la formation d'une couche épaisse continue.

Nous avons donc examiné les résistances de contact  $R_{ct}$  des séquences testées auparavant: W-Ru-RuO<sub>2</sub>, Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>. Nous sommes partis de l'hypothèse que les couches résistives se formeraient sous le RuO<sub>2</sub>, et avons donc déposé des échantillons en croix (2.4.4), avec W-Cr, Cr et Cr-Ru comme branches inférieures et RuO<sub>2</sub> comme branche supérieure.

La séparation W-Ru x RuO<sub>2</sub> se justifie, car la formation d'un oxyde sous le RuO<sub>2</sub> signifie la destruction de la structure, le W ne résistant pas à l'oxydation. La formation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre Cr et RuO<sub>2</sub> dans Cr-RuO<sub>2</sub> a été directement observée par MET. Dans le cas du Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, nous savons des observations MET que le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme sous, dans et sur le Ru, et avons choisi l'interface où le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus épais: entre Ru et RuO<sub>2</sub>.

### 5.7.1 - Échantillons

Le RuO<sub>2</sub> étant aussi déposé sur SiO<sub>2</sub>, on doit mettre dans tous les cas une couche d'adhérence de Ti sous le RuO<sub>2</sub>, donnant les séquences complètes décrites au tableau 5-VIII. Hormis cette couches additionnelle, qui s'oxyde en 25 nm de TiO<sub>2</sub>, les séquences et conditions de déposition sont comparables aux échantillons analogues étudiés en 5.5 et 5.6.

Les contacts sont recuits selon le programme standard (2.4.2) utilisé dans les autres parties de ce chapitre.

Couche inférieure (séquence)	Couche supérieure (séquence)	No.
(Ti)-W-Ru	(Ti)-RuO <sub>2</sub>	#1326
(Ti)-Cr	(Ti)-RuO <sub>2</sub>	#1327
(Ti)-Cr-Ru	(Ti)-RuO <sub>2</sub>	#1328

Tableau 5-VIII. Séquences pour la mesure de la résistance de contact.

### 5.7.2 - Résultats

#### *Calcul par différences finies de la résistance de contact*

Les résistances observées dans tous les échantillons sont symétriques, ne montrant aucun effet diode. Le calcul simple de la résistance de contact selon 2:20 n'est pas possible lorsque celle-ci est faible. En effet, la résistance mesurée est négative, dû à une tension non homogène dans le contact.

La relation entre résistance mesurée R et résistance de contact R<sub>ct</sub> a donc été établie numériquement en simulant le transport de courant dans les deux pistes et à travers le contact (2.4.4). Les données sont mesurés (largeur des pistes) ou tirées des autres expériences (conductance des pistes). Nous avons postulé une erreur de 0.1 mm sur les largeurs des pistes, et 5% sur les conductances carrées. Ces dernières changeant avec la température de recuit, nous avons fait le calcul sur deux domaines de température de recuit:

- jusqu'à 600°C, en utilisant les valeurs à 400°C
- 650°C et au-delà, en utilisant les valeurs à 650°C.

Pour chaque résistance mesurée, on obtient une valeur nominale de R<sub>ct</sub> (en utilisant les valeurs nominales des paramètres) et deux valeurs extrêmes. Les valeurs minimales et

maximales de  $R_{ct}$  se calculent en modifiant les paramètres selon le tableau 5-IX. Les paramètres eux-mêmes, ainsi que les résistances carrées sont données au tableau 5-X. Le choix est différent selon que  $R_{ct}$  est grand ou faible, ce qui donne 5 courbes  $R$ - $R_{ct}$  (1 nominale + 2 minimales + 2 maximales).

Paramètre		$R_{ct}$	$R_{ct}$	$R_{ct}$	$R_{ct}$
		maximal ( $R_{ct}$ élevé)	maximal ( $R_{ct}$ faible)	minimal ( $R_{ct}$ élevé)	minimal ( $R_{ct}$ faible)
$R_{c1}$	résistance carrée de la couche inférieure	max.	max.	min.	min.
$R_{c2}$	résistance carrée de la couche supérieure	max.	max.	min.	min.
b1	largeur de la piste inférieure	max.	min.	min.	max.
b2	largeur de la piste supérieure	max.	max.	min.	min.

Tableau 5-IX. Paramètres à minimaliser/maximaliser pour obtenir les extrêmes de  $R_{ct}$ , dans le cas où  $R_{c1} < R_{c2}$ .

Échantillon	Couche inférieure			Couche supérieure			No.
	b1	$R_{c1}$ T $\leq$ 600°C	$R_{c1}$ T $>$ 600°C	b2	$R_{c2}$ T $\leq$ 600°C	$R_{c2}$ T $>$ 600°C	
	$\pm 0.1$ [mm]	$\pm 5\%$ [ $\Omega$ ]	$\pm 5\%$ [ $\Omega$ ]	$\pm 0.1$ [mm]	$\pm 5\%$ [ $\Omega$ ]	$\pm 5\%$ [ $\Omega$ ]	
W-Ru x RuO <sub>2</sub>	0.6	0.30	0.33	0.9	2.19	2.04	#1326
Cr x RuO <sub>2</sub>	0.8	0.68	0.56	0.8	2.19	2.04	#1327
Cr-Ru x RuO <sub>2</sub>	0.9	0.40	0.45	0.6	2.19	2.04	#1328

Tableau 5-X. Échantillons pour la mesure de la résistance de contact.

### Résultats selon calculs

L'évolution de  $R_{ct}$ , obtenue d'après le calcul par différences finies, est donnée à la fig. 5-15. On ne constate plus de problème d'obtention de valeurs négatives. Sur W-Ru x RuO<sub>2</sub>, la piste W-Ru se délamine à 700°C et l'aire de contact (W-Ru-RuO<sub>2</sub>) se délamine, elle, à 750°C. Ces températures sont les mêmes que celles constatées à la partie 5.5. Les deux autres échantillons conservent leur intégrité structurelle jusqu'à la température maximale de recuit (800°C).

Les valeurs de  $R_{ct}$  de W-Ru x RuO<sub>2</sub> sont les plus faibles, et deviennent même nulles à 650°C, avant destruction de l'échantillon. Les valeurs de Cr-Ru x RuO<sub>2</sub> sont un peu plus élevées, et diminuent légèrement avant une augmentation rapide au-delà de 700°C. L'évolution du Cr x RuO<sub>2</sub> est la plus complexe, car  $R_{ct}$ , relativement élevée à l'état déposé, chute à des valeurs comparables aux autres échantillons avant de remonter au-delà de 650°C.

L'insertion de Ru entre Cr et RuO<sub>2</sub> permet donc de diminuer  $R_{ct}$  à l'état déposé et d'en retarder l'augmentation à haute température d'environ 50°C.

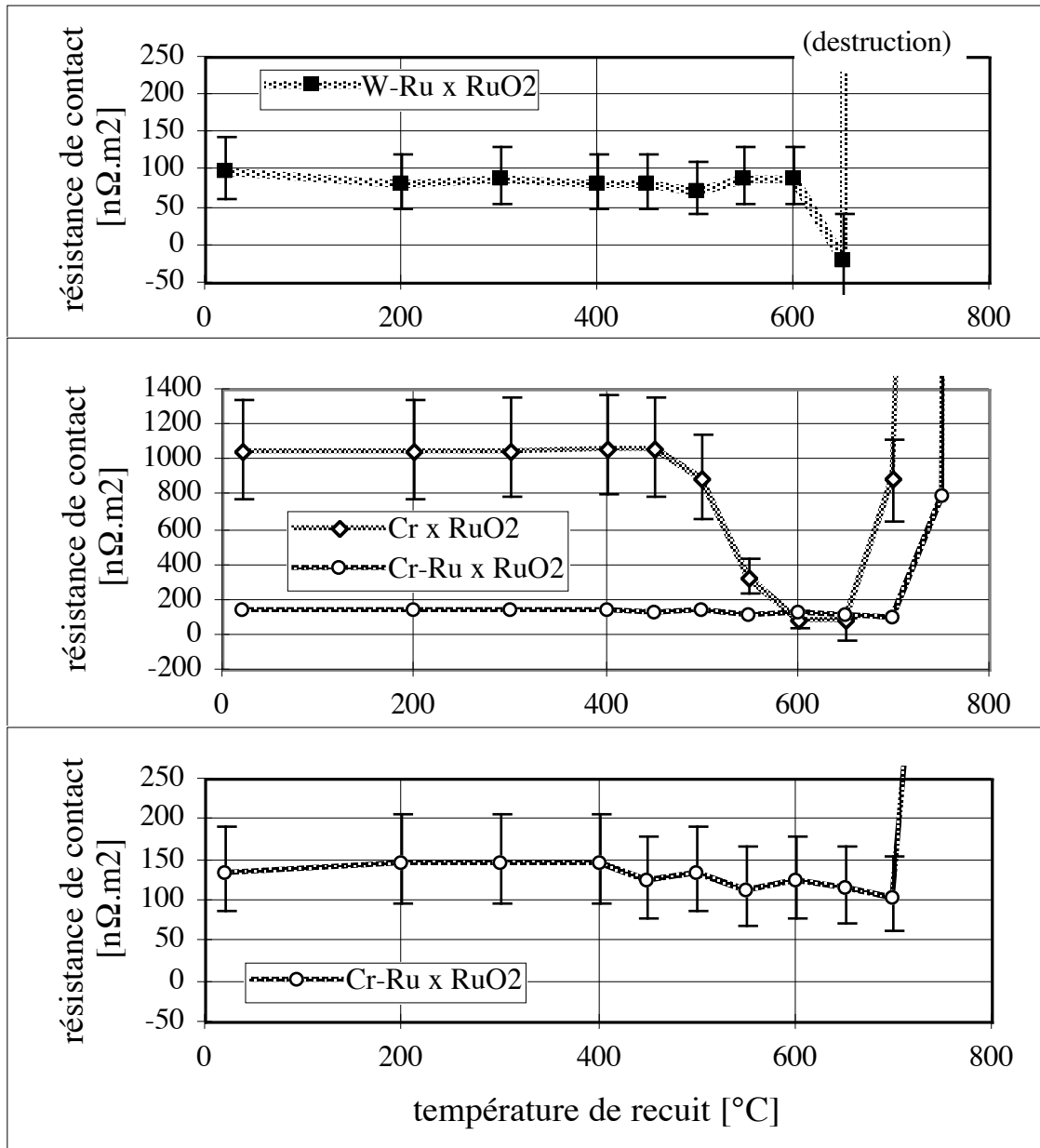


Figure 5-15. Résistance de contact de (W-Ru, Cr, Cr-Ru) x RuO<sub>2</sub>, en fonction de la température de recuit. Noter la différence d'échelle.



### 5.7.3 - Discussions - résistance de contact

#### *W-Ru x RuO<sub>2</sub>*

L'existence d'une résistance de contact n'est pas attendue du couple Ru-RuO<sub>2</sub>, mais est probablement due à la couche d'adhérence de Ti, qui s'oxyde en 25 nm de TiO<sub>2</sub>. A 650°C, celle-ci semble s'intégrer au RuO<sub>2</sub>, et la résistance de contact disparaît.

Si on admet que la résistance de contact initiale, est due au TiO<sub>2</sub>, on obtient une résistivité pour cette couche d'env. 25 nm de 4 Ω·m, ce qui est faible pour du TiO<sub>2</sub>. Bien entendu, à de si faibles épaisseurs, les phénomènes d'interface (interdiffusion, injection, transport ballistique) sont très importants.

Les résultats de (Ti)-RuO<sub>2</sub> déposés sur Ru (voir 5.3) confirment cette interprétation: la résistivité apparente du RuO<sub>2</sub> était plus élevée que prévu, avant de rejoindre les valeurs mesurées au chapitre 4 entre 650 et 750°C. Dans le cas de W-Ru x RuO<sub>2</sub>, seul le début est observé, l'échantillon se détruisant à plus haute température en raison du caractère protecteur limité de Ru et Ru-RuO<sub>2</sub> sur W.

#### *Cr x RuO<sub>2</sub>*

Le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le TiO<sub>2</sub> formés lors de la déposition de (Ti)-RuO<sub>2</sub> sur Cr sont relativement isolants. Un recuit dans l'oxygène de Cr x RuO<sub>2</sub> provoque deux réactions compétitives:

- interaction entre Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub>
- formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par diffusion de l'oxygène à travers RuO<sub>2</sub>

Cette dernière domine clairement à haute température, des quantités considérables de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant formées d'après les observations MET à la section 6.3. En revanche, l'interaction sans apport d'oxygène de l'atmosphère semble dominer entre 450° et 600°C, R<sub>ct</sub> diminuant rapidement et l'épaisseur (voir 5.6) ne variant pas de façon mesurable jusqu'à 650°C. En l'absence d'observations MET des échantillons recuits dans ce domaine de température ou recuits dans le vide, on ne peut que formuler des hypothèses sur le mécanisme de diminution de R<sub>ct</sub>. Deux types de réactions sont possibles:

- Diffusion entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub>, donnant des résistivités amoindries dans les couches isolantes, surtout Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Oxydoréduction et formation alternée de Ru et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface, donnant des zones Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> et Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>

#### *Cr-Ru x RuO<sub>2</sub>*

L'intercalation de Ru évite la formation d'une couche isolante de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'état déposé et ramène R<sub>ct</sub> à des valeurs comparables à celles observées sur W-Ru x RuO<sub>2</sub>. Dans ce cas, la résistance de contact à l'état déposé est probablement dominée, comme dans le cas de W-Ru x RuO<sub>2</sub>, par la couche de TiO<sub>2</sub>. Un retard de 50°C est observé (par rapport à Cr x

RuO<sub>2</sub>) dans la formation d'une couche continue isolante. Les observations MET, bien que faites à 800°C où des couches continues de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sont formées, permettent d'expliquer le retard dans la formation d'une telle couche par la formation du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'abord dans les joints de grains du Ru. Il faut remarquer que le Ru se comporte ici comme un métal inerte, et pourrait être remplacé, par exemple, par Pt.

Cette électrode est donc préférable à Cr x RuO<sub>2</sub> si la résistance de contact est critique, car R<sub>ct</sub> est nettement moins sensible aux conditions de recuit.

### **Effets de la résistance de contact sur les applications**

Nous considérerons deux cas, correspondant à des applications typiques:

- un actionneur piézoélectrique à grande surface, composé d'un film déposé sur un métal.
- une mémoire de PZT faisant un contact direct avec Si.

Ces deux applications et les paramètres correspondants sont schématisés à la fig. 5-16. On néglige, dans le cas de l'actionneur, la conduction de l'électrode dans le plan, c'est-à-dire qu'on considère le cas le plus défavorable.

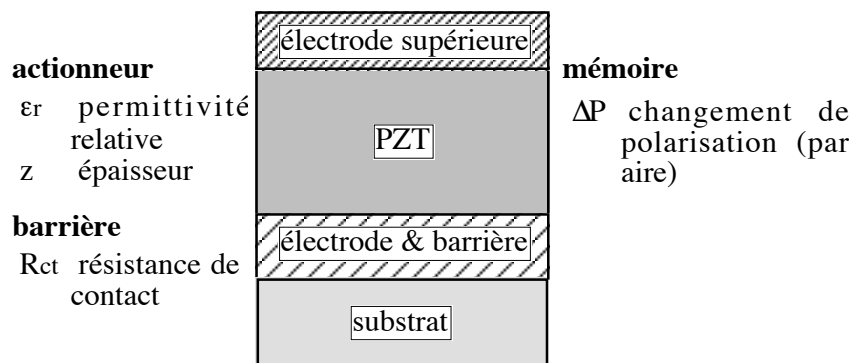


Figure 5-16. Schéma et paramètres du modèle, dans le cas d'un actionneur travaillant en mode diélectrique et d'une mémoire ferroélectrique.

Dans le cas d'une application piézoélectrique, la contribution aux pertes  $\tan \delta_{ct}$  dues à la résistance de contact est donnée par:

$$(5:12) \quad \tan \delta_{ct} = 2\pi \cdot f \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{z} \cdot R_{ct}$$

f	fréquence
ε <sub>0</sub>	permittivité absolue du vide
ε <sub>r</sub>	permittivité relative du PZT
z	épaisseur du PZT

La valeur de R<sub>ct</sub> mesurée après recuit à 600-650°C, typique pour la fabrication de PZT, est de l'ordre de 100 nΩ·m<sup>2</sup>, et serait probablement nettement plus faible sans la couche de Ti qu'on a dû déposer sous RuO<sub>2</sub>. En prenant des paramètres typiques (f=100 kHz; ε<sub>r</sub>=1000;

$z=2 \mu\text{m}$ ), on obtient:  $\tan \delta_{\text{ct}} \approx 0.03\%$ , ce qui est très faible par rapport aux pertes diélectriques d'env. 1-3% du film de PZT.

Pour une application ferroélectrique, on veut connaître la contribution  $\tau_{\text{ct}}$  au temps caractéristique de commutation de la mémoire:

$$(5:13) \quad \tau_{\text{ct}} = R_{\text{ct}} \frac{\Delta P}{V} \quad \left| \begin{array}{l} \Delta P \text{ changement de polarisation entre} \\ \text{"0" et "1" logiques} \\ V \text{ tension de travail} \end{array} \right.$$

Pour des valeurs typiques ( $V=3 \text{ V}$ ,  $\Delta P=40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), on obtient, pour  $R_{\text{ct}} \approx 100 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}^2$ :  $\tau_{\text{ct}} \approx 13 \text{ ns}$ , ce qui est assez rapide, mais nettement plus grand que le temps intrinsèque,  $< 2 \text{ ns}$  selon Dormans et al. [Dormans 36].

#### 5.7.4 - Conclusions - résistance de contact

- La configuration en croix des échantillons pour la mesure de  $R_{\text{ct}}$  ne permet pas le calcul simple de  $R_{\text{ct}}$  à partir des résultats dans le cas où la résistance absolue du contact  $R_{\text{ct}} \cdot b_1 \cdot b_2$  est proche de ou inférieure à la résistance carrée des pistes, car, dans ce cas, les variations de tension à l'intérieur du contact ne sont plus négligeables. Un calcul par différences finies tenant compte de ce phénomène a permis d'obtenir des résultats réalistes.
- La diffusion de l'oxygène à travers 300 nm de  $\text{RuO}_2$  n'intervient qu'au-delà de 600-650°C. En dessous de cette température, l'interface  $\text{Cr-TiO}_2\text{-RuO}_2$  se comporte en vase clos, et les réactions probables (formation de Ru par oxydoréduction ou mélange  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-RuO}_2$ ) entraînent l'abaissement de la résistance de contact entre Cr et  $\text{RuO}_2$ .
- L'intercalation d'un métal noble (Ru), donnant la séquence  $\text{Cr-Ru-RuO}_2$ , induit la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  d'abord dans les joints de grains du Ru, retardant l'apparition d'une couche continue isolante et permettant de garder une faible résistance de contact dans l'oxygène pur à pression atmosphérique jusqu'à 10 min à 700°C.
- La résistance de contact mesurée, env.  $100 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}^2$ , est semblable à celle mesurée sur le système  $\text{W-Ru-RuO}_2$ , et donc clairement dominée par la présence d'une couche de  $\text{TiO}_2$ , nécessaire à notre méthode de mesure. La résistance de contact dans une électrode réelle, déposée sans Ti, est donc beaucoup plus faible, bien qu'on ne puisse en donner une estimation.
- On ne peut donc encore se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode dans les mémoires ferroélectriques à contact direct. Par contre, les résultats, malgré l'effet délétère de la couche de  $\text{TiO}_2$ , sont largement suffisants pour une application en tant qu'actionneur piézoélectrique sur un substrat métallique.

## 5.8 - DÉPOSITION DE PZT (ET DE PT) SUR MÉTAUX ET Si

La déposition de PZT sur les métaux permet de compléter les études précédentes à toute la structure métal - couche de protection - électrode - PZT. Notamment, nous avons tâché de confirmer les résultats obtenus dans les parties précédentes de ce chapitre, concernant notamment la protection des métaux sensibles à l'oxydation (5.5) et les réactions entre Cr et RuO<sub>2</sub> exposés à haute température (5.6).

La déposition sur Si (sans SiO<sub>2</sub>) a aussi été évaluée, bien que nous ne puissions pas vérifier la résistance de contact entre le Si et la métallisation inférieure. Dans ce cas, des essais préliminaires ont montré que la déposition directe de Cr résulte en une délamination de la structure due à la violente interdiffusion de Si et Cr, en accord avec la littérature [Mohammadi 54] à ce sujet. Une barrière est donc nécessaire, mais le maintien d'une fonction barrière entre le Si et les métaux dans des conditions non oxydantes (la barrière est protégée par le Cr) est un problème bien résolu dans l'industrie électronique par des couches telles que le TiN, le TiW, le (Ta,Si)N<sub>x</sub>, etc.

### 5.8.1 - Échantillons

De ce qui précède, plusieurs familles d'échantillons ont été fabriqués, suivant l'aspect à vérifier.

#### *PZT et PT sur différents métaux protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>*

Des couches épaisses (400-1200 nm) de Ti, Zr, Nb, Cr et inox ont été déposées sur Si-SiO<sub>2</sub>, et recouvertes par une séquence (Ti)-Ru-RuO<sub>2</sub>-(TiO<sub>2</sub>). Les parenthèses dénotent ici les couches d'adhérence. Le Ti est utilisé pour résorber un éventuel oxyde natif sur les couches métalliques, qui ont été déposées séparément, et le TiO<sub>2</sub> est nécessaire à l'adhérence du PZT sur le RuO<sub>2</sub>, d'après les résultats du chapitre 4.

Deux dépositions de films ferroélectriques ont été faites sur ces métallisations, afin d'illustrer l'effet du budget thermique (40°C de différence).

- 300 nm (100 min) de PT à 520°C

- 300 nm (100 min) de PZT à 560°C (sur 30 nm de "PT" à 520°C)

Dans les deux cas, la métallisation passe env. 100 min à la température de déposition la plus élevée, dans 16 mTorr (2.1 Pa) O<sub>2</sub>. Ces échantillons sont répertoriés au tableau 5-XI. Les épaisseurs déposées de Ru et RuO<sub>2</sub> sont respectivement 100 et 300 nm.

Séquence sur Si-SiO <sub>2</sub>	Remarque	No PT	No PZT
(Ti-TiO <sub>2</sub> )- RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	RuO <sub>2</sub> standard (référence)	#0801C	#0814C
Ti- (Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Ru-RuO <sub>2</sub> sur Ti	#0834A	#0839A
Zr- (Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Ru-RuO <sub>2</sub> sur Zr	#0834B	#0839B
Nb- (Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Ru-RuO <sub>2</sub> sur Nb	#0834C	#0839C
Cr- (Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Ru-RuO <sub>2</sub> sur Cr	#0834D	#0839D
inox-(Ti)-Ru-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Ru-RuO <sub>2</sub> sur inox	#0834E	#0839E

Tableau 5-XI. Comparaison de différents métaux, protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (100 min) de PT à 520°C ou de PZT à 560°C.

#### Protection de Zr et comparaison de Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>

Les mêmes conditions de déposition de PZT que ci-dessus (300 nm à 560°C sur 30 nm de PT) ont été utilisées pour évaluer l'efficacité du Cr (2 épaisseurs) comme protection de Zr et l'effet de la présence/absence de 100 nm de Ru, notés [Ru]. Le tableau 5-XII recense ces échantillons.

Séquence sur Si-SiO <sub>2</sub>	Remarque	No avec Ru	No sans Ru
(Ti)-Cr-(Ti)-[Ru]-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	référence (Cr seul)	#0863A	#0864A
Zr- Cr-(Ti)-[Ru]-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Zr protégé par 170 nm Cr	#0839B	#0864B
Zr- Cr-(Ti)-[Ru]-RuO <sub>2</sub> -(TiO <sub>2</sub> )	Zr protégé par 350 nm Cr	#0839C	#0864C

Tableau 5-XII. Protection du Zr (env. 1 µm) avec Cr-RuO<sub>2</sub> ou Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (Métallisations utilisées (sur Si-SiO<sub>2</sub>) pour la déposition de 300 nm (100 min) de PZT à 560°C.

#### Déposition de PZT sur Si avec contact direct

La déposition directe de l'électrode Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> sur Si n'est pas possible, en raison de la réaction violente entre Si et Cr entraînant une délamination de la structure. Dans cette partie, deux différentes barrières entre Cr et Si sont évaluées: TiN et (Ta,Si)N<sub>x</sub>. Les 125 nm de TiN sont déposés dans les mêmes conditions qu'en 5.3, et les 400 nm de (Ta,Si)N<sub>x</sub> proviennent du Neu Technikum Buchs (NTB), Buchs, Suisse.

Une couche épaisse de PZT (600 nm, 200 min à 560°C sur 3 nm de PT à 520°C) est déposée sur ces métallisations en utilisant Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> (voir 5.6 et 5.7) comme électrode. Les échantillons sont reportés au tableau 5-XIII.

Séquence sur Si-SiO <sub>2</sub> (références)	Remarque	No
(Ti-TiO <sub>2</sub> )- RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> standard	#1771A
(Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> sur SiO <sub>2</sub>	#1770A
(Ti)-TiN- (Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> sur TiN et SiO <sub>2</sub>	#1772C
Séquence sur Si (tests barrières)	Remarque	No
(Ti)-TiN- (Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	adaptation sur Si avec TiN	#1772D
(Ta,Si)N <sub>x</sub> -(Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	adaptation sur Si avec (Ta,Si)N <sub>x</sub>	#1770B
(Ta,Si)N <sub>x</sub>	comparaison, sans électrode	#1770D

Tableau 5-XIII. Métallisations utilisées pour la déposition de 600 nm de PZT et l'étude de la déposition directe sur Si.

### 5.8.2 - Résultats et discussions: aspect et mesures diélectriques

Dans un premier temps, l'aspect des échantillons et leurs propriétés diélectriques ont été évaluées.

#### *PZT et PT sur différents métaux protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>*

Le tableau 5-XIV recense l'aspect et les propriétés diélectriques (voir chapitre 7) du PZT sur les métallisations métal-Ru-RuO<sub>2</sub>:

- la permittivité relative  $\epsilon_r$
- les pertes  $\tan \delta$
- le rendement  $q$  (proportion des électrodes supérieures d'env. 0.3 mm<sup>2</sup> non court-circuitées)

L'aspect du PT, déposé 40°C plus bas en température, est donné à titre de comparaison.

Dans tous les cas, le Ru est une protection suffisante pour la déposition du RuO<sub>2</sub> (40 min à 480°C). Le PT (100 min à 530°C) a un aspect visiblement altéré sur Ti et Zr, et les échantillons sur Ti, Zr et Nb sont dégradés à des niveaux variables lors de la déposition du PZT (100 min à 570°C).

Comme prévu des parties précédentes, le Cr et l'inox résistent sans problème, et les propriétés du PZT sont proches de celles observées sur l'électrode standard (RuO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub>) qui sert de référence. Les différences observées ne sont pas significatives, le positionnement des échantillons sur l'ancienne version du porte-substrat entraînant des différences de température et de taux de déposition.

Métal	aspect PT	aspect PZT	$\epsilon_r$ PZT	$\tan \delta$ PZT [%]	q PZT [%]
(SiO <sub>2</sub> )	bon	bon	440	3.1	100
Ti	semble avoir diffusé	rugueux, semble avoir diffusé	380	4.7	20
Zr	semble avoir diffusé	délaminé entre Zr et Ru	-	-	0
Nb	bon (pas de cratères observés)	en général bon, mais quelques cratères (délamination locale)	460	2.5	60
Cr	bon	bon	408	3.6	100
inox	bon	bon	390	3.7	100

Tableau 5-XIV. Comparaison de différents métaux, protégés par Ru-RuO<sub>2</sub>, avec déposition de 300 nm (100 min) de PT à 520°C ou de PZT à 560°C.

#### Protection de Zr et comparaison de Cr-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>

Les mêmes paramètres sont mesurés sur le PZT déposé sur Zr recouvert par Cr-RuO<sub>2</sub> ou Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, et reportés au tableau 5-XV. Tous les échantillons ont un aspect lisse, adhérent et diélectrique et les rendements sont proches de 100%.

Les différences observées de permittivité, pertes et rendement ne sont probablement pas significatives. Les mêmes remarques concernant la disposition et le porte-substrat sont valables dans ce cas.

Zr et Cr	$\epsilon_r$	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$\tan \delta$	q	q
	sans Ru	avec Ru	sans Ru [%]	avec Ru [%]	sans Ru [%]	avec Ru [%]
(Ti) - Cr 500 nm	420	400	5.0	5.1	100	100
Zr 1 $\mu$ m - Cr 170 nm	400	430	4.7	6.1	90	90
Zr 1 $\mu$ m - Cr 350 nm	450	430	5.0	5.2	90	95

Tableau 5-XV. Protection du Zr (env. 1  $\mu$ m) avec Cr-RuO<sub>2</sub> ou Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, après déposition de 300 nm (100 min) de PZT à 560°C.

#### Déposition de PZT sur Si avec contact direct

Les résultats sont reportés au tableau 5-XVI. Tous les films de PZT, à l'exception de celui déposé directement sur (Ta,Si)N<sub>x</sub>, sont adhérents et ont un aspect lisse et diélectrique. Les propriétés diélectriques sont semblables à la référence sur RuO<sub>2</sub> standard, confirmant encore une fois que le RuO<sub>2</sub> est une bonne barrière entre Cr et PZT et attestant de la bonne performance des barrières de TiN et (Ta,Si)N<sub>x</sub> entre Cr et Si. Le film déposé directement sur (Ta,Si)N<sub>x</sub> montre une très faible permittivité et a un aspect très différent, attestant de réactions extensives entre le PZT et l'électrode.

Électrode (séquence) sur Si ou Si-SiO <sub>2</sub>	$\epsilon_r$ sur Si	$\epsilon_r$ sur SiO <sub>2</sub>	$\tan \delta$ sur Si [%]	$\tan \delta$ sur SiO <sub>2</sub> [%]	q sur Si [%]	q sur SiO <sub>2</sub> [%]
(Ti-TiO <sub>2</sub> )-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	670	-	2.5	-	100
(Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	620	-	3.5	-	100
(Ti)-TiN-(Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	650	630	2.7	2.9	100	97
(Ta,Si)N <sub>x</sub> -(Ti)-Cr-Ru-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	696	-	2.8	-	100	-
(Ta,Si)N <sub>x</sub>	20	-	3.6	-	100	-

Tableau 5-XVI. Échantillons pour l'étude de la déposition sur Si avec contact direct.

### 5.8.3 - Résultats et discussions: microscopie

#### Séquence complète

Les échantillons Cr-RuO<sub>2</sub>-PZT et Zr-Cr-RuO<sub>2</sub>-PZT (#0864A et #0864B) ont été examinés au MEB et au MET. La fig. 5-17 montre une face de rupture observée au MEB de la séquence Zr-Cr-RuO<sub>2</sub>-PZT. Les couches sont clairement visibles, et leur intégrité est préservée lors de la déposition du PZT.

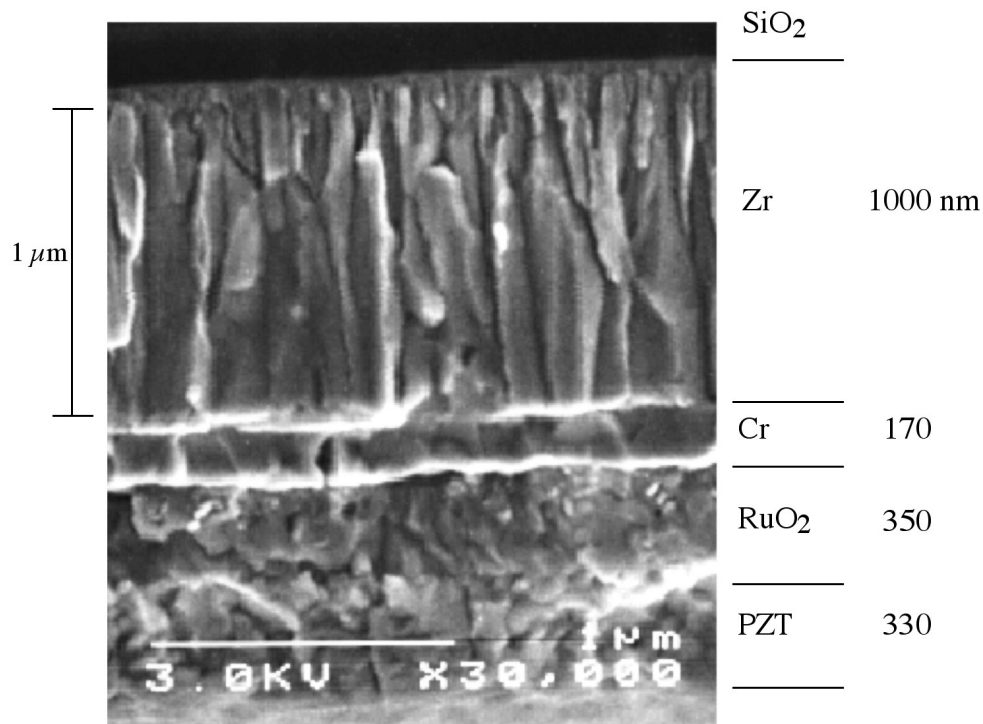


Figure 5-17. Section de rupture MEB de la séquence SiO<sub>2</sub>-Zr-Cr-RuO<sub>2</sub>-PZT.



### ***Interface RuO<sub>2</sub>-PZT***

Le MET a été utilisé pour examiner les interfaces plus précisément, et les compositions chimiques mesurées par nanosonde EDS et EELS. L'interface RuO<sub>2</sub>-PZT ne montre aucune différence avec celle entre RuO<sub>2</sub> "standard" et PZT (chapitre 6). Env. 1% de Cr est détecté par EDS, mais des analyses EELS, dont la résolution spatiale est nettement meilleure, ne montrent aucun Cr. La diffusion de Cr à travers le RuO<sub>2</sub> dans le PZT est donc absente ou très faible (<1%), confirmant les résultats des traitements d'oxydation.

### ***Interface Cr-RuO<sub>2</sub>***

Une zone d'interaction d'env. 30 nm (fig. 5-18) est observée à l'interface Cr-RuO<sub>2</sub>. On mesure par nanosonde un rapport 3Ti:1Cr, et cette couche est probablement oxydée. L'oxyde est inhomogène et nanocristallin. Les zones claires observées sur le Cr sont vraisemblablement des pores présentes dans l'échantillon ou dues à la préparation de l'échantillon par bombardement ionique.

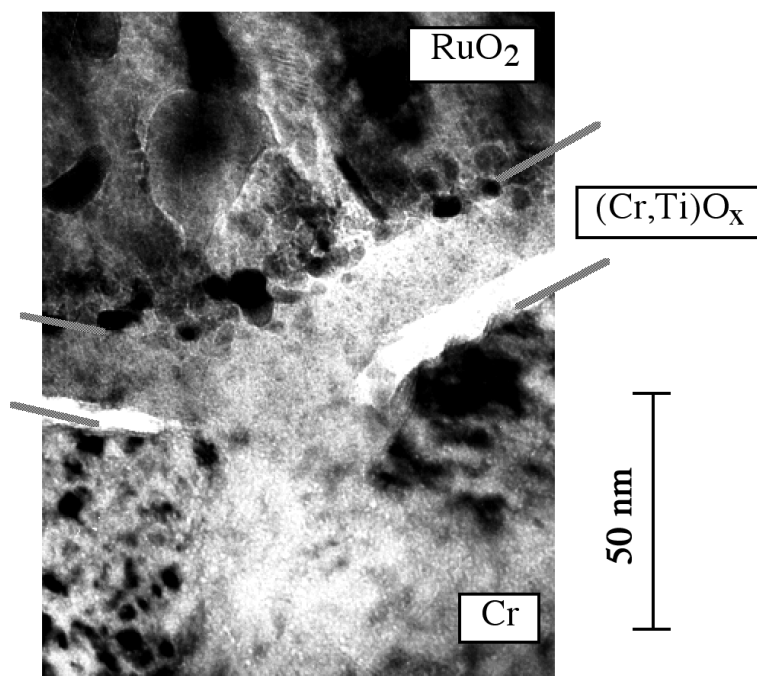


Figure 5-18. Photo MET de l'interface Cr-RuO<sub>2</sub>.

### ***Interface Zr-Cr***

L'interdiffusion qui se produit à l'interface Zr-Cr est de l'ordre de 10-20 nm. La faible diffusion du Zr à cette température explique le comportement encore protecteur du Cr, en accord avec les résultats des tests d'oxydation de la partie 5.5.

#### 5.8.4 - Conclusions - PZT et PT sur métaux et Si

- Une fois tous les problèmes spécifiques au métal traités, notamment l'oxydation et la diffusion de métal, la structure et les propriétés sont celles du PZT déposé sur le RuO<sub>2</sub>, avec les variations dues aux processus de déposition. L'état de surface peut aussi jouer un rôle, la rugosité augmentant en principe avec la déposition de couches successives.
- Nous avons vérifié encore une fois qu'aucun Cr n'a diffusé à travers le RuO<sub>2</sub> dans le PZT.
- Aux relativement faibles températures utilisées pour la déposition du PZT (560°C), l'interdiffusion Zr-Cr est encore faible, et le fait que le Zr est plus réactif que le Cr n'affecte pas encore le comportement protecteur, en accord avec les résultats de la partie 5.5. Bien entendu, d'après ces résultats, une augmentation de la température entraînerait des problèmes pour cette structure.

### 5.9 - DISCUSSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE

Les parties précédentes permettent d'arriver à une vue générale sur la déposition de PZT sur un métal réactif, couvrant notamment:

- l'oxydation et l'utilisation de couches de protection
- la diffusion de métal, d'oxygène et de plomb à travers l'électrode
- la résistance de contact

#### 5.9.1 - Comportement des films minces à l'oxydation

Les résultats des parties 5.3 à 5.5 montrent que, dans l'ensemble, les films minces mono- ou multicouches se comportent dans l'ensemble à l'oxydation comme les matériaux massifs, avec toutefois quelques nuances. Notamment, 2 facteurs peuvent modifier le comportement à l'oxydation du film par rapport à celui de la substance massive: la densité et la taille des grains.

##### *Effet de la densité du film*

Pour un métal (Cr) formant un oxyde passif (le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la densité n'a pas - dans une certaine limite - d'influence sur la vitesse d'oxydation du film. Seul un film déposé à très haute pression sans chauffage semble montrer un comportement protecteur limité. Ce résultat surprenant est certainement dû au comblage des joints de grains par l'oxyde, empêchant toute oxydation interne supplémentaire. En effet, même pour un film peu dense, la distance entre

les joints de grains dépasse rarement quelques nm. L'oxydation interne dans les joints de grains, provoque un comblement de ceux-ci, l'oxyde ayant un volume plus élevé que le métal qu'il remplace ( $r_{PB} > 1$ ). Cette condition étant nécessaire à un comportement protecteur, on peut appliquer ce résultat - la faible influence de la densité du film sur le comportement à l'oxydation - à tous les matériaux passivants.

### ***Effet de la taille des grains***

La taille des grains est en général beaucoup plus petite dans les films que dans les métaux sous forme massive (ordre de grandeur: 100 nm contre 10  $\mu\text{m}$ ). Ce facteur a en principe peu d'effet sur la vitesse d'oxydation, celle-ci étant en général limitée par la diffusion dans la couche d'oxyde se formant à la surface, qui a sa propre structure granulaire.

Dans le cas des alliages qui dépendent de l'oxydation sélective d'un élément réactif pour la formation d'une couche protectrice, la plus grande densité de joints de grains dans les films facilite la diffusion de cet élément vers la surface. La concentration critique d'élément réactif, par exemple Cr dans l'inox, pour qu'il y ait formation d'une couche protectrice est donc plus faible dans les films. C'est ce qui explique l'excellente résistance à l'oxydation de l'inox "standard" - qui n'est pas conçu l'oxydation à haute température - déposé sous forme de film mince.

### ***Multicouches***

La compréhension du comportement des multicouches est nécessaire si on doit protéger le substrat (par exemple, le Zr) contre l'oxydation en vue de la déposition de PZT. Dans ce cas aussi, le comportement reste analogue aux différents cas de figures observés dans les alliages.

- Tant que le métal sous-jacent et l'oxygène ne passent pas à travers la couche protectrice, le comportement est celui de cette couche. Ce cas facile est malheureusement limité aux faibles températures.
- Si l'oxygène peut passer à travers la couche protectrice, le métal sous-jacent sera oxydé. La diffusion de l'oxygène diminue naturellement avec la réactivité de la couche protectrice. Dans le cas du Cr, cette diffusion est négligeable tant que la couche de Cr garde son intégrité.
- Si le métal sous-jacent remonte le long des joints de grains de la couche protectrice, les conséquences dépendent de la réactivité relative entre les deux substances. Si la couche protectrice est plus réactive, un comportement protecteur est maintenu. En revanche, si la couche sous-jacente est plus réactive, une oxydation rapide se produit.

Dans le cas d'une séquence métal-métal, il est difficile d'éviter une certaine interdiffusion au-delà de 600°C, comme le confirment les résultats pour Zr-Cr. L'évolution de la

conductance des séquences Mo-Cr et W-Cr suggèrent aussi un certain mélange entre les couches.

La situation peut être compliquée au cas où différents oxydes peuvent être formés suivant la pression d'oxygène locale. Ce cas est discuté à la partie 5.9.3 ci-dessous.

Pour conditions pas trop éprouvantes de déposition de PZT (budgets thermiques modérés, pas de cyclage thermique et faible pression d'oxygène), les solutions du genre W-Ru-RuO<sub>2</sub>, qui ont l'avantage d'éviter le problème de la résistance de contact, peuvent être utilisées, en accord avec les résultats de Dormans et al. [Dormans 36] sur une séquence semblable. En revanche, les solutions à base de Cr sont applicables sur toute la gamme de conditions de déposition des films minces.

### 5.9.2 - Le RuO<sub>2</sub> en tant qu'électrode sur un métal passivant

La supposition que le RuO<sub>2</sub> serait une très bonne barrière contre la diffusion des métaux réactifs (dans notre cas: Cr et inox) s'est avérée juste. Les recuits dans l'oxygène des séquences Cr-(TiO<sub>2</sub>)-RuO<sub>2</sub> et Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> (partie 5.6) n'entraînent aucune diffusion de Cr à travers RuO<sub>2</sub> jusqu'à 800°C. En accord avec ce résultat, la déposition d'un film de PZT à 560°C (partie 5.8) n'entraîne aucune présence décelable de Cr dans le PZT.

Le RuO<sub>2</sub> agit comme oxydant sur le métal réactif (Cr), qu'il piège sous forme d'oxyde entre le Cr et le RuO<sub>2</sub>. Ce mécanisme est l'avantage décisif du RuO<sub>2</sub> sur les métaux nobles comme le Pt. La faible diffusion du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé indique que c'est l'oxydation qui constitue la principale force motrice pour la diffusion. Cette conclusion est en accord avec les résultats du chapitre 3 sur la diffusion des couches d'adhérence à travers le Pt.

### 5.9.3 - Résistance de contact

#### *Résultats obtenus*

Une conséquence défavorable de l'oxydation du métal réactif sous RuO<sub>2</sub> est la formation possible d'une couche d'oxyde passif qui mène à la formation d'une résistance de contact d'autant plus élevée que l'oxyde formé est épais. Une problématique analogue se pose dans d'autres domaines: Kofstad [Kofstad 41] a examiné le cas des piles à combustible, où un contact électrique doit être conservé en conditions oxydantes à haute température. Ce cas est plus favorable que le nôtre, car l'oxydation et l'utilisation se font à la même température.

Dans ce travail, nous avons mesuré l'effet de ce phénomène avec la séquence Cr-(TiO<sub>2</sub>)-RuO<sub>2</sub>, et essayé de pallier à cet inconvénient en insérant un métal noble (Ru) entre le Cr et le RuO<sub>2</sub>.

Les résultats sur Cr-(TiO<sub>2</sub>)-RuO<sub>2</sub> suggèrent que l'oxygène extérieur ne diffuse pratiquement pas à travers les env. 300 nm de RuO<sub>2</sub> en-dessous de 600-650°C. L'interface Cr-(TiO<sub>2</sub>)-RuO<sub>2</sub> se comporte donc en vase clos, et la résistance de contact baisse grâce aux

réactions de mélange et/ou d'oxydoréduction (5:11). Au-dessus de 600-650°C, l'oxygène diffuse manifestement pour former avec le Cr une couche d'oxyde épaisse et isolante.

Par rapport à cette structure, une séquence Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> permet d'éliminer la résistance de contact à l'état déposé. De plus, à haute température, le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme initialement dans les joints de grains du Ru et ne forme donc pas une couche continue d'oxyde. En raison de la méthode de mesure et de la présence d'une couche de TiO<sub>2</sub> entre le Ru et le RuO<sub>2</sub>, il n'a pas été possible de connaître exactement la valeur de la résistance de contact. On peut dire qu'elle est nettement inférieure à 150 nΩ·m<sup>2</sup>, vu que des valeurs semblables sont obtenues avec une séquence W-Ru-RuO<sub>2</sub>, qui ne devrait pas initialement présenter de résistance de contact.

La faible sensibilité de notre méthode de mesure ne permet donc pas de évaluer la Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>

### ***Perspectives: augmentation de la température admissible***

Le but serait à terme de pouvoir déposer du PZT selon la technique des couches épaisses sur des tôles métalliques, en vue d'applications piézoélectriques. La technique des couches épaisses requiert des températures élevées (min. 900-1000°C).

Si on n'exige pas un contact électrique avec le substrat, la déposition est relativement facile. En effet, des alliages métalliques, notamment ceux qui se protègent par formation d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être utilisés comme substrats ou couches de protection bien au-delà de 1000°C. Un autre problème est la sublimation du RuO<sub>2</sub> sous forme de RuO<sub>4</sub>. Son remplacement par IrO<sub>2</sub>, qui a la même structure et des propriétés semblables, diminue ce problème [Chen 107], et limite alors la température d'utilisation à celle de dissociation de l'IrO<sub>2</sub>, qui est de 1020°C dans l'air. Le recouvrement par un autre matériau, par exemple Pt, ou par le PZT lui-même peut aussi limiter la sublimation du RuO<sub>2</sub>.

Le facteur limitant est donc bien la résistance de contact. Différentes techniques, examinées ci-dessous, permettent de la diminuer. Il faut remarquer que la technique des couches épaisses, en raison de la plus faible capacité par unité de surface, tolère des résistances de contact plus importantes.

### ***Perspectives: dopage et autres oxydes de métaux passivants***

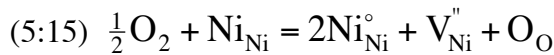
Les autres couples métal - oxyde courants sont Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-NiO et Co-CoO. Tous ces oxydes sont intrinsèquement des semi-conducteurs de type p (comportant une déficience de métal) aux pressions d'oxygène courantes.

La conductivité électronique à l'état non dopé est due essentiellement à la non-stoechiométrie, mais celle-ci est aussi source de diffusion. Par contre, un dopage approprié, par pré-déposition d'oxyde dopé, mélange au métal ou dopage de sa surface, permet par contre de diminuer la diffusion tout en augmentant la conductivité. Par exemple, le dopage de NiO par Li<sub>2</sub>O [Kofstad 100] diminue la concentration de lacunes de Ni (défaut dominant la

diffusion) et augmente celle de  $\text{Ni}^{3+}$  (défaut donnant la conductivité électrique) selon la réaction:



L'augmentation de  $[\text{Ni}^\circ]$  ( $\text{Ni}^\circ = \text{Ni}^{3+}$ ) découle de la diminution de  $[\text{V}_{\text{Ni}}'']$  dans l'équilibre:



Il reste à démontrer que le dopage est effectivement efficace dans notre cas. Par exemple, les mesures de la résistance de contact Cr-RuO<sub>2</sub> devraient être refaites en remplaçant Cr par Fe-Cr, Ni-Cr (Nichrome) ou Fe-Ni-Cr (inox). Nos résultats montrent effectivement, pour l'inox, une diminution de la vitesse d'oxydation par rapport au Cr pur, et Whittle et Wood [Whittle 102] ont observé un phénomène similaire sur les alliages Fe-Cr.

#### ***Perspectives: insertion de métaux nobles***

Des études précédentes, les métaux nobles tels que Pt et Ru ne constituent pas une barrière efficace contre les réactions impliquées dans l'oxydation, c'est-à-dire la diffusion d'oxygène et celle du métal à protéger. Par contre, leur insertion entre un métal passivant et l'électrode de RuO<sub>2</sub> constitue un chemin rapide pour le courant électrique, diminuant la résistance de contact. La séquence Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> utilisée dans ce chapitre en est une application. L'effet de l'épaisseur de Ru doit donc être étudié.

#### ***Oxydes inférieurs des métaux de transition sous RuO<sub>2</sub>***

Une solution alternative pour diminuer la résistance de contact serait d'essayer de remplacer, sous Ru-RuO<sub>2</sub>, les oxydes passifs tels que le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par les oxydes inférieurs (instables à l'air) des métaux de transition.

Beaucoup de ces oxydes [Goodenough 76] sont des conducteurs métalliques (MoO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ou des semi-conducteurs à faible résistivité (VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>). Par contre, les oxydes stables à l'air sont beaucoup plus isolants (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), voire volatils (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Le tableau 5-XVII donne, à 600°C, les ordres de grandeur de pression d'oxygène en équilibre avec quelques changements d'état d'oxydation dans les métaux de transition, comparés à quelques références.

Les oxydes les plus intéressants sont ceux qui ont une interface stable avec le métal, sans autres oxydes ou solubilité de l'oxygène dans le métal, c'est-à-dire Mo-MoO<sub>2</sub>, W-WO<sub>2</sub> et (en dessous de 560°C) Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les autres (VO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>) doivent être déposés sur un autre métal.

Nous retrouvons ici le W étudié dans ce chapitre et par Dormans et al. [Dormans 36], et la possibilité de former WO<sub>2</sub> (en plus de la faible diffusivité W-Ru, les deux étant très réfractaires) apporte probablement un gain de stabilité.

<b>Transition</b>	<b>pO<sub>2</sub></b> [mTorr]	<b>pO<sub>2</sub></b> [Pa]
VO <sub>2</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>
<b>Ru - RuO<sub>2</sub></b>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>
Cu - Cu <sub>2</sub> O	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-6</sup>
<b>MoO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub>*</b>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - VO <sub>2</sub> *	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-9</sup>
Pb - PbO	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-11</sup>
<b>WO<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub>*</b>	10 <sup>-21</sup>	10 <sup>-19</sup>
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> - TiO <sub>2</sub> *	10 <sup>-32</sup>	10 <sup>-30</sup>
Cr - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-33</sup>	10 <sup>-31</sup>
Si - SiO <sub>2</sub>	10 <sup>-40</sup>	10 <sup>-38</sup>

Tableau 5-XVII. Ordres de grandeur de la pression d'oxygène pO<sub>2</sub> en équilibre avec diverses transitions d'état d'oxydation [Roth 35, Weast 60]. La 2<sup>ème</sup> référence est plus fiable pour Ru-RuO<sub>2</sub>. \*: existence connue de phases intermédiaires.

Tant que la quantité d'oxygène atteignant ces couples par diffusion à travers Ru-RuO<sub>2</sub> est relativement faible, celui-ci a le temps de diffuser pour augmenter l'épaisseur de l'oxyde inférieur, et la pression d'oxygène sous le Ru reste assez faible pour éviter la formation de l'oxyde supérieur (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qu'on veut éviter. Des trois métaux susmentionnés, le W utilisé par Dormans et al. est le moins favorable, se transformant le plus tôt en WO<sub>3</sub>. Les oxydes inférieurs de Mo et Fe sont nettement plus stables et le sont même, du point de vue de l'oxydoréduction, vis-à-vis du PZT (réduction de PbO).

Le PZT étant en général déposé dans des conditions plus oxydantes et l'interaction avec le PbO fort probable, il est préférable de les utiliser sous Ru-RuO<sub>2</sub>, où leur oxydation est quand même thermodynamiquement possible d'après le tableau 5-XVII.

La moindre formation de MoO<sub>3</sub>, en raison de son très bas point de fusion, entraîne potentiellement la ruine de l'électrode. En revanche, le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas volatil et de plus bon semi-conducteur si dopé n (avec Ti) à faible pO<sub>2</sub>. Par contre, le Fe est nettement moins réfractaire que Mo et W, et sa diffusion à l'état métallique donc plus importante. De plus, le FeO, qui n'est pas conducteur, peut se former dès 560°C, ce qui peut être évité en incluant un peu de Cr dans le Fe.

#### **Perspectives: méthode de mesure**

La méthode de mesure utilisée n'est pas très sensible, en raison de l'aire de contact trop importante. De plus, elle requiert d'importantes corrections dans le domaine intéressant - c'est

à dire faible - de la résistance de contact. Finalement, les conditions de déposition de  $\text{RuO}_2$  utilisées ne permettent pas la déposition directement sur  $\text{SiO}_2$  et requièrent donc la présence d'une couche d'adhérence de  $\text{TiO}_2$ , qui introduit une résistance de contact supplémentaire.

La mesure selon les règles de l'art requérant un équipement lourd et la capacité de structurer toutes les couches, une solution intermédiaire serait d'ajouter entre les deux pistes, qui seraient déposées l'une sur l'autre, une couche d'isolant (par exemple,  $\text{SiO}_2$ ) structurée par photolithographie, comme le schématise la fig. 5-19. Cette nouvelle méthode diminuerait les deux problèmes de la méthode utilisée dans ce chapitre:

- L'aire de contact est plus précise.
- Pour  $R_{ct}=0$ , on mesure  $R=0$ .

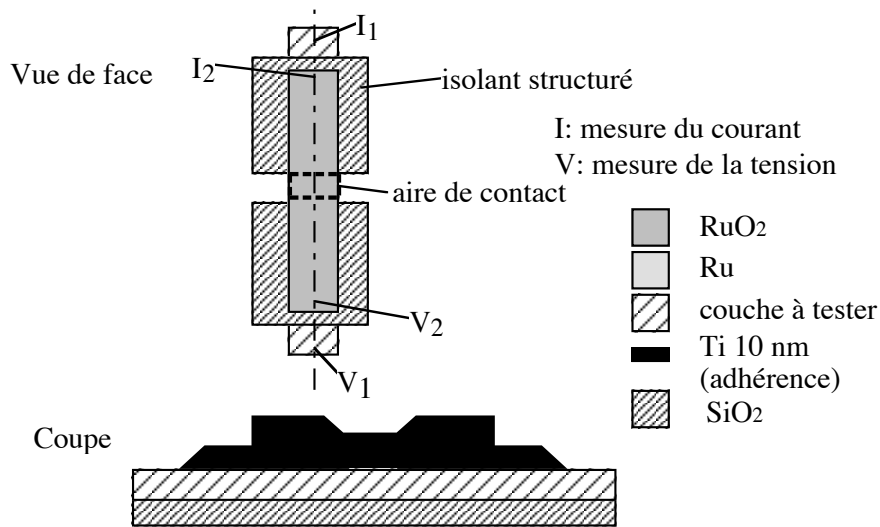


Figure 5-19. Modification proposée des échantillons pour la mesure de la résistance de contact.

Finalement, les conditions de déposition du  $\text{RuO}_2$  doivent être optimisées afin de permettre la déposition sur  $\text{SiO}_2$ . Le commencement de la déposition avec moins d'oxygène est une possibilité.



## 5.10 - CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Le comportement à l'oxydation de films minces est analogue à celui des matériaux massifs. Pour un métal ayant un comportement passivant, la densité a peu d'effets. Les phénomènes d'oxydation sélective des alliages sont augmentés dû à la faible taille de grains favorisant la diffusion dans la couche.
- Au cas où il faut protéger le substrat contre l'oxydation, les phénomènes d'oxydation préférentielle imposent des contraintes sur le choix de la couche protectrice. Notamment, la couche protectrice doit être suffisamment réactive vis-à-vis de l'oxygène et/ou empêcher la diffusion de la substance sous-jacente à protéger. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des métaux passivants plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène que la couche sous-jacente.
- Sur un métal passivant tel que le Cr, un oxyde conducteur d'un métal peu réactif tel que le RuO<sub>2</sub> est une excellente électrode pour la déposition de PZT, car elle piège le métal passivant par oxydoréduction. La combinaison forme une barrière complète, le PbO et le métal passivant étant stoppés par le RuO<sub>2</sub>, et l'oxygène par l'oxyde passif formé sous le RuO<sub>2</sub>. De plus, le RuO<sub>2</sub> ralentit l'oxydation.
- La formation d'oxydes sous le RuO<sub>2</sub> peut entraîner l'apparition d'une résistance de contact considérable. Ce phénomène est particulièrement délétère pour les applications à contact direct dans le domaine des mémoires ferroélectriques. L'intercalation d'une couche de métal noble (Ru) entre le métal passivant (Cr) et le RuO<sub>2</sub>, donnant une séquence Cr-Ru-RuO<sub>2</sub>, a permis d'éliminer la résistance de contact à l'état déposé et d'en retarder l'apparition à haute température jusqu'à au-delà de 700°C. Pour des raisons expérimentales, il n'a pas été possible de vérifier l'applicabilité d'une telle méthode aux mémoires ferroélectriques. En revanche, les résultats obtenus permettent d'ores et déjà envisager cette solution dans le domaine des actionneurs piézoélectriques.



## **6 - PZT: GERMINATION, CROISSANCE ET STRUCTURE**

6.1	Introduction et revue de la littérature.....	175
6.2	Stratégie et démarche expérimentale .....	183
6.3	Caractérisation de la pulvérisation de Pb, Zr et Ti en mode réactif .....	186
6.4	PT: étude en fonction des conditions de déposition .....	193
6.5	PT: étude séparée de la germination et de la croissance .....	207
6.6	PT: effet de la texture des électrodes .....	211
6.7	PZT: germination.....	219
6.8	PZT: croissance, structure et composition .....	234
6.9	Discussion générales du chapitre.....	254
6.10	Conclusion du chapitre .....	257

### **6.1 - INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE**

#### **6.1.1 Problématique et objectifs**

La déposition des films minces de  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) et des matériaux analogues n'est pas aisée, en raison des températures généralement élevées nécessaires à la germination et à la croissance de la bonne phase cristalline. De plus, la volatilité et la diffusion de l'oxyde de plomb dans les substances qui en comprennent telles que le PZT rend la maîtrise de la composition et la conservation de l'intégrité structurelle difficile. Finalement, l'environnement oxydant constitue une difficulté supplémentaire pour l'électrode et le substrat. Les problèmes spécifiques à ces derniers ont été traités dans les chapitres 3 à 5, ce qui a permis de fabriquer des électrodes présentant une bonne stabilité contre la diffusion de la couche d'adhérence, du plomb et de l'oxygène.

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la germination, de la croissance et de la structure de films minces de PZT et de  $PbTiO_3$  (PT), déposés par pulvérisation réactive in-situ à partir de trois cibles métalliques de Pb, Zr et Ti, sur des électrodes de Pt et  $RuO_2$ . Les propriétés des films seront traitées au chapitre 7. Nous avons utilisé dans ce chapitre les électrodes sur  $SiO_2$  étudiées aux chapitres 3 et 4, qui donnent des textures contrôlées permettant une étude rigoureuse de la germination du PZT.

### 6.1.2 - Revue de la littérature - méthodes de déposition

Plusieurs techniques et variantes de déposition de films minces ferroélectriques ont été tentées avec succès, telles que sol-gel [Budd 11], pulvérisation magnétron [Fujisawa 12, Bruchhaus 13] et par faisceau d'ions [Fox 14], ablation laser [Boikov 15, Sreenivas 16], déposition chimique en phase vapeur [Dormans 17, Sakashita 18] et voie hydrothermale [Ohba 19, Ohba 20]. Une classification selon la voie utilisée (chimique ou physique) et la cristallisation (in ou ex-situ) est donnée au tableau 1-III.

Les techniques principales utilisées sont, la déposition chimique en phase vapeur (chimique, in-situ), par sol-gel (chimique, ex-situ), l'ablation laser (physique, in-situ) et la pulvérisation (physique, in ou ex-situ).

#### *Déposition chimique en phase vapeur*

Cette méthode utilise la décomposition de métalorganiques sur le substrat chauffé, entraînant la déposition du film in-situ. Elle est envisagée principalement pour la déposition de couches ferroélectriques pour les mémoires [Ohno 88, Larsen 108], en raison de sa faculté de recouvrir les topologies complexes (tranchées) utilisées pour augmenter la surface. Un modèle de la déposition est donné, pour le cas plus simple du  $\text{PbTiO}_3$  (PT), par de Keijser et Dormans [Keijser 109]. L'atmosphère est modérément oxydante, env. 200 Pa.

Les propriétés obtenues sont excellentes, et cette méthode (avec peut-être l'ablation laser), est une référence pour des films de bonne qualité. En revanche, des températures de déposition relativement élevées ( $700^\circ\text{C}$ ) sont nécessaires pour le bon déroulement des réactions chimiques et la croissance in-situ de films de PZT de bonne qualité [Keijser 106]. D'autre part, la gestion des réactions chimiques est délicate. Finalement, la germination du film sur l'électrode est difficile, le degré de sursaturation devant être faible afin d'éviter la germination homogène dans la phase vapeur, source de particules.

#### *Déposition sol-gel*

La fabrication par la méthode sol-gel se fait par déposition au moyen d'une tournette de couches de métalorganiques à partir de solutions. Ces couches sont ensuite soumises à des traitements de pyrolyse et de recuit. Cette méthode ne nécessite qu'un équipement réduit et permet d'obtenir facilement des films homogènes sur des grandes surfaces. Comme dans le cas de la déposition chimique en phase vapeur, les réactions des précurseurs sont critiques. Notamment, la stabilité à l'air (humidité) des solutions pose problème.

La déposition de films très épais (jusqu'à  $10\ \mu\text{m}$ ) est possible avec des précurseur appropriés d'après Tu et Milne [Tu 110], mais nécessite plusieurs traitements thermiques à haute température, créant des problèmes de cyclage thermique et de diffusion: le résultat, obtenu sur saphir recouvert de Pt, n'a pu être reproduit sur silicium.

De plus, des réactions telles que l'évaporation de l'excès en PbO sont plus difficiles une fois que le PbO excédentaire est au fond d'une couche épaisse, alors que la surface risque d'être plutôt déficitaire en plomb. Les interfaces entre les couches successives des films de Tu et Milne sont clairement visibles, et ne manquent donc pas d'influencer la structure et les propriétés. Par exemple, Tu et Milne obtiennent, pour des films minces sur Ti-Pt, une texture (111), qui se perd au fur et à mesure que l'épaisseur augmente par addition de couches supplémentaires. Ce gradient de PbO peut toutefois être compensé en augmentant la teneur en PbO [Tu 111] à la surface.

### ***Ablation laser***

La déposition par ablation laser se fait par exposition de la surface d'une cible du matériau à déposer à des impulsions laser d'énergie contrôlée, qui vaporisent la surface. Elle permet d'obtenir d'excellentes propriétés à partir de cibles stoechiométriques, le mécanisme d'éjection de la matière permettant non seulement d'obtenir une bonne reproduction de la composition, mais conférant une énergie cinétique élevée aux espèces arrivant sur les substrat. Notamment, Sreenivas et al. [Sreenivas 16] sont les seuls à présent à avoir obtenu des cycles d'hystérèse ferroélectriques sur des films de PT. D'autre part, la production à fins de recherche est aisée avec cette technique.

L'ablation laser souffre toutefois de deux défauts majeurs la rendant incompatible avec la production industrielle, à savoir la difficulté de recouvrir des surfaces importantes et l'éjection de particules de la cible.

### ***Pulvérisation***

Dans la pulvérisation, méthode utilisée dans ce travail, la matière est éjectée d'une ou de plusieurs cibles par bombardement ionique. Une certaine énergie cinétique est ainsi conférée aux espèces arrivant sur le substrat, donnant en général des films de bonne qualité à plus basse température de déposition que l'évaporation, où l'énergie des espèces incidentes est purement thermique. Nous avons utilisé comme sources des magnétrons, qui offrent l'avantage de taux de déposition plus élevés que les faisceaux d'ions, et la faculté de couvrir de plus larges surfaces. Les désavantages de cette méthode par rapport aux faisceaux d'ions sont l'impossibilité de séparer atmosphère et plasma et surtout un bombardement du film par des espèces neutres réfléchies ou des anions d'oxygène [Thornton 112] que l'on ne peut contrôler directement.

Des films de PZT ont été déposés par cette méthode à partir d'une cible de PZT unique avec un excès d'oxyde de plomb [Abe 23], d'une cible métallique à secteurs (pulvérisation réactive) [Fujisawa 12, Griswold 24], plusieurs cibles focalisées sur le substrat [Kim 25, Dexter 26, Adachi 113] et 3 cibles planaires par rotation du substrat successivement sur les 3 cibles [Bruchhaus 13]. Cette dernière (pulvérisation réactive de 3 cibles) a été retenue, car elle permet de varier simplement la composition du film à but d'étude. D'autre part, les couches

obtenues sont encore mal caractérisées; seuls des résultats préliminaires sont disponibles et ceux-ci sont partiellement en contradiction avec la littérature. Notamment, la température de déposition indiquée de 450°C semble très basse pour du PZT.

### 6.1.3 - Revue de la littérature - germination

Dans les techniques de déposition in-situ, la germination de la phase pérovskite du PZT sur l'électrode ou le substrat est l'étape la plus difficile. Une fois celle-ci accomplie, la croissance peut continuer dans des conditions moins favorables.

#### *Températures de déposition*

La température minimale pour former la phase pérovskite du PZT dépend de la méthode de déposition et de l'électrode. Pour la pulvérisation réactive in-situ, Adachi et Wasa [Adachi 113] donnent env. 600°C pour la cristallisation de la phase pérovskite sur saphir (0001). Fujisawa et al. [Fujisawa 12] donnent, sur monocristal de MgO (001), une fenêtre entre 500 et 575°C. En-dessous de 500°C, les films sont amorphes ou ont la structure pyrochlore. En dessus de 575°C, il est difficile d'incorporer le PbO dans le PZT, et du ZrO<sub>2</sub> précipite, ayant une plus faible affinité (fig. 1-4) avec le PbO que le TiO<sub>2</sub>.

Aucune différence n'est faite dans ces articles entre germination et croissance.

#### *Germination sur Pt et RuO<sub>2</sub>*

Bursill et al. [Bursill 81] ont comparé la germination du PZT sur les deux électrodes que nous avons utilisé dans ce présent travail, pour des films déposés par sol-gel. Celle-ci est plus difficile sur RuO<sub>2</sub>. Toutefois, le résultat observé sur Pt est discutable, en raison de la diffusion du Ti à travers Pt (chapitre 3), qui facilite la germination de la pérovskite d'après les résultats d'Abe et al. [Abe 32]. Ces derniers ont aussi étudié des alliages Ti - Pt comme électrodes, qui ont donné des résultats similaires.

Dans notre laboratoire, les travaux de Klissurska et al. [Klissurska 34] sur quelques unes des électrodes étudiées au chapitre 3 (TiO<sub>2</sub>-Pt, Ti-Pt et Ta-Pt) montrent une germination difficile sur TiO<sub>2</sub>-Pt, où aucune diffusion du Ti vers la surface n'est observée, alors que la diffusion du Ti, et dans une nettement moindre mesure, du Ta, promeut la germination.

Finalement, la diffusion de PbO à travers le Pt, phénomène assez courant (chapitre 3) si la métallisation n'est pas stable, influence la germination, car elle appauvrit en PbO le PZT proche du Pt.

Dans le cas du RuO<sub>2</sub> (chapitre 4), aucune diffusion de couche d'adhérence ou de PbO n'est observée, ce qui peut expliquer la germination plus difficile du PZT observée sur cette électrode. Cette conclusion doit toutefois être nuancée par les résultats d'Al-Shareef et al. [Al-Shareef 114], qui ont observé qu'une couche discontinue de Pt sur RuO<sub>2</sub> facilite la germination du PZT. Dans ce cas, on ne peut alléguer de la diffusion d'une couche

d'adhérence, le RuO<sub>2</sub> constituant une barrière efficace. En revanche, les résultats sur cette couche discontinue ne sont pas forcément applicables à une électrode continue de Pt.

### ***Effet de la couche d'adhérence du Pt sur la germination du PZT***

Deux mécanismes facilitent la germination sur Ti-Pt: un mécanisme "physique", par création de germes ou modification de l'interface Pt-PZT, et l'autre "chimique", par enrichissement local en Ti du PZT.

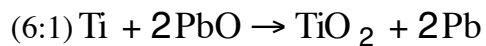
L'effet physique a été démontré dans notre laboratoire par les travaux de Klissurska et al. Le remplacement de Ti par Ta facilite la germination de la pérovskite, bien que le Ta stabilise la phase pyrochlore. Il n'est par contre pas clair si cet effet est du à la présence de germes ou au recouvrement de la surface du Pt par un oxyde. L'effet chimique d'enrichissement local en Ti a été démontré indépendamment par Auciello et al. [Auciello 115] et dans le cadre du présent travail [Maeder 52]: on constate une nette facilitation de la germination quand une sous-couche de PT est insérée entre l'électrode et le PZT.

### ***Relations d'orientation entre le PT ou le PZT et le Pt***

Le Pt et la pérovskite ont une structure cubique. De plus, les paramètres de mailles du Pt et du PT sont très proches (1% de différence à 550°C), alors que le désaccord croît avec la teneur en Zr du PZT. La relation PZT (hkl) // Pt (hkl) coule donc de source. Celle-ci a été observée expérimentalement pour (100), et probablement (111).

La relation d'épitaxie PT ou PZT (100) // Pt (100) // MgO a été observée par Ijima et al. [Iijima 39], et Takayama et Tomita [Takayama 116] pour des films déposés par pulvérisation in-situ. Une texture (111) du PZT sur du Pt (111) est souvent observée dans la séquence Ti-Pt-PZT sur Si-SiO<sub>2</sub>, utilisée le plus souvent dans la littérature [Hase 65, Tu 111, Gao 117]. Par contre, des divergences existent sur son origine.

Pour Chen et Chen [Chen 118], la texture (111) de leurs films de PZT déposés par sol-gel passe par la formation d'un intermétallique Pt<sub>5-7</sub>Pb, épitaxial au Pt (111). Similairement, Gao et al. [Gao 117] attribuent cette relation à la formation d'un intermétallique (Pt<sub>3</sub>Ti), ce qui est moins probable en raison de la réaction d'oxydoréduction:



Cette réaction favorise donc l'interprétation Pb-Pt, mais la formation d'intermétalliques est spécifique aux méthodes chimiques, où les conditions peuvent être momentanément réductrices à l'interface Pt-PZT. D'autre part, présence de Ti à la surface du Pt (dans la plupart des travaux, par diffusion du Ti utilisé comme couche d'adhérence pour le Pt) semble être une condition nécessaire à la germination selon (111). Aoki et al. [Aoki 119] ont observé que l'adjonction d'une fine couche de Ti métallique à la surface du Pt promeut la cristallisation selon (111) du PZT déposé par sol-gel, et qu'une épaisseur optimale de Ti

(env. 2 nm) existe. Le mécanisme par laquelle l'orientation est obtenue, notamment si le Ti est oxydé ou non, n'a pas été étudié.

Chen et Chen [Chen 118] ont aussi observé une orientation (100) du PZT sur le Pt, bien que celui-ci soit orienté selon (111). Ces auteurs proposent, pour des films déposés par sol-gel, un mécanisme de germination sur du PbO tétragonal (litharge) orienté (001). Il n'est dans ce cas pas clair s'il existe une relation d'orientation entre le PZT ou le PbO, et le Pt (111). Comme dans les autres études, aucun effort n'a été entrepris pour vérifier les relations d'orientation supposées en variant le degré de texture du Pt.

Le tableau 6-I résume les deux relations d'orientation possibles du PT ou du PZT sur Pt (111), ainsi que celle sur RuO<sub>2</sub> (100), cas discuté ci-dessous. Les distances dans le plan et les désaccords sont donnés par rapport à la périodicité du Pt. Les cas de PZT (111) et (100) sur Pt (111) sont schématisés à la fig. 6-1.

Dans le cas (100), une éventuelle relation d'épitaxie n'est probablement valable que le long de la direction commune [011], les désaccords dans la seconde direction étant trop grands.

	plan	direction 1	direction 2	d <sub>plan</sub> [pm]	d <sub>1</sub> [pm]	d <sub>2</sub> [pm]	Δd <sub>1</sub> [%]	Δd <sub>2</sub> [%]
<b>Pt</b>	(111)	$\frac{1}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{1}{2}[2\bar{1}\bar{1}]$	226	277	480	0.0	0.0
<b>RuO<sub>2</sub></b>	(100)	[001]	[010]	450	311	450	12.1	-6.3
<b>SnO<sub>2</sub></b>	(100)	[001]	[010]	474	319	474	15.0	-1.3
<b>PT</b>	(111)	$\frac{1}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{1}{2}[2\bar{1}\bar{1}]$	229	280	485	1.0	1.0
<b>PZT</b>	(111)	$\frac{1}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{1}{2}[2\bar{1}\bar{1}]$	235	288	498	3.8	3.8
<b>PT</b>	(100)	$\frac{1}{2}[01\bar{1}]$	[011]	396	280	560	1.0	16.6
<b>PZT</b>	(100)	$\frac{1}{2}[01\bar{1}]$	[011]	407	288	575	3.8	19.9

Tableau 6-I. Relations d'épitaxie probables, distances inter- et intraplanaires et désaccords à 550°C [Mitsui 10, Hellwege 42, 49]. PZT donné pour env.  $x=0.5$ .  
d: distance; Δd: désaccord (relatif) par rapport à Pt



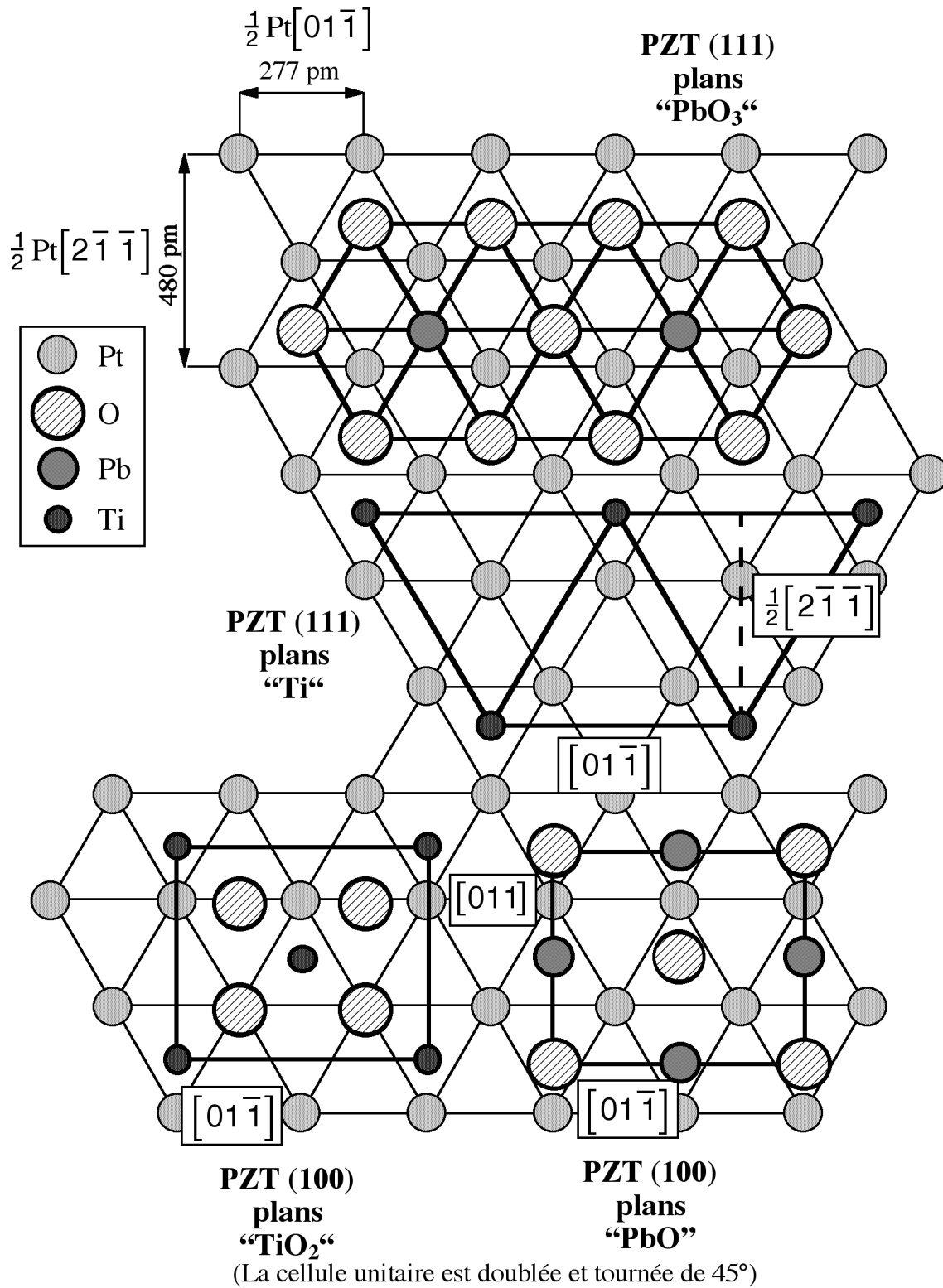


Figure 6-1. Relations d'épitaxie probables entre PZT (111) et (100), et Pt (111). Les positions sur la maille du Pt sont arbitraires.

### ***Relations d'orientation entre le PT ou le PZT et le RuO<sub>2</sub>***

La relation d'épitaxie PT (111) // SnO<sub>2</sub> (100) // saphir (0001) a été établie par Chang et al. [Chang 77] pour des films déposés chimiquement en phase vapeur. Cette relation peut donc valoir pour PZT (111) // RuO<sub>2</sub> (100), le PZT et le RuO<sub>2</sub> étant isomorphes avec le PT et le SnO<sub>2</sub>, avec toutefois des désaccords de paramètres de maille différents (tableau 6-I). Les résultats du chapitre 4 sont encourageants à ce titre, établissant l'épitaxie de RuO<sub>2</sub> (100) sur Pt (111).

## **6.1.4 - Revue de la littérature - croissance et composition**

### ***Croissance et germination***

Dans la plupart des travaux de la littérature concernant la déposition in-situ, la croissance n'a pas été étudiée séparément de la germination, notamment en variant l'épaisseur des films et les conditions de germination et de croissance. Kwok et Desu [Kwok 64] ont estimé, à partir de la cristallisation de films déposés par sol-gel, des énergies d'activation de 441 kJ/mol pour la germination et 112 kJ/mol pour la croissance. On escompte donc que l'étape critique de la déposition est la germination et, une fois la pérovskite ayant germé, que la poursuite de la croissance est relativement facile.

### ***Teneur en PbO***

Un problème du PZT est la perte de PbO, oxyde volatil, et presque toutes les méthodes de déposition utilisent un excès, sous forme de flux sur le substrat (in-situ) ou incorporé dans le film avant le recuit (ex-situ). Un phénomène intéressant dans les méthodes in-situ est l'auto-limitation de la teneur en plomb, observée lors de la croissance par déposition chimique en phase vapeur [Keijser 109], évaporation [Ueno 120] et pulvérisation [Hirata 121]. Ce phénomène est dû à la grande différence de pression de vapeur entre PbO seul et incorporé dans le PZT (fig. 1-4).

## **6.1.5 - Conclusions**

Les mécanismes de germination et croissance in-situ de la pérovskite sont encore très mal caractérisés, tant sur le Pt que les autres électrodes. La plupart des travaux ont été faits sur le PZT déposé par sol-gel avec des interfaces électrode - PZT mal définies. Notamment, des phénomènes tels que la diffusion de la couche d'adhérence et du Pb, ou des conditions trop réductrices entraînant une réduction du Pb et sa réaction avec le Pt lors de la pyrolyse compliquent l'interprétation des résultats.

Les travaux portant sur la croissance épitaxiale mis à part, l'influence de l'orientation et du degré de texture de l'électrode n'a pas été évaluée, rendant aléatoire toute interprétation en termes de relations d'orientation électrode - pérovskite.

Une étude rigoureuse de la germination du PZT nécessite une interface électrode - PZT bien contrôlée, à savoir:

- réduction, voire suppression, de la diffusion de la couche d'adhérence, de l'oxygène et du plomb en utilisant des électrodes stables
- modification contrôlée de l'électrode par variation de son orientation, sa texture et l'adjonction de couches de germination
- influence des paramètres de déposition du PZT sur sa germination.

L'effet de la croissance peut être séparé de celui de la germination en variant l'épaisseur des films (le temps de déposition) et en utilisant des paramètres différents pour la germination et la croissance.

## 6.2 - STRATÉGIE ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

### 6.2.1 - Choix et caractéristiques de la méthode de déposition

La méthode choisie pour la fabrication des films minces de PZT et de PT est la pulvérisation réactive in-situ du PZT en configuration plane [Bruchhaus 13], en faisant tourner le porte-substrat successivement sur les trois cibles Pb, Ti et Zr. Cette méthode est décrite en 2.1.5.

Cette méthode permet une flexibilité maximale, notamment de modifier la composition à volonté et de ce faire en cours de déposition, afin de faire germer une composition sur une autre plus favorable.

Finalement, on s'attend à ce qu'une méthode de déposition où la phase pérovskite du PZT est cristallisée in-situ nécessite des températures plus basses que les méthodes ex-situ, où un recuit de cristallisation est effectué après déposition. Par exemple, Bruchhaus et al. [Bruchhaus 13] donnent des températures descendant jusqu'à 450°C pour la pulvérisation in-situ, alors que des températures de recuit de plus de 600°C sont normalement nécessaires à la production de films de bonne qualité par la méthode sol-gel.

#### *Mélange entre les espèces constituantes*

Le mélange entre les espèces est un paramètre supplémentaire qui différencie notre méthode de celles où les espèces arrivent simultanément sur le substrat. En effet, les composants du PZT ne sont pas déposés simultanément, mais en séquence  $PbO_{\zeta}$ - $TiO_2$ - $ZrO_2$ . Pour une espèce donnée, le flux incident sur le substrat est schématisé à la fig. 6-2. Les pics de flux correspondent au passage du substrat sur les magnétons et sont donc décalés dans le temps pour les trois composants du PZT.

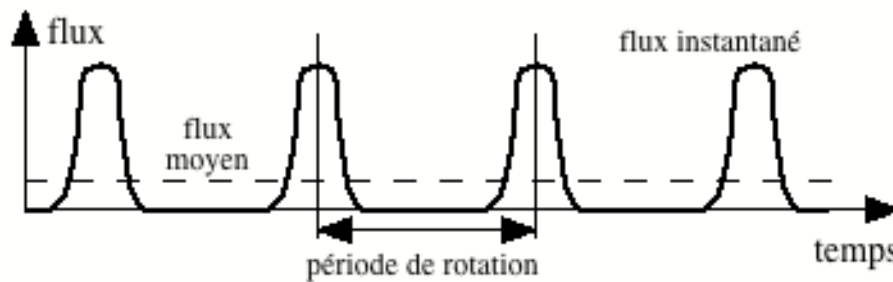


Figure 6-2. Évolution schématisée du flux incident d'une espèce sur le substrat.

### Effets spécifiques à la pulvérisation magnétron

La pulvérisation réactive au moyen de magnétrons engendre plusieurs effets:

- énergie conférée aux espèces pulvérisées
- réactivité extrême du plasma, due à la présence d'oxygène sous forme d'atomes ou de cations
- bombardement du substrat par des anions d'oxygène accélérés par la cible
- bombardement du substrat par des cations (argon, oxygène), celui-ci étant polarisé négativement par immersion dans le plasma des cibles ou par application d'une tension RF.

Ces effets sont des paramètres importants, mais qu'il est souvent difficile de contrôler individuellement. Les espèces de toutes sortes bombardant le substrat ont potentiellement deux conséquences:

- mobilité accrue à la surface du substrat, favorisant la densification
- désorption plus facile d'espèces volatiles, telles que le plomb.

### 6.2.2 - Stoechiométrie des films - définitions

On définit dans ce travail la composition brute du PZT en général avec les paramètres  $x$ ,  $y$  et  $\zeta$ , selon la formule brute  $Pb_yZr_xTi_{1-x}O_{2+y\cdot\zeta}$ , où  $x$  est la teneur en Zr,  $y$  celle en Pb et  $\zeta$  la stoechiométrie en oxygène du Pb ( $PbO_\zeta$ ), en admettant que les valences du Zr et du Ti sont +4. Aux paramètres de composition  $x$  et  $y$  correspondent les *flux relatifs*  $x'$  et  $y'$ . Ces quatre grandeurs sont définies par:

$$(6:2) \quad x = \frac{Zr}{Zr + Ti} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Pb, Zr, Ti} \\ \text{compositions dans le} \\ \text{film} \\ \Phi_{\text{Pb, Zr, Ti}} \\ \text{flux incidents (absolus)} \end{array} \right.$$

$$(6:3) \quad x' = \frac{\Phi_{Zr}}{\Phi_{Zr} + \Phi_{Ti}}$$

$$(6:4) \quad y = \frac{Pb}{Zr + Ti}$$

$$(6:5) \quad y' = \frac{\Phi_{Pb}}{\Phi_{Zr} + \Phi_{Ti}}$$

$x'$  est aussi la teneur nominale en Zr du film. Les flux relatifs dont il est question ici sont moyennés sur le temps de déposition, les flux étant en réalité pulsés (fig. 6-2) par le passage du substrat sur les cibles. Les flux absolus (moyens) ont été estimés à partir des taux de déposition des oxydes mesurés séparément.

Finalement, si on connaît la stoechiométrie en oxygène, on peut calculer  $\zeta$  par:

$$(6:6) \quad \zeta = \frac{O - 2 \cdot (Zr + Ti)}{Pb} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Pb, Zr, Ti, O} \\ \text{compositions} \\ \text{dans le film} \end{array} \right.$$

### 6.2.3 - Démarche expérimentale

Nous traiterons les différents aspects de la déposition du PZT dans l'ordre suivant:

- caractérisation du procédé en mode réactif
- étude de la déposition du PT en tant que système modèle
- étude de la déposition du PZT.

#### *Caractérisation du procédé en mode réactif*

Dans un premier temps, les cibles ont été caractérisées en mode réactif, afin de fixer les conditions (atmosphère) de déposition. Si on n'attend pas de problèmes avec le Zr et le Ti, la cible métallique de Pb est plus délicate:

- Le Pb est l'élément le moins réactif des trois
- Il existe des oxydes supérieurs ( $Pb_3O_4$ ,  $PbO_{1.44-1.57}$  et  $PbO_2$ ) à  $PbO$ . Ce dernier correspond à l'état d'oxydation nominal du Pb dans le PZT.

### ***Étude de la déposition du PT***

Le PT est plus facile à cristalliser que les composition de PZT plus riches en Zr, et est donc pressenti comme sous-couche de germination pour le PZT. D'autre part, sa modélisation est plus aisée, étant un composé plus simple. Finalement, il constitue une bonne référence pour l'auto-limitation de PbO, car la pression de vapeur de ce dernier dans le PT est la plus faible de la série des PZT (fig. 1-4).

Nous traiterons dans un premier temps la germination et la croissance du PT sur l'électrode de Pt d'orientation "aléatoire", en fait légèrement texturée (111). L'effet de la germination sera ensuite séparé de celui de la croissance 1) en variant les conditions au début de la déposition, puis en poursuivant la croissance avec des conditions identiques, et 2) en faisant germer une orientation aléatoire, puis en étudiant la croissance en fonction du temps de déposition (et donc de l'épaisseur déposée).

Finalement, l'effet de la nature de l'électrode (Pt ou RuO<sub>2</sub>) et de sa texture sur la germination du PT sera traité. Nous examinerons aussi l'effet de la modification de la surface du Pt par des couches de TiO<sub>2</sub>.

### ***Étude de la déposition du PZT***

Les mêmes études seront ensuite étendues au PZT, avec en plus l'effet d'une sous-couche de germination de composition proche du PT. La croissance du PZT sera étudiée plus en détail, en fonction des flux relatifs  $x'$  et  $y'$  (Pb et Zr selon 6:3 et 6:5), ainsi que les autres paramètres de déposition.

## **6.3 - PULVÉRISATION DU Pb, Zr ET Ti EN MODE RÉACTIF**

### ***Problématique***

La déposition réactive des trois cibles (Pb, Zr et Ti) doit être caractérisée, un état d'oxydation correct (Pb:+2, Ti et Zr:+4) devant être assuré afin de former la phase pérovskite et de garantir de bonnes propriétés électriques.

Les oxydes correspondants et leur enthalpie libre standard de formation par mole d'oxygène [Weast 60] sont: PbO (-383), ZrO<sub>2</sub> (-1036), et TiO<sub>2</sub> (-888 kJ/mol). Le Pb est l'élément le moins réactif et déterminera donc la pression minimale d'oxygène. D'autre part, si le Zr et le Ti ne peuvent se suroxyder, le Pb peut former des oxydes supérieurs [Abadir 82, Sorrel 122] tels que Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>1.44-1.57</sub> et PbO<sub>2</sub>.

### *Études effectuées*

Cette partie vise donc à établir et caractériser les conditions de déposition réactive du Pb, Zr et Ti que nous avons utilisé pour déposer le PZT. Les points suivants sont traités ici:

- transition des cibles entre mode métallique et oxydé
- effet du travail en DC ou RF
- stoechiométrie de l'oxyde de plomb
- stabilité et linéarité du travail des cibles

Dans un premier temps, nous examinerons la transition entre le mode de travail métallique et oxydé des trois cibles. Ayant à disposition deux alimentations DC et une RF (radiofréquence, 13.56 MHz), les cibles seront caractérisées dans les deux modes, afin de décider de l'attribution des alimentations. La stoechiométrie des films de  $PbO_x$ , déterminée d'après les phases observées par DRX, sera ensuite traitée.

#### **6.3.1 - Transition des cibles entre mode métallique et oxydé**

##### *Essais et mesures*

La pulvérisation réactive du Pb, Zr et Ti a été étudiée en mode DC ou RF. La tension des cibles, dont les sauts indiquent des transitions de mode, et le taux de déposition, obtenu à partir d'un cristal placé en face de la cible à 7 cm de celle-ci, sont mesurés en fonction du mélange des gaz Ar:O<sub>2</sub>. Le débit total et la pression sont maintenus constants pour un essai donné. Le tableau 6-II donne la gamme des paramètres utilisés.

débit total de gaz (Ar+O <sub>2</sub> )	20 sccm
fraction d'O <sub>2</sub>	0-100%
pression totale	2-40 mTorr (0.27-5.3 Pa)
puissance sur Pb	25-200 W
puissance sur Zr	200,500 W
puissance sur Ti	200,500 W

*Tableau 6-II. Paramètres utilisés pour l'étude des cibles.*

##### *Comparaison des trois éléments*

Les résultats, pour une pression de 16 mTorr et respectivement 50, 200 et 200 W (DC et RF) sur Pb, Zr et Ti, sont donnés aux figures 6-3 à 6-5. Aucun phénomène parasite (arcage) ne vient perturber le travail si la pression de base est inférieure à env. 1 mPa.

Comme attendu, la fraction d'oxygène de transition métal - oxyde est beaucoup plus basse pour le Zr et le Ti que pour le Pb. Le comportement très hystérétique du Zr et du Ti indique

que l'oxygène est initialement consommé par le métal déposé quand la cible travaille en mode métallique, et la transition est déterminée surtout par le rapport entre le débit d'oxygène et la puissance sur la cible.

Dans le cas du Pb, la pression partielle d'oxygène est déterminante, et pratiquement aucune hystérèse n'est observée. D'autre part, la diminution de taux est beaucoup plus progressive, ne montrant pas de transition nette.

### Mode DC et RF

La pulvérisation réactive en mode RF entraîne une plus grande dissipation d'énergie dans le plasma. Il en résulte une diminution du taux et une plus grande réactivité du plasma: la pression d'oxygène nécessaire pour empoisonner la surface de la cible et passer du mode métallique au mode oxydé est 2-3 fois plus faible en mode RF.

### Effet de la pression totale

L'effet de la pression, dans 100% O<sub>2</sub>, est reporté à la fig. 6-6. Les autres mélanges Ar:O<sub>2</sub> ont le même effet, tant qu'on reste dans un mode (métal ou oxyde). Dans l'ensemble, le comportement est typique de la pulvérisation magnétron, où le taux dépend peu de la pression dans un assez large domaine, pour diminuer à haute pression à cause de la dispersion des espèces pulvérisées par le gaz.

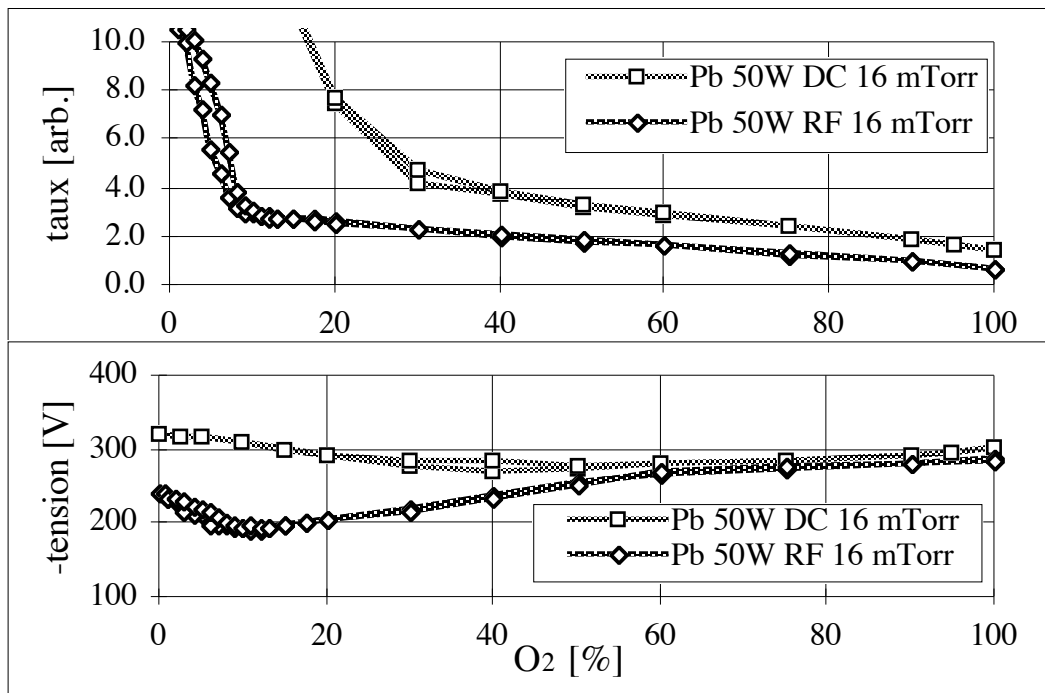


Figure 6-3. Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Zr à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).



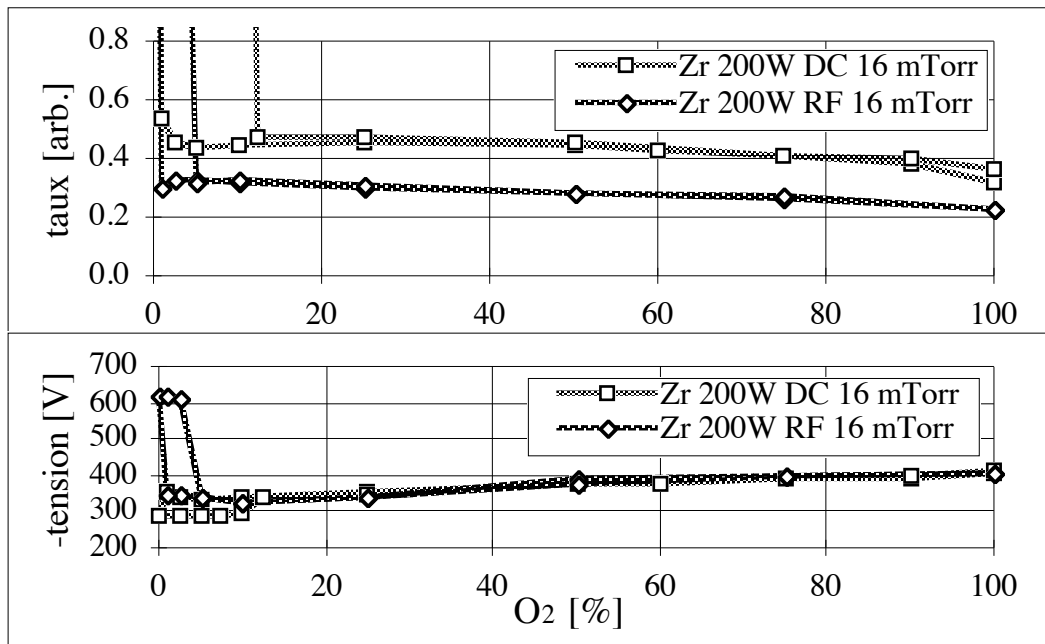


Figure 6-4. Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Zr à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).

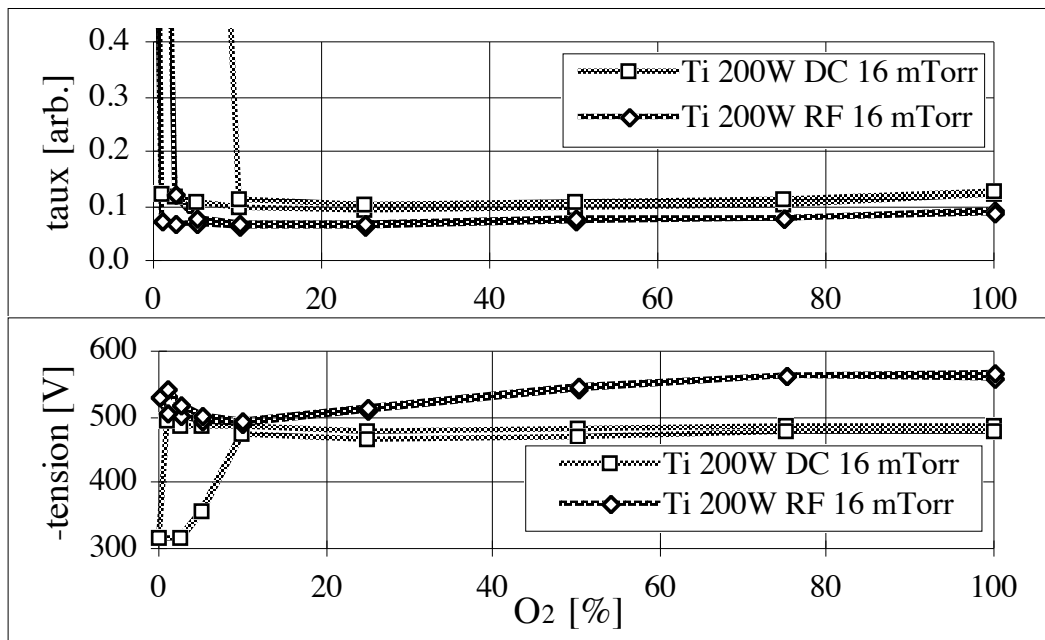


Figure 6-5. Taux (unités arbitraires) et tension/polarisation pour la cible de Ti à 200W DC ou RF en fonction de la fraction d'O<sub>2</sub> (Ar+O<sub>2</sub> = 20 sccm).

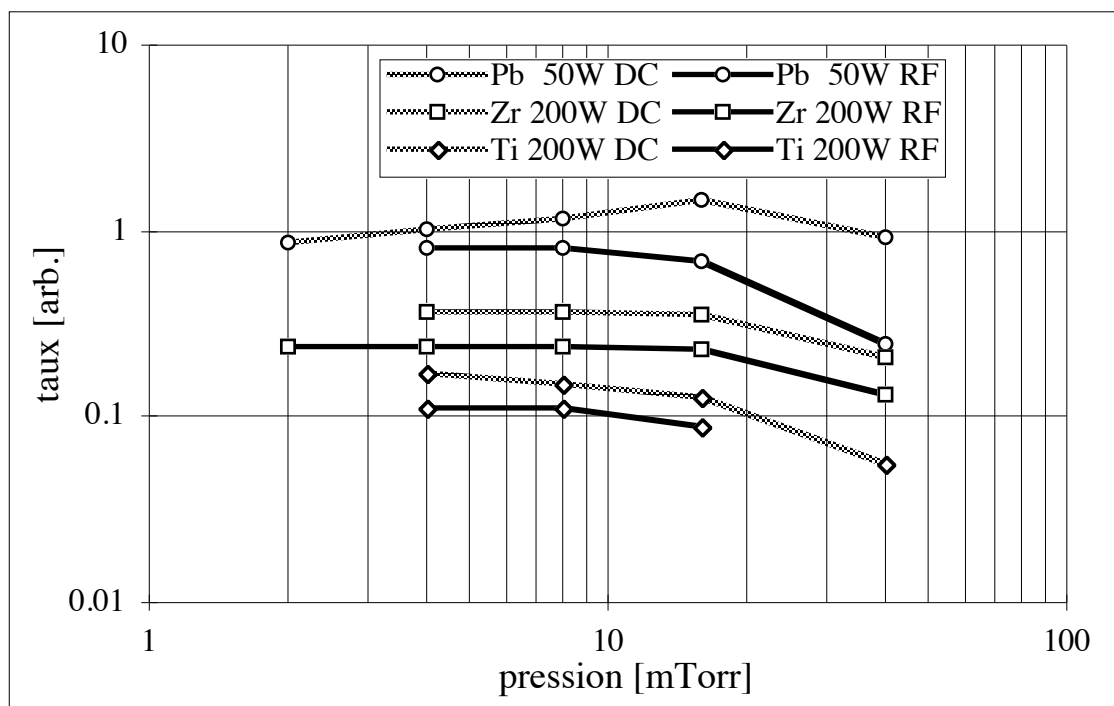


Figure 6-6. Taux (unités arbitraires) de Pb, Zr et Ti (en DC et RF), en fonction de la pression dans 100% (20 sccm)  $O_2$ .

### 6.3.2 - Stoechiométrie de l'oxyde de Pb

#### Échantillons et mesures

Nous avons effectué une caractérisation grossière de la stoechiométrie de l'oxyde de plomb déposé par pulvérisation réactive. Une série de films a été déposée sur verre à cette fin à 50 W DC et 40 mTorr de pression totale, en variant le mélange  $Ar:O_2$  et la température. Chaque film a été analysé par diffraction des rayons X (DRX), en notant de plus la couleur et la présence ou non d'une conductivité électrique mesurable.

#### Résultats et discussions

Les résultats tirés des spectres DRX (phase majoritaire, ainsi que quelques autres pics observés), la couleur et la présence ou non d'une conductivité électrique mesurable dans la couche sont reportés au tableau 6-III. Il n'est possible d'obtenir des films de  $PbO$  qu'à très faible fraction d' $O_2$  dans le gaz de pulvérisation, domaine où l'opération stable et reproductible de la cible est impossible. Le plomb déposé dans des conditions stables à haute pression est donc fortement suroxydé. D'autre part, l'élévation de la température n'influe pratiquement pas sur les phases cristallines observées.

Le plasma est donc potentiellement extrêmement oxydant: si on se réfère aux travaux de White et Roy [White 123], la phase  $PbO_{1.57}$  n'est stable à 450°C qu'au-delà de 30 atm  $O_2$  (3 MPa), alors qu'elle est dominante dans nos résultats à env. 5 Pa. Ce fort pouvoir oxydant est dû à la présence d'oxygène atomique et ionique dans le plasma réactif [Ricard 124].

Fraction $O_2$ (débits Ar: $O_2$ ) [% ,sccm]	Pression partielle $O_2$ [mTorr]	Phases observées par DRX couleur présence de conductivité électrique			
		310°C	370°C	450°C	490°C
5% (38: 2)	2	PbO (m+l) jaune	PbO (m+l) jaune	PbO (m+l) jaune/orange	PbO (m+l) jaune/orange
10% (18: 2)	4	$PbO_{1.44-1.55}$ brun sombre	$PbO_{1.44-1.55}$ brun sombre	$PbO_{1.44-1.55}$ brun sombre	$PbO_{1.44-1.55}$ brun sombre
20% (16: 4)	8	$PbO_{1.57}$ + $Pb_2O_3$ brun sombre conducteur	$PbO_{1.57}$ brun sombre	$PbO_{1.57}$ + $Pb_3O_4$ + $Pb_2O_3$ brun sombre	$PbO_{1.57}$ brun sombre
50% (10:10)	20	$PbO_{1.57}$ + $Pb_2O_3$ brun conducteur	$PbO_{1.57}$ brun	$PbO_{1.57}$ + $Pb_3O_4$ brun	$PbO_{1.57}$ brun
100% ( 0:20)	40	$PbO_{1.57}$ + $Pb_2O_3$ + $PbO_2$ brun clair conducteur	$PbO_{1.57}$ brun clair conducteur	$PbO_{1.57}$ + $Pb_3O_4$ brun clair	$PbO_{1.57}$ brun clair

Tableau 6-III. Phase(s) cristalline(s), couleur et conductivité des films obtenus par déposition de Pb en mode réactif dans différents mélanges, à une pression totale de 40 mTorr (5.3 Pa) et différentes températures.

(m+l):  $PbO$  (massicot) +  $PbO$  (litharge);  $PbO_{1.57}$ :  $Pb_{12}O_{19}$

### 6.3.3 - Stabilité et linéarité des cibles

#### Stabilité à longue durée des cibles

Une érosion normale des cibles Ti et Zr a été constatée lors des essais préliminaires de déposition de PZT, pour autant qu'on reste en mode oxyde, ce qui est toujours le cas, la pression minimale d'oxygène étant déterminée par la cible de Pb.

Par contre, la cible de Pb montre une évolution anormale en travail à haute pression en atmosphère mixte, donnant lieu à des problèmes de reproductibilité. L'examen microscopique révèle une surface altérée, couverte de cônes. Cette morphologie est signe de zones plus ou

moins oxydées, qui se décapent à des taux différents. Une autre explication à l'évolution des caractéristiques est la lente dérive de la taille du canal d'érosion en fonction de la puissance, du mélange, etc., qu'on ne détecte pas par un test à courte durée comme ceux qui ont été utilisés pour caractériser la cible.

Nous ne pouvons donc travailler en atmosphère mixte (50% O<sub>2</sub>) qu'à basse pression (4 mTorr), où le bombardement risque d'être important et le plomb d'être sous-oxydé. L'utilisation de pressions plus élevées n'est possible que dans O<sub>2</sub> pur, où le plomb est par contre suroxydé.

### *Linéarité en fonction de la puissance*

Les cibles de Ti et Zr en mode DC sont très linéaires, c'est-à-dire que le taux mesuré, tant par le cristal que par mesure après coup de l'épaisseur, est linéaire avec la puissance appliquée.

En revanche, la variation du taux en fonction de la puissance du Pb en mode RF dans 16 mTorr (2.1 Pa) et 100% O<sub>2</sub>, reportée à la fig. 6-7, est nettement plus complexe. Le flux de Pb doit donc être mesuré pour toute la gamme de puissances appliquées.

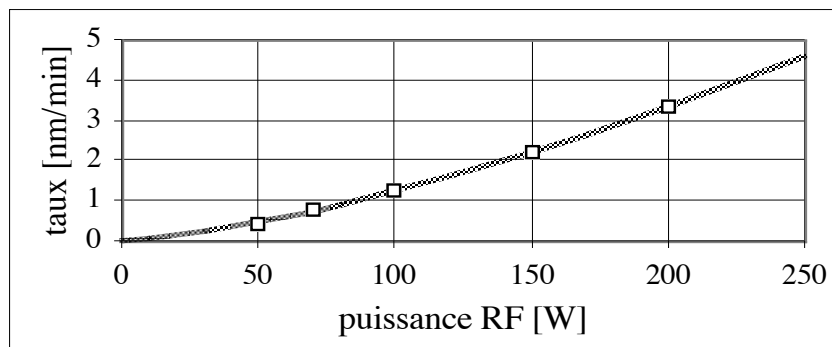


Figure 6-7. Taux de PbO<sub>x</sub> en fonction de la puissance RF sur la cible de Pb pour une déposition à froid dans les mêmes conditions que le PZT (porte-substrat tournant).

## **6.3.4 - Discussions et choix des conditions de travail**

### *Attribution des cibles*

Nous avons choisi d'attribuer l'alimentation RF au Pb et DC au Ti et Zr pour les raisons suivantes:

- Le surcroît de réactivité conféré par le travail en mode RF permet d'équilibrer quelque peu les réactivités des trois éléments.
- Pour des raisons d'équivalence (afin de traiter les sites B de la même manière), il est préférable de travailler dans le même mode avec le Ti et le Zr.
- Le Pb a de loin le taux le plus élevé à puissance équivalente, et reçoit donc l'alimentation la plus faible: celle travaillant en RF.

### **Gaz et pressions utilisés**

Les raisons énoncées ci-dessous nous ont conduit à travailler essentiellement dans 16 mTorr (2.1 Pa) d'oxygène pur, bien que cette atmosphère soit défavorable du point de vue de la stoechiométrie en oxygène:

- Le taux commence à diminuer fortement au-delà en raison de la dispersion des espèces éjectées de la cible par le gaz de pulvérisation.
- La pression partielle importante d'oxygène nécessaire dans le gaz de pulvérisation entraîne la génération d'une quantité considérable d'anions d'oxygène, qui peuvent détruire la couche. Le travail à haute pression dans O<sub>2</sub> pur en augmente le flux, mais, par thermalisation et diminution de la tension de la cible, en diminue l'énergie.
- Le travail à cette pression doit se faire dans O<sub>2</sub> pur pour des raisons de stabilité de la cible de Pb.

Un couvre-anode est utilisé sur les trois cibles afin de diminuer la dérive des caractéristiques due au recouvrement de l'anode par un oxyde isolant. Certains essais ont aussi été effectués à 4 mTorr (0.53 Pa) avec un rapport Ar:O<sub>2</sub> de 1:1.

## **6.4 - PT: ÉTUDE EN FONCTION DES CONDITIONS DE DÉPOSITION**

Le but de cette partie est une compréhension des mécanismes de germination et de croissance du PT, en fonction des conditions de déposition, sur une surface pure de Pt ayant une orientation essentiellement aléatoire, mais présentant une certaine texture (111). L'étude détaillée et séparée de la germination sur les différentes électrodes et de la croissance fait l'objet des deux parties suivantes.

### **6.4.1 - Échantillons**

Pour une étude donnée, nous avons fixé le flux molaire (moyen) de TiO<sub>2</sub>, et la distance entre le plan du substrat et celui des cibles. Se reporter aussi à la partie 2.1.5 pour les détails de la déposition. 4 séries d'échantillons ont été déposées, en variant:

- 1) le flux de plomb et la température
- 2) le flux de plomb et l'atmosphère de déposition
- 3) la distance de diffusion entre couches de PbO et TiO<sub>2</sub> successives
- 4) le bombardement ionique par application d'une polarisation RF sur le substrat.

Le tableau 6-IV répertorie les paramètres de déposition utilisés pour ces séries, qui sont brièvement décrites ci-dessous.

### 1) *Température et flux de plomb*

Dans un premier temps, nous avons varié les paramètres de déposition de base tels que la température et le flux de plomb, en cherchant leur influence sur la stoechiométrie de la couche et sa texture.

### 2) *Atmosphère et flux de plomb*

L'atmosphère de déposition influe sur le bombardement de la surface du substrat et l'état d'oxydation du plomb. On escompte donc une forte influence de l'atmosphère dans les procédés de pulvérisation.

### 3) *Distance de diffusion entre couches de PbO et TiO<sub>2</sub>*

La déposition dans notre méthode est en fait alternée. Un paramètre supplémentaire est donc la distance de diffusion entre couches de PbO et TiO<sub>2</sub>, qu'on peut exprimer en monocouches de pérovskite déposées par tour et qu'on modifie en variant la vitesse de rotation du porte-substrat.

Paramètres	Valeurs série 1	Valeurs série 2	Valeurs série 3	Valeurs série 4	
température de déposition (calibrée)	<b>490</b> <b>530</b> <b>570</b>	530	530	530	[°C]
flux relatif de Pb (y')	<b>0 - 9.6</b>	<b>0 - 9.6</b>	5.35	2.20	
période de rotation du porte-substrat	10	10	10		[s]
polarisation RF du porte-substrat	sans (env. -18)	sans (env. -18)	sans (env. -18)	<b>-18</b> <b>-70</b> <b>-120</b>	[V]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PT stoechiométrique selon $\phi_{Ti}$	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / <b>1.2</b> <b>2.4</b> <b>12.1</b> <b>24.2</b>	env. 3 / 1.2	[nm / min]
pression / mélange Ar:O <sub>2</sub>	4 / 1:1	<b>4 / 1:1</b> <b>4 / 0:1</b> <b>16 / 0:1</b>	4 / 1:1	16 / 0:1	[mTorr / - ]
durée de la déposition	100	100	100	100	[min]

Tableau 6-IV. Conditions de déposition pour les séries 1 à 4. Les paramètres variés sont en gras.

#### 4) bombardement ionique

L'effet du bombardement ionique a été étudié séparément en appliquant différentes puissances RF sur le porte-substrat sans modifier les autres paramètres. La polarisation de -18V est celle mesurée en l'absence de puissance RF, le porte-substrat étant flottant et proche des cibles et se polarisant donc négativement.

#### Caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés par mesure de l'épaisseur, diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). La composition est estimée grossièrement à partir des épaisseurs selon I:4 (voir annexe I). Dans un cas, elle a aussi été mesurée par EDS.

### 6.4.2 - Température et flux de plomb (série 1)

#### Teneur en plomb

La composition (estimée à partir des mesures d'épaisseur) est donnée en fonction du flux de plomb et de la température à la fig. 6-8. Une forte ré-évaporation du Pb excédentaire semble se produire, le taux de déposition saturant à des valeurs essentiellement identiques pour les trois températures de déposition.

Le plateau de la teneur en Pb est proche de la valeur stoechiométrique, les incertitudes liées à cette estimation ne permettant pas de fixer une valeur précise. D'autre part, même dans des conditions sous-stoechiométriques, le coefficient de collage du PbO, si on fait l'hypothèse que seul celui-ci est volatil, est inférieur à l'unité, les courbes restant en dessous de la droite  $y=y'$ .

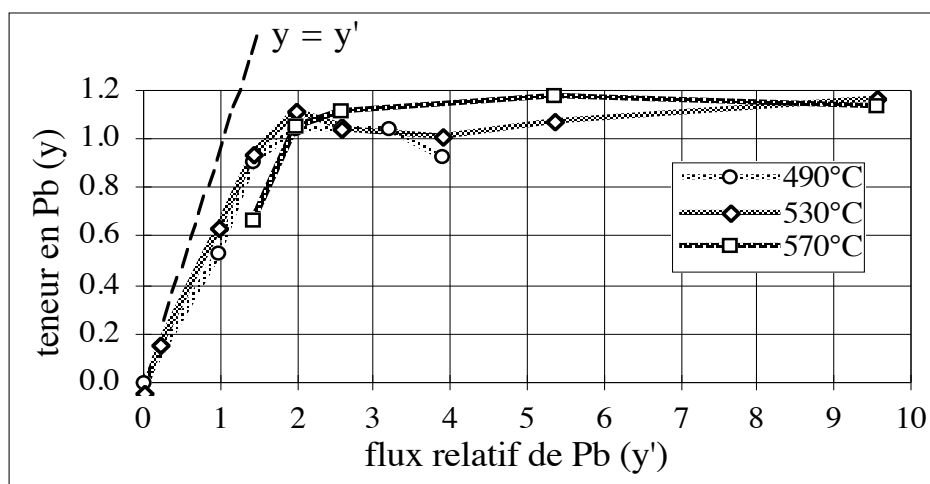


Figure 6-8. Composition estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction du flux relatif de plomb et de la température de déposition - série 1.

### Analyse DRX

Les spectres DRX sont montrés, pour les trois températures, à la fig. 6-9, ainsi que les résultats mentionnés ci-dessous. Un fort excédent de Pb est nécessaire pour cristalliser la phase pérovskite ( $y' \geq 2$ ) du PT. Aux flux de plomb et températures élevés, seule la phase pérovskite est obtenue. Un début de formation de phases parasites est observé à flux de Pb élevé à la température la plus basse (490°C).

On calcule à partir des pics DRX les paramètres de texturation  $P_{100}$ ,  $P_{110}$ ,  $P_{111}$  (d'après 2.3.2) des trois orientations (100), (110) et (111) de la phase pérovskite. Les pics multiples des modifications à basse symétrie (tétragonale, rhomboédrique) sont comptés ensemble. Ces paramètres sont reportés à la fig. 6-10.

Aux flux de plomb élevés et à basse température, les films sont presque entièrement orientés selon (001+100). L'utilisation de la température la plus élevée (570°C) nécessite un flux de plomb plus élevé pour obtenir l'orientation (001+100), et entraîne parallèlement l'apparition d'une orientation (111). Les pics (101+110), normalement dominants dans la poudre, sont presque absents

Les contraintes induites par le procédé et le refroidissement influencent, dans le cas des films orientés selon (001+100) la distribution entre les plans (001) et (100). Des films orientés selon (001) sont souhaités, cette direction étant l'axe polaire dans les PZT tétragonaux. On calcule donc la fraction de  $\alpha$  de (001) selon Ijima et al. [Iijima 39]:

$$(6:7) \quad \alpha = \frac{I_{001}}{I_{001} + I_{100}} \quad \left| \begin{array}{l} I_{001,100} \text{ intensité des réflexions (001)} \\ \text{et (100)} \end{array} \right.$$

Le résultat des calculs est donné pour les trois températures à la fig. 6-11. Aux deux températures inférieures,  $\alpha$  augmente avec le flux relatif de plomb  $y'$ . Dans tous les cas, la valeur de  $\alpha$  est nettement plus élevée que celle dans la poudre (0.33). D'autre part, le pic (001) est aussi nettement plus large que (100).



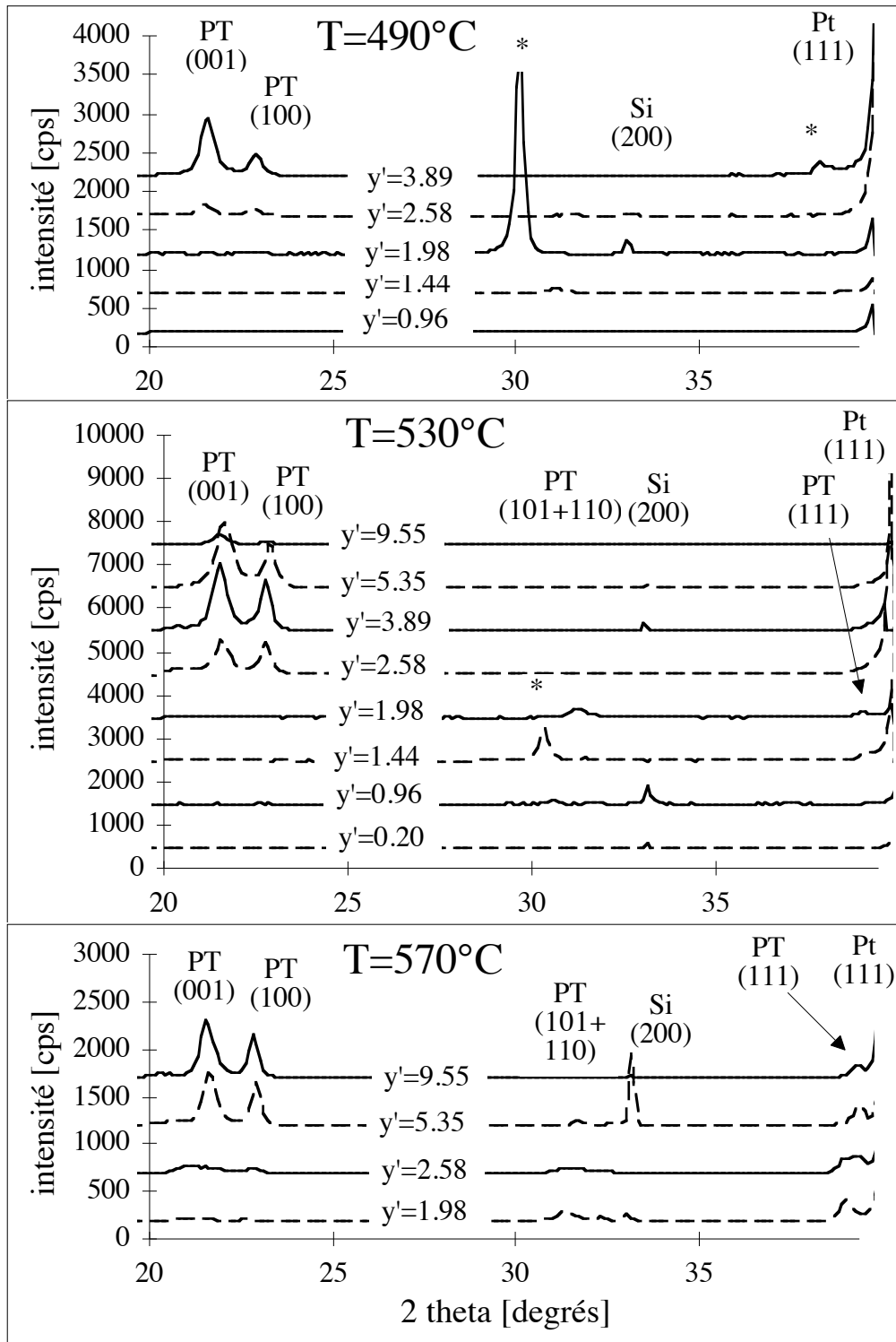


Figure 6-9. Spectres DRX du PT déposé à 4 mTorr (Ar:O<sub>2</sub>=1:1), en fonction du flux relatif de plomb et de la température - série 1. \*: secondes phases.

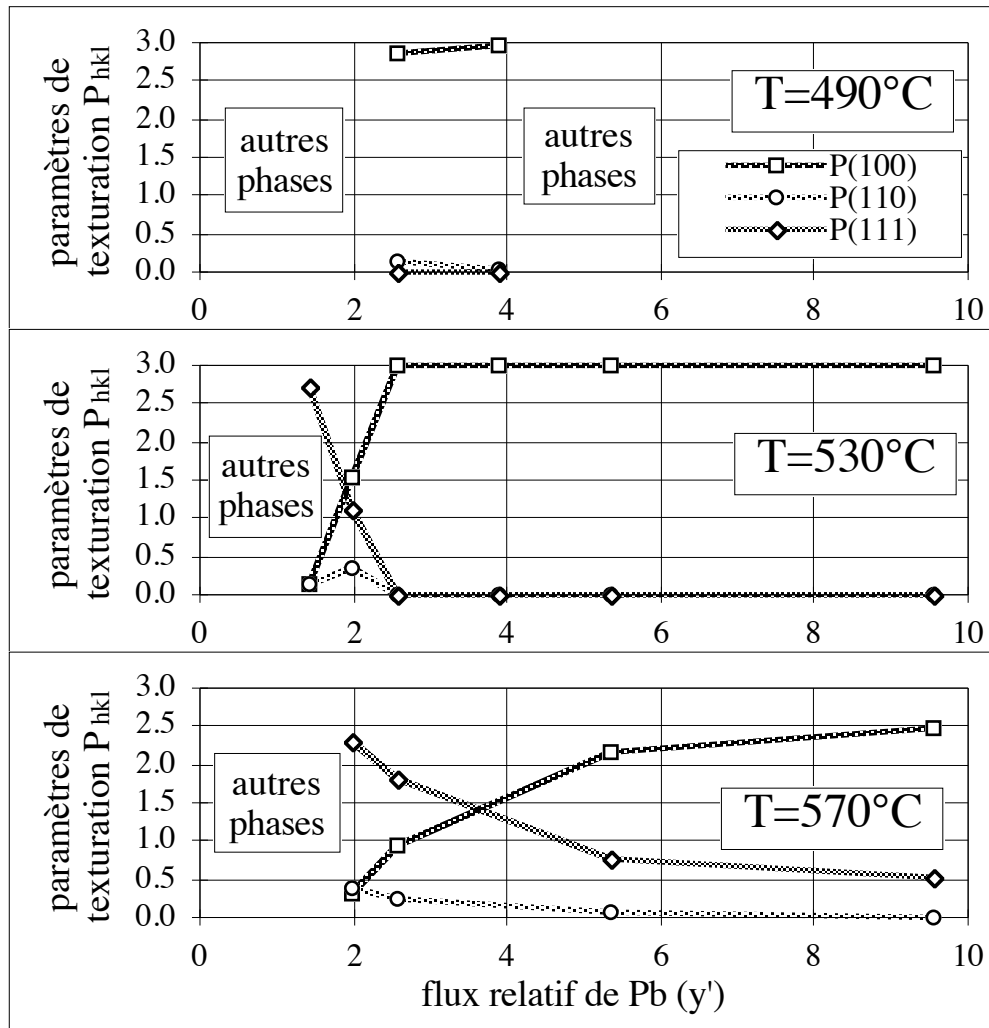


Figure 6-10. Paramètres de texturation des trois orientations (100), (110) et (111) de la pérovskite cubique, en fonction du flux relatif de plomb ( $y'$ ) et de la température ( $T$ ) - série 1.

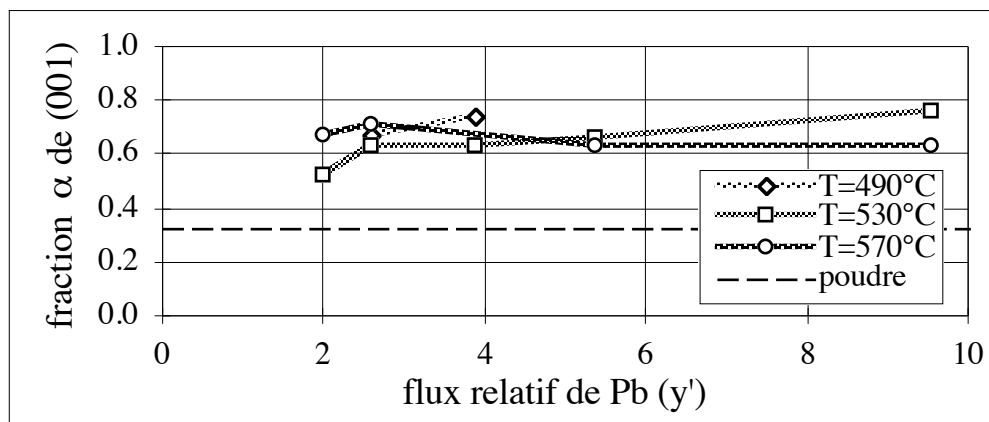


Figure 6-11. Fraction  $\alpha$  de (001) dans (001+100), en fonction du flux relatif de plomb ( $y'$ ) et de la température ( $T$ ) - série 1.

### Microstructures MEB

La fig. 6-12 illustre la différence entre la croissance à des valeurs du flux relatif de Pb ( $y'$ ) faibles et élevées. Les films déposés à des flux de Pb élevés ont une morphologie plate qui semble, dans tous les films observés, caractéristique de la croissance de l'orientation (001+100) obtenue à des flux de plomb élevés. En revanche, des facettes apparaissent si on reste dans le domaine de la pérovskite, mais à des flux de plomb plus faibles.

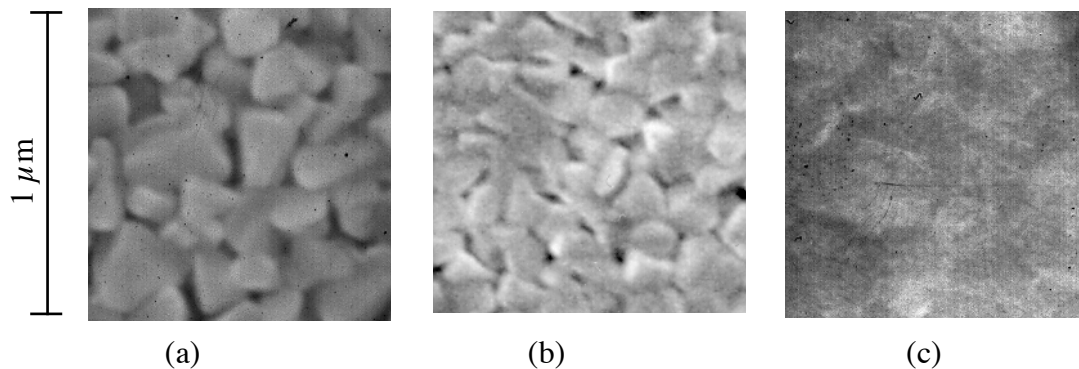


Figure 6-12. Microstructures MEB de la surface d'échantillons produits à des flux de plomb différents ( $y'=3.22$  (a),  $5.35$  (b) et  $9.55$  (c);  $530^{\circ}\text{C}$   $4\text{mTorr}$   $\text{Ar}:\text{O}_2=1:1$ ).

### 6.4.3 - Atmosphère de travail et flux de plomb (série 2)

En prenant la température intermédiaire ( $530^{\circ}\text{C}$ ) et en variant l'atmosphère de travail, on obtient selon la même procédure (mesure d'épaisseurs), les estimations de composition à la fig. 6-13.

Si toutes les courbes ont la même allure, les films déposés dans  $\text{O}_2$  pur ont besoin d'un flux de Pb nettement plus faible pour atteindre la stoechiométrie. De plus, dans le domaine sous-stoechiométrique, ils suivent la droite  $y=y'$ , c'est-à-dire que le coefficient de collage du Pb se monte env. à 1. Ce dernier est nettement inférieur (env. 0.7) pour les film déposés en atmosphère mixte à basse pression.

L'analyse par DRX et la microscopie montre aussi les mêmes tendances. Le domaine où on obtient l'orientation (001+100) intervient à des valeurs de  $y'$  nettement plus faibles dans  $\text{O}_2$  pur.

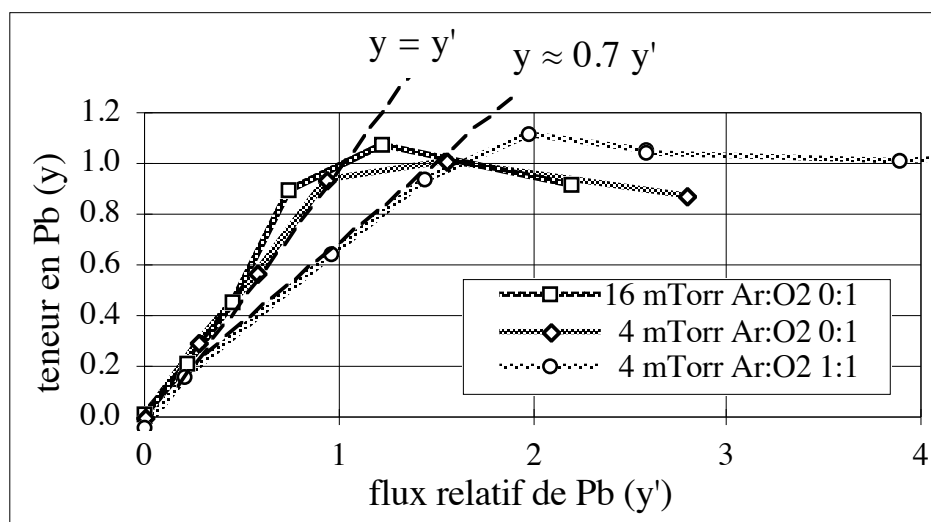


Figure 6-13. Composition estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction du flux relatif de plomb et de l'atmosphère de travail - série 2.

#### Confirmation de la composition par microsonde

Une microsonde (2.7.2) a été utilisée sur un échantillon (530°C,  $y'=2.20$ , 16 mTorr O<sub>2</sub>, sans polarisation RF) pour affiner la valeur du plateau de composition. L'effet de l'épaisseur des couches sur le résultat a été examiné, afin de déterminer l'épaisseur minimale de film nécessaire pour obtenir de bons résultats à la tension d'accélération choisie. Le modèle utilisé donne les concentrations massiques (masse par volume) des éléments, ce qui permet d'obtenir par différences la teneur en oxygène. Les paramètres  $y$  et  $d$  sont calculés à partir des concentrations atomiques. Le tableau 6-V donne les résultats.

La limite à partir de laquelle la minceur du film fausse les compositions obtenues se situe entre 150 et 300 nm pour la tension d'accélération utilisée de 10 kV. Comme prévu d'après les épaisseurs, le film est stoechiométrique en plomb. Il est difficile La mesure de la concentration d'oxygène étant entachée de très grosses incertitudes, il est difficile de se prononcer sur la stoechiométrie dans ce cas, qui semble grosso modo respectée.

épaisseur [nm]	Pb [%]	Ti [%]	O [%]	$y$	$\zeta$
150	9.7	9.9	80.4	0.98	6.25
300	18.5	18.2	63.3	1.02	1.45
600	21.0	19.8	59.2	1.06	0.93

Tableau 6-V. Résultats des analyses EDS sur le PT déposé à 530°C dans 16 mTorr O<sub>2</sub>, avec un flux relatif de Pb ( $y'$ ) de 2.20.

$y$  et  $d$  sont les paramètres de composition dans  $Pb_y(Zr,Ti)O_{2+yd}$ .

#### 6.4.4 - Nombre de monocouches par tour (série 3)

En ralentissant la vitesse de rotation du porte-substrat, on augmente l'épaisseur déposée par tour. La fig. 6-14 donne la composition (estimée comme ci-dessus), en fonction du nombre de monocouches de pérovskite (selon le flux de Ti) déposées par tour. La teneur en Pb chute, ainsi que l'orientation (100+001) du PT mesurée par DRX. Le comportement est donc semblable à une diminution du flux relatif de Pb. Toutefois, la diffusion est assez rapide, et la composition reste quasiment stoechiométrique aux incertitudes près (d'après le taux de déposition) presque jusqu'à 10 monocouches de pérovskite par tour.

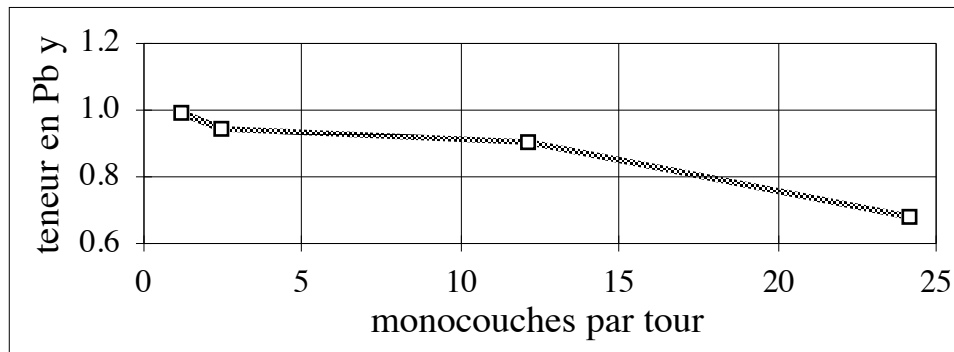


Figure 6-14. Teneur en Pb (y) estimée d'après les mesures d'épaisseur, en fonction du nombre de monocouches de pérovskite déposées par tour - série 3.

#### 6.4.6 - Polarisation RF appliquée au substrat (série 4)

Les figures 6-15 et 6-16 illustrent l'effet du bombardement ionique, induit par une polarisation RF du substrat, sur les spectres DRX, les paramètres de texturation et la teneur en Pb. La teneur en Pb n'est pas sensiblement réduite dans ce cas, un important excès de plomb ayant été employé ( $y'=2.20$  dans 16 mTorr  $O_2$ ), mais la texture (001+100) est supprimée pour un bombardement ionique élevé. Les résultats sont semblables à ceux d'une diminution du flux de Pb ou une augmentation de la température de déposition.

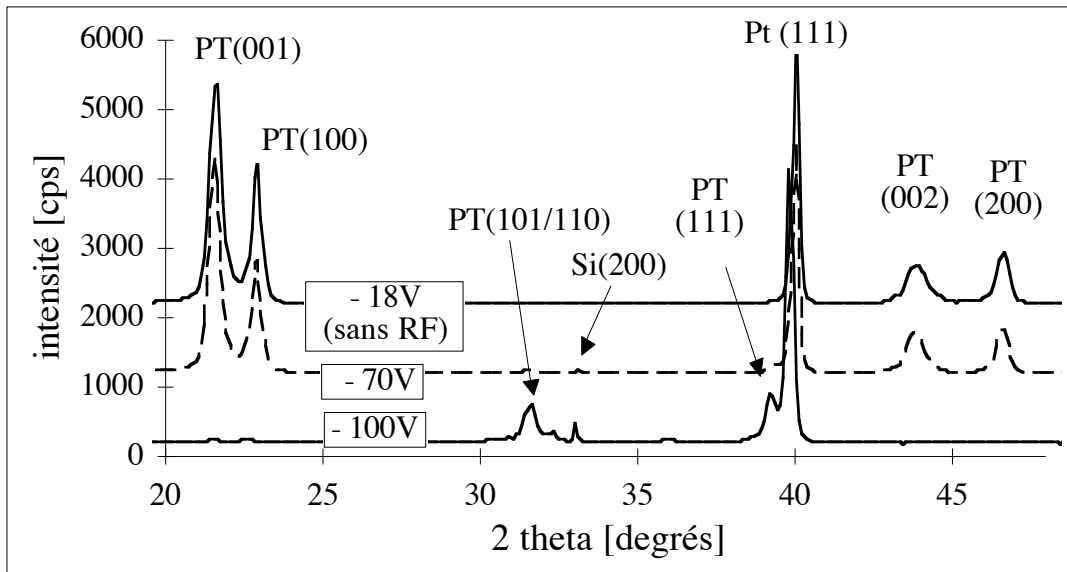


Figure 6-15. Spectre DRX de films de PT, en fonction de la polarisation moyenne du substrat - série 4.

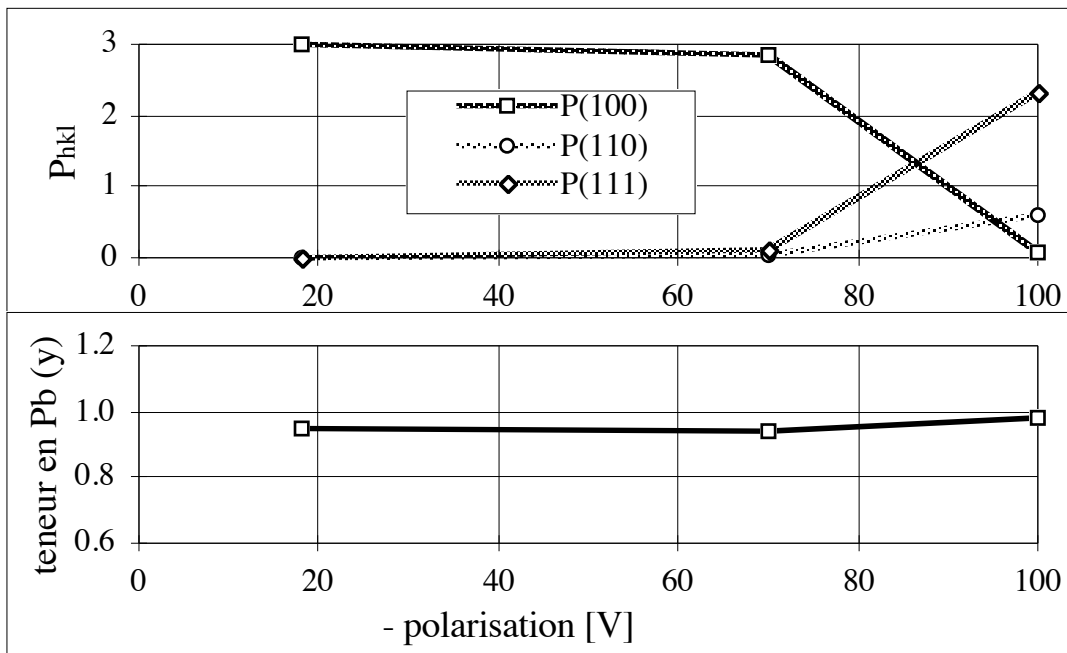


Figure 6-16. Paramètres de texturation et teneur en Pb estimée d'après les mesures d'épaisseur, en fonction de la polarisation moyenne du substrat - série 4.

## 6.4.7 - Discussions - conditions de dépôt du PT

### *Influence de l'atmosphère sur le coefficient de collage du plomb*

Une faible oxydation du plomb obtenue par travail dans une atmosphère mixte à basse pression est délétère à l'incorporation du plomb dans la couche (fig. 6-13), même si aucun Pb métallique n'est observé dans les couches de  $PbO_x$  déposées à froid dans les mêmes conditions. Le flux de plomb éjecté de la cible de plomb en atmosphère peu oxydante est donc partiellement sous-oxydé, et est probablement constitué d'un mélange de Pb et de PbO. Lors de la déposition à froid, une partie de cette sous-oxydation peut être compensée par l'oxydation sur le substrat, alors que, dans le cas de la déposition de PT in-situ, le Pb non lié à l'oxygène, très volatil, ne peut rester sur le substrat.

Dans le cas du travail à 4 mTorr en atmosphère mixte, on peut estimer le pourcentage de Pb non oxydé émis de la cible à env. 30% en se basant sur le coefficient de collage observé de 0.7. On s'attend à ce que ce déficit augmente à haute puissance appliquée sur la cible, compliquant l'interprétation.

Le bombardement induit par le travail à basse pression semble avoir dans ces expériences peu d'influence, les résultats obtenus dans l'oxygène pur aux deux pressions différentes étant semblables. On n'observe pas, contrairement à ce qu'on pouvait attendre des tests préliminaires (6.3.2), de problèmes de cristallisation de la pérovskite dus à la suroxydation du plomb dans le plasma d'oxygène pur.

### *Stoechiométrie en plomb*

L'oxyde de plomb est l'élément volatil du PT (et du PZT), et constitue donc la variable en matière de composition. Dans le cas du Ti (et du Zr), on admet à priori que le coefficient de collage est essentiellement indépendant des conditions de déposition.

Le coefficient de collage du PbO dépend très fortement de la stoechiométrie, à un tel point qu'une auto-limitation de celle-ci est observée, suivant les conditions de déposition.

Trois régimes de déposition sont observés:

- i) Régime sous-stoechiométrique. D'autres phases que la pérovskite sont observées. Le coefficient de collage du Pb est élevé, voire proche de l'unité si les conditions sont suffisamment oxydantes.
- ii) Régime stoechiométrique à flux de Pb modéré. Les grains sont rugueux, indiquant une faible mobilité lors de la croissance. Une faible texture (111) est obtenue.
- iii) Régime stoechiométrique à flux de Pb élevé. La surface est lisse, indiquant une forte mobilité. Une forte texture (001+100) est obtenue.

D'après la fig. 6-8, la transition entre (i) et (ii), ne dépend pratiquement pas de la température dans le domaine étudiée. Le maximum apparent de composition aux flux

modérés (figures 6-8 et 6-13) est probablement dû à la plus grande rugosité (ou à une densité plus faible) des films déposés avec des flux de Pb modérés. De même, l'application d'une polarisation RF ne semble pas diminuer notablement la teneur en Pb. En revanche, la transition entre (ii) et (iii) dépend de la température et de la polarisation RF, et est donc due à un autre mécanisme. Notamment, à 570°C, on n'obtient pas une texture purement (001+100), même au flux de plomb maximal.

Il est donc utile de comparer les excédents de Pb utilisés ( $\Phi_{\text{Pb}} - \Phi_{\text{Ti}}$ ) aux pertes par évaporation thermique de PbO. En général, le flux de Pb perdu par la surface du film s'écrit:

$$(6:8) \quad \Phi_{\text{Pb}}^{(\text{perdu})} = \Phi_{\text{Pb}} - \Phi_{\text{Pb}}^{(\text{incorporé})} \quad \left| \quad \Phi_{\text{Pb}} = \Phi_{\text{Pb}}^{(\text{incident})}\right.$$

Si on admet qu'à  $\Phi_{\text{Pb}}$  suffisamment élevé, la composition est stoechiométrique, et que les mesures faites à température ambiante pour le Ti sont valables à haute température, on peut écrire:

$$(6:9) \quad \Phi_{\text{Pb}}^{(\text{perdu})} = \Phi_{\text{Ti}} (y' - 1)$$

Pour les résultats de cette partie, on des valeurs de  $\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{perdu})}$  qui vont jusqu'à 620 et 100  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ , dans 4 mTorr 50% O<sub>2</sub> et 16 mTorr 100% O<sub>2</sub> respectivement. On peut comparer ces valeurs aux taux d'évaporation de PbO  $\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{évaporé})}$ , calculés pour le PbO pur et dans le PT en extrapolant les données de Härdtl et Rau [Härdtl 6] (fig. 1-4) aux 3 températures de déposition. On estime  $\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{évaporé})}$  par l'équation de Hertz-Knudsen:

$$(6:10) \quad \Phi_{\text{Pb}}^{(\text{évaporé})} = \frac{\alpha_e \cdot p_{\text{PbO}}^*}{\sqrt{2\pi \cdot M_{\text{PbO}} \cdot RT}} \quad \left| \begin{array}{ll} \alpha_e & \text{coefficient} \leq 1 \\ p_{\text{PbO}}^* & \text{pression de vapeur} \\ M_{\text{PbO}} & \text{masse molaire} \\ R & \text{constante des gaz} \\ & \text{parfaits} \\ T & \text{température} \end{array} \right.$$

Ces données sont reportées au tableau 6-VI, et comparées aux valeurs maximales d'excédent de Pb utilisées dans nos expériences. A 490°C, on commence à observer des traces d'oxyde de plomb au flux de plomb maximal, alors que ce point n'a pas été atteint à 530°C et 570°C, malgré les flux de plomb très importants utilisés. Il est donc évident que l'évaporation purement thermique du PbO ne peut être le mécanisme dominant d'auto-limitation de la composition, car elle ne devient comparable à l'excédent de flux qu'à 570°C. D'autres facteurs influencent donc la perte du plomb excédentaire.



- L'énergie des espèces déposées et le bombardement de la surface dans le plasma induit un décapage et un échauffement de la surface.
- La sous- ou suroxydation du plomb, à l'émission de la cible et sur le substrat en modifie la volatilité.

Le bombardement de la surface du film et une sous-oxydation du plomb entraînent une volatilité accrue de ce dernier et, comme le schématise la fig. 6-17, repoussent vers des températures plus basses et des flux de plomb plus élevés la limite au-delà de laquelle un excédent de plomb est incorporé dans le film. Cette interprétation est confirmée par les résultats obtenus par Ueno et Ishiwara [Ueno 120] et de Keijser et Dormans [Keijser 109] pour l'évaporation et la déposition chimique en phase vapeur respectivement. Dans ces cas, l'auto-stabilisation de la teneur en plomb est purement thermique et n'intervient donc qu'à des températures beaucoup plus élevées.

Un effet de la suroxydation du plomb, notamment l'incorporation d'un excès de plomb dans la pérovskite, n'a pas été observé dans cette partie. Ce sujet sera repris dans la partie 6.8 concernant la croissance du PZT.

T	490	530	570	[°C]
$p^*_{\text{PbO}}$ (PbO)	$1.10^{-5}$	$7.10^{-5}$	$5.10^{-4}$	[Pa]
$p^*_{\text{PbO}}$ (PT)	$6.10^{-8}$	$4.10^{-7}$	$3.10^{-6}$	[Pa]
$\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{évaporé})}$ (PbO, $\alpha_e \approx 1$ )	6	40	300	[ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ ]
$\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{évaporé})}$ (PT, $\alpha_e \approx 1$ )	0.04	0.25	1.8	[ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ ]
$\Phi_{\text{Pb}}^{(\text{perdu})}$ (max.) *	210	620	620	[ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$ ]

Tableau 6-VI. Pression de vapeur de PbO sur PbO et PT, flux d'évaporation résultants calculés d'après 6:10 (en posant:  $\alpha_e=1$ ), et excédents maximaux de flux utilisés lors de nos expériences.

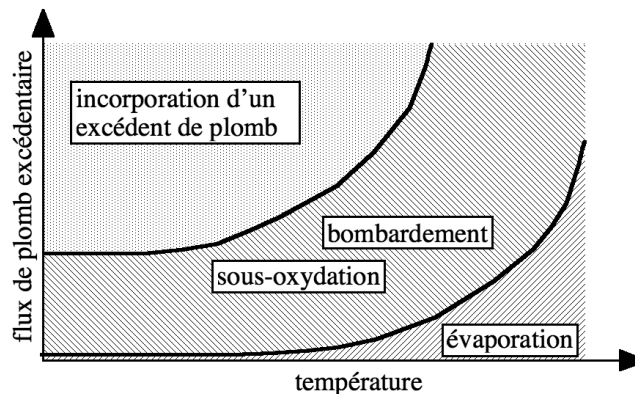


Figure 6-17. Schématisation de l'effet des différentes contributions à l'auto-stabilisation de la teneur en PbO.

### ***Effet de la stoechiométrie sur la texture***

De ce qui précède, la texture (001+100) semble être favorisée par la saturation de la surface en PbO, pendant la germination ou la croissance, en accord avec les résultats de Chen et Chen [Chen 118] sur le PZT sol-gel. Il reste à clarifier si l'orientation observée est due à la germination ou à la croissance, ce qui fait l'objet de la partie suivante. Dans notre cas, on peut s'attendre à une croissance: si on découpe la pérovskite selon les plans (100), on obtient (fig. 6-1) une séquence de couches PbO - TiO<sub>2</sub> correspondant à notre mode de déposition si la surface est saturée en PbO après le passage sur la cible de plomb.

### ***Rapport entre (001) et (100)***

Le rapport  $\alpha$  (6:7) nettement plus élevés que la valeur nominale de 0.33 indique une croissance compressive de nos films. Cette croissance est due au processus de déposition, les films sol-gel déposés par Huang [Huang 125] dans notre laboratoire sur les mêmes électrodes montrant des valeurs nettement plus basses. Les mesures à température ambiante indiquent que les films sont en traction, en accord avec une fraction élevée de (001). L'existence de contraintes indique aussi que la redistribution entre (001) et (100) - et donc la mobilité des parois de domaines à 90° - est bloquée en-dessous d'une certaine température.

## **6.4.8 - Conclusions - conditions de déposition du PT**

- La méthode de pulvérisation in-situ développée ici permet la déposition de films de PbTiO<sub>3</sub> (PT) de structure pérovskite bien cristallins, et cela à des températures inférieures à 500°C. Ce résultat est significatif, car il laisse entrevoir la possibilité de fabriquer des films de PT en dessous de la température de Curie du matériau.
- Un effet d'auto-stabilisation de la teneur en plomb à la valeur stoechiométrique ( $y=1$ ) est observé, à des températures nettement inférieures à celles constatées avec l'évaporation et la déposition chimique en phase vapeur. Cet effet est obtenu par ré-évaporation et repulvérisation du plomb excédentaire, et rend le procédé peu critique. De plus, la saturation de la surface du film en PbO à flux de plomb élevé promeut la germination ou la croissance de films orientés selon (100) et (001).
- Une sous-oxydation du plomb obtenue par travail dans une atmosphère mixte à basse pression est délétère à l'incorporation du plomb dans le film. Dans ce cas, le flux de plomb pulvérisé est en partie composé de Pb métallique, contribution qui ne peut rester sur le substrat, le Pb étant liquide à cette température.
- La suroxydation obtenue par travail à des pressions élevées dans l'oxygène pur ne semble pas avoir d'influence néfaste sur la germination et croissance de la phase

pérovskite, du moins dans le cas du PT. L'incorporation d'un excès de plomb dans les films n'est pas observée.

- Ces résultats ne permettent pas de séparer les effets de la germination de ceux de la croissance, l'électrode et l'épaisseur du film n'ayant pas été variées à conditions de déposition identiques. L'étude de cette question fait l'objet des deux parties suivantes.

## 6.5 - PT: ÉTUDE SEPARÉE DE LA GERMINATION DE LA CROISSANCE

Le but de cette partie est la séparation de l'effet de la germination de celui de la croissance sur la texture cristallographique du PT.

### 6.5.1 - Échantillons

Deux nouvelles séries de films ont été déposées à cette fin:

- 5) Nous avons étudié l'effet du flux de Pb *au début* de la déposition sur la texture du PT, sur Pt "aléatoire", c'est-à-dire légèrement texturé (111).
- 6) Nous avons examiné la variation de la texture du PT en fonction de l'épaisseur déposée à conditions constantes, sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> aléatoire.

Les paramètres de ces séries, qui sont décrites plus en détail ci-dessous, sont donnés au tableau 6-VII.

#### 5) *Influence du flux de Pb au début de la déposition sur Pt "aléatoire"*

Nous avons d'abord déposé une série d'échantillons sur du TiO<sub>2</sub>-Pt d'orientation "aléatoire", en ne variant que le flux de Pb au début de la déposition. Cette expérience permet de savoir si la texture cristallographique s'établit au début ou pendant la croissance. Le PT est déposé dans des conditions semblables aux études précédentes (6.4), en variant le flux relatif de Pb ( $y'$ ) pendant les 2 premières min de la déposition. La croissance se poursuit ensuite pendant le reste des 100 min de durée totale de déposition avec une valeur de  $y'$  identique pour tous (2.20), donnant d'après les études précédentes une forte texture (001+100).

Paramètres	Valeurs série 5	Valeurs série 6	
température de déposition	530	520	[°C]
flux relatif de Pb (y') pendant les 2 premières min	<b>0.05-4.58</b>	2.20	
flux relatif de Pb (y') pendant les 98 dernières min	2.20	2.20	
électrode inférieure	Pt "aléatoire"	RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> "aléatoire"	
période de rotation du porte-substrat	10	10	[s]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PT stoechiométrique selon $\phi_{Ti}$	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	[nm / min]
pression	16	16	[mTorr]
mélange Ar:O <sub>2</sub>	0:1	0:1	
temps de déposition	2 + 98 min	<b>5-100</b>	[min]
épaisseur	env. 300	<b>15-300</b>	[nm]

Tableau 6-VII. Conditions de déposition pour les séries 5 et 6.

### 6) Influence de l'épaisseur déposée, sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> "aléatoire"

Des essais préliminaires ont montré que la germination sur l'électrode de RuO<sub>2</sub> d'orientation aléatoire, recouverte de 12 nm de TiO<sub>2</sub>, donne du PT d'orientation aléatoire. Nous avons donc étudié la variation de la texture au cours de la croissance en déposant différentes épaisseurs de PT à flux de Pb élevé. Les paramètres de déposition sont autrement identiques à (1), sauf le flux de plomb, qui n'est pas varié en cours de route, et la température, qui est plus faible d'env. 10°C sur le RuO<sub>2</sub> en raison de l'émissivité différente par rapport au Pt.

## 6.5.2 - Résultats

### Influence du flux de Pb au début de la déposition (série 5)

Les spectres DRX ne montrent pas d'autres pics que ceux de l'électrode et du PT, quel que soit le flux de Pb initial utilisé. La texture du film est en revanche fortement influencée par le flux de Pb initial, comme le montre la fig. 6-18. Les flux de plomb initiaux élevés favorisent une texture (001+100) et les flux faibles une texture (111) comportant une légère composante (101+110).

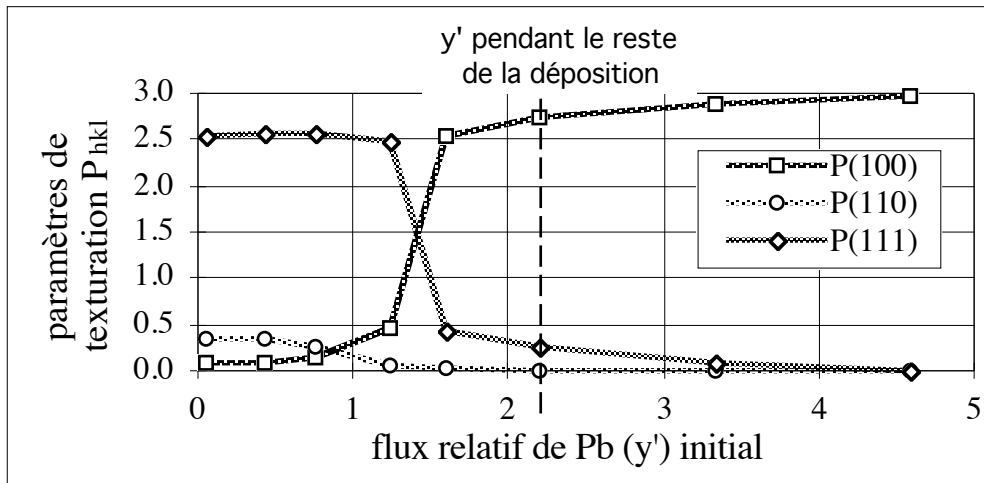


Figure 6-18. Influence du flux relatif de Pb pendant les 2 premières min de la déposition sur la texture des films obtenus série 5.

#### Influence de l'épaisseur déposée, sur $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ "aléatoire" (série 6)

Les mêmes coefficients de texturation, en fonction de l'épaisseur de PT déposée sur une électrode de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  d'orientation essentiellement aléatoire, sont reportés à la fig. 6-19. La texture des films, essentiellement aléatoire au début, tend vers (001+100) au fur et à mesure que l'épaisseur augmente.

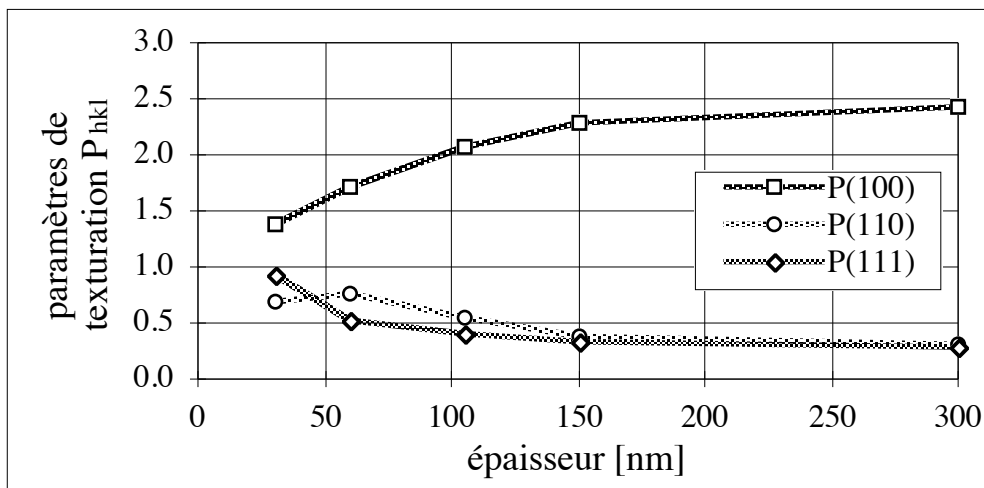


Figure 6-19. Influence de l'épaisseur déposée sur la texture des films obtenus - série 6.

### 6.5.3 - Discussions - germination / croissance du PT

#### *Part de la germination et de la croissance dans la texture observée*

Les résultats montrent clairement que l'orientation sur Pt est avant tout déterminée par la germination sur l'électrode, vu que la modification du flux de plomb sur les premiers nm (6 nm de pérovskite stoechiométrique) modifie de tout en tout la texture. C'est donc dans ce sens qu'il faut interpréter les résultats de la partie 6.4. De plus, la germination ne se passe que sur l'électrode, c'est-à-dire que de nouveaux grains ne germent pas au cours de la croissance.

D'après les résultats sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, les conditions de croissance favorisent l'orientation (100) de la pérovskite, mais celle-ci ne peut s'établir si aucun grain de cette orientation n'a germé. La germination à faible flux de plomb sur Pt approche ce cas, la germination selon (100) étant fortement inhibée.

En revanche, si la germination est aléatoire (RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), on observe, en fonction de la durée de déposition pour des conditions identiques, une texturation progressive selon (100), mais celle-ci est lente à s'établir, et l'effet de la germination est donc beaucoup plus important.

#### *Textures obtenues sur le Pt*

La texture (111) quand une couche riche en TiO<sub>2</sub> est déposée sur le Pt initialement est assez semblable à la légère texture (111) de l'électrode de Pt elle-même ( $P_{111} \approx 2.5$ ). Il est donc tentant de suggérer une relation d'orientation du PT (111) sur le Pt (111), selon la fig. 6-1, d'autant plus qu'une telle texture, en cas de germination aléatoire (sur RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), tend à diminuer au cours de la croissance et est donc défavorisée par les conditions utilisées.

Inversement, l'orientation (100) de la pérovskite germe sur Pt (111) en présence d'un flux de plomb élevé. Schématiquement, il semble donc que, sur Pt (111), l'orientation dépende de la première monocouche: (111) si TiO<sub>2</sub> et (100) si PbO.

### 6.5.4 - Conclusions - germination / croissance du PT

- La germination, comme on pouvait le prévoir, ne se passe qu'au début de la déposition et en constitue l'étape critique. Elle détermine donc aussi fortement l'orientation de la couche. En cas de germination non orientée (ici, sur RuO<sub>2</sub>), la croissance à flux de plomb élevé favorise l'orientation (100), mais cet effet est lent, les grains orientés selon (100) devant progressivement recouvrir les autres.
- Sur Pt, l'utilisation d'un flux de plomb initial élevé fait germer la pérovskite selon (100), avec une composante résiduelle (111) qui diminue avec l'augmentation du flux de plomb. En revanche, l'initiation de la croissance avec très peu de Pb, voire que du TiO<sub>2</sub>, tend à favoriser sur Pt une texture (111), qui peut être due à une relation

d'orientation sur Pt (111), ce qui doit être démontré en utilisant des électrodes de Pt plus fortement texturées selon (111). La texture sur le Pt semble donc déterminée par la première monocouche: on obtient (111) si le  $\text{TiO}_2$  est en contact avec le Pt et (100) si c'est le  $\text{PbO}$ .

## 6.6 - PT: EFFET DE LA TEXTURE DES ÉLECTRODES

Dans les parties précédentes, nous sommes arrivés aux conclusions que la germination sur le Pt peut être essentiellement "bimodale", c'est-à-dire (001+100) ou (111), suivant que la croissance est commencée avec un flux de Pb élevé ou faible (6.5) ou une température modérée ou élevée (6.4). On suspecte qu'il existe une relation d'orientation PT(111) / Pt(111), voire même PT(100) / Pt(111), ce qui semble moins probable.

Bien que la texture germant sur le  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  de texture aléatoire soit aussi aléatoire, les résultats de Chang et al. [Chang 77] pour le  $\text{SnO}_2$  (100) laissent entrevoir une germination selon (111) du Pt sur la rutile (111).

### 6.6.1 - Échantillons

Nous avons donc étudié la germination, en utilisant les mêmes conditions de déposition qu'à la partie précédente, sur trois variantes d'électrodes orientées, mises au point aux chapitres 3 (3.5.3) et 4 (4.6.3). Les résultats ont aussi été comparés à ceux obtenus sur les électrodes "aléatoires"

- Pt (111), sans couches superficielles
- Pt (111), recouvert une fine couche de 2.4 nm de  $\text{TiO}_2$ .
- $\text{RuO}_2$  (100), recouvert par 12 nm de  $\text{TiO}_2$ .

L'utilisation de  $\text{RuO}_2$  (100) sans  $\text{TiO}_2$  n'est pas possible, en raison de la dégradation de la surface du  $\text{RuO}_2$  lorsqu'il est soumis à un flux de  $\text{PbO}$  dans le plasma (chapitre 4).

3 expériences ont été effectuées:

- 7) influence de la température de déposition sur Pt (111) recouvert ou non d'une couche de 2.4 nm de  $\text{TiO}_2$
- 8) influence de l'épaisseur du PT sur Pt (111) recouvert ou non d'une couche de 2.4 nm de  $\text{TiO}_2$
- 9) orientation du PT sur  $\text{RuO}_2$  (100) - 12 nm  $\text{TiO}_2$ .

Les paramètres sont donnés au tableau 6-VIII et les différentes expériences brièvement décrites ci-dessous.

### 7) Effet de la température, sur Pt (111) avec ou sans TiO<sub>2</sub>

Nous avons étudié la germination du PT sur Pt (111), avec ou sans 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, en fonction de la température à flux de Pb constant. L'épaisseur de TiO<sub>2</sub> est un optimum déterminé à partir d'études préliminaires, dont une partie des résultats sont donnés pour le PZT à la partie 6.7.

### 8) Effet de l'épaisseur de PT, sur Pt (111) avec ou sans TiO<sub>2</sub>

Les conditions de déposition sont identiques à celles utilisées pour l'étude de la croissance sur RuO<sub>2</sub> (6.5), les trois électrode ayant été recouvertes lors de la même déposition. L'émissivité différente des électrode entraîne toutefois une température calibrée d'env. 10°C plus élevée sur le Pt que sur le RuO<sub>2</sub>.

### 9) PT sur RuO<sub>2</sub> (100) -TiO<sub>2</sub>

Une déposition de PT a été effectuée sur RuO<sub>2</sub> (100) - TiO<sub>2</sub> et comparée à la même sur RuO<sub>2</sub> (aléatoire) - TiO<sub>2</sub>, afin d'étudier l'influence de la texture du RuO<sub>2</sub> sur celle du PT.

Paramètres	Valeurs série 7	Valeurs série 8	Valeurs no. 9	
température	<b>490-590</b>	530	540	[°C]
flux relatif de Pb (y')	2.20	2.20	2.20	
période de rotation du porte-substrat	10	10	10	[s]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PT stoechiométrique selon $\phi_{T1}$	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	[nm / min]
pression	16	16	16	[mTorr]
mélange Ar:O <sub>2</sub>	0:1	0:1	0:1	
temps de déposition	100	<b>5-100</b>	100	[min]
épaisseur	env. 300	<b>15-300</b>	env. 300	[nm]
<b>Série</b>	<b>Électrodes inférieures</b>			
7	Pt (111) Pt (111) - TiO <sub>2</sub> 2.4 nm Pt "aléatoire"			
8	Pt (111) Pt (111) - TiO <sub>2</sub> 2.4 nm			
9	RuO <sub>2</sub> (100) - TiO <sub>2</sub> 12 nm RuO <sub>2</sub> "aléatoire" - TiO <sub>2</sub> 12 nm			

Tableau 6-VIII. Paramètres de déposition des différentes expériences.



## 6.6.2 - Résultats

### *Effet de la température sur la texture du PT sur Pt (série 7)*

Les spectres DRX montrent que la phase pérovskite est obtenue dans toute la gamme de température. Des pics de seconde phase sont observés aux extrêmes de température:

- à 490°C, pyrochlore ou oxyde de plomb
- à partir de 570°C, sur Pt sans TiO<sub>2</sub> seulement, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Les paramètres de texturation des trois premiers pics de la pérovskite sont donnés à la fig. 6-20 en fonction de la température pour Pt "aléatoire", Pt (111) et Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm.

La texture est essentiellement bimodale (001+100) / (111) en dessus de 500°C. En l'absence de TiO<sub>2</sub> sur le Pt, on observe une transition de (001+100) à (111) autour de 560°C. L'utilisation des 2.4 nm de TiO<sub>2</sub> favorise en revanche fortement la texture (111). De plus, on n'observe pas de secondes phases à haute température par DRX.

L'intensité des pics sur le Pt orienté est nettement plus forte que sur le Pt "aléatoire". De plus, la transition entre (001+100) et (111) est plus nette.

### *Effet de l'épaisseur de PT, sur Pt (111) avec ou sans TiO<sub>2</sub> (série 8)*

Les spectres DRX sont donnés à la fig. 6-21, en fonction de l'épaisseur de PT déposée, pour les deux variantes de Pt (avec ou sans TiO<sub>2</sub>) et une température de déposition de 530°C. Les paramètres de texturation tirés de ces pics sont donnés à la fig. 6-22.

Les spectres de PT sur Pt (111)-TiO<sub>2</sub> sont monotones, montrant essentiellement le pic (111) du PT. En revanche, lors de la croissance selon (001+100) sur Pt (111) seul, un troisième pic apparaît à gauche de PT (001) pour les faibles temps de déposition, pour se résorber par la suite.

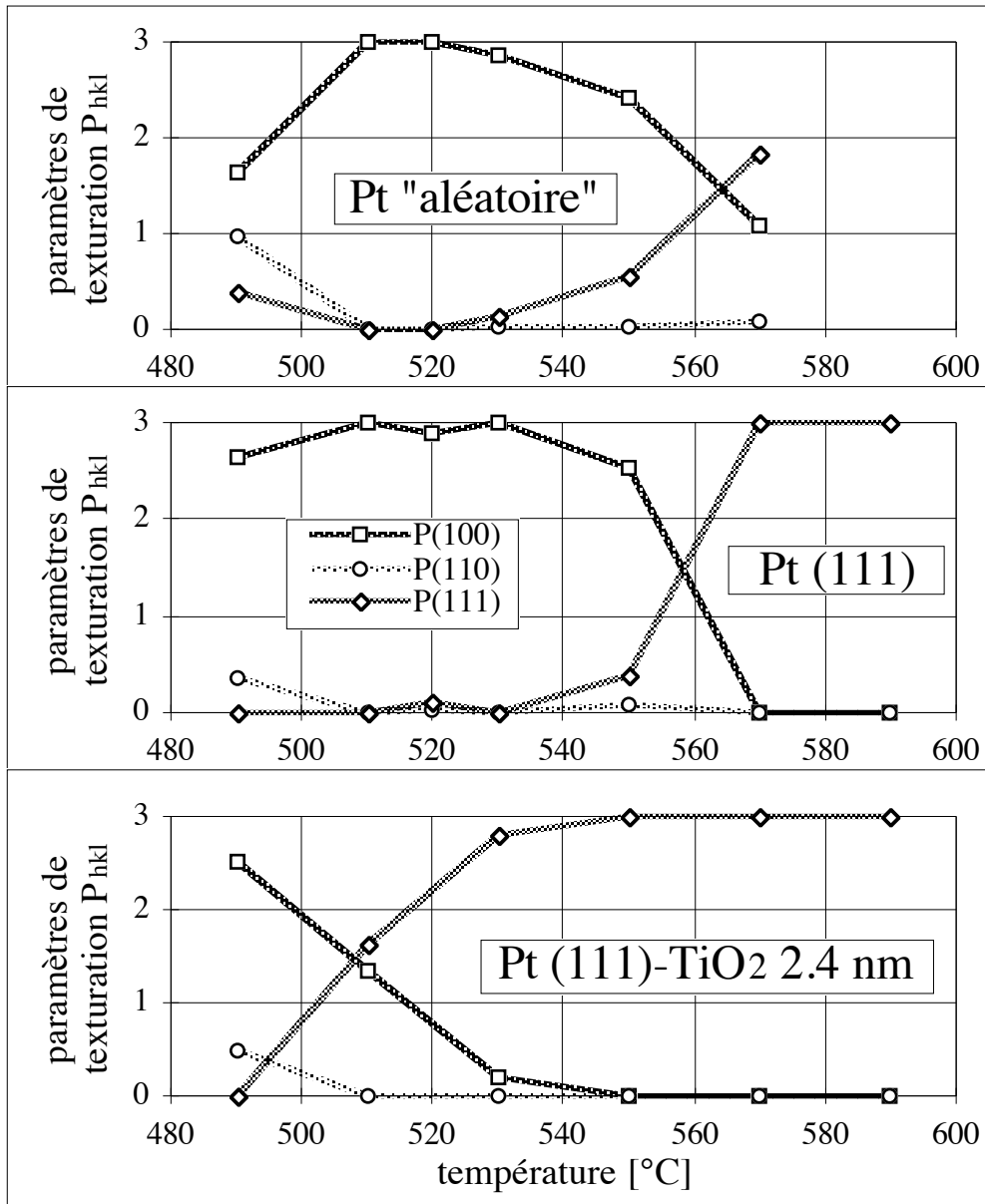


Figure 6-20. Influence de la température de déposition du PT et de la présence d'une sous-couche de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, sur la texture du PT - série 7.

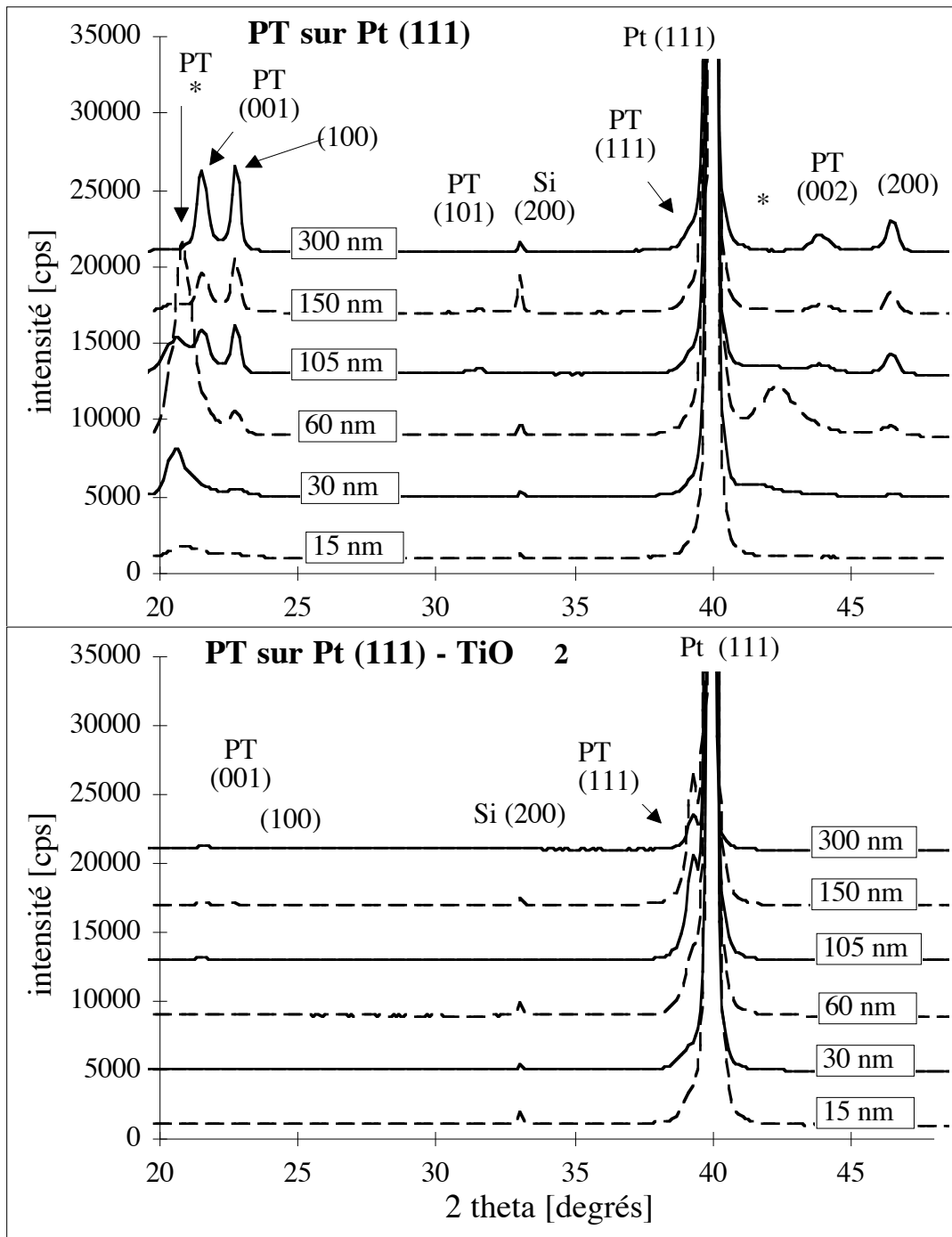


Figure 6-21. Spectres DRX de PT déposé à 530°C sur Pt (111), avec ou sans sous-couche de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub>, en fonction de l'épaisseur du PT - série 8.

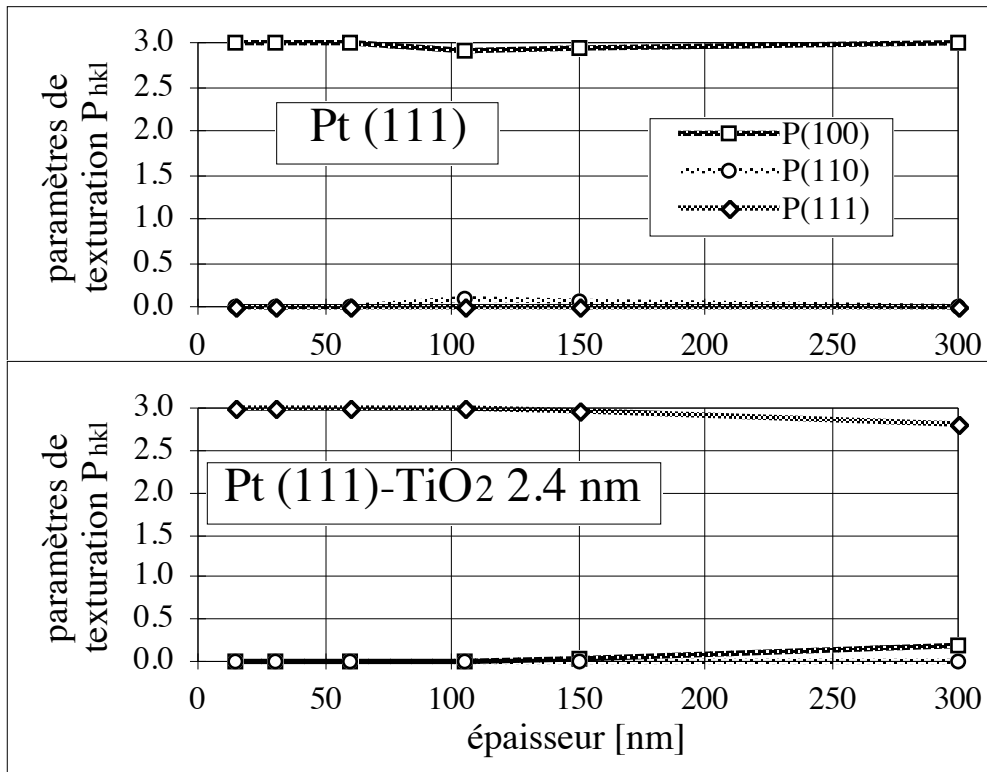


Figure 6-22. Paramètres de texturation tirés des spectres DRX à la fig. 6-21. L'intensité du pic dénoté "PT(\*)" est comptée dans (001+100).

Les photos MEB des deux films d'env. 105 nm, l'un déposé sur Pt (111) seul et l'autre sur Pt (111)-TiO<sub>2</sub> sont données à la fig. 6-23. La microstructure est très différente. Le PT (001+100) déposé sur Pt seul tend à recouvrir la surface du Pt, et sa densité de germination est beaucoup plus faible que celle du PT (111) déposé sur Pt-TiO<sub>2</sub>: les tailles de grains sont de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et 100 nm respectivement.

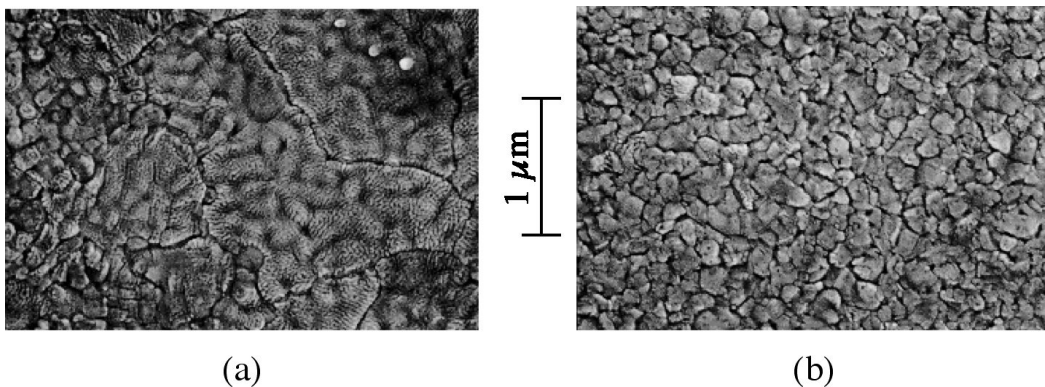


Figure 6-23. Film de PT d'env. 105 nm de PT sur  
a)Pt (111) et b)Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm.

**PT sur RuO<sub>2</sub> (100) - TiO<sub>2</sub> (no 9)**

Les spectres DRX de deux films déposés dans de conditions identiques, sur RuO<sub>2</sub> (200) ou d'orientation aléatoire, recouvert de 12 nm de TiO<sub>2</sub>, sont donnés à la fig. 6-24. Le PT obtenu est sur RuO<sub>2</sub> (100) est entièrement orienté selon (111).

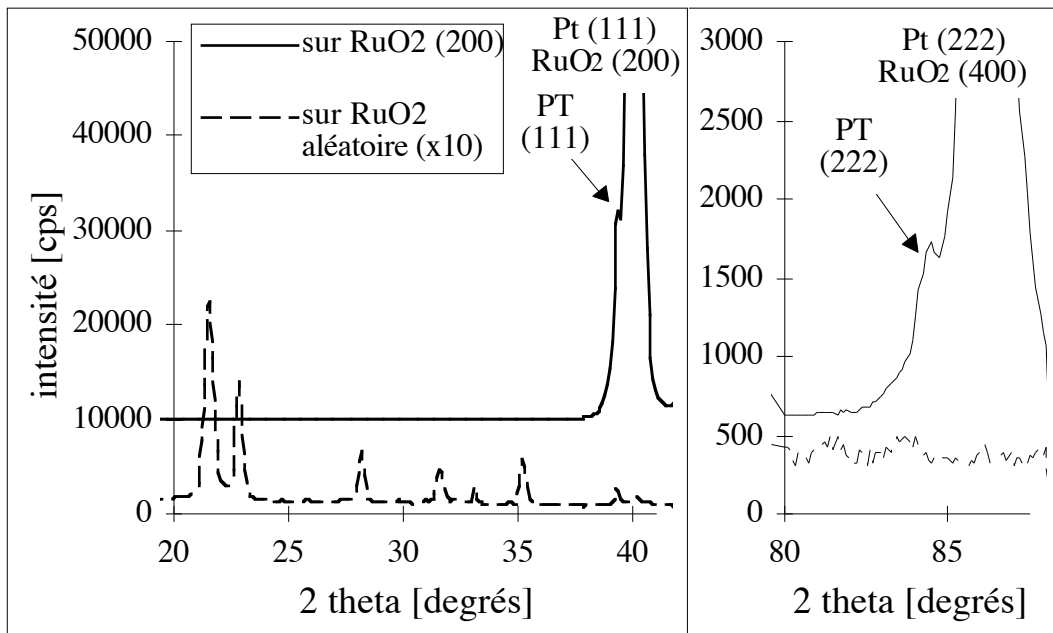


Figure 6-24. Comparaison des spectres DRX de PT déposé à 540°C sur RuO<sub>2</sub> orienté selon (100) ou "aléatoire" et recouvert de 12 nm de TiO<sub>2</sub> - no. 9. L'intensité du spectre sur RuO<sub>2</sub> aléatoire est multipliée par 10.

**6.6.3 - Discussions - texture des électrodes****Relation d'orientation de PT (111) sur Pt (111) et RuO<sub>2</sub> (100)**

Les intensités du pic (111) du PT, et les paramètres de texturation (111) obtenus sont beaucoup plus élevés sur Pt (111) que sur le Pt légèrement texturé utilisé aux parties précédentes. La relation d'orientation PT (111) / Pt (111) existe donc réellement. Les orientations dans le plan les plus probables sont celles données à la fig. 6-1, et au tableau 6-I, bien qu'il ne nous soit pas possible de les vérifier.

De même, les résultats sur RuO<sub>2</sub> (100) confirment la relation d'orientation PT (111) / rutile (100) observée par Chang et al. [Chang 77].

### ***PT (001+100) sur Pt (111)***

Nos résultats montrent que, malgré l'important désaccord des mailles (tableau 6-I), une relation d'orientation existe aussi entre PT (001) et Pt (111). Le pic "PT(\*)" observé à la fig. 6-21 correspond bien à la phase pérovskite du PT, qu'on observe déjà après 30 nm par MET.

Une relation d'orientation probable dans le plan est donnée au tableau 6-I, bien qu'il ne soit dans notre cas pas possible de la vérifier. Son existence, si elle est confirmée, aurait pour conséquence probable une baisse de la symétrie, qui passerait de tétragonale à orthorhombique, les désaccords dans le plan étant très différents.

4 causes peuvent expliquer le décalage du pic double (001+100) du PT vers des distances interplanaires plus élevées:

- germination sous forte contrainte compressive due aux désaccords de maille importants entre PT (100) et Pt (111)
- formation d'une autre variante de PT due aux contraintes ou aux effets de surface / d'interface
- présence d'un excès de plomb dans le film à la germination
- présence au contraire d'un déficit de plomb comblé ultérieurement, ce qui met la maille sous compression.

Nos résultats ne permettent pour le moment pas déterminer la cause exacte. Les mesures d'épaisseur ne semblent pas indiquer la présence d'un excès considérable de plomb, ce qui est confirmé (à  $\pm 10\%$ ) par nanosonde EDS sur les échantillons MET. La présence possible d'un excès de plomb dans la pérovskite est discutée à la fin de ce chapitre, à la lumière des résultats sur le PZT.

### ***Mécanismes de germination de PT (111) et (100)***

Des résultats de cette partie et des précédentes, la germination de (100) est favorisée par un flux de plomb élevé au début de la croissance et une température modérée. Les conditions inverses favorisent au contraire (111). Une température élevée favorisant la perte de plomb, la présence de plomb libre à la surface du Pt est donc le critère le plus probable:

- Si du plomb libre est présent sur le Pt, la croissance commence par PbO et on obtient (100).
- Si la croissance est commencée par TiO<sub>2</sub> parce qu'un flux de plomb initial faible (partie 6.5) a été utilisé, parce qu'une couche de TiO<sub>2</sub> est déjà présente ou que le plomb s'évapore sous l'effet de la température, on obtient (111).

### 6.6.4 - Conclusions - texture des électrodes

- Trois relations d'orientations de PT sur les électrodes orientées ont été observées: PT (111) / Pt (111), PT (001+100) / Pt (111) et PT (111) / RuO<sub>2</sub> (100).
- Le choix entre les orientations (100) et (111) de la pérovskite est déterminé par la présence ou non de PbO libre à la surface du Pt. La présence de PbO libre entraîne la germination de PT (100) et son absence celle de PT (111).
- Le PT (001+100) sur PT germe sur Pt (111) avec une fort décalage des plans (001+100) vers des distances interplanaires plus grandes. Ce décalage, qui disparaît entre 60 et 150 nm d'épaisseur, peut être dû à la germination sous une forte contrainte compressive, voire d'une autre variante du PT. Une possibilité, moins probable dans ce cas, est l'incorporation d'un excès de plomb dans le film.

## 6.7 - PZT: GERMINATION

L'objet de cette partie (germination) et de la suivante (croissance) est l'extension au PZT des résultats sur le PT. Rappelons que plusieurs facteurs pénalisent le PZT par rapport au PT:

- L'affinité avec le PbO diminue en augmentant x dans Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> - la pression de vapeur de PbO augmente (fig. 1-4).
- La stabilité de la phase pérovskite diminue en augmentant x.
- La cinétique de réaction entre le PbO et le ZrO<sub>2</sub> est plus lente qu'entre le PbO et le TiO<sub>2</sub>.
- Le désaccord de la maille avec le Pt augmente avec x.

Nous examinerons donc aussi la germination de compositions riches en Zr par des compositions plus proches du PT, ainsi que le rôle des couches de TiO<sub>2</sub>, qui a été étudié précédemment avec le PT.

### 6.7.1 - Échantillons et expériences

#### *Survol des expériences*

Les paramètres de déposition des différentes séries sont reportés aux tableaux 6-IX et 6-X. Pour les dépositions ayant été effectuées sur différentes électrodes, les températures sont données d'après les calibrations sur le Pt. Les températures sur le RuO<sub>2</sub> sont inférieures d'environ 10°C.

Dans un premier temps (séries 10 et 11), nous avons étudié l'effet du flux relatif de Zr ( $x'$ ) sur la formation de la phase pérovskite, et cela à différentes conditions de déposition et sur des électrodes différentes.

Ensuite (série 12), l'effet de sous-couches de composition proche du PT sur la germination du PZT a été examiné. Si la germination de la pérovskite est plus difficile que la croissance, on escompte par ce moyen déposer des compositions qui ne peuvent elles-mêmes germer sur l'électrode et, à la lumière des résultats des parties précédentes sur le PT, en contrôler la texture. Finalement (série 13), l'effet de l'épaisseur de la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  sur le Pt (111) a été examiné.

### 10) Effet de la composition ( $x'$ ) et de la température sur Pt "aléatoire"

La germination directe, sans sous-couche riche en Ti, du PZT sur Pt a d'abord été examinée en fonction de la température en utilisant un flux de Pb élevé, favorable à la formation de la pérovskite. L'augmentation de la température facilite en soi la formation de la pérovskite, mais la perte de plomb augmente aussi, ce qui est défavorable.

Paramètres	Valeurs série 10	Valeurs série 11	
PZT- $x\%$ : flux relatif de Zr ( $x'$ )	<b>0-100</b>	<b>0-45</b>	[%]
PZT- $x\%$ : température de déposition	<b>530</b> <b>570</b>	570	[°C]
PZT- $x\%$ : flux relatif de Pb ( $y'$ )	5.35	2.20	
PZT- $x\%$ : temps de déposition	100	100	[min]
période de rotation du porte-substrat	10	10	[s]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PZT stoechiométrique selon $\phi_{\text{Ti}}+\phi_{\text{Ti}}$	env. 3 /	env. 3 /	[nm / min]
pression	4	16	[mTorr]
mélange Ar: $\text{O}_2$	1:1	0:1	
<b>Série</b>	<b>Électrodes inférieures</b>		
10	TiO <sub>2</sub> - Pt "aléatoire"		
11	TiO <sub>2</sub> - Pt "aléatoire"		
	TiO <sub>2</sub> - Pt (111)		
	TiO <sub>2</sub> - Pt (111) - TiO <sub>2</sub> 2.4 nm		
	TiO <sub>2</sub> - RuO <sub>2</sub> "aléatoire" - TiO <sub>2</sub> 12 nm		

Tableau 6-IX. Paramètres de déposition pour les séries 10 et 11.



Paramètres	Valeurs série 12a	Valeurs série 12b	Valeurs série 12c	Valeurs série 13	
PZT-x%: flux relatif de Zr (x')	45	45	40	45	[%]
PZT-2%: température de déposition	<b>510-550</b>	530	530	530	[°C]
PZT-x%: température de déposition	570	570	570	570	[°C]
PZT-2%: flux relatif de Pb (y')	2.20	<b>2.20</b> <b>4.58</b>	2.20	2.20	
PZT-x%: flux relatif de Pb (y')	2.20	2.20	3.34	2.20	
PZT-2%: temps de déposition, épaisseur	10 30	<b>0-10</b> <b>0-30</b>	<b>0-20</b> <b>0-60</b>	1 3	[min] [nm]
PZT-x%: temps de déposition	100	100	100	100	[min]
période de rotation du porte-substrat	10	10	10	10	[s]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PZT stoechiométrique selon $\phi_{Ti} + \phi_{Ti}$	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	[nm / min]
pression	16	16	16	16	[mTorr]
mélange Ar:O <sub>2</sub>	0:1	0:1	0:1	0:1	
<b>Série</b>	<b>Électrodes inférieures</b>				
12a,b	TiO <sub>2</sub> - Pt "aléatoire" TiO <sub>2</sub> - Pt (111) TiO <sub>2</sub> - Pt (111) - TiO <sub>2</sub> 2.4 nm (2 textures) TiO <sub>2</sub> - RuO <sub>2</sub> "aléatoire" - TiO <sub>2</sub> 12 nm TiO <sub>2</sub> - RuO <sub>2</sub> (100) - TiO <sub>2</sub> 12 nm (un échantillon)				
12c	TiO <sub>2</sub> - Pt "aléatoire"				
13	TiO <sub>2</sub> - Pt (111) - <b>TiO<sub>2</sub> 0-12 nm</b>				

Tableau 6-X. Paramètres de déposition pour les séries 12 et 13.

**11) Effet de l'atmosphère, de l'électrode et de la présence de TiO<sub>2</sub>**

Une seconde série a été déposée à des conditions différentes, toujours sans varier x' pendant la déposition. L'effet de la nature - Pt ou RuO<sub>2</sub> - de la texture - Pt (111) ou "aléatoire" - et de la présence ou non sur Pt de 2.4 nm de TiO<sub>2</sub> a été examiné. Rappelons qu'il n'est pas possible

(chapitre 4) de déposer le PZT directement sur le RuO<sub>2</sub>, en raison de la dégradation de l'interface.

### **12) Germination à l'aide d'une sous-couche de PZT-2%**

Des résultats des parties précédentes, le PT germe facilement et sa texture peut être contrôlée. Il est donc intéressant de l'utiliser pour faciliter la germination des compositions plus riches en Zr. Dans notre cas, afin d'éviter de devoir allumer la cible de Zr pendant la déposition, nous avons remplacé le PT par du PZT-2% = Pb(Zr<sub>0,02</sub>Ti<sub>0,98</sub>)O<sub>3</sub>, après avoir vérifié que sa croissance est semblable à celle du PT.

Trois séries ont été effectuées pour en étudier l'effet, en variant, la température de déposition (série 12a), l'épaisseur et le flux de plomb du PZT-2% (12b et 12c). Deux conditions de déposition du PZT ont aussi été comparées (12b et 12c). Finalement, différentes électrodes ont été utilisées (12a et 12b).

### **13) Épaisseur de TiO<sub>2</sub>**

Des résultats obtenus avec le PT, la présence d'une fine couche de TiO<sub>2</sub> sur Pt (111) induit une orientation (111) de la pérovskite. L'effet de l'épaisseur de cette couche sur la texture du PZT a été étudié, à conditions de déposition du PZT constantes.

## **6.7.2 - PZT directement sur l'électrode (séries 10 & 11)**

### ***Déposition sur Pt "aléatoire"***

Les spectres DRX des films de PZT (série 1), en fonction du flux relatif de Zr (x') et de l'électrode, montrent qu'il est difficile de former la phase pérovskite à des teneurs élevées en Zr. La phase pérovskite se forme jusqu'à 50% Zr à 530°C, mais se perd entre 20 et 50% Zr à 570°C. Les pics de seconde phase observés peuvent s'indexer avec des phases de (Ti,Zr)O<sub>2</sub> (contenant probablement du PbO) . Il est difficile de déterminer précisément les phases obtenues, en raison de la forte texture de celles-ci (seuls quelques pics sont visibles) et du décalage des pics dû aux variations de composition et aux contraintes.

Des mesures d'épaisseur, on peut, comme pour le PT, estimer grossièrement la teneur en Pb (y) du PZT. Le résultat, en fonction du flux relatif de Zr (x') et de la température, est donné à la fig. 6-25. Une croissance apparente est observée à 530°C jusqu'à 50% Zr, composition à partir de laquelle s'amorce une chute rapide dont le début coïncide avec la formation de secondes phases sur les spectres DRX. À 570°C, le taux chute dès le début, et la phase pérovskite est déjà perdue à 50% Zr.

Les résultats obtenus dans d'autres atmosphères, à d'autres flux de Pb et sur Pt (111) sont similaires. L'effet de quelques paramètres est résumé au tableau 6-XI.

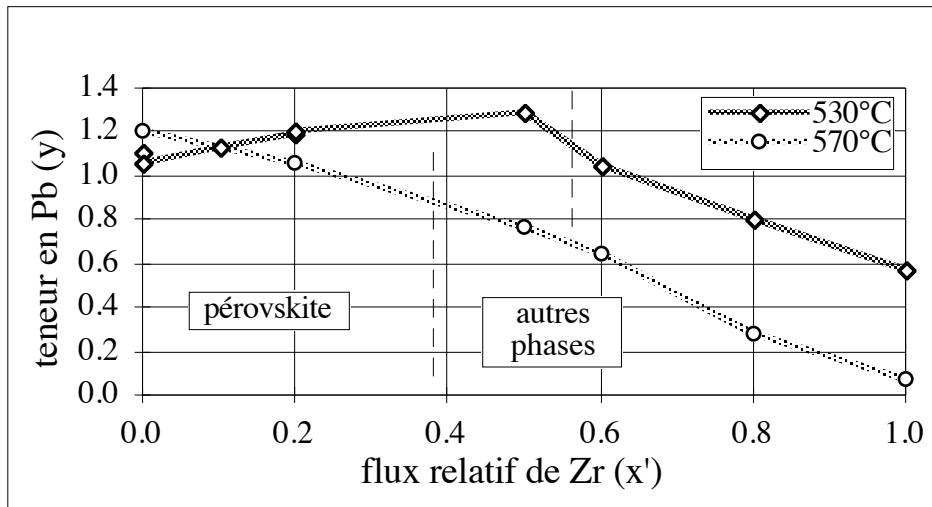


Figure 6-25. Teneur en Pb, estimée à partir des mesures d'épaisseur, en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ) et de la température - série 10.

Paramètre	Influence sur la germination du PZT (phase pérovskite)
teneur en Zr ( $x$ )	germination difficile si $x$ élevé
température	existence d'un optimum à flux de Pb constant
flux de plomb	facilite la germination si élevé
orientation du Pt	germination plus facile sur Pt (aléatoire) que sur Pt (111)
atmosphère	influence inconnue (les flux de plomb sont trop différents)

Tableau 6-XI. Influence des paramètres de déposition sur la germination de la phase pérovskite du PZT - séries 10, 11 et autres échantillons.

### Effet de la nature de l'électrode et d'une couche de $TiO_2$

Les spectres DRX de films de PZT (série 2) déposés en variant la teneur nominale en Zr ( $x'$ ) sur Pt (111), Pt (111)- $TiO_2$  et  $RuO_2$ - $TiO_2$  sont montrés à la fig. 6-26.

La germination du PZT, à flux modéré de Pb et sur Pt (111) seul, est très difficile: un pic de seconde phase apparaît dès  $x'=10\%$ . Seuls les pics de seconde phase sont observés à  $x'=45\%$ . L'utilisation d'une sous-couche de  $TiO_2$  facilite clairement la germination de la phase pérovskite, et promet de plus une excellente orientation selon (111) du PZT. Toutefois, de (faibles) pics de seconde phase sont observés à  $x'=45\%$ .

Les résultats sur  $RuO_2$ - $TiO_2$  sont similaires, du point de vue de la formation de la pérovskite, à ceux obtenus sur Pt- $TiO_2$ . Dans ce cas aussi, l'utilisation du  $TiO_2$  permet de faciliter la germination de la phase pérovskite. De même, de très faibles pics de seconde phase sont observables à  $x'=45\%$ .

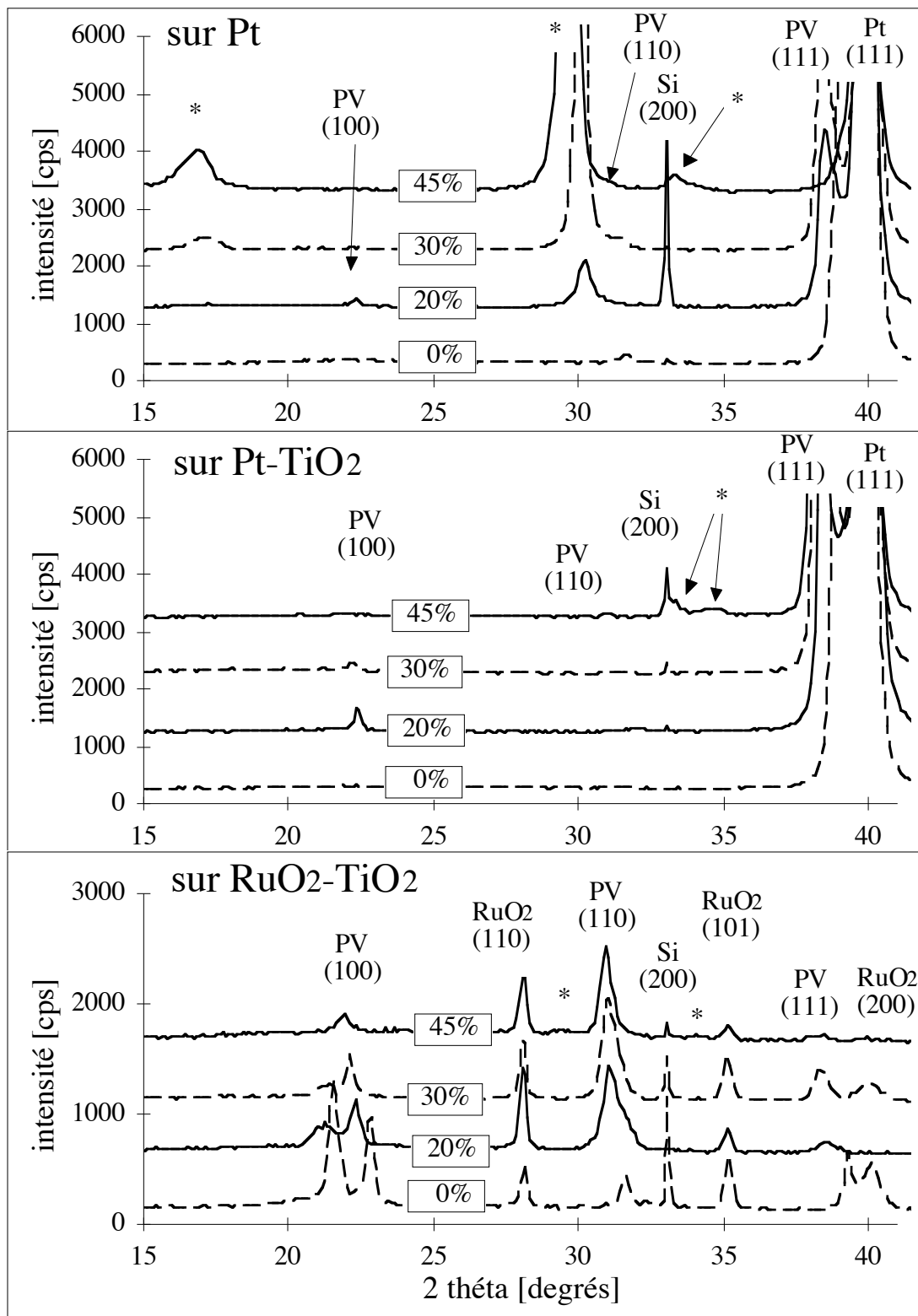


Figure 6-26. Spectres DRX de films de PZT déposés sur Pt (111), Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm et RuO<sub>2</sub> (aléatoire) - TiO<sub>2</sub> 12 nm, en fonction du flux relatif de Zr ( $x'$ ) - série 11.

\*: pic de seconde phase

### 6.7.3 - Germination à l'aide de PZT-2% (série 12)

#### *Effet de la température de déposition du PZT-2%*

Les spectres DRX, des couches de PZT-45% (série 3a) sont donnés à la fig. 6-27 sur Pt seul orienté (111) ou "aléatoire", en fonction de la température de déposition de la couche de 30 nm de PZT-2%. Les paramètres de texturation correspondants sont donnés, pour toutes les électrodes, à la fig. 6-28.

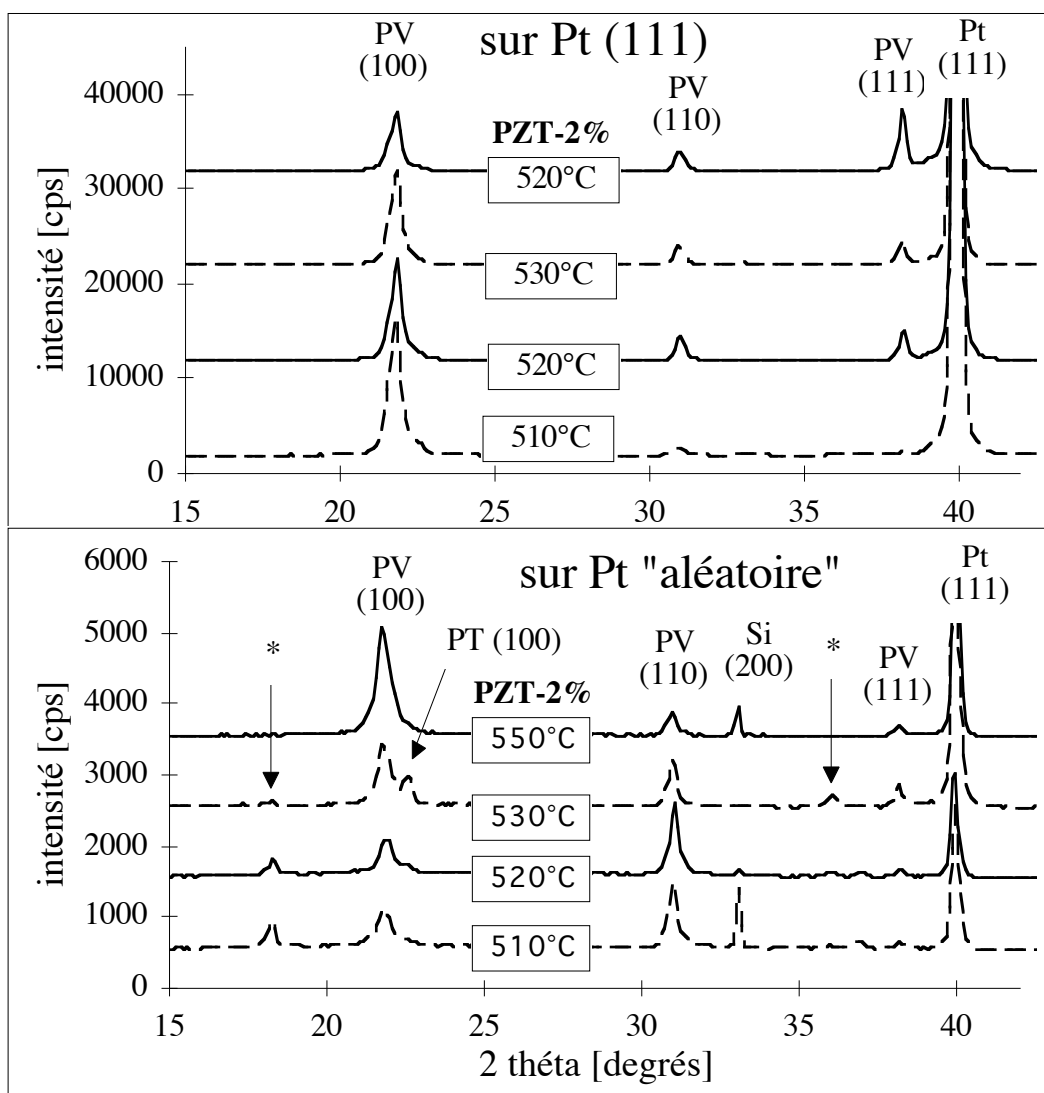


Figure 6-27. Comparaison des spectres DRX sur Pt (111) et "aléatoire", montrant la persistance plus longue de secondes phases sur la métallisation la moins orientée - série 12a.

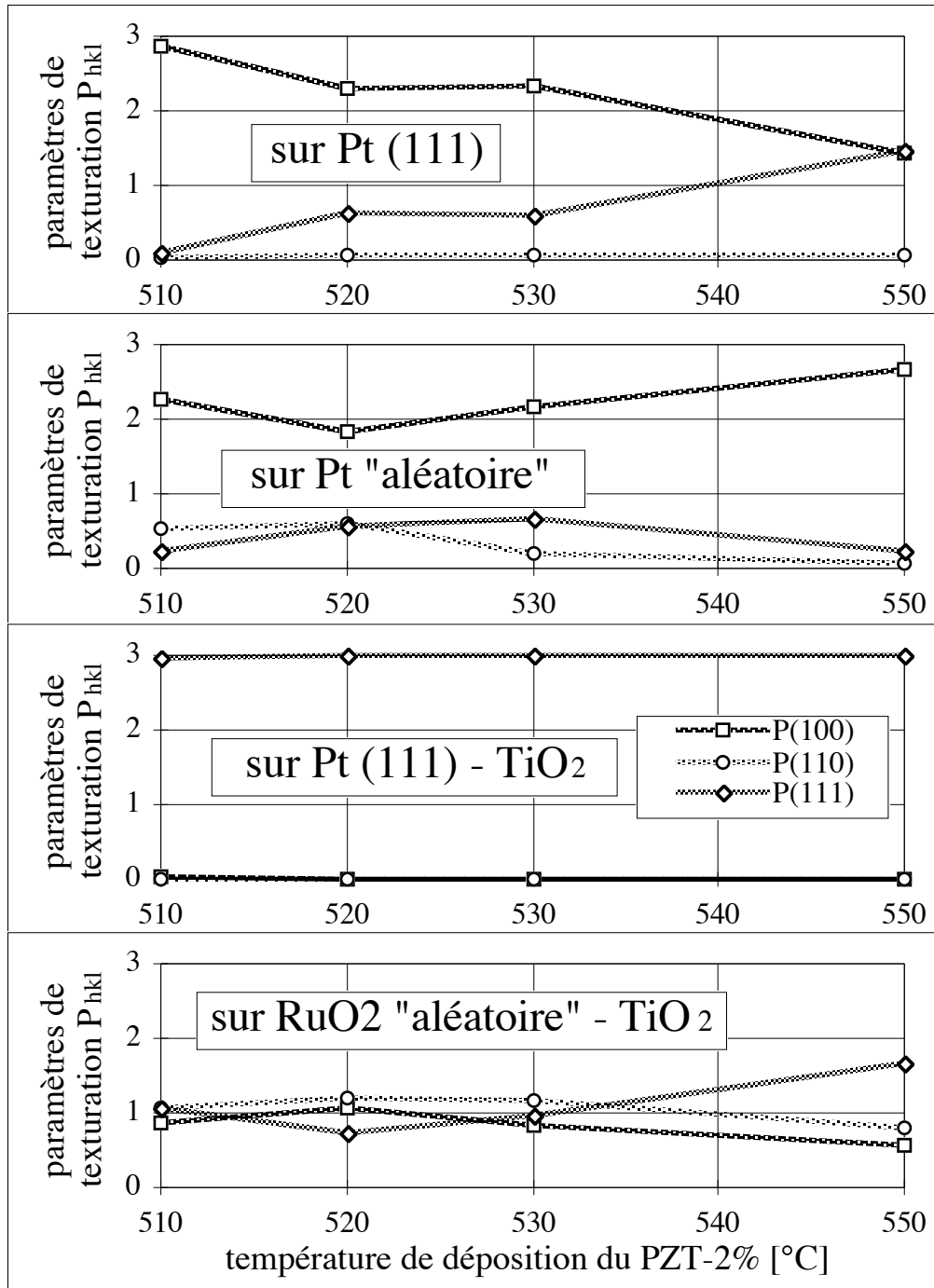


Figure 6-28. Paramètres de texturation  $P_{hkl}$  en fonction de la température de dépôt du PZT-2% - série 12a.

Les résultats sur Pt (111) - TiO<sub>2</sub>, et RuO<sub>2</sub> "aléatoire" -TiO<sub>2</sub> sont analogues à ceux observés pour le PT. Aucune seconde phase n'est observée par DRX et les orientations obtenues sont (111) et aléatoire respectivement. En revanche, le comportement sur Pt seul est différent:

- Sur Pt (111), on n'observe pas de seconde phase et l'orientation dominante est (100), mais la part de (111) est nettement plus importante - à température égale - que celle obtenue pour le PT.
- Sur Pt "aléatoire", des pics de seconde phase sont observés jusqu'à env. 530°C, et l'orientation (100) s'améliore légèrement en augmentant la température.

#### ***Effet du flux de plomb et de l'épaisseur du PZT-2%: Pt seul***

Les spectres DRX, des couches de PZT-45% (série 12b) et PZT-40% (12c) sont donnés à la fig. 6-29, en fonction de l'épaisseur déposée (théorique) de la couche de PZT-2% et du flux de plomb utilisé lors de la déposition de cette couche, et cela pour trois combinaisons substrat - PZT:

- PZT-45% (570°C,  $y'=2.20$ ) sur Pt (111)
- PZT-45% (570°C,  $y'=2.20$ ) sur Pt "aléatoire"
- PZT-40% (570°C,  $y'=3.34$ ) sur Pt "aléatoire"

Comme constaté en 6.7.2, la germination de la pérovskite (à faible flux de Pb) sur le Pt (111) n'est guère favorable, les pics de seconde phase ne disparaissant qu'à 15 nm de PZT-2%. En revanche, l'utilisation d'un flux de Pb plus élevé ( $y'=4.58$  au lieu de 2.20) pendant la déposition du PZT-2% permet d'accélérer considérablement la germination de la pérovskite, et la pérovskite (100) est obtenue après 3 nm déjà.

La pérovskite apparaît plus facilement sur le Pt "aléatoire", où des films de PZT-45% presque monophasés sont obtenus après déposition de 6 nm de PZT-2%. En revanche, des traces de seconde phase sont observées même après déposition de 30 nm de PZT-2%.

L'utilisation d'une teneur en Zr légèrement plus faible et d'un flux de Pb plus élevé (série 12c,  $x'=40\%$  et  $y'=3.34$  contre 45% et 2.20) pour la déposition du PZT facilite la germination de la pérovskite, qui germe déjà sans sous-couche de PZT-2%.

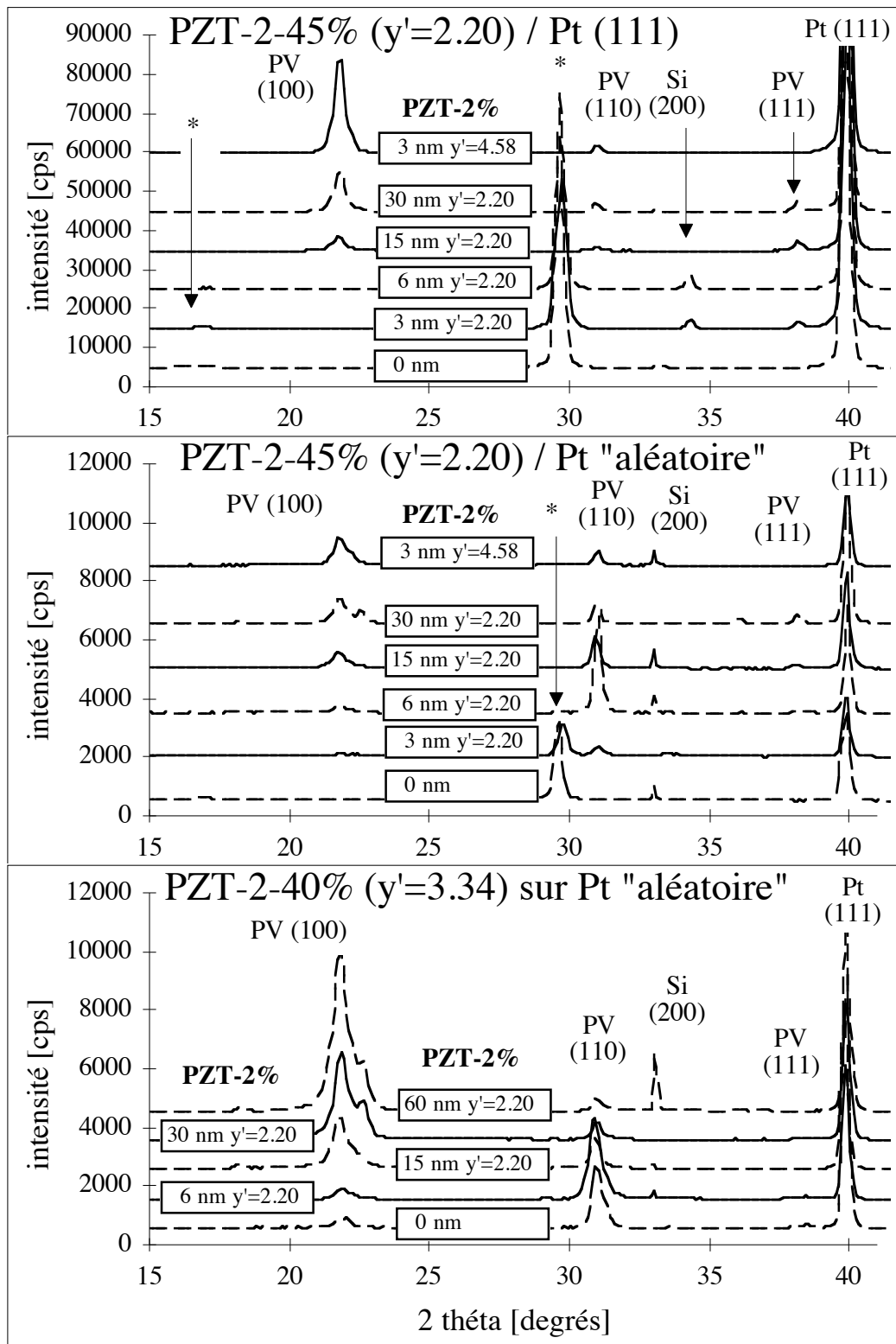


Figure 6-29. Spectres DRX de PZT-45% ( $y'=2.20$ ) et PZT-40% ( $y'=3.34$ ) en fonction de l'épaisseur et du flux relatif de Pb utilisé pour la couche de germination de PZT-2% - série 12bc.



L'augmentation du flux de plomb et de l'épaisseur déposée de PZT-2% favorise la formation du PZT-40 ou 45% et va avec une texturation progressive (fig. 6-30) de la couche selon (001+100). La micrographie MET à la fig. 6-31 montre les interfaces d'une séquence PZT-2% (30 nm) - PZT-40% déposée sur Pt "aléatoire". Les domaines de la couche de PZT-2% sont bien visibles, et l'angle de 45° par rapport au plan de l'électrode des parois de domaines atteste de l'orientation (001+100) de la couche.

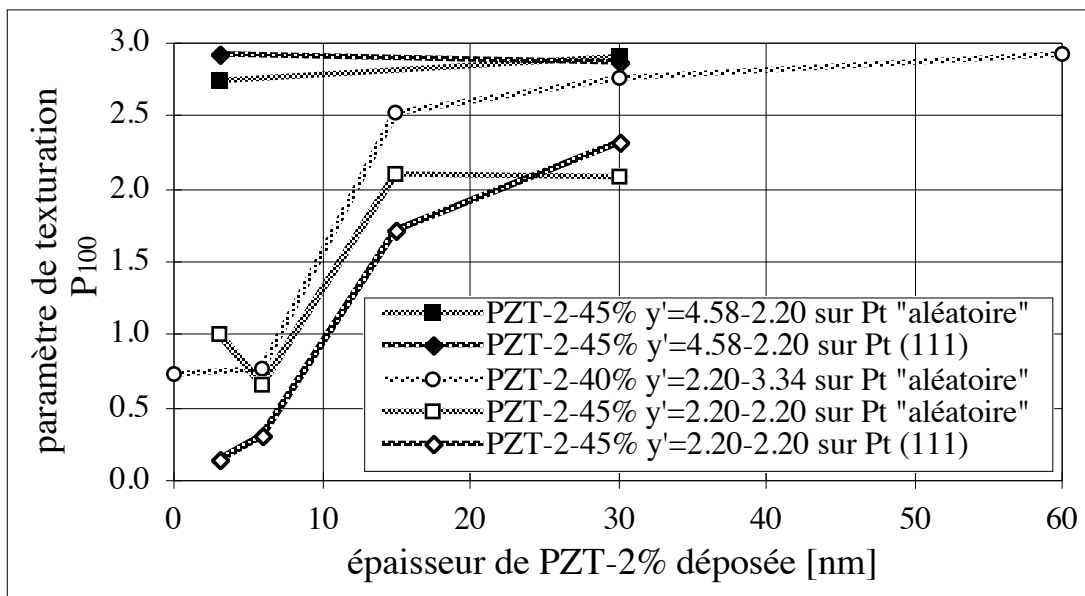


Figure 6-30. Paramètre de texturation  $P_{100}$  du PZT sur Pt seul, en fonction des paramètres de dépôt du PZT 2% et de l'orientation du Pt - série 12bc.

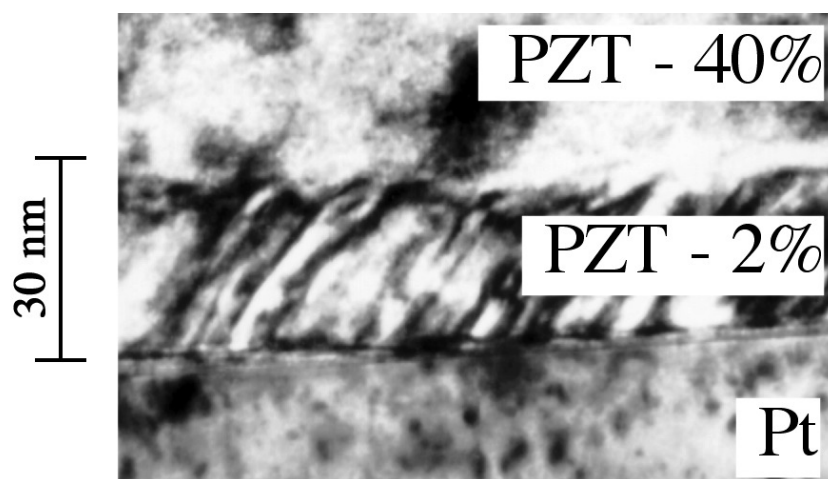


Figure 6-31. Micrographie MET d'une séquence Pt - PZT-2% - PZT-40%. Les parois de domaines à 45° du PZT-2% sont bien visibles.

### Effet du flux de plomb et de l'épaisseur du PZT-2%: Pt (111) - TiO<sub>2</sub>

Dans ce cas, la germination de la pérovskite (sans PZT-2%) est déjà grandement facilitée par la présence de TiO<sub>2</sub> (fig. 6-26). La déposition avant le PZT-45% de 3 nm de PZT-2%, l'épaisseur minimale étudiée, entraîne la disparition des secondes phases.

Les films sont très fortement texturés selon (111) quelle que soit l'épaisseur du PZT-2%, comme le montre la fig. 6-32. De plus, une diminution de la texture (111) du Pt entraîne aussi une diminution de celle du film. L'utilisation d'un flux de Pb élevé pendant la déposition de PZT-2% n'entraîne pas de basculement de la texture vers (100), du moins pour les faibles épaisseurs.

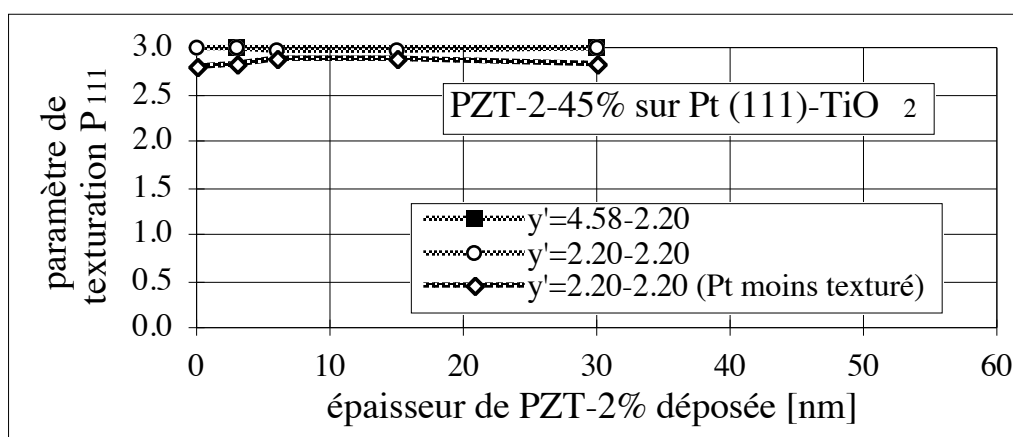


Figure 6-32. Paramètre de texturation  $P_{111}$  en fonction de l'épaisseur et le flux de plomb de PZT-2%, ainsi que du degré de texture du Pt - série 12b.

### Effet du flux de plomb et de l'épaisseur du PZT-2%: RuO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>

La fig. 6-33 donne les spectres DRX du PZT-45% sur 3 nm de PZT-2% ( $y' = 2.20$ ), le tout déposé sur les deux variantes - "aléatoire" et orientée (100) - du RuO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 12 nm. Comme dans le cas du Pt (111)-TiO<sub>2</sub>, la présence de TiO<sub>2</sub> (fig. 6-26) facilite la germination de la pérovskite, et les secondes phases disparaissent (d'après les DRX) après déposition de 3 nm de PZT-2% déjà.

Une faible texture du RuO<sub>2</sub> se traduit par une texture également faible du PZT, du moins pour les faibles épaisseurs de la couche de germination de PZT-2%, et cela quel que soit le flux de plomb utilisé. En revanche, la germination sur RuO<sub>2</sub> (100) se fait, pour 3 nm de PZT-2% (et probablement aussi pour les autres épaisseurs), selon (111), en accord avec les résultats de la partie 6.6 obtenus pour le PT.

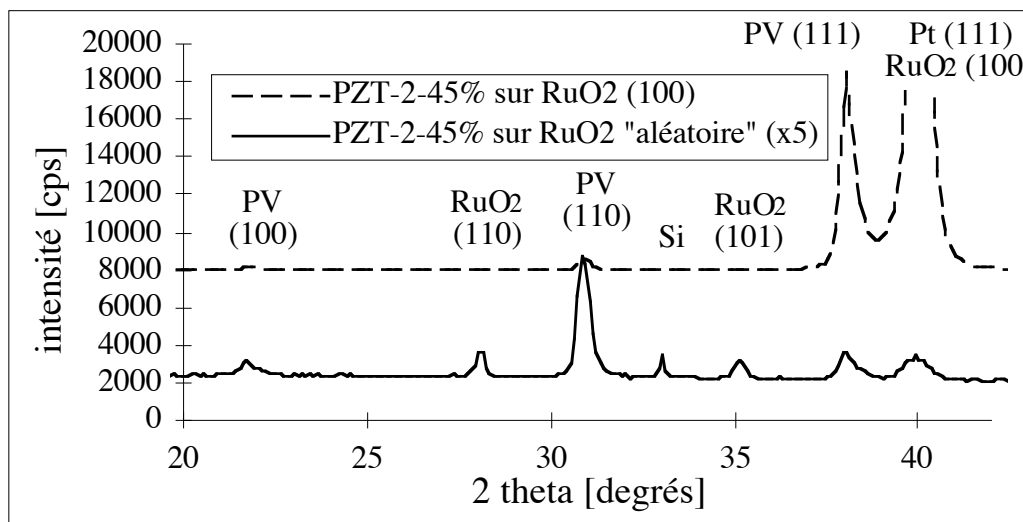


Figure 6-33. Spectre DRX du PZT-45% ( $\gamma=2.20$ ) sur 3 nm de PZT-2%, le tout sur les deux variantes de  $RuO_2-TiO_2$  - série 12b.

### 6.7.4 - Effet de l'épaisseur du $TiO_2$ (série 13)

#### Texture DRX des films de PZT

L'effet de l'épaisseur de  $TiO_2$  déposée sur le Pt a aussi été examiné. Les résultats sont montrés à la fig. 6-34. Bien que la texture soit principalement (111), un optimum est obtenu pour les faibles épaisseurs.

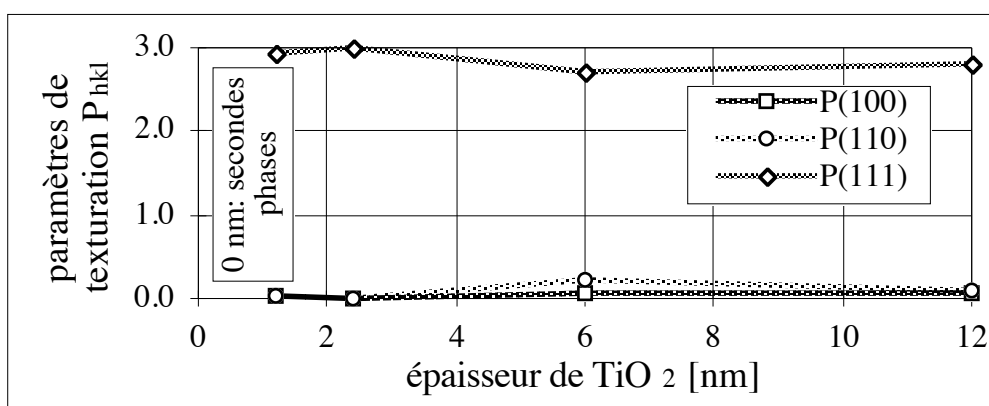


Figure 6-34. Influence de l'épaisseur de  $TiO_2$  sur la texture du PZT-2-45% - série 13. L'épaisseur déposée de PZT-2% est 3 nm.

### 6.7.5 - Discussions - germination du PZT

#### *Germination sur Pt seul*

Une augmentation de la teneur en Zr du PZT rend plus difficile la germination de la phase pérovskite. Sur Pt seul, des phases secondaires (pyrochlore ou fluorite) déficientes en Pb germent facilement. La germination de la pérovskite est facilitée par les paramètres favorisant l'incorporation de plomb:

- 1) La diminution de la température favorise la formation de la pérovskite (fig. 6-25), bien qu'elle soit en soi défavorable. Dans ce cas, c'est clairement la plus faible volatilité du PbO qui l'emporte.
- 2) L'utilisation d'un flux de plomb plus élevé est bien entendu bénéfique, tant au niveau de la sous-couche de PZT-2% que dans le cas où le PZT à plus haute teneur en Zr est déposé directement sur Pt (fig. 6-29).
- 3) La diminution de la teneur en Zr ( $x$ ), outre le fait qu'elle facilite en soi la formation de la pérovskite, augmente aussi l'affinité pour le plomb.

Des résultats sur l'épaisseur nécessaire de PZT-2% ( $\approx$  PT) à la germination de la pérovskite, on peut conclure que le film ne cristallise pas dès quelques monocouches dans la phase pérovskite. La germination de la pérovskite est accélérée sur Pt "aléatoire" par rapport au Pt (111) et surtout en utilisant un flux de Pb élevé.

La différence entre Pt (111) et "aléatoire" est due à deux facteurs qui rendent la version "aléatoire" plus déféctueuse, ce qui facilite la germination du PT:

- La rugosité de Pt (111) est plus faible: la rugosité moyenne mesurée par microscope à force atomique est de l'ordre de 2 nm, contre typiquement 5 pour la variante "aléatoire", c'est-à-dire peu texturée.
- D'autres plans que (111) sont exposés sur la variante "aléatoire". Ces plans ont une plus haute énergie de surface, (111) étant le plan dense du Pt.

En revanche, le fait qu'une légère quantité de seconde phase soit retenue (figures 6-26 et 6-29) sur Pt "aléatoire", même en utilisant une épaisseur de PZT-2% de 30 nm, indique que la formation d'une couche continue de pérovskite n'est pas complète à ce stade. Il se peut que la plus forte rugosité, ou l'existence d'autres orientations retarde dans ce cas la couverture complète du Pt par la pérovskite.

#### *Comparaison du Pt et du RuO<sub>2</sub>*

Dans l'ensemble, la germination du PZT sur Pt seul est difficile, contrairement aux conclusions de Bursill et al. [Bursill 81]. La différence est vraisemblablement due, dans leurs travaux, à la diffusion de la couche de collage de Ti, qui provoque l'apparition mal contrôlée

de  $\text{TiO}_2$  à la surface du Pt. Si on recouvre l'électrode avec du  $\text{TiO}_2$ , la pérovskite germe facilement dans les deux cas.

#### ***Effet d'une couche de $\text{TiO}_2$ sur le Pt***

L'adjonction contrôlée d'une couche de  $\text{TiO}_2$  sur le Pt favorise dans tous les cas l'orientation (111), en accord avec les conclusions de la partie 6.6. La germination de la pérovskite est nettement plus facile, ce qui indique qu'une couche continue de pérovskite se forme beaucoup plus tôt.

La présence de  $\text{TiO}_2$  avant la déposition entraîne aussi à un appauvrissement en plomb des premières monocouches du PZT, qui doit être compensé par le flux de Pb excédentaire utilisé pendant la déposition. C'est pourquoi la déposition de PZT-45% directement sur Pt- $\text{TiO}_2$  ou  $\text{RuO}_2$ - $\text{TiO}_2$  entraîne la formation de traces de secondes phases (fig. 6-26). Cette situation peut être évitée en commençant la déposition par quelques nm de PZT-2%. Des essais complémentaires ont montré qu'on peut aussi transformer le  $\text{TiO}_2$  en PT en déposant initialement du PbO uniquement.

D'autre part, le  $\text{TiO}_2$  interdit la présence de PbO libre à la surface du Pt et entraîne une orientation selon (111), même si on utilise des flux de plomb très importants lors de la déposition initiale de PZT-2%, ce qui confirme les conclusions de la partie 6.6 selon lesquelles la germination selon (100) commence sur Pt par une couche de PbO et celle selon (111) par une couche de  $\text{TiO}_2$ . C'est donc dans ce sens qu'il faut interpréter les résultats d'Aoki et al. [Aoki 119]: le Ti métallique qu'ils ont déposé sur le Pt s'oxyde en conservant l'orientation. De plus l'épaisseur optimale de leur couche de Ti correspond à env. 4 nm de  $\text{TiO}_2$  après oxydation, proche de notre optimum (env. 2 nm).

#### ***Effet d'une couche de $\text{TiO}_2$ sur le $\text{RuO}_2$***

Sur  $\text{RuO}_2$ , le  $\text{TiO}_2$  sert de barrière sacrificielle, en évitant le contact entre le PbO dans le plasma et le  $\text{RuO}_2$  (chapitre 5). Le fait qu'une épaisseur assez élevée soit nécessaire, tant sur le  $\text{RuO}_2$  "aléatoire" que sur la variante orientée selon (100), n'est pas encore très bien compris, mais peut être dû à une certaine interdiffusion entre le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{RuO}_2$ .

### **6.7.6 - Conclusions - germination du PZT**

- La germination sur Pt seul de la pérovskite est relativement difficile. Même dans le cas du PT ou PZT-2%, une certaine épaisseur est nécessaire pour former une couche continue de pérovskite. Cette épaisseur dépend de la texture du Pt, de la température et du flux de plomb utilisé.
- La texture du Pt influence la cristallisation. La transition entre seconde phase et pérovskite est retardée, mais plus complète sur Pt (111).

- Si une couche continue de pérovskite est formée, on peut augmenter ensuite la composition de Zr. La croissance du PZT est donc plus facile que sa germination.
- Les conclusions de la partie précédente (6.6) sur l'orientation sont confirmées.

## 6.8 - PZT: CROISSANCE, STRUCTURE ET STOECHIOMÉTRIE

Dans cette partie, nous avons évalué, dans des conditions de germination favorables, la croissance du PZT en fonction de divers paramètres, à savoir:

- la teneur nominale en Zr ( $x'$ )
- le flux de plomb
- la température
- l'épaisseur
- l'orientation

D'autre part, la microstructure et la composition ont été caractérisées. L'étude des propriétés d'une partie des films traitée ici sera reprise au chapitre 7.

### 6.8.1 - Échantillons et expériences

#### *Survol des expériences*

Les paramètres de déposition des 3 séries sont reportés au tableau 6-XII. Pour les dépositions ayant été effectuées sur différentes électrodes, les températures sont données d'après les calibrations sur le Pt. Les températures sur le RuO<sub>2</sub> sont inférieures d'environ 10°C.

Nous avons examiné l'effet de la température et du flux de plomb (série 14), pour différentes électrodes et conditions et à des compositions nominales proches de la frontière morphotropique ( $x'=40, 45\%$ ), ainsi que l'effet de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ) dans le domaine de composition 10-70% Zr (série 15).

#### *14) Flux de plomb et température*

Dans un premier temps, l'effet du flux de plomb et de la température de déposition a été étudié, à la manière du PT, pour deux séries d'échantillons. Les couches de germination pour les séries 5 et 6 sont choisies pour donner préférentiellement l'orientation (111) et (100) respectivement de la pérovskite. Les concentrations nominales sont  $x'=0.45$  et 0.4, proches de la frontière morphotropique.

**15) Effet de la composition nominale  $x'$** 

Les flux de Ti et Zr sont variés, sous plusieurs conditions de germination, de température et de flux de Pb. De façon analogue à l'étude ci-dessus, les couches de germination sont choisies dans cette étude pour donner (111) et (100).

Paramètres	Valeurs série 14a	Valeurs série 14b	Valeurs série 15a	Valeurs série 15b	
PZT- $x\%$ : flux relatif de Zr ( $x'$ )	45	40	<b>10-70</b>	<b>2-60</b>	[%]
PZT-2%: température de déposition	530	530	530	530	[°C]
PZT- $x\%$ : température de déposition	<b>530-620</b>	570	570	<b>530</b> <b>570</b>	[°C]
PZT-2%: flux relatif de Pb ( $y'$ )	2.20	2.20	2.20	2.20	
PZT- $x\%$ : flux relatif de Pb ( $y'$ )	<b>0.90 - 4.58</b>	<b>0.34 - 4.58</b>	<b>2.20</b> <b>3.34</b>	2.20/530°C 3.34/570°C	
PZT-2%: temps de déposition, épaisseur	1 3	1 3	1 3	10 30	[min] [nm]
PZT- $x\%$ : temps de déposition	100	100	100	100	[min]
période de rotation du porte-substrat	10	10	10	10	[s]
taux de déposition / monocouches par tour pour du PZT stoechiométrique selon $\phi_{Ti} + \phi_{Ti}$	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	env. 3 / 1.2	[nm / min]
pression	16	16	16	16	[mTorr]
mélange Ar:O <sub>2</sub>	0:1	0:1	0:1	0:1	
<b>Série</b>	<b>Électrodes inférieures</b>				
14a, 15a	Pt (111) - TiO <sub>2</sub> RuO <sub>2</sub> "aléatoire" - TiO <sub>2</sub> RuO <sub>2</sub> (100) - TiO <sub>2</sub>				
14b, 15b	Pt "aléatoire"				

Tableau 6-XII. Paramètres de déposition pour les séries 14 et 15.

**6.8.2 - Effet du flux de plomb et de la température (série 14)**

Les spectres DRX du PZT-2-45%, en fonction du flux de plomb (pendant PZT-45%) et de la température de déposition sont donnés à la fig. 6-35 sur Pt (111) - TiO<sub>2</sub> (série 14a) et sur Pt "aléatoire" (série 14b). De ces spectres, on tire la fraction des pics de pérovskite (voir ci-dessous), les paramètres de texturation  $P_{100}$  et  $P_{111}$ , et le paramètre de maille cubique  $a_c$ , données reportées à la fig. 6-36.

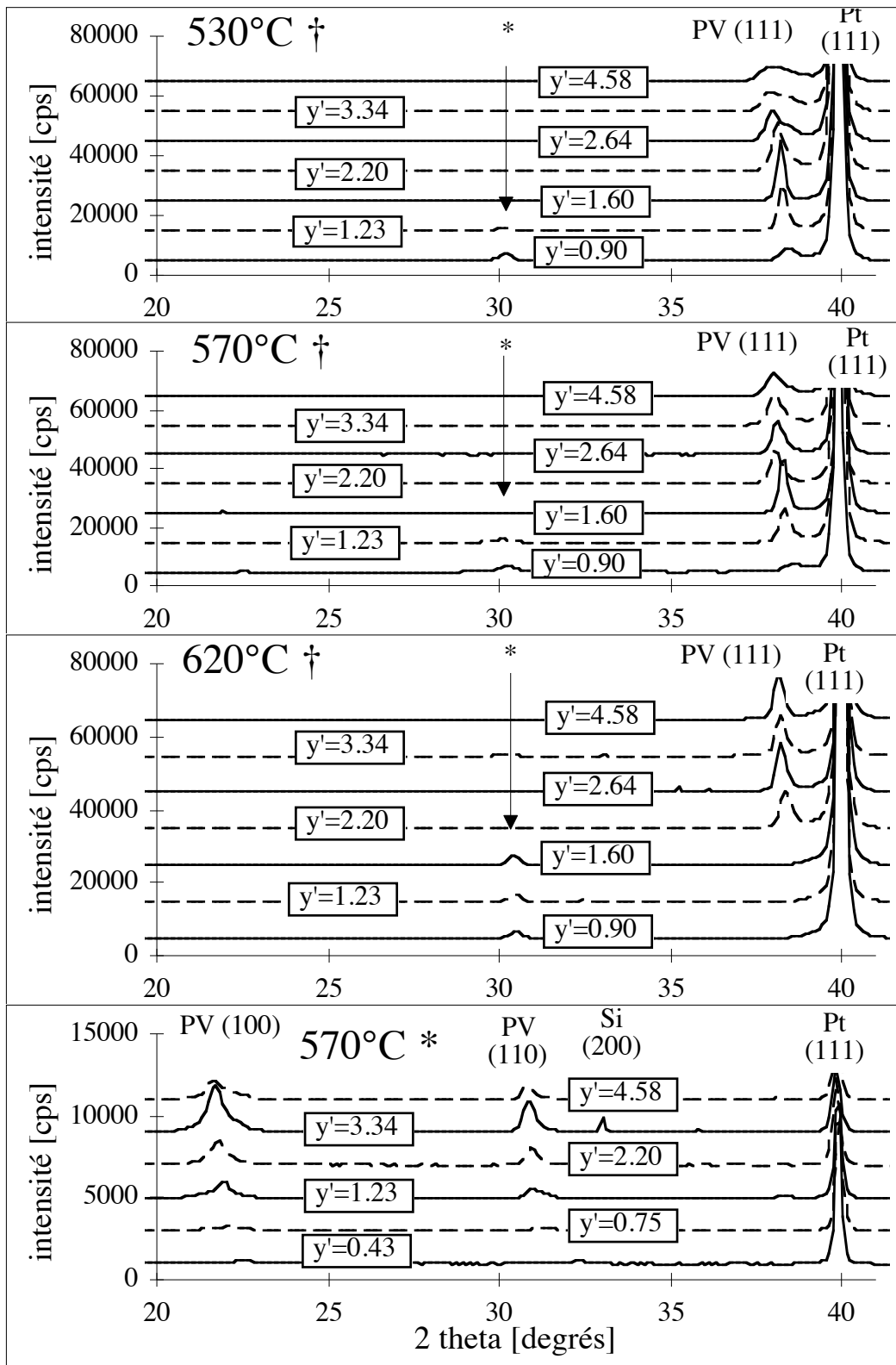


Figure 6-35. Spectres DRX de PZT-45% sur Pt en fonction du flux relatif de plomb et de la température. †: série 14a; \*: série 14b.



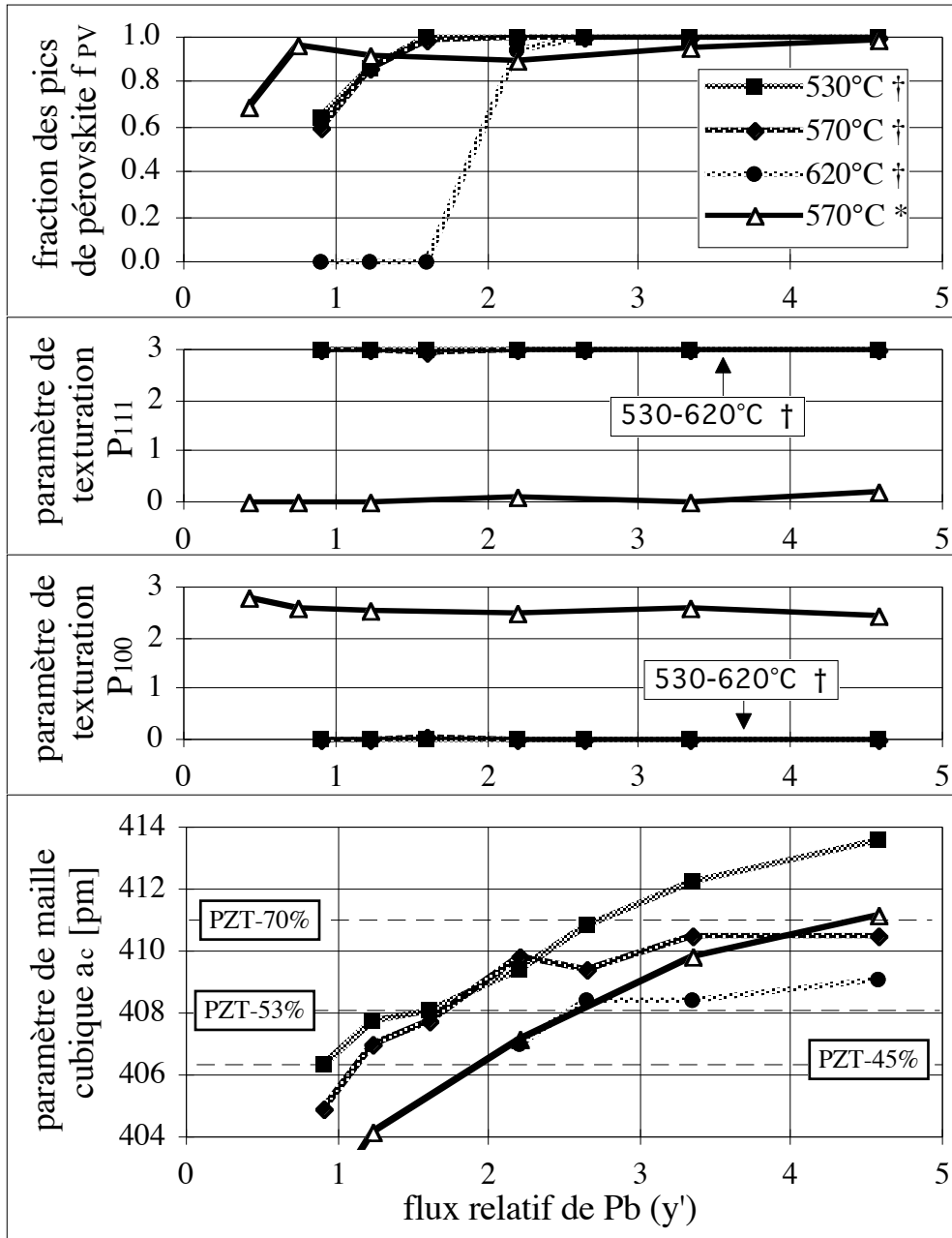


Figure 6-36. Fraction DRX de pérovskite, paramètre de texturation  $P_{111}$  et  $P_{100}$  et paramètre de maille cubique  $a_c$ , en fonction du flux relatif de Pb et de la température de déposition pour PZT-45%. †: série 14a,\*: série 14b.

Le paramètre de maille cubique est défini comme la racine cubique du volume de la maille. Pour les données d'Eremkin et al. [Eremkin 53], on néglige l'effet de la distorsion rhomboédrique:

$$(6:11) \quad a_c = \sqrt[3]{a^2 c}$$

Pour les films texturés selon (100), on utilise la même formule en obtenant a et c à partir des pics (200) et (002) du spectre DRX. En cas de texture (111), on obtient  $a_c$  à partir du pic (222):

$$(6:12) \quad a_c = 2\sqrt{3} \cdot d_{222}$$

Les résultats sont déduits de la distance interplanaire (222) pour la série 14a et de (200) pour 14b. Les valeurs mesurées sur des céramiques massives fabriquées dans ce laboratoire et les données sur les monocristaux [Eremkin 53] sont indiquées à titre de référence.

La fraction des pics de pérovskite est la proportion des pics de pérovskite par rapport à ceux de seconde phase:

$$(6:13) \quad f_{PV} = \frac{\sum_i I_{h_i k_i l_i} \text{ (pics pérovskite)}}{\sum_j I_{h_j k_j l_j} \text{ (tous les pics)}}$$

Les pics de la pérovskite considérés sont (100), (110) et (111), et ceux de seconde phase sont mesurés entre  $d=590$  et  $225$  ( $2\theta=15-40^\circ$ ). Il faut noter que la méthode revêt un caractère arbitraire et n'a aucune prétention de fixer le rapport volumique exact entre les différentes phases.

Finalement, le taux de déposition et la teneur déduite de ce taux (2.7.3, 2:34) est donné pour tous les échantillons à la fig. 6-37.

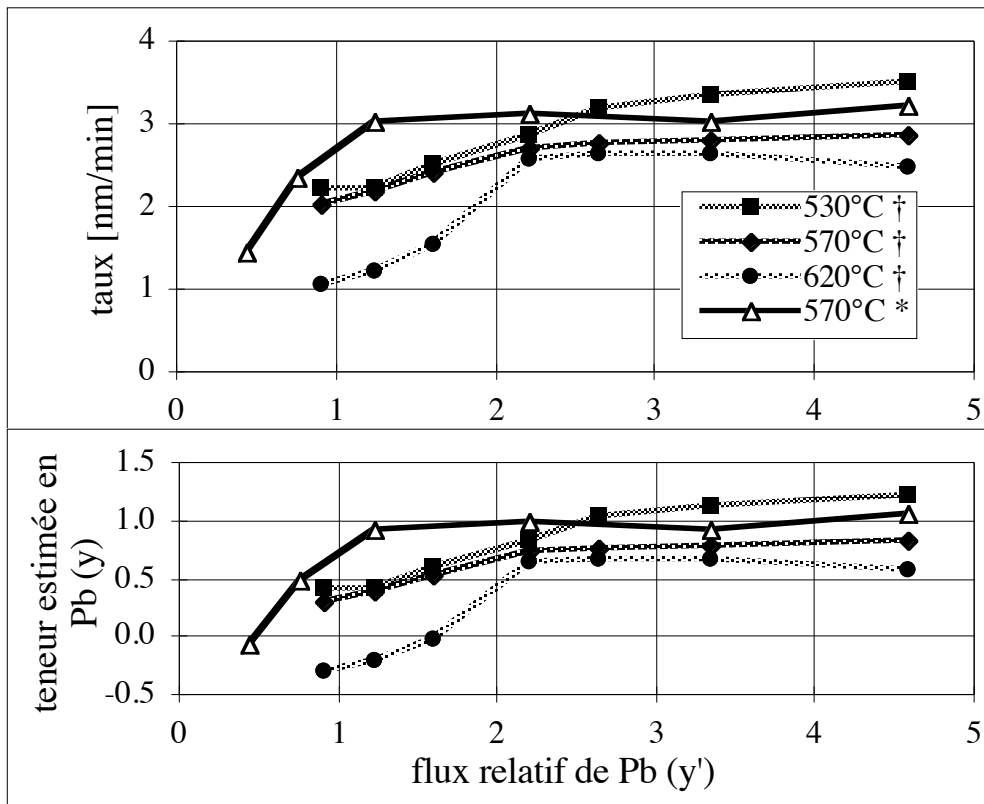


Figure 6-37. Taux de déposition et teneur de Pb estimée à partir des taux, pour les dépositions sur Pt. †: série 14a; \*: série 14b.

### Analyse des phases

Un flux de plomb minimal est nécessaire pour cristalliser la phase pérovskite du PZT. Ce flux minimal croît avec la température de déposition (série 14a). Dans ce cas, l'utilisation d'un flux de plomb trop faible cristallise une seconde phase qui, selon la position du pic (marqué "\*" sur la fig. 6-35) semble être une variante de la structure fluorite du  $ZrO_2$ .

Si d'importants pics de seconde phase ne sont pas toujours observés à faible flux de plomb (série 14b), l'intensité beaucoup plus faible des pics de pérovskite laisse supposer qu'une partie du film est sous forme amorphe ou nanocristalline. Dans ce dernier cas, une partie de l'intensité des pics de pérovskite est due aux 30 nm de PZT-2% bien cristallisé (déposé à flux de Pb constant), et cette contribution est relativement importante à faible flux de Pb.

Des résultats similaires sont observés (série 14a) sur  $RuO_2$  "aléatoire" et (100), bien que décalés vers des flux de plomb inférieurs, en accord avec la légèrement plus faible température.

### ***Texture des films***

En accord avec les résultats de la partie 6.7, la texture est dominée par la germination sur l'électrode. Tous les films déposés sur Pt (111)-TiO<sub>2</sub> sont très orientés selon (111). De même, les films déposés sur Pt "aléatoire", recouvert d'une couche de germination de 30 nm de PT sont texturés, quoique moins fortement, selon (100).

Les textures obtenues sur RuO<sub>2</sub> (série 14a) sont identiques à celles observées à la partie 6.7, c'est-à-dire à peu près aléatoire sur RuO<sub>2</sub> "aléatoire" et (111) sur RuO<sub>2</sub> (100).

### ***Teneur en plomb***

Une tendance à la saturation du taux est observée comme pour le PT (partie 6.3), mais elle n'est pas dans tous les cas très nette. Dans un cas - 530°C texturé (111), aucune saturation n'est observée, bien que l'augmentation ralentisse aux flux de Pb élevés.

Quant au paramètre de maille, il augmente continuellement pour toutes les courbes, bien que l'augmentation ralentisse progressivement aux valeurs élevées du flux de Pb. Les paramètres de maille, aux valeurs élevées du flux de plomb, sont dans tous les cas nettement supérieurs aux valeurs nominales. Au flux de plomb maximal, la différence relative va de 0.7 à 1.8% et diminue avec l'augmentation de la température de déposition.

Les teneurs en Pb déduites des taux comportent plusieurs anomalies:

- Pour 620°C (111) et 570°C (100), le taux est *inférieur* à celui de (Ti,Zr)O<sub>2</sub> seul aux faibles flux de plomb.
- Aux flux de plomb élevés, la teneur en Pb déduite pour 570°C (100) est proche de 1, mais nettement plus faible (0.6-0.7 et 0.8) pour 570°C et 620°C (111) respectivement, bien que les films soient monophasés d'après les spectres DRX.
- De même, la teneur en Pb maximale déduite pour 530°C (111) est 1.2-1.3, bien qu'aucune autre phase (oxyde de plomb, par exemple) ne soit observée sur les spectres DRX.

### ***Analyse chimique par microsonde***

Une analyse par microsonde EDS (2.7.2) a donc été entreprise sur un échantillon: 570°C (100), y'=3.34, supposé stoechiométrique d'après les mesures de taux. Comme dans le cas de la même mesure sur le PT (partie 6.3), l'effet de l'épaisseur des couches sur le résultat a été examiné, afin de déterminer l'épaisseur minimale de film nécessaire pour obtenir de bons résultats à la tension d'accélération (10 kV) choisie. Comme dans le cas du PT, les résultats sont faussés par la minceur du film pour 150 nm, et identiques pour 300 et 600 nm. Le tableau 6-XIII donne les résultats.

Afin de tester la microsonde, des mesures ont aussi été faites sur une série d'échantillons - supposés stoechiométriques - de PZT massif où x varie entre 10 et 63% Zr. Pour ces

échantillons massifs, les valeurs mesurées de  $x$  sont en accord à 1% près avec les valeurs nominales et celles de  $y$  varient entre 1.01 et 1.04.

La teneur en Zr ( $x$ ) mesurée est identique au flux relatif de Zr ( $x'$ ). En revanche, la teneur en plomb, malgré l'absence de secondes phases sur les spectres DRX, est nettement trop élevée. La stoechiométrie en oxygène du plomb ( $PbO_{\xi}$ ) est aussi supérieure à 1, résultat confirmé par la comparaison avec les échantillons massifs. L'analyse par nanosonde EDS au MET (2.6.2) confirme ces résultats.

La surstoechiométrie en plomb mesurée est incompatible avec la valeur dérivée du taux de dépôt, qui est essentiellement stoechiométrique (fig. 6-37).

épaisseur [nm]	Pb [%]	Zr [%]	Ti [%]	O [%]	x	y	$\xi$
150	15.3	4.0	7.0	73.7	0.36	1.39	3.38
300	24.5	6.0	9.0	60.5	0.40	1.63	1.24
600	23.7	5.9	8.4	62.0	0.41	1.66	1.41

Tableau 6-XIII. Résultats des analyses EDS sur le PZT (100) déposé à 570°C dans 16 mTorr  $O_2$ , avec un flux relatif de Pb ( $y'$ ) de 3.34.

$x$ ,  $y$  et  $\xi$  sont les paramètres de composition dans  $Pb_y(Zr_xTi_{1-x})O_{2+y\xi}$ .

### 6.8.3 - Effet de la teneur nominale $x'$ en Zr (série 15)

#### Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les films cristallisent essentiellement dans la phase pérovskite, avec toutefois quelques traces de seconde phase dans les films déposés à Zr élevé ( $x' > 0.6$ ).

Dans le cas des films texturés, les données tirées des spectres DRX (paramètres de texturation et paramètres de maille) sont reportées à la fig. 6-38, en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ). Pour les films texturés selon le plan (100) de la pérovskite (série 15b), on obtient séparément les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , qui sont reportés en même temps que ceux du monocristal [Eremkin 53] et ceux de céramiques massives préparées dans notre laboratoire.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus en fonction du flux de Pb pour PZT-45% (série 14). Les films sont orientés selon (111) sur Pt (111) -  $TiO_2$  et  $RuO_2$  (100) -  $TiO_2$ , et selon (100) sur Pt "aléatoire" - PT. Le paramètre de maille cubique est systématiquement plus élevé que celui des cristaux [Eremkin 53].

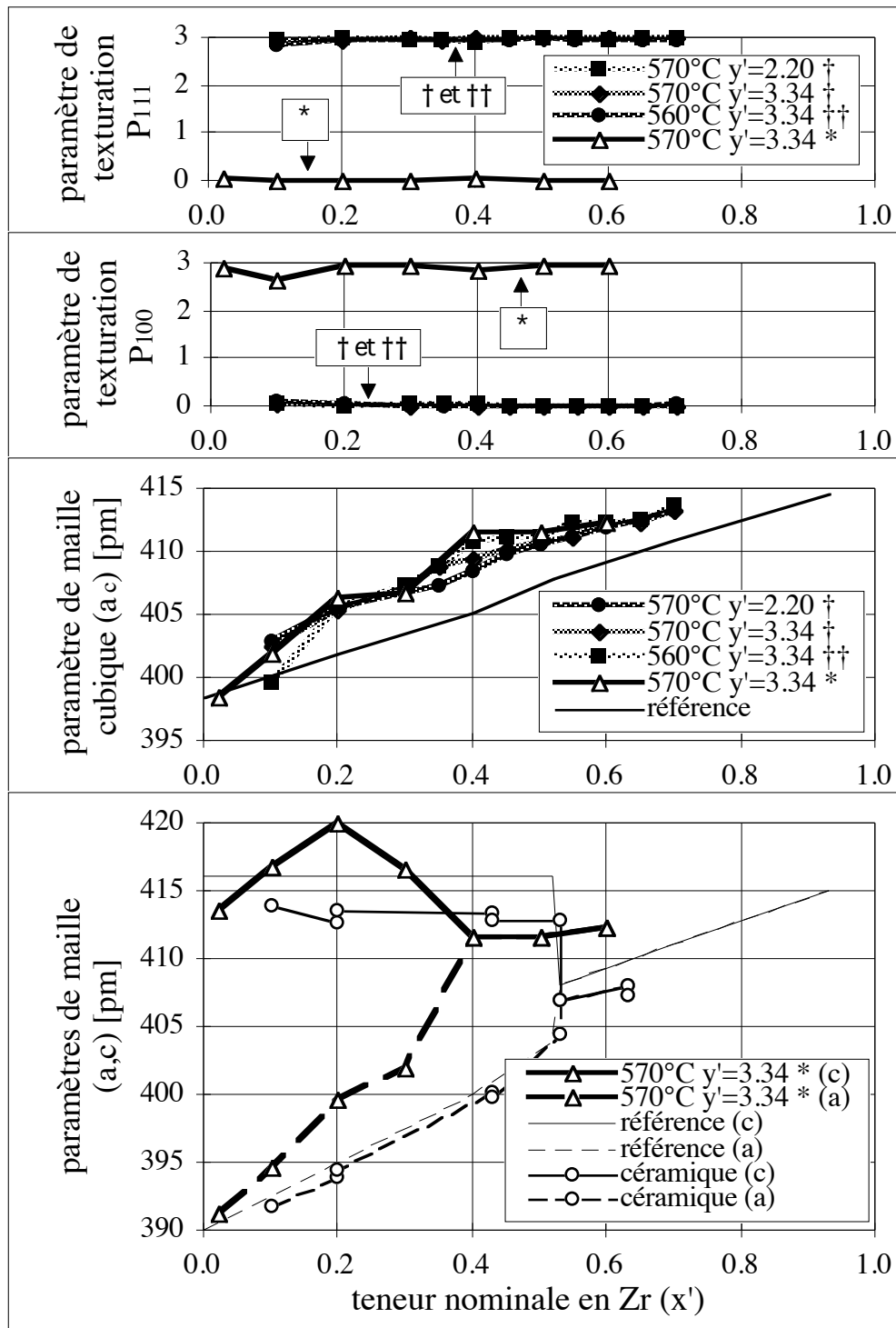


Figure 6-38. Paramètre de texturation  $P_{111}$  et  $P_{100}$  et paramètre de maille cubique,  $a$ , et  $c$ , en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ).

†: série 15a sur Pt (111)-TiO<sub>2</sub>; ††: idem sur RuO<sub>2</sub> (100)-TiO<sub>2</sub>; \*: série 15b.

De la fig. 6-38, la tétragonalité semble disparaître à des valeurs nettement plus faibles de  $x'$  que dans le matériau massif. D'autre part, une anomalie est observée aux faibles valeurs de  $x'$ , où on observe une augmentation initiale de  $c$  avec  $x'$ .

Dans le cas des échantillons orientés selon (111), on n'observe aucun dédoublement des pics (111) et (222) à haute valeur de Zr. Une tendance au dédoublement est en revanche observée à faibles valeurs de  $x'$  (0.1 et 0.2).

### Taux de déposition et teneur estimée en Pb

Les taux de déposition et teneurs en plomb estimées d'après ces taux sont donnés à la fig. 6-39 pour les films déposés sur Pt. Les teneurs en Pb estimées sont grosso modo stoechiométriques à faible  $x'$ , mais baissent nettement aux valeurs élevées de  $x'$  pour les films orientés selon (111).

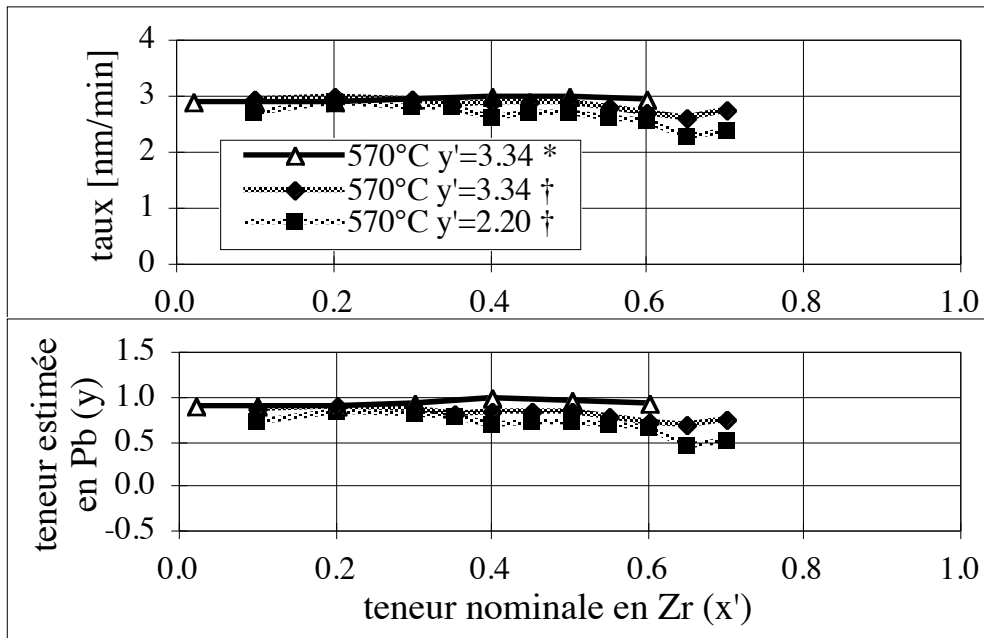


Figure 6-39. Taux de déposition et teneur en Pb estimée du taux, en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ).

†: série 15a sur Pt (111)-TiO<sub>2</sub>; ††: idem sur RuO<sub>2</sub> (100)-TiO<sub>2</sub>; \*: série 15b.

### 6.8.4 - Possibilité d'un excès de Pb dans la pérovskite

Les résultats d'analyse et les paramètres de mailles mesurés semblent indiquer la présence d'un excès de Pb dans la pérovskite. Ce problème est formulé ci-dessous.

#### Formulation

L'environnement très oxydant utilisé dans la pulvérisation réactive n'est pas sans conséquence sur la stoechiométrie, et peut mener à une suroxydation du plomb, qui a effectivement été observée (partie 6.3). La plus faible taille de l'ion Pb<sup>4+</sup> soulève la question

de sa position dans la maille pérovskite. Un excès de plomb dans la pérovskite a été observé par Eisa et al. [Eisa 126] dans le PT massif à pression atmosphérique. Toutefois, ces auteurs arrivent à la conclusion que ce Pb est incorporé sous forme de  $Pb^{2+}$ , et aucun mécanisme d'incorporation n'a été proposé. Plus récemment, la présence d'un excès de Pb sous forme de  $Pb^{4+}$  dans le site B a été constatée par Whatmore et al. [Whatmore 127] dans des films minces de  $Pb(Sc,Ta)O_3$  obtenus par pulvérisation.

Moyennant des hypothèses raisonnables, nous montrerons que, plus la suroxydation est élevée, plus l'excès de plomb qu'il est possible d'incorporer dans la pérovskite en solution solide est grand.

Comme Whatmore et al., nous sommes amenés à postuler la présence de  $Pb^{4+}$  par la dilatation considérable (jusqu'à 2%) de la maille de la pérovskite, et cela en l'absence de seconde phase observable. Dans cette discussion, nous considérerons le PZT selon la formule chimique:  $Pb_{1-\alpha}[(Zr_xTi_{1-x})]O_{3-\alpha+\gamma}$ . Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont définis par les formules suivantes, où les indices A, B et X désignent les sites de la pérovskite  $ABX_3$  (fig. 1-1).

Les concentrations des différentes espèces sont définies par:

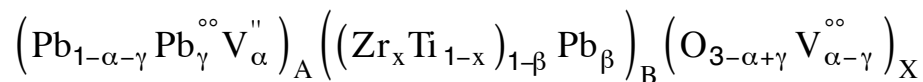
$$(6:14) \quad \alpha = [V_A''] \quad (\text{lacunes de plomb sur site A})$$

$$(6:15) \quad \beta = [Pb_B] = [Pb_B^{4+}] \quad (\text{Pb}^{4+} \text{ sur site B})$$

On définit la suroxydation  $\gamma$  par rapport aux sites, et on obtient de la condition de neutralité:

$$(6:16) \quad \gamma = [Pb_A^{\circ\circ}] = [V_A''] - [V_X^{\circ\circ}] \quad (\text{Pb}^{4+} \text{ sur site A})$$

La formule chimique détaillée est donc:



Si on reprend le rapport  $y$  (6:4) et on définit la teneur moyenne en oxygène de l'oxyde de plomb dans le PZT par  $PbO_{\zeta}$ , on a:

$$(6:17) \quad y = \frac{1 - \alpha + \beta}{1 - \beta}$$



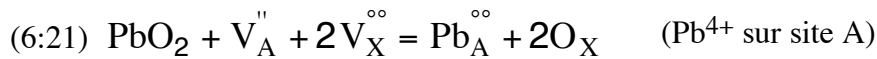
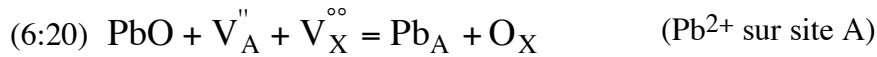
$$(6:18) \quad \zeta = \frac{1 - \alpha + \gamma + 2\beta}{1 - \alpha + \beta}$$

$\alpha$  s'obtient en fonction de  $\beta$  par:

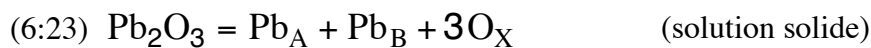
$$(6:19) \quad \alpha = 1 - y + \beta(1 + y)$$

### **Réactions d'incorporation du plomb**

Dans le cas considéré (suroxydation), on peut considérer  $\text{PbO}_\zeta$  comme un mélange entre  $\text{PbO}$  et  $\text{PbO}_2$  ( $1 \leq \zeta \leq 2$ ). Selon les hypothèses ci-dessus, trois réactions d'incorporation du plomb sont possibles:



La suroxydation tend à créer des lacunes de Pb en site A, par remplissage précoce des sites X (6:21), ou par création de nouvelles unités de maille (6:22). Ce fait porte à croire que la pérovskite n'est pas stable si  $\zeta$  est trop grand. La combinaison de 6:20 et 6:22 est neutre sur le plan des défauts, et correspond à l'adjonction de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  au PZT en solution solide:

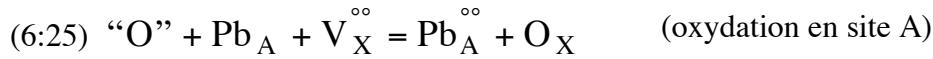


Comme il faut du  $\text{PbO}$  supplémentaire pour former la pérovskite avec le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{TiO}_2$ , on peut restreindre l'éventail des valeurs de  $\zeta$ , et donc considérer  $\text{PbO}_\zeta$  comme un mélange de  $\text{PbO}$  et de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ :

$$(6:24) \quad 1 \leq \zeta < \frac{3}{2}$$

### ***Oxydation du plomb ou changement de site***

Les réactions peuvent aussi se considérer sous l'angle d'une incorporation de PbO (6:20), suivie d'une oxydation et/ou d'un changement de site:



L'éjection de molécules complexes telles que PbO<sub>2</sub> de la cible - et donc un état fortement suroxydé du flux de plomb incident - est peu probable. En revanche, on escompte une importante oxydation sur le substrat, car le plasma des cibles s'étend jusqu'au substrat en raison de la faible distance (45 mm) utilisée. Le plasma d'oxygène pur est extrêmement oxydant, en raison des espèces très réactives (molécules O<sub>2</sub> excitées, ozone, oxygène atomique, voire ions) qui y existent [Ricard 124]. C'est pourquoi l'oxygène est noté "O" et non pas ½O<sub>2</sub> dans 6:25.

### ***Détermination de la composition***

Si on cherche à déterminer les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  à partir de  $y$  et  $\zeta$ , on doit encore faire une hypothèse sur l'équilibre de la réaction 6:26. Dans ce qui suit, nous ne traiterons que les deux cas extrêmes:

- 1) Le Pb<sup>4+</sup> va essentiellement dans les sites B (6:22).
- 2) Le Pb<sup>4+</sup> va en site A (6:21) jusqu'à remplissage de la sous-maille d'oxygène, puis en site B (6:22).

### ***Cas 1 - Pb<sup>4+</sup> essentiellement dans les sites B***

Dans ce cas, il n'y a pas de suroxydation des sites, puisque celle-ci ne peut se compenser que par présence de Pb<sup>4+</sup> en site A:

$$(6:27) \gamma = 0$$

Le système d'équations formé par 6:17 et 6:18 se résout en ce cas par:

$$(6:28) \alpha = \frac{1 - y(3 - 2\zeta)}{1 + y(\zeta - 1)}$$

$$(6:29) \beta = \frac{y(\zeta - 1)}{1 + y(\zeta - 1)}$$

Ces équations sont valables pour le domaine où  $\alpha \geq 0$ . La teneur maximale en plomb ( $\alpha=0$ ) est donnée par:

$$(6:30) \quad y_{\max} = \frac{1}{3 - 2\zeta}$$

**Cas 2 -  $Pb^{4+}$  dans les sites A dans la mesure du possible**

Dans ce cas, on doit différencier les domaines sous-stoechiométrique (sous-maille d'oxygène incomplètement remplie) et surstoechiométrique (création de nouvelles unités de maille et incorporation de  $Pb^{4+}$  dans les sites B).

Ces domaines sont délimités par:

$$(6:31) \quad y\zeta = 1 \quad \begin{array}{l} \gamma\zeta < 1 : \left[ Pb_B \right] \cong 0 ; \left[ V_X^{\circ\circ} \right] > 0 \\ \gamma\zeta > 1 : \left[ Pb_B \right] > 0 ; \left[ V_X^{\circ\circ} \right] \cong 0 \end{array}$$

Le domaine où  $y\zeta < 1$  est d'importance marginale, car la stabilité de la pérovskite est faible. Dans ce domaine, on a:

$$(6:32) \quad \alpha = 1 - y$$

$$(6:33) \quad \beta = 0$$

$$(6:34) \quad \gamma = y(\zeta - 1)$$

Le domaine où  $y\zeta > 1$  est probablement la meilleure approximation de la réalité. Dans ce domaine, le remplissage des sites X est total et celui des sites A maximal (mais en général pas total), car, en l'absence de lacunes d'oxygène, on a:

$$(6:35) \quad \alpha = \gamma$$

Le système d'équations formé par 6:17 et 6:18 se résout par:

$$(6:36) \quad \alpha = \gamma = \frac{1 - y(3 - 2\xi)}{y\xi + 2}$$

$$(6:37) \quad \beta = \frac{y\xi - 1}{y\xi + 2}$$

L'équation 6:30, qui définit la quantité maximale de plomb incorporable, est aussi valable dans ce cas, car il n'y a plus de  $\text{Pb}^{4+}$  en site A. On obtient, pour une incorporation maximale, une solution solide entre du PZT stoechiométrique et du  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  quelle que soit l'hypothèse de départ.

#### *Applications aux résultats expérimentaux*

Nous nous proposons d'estimer  $y$  à partir des paramètres de maille aux figures 6-35 et 6-37. Le paramètre de maille est augmenté par la présence de  $\text{Pb}^{4+}$  sur les sites B, le rayon ionique de  $\text{Pb}^{4+}$  (78 pm) étant plus grand que celui de  $\text{Ti}^{4+}$  (61 pm) et de  $\text{Zr}^{4+}$  (72 pm).

Par régression linéaire des données d'Eremkin et al. [Eremkin 53] sur le PZT, nous obtenons, pour  $x$  entre 0 et 0.9:

$$(6:38) \quad a_c = 300.47 + 1.61 \cdot r_B \quad \left| \begin{array}{l} r_B \text{ rayon ionique moyen en} \\ \text{site B} \end{array} \right.$$

Cette formule permet d'obtenir  $r_B$  à partir de  $a_c$ . Pour une composition stoechiométrique ( $y=1, \alpha=\beta=\gamma=0$ ) de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , on définit:

$$(6:39) \quad r_x = (1 - x) \cdot r_{\text{Ti}^{4+}} + x \cdot r_{\text{Zr}^{4+}} \quad \left| \begin{array}{l} r_{\text{Ti}^{4+}} \text{ rayon ionique de } \text{Ti}^{4+} \\ r_{\text{Zr}^{4+}} \text{ rayon ionique de } \text{Zr}^{4+} \end{array} \right.$$

Si on étend 6:39 aux solutions solides PZT- $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , on peut écrire:

$$(6:40) \quad r_B = (1 - \beta) \cdot r_x + \beta \cdot r_{\text{Pb}^{4+}} \quad \left| \begin{array}{l} r_{\text{Pb}^{4+}} \text{ rayon ionique de } \text{Pb}^{4+} \end{array} \right.$$

$$(6:41) \quad \beta = \frac{r_B - r_x}{r_{\text{Pb}^{4+}} - r_x}$$

On obtient finalement  $y$  à partir de 6:17 avec  $\alpha=0$ . Toutefois, le développement effectué ci-dessus prévoit aussi la présence possible de lacunes de plomb et de  $\text{Pb}^{4+}$  en site A, qui ont

aussi un effet sur le paramètre de maille. On peut supposer que leur concentration sera faible à des teneurs élevées en plomb, et qu'on approchera la solution solide entre PZT et  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

L'estimation de  $y$  à partir des paramètres de mailles est donnée, pour les séries 14 et 15 aux figures 6-40 et 6-41. Rappelons que le calcul n'est valable que pour  $y \geq 1$ . La valeur maximale estimée est plus grande que 2, c'est-à-dire plus d'un tiers de  $\text{Pb}^{4+}$  en site B. D'autre part, les valeurs de  $y$  estimées pour les mêmes conditions de fabrication que l'échantillon mesuré à la microsonde sont en bon accord avec les résultats de celle-ci ( $y=1.50$  et  $1.85$  par DRX contre  $1.65$  par microsonde). De même, lorsqu'on s'approche du PT (PZT-2%), la valeurs de  $y$  estimées par DRX ( $0.98$ ) est proche de la stoechiométrie, en accord avec les résultats sur le PT à la partie 6.4.

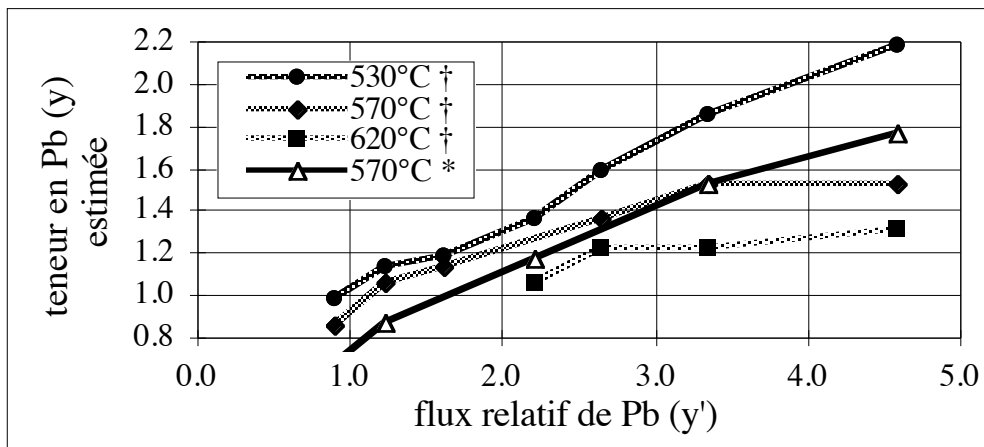


Figure 6-40. Teneur en Pb ( $y$ ) estimée à partir du paramètres de maille cubique  $a_c$ , en fonction du flux relatif de Pb et de la température de déposition pour PZT-45%. †: série 14a,\*: série 14b.

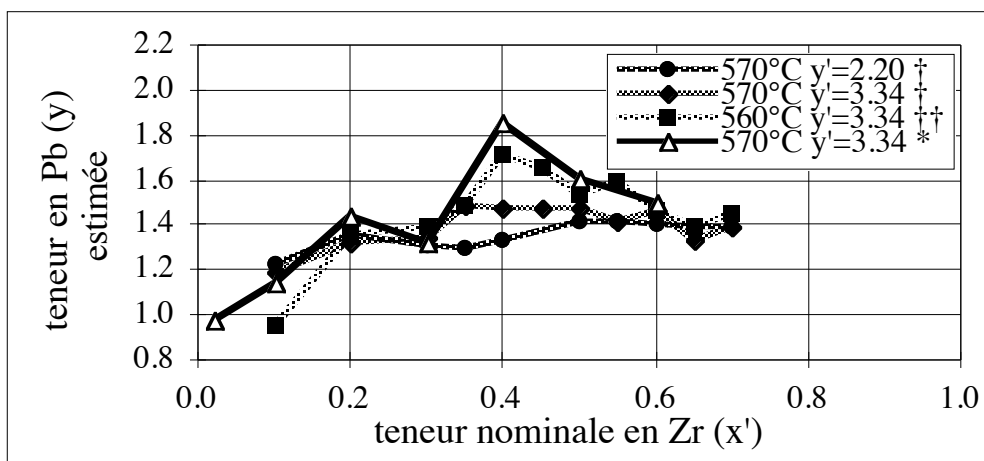


Figure 6-41. Teneur en Pb ( $y$ ) estimée à partir du paramètres de maille cubique  $a_c$ , en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ).

†: série 15a sur  $\text{Pt}(111)\text{-TiO}_2$ ; ††: idem sur  $\text{RuO}_2(100)\text{-TiO}_2$ ; \*: série 15b.

### 6.8.5 - Microstructure

#### *Interface Pt - PZT*

Moyennant une germination favorable, débutant avec une composition riche en Ti, l'interface Pt - PZT est propre et nette, sans secondes phases, comme l'atteste la micrographie MET à la fig. 6-31. La germination est toutefois fort différente, suivant la présence ou non de  $\text{TiO}_2$  à la surface, comme le montre la fig. 6-23 pour le PT. La taille des grains de la pérovskite (111) est beaucoup plus faible - env. 100 nm, légèrement plus grande que celle du Pt - que celle de (100), qui peut atteindre le  $\mu\text{m}$ .

#### *Interface $\text{RuO}_2$ - PZT*

La photo d'une interface de PZT (30 nm PZT-2% + PZT-40%) sur  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (12 nm) est donnée à la fig. 6-42. L'interface  $\text{RuO}_2$  - PZT est nette, sans secondes phases. On observe un contraste dans la pérovskite entre la base et le reste du film, aussi observé à la fig. 6-31, qui peut dans ce cas être dû au changement de composition entre le PZT-40% et le PZT-2% (fig. 6-31) et/ou au mode de croissance (fig. 4-12c)

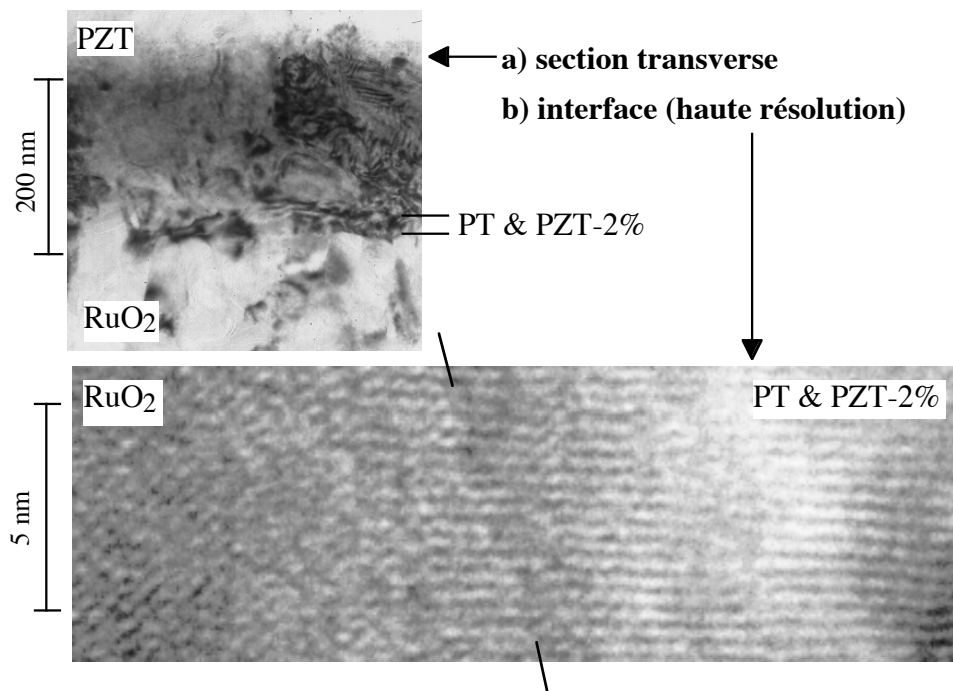


Figure 6-42. Photos MET de l'interface entre le  $\text{RuO}_2$  et le PZT-40%.

### Surface

La surface des films de structure pérovskite est sans secondes phases, comme le montrent les figures 6-43 (PZT) et 6-12 (PT). La topographie de la surface dépend de l'électrode et des conditions de dépôt, comme on le voit à la fig. 6-12 pour le PT.

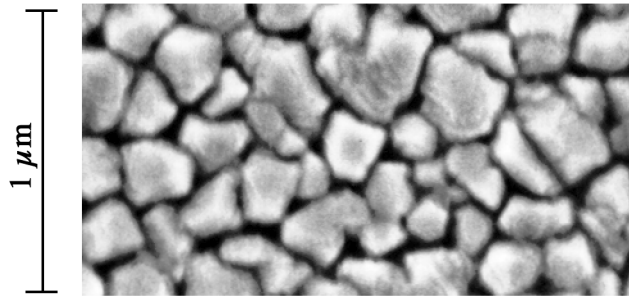


Figure 6-43. Surface d'un film de PZT-40% (faible texture, déposé à 560°C,  $y'=3.34$ ) de 600 nm sur  $RuO_2-TiO_2$ .

## 6.8.6 - Discussions - croissance du PZT

### Coefficient de collage du Zr et du Ti

Comme dans le cadre de l'étude de la déposition du PT (6.4), l'hypothèse que seul le coefficient de collage du Pb varie paraît ici inexacte. Notamment, à haute température, l'utilisation d'un faible flux de Pb entraîne initialement une baisse du taux de déposition, ce qui implique nécessairement - une forte densification est peu probable - une baisse du taux d'incorporation de Zr et de Ti. Une telle baisse est aussi observée à teneur nominale en Zr ( $x'$ ) élevée.

D'autre part, à flux de Pb élevés, l'augmentation du paramètre de maille est nettement plus significative que celle de l'épaisseur. Du plomb additionnel est donc incorporé dans la couche, mais l'augmentation du flux de Pb entraîne une baisse du coefficient de collage du Zr et du Ti.

Plusieurs causes peuvent entraîner cette baisse. Une première est la plus faible cohésion du PZT par rapport au  $(Ti,Zr)O_2$ , comme l'attestent les points de fusion respectifs. Une cause probablement nettement plus importante est le bombardement de la couche par des anions d'oxygène générés sur la cible de Pb. L'augmentation du flux de Pb, obtenue par une augmentation de la puissance sur la cible de Pb, augmente le flux et l'énergie des anions d'oxygène bombardant le substrat. Ce phénomène est favorisé par le travail dans l'oxygène pur et la relativement faible distance (env. 45 mm) entre les cibles et le substrat. Il faut donc caractériser la production d'anions d'oxygène sur les trois cibles Pb, Zr et Ti. On s'attend à une plus grande production sur le Pb, l'affinité pour l'oxygène étant relativement faible et la stoechiométrie de l'oxyde de plomb mal définie.

La perte d'une partie du Ti et du Zr ne semble pas entraîner, d'après les résultats de la microsonde, d'importantes variations de la teneur en Zr ( $x$ ) par rapport au flux relatif ( $x'$ ).

### ***Incorporation de Pb***

Un phénomène nettement plus important que la variation du coefficient de collage du Ti et du Zr est la possibilité d'incorporer, sous conditions oxydantes, un excès de plomb dans la pérovskite sous forme de  $Pb^{4+}$  dans les sites B. D'après les paramètres de maille, on peut incorporer plus d'un tiers de  $Pb^{4+}$  de cette sorte. Il est toutefois probable que les films formés soient métastables sous conditions ambiantes.

Le fait que la suroxydation due au plasma est nécessaire à l'incorporation d'excès de plomb est bien confirmé. Whatmore et al. [Whatmore 127], après avoir mesuré un excès de plomb dans le PST déposé par pulvérisation, ont essayé sans succès de reproduire ce résultat sur du PZT par sol-gel. D'autre part, les paramètres de maille des quelques échantillons déposés dans des conditions plus réductrices (série 10, partie 6.7) sont aussi en accord avec cette hypothèse, bien que ces résultats doivent être confirmés par des séries de dépositions plus complètes et dont la germination est mieux définie. Par exemple, le paramètre de maille de l'échantillon déposé à 630°C avec  $x'=0.50$  et  $y'=5.35$  est de 407.2 pm. De 6:41 et 6:17, on obtient:  $y'=0.99$ .

Finalement, des recuits de longue durée vers 600°C devraient permettre de précipiter l'oxyde de plomb excédentaire et l'observation par DRX de cette précipitation, accompagnée d'une diminution du paramètre de maille de la pérovskite, serait une preuve définitive.

### ***Texture***

En accord avec les conclusions des parties précédentes de ce chapitre, la texture germant sur l'électrode se maintient pendant la croissance. Les résultats de cette partie ne font qu'étendre cette observation à une très large gamme de valeurs de  $x'$  et  $y'$ . Il est donc possible, moyennant des couches de germination appropriées, de contrôler l'orientation de la pérovskite dans toute la gamme des compositions et des flux de plomb.

Finalement, il faut observer que les coefficients de collage du Pb, Zr et Ti semblent différents suivant que le film est orienté selon (100) ou (111), comme l'attestent les courbes du taux en fonction de  $x'$  et de  $y'$  (figures 6-35 et 6-37). Les mécanismes de croissance ne sont donc pas exactement les mêmes.



### 6.8.7 - Conclusions - croissance du PZT

- Il est possible, avec un plasma très oxydant, d'incorporer des excès considérables de plomb dans la pérovskite sous forme de  $Pb^{4+}$  en site B, donnant une solution solide, probablement métastable sous conditions ambiantes, de PZT et de  $Pb_2O_3$ . Des résultats préliminaires tendent à montrer que la suroxydation est le facteur déterminant pour l'incorporation d'un excès de plomb.
- Malgré l'excès de plomb, le développement en 6.8.4 montre qu'il n'est en principe pas impossible d'avoir simultanément du  $Pb^{4+}$  en site B et des lacunes de plomb en site A, la suroxydation pouvant aussi entraîner la présence de  $Pb^{4+}$  en site A, qui doit être compensé par des lacunes de plomb.
- Les hypothèses de départ concernant les coefficients de collage (invariable pour Zr et Ti et nul pour Pb si  $y > 1$ ) ne sont pas vérifiées dans cette partie. Un flux de plomb élevé peut entraîner, en plus d'une incorporation d'excès de plomb, un décapage considérable de Zr et Ti, probablement dû en grande partie par les anions d'oxygène générés sur la cible de Pb.
- La texture cristalline germant initialement sur l'électrode est conservée durant la croissance sur une très large gamme de teneur nominale en Zr ( $x'$ ) et de flux relatif de plomb ( $y'$ ). Elle peut donc être facilement contrôlée, moyennant des couches de germination de  $TiO_2$  ou PT. Les résultats suggèrent que la texture influe aussi sur l'incorporation de plomb dans la couche.

## 6.9 - DISCUSSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE

### 6.9.1 - Germination et croissance du PT et du PZT

La méthode de pulvérisation in-situ étudiée dans ce chapitre permet la déposition de films de PT et de PZT de structure pérovskite, de bonne cristallinité et cela à des températures relativement faibles ( $< 550^\circ C$ ). Dans le cas du PT, il est même possible de le cristalliser en dessous de  $500^\circ C$ , laissant entrevoir la possibilité, moyennant optimisation du procédé, de déposer le PT en dessous de sa température de Curie.

### ***Germination du PZT***

Comme attendu, une augmentation de la teneur en Zr rend la germination de la pérovskite plus difficile, qui tend à être supplantée par des phases de type fluorite ( $ZrO_2$ ). La composition à partir de laquelle la formation de secondes phases est un problème dépend de la température, de l'électrode et de l'atmosphère de déposition. La difficulté est particulièrement élevée sur les électrodes  $TiO_2$ -Pt orientées selon (111), en raison de la perfection de la surface du Pt et l'absence de germes. Les conclusions d'études précédentes, qui suggéraient une germination facile sur le Pt, étaient donc faussées par la diffusion de la couche d'adhérence de Ti utilisée.

En revanche, il est possible de faire germer des compositions riches en Zr sur d'autres riches en Ti. Bien que la croissance de couches riches en Zr soit aussi plus difficile, des résultats préliminaires montrent qu'il est possible de cristalliser dans la phase pérovskite des couches jusqu'à  $x=1$  ( $PbZrO_3$ ). L'initiation de la déposition par des couches riches en Ti permet aussi de contrôler la texture du PZT.

### ***Germination orientée du PT (et du PZT-2%) sur Pt***

Il existe deux relations d'orientation entre le Pt (111) et la pérovskite, qui peut croître selon (100) ou (111). L'orientation (111), impliquant une distorsion épitaxiale faible (1%) et isotrope dans le plan, est favorisée en débutant la déposition par le  $TiO_2$ , que ce soit en utilisant un faible flux de Pb (partie 6.5) ou en déposant préalablement quelques nm de  $TiO_2$  sur l'électrode.

En revanche, l'utilisation d'un fort flux de Pb permet de débiter la déposition par  $PbO$ , ce qui entraîne la germination selon (100) de la pérovskite. Des flux importants sont nécessaires, le coefficient de collage du  $PbO$  sur le Pt étant faible. Sur du Pt fortement orienté selon (111), cette germination s'accompagne d'un fort décalage du paramètre de maille vers des distances interplanaires plus grandes. Ce décalage, qui se relaxe entre 60 et 150 nm d'épaisseur, peut être dû à la germination sous une forte contrainte compressive, voire d'une autre variante du PT. Une autre possibilité, moins probable, est l'incorporation d'un excès de plomb dans le film.

### ***Germination orientée du PT (et du PZT-2%) sur $RuO_2$***

Il n'a pas été possible de comparer la déposition directe sur Pt et  $RuO_2$ , le  $RuO_2$  étant endommagé par le plasma et le plomb (chapitre 4) et nécessitant donc une couche sacrificielle de  $TiO_2$ . Avec cette couche de  $TiO_2$  à la surface, les deux électrodes se valent du point de vue de la facilité de formation de la phase pérovskite.

La relation d'orientation PT (111) // rutile (100) observée par Chang et al. [Chang 77] pour le  $SnO_2$  est aussi valable pour le  $RuO_2$ . Bien entendu, elle permet aussi de faire germer des couches de PZT (111). Dans notre cas, les bonnes textures généralement obtenues sont

remarquables, en raison de l'épaisseur importante (12 nm) de la couche de  $\text{TiO}_2$  sur le  $\text{RuO}_2$ . L'utilisation d'une telle épaisseur sur Pt (111) mène à une dégradation de la texture (6.7.4). L'orientation du  $\text{TiO}_2$  se maintient donc sur une plus grande épaisseur sur le  $\text{RuO}_2$ .

### *Interfaces et surfaces*

La propreté de la surface du film est attendue d'une méthode in-situ. En raison de l'incorporation du plomb dans la pérovskite au fur et à mesure de la croissance du film, on ne s'attend pas à un gradient de teneur en plomb ou à la présence de seconde phase à la surface.

De même, la bonne qualité de l'interface Pt - PZT n'est pas surprenante, étant donné la relativement bonne stabilité (chapitre 3) de l'électrode  $\text{TiO}_2$ -Pt utilisée. Sur  $\text{RuO}_2$ , en revanche, la disparition de la couche de 12 nm de  $\text{TiO}_2$  est plus remarquable. Il est probable que deux mécanismes (diffusion dans le  $\text{RuO}_2$  et transformation en PT par diffusion de  $\text{PbO}$ ) y contribuent. Il est en revanche possible que la pérovskite près de l'électrode soit légèrement déficiente en plomb.

## **6.9.2 - Stoechiométrie: suroxydation et excès de plomb**

### *Suroxydation*

Les plasmas contenant de l'oxygène constituent un environnement extrêmement oxydant, en raison de la présence d'oxygène excité, atomique, voire sous forme de cations [Ricard 124]. Des tests préalables (partie 6.3) de déposition réactive de plomb ont montré que, dans le domaine d'opération stable, le plomb est toujours suroxydé, et cela même à des températures de déposition élevées ( $> 450^\circ\text{C}$ ). Les conditions utilisées pour la plupart des échantillons (déposition dans l'oxygène pur pour des raisons de stabilité à long terme de la cible) accentuent cette tendance.

### *Stoechiométrie en plomb*

Cette suroxydation permet d'incorporer des excès considérables de plomb dans la pérovskite sous forme de  $\text{Pb}^{4+}$  en site B, donnant une solution solide, probablement métastable sous conditions ambiantes, de PZT et de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Cet excès peut, selon le développement en 6.8.4, en principe s'accompagner de la présence de  $\text{Pb}^{4+}$  en site A, compensé par des lacunes de plomb en site A également. L'incorporation d'un excès de plomb semble être moins facile dans le PT que dans le PZT, comme le montrent les mesures de composition. Cette différence est évidente à la fig. 6-37, où le paramètre de maille c montre une forte anomalie entre  $x'=0$  et 0.2. Des considérations de rayons ioniques peuvent expliquer cette solubilité apparente plus faible du plomb dans le PT. Une autre explication possible est la présence d'un plasma de moins (sur la cible de Zr), ce qui rend les conditions de croissance moins oxydantes.

Malgré cette possibilité d'incorporer un excès, on observe dans tous les cas une tendance à l'auto-stabilisation de la teneur en plomb, qui n'est pas aussi nette pour le PZT que pour le Pt.

### ***Effet du flux de Pb sur Zr et Ti***

Une autre hypothèse de départ (l'invariance des coefficients de collage du Zr et du Ti) est aussi à revoir, la déposition à température élevée entraînant un décapage considérable de Zr et Ti, probablement dû en grande partie par les anions d'oxygène générés sur la cible de Pb. De considérations chimiques (stabilité des oxydes et de la valence), on peut supposer que c'est la cible de Pb qui génère le plus d'anions d'oxygène, ce qui reste toutefois à vérifier.

### **6.9.3 - Structure**

La méthode de pulvérisation in-situ étudiée dans ce chapitre permet d'obtenir des films présentant une microstructure propre, avec toutefois quelques petits précipités de seconde phase aux joints de grains en cas de travail avec un fort excès de plomb. En revanche, l'interface avec l'électrode inférieure et la surface sont sans secondes phases, ce qui permet simplifier l'interprétation des propriétés. D'autre part, un autre avantage des films crus in-situ est l'absence d'interfaces internes.

L'utilisation de couches de germination entraîne en revanche un gradient de composition dans le film, qui sera plus riche en Ti à la base. Une couche de 30 nm de PZT-2% ne se mélange pas au PZT-40% qui le suit (fig. 6-31), même après déposition pendant presque 7h à 570°C, résultat attendu de la faible mobilité des ions en site B de la pérovskite. Ce gradient - et donc l'épaisseur de la couche de germination - influence probablement les propriétés.

## 6.10 - CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- La cristallisation de films minces de PT et de PZT de structure pérovskite est possible à partir d'env. 500°C par pulvérisation réactive in-situ. La qualité de l'interface avec l'électrode inférieure et celle de la surface est excellente, comme on l'attend d'une méthode in-situ.
- La cristallisation devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la teneur en Zr augmente. De plus, la germination de la pérovskite, qui se produit sur l'électrode, est beaucoup plus difficile que la croissance. On est donc amené à faire germer la pérovskite dans des conditions plus faciles, c'est-à-dire avec des couches riches en Ti ou avec un plus fort excès de plomb.
- Plusieurs relations d'orientation entre la phase pérovskite et les électrodes ont été démontrées, en variant la texture de ces dernières. Ces relations sont PV(111) // Pt(111), PV(111) // Pt(100), et PV(111) // RuO<sub>2</sub>(100), où PV désigne la phase pérovskite du PT et du PZT. Sur Pt, la texture d'un film de PT est déterminée par les conditions de déposition initiales. L'initiation de la croissance par TiO<sub>2</sub> engendre l'orientation (111). Inversement, l'initiation par PbO induit l'orientation (100).
- Un effet d'auto-stabilisation de la teneur en plomb est observé. Dans le cas du PT, le coefficient de collage du PbO est voisin de 1 dans le domaine sous-stoechiométrique, et en général proche de 0 en cas d'excès. Toutefois, les conditions très oxydantes qui règnent dans le plasma entraînent une suroxydation de la couche, qui peut mener à l'incorporation d'excès de Pb dans le PZT sous forme de Pb<sup>4+</sup> en site B. Le PZT obtenu par pulvérisation réactive en atmosphère oxydante doit donc être considéré comme un composé quaternaire formé de PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>.



## 7 - PZT: PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

7.1	Introduction et revue de la littérature .....	259
7.2	Objectifs et démarche expérimentale .....	263
7.3	Effet de la germination du PZT sur les propriétés .....	265
7.4	Effet du flux de plomb et de la température .....	271
7.5	Effet de l'électrode.....	275
7.6	Effet de la teneur en Zr.....	279
7.7	Membranes de Si et coefficients piézoélectriques $\tilde{d}_{33}$ et $\tilde{e}_{31}$ .....	285
7.8	Applications: micromoteur et membranes de Zr .....	292
7.9	Discussion générale du chapitre .....	297
7.10	Conclusions du chapitre .....	301

### 7.1 - INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

En raison de leurs propriétés di-, ferro-, piézo- et pyroélectriques élevées, les films minces de matériaux ferroélectriques tels que le PZT trouvent de nombreuses applications dans le domaine des mémoires, des capteurs et des actionneurs. Dans ce chapitre, les résultats de l'étude préliminaires de l'effet de la structure, de la texture et de la composition sur les propriétés des films de PZT sont d'abord traités. D'autre part, l'application de ces films à quelques prototypes de dispositifs piézoélectriques est étudiée.

#### 7.1.1 - Propriétés étudiées

Une revue des propriétés, applications, et des matériaux spécifiques à chaque application est donnée par Krupanidhi [Krupanidhi 21]. Ces propriétés et applications sont décrites ci-dessous.

##### *Ferroélectricité*

La possibilité d'orienter la polarisation sous faible tension d'un film mince ferroélectrique permet l'utilisation en tant que mémoire non volatile. Le problème de ces matériaux est la fatigue, c'est-à-dire la perte de la polarisation commutable après un nombre important de cycles de commutation. En raison de l'importance économique du marché des mémoires, ce phénomène fait actuellement l'objet d'études intensives. Il dépend du matériau, des couches de germination utilisées et de l'électrode. Cette étude sort du cadre de ce travail, dans lequel nous mesurons les cycles ferroélectriques à l'état vierge (quelques centaines de cycles max.).

Une description de la ferroélectricité est donnée à l'annexe A, et les paramètres mesurés (champ coercitif et polarisation rémanente) sont schématisés à la fig. A-2.

### ***Pyroélectricité***

La pyroélectricité, décrite à l'annexe A, est utilisée pour la réalisation de capteurs de radiations infra-rouges. Sa mesure est intéressante par rapport aux cycles d'hystérèse ferroélectriques, car elle dépend - comme la piézoélectricité - de la polarisation absolue du film.

### ***Permittivité et piézoélectricité***

La proximité d'une transition de phases ferroélectrique - paraélectrique confère aux matériaux comme le PZT une permittivité et une piézoélectricité élevée. De plus, dans le cas du PZT, un fort maximum de ces valeurs, dû à la grande mobilité des parois de domaines, est observé à la frontière morphotropique correspondant à  $x=0.52$  dans la solution solide  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

L'annexe B traite en détail le cas de figure présent dans ce travail (fig. B1), où le film, électrodé sur ses frontières inférieures et supérieures, est encastré dans le plan du substrat et libre perpendiculairement à celui-ci. Les conditions aux bords étant mixtes, les équations constitutives pertinentes pour les propriétés électromécaniques (annexe B) le sont aussi, comprenant des termes dérivés du cas à déformation imposée dans le plan et à contrainte imposée hors du plan.

Les coefficients piézoélectriques pertinents sont donc, dans le plan,  $\tilde{e}_{31}$ , et, hors du plan,  $\tilde{d}_{33}$ . La tilde dénote les valeurs effectives pour le film, qui sont différentes de celles de  $e_{31}$  et  $d_{33}$  du matériau. Comme le coefficient pyroélectrique, leur valeur donne une information sur la polarisation absolue du film. D'autre part, leurs valeurs dépendent aussi de la densité du film, comme nous le verrons à la discussion ci-dessous (7.1.3).

Pour la permittivité  $\tilde{\epsilon}_{33}$ , on obtient une valeur intermédiaire entre la valeur à contrainte constante  $\epsilon_{33}^\sigma$  et à déformation constante  $\epsilon_{33}^S$ , selon B:41 et B:57. Dans ce travail, on donne la permittivité relative  $\epsilon_r$  (effective), calculée à partir de  $\tilde{\epsilon}_{33}$  selon 2:27.

## **7.1.2 - Revue de la littérature pour les films minces**

Peu d'études ont jusqu'à présent été faites sur l'effet de la structure, de la composition, et de la texture sur les propriétés des films minces de PZT, domaine sur lequel porte ce chapitre.

### ***Propriétés en fonction de la composition***

Chen et al. [Chen 128] ont étudié l'effet de la composition  $x$  de films de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  déposés par sol-gel sur la permittivité et le coefficient piézoélectrique  $\tilde{d}_{33}$ . Après polarisation des films, le maximum des deux  $\tilde{d}_{33}$  se trouve à  $x=0.52$ , comme dans le PZT sous forme massive. Il correspond aussi, dans leurs films, au maximum de la polarisation



rémanente  $P_r$ . Les valeurs maximales de  $\epsilon_r$  et de  $\tilde{d}_{33}$  sont 1310 et 194 pC/N, ce qui est comparable à un PZT non dopé sous forme massive.

### ***Pré-polarisation des films***

Nos premières études [Maeder 129], ainsi que celles faites dans notre laboratoire sur des films sol-gel, ont mis à jour l'existence d'une polarisation nette dans nos films après leur fabrication, dont le signe et l'ampleur varie selon la méthode utilisée et les conditions de déposition. Une telle pré-polarisation est souhaitée pour les applications piézo- et pyroélectriques, qui nécessitent des couches polarisées. En revanche, elle est délétère pour les dispositifs tels que les mémoires nécessitant la capacité de basculer la polarisation. Son origine est inconnue, et nous nous proposons d'apporter quelques éléments de compréhension.

### ***Applications des films de PZT aux capteurs et actionneurs***

Dans ce domaine, les principales applications envisagées sont la détection infrarouge par effet pyroélectrique, où on utilise couramment des films de PT ou de PZT à faible teneur en Zr ( $x \approx 0.15$ ) [Takayama 2, Iijima 39, Bell 130, Brooks 131], ainsi que les actionneurs piézoélectriques tels que les pompes et les moteurs. Relativement peu de dispositifs fiables ont été fabriqués sur silicium jusqu'à une période récente, en raison des difficultés que présentaient l'intégration des film et le micro-usinage du silicium.

## **7.1.3 - Discussions**

### ***Permittivité et coefficients piézoélectriques attendus***

Selon l'annexe B, l'encastrement du film sur le substrat modifie la permittivité, les coefficients piézoélectriques et les rigidités et complaisances mécaniques. Nous avons donc introduit un ensemble d'équations constitutives (B:24-27) et de coefficients effectifs, où on considère les déformations dans le plan - directions où le film est encastré - et les contraintes hors du plan - direction où le film est libre.

Nous nous proposons donc d'appliquer ces conditions à deux exemples représentatifs de PZT sous forme massive (dur et mou), et de les comparer aux résultats trouvés dans la littérature sur les films minces. Cette comparaison est donnée au tableau 7-I. Les données du PZT massif [Moulson 132] y sont reportées, ainsi que la permittivité et les coefficients piézoélectriques effectifs ( $\tilde{d}_{33}$  et  $\epsilon_r = \tilde{\epsilon}_{33} / \epsilon_0$ ), calculés selon B:39-41. Le coefficient piézoélectrique  $e_{31}$  est aisément déduit des données en combinant B:24 et B:26, avec  $\Delta S_3=0$ :

$$(7:1) \quad e_{31} = \tilde{e}_{31} + \frac{\tilde{v}_{13} \tilde{d}_{33}}{\tilde{s}_{33}}$$

En raison des impuretés normalement acceptrices et, dans notre cas, de la suroxydation (chapitre 6) des films de PZT, qui a aussi un effet accepteur, on attend un comportement dur de nos films.

Les coefficients effectifs calculés sont comparés aux résultats de Chen et al. [Chen 128], ainsi qu'à ceux obtenus dans notre laboratoire par Kholkin et al. [Kholkin 133] sur des films sol-gel.

<b>Matériau</b>	<b>PZT-A</b> ("dur") <i>données</i> [Moulson 132]	<b>PZT-B</b> ("mou") <i>données</i> [Moulson 132]	<b>film</b>	<b>film</b>
$s_{11}^E$ [TPa <sup>-1</sup> ]	12.2	14.5		
$s_{12}^E$ [TPa <sup>-1</sup> ]	-4.1	-5.0		
$s_{13}^E$ [TPa <sup>-1</sup> ]	-5.8	-6.7		
$s_{33}^E$ [TPa <sup>-1</sup> ]	14.6	17.8		
$\epsilon_r$ (libre)	1200	2800		
$d_{31}$ [pm/V]	-119	-234		
$d_{33}$ [pm/V]	268	480		
$e_{31}$ [N/m/V] (calculé)	-3.6	-12.0		
	<i>valeurs calculées (feuille encastrée)</i>	<i>valeurs calculées (feuille encastrée)</i>	<i>valeurs mesurées [Chen 128]</i>	<i>valeurs mesurées [Kholkin 133]</i>
$\epsilon_r = \tilde{\epsilon}_{33}/\epsilon_0$	805	1498	1310	
$\tilde{d}_{33}$ [pm/V]	98	150	194	60 à 130
$\tilde{e}_{31}$ [N/m/V]	-14.7	-24.6		
$\tilde{\epsilon}_{33}/\epsilon_{33}$	0.67	0.54		
$\tilde{d}_{33}/d_{33}$	0.36	0.31		
$\tilde{e}_{31}/e_{31}$	4.09	2.06		

Tableau 7-I. Permittivité et coefficients piézoélectriques effectifs escomptés pour un PZT dur et mou (calculés d'après l'annexe B), comparés aux résultats sur des films minces.

Si la permittivité reste relativement peu affectée par l'encastrement du film, les coefficients piézoélectriques sont fortement touchés. Notamment, la valeur maximale de  $\tilde{d}_{33}$  obtenue par Chen et al. [Chen 128] rend la densité de leurs films suspecte. En effet, si les joints de grains sont peu denses, le film est essentiellement libre et on aura:  $\tilde{d}_{33} = d_{33}$ . Alternativement, la valeur anormalement élevée de  $\tilde{d}_{33}$  peut être due à la modification des coefficients électriques et mécaniques par les contraintes dans le film. En revanche, les résultats de Kholkin et al. [Kholkin 133] sont compatibles avec les valeurs escomptées.

#### 7.1.4 - Conclusions

Les propriétés des films minces sont encore relativement mal comprises. Notamment, l'effet de l'encastrement du film sur le substrat sur les propriétés piézoélectriques est rarement pris en compte. Cet effet dépend notamment de la densité du film: si celui-ci est constitué de longs grains colonnaires séparés par des joints poreux, un comportement presque libre est escompté pour la permittivité et la piézoélectricité hors du plan, mais avec une activité piézoélectrique très faible dans le plan.

Les contraintes auxquelles sont soumis les films à l'état déposé, que ce soit en raison du processus de déposition ou de la dilatation thermique différentielle au refroidissement, peuvent fortement influencer sur les propriétés. Cet effet est très complexe, car des contraintes importantes entraînent rapidement un comportement non linéaire, le PZT étant ferroélastique. Les coefficients à utiliser dans les calculs ne sont donc pas forcément ceux du PZT massif. Finalement, on escompte la présence de zones d'appauvrissement aux interfaces avec les électrodes, dont la largeur peut être comparable à celle du film.

## 7.2 - OBJECTIFS ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Le but de ce chapitre est la compréhension préliminaire de l'effet de la composition et de la structure sur les propriétés. En outre, quelques applications des propriétés piézoélectriques à des prototypes de dispositifs seront présentées. Ces applications découlent du projet dans lequel s'insère ce travail, qui visait la fabrication de composants micromécaniques.

### 7.2.1 - Relation composition - structure - propriétés

#### *Germination du PZT*

Afin de faciliter la germination de la phase pérovskite du PZT, d'en contrôler la texture et - dans le cas du RuO<sub>2</sub> - de protéger l'électrode, des sous-couches de TiO<sub>2</sub> et de PZT-2% sont utilisées, donnant une zone sur l'électrode inférieure où le PZT est riche en Ti. Nous

examinerons d'abord l'effet de cette couche sur les propriétés diélectriques du PZT. Les propriétés peuvent être influencées par la faible permittivité escomptée de cette couche. D'autre part, son épaisseur influence la germination de la phase pérovskite.

### ***Flux de Pb et température***

Nous examinerons ensuite l'effet du flux de plomb et de la température sur les propriétés pour une composition nominale ( $x'=0.45$ ) de PZT. On escompte un effet important du flux de plomb, étant donné qu'il est possible (chapitre 6) d'incorporer une grande quantité de plomb excédentaire dans le PZT sous forme de  $Pb^{4+}$  en site B, en raison des conditions très oxydantes lors de la déposition. Ces conditions entraînent aussi la présence probable de  $Pb^{4+}$  et de lacunes en site A.

Le désordre induit par ces défauts peut aussi entraîner un comportement relaxeur, comme l'ont observé Whatmore et al. [Whatmore 127] sur leurs films de  $Pb(Sc,Ta)O_3$  comportant un fort excès de Pb.

### ***Texture et électrodes***

Nous étendrons dans cette partie l'étude ci-dessus au  $RuO_2$ . L'effet de la texture sera aussi traité, en comparant des films de PZT (111), déposés sur du  $RuO_2$  (100), avec d'autres faiblement texturés, ayant été déposés sur du  $RuO_2$  de texture "aléatoire".

### ***Teneur en Zr***

Nous avons cherché à reproduire le maximum de permittivité et de  $\tilde{d}_{33}$  observé vers  $x=0.52$  sur les céramiques et les films minces déposés par sol-gel [Chen 128]. Dans les films, plusieurs facteurs peuvent causer un décalage, notamment les contraintes et, dans notre cas, surtout la présence d'une quantité importante de  $Pb^{4+}$  en site B. Les études effectuées au chapitre 6 montrent une disparition précoce de la tétragonalité, que l'on n'arrive plus à détecter à partir de 40-45% Zr. Bien que cet effet soit courant dans les films, on attend du  $Pb^{4+}$ , en raison de sa grande taille, un décalage de la frontière morphotropique - et donc du maximum des propriétés - vers des valeurs plus faibles de  $x$ .

## **7.2.2 - Prototypes de dispositifs piézoélectriques**

Les prototypes de dispositifs étudiés ici se basent sur la flexion du substrat (membranes de Si), induite par l'expansion / contraction dans le plan du film de PZT. Cette méthode permet d'amplifier considérablement les déplacements par rapport à la déformation hors du plan du film lui-même. Ce principe d'actionnement est aussi fortement favorisé par les conditions d'encastrement. D'après le tableau 7-I, on a:  $|\tilde{e}_{31}| > |e_{31}|$ , alors que:  $|\tilde{d}_{33}| < |d_{33}|$ .

**Membranes sur Si**

La mesure de  $\tilde{\epsilon}_{31}$  par effet inverse a nécessité le micro-usinage du Si, pour laisser une membrane de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Le micro-usinage de membranes permet, pour un échantillon, de mesurer  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$  ensemble, ce qui permet d'évaluer la densité du film.

**Moteur sur Si**

Nous avons réalisé, à partir des membranes actionnées piézoélectriquement, un micromoteur à force élastique. Les résultats préliminaires sont donnés, ainsi qu'une comparaison avec les réalisations antérieures

**Membrane de Zr**

A titre d'illustration de la protection des métaux pour la déposition du PZT, nous avons fabriqué une membrane de  $2\ \mu\text{m}$  Zr, métal très réactif avec l'oxygène, actionnée par un film de 600 nm de PZT, moyennant l'électrode Cr-RuO<sub>2</sub> mise au point au chapitre 5.

## **7.3 - EFFET DE LA GERMINATION DU PZT-45% SUR SES PROPRIÉTÉS**

L'objet de cette partie est l'étude de l'effet des conditions de germination du PZT sur ses propriétés diélectriques et ferroélectriques. Nous tenterons de relier les résultats obtenus à ceux du chapitre 6.

**7.3.1 - Échantillons et mesures**

Les échantillons appartiennent à la série 12 du chapitre 6 (partie 6.7, tableau 6-X). Nous traiterons ici les échantillons déposés sur Pt(111) seul et Pt(111)-TiO<sub>2</sub>, en fonction de l'épaisseur de PZT-2% déposée et du flux de plomb utilisé lors de cette déposition.

Dans cette série, des échantillons de composition nominale  $x'=0.45$  (selon 6:3) ont été déposés en fonction de la température et du flux relatif de plomb ( $y'$  selon 6:5). Les échantillons ont été ensuite recouverts par des électrodes supérieures en Pt, rondes et d'env. 0.6 mm de diamètre (2.1.6) pulvérisées à froid. Aucun recuit n'a été effectué après déposition des électrodes.

Dans cette partie, seules les propriétés diélectriques et les boucles d'hystérèse ferroélectrique (avec  $\pm E_{\text{max}} = \pm 300\ \text{kV/cm}$ ) ont été mesurées (2.5.1, 2.5.2).

### 7.3.2 - Résultats

La permittivité relative  $\epsilon_r$  à 1 kHz, les pertes  $\tan \delta$  à 1 kHz et la proportion d'électrodes de 0.6 mm non court-circuitées (rendement  $q$ ) sont donnés à la fig. 7-1. Les boucles d'hystérèse du PZT (111) et les paramètres dérivés sont reportés aux figures 7-2 et 7-3.

#### *PZT (111) sur Pt (111) - TiO<sub>2</sub>*

Selon la partie 6.7, les films de PZT sont tous orientés selon (111) sur cette métallisation. Le rendement de tous les échantillons avoisine 100%, et ne montre aucune corrélation avec l'épaisseur de PZT-2% déposée. En revanche, la permittivité et les pertes dépendent de l'épaisseur. En déposant directement le PZT-45% sans PZT-2%, donnant 4-5 nm de PT par réaction du plomb excédentaire avec le TiO<sub>2</sub>, la permittivité est diminuée et les pertes sont augmentées. La boucle d'hystérèse est aussi dégradée.

La déposition de 3 nm de PZT-2% (7-8 nm de PT + PZT-2%) permet d'obtenir la permittivité maximale et les pertes minimales.  $E_c$  atteint aussi son minimum près de cette valeur. En augmentant l'épaisseur de PZT-2%, on augmente progressivement les pertes, mais une baisse de permittivité significative, comme on l'attendrait en raison de la plus faible permittivité de la couche de PZT-2%, n'est pas observée.  $E_c$  n'augmente aussi que très peu.

#### *PZT (100) sur Pt (111) seul*

Dans ce cas, les films sont fortement texturés selon (100) quand ils cristallisent dans la phase pérovskite. Les propriétés diélectriques sont très différentes selon qu'on emploie un flux de plomb modéré ( $\gamma=2.20$ ) ou élevé ( $\gamma=4.58$ ) lors de la déposition de la couche de germination de PZT-2%.

Avec un flux modéré, plus de 15 nm de PZT-2% sont nécessaires pour obtenir un rendement élevé. En dessous de 15 nm, toutes les électrodes sont court-circuitées, et la mesure des propriétés est impossible.

En revanche, un flux de Pb élevé lors de la déposition de la couche de germination permet d'obtenir un bon rendement, une permittivité élevée et de faibles pertes après 3 nm de PZT-2% déjà. Comme dans le cas du PZT (111), les pertes tendent à augmenter, et la permittivité reste essentiellement constante en augmentant l'épaisseur de PZT-2% jusqu'à 30 nm.

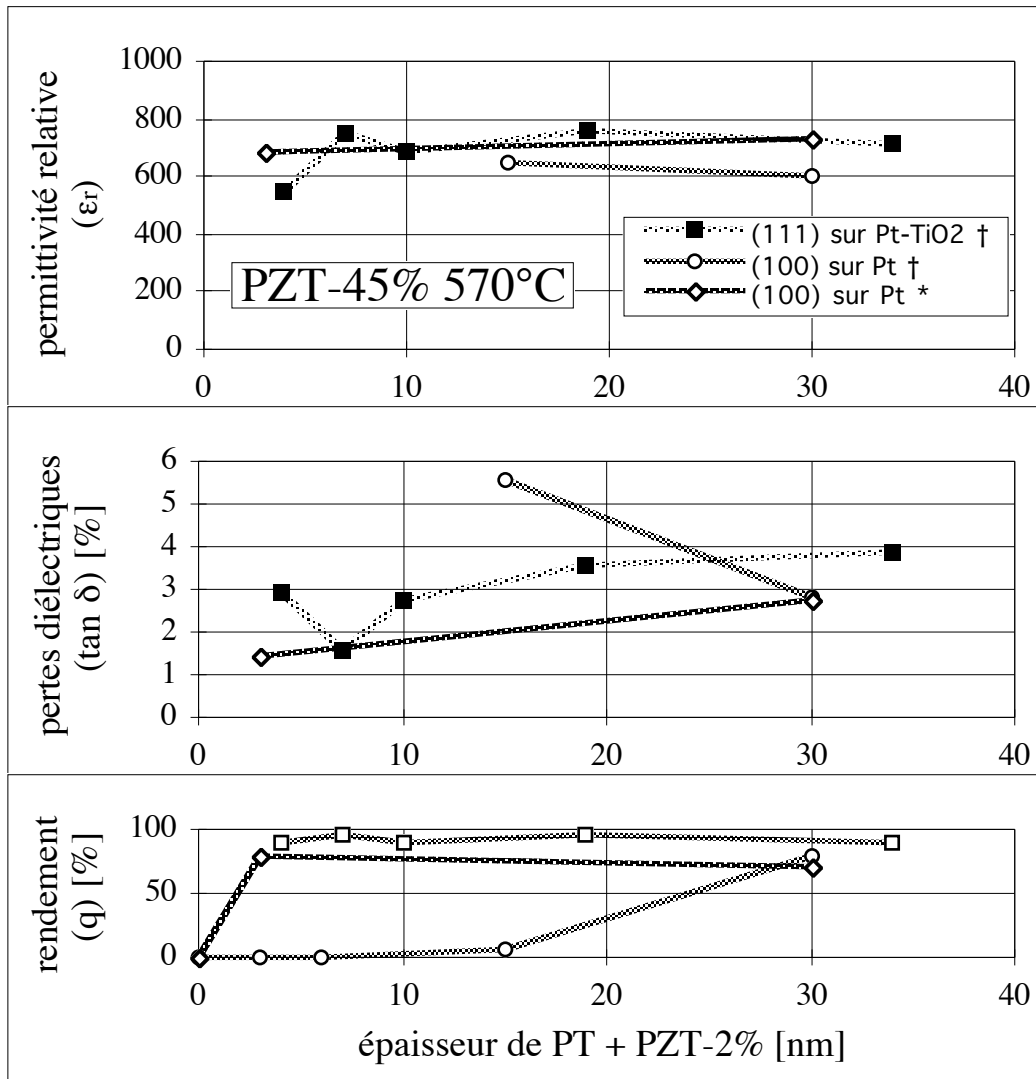


Figure 7-1. Permittivité relative, pertes diélectriques et rendement du PZT ( $x'=0.45$ ;  $y'=2.20$ ) en fonction de l'épaisseur de PT + PZT-2% - série 12bc.  
 †:  $y'(PZT-2\%)=2.20$ ; \*:  $y'(PZT-2\%)=4.58$

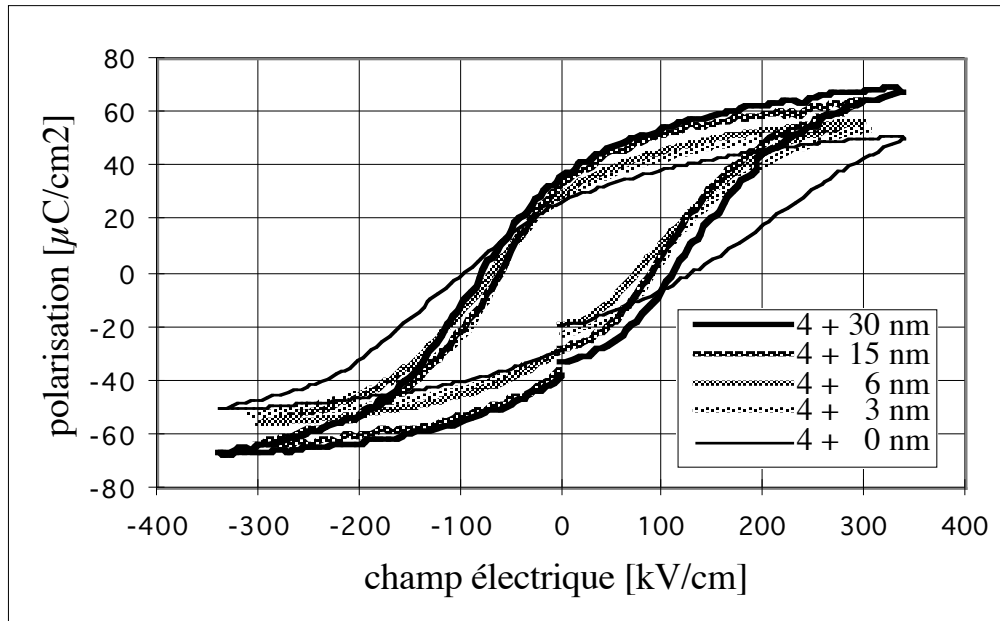


Figure 7-2. Boucles d'hystérèse en fonction de l'épaisseur du PT + PZT-2% des films (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 12b.

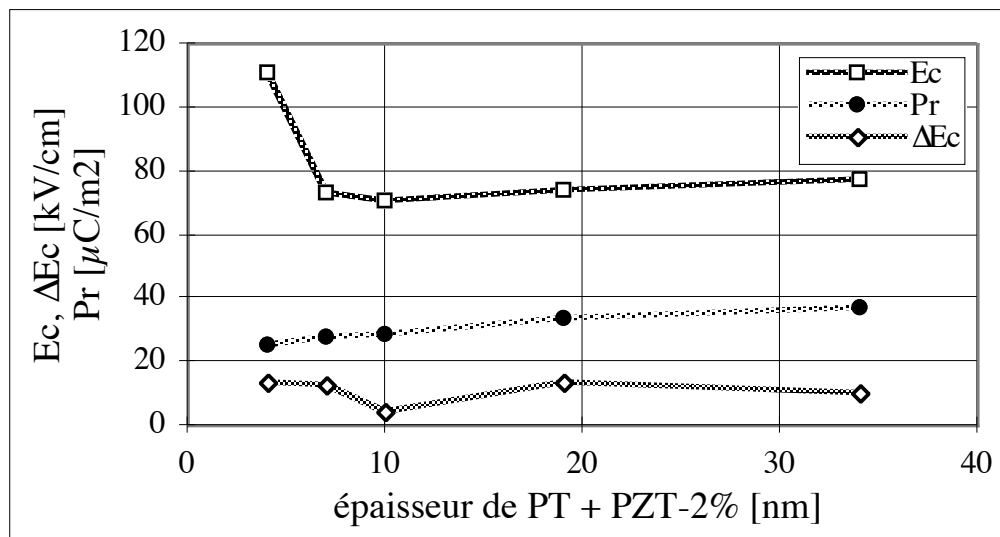


Figure 7-3. Polarisation rémanente moyenne ( $P_r$ ), Champ coercitif moyen ( $E_c$ ) et décalage du champ coercitif ( $\Delta E_c$ ) en fonction de l'épaisseur du PT + PZT-2% des films (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 12b.



### 7.3.3 - Discussions - germination du PZT

#### *Comparaison avec les résultats du chapitre 6 (partie 6.7)*

Dans le cas du PZT (111) déposé sur Pt (111) - TiO<sub>2</sub> (fig. 6-29) la phase pérovskite cristallise déjà sans couche de PZT-2%. Toutefois, des traces de seconde phase sont observées, qui disparaissent dès 3 nm de PZT-2%. Ces secondes phases se traduisent par une permittivité plus faible, des pertes plus importantes, un champ coercitif plus élevé et une polarisation plus faible dans l'échantillon déposé sans PZT-2%, ce qui est compatible avec la présence d'une couche défectueuse sur l'électrode inférieure. L'évolution des propriétés des autres échantillons est par contre monotone, en accord avec l'absence de seconde phase observée.

Sur Pt (111) seul (sans TiO<sub>2</sub>), une certaine épaisseur de couche de germination de PZT-2% est nécessaire (fig. 6-29) pour cristalliser la phase pérovskite. Cette épaisseur est d'env. 15 nm si on emploie un flux modéré de Pb ( $\gamma=2.20$ ) pour la couche de germination, ce qui se retrouve dans les propriétés diélectriques: en dessous de 15 nm de PZT-2%, toutes les électrodes sont court-circuitées, et l'échantillon avec 15 nm de PZT-2% montre un rendement faible et des pertes élevées. L'utilisation d'un flux de plomb élevé ( $\gamma=4.58$ ) permet de cristalliser la phase pérovskite dès 3 nm de PZT-2%, d'où de bonnes propriétés diélectriques dès cette épaisseur déjà.

La corrélation avec les résultats de la partie 6.7 (germination du PZT) est donc excellente pour tous les échantillons étudiés dans cette partie.

#### *Effet de la couche de PZT-2% sur $\epsilon_r$ et $\tan \delta$*

La permittivité relative de la couche de PZT-2% seule ne dépasse pas 200. D'autre part (fig. 6-31), le mélange entre cette couche et le reste du PZT est très faible. Les deux couches étant en série, on devrait idéalement observer une forte diminution de la permittivité avec l'augmentation de l'épaisseur de PZT-2%. La permittivité de la bicouche se calcule selon:

$$(7:2) \quad \epsilon_r = \frac{Z_{2\%} + Z_{45\%}}{\frac{Z_{2\%}}{\epsilon_{r,2\%}} + \frac{Z_{45\%}}{\epsilon_{r,45\%}}} \quad z \quad \text{épaisseurs}$$

Le résultat, pour  $\epsilon_{r,45\%}=1000$  et  $\epsilon_{r,2\%}=200$  est montré à la fig. 7-4, comparé aux résultats expérimentaux sur Pt-TiO<sub>2</sub>. La permittivité mesurée aux faibles épaisseurs de PZT-2% est trop basse par rapport à celle aux épaisseurs élevées. Elle varie donc avec l'épaisseur.

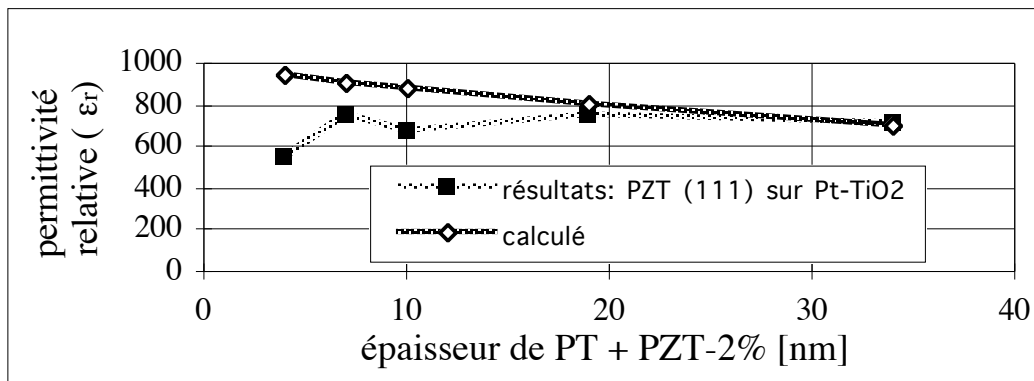


Figure 7-4. Comparaison de la permittivité calculée selon un modèle en série avec les résultats expérimentaux.

D'autres expériences ont montré que la permittivité augmente avec l'épaisseur. Par exemple, pour env. 560 nm, on a  $\epsilon_r \approx 930$ . La zone près de l'électrode ou des électrodes diminue donc bien la permittivité, mais pas de façon prévisible, ses propriétés n'étant pas celles du reste du film. Une possibilité serait que cette zone soit, suivant la composition et la texture, semi-conductrice (AC ou DC). Cette hypothèse découle de la différence de permittivité observée pour le PZT (100), suivant que le PZT-2% ait été déposé à flux modéré ( $y'=2.20$ ) ou élevé ( $y'=4.58$ ) de plomb. Les films de PT déposés à flux de plomb élevé manifestent de fortes pertes, résultat que l'on peut appliquer au PZT-2%, très proche en composition. Une autre confirmation est la légère augmentation des pertes diélectriques observée avec l'augmentation de l'épaisseur de PZT-2%. Finalement, les effets d'interface (zone d'appauvrissement au voisinage de l'électrode) peuvent aussi jouer un rôle.

### ***Boucles d'hystérèse***

Des mesures des boucles d'hystérèse montrent une légère augmentation de  $E_c$  et  $P_f$  en fonction de l'épaisseur. L'augmentation de  $E_c$  est compatible avec une chute de potentiel dans la couche riche en Ti, mais cette chute est beaucoup trop faible pour être modélisée par la simple intercalation d'une couche diélectrique, ce qui renforce la présomption que la zone riche en Ti est semi-conductrice.

### ***Effet de la texture du PZT***

L'effet de la texture sur la permittivité semble assez faible. Dans ce cas, les différences semblent plutôt dominées par les effets de l'interface avec les électrodes, comme le montre la comparaison à la fig. 7-1 entre les deux flux de Pb utilisés pour la déposition du PZT-2%.

### 7.3.4 - Conclusions - germination du PZT

- Les résultats du chapitre 6 sur la germination de la phase pérovskite se retrouvent dans les propriétés. La présence de secondes phases entraîne des propriétés diélectriques amoindries, voire une dégradation des propriétés isolantes des films. En revanche, les films bien cristallisés manifestent de bonnes propriétés diélectriques.
- La diminution de la permittivité escomptée de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PZT-2% n'est pas observée. Ce fait, ainsi que l'évolution des pertes diélectriques et des paramètres des boucles d'hystérèse, indique que la couche de PZT-2% près des électrodes est semi-conductrice.

## 7.4 - EFFET DU FLUX DE PLOMB ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS DU PZT-45%

L'objet de cette partie est l'étude de l'effet du flux de plomb et de la température (et de la teneur en plomb, qui dépend de ces deux paramètres, chapitre 6) sur les propriétés diélectriques, c'est-à-dire la permittivité, les pertes et le rendement.

### 7.4.1 - Échantillons et mesures

Les échantillons sont ceux de la série 14a du chapitre 6 (partie 6.8, tableau 6-XII). Dans cette série, des échantillons de composition nominale  $x'=0.45$  (selon 6:3) ont été déposés en fonction de la température et du flux relatif de plomb ( $y'$  selon 6:5). Comme dans la partie précédente, des électrodes supérieures en Pt d'env. 0.6 mm de diamètre et non recuites ont été utilisées.

Dans cette partie, seules les propriétés diélectriques ont été mesurées.

### 7.4.2 - Résultats

La permittivité relative  $\epsilon_r$  à 1 kHz, les pertes  $\tan \delta$  à 1 kHz et la proportion d'électrodes de 0.6 mm non court-circuitées (rendement  $q$ ) sont donnés à la fig. 7-5 pour les échantillons déposés sur Pt (111) - TiO<sub>2</sub> 2.4 nm. Rappelons (partie 6.8) que la phase pérovskite est dans ce cas orientée selon (111).

Il existe pour chaque température de déposition un flux de plomb permettant de maximaliser la permittivité. Ce flux de plomb augmente avec la température, et, à 620°C, le maximum

n'est pas dépassé. Le maximum de  $\epsilon_r$  se situe autour de 850 pour 570°C et 620°C, alors qu'une valeur plus faible (720) est observée pour 530°C.

Plus de dispersion est observée avec les pertes diélectriques. Dans le domaine de la phase pérovskite, elles chutent avec l'augmentation du flux de plomb. A 530°C, une remontée est toutefois observée à flux de plomb très élevé.

Très peu de dépendance du rendement en fonction de la température ou du flux de plomb est observée. Une légère chute semble se produire au flux de plomb le plus élevé, mais elle n'est pas très significative.

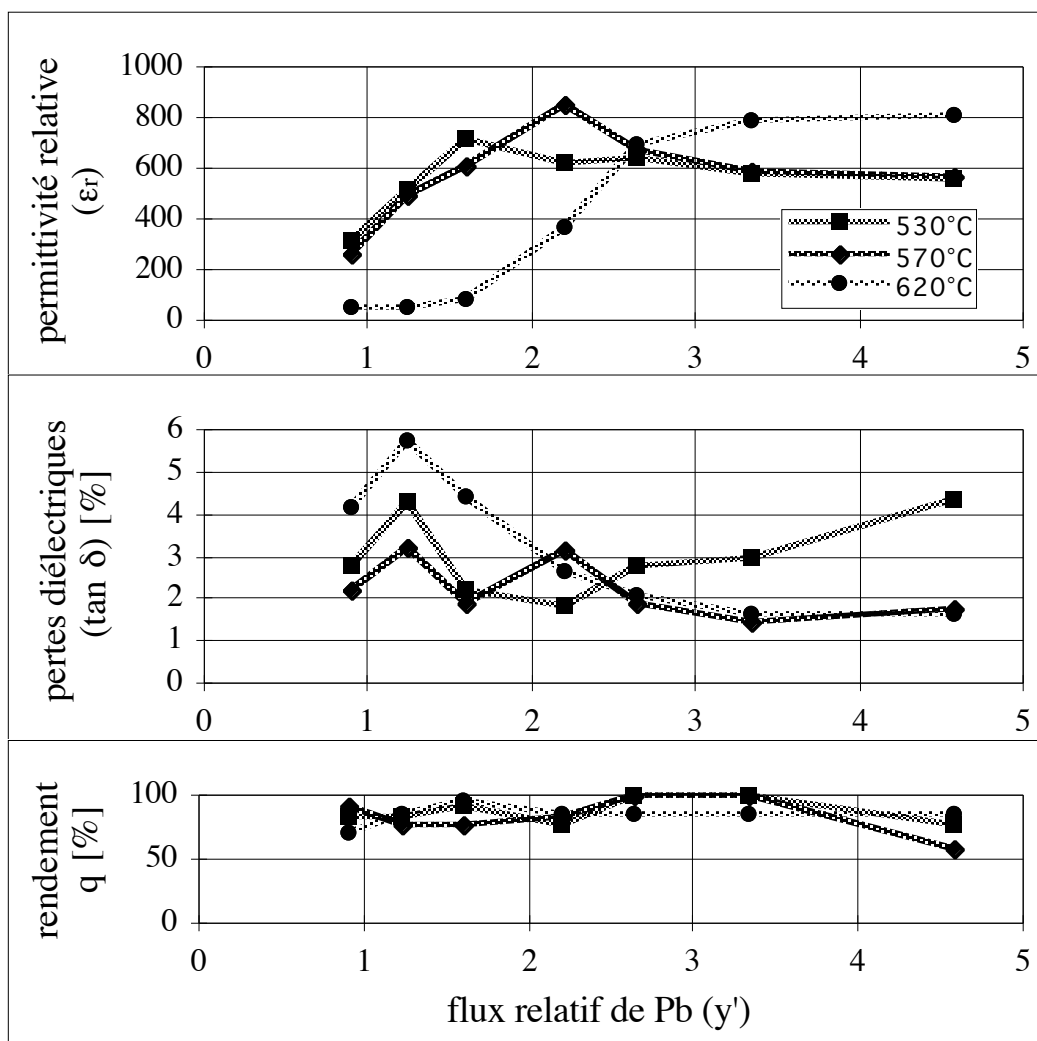


Figure 7-5. Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction du flux de plomb (y') - série 14a. Le PZT est orienté selon (111).

Il est intéressant de remplacer le flux de plomb en abscisse par la teneur en Pb estimée en 6.8.4 d'après les mesures du paramètres de maille, ce qui donne la fig. 7-6. La teneur de plomb où la permittivité est maximale est essentiellement se monte à  $y \approx 1.25$  pour toutes les courbes, ce qui correspondrait - en l'absence de lacunes de plomb en site A (partie 6.8), à  $\beta \approx 0.1$ , c'est-à-dire à la formule  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})_{0.9}\text{Pb}_{0.1}]\text{O}_3$ . Le minimum des pertes est nettement plus large, et semble décalé vers des teneurs en plomb un peu plus élevées. Une remontée n'est observée qu'à  $530^\circ\text{C}$ , température qui permet l'incorporation de plus d'un tiers de  $\text{Pb}^{4+}$  en site B.

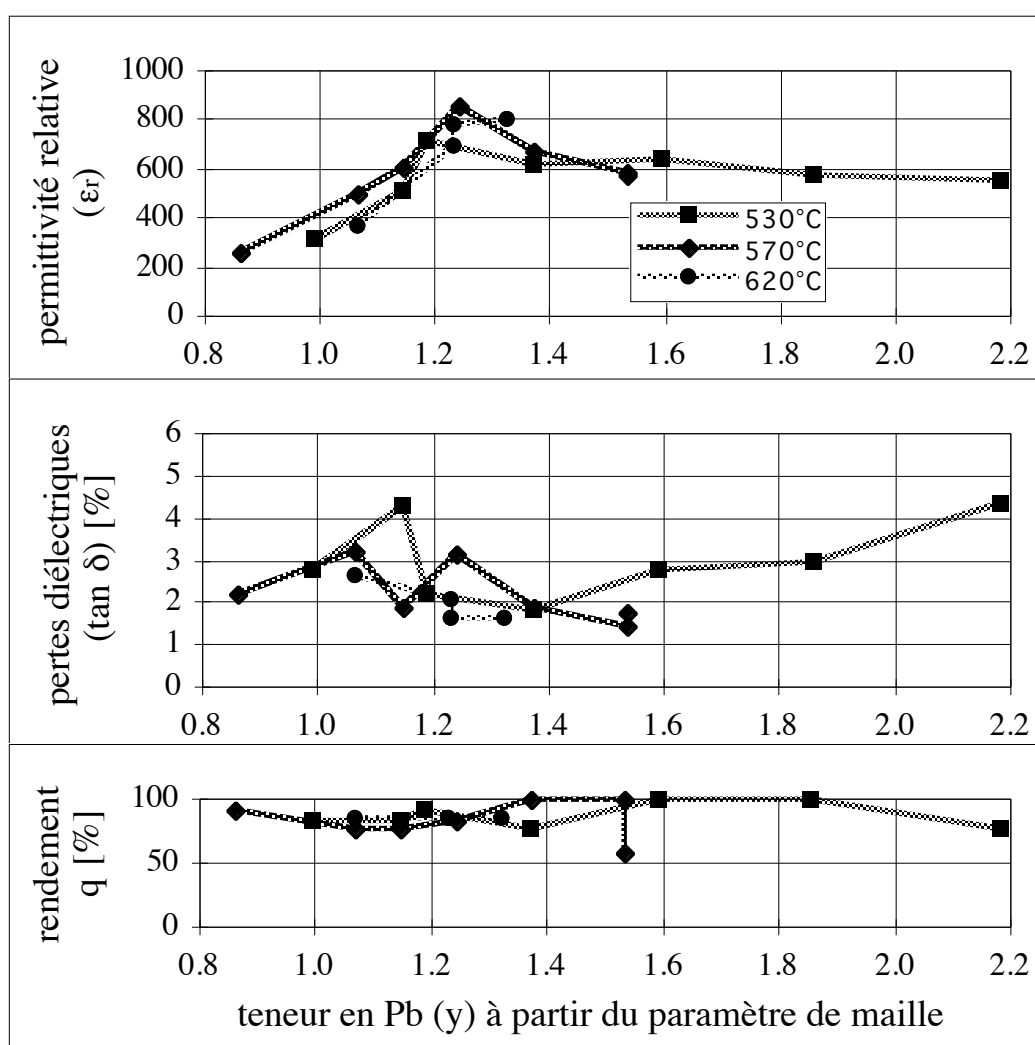


Figure 7-6. Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction de la teneur en plomb (y), estimée à partir des mesures par DRX – série 14a. Le PZT est orienté selon (111).

### 7.4.3 - Discussions - effet du flux de plomb et de la température

#### *Permittivité et pertes*

Pour la permittivité et les pertes, c'est surtout la teneur en plomb qui semble être le paramètre déterminant. Subsidiairement, une température faible tend à diminuer quelque peu la permittivité maximale atteignable, probablement en raison de l'incorporation d'une plus grande quantité de défauts dans les films.

Nous avons estimé la teneur en plomb à partir du paramètre de maille en admettant que les films étudiés sont, dans le domaine où  $y > 1$ , approximativement des solutions solides de PZT-45% et de  $Pb_2O_3$  (partie 6.8). Selon ce modèle, le maximum de permittivité, qui correspond aussi au début du domaine où les pertes diélectriques sont faibles, n'est pas trouvé pour des films stoechiométriques, mais à env.  $y=1.2$ , ce qui correspond à env. 10% de  $Pb^{4+}$  en site B ( $\beta=0.1$ ). Ce maximum correspond aussi à des flux de plomb légèrement supérieurs à ceux qui sont nécessaires pour cristalliser des films entièrement dans la phase pérovskite.

De ces observations, 3 facteurs peuvent influencer la permittivité de nos films:

- 1) La croissance d'un film dense, cristallin et homogène requiert un certain flux de plomb. En dessous, la moindre qualité du film entraîne une permittivité plus faible.
- 2) La frontière morphotropique est décalée par la présence de  $Pb^{4+}$  en site B, et possiblement par celle de lacunes et de  $Pb^{4+}$  en site A. Alternativement, d'autres comportements (relaxeur, notamment), peuvent apparaître en incorporant un désordre important dans la maille.
- 3) Les films sont en général prépolarisés, comme nous le verrons dans les parties suivantes. Cette prépolarisation, qui dépend des conditions de déposition, influence la mobilité des parois de domaines, et donc la permittivité.

Toutes les analyses de composition effectuées ont montré que la composition nominale  $x'$  basée sur les flux relatifs de Ti et Zr se retrouve env. 2% près dans celle du film ( $x$ ). A l'état stoechiométrique ( $y=1$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=0$ ), nos films seraient donc du côté tétragonal (dans le PZT massif) de la frontière morphotropique. De la plus grande taille du  $Pb^{4+}$ , on peut attendre de l'adjonction de Pb en site B un effet similaire à celui d'une augmentation de  $x$ , ce qui est compatible avec les résultats observés. Il faudrait toutefois confirmer ce résultat par des analyses de composition plus complètes, le paramètre de maille pouvant être influencé par les contraintes et la présence de concentrations importantes de  $Pb^{4+}$  et de lacunes en site A.

La présence de ces défauts est probable en raison des conditions très oxydantes régnant dans le plasma. De plus, ils peuvent influencer les propriétés des films et la position de la frontière morphotropique. Des études plus poussées, en fonction de  $x$  et du mélange Ar:O<sub>2</sub> utilisé dans

le plasma, sont donc nécessaires, mais délicates en raison des problèmes de stabilité (partie 6.3) de la cible de plomb dans certaines atmosphères.

### **Rendement**

Le rendement est en général assez proche de 100%. Les quelques électrodes court-circuitées semblent l'être en raison de défauts locaux, tels que poussières, rayures, etc. Notamment, aucune baisse de rendement notable n'est observable, dans cette série, en fonction du flux de plomb ou de la température, malgré les flux de plomb énormes utilisés. Ce résultat atteste de la bonne qualité des électrodes utilisées.

### **7.4.4 - Conclusions - effet du flux de plomb et de la température**

- Hormis une légère dégradation à basse température, c'est la teneur en plomb du film qui détermine la permittivité et les pertes diélectriques. On observe un maximum pour des films légèrement surstoechiométriques ( $y \approx 1.2$ ,  $\beta \approx 0.1$ ).
- La position de ce maximum est compatible avec un décalage de la frontière morphotrope du PZT lorsqu'on y incorpore  $Pb^{4+}$  en site B pour obtenir une solution solide entre le PZT et  $Pb_2O_3$ . Dans ce cas, le  $Pb^{4+}$  favoriserait la phase rhomboédrique, ce qui est attendu de sa grande taille. La présence de lacunes et de  $Pb^{4+}$  en site A peut aussi jouer un rôle.
- Peu d'effets sur le rendement sont observés, malgré les hautes températures (620°C max. pendant 100 min) et les flux de plomb élevés (plus de 300% d'excès max.) utilisés. Les électrodes de  $TiO_2$ -Pt sont donc relativement stables.

## **7.5 - EFFET DE L'ÉLECTRODE SUR LES PROPRIÉTÉS**

Cette partie étend les résultats de la précédente aux autres électrodes utilisées dans la même série, c'est-à-dire le  $RuO_2$  "aléatoire" ou orienté selon (100). Les films de PZT sur le Pt et sur le  $RuO_2$  (100) sont orientés selon (111), ce qui permet la comparaison des électrodes. Sur  $RuO_2$  "aléatoire", la texture du PZT est faible. L'effet de la texture du PZT sur le  $RuO_2$  peut donc être évalué en comparant les films déposés sur les deux variantes de  $RuO_2$ .

### **7.5.1 - Échantillons et mesures**

La même série d'échantillons est utilisée (série 14a, partie 6.8, tableau 6-XII) que dans la partie précédente. Dans cette partie, les résultats des mesures diélectriques sur les trois différentes électrodes inférieures sont comparés. Rappelons que les températures de

déposition sont env. 10°C inférieures sur le RuO<sub>2</sub> à celles sur le Pt, en raison de l'émissivité différente de ces deux substances. Comme pour la partie précédente, des électrodes supérieures de Pt ont été utilisées, y compris pour les films de PZT déposés sur RuO<sub>2</sub>.

### 7.5.2 - Résultats

La permittivité, les pertes et le rendement des films déposés à 560/570°C (560°C: RuO<sub>2</sub>; 570°C: Pt) sont reportés à la fig. 7-7. Comme dans la partie précédente, nous avons utilisé en abscisse la teneur en plomb ( $y$ ) estimée à partir des paramètres de mailles.

#### Rendement

Le rendement est en général proche de 100%, avec toutefois quelques échantillons qui descendent nettement plus bas sur Pt (111) et RuO<sub>2</sub> (100) à flux de plomb élevé.

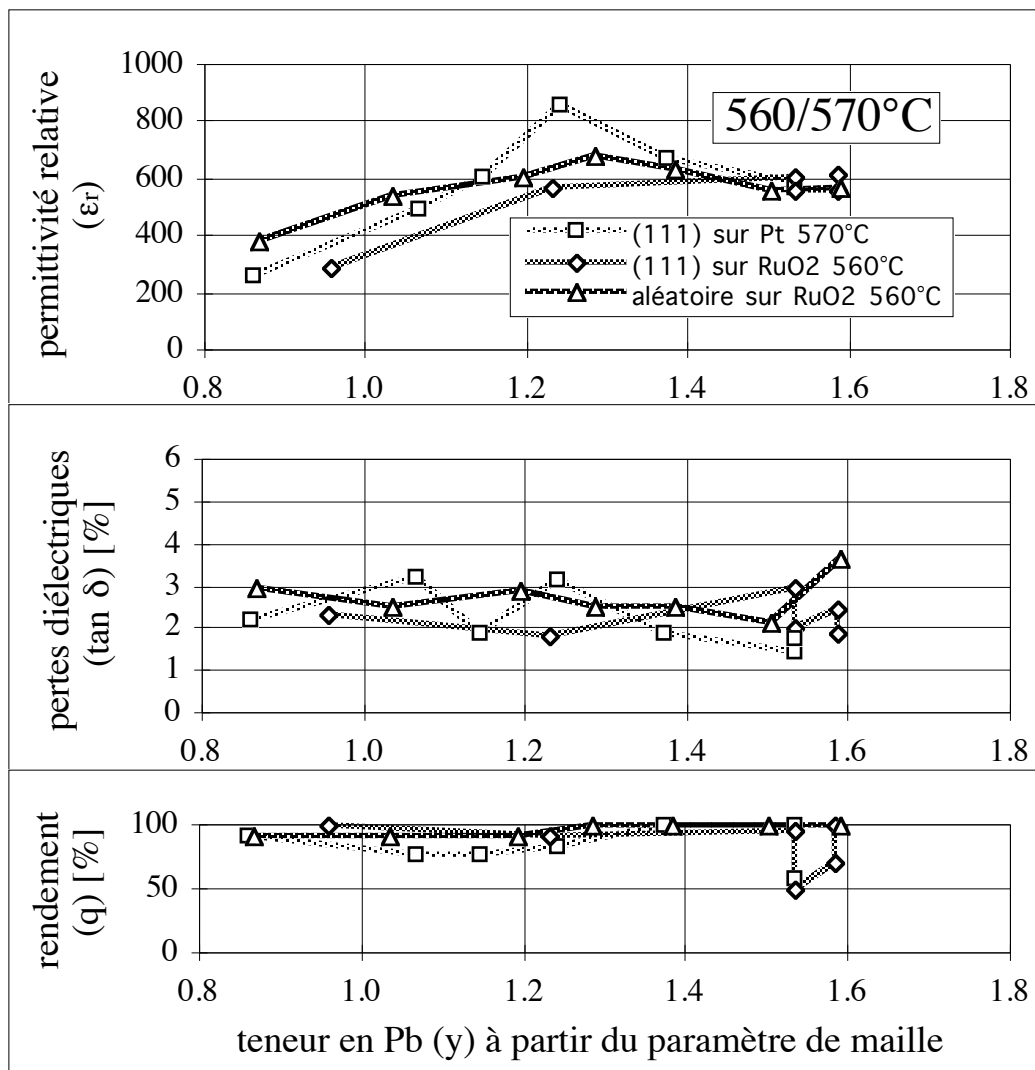


Figure 7-7. Propriétés diélectriques du PZT-45% sur Pt en fonction de la teneur en plomb ( $y$ ), estimée à partir des mesures par DRX – série 14a.



### ***Permittivité et pertes***

Le net maximum de la permittivité en fonction du flux / de la teneur en plomb n'est pas aussi présent sur le RuO<sub>2</sub>. Le PZT d'orientation aléatoire montre un léger maximum, qui est totalement absent dans le cas du PZT (111) sur le RuO<sub>2</sub> (100). Dans ce dernier cas, les valeurs de permittivité tendent vers un plateau, qui semble d'ailleurs le même pour les trois combinaisons électrode / texture étudiées. Ce comportement est aussi observé pour les autres températures de déposition.

La permittivité sur le RuO<sub>2</sub> est en général plus faible pour la version orientée que pour les films de texture aléatoire.

Les pertes sont, à la dispersion des mesures près, indépendantes de l'électrode (Pt ou RuO<sub>2</sub>) utilisée. A cette température, on n'observe que le début de la remontée des pertes à flux de plomb élevé. La texture semble avoir un léger effet, le PZT (111) sur RuO<sub>2</sub> ayant des pertes légèrement plus faibles que le PZT d'orientation aléatoire.

### **7.5.3 - Discussions - électrode et texture**

#### ***Effet des différences structurelles entre les films sur RuO<sub>2</sub> et sur Pt***

Il est peu probable que la différence de permittivité puisse être due à la structure des films eux-mêmes, qui sont bien cristallisés dans la phase pérovskite autour du maximum de permittivité. D'autre part, on a aussi pu obtenir la même texture (111) sur le Pt et le RuO<sub>2</sub>. Finalement, la différence de température due aux émissivités n'est pas en cause, car le comportement décrit ci-dessus est grosso modo observé aux trois températures de déposition.

Une différence structurelle importante est toutefois la couche de PZT riche en Ti sous le film de PZT-45%. Sur le Pt, son épaisseur se monte à 7-8 nm. Sur le RuO<sub>2</sub>, en raison des 12 nm de TiO<sub>2</sub> utilisés, elle est beaucoup plus épaisse: jusqu'à env. 25 nm si tout le TiO<sub>2</sub> a réagi avec le PbO excédentaire utilisé, moins si une partie du TiO<sub>2</sub> s'est dissoute dans le RuO<sub>2</sub>. Dans la partie 7.3, une diminution importante de la permittivité n'a pas été observée pour du PZT-45% sur 30 nm de PZT-2%, mais il s'agissait d'une couche déposée. Dans le cas du PZT sur RuO<sub>2</sub>, la couche de pérovskite formée par diffusion du plomb excédentaire dans le TiO<sub>2</sub> est possiblement déficiente en plomb.

#### ***Asymétrie et polarisation possible des films***

Si on reprend la supposition de la partie précédente que le maximum de permittivité est dû au franchissement d'une frontière morphotrope, son amplitude dépend de la mobilité des parois de domaines. En dehors de cette zone, cette mobilité - et donc leur contribution à la

permittivité - est plus faible. En accord avec cette supposition, la permittivité en dehors du maximum semble peu dépendre de l'électrode ni, d'ailleurs, de la texture.

La mobilité des parois de domaines serait donc inhibée sur le  $\text{RuO}_2$ , particulièrement dans le cas du PZT (111) sur le  $\text{RuO}_2$  (100). Une telle diminution de la permittivité est probablement due à un état partiellement polarisé du film après déposition. On escompte un effet plus important sur le  $\text{RuO}_2$ , en raison de l'asymétrie entre l'électrode inférieure ( $\text{RuO}_2$ ) et supérieure (Pt) et de la présence d'une couche de PZT riche en Ti et possiblement pauvre en Pb. Une autre cause possible est un différent gradient d'oxygène dans la couche, en raison d'une sur-oxydation éventuelle du  $\text{RuO}_2$ . Nous reviendrons sur ces hypothèses dans les discussions suivantes, à la lumière de résultats expérimentaux plus complets.

### ***Rendement***

Les rendements observés sont en général bons, et les quelques courts-circuits observés peuvent être attribués à des défauts locaux. Dans certains cas, des problèmes sont observés avec certaines électrodes de Pt et de  $\text{RuO}_2$  (100). Ces problèmes, qui dépendent plus de la plaquette utilisée que des conditions de déposition de PZT, sont dus à la déposition de  $\text{TiO}_2$ -Pt et ont entre temps été résolus. Le  $\text{RuO}_2$  (100) étant déposé sur cette électrode de Pt, il est normal que le même problème soit parfois rencontrés.

### **7.5.4 - Conclusions - électrode et texture**

- On constate sur le  $\text{RuO}_2$  une suppression partielle ou totale du maximum de la permittivité observé sur le Pt en fonction de la teneur en plomb. En dehors de ce maximum, surtout aux teneurs élevées en plomb, la permittivité est indépendante de l'électrode et de la texture.
- La suppression du maximum de la permittivité sur le  $\text{RuO}_2$  est attribuée à une plus grande asymétrie et prépolarisation des films, ce qui réduit la mobilité des parois de domaines et donc la permittivité. Cette supposition sera confirmée ultérieurement.
- Les pertes dépendent aussi peu de l'électrode. Sur  $\text{RuO}_2$ , elles sont légèrement plus faibles pour les films orientés. Le rendement est en général proche de 100%.

## 7.6 - PROPRIÉTÉS EN FONCTION DE LA COMPOSITION

L'objet de cette partie est l'étude des propriétés en fonction de la composition nominale  $x'$  des films. L'influence de l'électrode, ainsi celle du flux de plomb a aussi été étudiée.

### 7.6.1 - Échantillons et mesures

Les échantillons sont ceux de la série 15 du chapitre 6 (partie 6.8, tableau 6-XII). Dans cette série, des échantillons de composition nominale  $x'$  (flux relatif de Zr selon 6:3) variant entre 10% et 70% Zr ont été déposés à 570°C, sur Pt et RuO<sub>2</sub> et avec deux flux de plomb différents ( $y'=2.20$  et 3.34). L'effet de la texture a aussi été étudié, en utilisant des variantes d'électrodes et des conditions de germination différentes.

#### *Électrodes supérieures*

Pour la mesure des propriétés électriques, les échantillons (série 15a) ont été recouverts par des électrodes supérieures en Pt, rondes et d'env. 0.6 mm de diamètre (2.1.5) pulvérisées à froid (comme pour les parties précédentes), à l'exception des films de PZT (100) sur Pt (série 15b), sur lequel des électrodes de Cr-Au (même diamètre) ont été évaporées. Aucun recuit n'a été effectué après déposition des électrodes.

#### *Mesures*

Les propriétés diélectriques (permittivité, pertes, rendement) ont été mesurées pour tous les échantillons. Pour le PZT (111) sur Pt et le PZT "aléatoire" sur RuO<sub>2</sub> déposés à  $y'=2.20$ , le coefficient piézoélectrique  $\tilde{d}_{33}$  et pyroélectrique  $\lambda_3$  (Pt,  $x' \leq 0.4$ ) ont aussi été mesurés.

Nous avons mesuré  $\tilde{d}_{33}$  en superposant un champ électrique quasi-statique au petit signal de mesure. Cette tension décrit la même boucle ( $\pm E_{\max} = \pm 300$  kV/cm) que celle utilisée pour la mesure des boucles d'hystérèse.

### 7.6.2 - Résultats

#### *Propriétés diélectriques sur Pt et RuO<sub>2</sub>*

La permittivité et les pertes à 1 kHz sont données, en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ), aux figures 7-8 (sur Pt) et 7-9 (sur RuO<sub>2</sub>). Tant l'utilisation de RuO<sub>2</sub> comme électrode que d'un flux de plomb élevé dans la cas de PZT (111) sur Pt semble diminuer le maximum de permittivité observé. D'autre part, le maximum de permittivité est relativement large et situé vers  $x'=0.45$ , c'est-à-dire un décalage d'env. 0.1 par rapport à sa position dans les

échantillons massifs. En dehors de ce maximum, la permittivité est relativement indépendante de la texture et du flux de plomb.

### Boucles d'hystérèse

Les boucles d'hystérèse ont été aussi mesurées en fonction de  $x'$  pour du PZT (111) déposé à  $570^\circ\text{C}$  et  $y'=2.20$  sur Pt (série 15a), et reportées à la fig. 7-10. Comme dans le cas des résultats de la partie 7.3, les films sont prépolarisés négativement (vecteur de polarisation dirigé vers l'électrode inférieure). Tant le champ coercitif que la prépolarisation augmentent lorsque  $x'$  diminue (films riches en Ti).

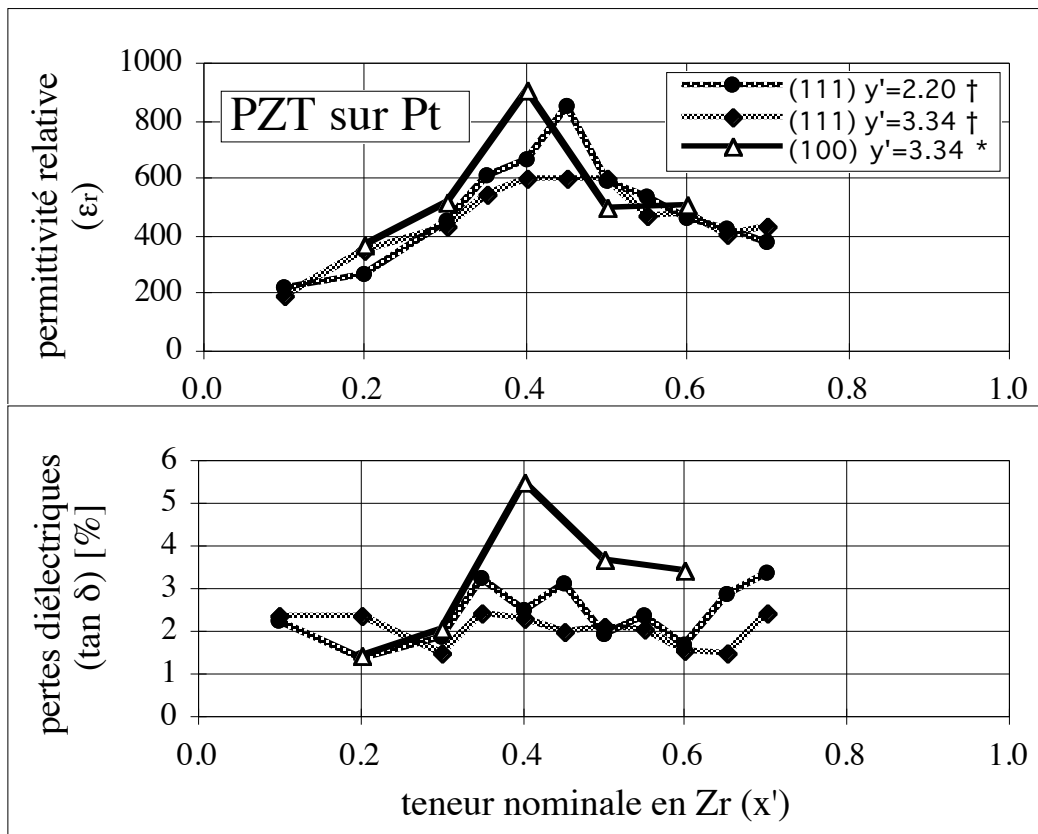


Figure 7-8. Permittivité relative et pertes diélectriques sur Pt en fonction de la teneur nominale en Zr. †: série 15a, Pt-PZT-Pt; \*: série 15b: Pt-PZT-Cr-Au.

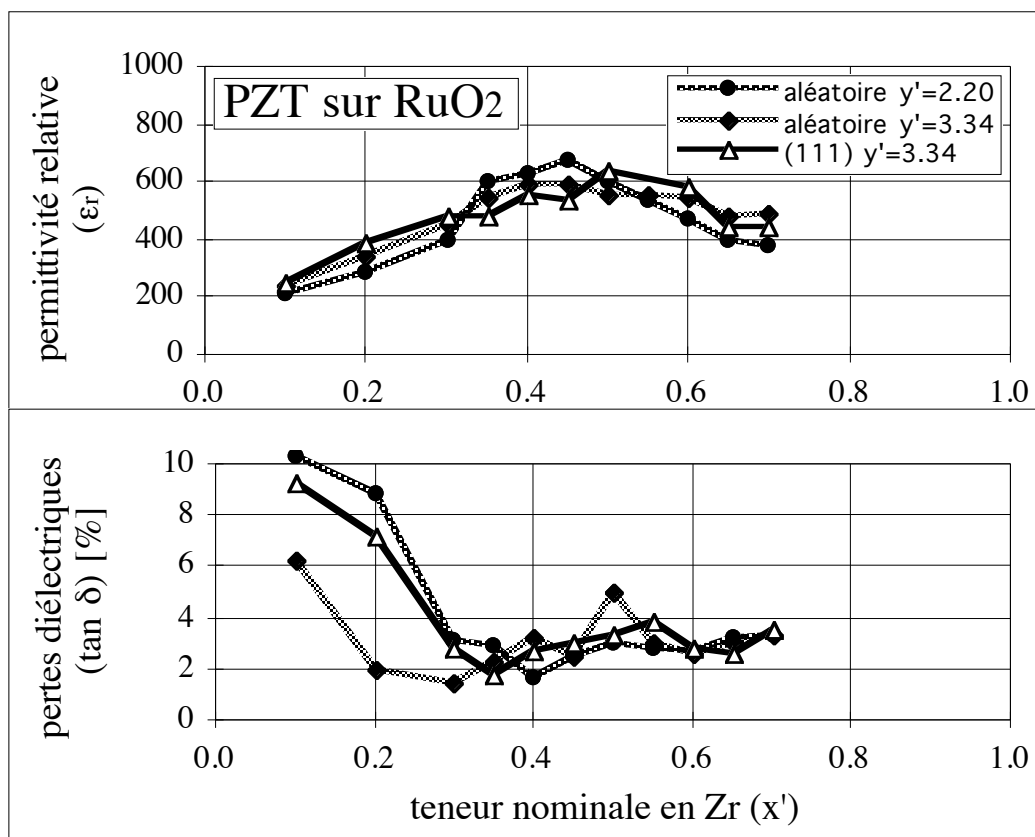


Figure 7-9. Permittivité relative et pertes diélectriques sur RuO<sub>2</sub> en fonction de la teneur nominale en Zr - série 15a, RuO<sub>2</sub>-PZT-Pt.

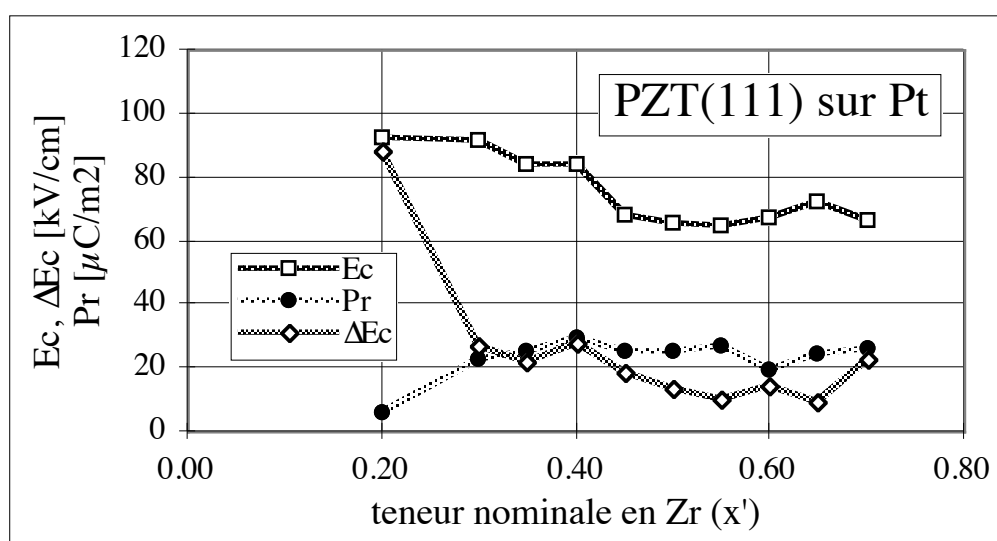


Figure 7-10. Polarisation rémanente moyenne ( $P_r$ ), Champ coercitif moyen ( $E_c$ ) et décalage du champ coercitif ( $\Delta E_c$ ) en fonction de la teneur nominale en Zr de films de PZT (111) déposés sur Pt(111)-TiO<sub>2</sub> - série 15a

### Extrêmes du coefficient piézoélectrique $\tilde{d}_{33}$

Les valeurs extrêmes de  $\tilde{d}_{33}$  obtenues en faisant parcourir un cycle de tension superposée à l'échantillon sont reportées, en fonction de l'électrode et de la composition, à la fig. 7-11. Le film de PZT-10% ( $x'=0.1$ ) sur Pt n'a pu être mesuré, car son champ de claquage est trop faible.

Comme à la partie précédente, les échantillons sont polarisés négativement, et cette polarisation est excessivement difficile à inverser aux compositions riches en Ti. Dans le cas du PZT-10% sur  $\text{RuO}_2$ , le coefficient piézoélectrique reste négatif, même à l'application d'un champ de +300 kV/cm.

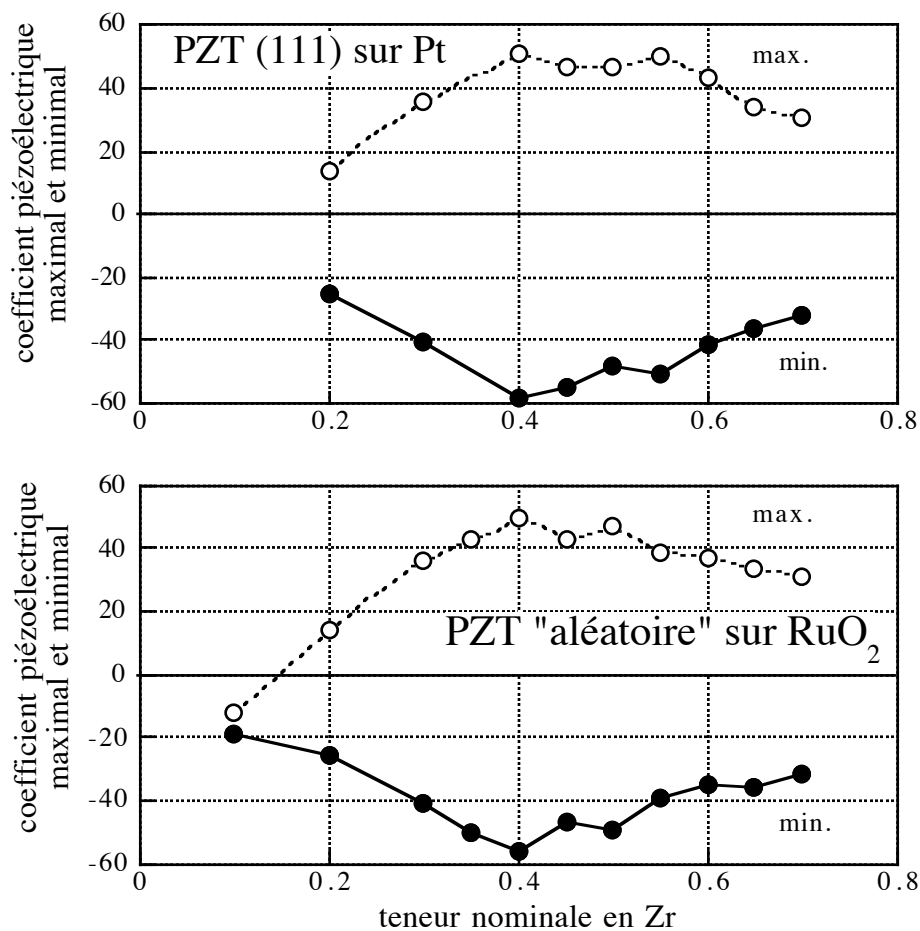


Figure 7-11. Valeurs extrêmes du coefficient  $\tilde{d}_{33}$ , en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ), sur Pt et  $\text{RuO}_2$  - série 15a.

### Coefficient pyroélectrique $\lambda_3$

Le coefficient pyroélectrique ( $\lambda_3$ ), avant et après traitement de polarisation (env. 200°C, 5 min), est reporté à la fig. 7-12, avec la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la teneur nominale en Zr ( $x'$ ) pour  $x' \leq 0.4$ . Le signe de la réponse en courant montre que les échantillons sont polarisés négativement, en accord avec les autres mesures. D'autre part, à faible teneur en Zr (0.1, 0.2), la polarisation à l'état déposé est proche de la polarisation maximale atteignable avec un traitement de polarisation.

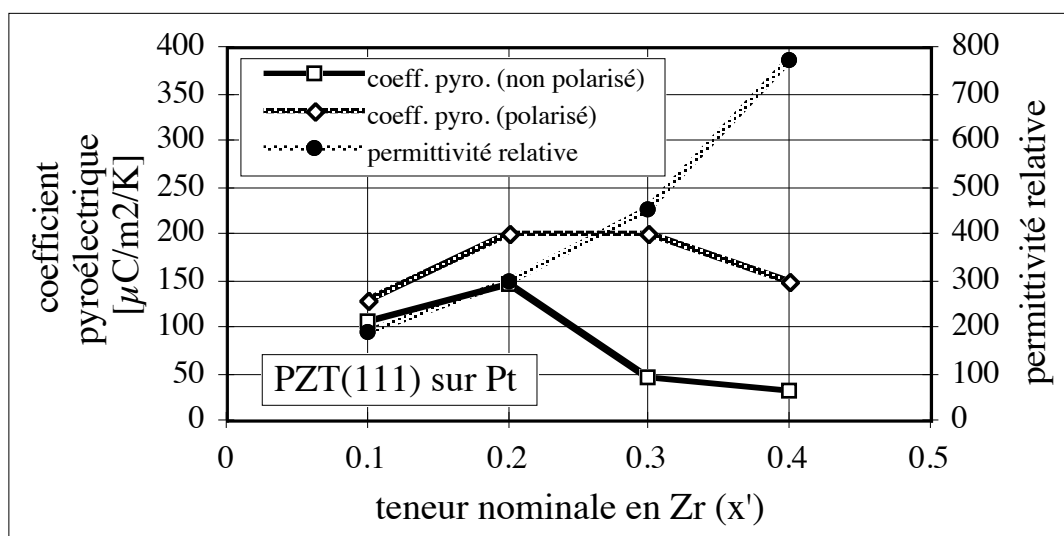


Figure 7-12. Coefficient pyroélectrique (avant et après polarisation) et permittivité relative (avant polarisation), en fonction de la teneur nominale en Zr pour du PZT déposé à 570°C et  $y'=2.20$  - série 15a.

### 7.6.3 - Discussions - teneur en Zr

#### Décalage du maximum des propriétés

Le maximum de  $\epsilon_r$  et de  $\tilde{d}_{33}$ , que l'on escomptait vers  $x=0.52$ , est fortement décalé vers des compositions riches en Ti et se situe vers  $x=0.40-0.45$ . Ces valeurs ont été confirmées par plusieurs mesures de composition, et ce décalage est donc bien réel.

Ce résultat est compatible avec les conclusions du chapitre 6, selon lesquelles notre PZT peut incorporer une grande quantité de  $\text{Pb}^{4+}$  en site B et doit donc être considéré comme un composé au moins ternaire entre  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . La situation se complique encore avec la présence probable de  $\text{Pb}^{4+}$ , compensé par des lacunes, en site A.

Ce décalage ne se retrouve en revanche pas dans le champ coercitif, qui connaît un minimum, comme les céramiques massives, vers  $x=0.50-0.55$ . La situation n'est donc pas si simple.

### ***Prépolariation des films***

De nouveau, tous les échantillons déposés ont une polarisation initiale fortement négative, comme l'attestent les asymétries observées avec  $\tilde{d}_{33}$  et  $\lambda_3$ , qui sont dérivées de la polarisation absolue du film. La mesure de  $\lambda_3$  avant traitement de polarisation montre cette prépolariation est beaucoup plus forte avec les échantillons riches en Ti. De plus, pour  $x=0.1$ , il est impossible de l'inverser, malgré l'application d'un champ positif de 300 kV/m, ce qui suggère que, dans ces échantillons, une partie de la structure de domaines est complètement bloquée.

### **7.6.4 - Conclusions - teneur en Zr**

- Le maximum des propriétés (permittivité et  $\tilde{d}_{33}$ ) observé vers  $x=0.52$  dans le cas du PZT massif et des films sol-gel est fortement décalé vers des compositions riches en Ti ( $x=0.40-0.45$ ). Le fait que les films ne soient pas vraiment du PZT pur, mais contiennent une grande quantité de  $Pb^{4+}$  en site B est la cause la plus probable de ce décalage.
- En général, les propriétés sont relativement faibles comparé aux autres céramiques. Dans la zone du maximum, elles sont sensibles au flux de plomb et à l'électrode utilisés. Ces résultats préliminaires indiquent que la présence de  $Pb_2O_3$  en solution solide dans le PZT, ou celle de  $Pb^{4+}$  et de lacunes en site A, serait délétère aux propriétés.
- La prépolariation négative observée sur les films décroît lorsque la teneur en Zr augmente entre 10 et 40%. Il est très difficile d'inverser cette prépolariation pour les échantillons riches en Ti.



## 7.7 - MEMBRANES DE Si ET COEFFICIENTS PIÉZOÉLECTRIQUES $\tilde{d}_{33}$ ET $\tilde{e}_{31}$

L'objet de cette partie est l'étude de l'actionnement de membranes de Si par un film mince piézoélectrique, ainsi que la mesure simultanée de  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{e}_{31}$ . C'est  $\tilde{e}_{31}$  qui est le coefficient le plus utile pour un film mince piézoélectrique. Une valeur élevée nécessite - en plus d'une bonne activité piézoélectrique - une bonne densité des films (annexe B).

### 7.7.1 - Échantillon utilisé

#### *Électrodes et PZT*

La couche superficielle des substrats utilisés ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) impose l'utilisation d'électrodes inférieures de Ta-Pt, le  $\text{TiO}_2$ -Pt adhérant mal sur le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La stabilisation de cette électrode (voir chapitre 3) n'ayant alors pas encore été mise au point, les propriétés montrées ici sont différentes, dû à la diffusion probable de Pb dans le Ta. Toutefois, l'utilisation d'une couche de 30 nm de PZT-2%, déposée à plus basse température, permet d'éliminer l'essentiel des problèmes, et aucun tantalate de Pb n'a été détecté par DRX, ce qui ne veut pas dire qu'il est absolument absent.

Le PZT (env. 600 nm) est déposé avec une composition nominale de 40% Zr ( $x'=0.4$ ) et sa germination est assurée par une couche de 30 nm de PZT-2%. Les paramètres de déposition (hormis le temps de déposition du PZT, qui est doublé) sont ceux de la série 14b (partie 6-8, tableau 6-XII), avec  $y'=3.34$  pour le PZT.

Finalement, les électrodes supérieures sont en Al (2.1.6) structuré par photolithographie. Les mêmes électrodes et conditions de déposition pour le PZT ont aussi été utilisées pour la réalisation du micromoteur, qui fait l'objet de la partie suivante.

#### *Membrane*

La structure est schématisée à la fig. 7-13. Le diamètre de l'électrode centrale correspond à la moitié de celui de la membrane.

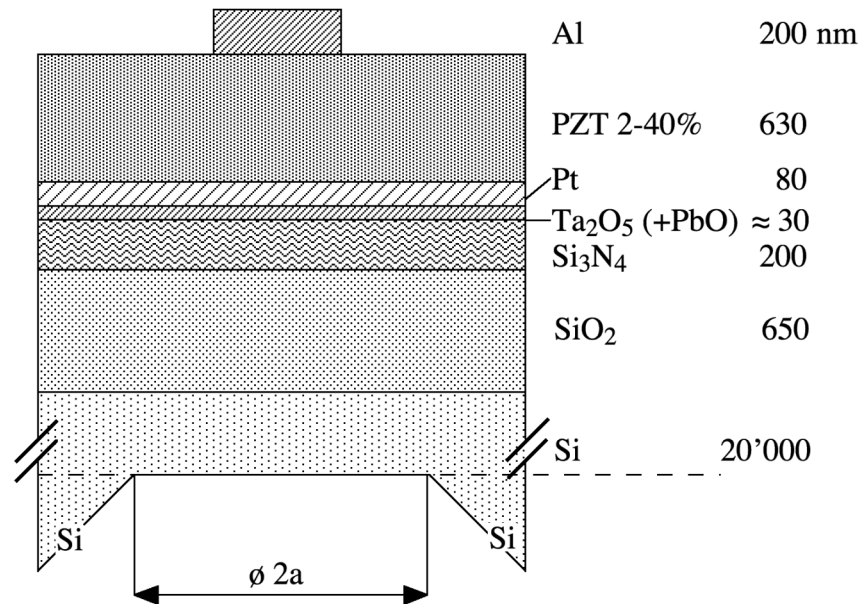


Figure 7-13. Coupe de la structure utilisée sur les membranes.

### 7.7.2 - Mesures et calculs sur les membranes

#### Obtention de $\tilde{d}_{33}$

La déformation  $S_{33}$  a été mesurée en fonction du champ électrique  $E$  par interférométrie différentielle entre la face inférieure et supérieure de la membrane. Le coefficient effectif  $\tilde{d}_{33}$  s'obtient aisément en tout point de la courbe par:

$$(7:3) \quad \tilde{d}_{33} = \frac{dS_{33}}{dE}$$

#### Obtention de $\tilde{\epsilon}_{31}$ par la mesure de déflexion statique

Le coefficient  $\tilde{\epsilon}_{31}$  peut s'obtenir de deux manières: par les mesures de déflexion statiques (ou à basse fréquence), et du décalage de la fréquence de résonance. Dans le premier cas (statique), une approximation de la flèche au centre de la membrane  $w_0$  est donnée selon Muralt et al. [Muralt 134] par:

$$(7:4) \quad w_0 \cong \frac{6 \ln(2) \cdot a^2 \cdot M}{2.55 \cdot a^2 \cdot F + 48 \cdot G}$$

a	rayon de la membrane
M	moment de flexion exercé par les couches
F	force linéaire due aux contraintes dans la membrane
G	rigidité en flexion de la membrane

Cette fonction a deux termes au dénominateur, qui sont les contributions d'une membrane et d'un disque en flexion. Les termes F et G sont donnés par:

$$(7:5) \quad F = \sum_i z_i \sigma_i \quad \left| \begin{array}{l} z_i \quad \text{épaisseur de la } i^{\text{ème}} \text{ couche} \\ \sigma_i \quad \text{contrainte dans la } i^{\text{ème}} \text{ couche} \end{array} \right.$$

$$(7:6) \quad G \cong \frac{Y_{Si} \cdot z_{Si}}{12(1 - \nu_{Si}^2)} \quad \left| \begin{array}{l} Y_{Si} \quad \text{module de Young du Si} \\ \nu_{Si} \quad \text{coefficient de Poisson du Si} \\ z_{Si} \quad \text{épaisseur du Si} \end{array} \right.$$

Dans ce dernier cas (disque en flexion) on ne considère que la contribution à la rigidité du Si, ce qui est valable pour les épaisseurs de membranes élevées. Le moment de flexion exercé par les couches est la somme d'une contribution due aux contraintes et à l'effet piézoélectrique. Dans notre cas, on mesure en fait la variation de  $w_0$ , et on ne s'intéresse qu'à la contribution piézoélectrique  $M_{\text{piézo}}$ :

$$(7:7) \quad M_{\text{piézo}} = \tilde{\epsilon}_{31} \cdot E \cdot z \cdot y \quad \left| \begin{array}{l} z \quad \text{épaisseur du PZT} \\ y \quad \text{distance moyenne du PZT par rapport à l'axe neutre} \end{array} \right.$$

### ***Fréquences de résonance et obtention de $\tilde{\epsilon}_{31}$ à partir de leur décalage***

Les modes et fréquences de résonance des membranes sont données par Szabo [Szabo 135] dans les cas extrêmes d'une membrane mince sous tension (sans rigidité en flexion) et d'un disque en flexion (sans tension dans le plan). Dans le cas mixte (disque sous tension), la pulsation  $\omega_k$  d'un mode de résonance de symétrie radiale  $B_{k0}$  peut être approximée par [Muralt 134]:

$$(7:8) \quad \omega_0^2 \cong \frac{\lambda_k^4}{a^4} \cdot \frac{G}{\mu} + \frac{\chi_k^2}{a^2} \cdot \frac{F}{\mu} \quad \left| \begin{array}{l} \mu \quad \text{masse surfacique de la membrane} \end{array} \right.$$

On retrouve la contribution du disque en flexion et celle de la membrane en tension. La contrainte exercée par l'effet piézoélectrique altère la valeur de F, et donc les fréquences de résonance. Pour les faibles perturbations dues à l'effet piézoélectrique, on peut linéariser:

$$(7:9) \quad 2\omega_k \Delta\omega_k \cong \frac{\chi_k^2}{a^2} \cdot \frac{\Delta F}{\mu} = \frac{\chi_k^2}{a^2} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{31} \cdot z \cdot E}{2\mu}$$

Le facteur 2 additionnel au dénominateur du dernier terme provient du fait que l'électrode supérieure ne couvre pas toute la membrane, mais s'arrête à la moitié du rayon de celle-ci.

### 7.7.3 - Résultats

#### *Réponse en fréquence de la membrane*

Le spectre de réponse en fréquence d'une membrane ronde (à faible champ d'excitation) de 4 mm de diamètre et de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est donné à la fig. 7-14. Les modes de résonance correspondent à peu près à ceux d'un disque en flexion, l'épaisseur du Si étant relativement importante. La superposition d'un champ électrique DC sur le champ d'excitation montre que la couche est prépolarisée négativement, la réponse étant plus favorable dans ce sens.

La fig. 7-15 donne la déflexion en fonction de la position sur la membrane, pour les deux premiers modes de résonance. Les modes ont aussi été visualisés à la fig. 7-16, en mettant des billes de quartz sur la membrane, qui s'accumulent aux lignes nodales.

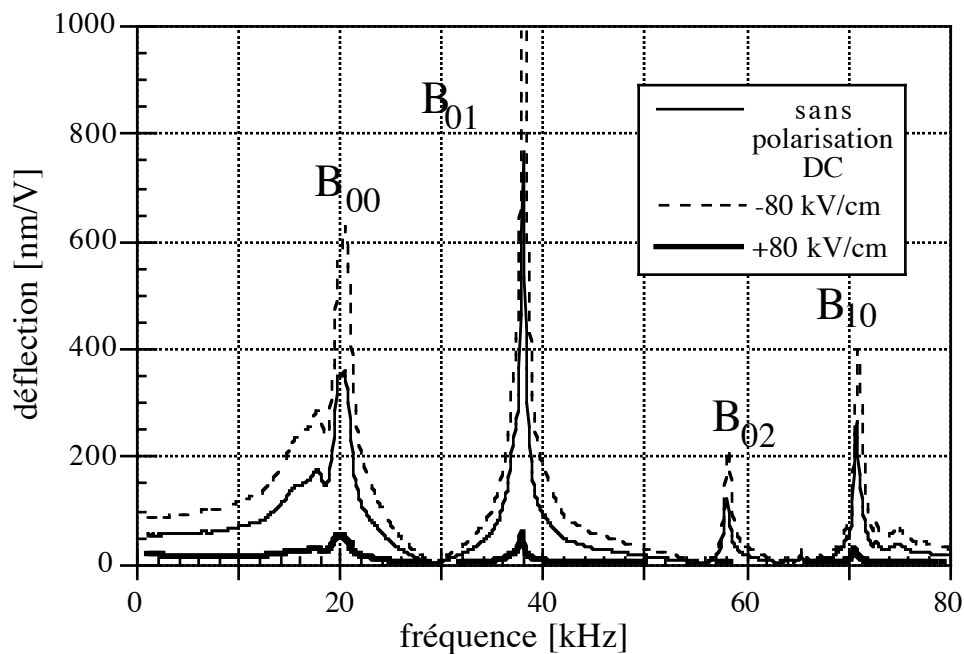


Figure 7-14. Spectre en fréquence de la réponse piézoélectrique d'une membrane ronde de 4 mm de diamètre, pour différentes polarisations DC superposées au signal d'excitation.

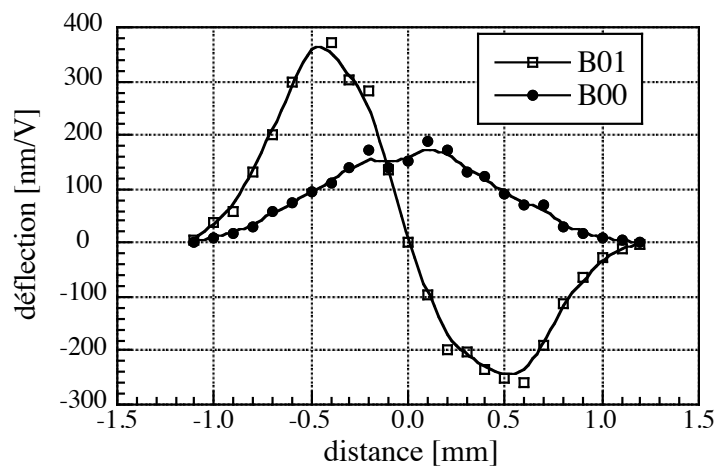


Figure 7-15. Déflexion en fonction de la position sur la membrane dont le spectre est montré ci-dessus, aux deux premiers modes de résonance.

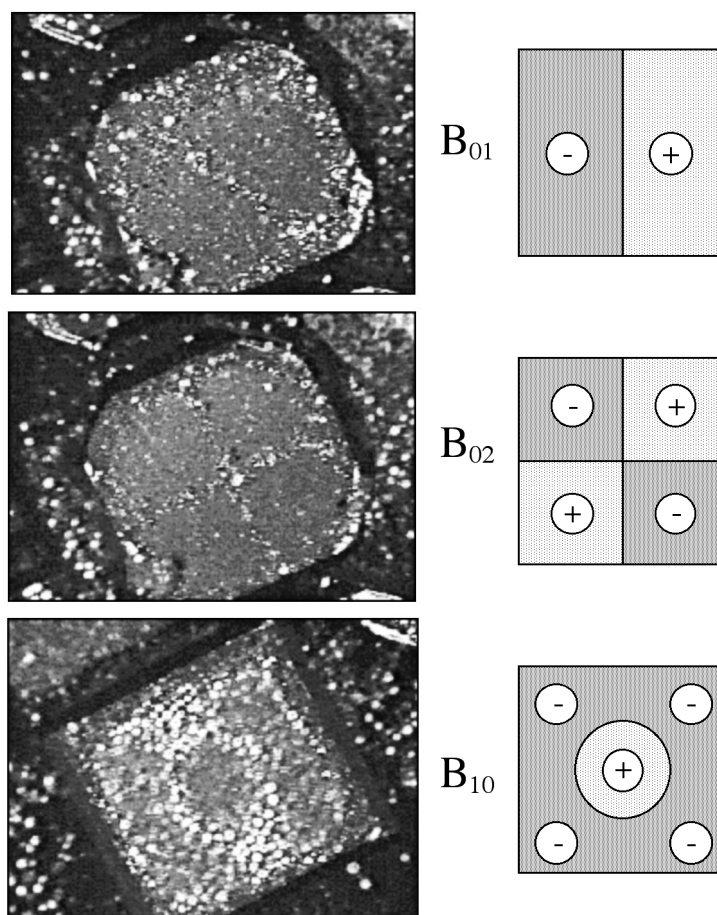


Figure 7-16. Visualisation, sur des membranes carrées de 4 mm d'arête, des lignes nodales des modes de résonance par des billes de quartz [Muralt 3], et représentation idéalisée.

### Déformation verticale $S_3$ et variation de la fréquence de résonance

En variant lentement le champ électrique, on obtient deux boucles très similaires pour la déformation du film  $S_3$  et la fréquence de résonance (normalisée par rapport à la fréquence à champ nul), comme le montre la fig. 7-17.

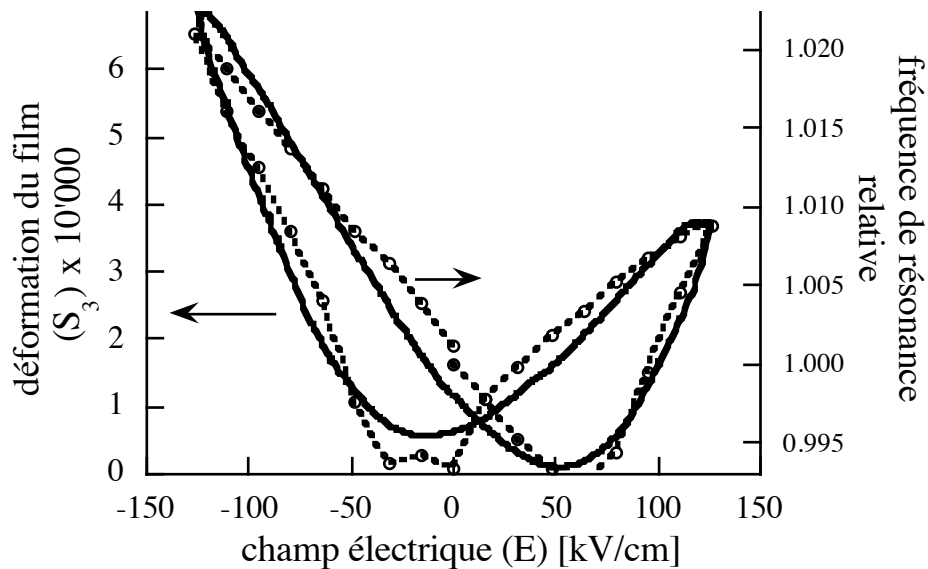


Figure 7-17. Déformation verticale  $S_3$  du film et fréquence de résonance relative en fonction du champ DC appliqué pour une membrane ( $a=1$  mm) avec  $13 \mu\text{m}$  de Si [Muralt 134].

### Coefficients

Les coefficients extraits selon 7.7.2, ainsi que la permittivité relative et les pertes diélectriques (à 1 kHz) sont reportées au tableau 7-II.

permittivité relative $\epsilon_r$	610
pertes $\tan \delta$	4%
$\tilde{\epsilon}_{31}$ (statique, $\varnothing 2$ mm, $z_{Si}=13 \mu\text{m}$ )	-3.7 N/m/V
$\tilde{\epsilon}_{31}$ (statique, $\varnothing 4$ mm, $z_{Si}=22 \mu\text{m}$ )	-4.1 N/m/V
$\tilde{\epsilon}_{31}$ (résonance, $\varnothing 2$ mm, $z_{Si}=13 \mu\text{m}$ )	-5.0 N/m/V
$\tilde{\epsilon}_{31}$ (résonance, $\varnothing 2$ mm, $z_{Si}=22 \mu\text{m}$ )	-4.7 N/m/V
$\tilde{d}_{33}$ (statique, $\varnothing 2$ mm, $z_{Si}=13 \mu\text{m}$ )	50 pm/V

Tableau 7-II. Coefficients mesurés sur les membranes.

### 7.7.3 - Discussions

#### *Densité et activité piézoélectrique des films*

Le film étudié montre une assez bonne densité, comme l'attestent les valeurs relativement élevées de  $\tilde{\epsilon}_{31}$  obtenues quelle que soit la méthode de mesure utilisée. En effet, les rapports  $\frac{\text{film}}{\text{PZT-A}}$  sont env. 0.3 pour  $\tilde{\epsilon}_{31}$  et 0.5 pour  $\tilde{d}_{33}$ , ce qui n'est pas trop différent, alors qu'un film peu dense montrerait une valeur très faible pour  $\tilde{\epsilon}_{31}$ , mais plus élevée pour  $\tilde{d}_{33}$ .

Dans l'ensemble, les coefficients piézoélectriques et la permittivité sont assez faibles, ce qui est le cas de tous nos films et indique qu'ils sont très "durs". Cette supposition est compatible avec les valeurs élevées des champ coercitifs observées aux parties précédentes.

Comme avec les résultats précédents, les films montrent une forte asymétrie favorisant le travail dans le domaine où l'électrode supérieure est négative.

#### *Membranes*

Dans l'ensemble, les fréquences de résonance des membranes sont en bon accord avec les valeurs calculées. Toutefois, les imperfections dues au micro-usinage de la membrane et à l'inhomogénéité sur de grandes surfaces de l'épaisseur du PZT et des électrodes se ressentent sur les spectres de réponse en fréquence. Par exemple, le mode fondamental  $B_{00}$  semble avoir deux fréquences de résonance (fig. 7-14) et deux maximums (fig. 7-15). D'autre part, l'excitation des modes ne possédant pas de symétrie radiale ( $B_{01}$  et  $B_{02}$ ) et donc "interdits" est très forte dans notre cas, alors qu'elle est faible dans le cas des films sol-gel, beaucoup plus uniformes [Muralt 3]. Ces modes, sont aussi amplifiés par leur excellent facteur de qualité. Dans le cas de  $B_{01}$ , les quantités de mouvement des deux lobes s'annulent, et aucune vibration translationnelle, facteur de pertes, est nulle. On attend de  $B_{02}$  un facteur de qualité encore meilleur, les quantités de mouvement et les moments cinétiques s'annulant dans ce cas. Ces raisonnements sont confirmés par les mesures.

### 7.7.4 - Conclusions

- L'activité piézoélectrique de nos films est relativement bonne dans le plan. Elle est quelque peu faible, comparée à celle d'un PZT dur, en accord avec les résultats des parties précédentes.

Le rapport entre  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$  et la valeur assez élevée de ce dernier attestent de la densité des films.

## 7.8 - APPLICATIONS - MICROMOTEUR ET MEMBRANES DE Zr

Dans cette partie, nous présenterons deux applications des nos films. L'une est un micromoteur à force élastique basé sur les membranes étudiées à la partie précédente. L'autre est en fait une illustration du chapitre 5, visant à démontrer la possibilité de réaliser des dispositifs piézoélectriques à base de films minces de PZT sur des substrats extrêmement réactifs vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons choisi le Zr dans ce but.

### 7.8.1 - Description et fabrication des dispositifs

#### *Micromoteur*

Le micromoteur [Muralt 3] est basé sur le principe du moteur à force élastique développé par Uchiki et al. [Uchiki 136], qui ne requiert qu'une vibration verticale de la structure piézoélectrique. Le "redressement" de cette vibration en déplacement angulaire est accompli par un rotor muni de pattes inclinées.

Ce moteur était actionné à l'origine par une membrane de PZT massif. Une version actionnée par une membrane de Si micro-usinée recouverte d'un film mince piézoélectrique de ZnO a été réalisée par Racine et al. [Racine 137]. On escompte du PZT une activité piézoélectrique nettement supérieure. Le micromoteur utilisé est une structure hybride entre une membrane micro-usinée et un rotor obtenu par découpe au laser et emboutissage d'une tôle de Cu-Be.

La membrane et le film sont identiques à celles étudiées pour la mesure de  $\tilde{\epsilon}_{31}$  à la partie précédente (7.7). La structure détaillée de celle-ci est schématisée à la fig. 7-18. Le rotor est fabriqué par Asulab SA, Marin, Suisse. La découpe au laser et l'emboutissage permettent de former les pattes qui entraînent le mouvement rotatif à partir de la vibration de la membrane. Un axe est chassé dans la tôle et muni d'une roue dentée supérieure solidaire et d'une roue de centrage folle. Le rotor est monté sur la face arrière de la membrane. Le film, étant déposé sur la face avant, n'est donc pas endommagé par la friction du rotor sur la surface de la membrane.



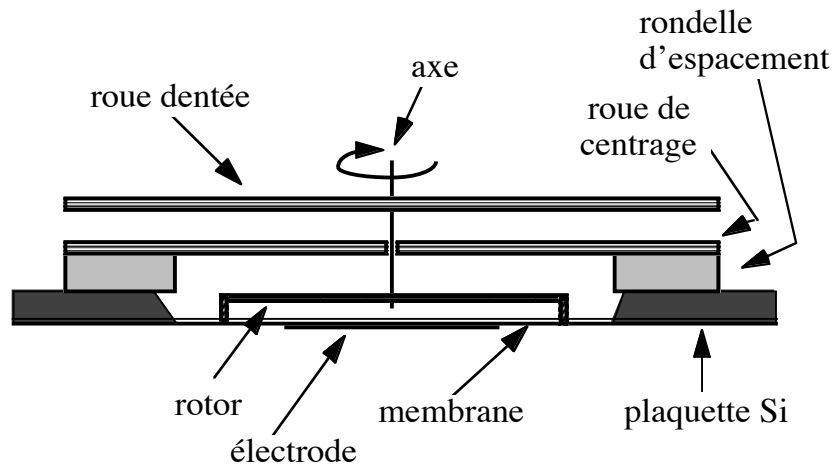


Figure 7-18. Schéma du micromoteur à force élastique actionné par un film mince de PZT sur une membrane de Si.

### Membrane de Zr

Cette partie [Maeder 5] met en pratique les résultats du chapitre 5 sur la protection des métaux en vue de la déposition du PZT. Le Zr a été choisi pour cet exemple en raison de son extrême réactivité avec l'oxygène, illustrant le rôle protecteur des barrières mises au point au chapitre 5 (partie 5.8). D'autre part, le Zr donne des films tenaces et donc appropriés pour la fabrication de membranes.

Dans ce cas, on dépose la séquence Zr - électrode - PZT sur des plaquettes recouvertes des deux côtés de 200 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , qui forment une barrière contre le KOH lors du micro-usinage de la membrane. La séquence des couches déposées (voir fig. 5-18) est la même que lors de l'étude consacrée à la protection du Zr (partie 5.8) et les conditions de déposition sont inchangées, sauf les temps de déposition - et donc les épaisseurs - du Zr et du PZT, qui sont doublés. Comme c'est le cas pour les autres membranes, les électrodes supérieures sont en Al (200 nm). La membrane est fabriquée dans les mêmes conditions qu'à la partie 7.7, en structurant le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur la face arrière pour donner des membranes rondes de 4 mm de diamètre, puis en attaquant le Si dans une solution de KOH. Dans ce cas, l'attaque est menée jusqu'au bout, en utilisant le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur la face avant comme protection de la structure, donnant une épaisseur totale de la membrane (sans électrode supérieure) de  $3.4 \mu\text{m}$ . La structure entière est schématisée à la fig. 7-19, avec les épaisseurs des couches.

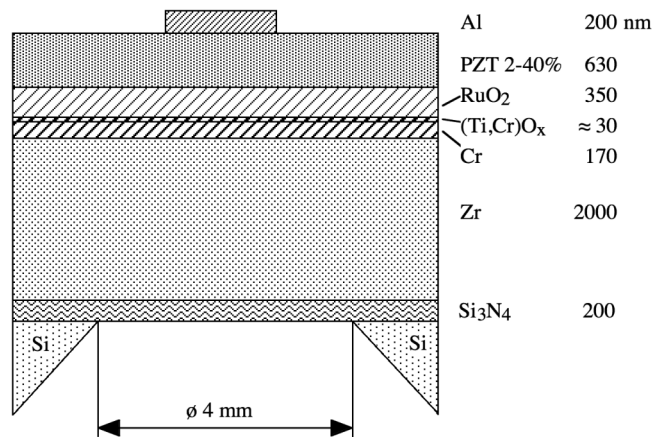


Figure 7-19. Structure de la membrane de Zr, protégée contre le KOH par du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et couverte par l'électrode et le PZT.

### 7.8.2 - Résultats - micromoteur

La performance des micromoteurs réalisés avec nos films minces de PZT-40% a été comparée à celle obtenue avec des films sol-gel de PZT-53%, ainsi qu'avec un film de ZnO. Le résultat est donné à la fig. 7-20. Le micromoteur actionné par le PZT est clairement supérieur à la version ZnO. Les films pulvérisés (PZT-40%) sont légèrement moins actifs que les films sol-gel (PZT-53%).

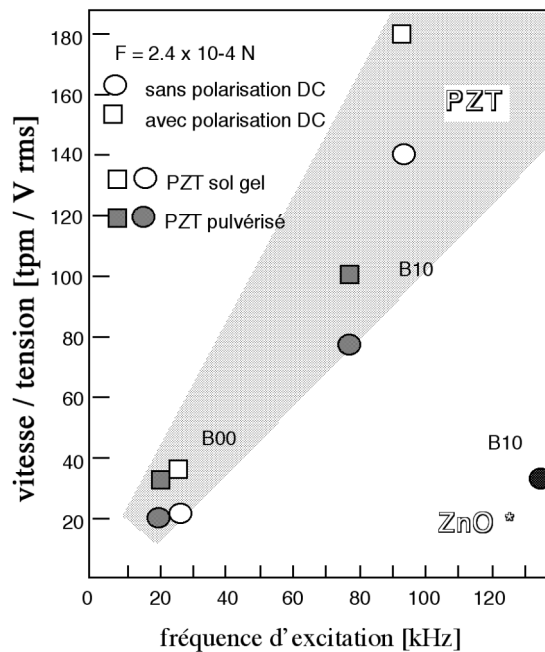


Figure 7-20. Performance du micromoteur [Muralt 138] mû par un film mince de PZT (600 nm), en fonction du procédé de déposition (sol-gel ou pulvérisé) et du mode de résonance excité (B<sub>00</sub> ou B<sub>10</sub>). Les valeurs d'un moteur similaire mû par un film de ZnO sont données à titre de comparaison.

### 7.8.3 - Résultats - membranes de Zr

#### *Permittivité et pertes*

La permittivité relative mesurée est d'env. 500 et les pertes de 4%, sont comparables aux valeurs de 400-450 / 5% obtenues au chapitre 5 (tableau 5-XV), étant donné le doublement de l'épaisseur du PZT et l'utilisation d'Al au lieu de Cr-Au comme électrode supérieure.

#### *Réponse piézoélectrique*

Le spectre en fréquence de la réponse piézoélectrique de la membrane (sans superposition d'une champ électrique continu) est donné à la fig. 7-21. Le film montre clairement une activité piézoélectrique et les résonances observées correspondent à peu près à celles d'une membrane mince tendue par une contrainte moyenne de 100 MPa .

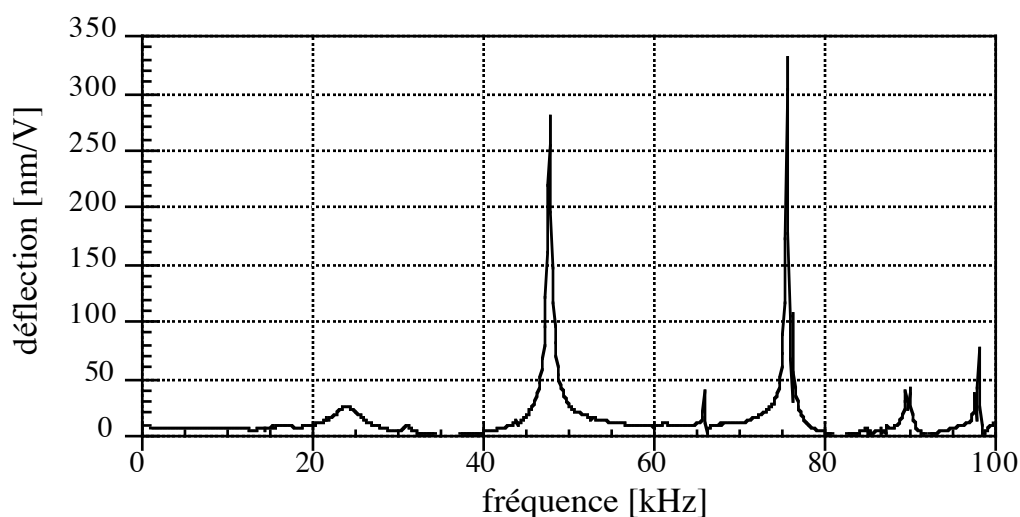


Figure 7-21. Spectre en fréquence de la réponse piézoélectrique d'une membrane ronde de 4 mm de diamètre de Zr actionnée par du PZT, sans polarisation DC.

### 7.8.4 - Discussions - applications

#### *Moteur*

Les ferroélectriques tels que le PZT sont clairement supérieurs aux matériaux tels que le ZnO si on veut une grande force d'actionnement. Le micromoteur développé est potentiellement utile en raison de son couple élevé, mais le très faible rendement est encore un problème. Les deux contributions principales, qui sont à peu près du même ordre de grandeur, sont les pertes diélectriques du PZT et les pertes résistives dans l'électrode.

Un effort doit donc être accompli pour réduire les pertes dans le PZT, qui n'ont pas été étudiées en détail ici. Les meilleurs films atteignent env. 1%, et il semble possible de faire mieux si on comprend les mécanismes à l'origine des pertes diélectriques observées.

En revanche, le problème des pertes résistives dans l'électrode inférieure peut d'ores et déjà être résolu. Si l'augmentation importante de l'épaisseur du Pt n'est pas réaliste pour des raisons de coût, les résultats du chapitre 5 permettent la déposition du PZT sur une électrode épaisse en métal réactif, voire sur un substrat massif. Dans le cas d'une électrode, le Mo est un candidat intéressant, étant réfractaire et pouvant facilement être déposé avec une faible résistivité (partie 5.3).

### ***Membrane de Zr***

Après attaque au KOH, les membranes obtenues sont remarquablement tenaces, ce qui atteste de la bonne performance de la barrière contre l'oxydation. En effet, la diffusion d'oxygène dans le Zr le rend fragile. Les membranes sont planes, signe d'une contrainte en traction. Les faibles contraintes, la bonne intégrité mécanique de la membrane et l'activité piézoélectrique observée sont une ultime confirmation de l'efficacité de la barrière Cr-RuO<sub>2</sub> utilisée ici pour protéger des métaux.

La bonne planéité des membranes et l'existence de fréquences de résonances bien définies atteste que la membrane est en traction, en accord avec les contraintes thermiques en traction développées lors du refroidissement, le coefficient de dilatation thermique du Zr étant légèrement plus grand que celui du Si (env. 6 contre 3 ppm/K). C'est aussi le cas du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du PZT.

## **7.8.5 - Conclusions - applications**

- Les propriétés piézoélectriques des films de PZT ont permis la réalisation d'un micromoteur à force élastique nettement plus performant que la version actionnée par des films de ZnO. Les films pulvérisés ne sont - pour une composition non optimisée et malgré l'excédent en plomb - que légèrement moins actifs que les films de PZT-53% déposés par sol-gel.
- La relativement faible température de déposition nécessaire permet - avec les électrodes développées au chapitre 5 - la déposition sur des substrats très réactifs avec l'oxygène tels que le Zr. Cette possibilité ouvre des perspectives intéressantes pour la réalisation de structures piézoélectriques sur des tôles minces, ainsi que pour la diminution des pertes résistives dans les micromoteurs réalisés sur silicium, en permettant la substitution du Pt par un métal plus conducteur, plus réfractaire et dont on peut déposer une couche plus épaisse, tel que le Mo.

## 7.9 - DISCUSSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE

Nos films montrent des propriétés ferro-, piézo- et pyroélectriques marquées, et ont permis le fonctionnement d'un micromoteur basé sur des films minces de PZT. La bonne activité piézoélectrique dans le plan ( $\tilde{\epsilon}_{31}$ ) atteste de la densité des films. Toutefois, plusieurs anomalies sont observées par rapport au PZT massif: le maximum de la permittivité et de  $\tilde{d}_{33}$  est fortement décalé vers des compositions riches en Ti. D'autre part, une baisse des valeurs de ce maximum est observée sur RuO<sub>2</sub> et en cas d'utilisation d'un fort flux de plomb.

### 7.9.1 - Effet de l'électrode et de la texture sur les propriétés

#### *Effet de la texture sur les propriétés*

Bien que les textures obtenues soient très fortes, leurs effets sur les propriétés semblent relativement faibles. Plutôt, ils sont fortement masqués par d'autres, tels qu'effet d'interface, défauts ioniques et prépolarisation des films, qui peuvent aussi dépendre indirectement de la texture. Une étude de cet effet passe donc par un contrôle plus poussé et une meilleure caractérisation de la composition et de la structure des films.

#### *Effet de l'électrode*

On escompte une différence des propriétés en fonction de l'électrode, en raison de l'utilisation d'une couche relativement épaisse de TiO<sub>2</sub> (12 nm) sur RuO<sub>2</sub>, ainsi que des différences de rugosité entre les électrodes. D'autre part, les fonctions de travail, et donc les zones d'appauvrissement, sont aussi différentes.

On observe effectivement une suppression partielle du maximum de permittivité sur RuO<sub>2</sub>, qu'on peut attribuer à l'existence de champs internes dus à l'asymétrie avec l'électrode supérieure de Pt.

### 7.9.2 - Effet de la stoechiométrie en plomb et de la suroxydation

La présence de plomb sous forme de Pb<sup>4+</sup> dans les sites B et celle, probable, de lacunes et de Pb<sup>4+</sup> dans les sites A de la pérovskite a une influence importante sur les propriétés. Whatmore et al. [Whatmore 127], qui ont proposé la présence d'excès de plomb leurs films de Pb(Sc,Ta)O<sub>3</sub>, ont observé que cet excès tendait à induire un comportement relaxeur.

L'excès de plomb dans nos films est probablement à l'origine du décalage du maximum des propriétés en fonction de la teneur en Zr (x) d'env. 10% vers les compositions riches en Ti. Le

sens de ce décalage est notamment compatible avec la plus grande taille du  $\text{Pb}^{4+}$ . Des études de recuit, des mesures en fonction de la température et la déposition de séries de films dans des conditions moins oxydantes doivent toutefois confirmer cette interprétation. Rappelons que tous les changements d'atmosphère ne sont pas possibles lors de la déposition (voir 6.3), des problèmes de reproductibilité de l'opération de la cible de plomb se posant en atmosphère mixte ( $\text{Ar}:\text{O}_2$ ) à haute pression.

Les valeurs des coefficients piézoélectriques  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$  sont quelque peu plus faibles que celles escomptées d'un PZT dur dans les mêmes conditions d'encastrement. Ce fait n'est pas surprenant, nos films étant très durs comparés aux céramiques massives, comme le montrent les valeurs de  $E_c$ .

### 7.9.3 - Origine de la prépolarisation (asymétrie) des films

Les films déposés par pulvérisation réactive sont prépolarisés négativement après déposition, c'est à dire avec le vecteur de polarisation dirigé vers l'électrode inférieure. La magnitude de cette prépolarisation augmente fortement avec les compositions riches en Ti. D'autre part, ce sens est opposé à celui des films sol-gel déposés dans notre laboratoire avec les mêmes électrodes inférieures et supérieures.

#### *Influence des électrodes et du gradient de x*

Il est peu probable que les électrodes elles-mêmes soient en cause, étant exactement les mêmes dans les deux cas. Des essais préliminaires de recuit après déposition des électrodes ont montré une réduction de l'asymétrie des propriétés, compatible avec une élimination des défauts d'interface avec l'électrode supérieure, tant dans le cas des films pulvérisés et déposés par sol-gel. En revanche, ce mécanisme n'explique pas la différence de signe de la prépolarisation.

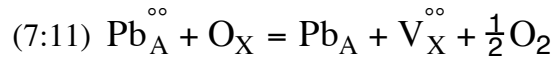
Le gradient de x, dû aux couches de germination riches en Ti utilisées dans la pulvérisation, peut en principe créer une asymétrie, mais il existe aussi, quoique pour des raisons différentes, dans les films sol-gel, où il a le même signe.

#### *Gradient des défauts ioniques*

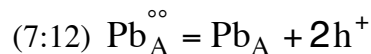
En revanche, l'opposition entre les films pulvérisés et déposés par sol-gel peut être expliquée par le signe du gradient d'activité d'oxygène. En effet, dans le cas des films pulvérisés, qui sont fortement suroxydés par le plasma (réaction 6:25), on s'attend, lors du refroidissement dans 10.5 Pa d'oxygène (sans plasma), à une désoxydation du film:



On suppose que la conduction dans nos PZT est due à des trous, ce qui est d'autant plus probable qu'ils sont fortement suroxydés. Dans ce cas, les électrons sont facilement capturés, par exemple par des  $\text{Pb}^{4+}$  en site A. Dans ce cas, on peut écrire:



Cette réaction, qui crée des lacunes d'oxygène et consomme des  $\text{Pb}^{4+}$  en site A, est l'inverse de 6:25, mis à part que l'oxygène est libéré sous sa forme moléculaire usuelle à la surface. Tant les lacunes d'oxygène que les  $\text{Pb}^{4+}$  sont mobiles. Ces derniers peuvent diffuser et migrer par transfert de charge entre deux atomes de plomb voisins ou par génération / capture de trous  $\text{h}^+$ :



Initialement, la mobilité des lacunes d'oxygène dans le PZT est élevée, comme le montrent les travaux de Vajo et al. [Vajo 139] sur des films déposés par sol-gel, et une partie de la surface a donc le temps de se réduire. Avec le refroidissement, un gradient des défauts ioniques  $[\text{Pb}_A^{\circ\circ}]$  et  $[\text{V}_X^{\circ\circ}]$  se crée. On admet, dans les cas des films in-situ, que les lacunes de plomb -  $[\text{V}_A^{\prime\prime}]$  -, qui assurent l'équilibre des charges selon 6:16, ont une composition essentiellement constante et sont immobiles lors du refroidissement.

La situation est très différente dans le cas des films sol-gel, où on oxyde une couche constituée initialement de métalorganiques. Dans ce cas, trois contributions au gradient d'activité de l'oxygène dans la couche sont possibles:

- L'oxydation au fond de la couche peut être moins complète, sans nécessairement impliquer la présence de résidus organiques. Simplement, la proportion des défauts, notamment entre les lacunes de plomb ( $\text{V}_A^{\prime\prime}$ ) et celles d'oxygène ( $\text{V}_X^{\circ\circ}$ ) est différente, en raison de l'activité différente de l'oxygène. Ce phénomène est renforcé par le gradient de concentration de plomb, le plomb ayant tendance à se perdre à la surface: si  $\text{V}_A^{\prime\prime}$  est très faible au fond du film,  $\text{V}_X^{\circ\circ}$  sera plus élevé à activité d'oxygène constante.
- Lors du refroidissement, la pression d'oxygène reste identique à celle utilisée lors du recuit. L'équilibre de la réaction 7:10 se déplace donc à gauche, la variation d'entropie de cette réaction étant positive. Contrairement aux films pulvérisés, la surface des films sol-gel s'oxyde lors du refroidissement.

Ces deux effets s'additionnent: dans le cas des films sol-gel, la surface sera toujours plus oxydée que le fond, et le gradient des défauts ioniques sera donc opposé, ce qui est compatible avec les observations sur la polarisation. Un champ électrique entraînant une polarisation résulte de ces gradients si la diffusivité des défauts ioniques est différente. Les résultats énoncés ci-dessus (polarisation négative pour la pulvérisation et positive pour le sol-gel) sont compatibles avec une diffusivité plus élevée des lacunes d'oxygène que celle des  $Pb^{4+}$  (ou des trous). Dans ce cas, le profil de concentration des différents défauts ioniques, ainsi que de la densité de charge et du champ électrique induit, est schématisé à la fig. 7-22, pour les films pulvérisés.

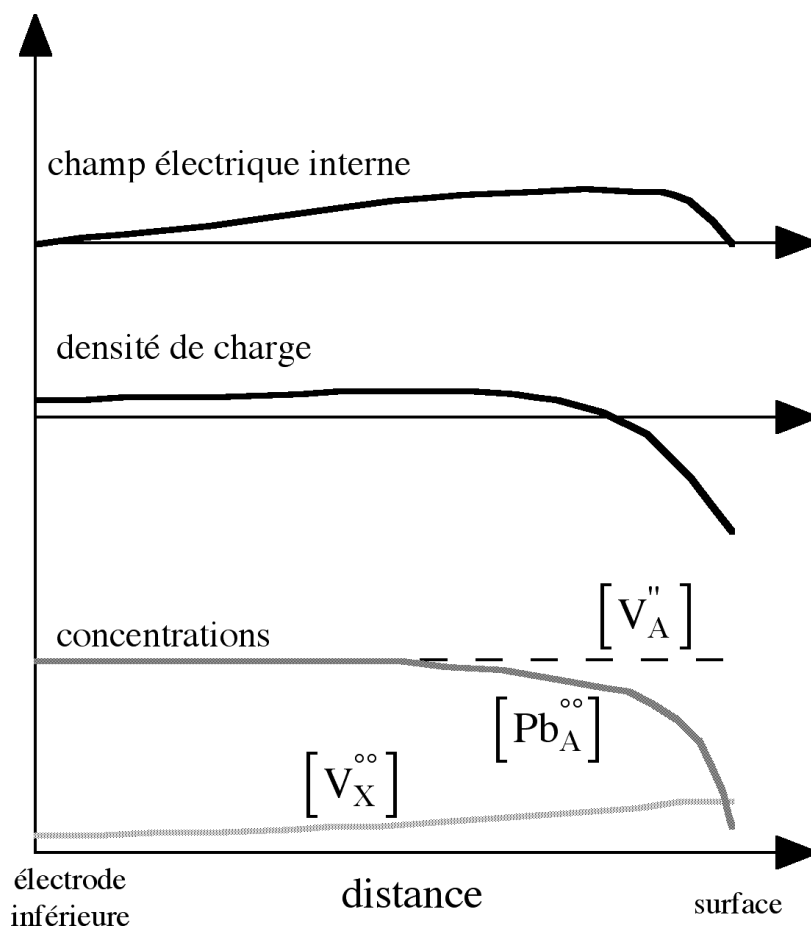


Figure 7-22. Profil de concentration schématisé des défauts ioniques, de la densité de charge et du champ électrique interne à travers l'épaisseur d'un film pulvérisé.



## 7.10 - CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Les films de PZT déposés par pulvérisation réactive in-situ montrent de bonnes propriétés di-, ferro-, piézo- et pyroélectriques. La faible proportion de courts-circuits atteste de la bonne intégrité structurale et de la stabilité de toutes les couches, ainsi que de la qualité des processus de pulvérisation. L'intégration de ces films est donc possible de manière fiable.
- La valeur élevée de  $\tilde{\epsilon}_{31}$  par rapport à  $\tilde{d}_{33}$  démontre que les films sont denses, condition nécessaire à l'actionnement de structures telles que membranes et cantilevers. Les propriétés piézoélectriques des films ont permis l'actionnement d'une membrane de silicium entraînant un micromoteur à force élastique. D'autre part, la relativement faible température de déposition nécessaire permet - avec les électrodes développées au chapitre 5 - la déposition sur des substrats réactifs avec l'oxygène.
- Les coefficients piézoélectriques  $\tilde{d}_{33}$  et  $\tilde{\epsilon}_{31}$  sont plus faibles (env. 2x) que ceux escomptés d'un PZT dur dans les mêmes conditions d'encastrement. Les maximum de la permittivité et de  $\tilde{d}_{33}$  sont aussi décalés en x d'environ 10% vers les compositions riches en Ti. Les conditions de déposition très oxydantes, qui engendrent (chapitre 6) la présence d'un excès de plomb sous forme de  $Pb^{4+}$  en site B - et probablement celle de  $Pb^{4+}$  et de lacunes en site A - sont probablement à l'origine de ces différences. Des études de recuit, des mesures en fonction de la température et la déposition de séries de films dans des conditions moins oxydantes doivent confirmer cette interprétation.
- Les films déposés par pulvérisation réactive sont prépolarisés négativement après déposition, c'est à dire avec le vecteur de polarisation dirigé vers l'électrode inférieure. Cette polarisation est probablement due aux gradients de défauts ioniques résultant de la réduction partielle de la surface lors du refroidissement après la déposition, comme l'atteste la comparaison avec les films sol-gel.



## 8 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons d'abord étudié la déposition d'électrodes inférieures de Pt et RuO<sub>2</sub> sur silicium passivé. L'étude des mécanismes de diffusion des couches d'adhérence et de déposition a permis de mettre au point des électrodes stables et texturées, permettant l'étude de la déposition de PZT sans phénomènes perturbateurs. En étudiant les mécanismes d'oxydation des multicouches, nous avons aussi pu proposer des électrodes à base de Cr, de Ru et de RuO<sub>2</sub>, permettant la déposition de PZT sur des substrats réactifs tels que les métaux et le silicium non passivé. Nous avons pu montrer que la texture peut être contrôlée en variant la texture des électrodes et les conditions de germination du Pt et du PZT. La stabilité des électrodes et la bonne qualité des processus de pulvérisation donne des films présentant un bon rendement (faible proportion de courts-circuits), ce qui permet l'application des structures électrode - PZT étudiées dans des dispositifs. Les conclusions et perspectives futures du présent travail sont détaillées ci-dessous.

### 8.1 - ÉLECTRODES INFÉRIEURES

Cette partie du présent travail (chapitres 3 à 5) a porté sur l'étude des mécanismes de dégradation, dont l'élimination a permis la mise au point d'électrodes stables, adhérentes et constituant une barrière à la diffusion, sur silicium passivé et métaux sensibles à l'oxydation.

#### *Électrodes sur silicium passivé*

Nous avons étudié deux substances comme électrodes sur silicium passivé: le Pt (métal noble) et le RuO<sub>2</sub> (oxyde conducteur) en vue de la déposition de films minces de PZT. Les couches d'adhérence nécessaires au Pt peuvent poser un problème de diffusion et influencent sa texture. Trois couches métalliques ont été utilisées (Ti, Ta et Zr)

- 1) Lors d'un traitement de stabilisation d'une métallisation à base de Pt par oxydation de la couche d'adhérence ou lors de la déposition de PZT, le comportement peut être déduit des données sur la diffusion dans les oxydes. Si le métal diffuse plus vite que l'oxygène dans l'oxyde (dans TiO<sub>2</sub>), l'essentiel de la couche d'adhérence se retrouve dans le Pt et à sa surface. Inversement, si l'oxygène diffuse plus vite que le métal (ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ce dernier s'oxydera sous le Pt, préservant l'intégrité de la structure.
- 2) Basé sur ce dernier résultat, un traitement d'oxydation intermédiaire est proposé pour Zr-Pt et Ta-Pt, alliant les avantages des couches d'adhérence métalliques (adhérence, orientation) à la stabilité des couches d'adhérence pré-oxydées. Le comportement du

Ti ne permet pas l'usage de cette méthode pour Ti-Pt. Dans ce cas, on doit déposer le Pt sur TiO<sub>2</sub>. Dans ce cas, la germination et l'adhérence du Pt pose problème, et l'obtention de films de Pt adhérents et fortement orientés passe par l'introduction d'une sous-couche de Pt déposé dans l'oxygène, dont les paramètres de déposition doivent être assez précisément maîtrisés. L'étude détaillée et la stabilisation des électrodes de Pt a permis d'éliminer dans une large mesure la contribution de paramètres mal contrôlables tels que la diffusion d'oxyde de plomb (PbO) et des couches d'adhérence (Ti, Zr et Ta) sur la germination du PZT.

- 3) Le RuO<sub>2</sub> est une nettement meilleure barrière contre la diffusion des métaux sous-jacents (voir aussi ci-dessous) et celle du PbO, en raison de son pouvoir oxydant sur les métaux moins nobles que le Ru, c'est-à-dire presque tous les métaux courants.
- 4) Au moins deux relations d'orientations sont possibles entre la rutile - RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> - et les plans denses des structures cubique à faces centrées et hexagonale - Pt (111) et Ru (0001): sur ces plans, la rutile croît selon (100) ou (110) selon les relations de taille et les conditions de déposition. Ceci a permis d'obtenir des électrode de RuO<sub>2</sub> (100) sur du Pt (111).

### *Électrodes sur substrats métalliques*

La déposition sur substrat métallique s'oxydant à haute température est plus difficile que sur un substrat passif, la diffusion du métal, de l'oxygène et du plomb devant être stoppée. Le problème devient encore plus ardu si on souhaite garder le contact électrique entre électrode et substrat.

- 1) En accord avec les comportements observés dans les alliages massifs, nous avons observé que les métaux réactifs formant des oxydes passifs très stables sont de meilleures barrières contre l'oxydation que les métaux nobles. Dans ce travail, une couche de Cr (se protégeant par Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a permis de protéger les substances moins réactives avec l'oxygène (W, Mo et TiN) jusqu'à 800°C, température maximale de nos essais.
- 2) La compréhension des mécanismes d'oxydation des multicouches nous a conduit à proposer le RuO<sub>2</sub>, combiné avec un métal passivant (Cr), comme électrode / barrière sur substrats métalliques. Le RuO<sub>2</sub> est une excellente électrode, car il bloque - en plus de celle du PbO - la diffusion du métal. Cette fonction est accomplie par oxydoréduction sous la couche de RuO<sub>2</sub>, les métaux courants étant nettement plus réactifs envers l'oxygène que le Ru. L'oxydation du métal sous le RuO<sub>2</sub> supprime l'essentiel de la force motrice pour sa diffusion à travers l'électrode, c'est-à-dire

l'oxydation. Inversement, le Pt ne pouvant pas fournir de l'oxygène, les métaux sous-jacents peuvent diffuser à travers.

- 3) L'oxydoréduction entre le RuO<sub>2</sub> et le métal sous-jacent nécessite que ce dernier soit résistant à l'oxydation par formation d'un oxyde passif, qui ne doit pas être trop épais ou isolant si on veut limiter la résistance de contact substrat - électrode. L'insertion d'une couche de Ru métallique permet de diminuer fortement la résistance de contact, car elle constitue un chemin rapide pour la conduction électrique à travers l'oxyde passif. Une séquence Cr-Ru-RuO<sub>2</sub> garde une faible résistance de contact jusqu'à 700°C dans l'oxygène pur à pression atmosphérique. La configuration expérimentale n'a pas permis de mesurer la résistance de contact précisément, mais permet de fixer une limite maximale de 100 nΩ·m<sup>2</sup>, valeur suffisamment faible pour les applications piézoélectriques.

### *Perspectives futures - électrodes inférieures*

- 1) Les électrodes à base de Pt et de RuO<sub>2</sub> (sur substrats passivés) sont bien maîtrisées. Toutefois, l'obtention d'autres orientations cristallines est souhaitable pour le contrôle de la texture du PZT. D'autre part, l'étude d'autres substances, notamment des pérovskites conductrices telles que le (La,Sr)CoO<sub>3</sub> et de leurs relations d'orientation avec la pérovskite et le Pt est de première importance.
- 2) Sur substrats métalliques ou Si non passivé, le présent travail n'a fait que défricher le terrain en vue d'une étude plus complète et systématique. L'amélioration des performances dans le futur passe par l'optimisation de l'interface métal passivant (Cr) - métal noble (Ru) - électrode (RuO<sub>2</sub>). D'après nos résultats préliminaires et ceux de la littérature, le remplacement du Cr par un alliage Cr - Ni - Fe permettrait de diminuer simultanément l'épaisseur de la couche d'oxyde passif formé et sa résistivité, diminuant considérablement la résistance de contact. Alternativement, il serait intéressant de remplacer le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par d'autres oxydes tels que NiO, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc., dopés de manière similaire, ou par des oxydes inférieurs et conducteurs des métaux de transition tels que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>2</sub> et MoO<sub>2</sub>, modifiés afin d'augmenter leur stabilité. Une amélioration d'env. 200-300°C (jusqu'à env. 1000°C) permettrait la déposition de PZT selon la technique des couches épaisses sur des tôles métalliques.

## **8.2 - FILMS MINCES DE PZT**

Nous avons étudié la déposition, par pulvérisation réactive in-situ à trois cibles, de films minces ferroélectriques de PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) sur des électrodes de Pt et RuO<sub>2</sub>, à des

températures allant de 530 à 620°C. Les études ont porté sur la germination, la croissance et la structure des films (chapitre 6), ainsi que, de façon préliminaire, sur les propriétés qui en résultent (chapitre 7). Quelques applications illustratrices ont aussi été étudiées.

### ***Germination, croissance et structure des films de PZT***

L'intérêt s'est concentré sur les mécanismes de germination du film de PZT ou de  $\text{PbTiO}_3$  (PT) à la surface de l'électrode, et sur la conservation lors de la croissance de la phase et de l'orientation germant sur l'électrode. En utilisant des électrodes de différents degrés de texturation, des couches de germination de  $\text{TiO}_2$  et de PT, et différentes épaisseurs de films, nous avons pu séparer l'influence de la germination de celle de la croissance et établir des relations d'orientation entre les électrodes et la phase pérovskite du PT et du PZT.

- 1) Dans des conditions favorables à la croissance de films de PZT, la germination sur l'électrode s'est révélée être de première importance pour la cristallisation et la texture du PZT. D'autre part, la germination des compositions riches en Ti (proches du PT) est nettement plus facile que celle du PZT, la formation du PT étant thermodynamiquement et cinétiquement plus favorable. Il est donc préférable de faire germer la phase pérovskite en déposant une sous-couche riche en Ti.
- 2) L'orientation (111) du PZT, tant sur Pt (111) que sur  $\text{RuO}_2$  (100), est due à une relation d'orientation cristallographique électrode-PZT. Les caractéristiques chimiques (flux de PbO, présence d'une couche de  $\text{TiO}_2$  à la surface de l'électrode) jouent un rôle secondaire en modifiant les mécanismes de transport et l'énergie de surface de l'électrode.
- 3) L'orientation (100) du PZT sur Pt (111) est aussi due à une relation d'orientation cristallographique, bien que l'accord entre les deux mailles soit assez mauvais dans ce cas. Le choix entre (100) et (111) est gouverné par la présence ou non d'une couche de  $\text{TiO}_2$  à la surface du Pt, ainsi que par le flux de PbO. L'absence de  $\text{TiO}_2$ , couplée à un flux élevé de PbO, favorise une croissance de morphologie plate, à densité de germination plus faible, caractéristique de l'orientation (100).
- 4) Par rapport à la germination, la croissance influe peu sur l'orientation. Pour un film ayant germé de façon aléatoire, on observe une texturation très progressive.
- 5) Les films sont fortement suroxydés lors de la déposition. Cet état est dû au caractère très oxydant du plasma d'oxygène pur, et a été confirmé par la déposition d'autres films requérant des conditions oxydantes tels que  $\text{PtO}_x$ ,  $\text{CrO}_{x>1.5}$  et  $\text{PbO}_{x>1}$ . Cette suroxydation entraîne, contrairement au cas des céramiques massives et, dans une large mesure, celui des films minces déposés par sol-gel, la présence probable d'une

partie considérable du plomb sous forme de  $Pb^{4+}$ . Suivant les conditions d'oxydation et le flux de plomb, celui-ci peut entrer dans les sites A avec compensation probable par des lacunes de plomb, ou en site B, où celui-ci a la stoechiométrie correcte. D'après les paramètres de maille, nous avons estimé des excès de plomb de plus de 100% ( $y > 2$ ), correspondant à l'occupation de plus d'un tiers des sites B par des ions  $Pb^{4+}$ , et cela sans observation de secondes phases. Des mesures par EDS, sur plusieurs épaisseurs de film et en comparant avec les résultats obtenus sur des céramiques massives, montrent un bon accord avec les estimations obtenues à partir des paramètres de maille. Nos films sont donc vraisemblablement un composé quaternaire de  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ . Dans le cas où la concentration de lacunes et de  $Pb^{4+}$  en site A est faible, on peut les assimiler à des solutions solides ternaires entre le  $PbTiO_3$ , le  $PbZrO_3$  et le  $Pb_2O_3$ .

- 6) Le comportement du PT et du PZT est différent du point de vue de l'incorporation d'excès de plomb. Celle-ci est faible, voire inexistante, dans le PT, comme le confirment les mesures EDS et les paramètres de mailles. L'adjonction de Zr permet d'incorporer du  $Pb^{4+}$  en site B. Cette différence peut être due à des considérations de taille ionique. Alternativement, l'existence d'un environnement plus oxydant dans le cas du PZT, dû à la présence d'un 3<sup>ème</sup> plasma, peut en être la cause.

### ***Propriétés des films de PZT***

- 1) Les propriétés diélectriques et piézoélectriques connaissent un maximum vers  $x=40-45\%$ . Le décalage par rapport aux valeurs des matériaux massifs et des autres résultats dans la littérature a été confirmé par toutes les techniques d'analyse utilisées. Bien que des facteurs tels que les contraintes puissent entraîner des décalages, l'effet le plus important est probablement dû à la présence de plomb en site B, qui décalerait la frontière morphotropique.
- 2) Les films comprennent, à l'état déposé, une très forte prépolarisation négative (terre fixée à l'électrode inférieure). La cause la plus probable est la relaxation de la suroxydation des films à la surface de ceux-ci, lors du refroidissement à pression d'oxygène relativement faible (80 mTorr, 10.6 Pa). La déposition à froid de l'électrode supérieure est une cause moins probable, la signe de la prépolarisation étant opposé dans les films sol-gel.

### ***Applications des films de PZT à des prototypes de dispositifs***

- 1) Des membranes micro-usinées dans le substrat (Si) et actionnées par un film mince de PZT ont été fabriquées. Elles permettent le fonctionnement en tant que capteur et

actionneur piézoélectrique, ainsi que la mesure de la piézoélectricité dans le plan ( $\tilde{\epsilon}_{31}$ ) du film de PZT.

- 2) Ces membranes ont permis le fonctionnement d'un micromoteur à force élastique, dont les propriétés dépassent de loin les versions obtenues à partir de films piézoélectriques de moindre activité tels que le ZnO.
- 3) La fonctionnalité des électrodes sur substrats métalliques a été démontrée par la fabrication (par les mêmes techniques de micro-usinage) de membranes de Zr recouvertes de PZT. Ces membranes montrent une bonne activité piézoélectrique.

### ***Perspectives futures - films minces de PZT***

- 1) La déposition selon (100) doit être encore mieux caractérisée, car des problèmes de reproduction des résultats ont été rencontrés. Notamment, la densité de germination et la couverture progressive de la surface de l'électrode doit être étudiée plus précisément en déposant des films très minces, en fonction des conditions de déposition et de l'électrode.
- 2) La présence probable d'excès de plomb dans le PZT sous forme de  $Pb^{4+}$  dans les sites B de la pérovskite, due au pouvoir oxydant très élevé du plasma d'oxygène, donne naissance à une nouvelle solution solide entre le PZT et le  $Pb_2O_3$ , et laisse entrevoir la possibilité de modifier ses propriétés en variant le pouvoir oxydant du plasma. Les études futures doivent donc se porter sur les atmosphères de déposition moins oxydantes (c'est-à-dire mixtes  $Ar+O_2$ ), mais sont actuellement empêchées par le comportement peu contrôlable de la cible de Pb dans ces conditions. Une fois ce problème résolu, l'extension des mesures effectuées dans ce travail permettra de vérifier si, en atmosphère peu oxydante, la teneur en Pb se rapproche la valeur stoechiométrique ( $y=1$ ) d'une part, et, d'autre part, le maximum des propriétés di- et piézoélectriques en fonction de la teneur en Zr se rapproche de la valeur observée sur les PZT massifs et les films sol-gel ( $x=0.52$ ).
- 3) L'effet des électrodes sur les propriétés doit être mieux étudié. L'importance relative de ces effets dépendant de l'épaisseur du film, cette dernière doit être variée. D'autre part, on peut s'attendre à ce que l'interface entre le PZT et l'électrode supérieure, déposée à froid, soit défectueuse, et des études de recuit des électrodes doivent être entreprises.



## ANNEXE A – FERROÉLECTRICITÉ ET PYROÉLECTRICITÉ

Nous ferons ici un bref rappel concernant la ferroélectricité et la pyroélectricité. Une introduction à la piézoélectricité, appliquée aux films minces, est donnée à l'annexe B. Pour des informations plus détaillées, le lecteur est prié de se référer aux ouvrages de références concernant les cristaux [Nye 140] et les céramiques [Jaffe 9, Berlincourt 141].

### A.1 - Ferroélectricité

#### *Propriétés, polarisation et domaines ferroélectriques*

La ferroélectricité est définie comme la capacité d'une matière de posséder plusieurs états de polarisation spontanée  $\vec{P}_s$ , et de passer de l'un à l'autre sous l'effet d'un champ électrique. La facilité de basculer d'un état de polarisation à l'autre est la cause des propriétés diélectriques et piézoélectriques extrêmement élevées de ces substances. La ferroélectricité est l'analogie électrique au ferromagnétisme, dont elle tire son nom.

Dans un cristal ferroélectrique, la polarisation n'est pas uniforme, mais se divise en domaines afin de diminuer l'énergie électrostatique de sorte que, à l'équilibre sans champ électrique externe, la polarisation totale est nulle (fig. A-1a). Les parois divisant les domaines peuvent être apparentées à des macles dans un cristal non ferroélectrique, sauf que ces "macles" peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

L'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  fait croître les domaines ayant des sens de polarisation qui lui sont proches au dépens des autres, cela afin de minimiser l'énergie électrostatique ( $-\vec{E} \cdot \vec{P}_s$ ). Le cristal acquiert une polarisation nette (fig. A-1b). A champ très élevé, on peut polariser tout le cristal dans le sens de polarisation le plus proche au champ (fig. A-1c). Dans le cas d'une céramique ou d'un film mince non orienté (fig. A-1d), l'alignement ne sera jamais parfait, puisque les directions de polarisation varient selon chaque grain. Chaque grain se comporte comme un cristal, avec toutefois des influences entre les grains.

Si on applique un champ alternatif élevé au ferroélectrique, de sorte à le polariser entièrement, on observe que la boucle polarisation - champ électrique présente une hystérèse (fig. A-2): il faut un champ électrique non nul, appelé champ coercitif, pour inverser la polarisation. Aux zones extrêmes de la boucle, tous les domaines sont réorientés: il y a saturation du matériau. En enlevant les contributions de la permittivité par extrapolation jusqu'à l'ordonnée, on obtient la polarisation spontanée  $P_s$ . Une partie des domaines

s'inversent lorsque le champ n'est plus appliqué, et il reste la polarisation rémanente ( $P_r$ ). Dans les films minces, les valeurs mesurées dans un sens (+) ou l'autre (-) sont souvent différentes, dû à des effets d'interface: les boucles d'hystérèse sont asymétriques.

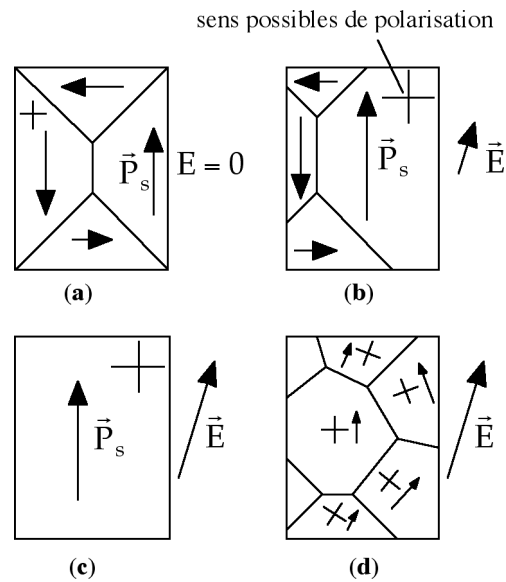


Figure A-1. Polarisation d'un ferroélectrique (système tétragonal) sous l'effet d'un champ électrique  $E$ : (a) cristal,  $E=0$ ; (b) cristal, polarisation partielle; (c) cristal, entièrement polarisé; (d) céramique, entièrement polarisée.

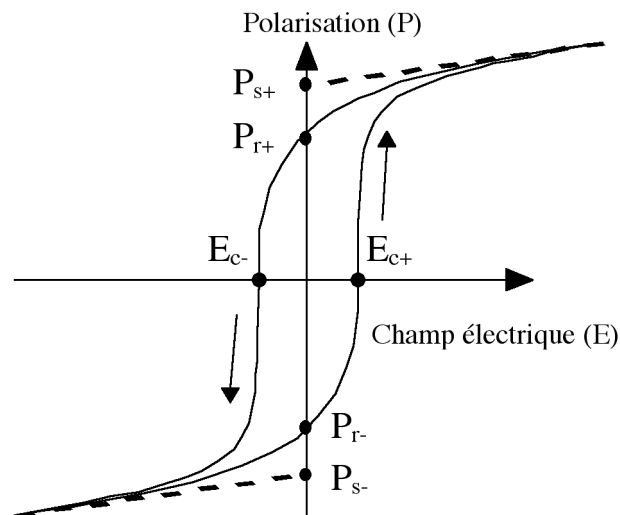


Figure A-2. Une boucle d'hystérèse typique [Jaffe 9].

### ***Origine de la ferroélectricité***

L'apparition d'une polarisation spontanée est due à la présence, pour la structure cristalline, de plusieurs minima d'énergie décentrés par rapport à une position symétrique non polaire (fig A-3). Par exemple, dans les pérovskites telles que le PZT et le BaTiO<sub>3</sub>, elle est due à la trop petite taille du Ti ou du Zr par rapport à l'octaèdre d'oxygène qui les entoure (fig. 1-1) qui favorise une position décentrée de cet ion [Jaffe 9]. C'est ce décentrage entre anions et cations qui provoque l'apparition d'un moment dipolaire spontané  $\vec{M}$ :

$$(A:1) \quad \vec{M} = Q \cdot \vec{\delta} \quad \left| \begin{array}{l} Q \quad \text{charge (ici, du cation)} \\ \vec{\delta} \quad \text{décentrage} \end{array} \right.$$

Si l'alignement entre les moments dipolaires voisins est énergétiquement favorable, on aura l'apparition d'un ordre à longue distance des moments dipolaires, d'où une polarisation spontanée nette dans le cristal. Il faut noter que les dipôles peuvent aussi s'ordonner de sorte à s'annuler mutuellement et donc ne générer aucune polarisation spontanée, ce qui donne un état "antiferroélectrique".

L'apparition d'une polarisation à la surface du cristal est énergétiquement défavorable. Celui-ci tendra donc à se diviser en domaines de directions de polarisation différentes. Pour un domaine, la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  s'écrit:

$$(A:2) \quad \vec{P}_s = n_D \cdot Q \cdot \vec{\delta} \quad \left| \begin{array}{l} n_D \quad \text{densité volumique de dipôles} \end{array} \right.$$

La structure n'étant qu'une distorsion relativement peu importante d'une phase symétrique, les minima d'énergie sont peu profonds, d'où un déplacement relativement facile sous l'effet d'un champ électrique (permittivité et piézoélectricité élevées), et la possibilité, avec un champ suffisamment grand, d'inverser la polarisation spontanée: la ferroélectricité.

### ***Transformation ferro- paraélectrique - point de Curie***

La faible profondeur des minima d'énergie peut aussi être surmontée par l'énergie thermique, d'où une autre conséquence: la disparition de la ferroélectricité au-delà d'une température  $T_C$  appelée "point de Curie".

L'augmentation progressive de la température  $T$  (de  $T_1$  à  $T_2$  sur la fig. A-3) entraîne une diminution du décentrage et introduit un certain désordre (probabilité d'occuper un autre état), d'où une baisse du décentrage  $\delta$  moyen et donc de  $P_s$ . D'autre part, le déplacement sous l'effet d'un champ électrique devient de plus en plus facile, d'où une augmentation de la permittivité et une diminution du champ coercitif.

Au point de Curie ( $T=T_c$ ), le cristal subit une transition ordre-désordre des dipôles. Les états de polarisation spontanée distincts et la ferroélectricité disparaissent, et la structure cristalline acquiert un niveau de symétrie plus élevé. La permittivité atteint un maximum, en raison de l'extrême facilité d'orientation des dipôles.

Finalement, à haute température ( $T=T_3$ ), l'énergie thermique domine nettement sur les minima décentrés d'énergie, et les propriétés tendent à devenir de plus en plus normales (diminution de la permittivité).

La fig. A-4 illustre cette évolution pour différentes compositions  $x$  de PZT =  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

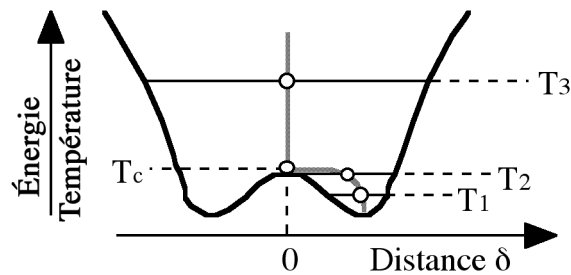


Figure A-3. Profil de l'énergie en fonction du décentrage du cation, et décentrage spontané (proportionnel à la polarisation spontanée) en fonction de la température.

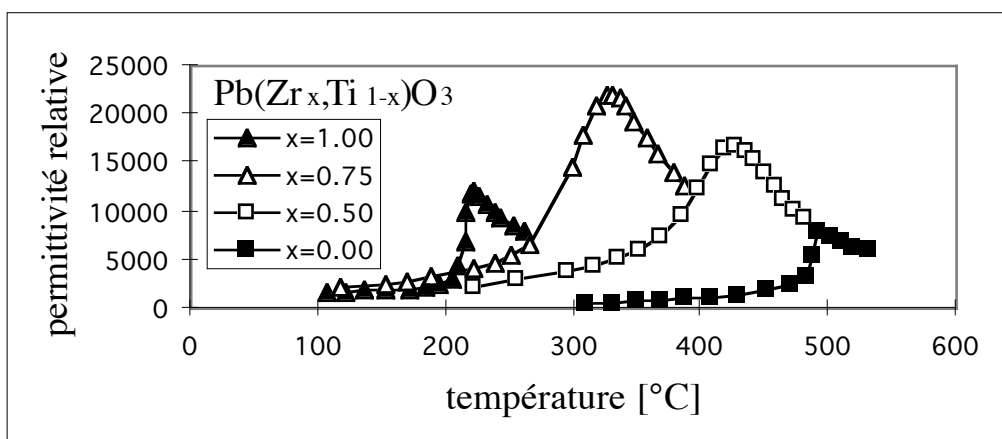


Figure A-4. Permittivité en fonction de la température pour différentes compositions de PZT [Shirane 142]. Le point de curie s'accompagne d'un net maximum de la permittivité.

**Traitement de polarisation**

Les ferroélectriques sont, comme le PZT, en général fabriqués en dessus de leur température de Curie (sous forme de céramique ou de film mince). Ils doivent donc être polarisés par application d'un champ électrique intense pour orienter la majorité de leurs domaines dans un sens pour acquérir un effet piézoélectrique net, le coefficient piézoélectrique s'obtenant par:

$$(A:3) \quad d = \epsilon \cdot Q \cdot P$$

d	coefficient piézoélectrique
e	permittivité
Q	coefficient d'électrostriction
P	polarisation

Ce traitement, appelé "polarisation" peut être limitant, en raison du claquage possible de l'échantillon. Une bonne résistivité électrique est donc nécessaire.

**A.2 - Pyroélectricité**

De ce qui précède (fig. A-3), la polarisation spontanée d'un ferroélectrique diminue avec la température pour disparaître à  $\tau_c$ , ce qui implique aussi un important effet pyroélectrique, c'est-à-dire l'apparition d'une charge (à champ électrique constant) lors d'une variation de température. Les coefficients pyroélectriques  $\lambda_i$  sont définis par:

$$(A:4) \quad \lambda_i = \frac{dP_{s(i)}}{dT}$$

P <sub>s</sub>	polarisation spontanée
T	température

## ANNEXE B – PIÉZOÉLECTRICITÉ DANS LES FILMS MINCES

Cette application de la piézoélectricité linéaire dans un solide est basé sur la norme IEEE en la matière [143], et a pour but l'établissement d'équations constitutives électromécaniques adaptées au cas d'une couche mince sur un substrat épais.

### B.1 - Piézoélectricité linéaire dans un solide

Seuls les cristaux polaires (c'est-à-dire ne possédant pas de centre de symétrie et ayant une polarisation spontanée) peuvent être piézoélectriques, contrairement à l'effet électrostrictif, que l'on peut assimiler à l'effet piézoélectrique après qu'on ait détruit la symétrie centrale par l'application d'un champ électrique [Nye 140]. Pour de faibles déplacements, contraintes et champs électriques, l'élasticité et la diélectricité sont linéaires. L'élasticité s'écrit, en fonction des déformations:

$$(B:1) \quad \sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} S_{kl} \quad \left| \begin{array}{l} \sigma_{ij} \quad \text{contrainte} \\ c_{ijkl} \quad \text{rigidité élastique} \\ S_{kl} \quad \text{déformation} \end{array} \right.$$

La contrainte, déformation et rigidité sont des tenseurs du 2ème, 2ème et 4ème ordre respectivement. Nous utiliserons la convention d'Einstein, où la sommation des indices n'apparaissant pas dans le résultat est implicite, ce qui donne:

$$(B:1') \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}$$

Pour la diélectricité, on a:

$$(B:2) \quad D_i = \epsilon_0 E_i + P'_i \quad \left| \begin{array}{l} D_i \quad \text{déplacement diélectrique} \\ E_i \quad \text{champ électrique} \\ P'_i \quad \text{polarisation induite} \\ \epsilon_0 \quad \text{permittivité du vide} \\ \quad \quad (8.854 \text{ pF/m}) \end{array} \right.$$

$P'_i$  est ici la polarisation induite par le champ électrique. Elle ne comprend pas celle présente sans champ dans le matériau (si le cristal est polaire). De même, on définit, pour

cette théorie linéaire,  $D=0$  au repos, c'est-à-dire sans contrainte externe appliquée sur l'ensemble film-substrat ni champ électrique dans le film.

$$(B:3) \quad P'_i = \chi_{ik} E_k \quad \left| \begin{array}{l} \chi_{ik} \quad \text{susceptibilité électrique} \end{array} \right.$$

On peut aussi écrire:

$$(B:4) \quad D_i = \varepsilon_{ik} E_k \quad \left| \begin{array}{l} \varepsilon_{ik} \quad \text{permittivité (absolue)} \end{array} \right.$$

La piézoélectricité introduit un terme électromécanique additionnel (reliant les grandeurs électriques et mécaniques) dans les équations B:1 et B:4, d'où:

$$(B:5) \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \quad \left| \begin{array}{l} e_{kij} \quad \text{coefficient piézoélectrique} \end{array} \right.$$

$$(B:6) \quad D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k$$

Les exposants "E" et "S" dénotent les paramètres constants pour lesquels la rigidité et la permittivité sont définies, c'est-à-dire le champ électrique et la déformation respectivement. Pour des raisons de conservation de l'énergie, on peut montrer que le tenseur piézoélectrique  $e_{kij}$  est le même pour les deux équations (relations de Maxwell).

Plusieurs autres paires d'équations constitutives équivalentes existent, suivant les conditions aux bords. Une autre est très utilisée:

$$(B:7) \quad S_{ij} = s_{ijkl}^E \sigma_{kl} + d_{kij} E_k \quad \left| \begin{array}{l} s_{ijkl} \quad \text{complaisance élastique} \\ d_{kij} \quad \text{coeff. piézoélectrique} \end{array} \right.$$

$$(B:8) \quad D_i = d_{ikl} \sigma_{kl} + \varepsilon_{ik}^\sigma E_k$$

La permittivité électrique  $\varepsilon_{ik}^\sigma$  dans B:8 est celle que l'on mesure usuellement sur un solide en l'absence de contraintes imposées (libre de se déformer). Elle est différente de  $\varepsilon_{ik}^S$  dans B:6, où la déformation est bloquée, et encore différente de celle mesurée dans un film mince, comme on le verra ci-dessous.

### ***Notation courte (de Voigt) des indices***

Afin d'alléger la nomenclature, on introduit une notation abrégée des indices pour les valeurs tensorielles mécaniques (celle des valeurs électriques reste inchangées). Les correspondances sont données au tableau B-I. Afin de conserver les mêmes formules, les

valeurs doivent subir quelques ajustements, qui touchent les termes de cisaillement (23, 13, 12 -> 4, 5, 6) [143].

$S_{ij}$	devient	$S_p$
$T_{ij}$		$T_p$
$s_{ijkl}$		$s_{pq}$
$c_{ijkl}$		$c_{pq}$
$d_{ijk}$		$d_{ip}$
$e_{ijk}$		$e_{ip}$
$ij, kl =$	devient	$p, q =$
11		1
22		2
33		3
23		4
13		5
12		6

Tableau B-I. Notation abrégée de Voigt

### Constante de couplage

La constante de couplage  $k_{ip}$  donne l'efficacité de conversion électromécanique par l'effet piézoélectrique. Pour un cycle:

$$(B:9) \quad k_{ip}^2 = \frac{\text{énergie électrique produite}}{\text{travail mécanique fourni}} = \frac{\text{travail mécanique produit}}{\text{énergie électrique fournie}}$$

Un couplage élevé permet de convertir au maximum l'énergie électrique en travail mécanique, et minimise le courant, source de pertes diélectriques et résistives, entre une source électrique et un actionneur. En effet, le rendement mécanique  $\eta$  est donné par le rapport entre la puissance mécanique obtenue et la puissance électrique dépensée:

$$(B:10) \quad \eta = \frac{P_{\text{méc}}}{P_{\text{méc}} + P_{\text{diél}} + P_{\text{rés}}}$$

$P_{\text{méc}}$	puissance mécanique
$P_{\text{diél}}$	puissance dissipée par les pertes diélectriques
$P_{\text{rés}}$	puissance dissipée par les résistances externes

Les résistances externes sont celles des électrodes et des pistes conductrices. On a donc:



$$(B:11) \quad \eta = \frac{k^2}{k^2 + \tan \delta + 2\pi fRC} \quad \left| \begin{array}{l} \tan \delta \text{ puissance mécanique} \\ f \text{ fréquence} \\ R \text{ résistance externe} \\ C \text{ capacité} \end{array} \right.$$

## B.2 - Application aux films minces

### Conditions aux bords

Nous nous limiterons ici au cas où le substrat est très épais par rapport au film, et travaillerons selon le référentiel décrit à la fig. B-1.

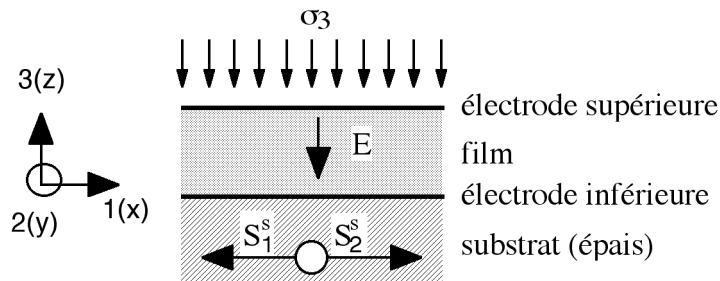


Figure B-1. Référentiel utilisé et conditions aux bords. La direction 2 est perpendiculaire au plan de l'image.

Le substrat étant beaucoup plus épais que le film, sa déformation dépendra essentiellement des conditions externes (contraintes appliquées). Par contre, le rôle élastique et piézoélectrique du film sur la déformation du substrat est négligeable:

$$(B:12) \quad \Delta S_p^s \cong 0 \quad \left| \text{(p=1-6, déformation due au film)} \right.$$

L'exposant "s" désigne ici le substrat. La déformation du film n'est par contre pas nulle. En effet, le processus de déposition et la dilatation thermique différentielle lors du refroidissement imposent une "déformation initiale"  $S^0 \neq 0$  au film, l'exposant "0" désignant ici le substrat au repos, sans contraintes appliquées. Nous admettons que substrat et film sont isotropes élastiquement et électriquement dans le plan, d'où:

$$(B:13) \quad S_1^0 = S_2^0 \neq 0 \quad (\text{en principe})$$

$$(B:14) \quad S_3^0 \neq 0 \quad (\text{en principe})$$

$$(B:15) \quad S_4^0 = S_5^0 = S_6^0 = 0$$

$$(B:16) \quad \sigma_1^0 = \sigma_2^0$$

$$(B:17) \quad \sigma_6 = 0$$

Nous admettons en outre que contraintes et déformations sont homogènes dans le film. D'autre part, la surface du film est libre de se déformer, alors que les déformations dans le plan sont imposées par les déformations locales du substrat sur la face où est déposé le film. On a donc:

$$(B:18) \quad \Delta S_p = S_p - S_p^0 = S_p^s \quad (p=1,2,6)$$

Notre film étant électrodé verticalement (électrodes inférieure et supérieure), et la taille de la zone électrodée étant beaucoup plus grande que l'épaisseur du film, le champ électrique moyen est essentiellement planaire, à savoir:

$$(B:19) \quad E_1 = E_2 = 0$$

$$(B:20) \quad E_3 = E$$

Les conditions aux bord et valeurs imposées, qui sont aussi schématisées à la fig. B-1, sont donc:

- les déformations horizontales du substrat  $S_1^s$ ,  $S_2^s$  et  $S_6^s$
- le champ électrique vertical  $E$  dans le film
- les contraintes  $\sigma_3$ ,  $\sigma_4$  et  $\sigma_5$  sur la face du film

Les valeurs que nous désirons connaître sont:

- la variation des contraintes dans le film  $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$  et  $\Delta\sigma_6$
- le déplacement diélectrique  $D$
- les déformations  $\Delta S_3$ ,  $\Delta S_4$  et  $\Delta S_5$

### ***Equations constitutives***

Nous cherchons donc un ensemble d'équations constitutives pour les  $\Delta\sigma$  et les  $D$  qui sera un intermédiaire entre la paire B:5 / B:6 (déformations et champ électrique imposés) et B:7 / B:8 (contraintes et champ électrique). Par analogie, nous obtenons, en regroupant les termes égaux et en éliminant les termes nuls en raison de l'hypothèse de symétrie dans le plan du film et du substrat, les équations pour la partie mécanique ( $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$ ,  $\sigma_6$ ,  $\Delta S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ ).

Nous commençons par les valeurs de  $\sigma_6$ ,  $S_4$  et  $S_5$ , qui n'ont pas de terme piézoélectrique pour des raisons de symétrie. On obtient des équations où les rigidités et complaisances sont conservées par rapport à B:5 et B:7.

$$(B:21) \quad \sigma_6 = c_{66} S_6^s$$

$$(B:22) \quad S_4 = s_{44}\sigma_4 + s_{45}\sigma_5$$

$$(B:23) \quad S_5 = s_{45}\sigma_4 + s_{44}\sigma_5$$

Les grandeurs les plus intéressantes sont les variations des contraintes dans le plan  $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$  et de la déformation hors du plan  $\Delta S_3$ , ainsi que le déplacement électrique  $D$ . Ici, les conditions aux bords mixtes (encastrement dans le plan et déplacement libre hors du plan) imposent l'introduction de coefficients effectifs:

$$(B:24) \quad \Delta\sigma_1 = \tilde{c}_{11}S_1^s + \tilde{c}_{12}S_2^s + \tilde{v}_{13}\sigma_3 - \tilde{e}_{31}E$$

$$(B:25) \quad \Delta\sigma_2 = \tilde{c}_{12}S_1^s + \tilde{c}_{11}S_2^s + \tilde{v}_{13}\sigma_3 - \tilde{e}_{31}E$$

$$(B:26) \quad \Delta S_3 = \tilde{s}_{33}\sigma_3 - \tilde{v}_{13}(S_1^s + S_2^s) + \tilde{d}_{33}E$$

$$(B:27) \quad D = \tilde{e}_{31}(S_1^s + S_2^s) + \tilde{d}_{33}\sigma_3 + \tilde{\epsilon}_{33}E$$

où:

- $\tilde{c}_{11}$  rigidité effective dans le plan (// déformation)
- $\tilde{c}_{12}$  rigidité effective dans le plan ( $\perp$  déformation)
- $\tilde{v}_{13}$  interaction entre  $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$  et  $\sigma_3$ , et  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  et  $\Delta S_3$
- $\tilde{e}_{31}$  coefficient piézoélectrique effectif dans le plan
- $\tilde{d}_{33}$  coefficient piézoélectrique effectif hors du plan
- $\tilde{\epsilon}_{33}$  permittivité effective du film

Il reste à calculer ces coefficients effectifs et démontrer qu'ils sont bien cohérents, c'est à dire que ceux qui se retrouvent dans plusieurs équations ( $\tilde{v}_{13}$ ,  $\tilde{e}_{31}$  et  $\tilde{d}_{33}$ ) sont bien des valeurs uniques.

**Expression selon B:5/B:6** ( $c_{pq}^E, e_{iq}$  et  $\epsilon_{33}^S$ )

De B:5 et B:6, on tire:

$$(B:28) \quad \Delta\sigma_1 = c_{11}^E S_1^s + c_{12}^E S_2^s + c_{13}^E \Delta S_3 - e_{31}E$$

$$(B:29) \quad \Delta\sigma_2 = c_{12}^E S_1^s + c_{11}^E S_2^s + c_{13}^E \Delta S_3 - e_{31}E$$

$$(B:30) \quad \sigma_3 = c_{13}^E (S_1^s + S_2^s) + c_{33}^E \Delta S_3 - e_{33}E$$

$$(B:31) \quad D = e_{31} (S_1^s + S_2^s) + e_{33} \Delta S_3 + \varepsilon_{33}^s E$$

En calculant  $\Delta S_3$ , en l'insérant dans les autres équations et en regroupant ( $\Delta \sigma_2$  est analogue à  $\Delta \sigma_1$ ):

$$(B:32) \quad \Delta S_3 = \frac{\sigma_3}{c_{33}^E} - \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} (S_1^s + S_2^s) + \frac{e_{33}}{c_{33}^E} E$$

$$(B:33) \quad \Delta \sigma_1 = \left( c_{11}^E - \frac{(c_{13}^E)^2}{c_{33}^E} \right) S_1^s + \left( c_{12}^E - \frac{(c_{13}^E)^2}{c_{33}^E} \right) S_2^s \\ + \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} \sigma_3 - \left( e_{31} - e_{33} \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} \right) E$$

$$(B:34) \quad D = \left( e_{31} - e_{33} \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} \right) (S_1^s + S_2^s) \\ + \frac{e_{33}}{c_{33}^E} \sigma_3 + \left( \varepsilon_{33}^s + \frac{(e_{33})^2}{c_{33}^E} \right) E$$

On obtient les coefficients effectifs, tout en vérifiant qu'ils sont cohérents dans les différentes équations. Les coefficients mécaniques (transfert de contrainte / de déformation, rigidité dans le plan parallèlement et perpendiculairement à la déformation, et complaisance pour une contrainte verticale) sont donnés par:

$$(B:35) \quad \tilde{\nu}_{13} = \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} \quad (\text{transfert } \Delta T \text{ et } \Delta S)$$

$$(B:36) \quad \tilde{c}_{11} = c_{11}^E - c_{13}^E \tilde{\nu}_{13} \quad (\text{rigidité, //S})$$

$$(B:37) \quad \tilde{c}_{12} = c_{12}^E - c_{13}^E \tilde{\nu}_{13} \quad (\text{rigidité, } \perp S)$$

$$(B:38) \quad \tilde{s}_{33} = \frac{1}{c_{33}^E} \quad (\text{complaisance verticale})$$

Pour les valeurs effectives des coefficients piézoélectriques et de la permittivité, on a :

(B:39)	$\tilde{e}_{31} = e_{31} - e_{33} \tilde{\nu}_{13}$	(piézo dans le plan)
(B:40)	$\tilde{d}_{33} = \frac{e_{33}}{c_{33}^E} = e_{33} \tilde{s}_{33}$	(piézo hors du plan)
(B:41)	$\tilde{\epsilon}_{33} = \epsilon_{33}^S + \frac{e_{33}^2}{c_{33}^E} = \epsilon_{33}^S + e_{33} \tilde{d}_{33}$	(permittivité)

On constate que l'activité piézoélectrique d'un film dans le plan (caractérisée par  $\tilde{e}_{31}$ ) est augmentée en valeur absolue par rapport à celle d'un solide totalement encastré ( $e_{31}$ ),  $e_{33}$  et  $e_{31}$  étant de signe opposé et  $\tilde{\nu}_{13} > 0$ . De même, la liberté du film de se déformer en z augmente la permittivité effective.

**Expression selon B:7/B:8 ( $s_{pq}^E, d_{iq}^\sigma$  et  $\epsilon_{33}^\sigma$ )**

On se base cette fois sur B:7 et B:8, d'où:

$$(B:42) \quad S_1^s = \Delta S_1 = s_{11}^E \Delta \sigma_1 + s_{12}^E \Delta \sigma_2 + s_{13}^E \sigma_3 + d_{31} E$$

$$(B:43) \quad S_2^s = \Delta S_2 = s_{12}^E \Delta \sigma_1 + s_{11}^E \Delta \sigma_2 + s_{13}^E \sigma_3 + d_{31} E$$

$$(B:44) \quad \Delta S_3 = s_{13}^E (\Delta \sigma_1 + \Delta \sigma_2) + s_{33}^E \sigma_3 + d_{33} E$$

$$(B:45) \quad D = d_{31} (\Delta \sigma_1 + \Delta \sigma_2) + d_{33} \sigma_3 + \epsilon_{33}^\sigma E$$

En calculant  $\Delta \sigma_1 \pm \Delta \sigma_2$  de B:42±B:43 et en combinant, on obtient ( $\Delta \sigma_2$  est semblable à  $\Delta \sigma_1$ ):

$$(B:46) \quad \Delta \sigma_1 - \Delta \sigma_2 = \frac{S_1^s - S_2^s}{s_{11}^E - s_{12}^E}$$

$$(B:47) \quad \Delta \sigma_1 + \Delta \sigma_2 = \frac{S_1^s + S_2^s}{s_{11}^E + s_{12}^E} - 2 \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \sigma_3 - 2 \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} E$$

$$(B:48) \quad \Delta\sigma_1 = \frac{s_{11}^E s_1^s - s_{12}^E s_2^s}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2} - \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \sigma_3 - \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} E$$

$$(B:49) \quad \Delta S_3 = \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} (S_1^s + S_2^s) + \left( s_{33}^E - 2 \frac{(s_{13}^E)^2}{s_{11}^E + s_{12}^E} \right) \sigma_3 \\ + s_{13}^E \left( d_{33} - 2 \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} \right) E$$

$$(B:50) \quad D = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} (S_1^s + S_2^s) + \left( d_{33} - 2 \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \right) \sigma_3 \\ + \left( \varepsilon_{33}^\sigma - 2 \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E + s_{12}^E} \right) E$$

On obtient les coefficients effectifs selon les  $s_{pq}^E$ ,  $d_{iq}$  et  $\varepsilon_{33}^\sigma$ , et on vérifie à nouveau qu'ils sont cohérents:

$$(B:51) \quad \tilde{\nu}_{13} = - \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (\text{transfert } \Delta S \text{ et } \Delta T)$$

$$(B:52) \quad \tilde{c}_{11} = \frac{s_{11}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2} \quad (\text{rigidité, //S})$$

$$(B:53) \quad \tilde{c}_{12} = \frac{-s_{12}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2} \quad (\text{rigidité, } \perp S)$$

$$(B:54) \quad \tilde{s}_{33} = s_{33}^E + 2s_{13}^E \tilde{\nu}_{13} \quad (\text{complaisance verticale})$$

Pour les coefficients piézoélectriques et la permittivité:

(B:55)	$\tilde{\epsilon}_{31} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} = d_{31}(\tilde{c}_{11} + \tilde{c}_{12})$	(piézo dans le plan)
(B:56)	$\tilde{d}_{33} = d_{33} + 2d_{31}\tilde{\nu}_{13}$	(piézo hors du plan)
(B:57)	$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_{33} &= \epsilon_{33}^\sigma - 2\frac{d_{31}^2}{s_{11}^E + s_{12}^E} \\ &= \epsilon_{33}^\sigma - 2d_{31}\tilde{\epsilon}_{31}\end{aligned}$	(permittivité)

Contrairement à  $\tilde{\epsilon}_{31}$ ,  $\tilde{d}_{33}$  subit une correction défavorable,  $d_{31}$  étant de signe opposé à  $d_{33}$  et  $\tilde{\nu}_{13} > 0$ . L'activité piézoélectrique hors du plan est donc réduite par rapport au solide libre. Il en va de même de la permittivité. Celle-ci est intermédiaire entre le cas entièrement libre et entièrement encastré, c'est-à-dire  $\epsilon_{33}^S \leq \tilde{\epsilon}_{33} \leq \epsilon_{33}^\sigma$ . Les trois permittivités sont égales si l'activité piézoélectrique est nulle.

### **Mesure de la tension produite par effet piézoélectrique**

Les équations constitutives B:24-B:27 permettent de caractériser facilement les actionneurs, ainsi que les capteurs travaillant par mesure de la charge ( $E=0$ ). Si on veut mesurer la tension à vide ( $D=0$ ), on modifie B:27:

(B:58)	$E = -\tilde{h}_{31}(S_1^s + S_2^s) - \tilde{g}_{33}\sigma_3$	
où:		
(B:59)	$\tilde{h}_{31} = \frac{\tilde{\epsilon}_{31}}{\tilde{\epsilon}_{33}}$	(coefficient planaire)
(B:60)	$\tilde{g}_{33} = \frac{\tilde{d}_{33}}{\tilde{\epsilon}_{33}}$	(coefficient vertical)

Les coefficients piézoélectriques  $\tilde{h}_{31}$  et  $\tilde{g}_{33}$  sont définis par analogie aux équations constitutives du standard [143]. Bien entendu, tension et charge sont données par les équations ci-dessous, au cas où le  $E$  et  $D$  sont constants. Dans le cas contraire, il faut intégrer.

$$(B:61) \quad U = e \cdot E \quad \left| \begin{array}{l} U \text{ tension} \\ e \text{ épaisseur} \end{array} \right.$$

$$(B:62) \quad Q = S \cdot D \quad \left| \begin{array}{l} Q \text{ charge} \\ S \text{ surface} \end{array} \right.$$

***Comparaison avec les plaques minces de matériaux massifs***

Imposer les mêmes conditions aux bords qu'un film à une plaque mince d'un cristal ou d'une céramique est relativement difficile: il faut l'encaster dans un creux ou la coller ou braser sur une plaque épaisse rigide. Toutefois, Il faut noter que les coefficients  $\tilde{c}_{11}$ ,  $\tilde{c}_{12}$ ,  $\tilde{e}_{31}$  et  $\tilde{\epsilon}_{33}$  sont égaux aux coefficients "planaires"  $c_{11}^p$ ,  $c_{12}^p$ ,  $e_{31}^p$  et  $\epsilon_{33}^p$  utilisés pour l'étude des modes radiaux dans les plaques minces circulaires [143]. En effet, à haute fréquence (en dessous de la résonance d'épaisseur, mais bien en dessus de la résonance radiale et en dehors de ses harmoniques), les conditions aux bords sont similaires.



## ANNEXE C - OXYDATION DES NITRURES DE Ti ET Zr

Les nitrures sont thermodynamiquement intermédiaires entre les métaux et les oxydes. Ceux de Ti et Zr ont été envisagés, afin de faire tampon entre le substrat métallique et une barrière de métal noble tel que le Pt, qui laisse passer une certaine quantité d'oxygène. Le ZrN et le TiN étant très réfractaires (température de fusion vers 3000°C), il est difficile de les densifier par la température uniquement, et l'application d'une polarisation RF est nécessaire. Celle-ci peut toutefois engendrer de très fortes contraintes compressives, rendant la couche inutilisable dans une structure. Différentes conditions de dépositions ont donc été étudiées.

### Échantillons

Les paramètres de déposition de quelques couches sont données au tableau C-I, avec les contraintes (2:1) et les résistivités obtenues. Pour la mesure de la résistance carrée, des contacts supérieurs de Pt (2.4.3, "a") ont été déposés, dans tous les cas sauf un (\*). Cette méthode est préférable ici car elle permet de tester aussi les couches dont les contraintes sont importantes. Les structures ont été soumises à un test d'oxydation plus court et grossier qu'au chapitre 5 (2.4.2): 5 min à 200, 300, 400°C, puis tous les 100°C dans O<sub>2</sub>.

Type	z [nm]	T [°C]	p [mTorr]	pN <sub>2</sub> [mTorr]	V <sub>b</sub> [V]	σ [MPa]	ρ [nΩ.m]	No
TiN	942	400	10	1.0	-10	182	3956	0916
TiN	821	400	10	1.0	-60	-349	436	0917
TiN	684	400	10	1.0	-90	-5633	235	0915
TiN	679	400	10	1.0	-125	-5619	287	0913
TiN	683	400	10	1.0	-185	-4836	331	0912
TiN	685	400	10	1.0	-270	-3537	438	0914
TiN	68	400	10	0.5	-120	-3648	955	0244
TiN	140	400	10	0.5	-120	-4007	398	0240
TiN	244	400	10	0.5	-120	-5943	484	0247
TiN	510	400	10	0.5	-120	-5388	337	0246
TiN*	503	490	10	2.0	-10	≈ 0	4240	1609
ZrN	1050	400	40	2.0	-120	-	377	0186

T	température de déposition	z	épaisseur (déposé)
p	pression totale de déposition	σ	contrainte (déposé)
pN <sub>2</sub>	pression partielle de N <sub>2</sub>	ρ	résistivité (déposé)
V <sub>b</sub>	autopolarisation RF	*	sur contacts Ru ("b")

Tableau C-I. Paramètres de déposition, contraintes et résistivités des nitrures.

### Films à l'état déposé

Les contraintes et les résistivités d'une série de films de TiN, en fonction de la polarisation RF, sont données à la fig. C-1. Les films obtenus sans polarisation RF sont d'aspect sombre, peu conducteurs, et ont une faible contrainte en traction, ce qui correspond à des films peu denses. L'application d'une polarisation RF engendre une densification du film, d'où un aspect doré, une forte contrainte compressive et une conductivité électrique élevée, en accord avec les résultats de la littérature [Kumar 96]. Des résultats similaires sont obtenus avec le ZrN, dont un seul film est montré ici.

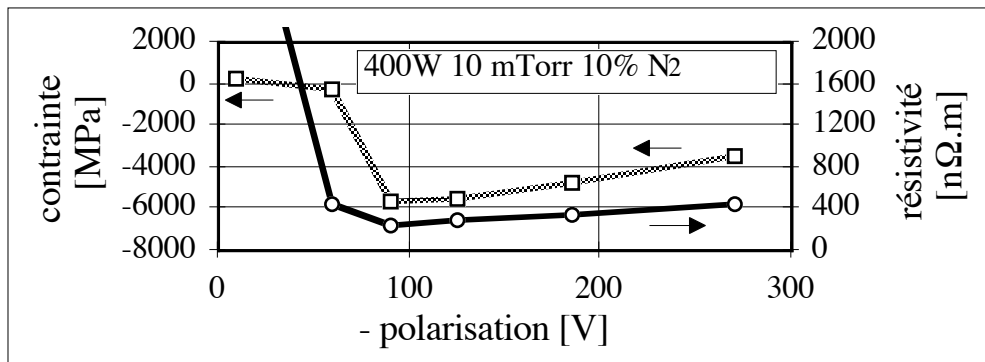


Figure C-1. Contrainte et résistivité de films de TiN en fonction de la polarisation RF.

### Recuits dans l'oxygène

La conductance relative en fonction de la température de recuit est donnée à la fig. C-2. Différentes épaisseurs de films denses de TiN sont d'abord comparées. Les films s'oxydent fortement dès 500-600°C, et les contraintes compressives élevées entraînant la délamination du film le plus épais au premier recuit. Les résultats au-delà de 600°C ne sont plus fiables, car les contacts de Pt se délaminent du TiN.

Ensuite, nous comparons deux films de TiN (dense et peu dense), et un de ZrN (assez dense). Le film déposé sans RF sur contacts Ru (peu dense) perd rapidement une partie de sa conductivité par oxydation interne. Aucune délamination n'est par contre constatée avec ce mode de contactage, contrairement au TiN et au ZrN, qui perd aussi son électrode de Pt.

Le Pt se délamine sur les deux nitrures, et tend à le faire plus rapidement sur les couches fabriquées dans une atmosphère riche en N<sub>2</sub>, indépendamment de la densité du nitrure ou des paramètres de déposition du Pt.

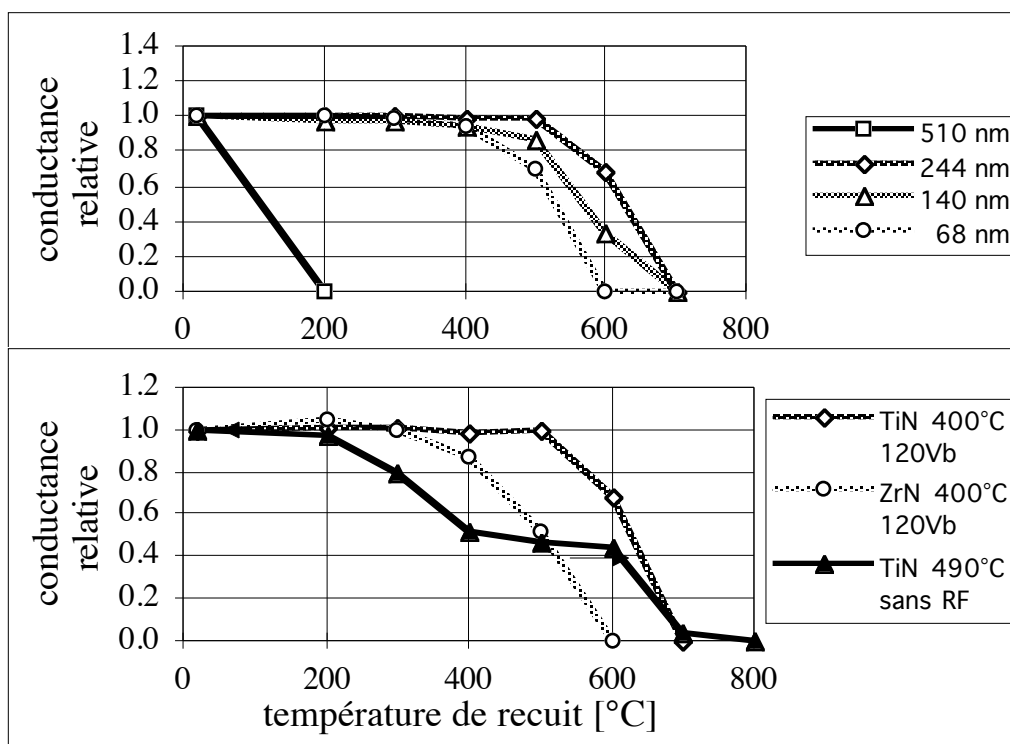
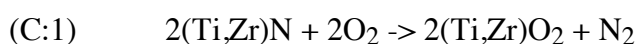


Figure C-2. Conductance relative en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de TiN dense et comparaison TiN (dense)- ZrN (assez dense)-TiN (peu dense, déposé sur Ru).

### Discussions et conclusions

La température d'oxydation du TiN, d'après les mesures de résistance et d'épaisseur, semble être vers 500-600°C, ce qui est compatible avec les résultats de Knotek et al. [Knotek 91] sur des films et Sperisen [Sperisen 144] sur des poudres de TiN. Celle du ZrN semble être assez semblable, bien que la mesure ait été rendue impossible par l'oxydation de la surface du ZrN et la délamination des contacts.

La réaction de ces nitrures avec l'oxygène, seuls et sous une couche de platine, est donc excessive. La délamination du Pt correspond avec le début d'une oxydation rapide, et la corrélation avec la teneur en azote du nitrure indique qu'elle est due à l'évolution d'azote lors de l'oxydation:



Le N<sub>2</sub> libéré crée une forte pression et peut décoller le film de Pt. Quel que soit le mécanisme, la réactivité des nitrures de Ti et Zr est trop forte pour permettre leur utilisation comme électrodes pour le PZT, seuls ou sous Pt.



**BIBLIOGRAPHIE**

- 1 R.E. Jones, P. Zurcher, P. Chu, D.J. Taylor, Y.T. Lii, B. Jiang, P.D. Maniar et S.J. Gillespie, "Memory applications based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 3-10 (1995)
- 2 R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima et I. Ueda, "Pyroelectric properties and application to infrared sensors of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbLaTiO}_3$  and  $\text{PbZrTiO}_3$  ferroelectric thin films", *Ferroelectrics* **118** (1-4), pp 325-342 (1991)
- 3 P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K.G. Brooks et N. Setter, "Fabrication and characterisation of PZT thin film vibrators for micromotors", *Sensors and Actuators* **A48** (2), pp 157-165 (1995)
- 4 M. Kohli, Y. Huang, T. Maeder, C. Wuethrich, A. Bell, P. Muralt, N. Setter, P. Ryser et M. Forster, "Processing and properties of thin film pyroelectric devices", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 93-96 (1995)
- 5 T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, I. Reaney, M. Kohli, A. Kholkin et N. Setter, " $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films on zirconium membranes for micromechanical applications", *Applied Physics Letters* **68** (6), pp 776-778 (1996)
- 6 K.H. Härdtl et H. Rau, "PbO vapour pressure in the  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{ZrO}_x)\text{O}_3$  system", *Solid State Communications* **7** (41), pp 41-45 (1969)
- 7 R. Moazzami, C. Hu et W.H. Shepherd, "Electrical conduction and breakdown in sol-gel derived PZT thin film", dans "28th Annual Proceedings, Reliability Physics", pp 231-236, IEEE, New York (1990)
- 8 K.H. Hellwege et A.M. Hellwege, édés, "Elastic, piezoelectric, pyroelectric, piezooptic, electrooptic constants and nonlinear dielectric susceptibilities of crystals", dans "Landolt-Börnstein (new series)" **III-18**, Springer, Berlin (1984)
- 9 B. Jaffe, W.R. Cook et H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics" **3**, Academic Press, London (1971)
- 10 T. Mitsui et S. Nomura, édés, "Ferroelectrics and related substances: oxides", dans "Landolt-Börnstein (new series)" **III-16a**, Springer, Berlin (1981)
- 11 K.D. Budd, S.K. Dey et D.A. Payne, "Sol-gel processing of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , PZT and PLZT thin films", *British Ceramics Proceedings* **36**, pp 107-121 (1985)
- 12 A. Fujisawa, M. Fuhirata, I. Minemura, Y. Onuma et T. Fukami, "Effect of Zr/Ti ratio on crystal structure of thin lead zirconate-titanate films prepared by reactive sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics* **32** (9B), pp 4048-4051 (1993)
- 13 R. Bruchhaus, H. Huber, D. Pitzer et W. Wersing, "Deposition of ferroelectric PZT thin films by planar multi-target sputtering", *Ferroelectrics* **127**, pp 137-142 (1992)
- 14 G.R. Fox, S.B. Krupanidhi, K.L. More et L.F. Allard, "Composition/structure/property relations of multi-ion-beam reactive sputtered lead lanthanum titanate thin films: Part I.

- Composition and structure analysis”, *Journal of Materials Research* **7** (11), pp 3039-3055 (1992)
- 15 Y.A. Boikov, S.K. Esaya, Z.G. Ivanov, G. Brorsson, T. Claeson, J. Lee et A. Safari, “Epitaxial growth and properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  trilayer structure by laser ablation”, *Applied Physics Letters* **61** (5), pp 528-530 (1992)
- 16 K. Sreenivas, C. Björmander, A.M. Grishin et K.V. Rao, “Ferroelectric properties of epitaxial  $\text{PbTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{SrTiO}_3$  thin film heterostructure”, *Microelectronic Engineering* **29**, pp 119-121 (1995)
- 17 G.J.M. Dormans, M. de Keijser, P.J.v. Veldhoven, D.M. Frigo, J.E. Holewijn, G.P.M.v. Mie et C.J. Smit, “Triethyllead tert-butoxyde, a new precursor for organometallic chemical vapor deposition of lead zirconate titanate thin films”, *Chemistry of Materials* **5**, pp 448-451 (1993)
- 18 Y. Sakashita, H. Segawa, K. Tominaga et M. Okada, “Dependence of electrical properties on film thickness in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films produced by metalorganic chemical vapor deposition”, *Journal of Applied Physics* **73** (11), pp 7857-7863 (1993)
- 19 Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi et M. Daimon, “Analysis of bending displacement of lead zirconate titanate thin film synthesized by hydrothermal method”, *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (9B), pp 5305-5308 (1994)
- 20 Y. Ohba, M. Miyauchi, E. Sakai et M. Daimon, “Hydrothermal Syntheses of Lead-Zirconate-Titanate Thin-Films Fabricated a Continuous-Supply Autoclave”, *Japanese Journal of Applied Physics* **34** (9B), pp 5216-5219 (1995)
- 21 S.B. Krupanidhi, “Ferroelectric thin films and device applications”, dans “NATO ASI proceedings” **234**, Kluwer, Dordrecht, RFA (1992)
- 22 C.V.R.V. Kumar, M. Sayer, R. Pascual, D.T. Amm, Z. Wu et D.M. Swanston, “Lead zirconate titanate films by rapid thermal processing”, *Applied Physics Letters* **58** (11), pp 1161-1163 (1991)
- 23 T. Abe et M.L. Reed, “RF-magnetron sputtering of piezoelectric lead-zirconate-titanate actuator films using composite targets”, dans “Microelectronics for Microsensors”, pp 164-169, IEEE (1994)
- 24 E.M. Griswold, M. Sayer, D.T. Amm et I.D. Calder, “Influence of niobium-doping on lead zirconate titanate ferroelectric thin films”, *Canadian Journal of Physics* **69** (260), pp 260-264 (1991)
- 25 K.-Y. Kim, S.-T. Kim et W.-K. Choo, “Structural and electrical properties of lead zirconate-titanate thin films prepared by multitarget reactive DC magnetron sputtering”, *Japanese Journal of Applied Physics* **32** (4), pp 1700-1707 (1993)
- 26 K.F. Dexter, K.L. Lewis et J.E. Chadney, “Growth of PLZT thin films using cluster magnetron techniques”, *Ferroelectrics* **134**, pp 349-354 (1992)
- 27 G.A.C.M. Spierings, J.v. Zon, M. Klee et P.K. Larsen, “Influence of platinum-based electrodes on the microstructure of sol-gel and MOD prepared lead zirconate titanate films”, *Integrated Ferroelectrics vol. 4 (II)* **4** (II), pp 283-286 (1992)
- 28 R. Bruchhaus, D. Pitzer, O. Eibl, U. Scheithauer et W. Hoesler, “Investigation of Pt bottom electrodes for “in-situ” deposited  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films”, dans “Materials Research Symposium Proceedings” **243**, pp 123-128, MRS, Pittsburgh (1992)

- 29 K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish et R.G. Elliman, "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration", *Journal of Applied Physics* **75** (1), pp 232-239 (1994)
- 30 G.R. Fox, S. Trolier-McKinstry, S.B. Krupanidhi et L.M. Casas, "Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si Substrates", *Journal of Materials Research* **10** (6), pp 1508-1515 (1995)
- 31 K.H. Park, C.Y. Kim, Y.W. Jeong et H.J. Kwon, "Microstructures and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient", *Journal of Materials Research* **10** (7), pp 1790-1794 (1995)
- 32 K. Abe, H. Tomita, H. Toyoda, M. Imai et Y. Yokote, "PZT thin film preparation on Pt-Ti electrode by RF sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (9B), pp 2152-2154 (1991)
- 33 P.D. Hren, S.H. Rou, H.N.A. Shareef, M.S. Ameen, O. Auciello et A.I. Kingon, "Bottom electrodes for integrated Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films", *Integrated Ferroelectrics* **2**, pp 311-325 (1991)
- 34 R. Klissurska, T. Maeder, K.G. Brooks et N. Setter, "Microstructure of PZT sol-gel films on Pt substrates with different adhesion layers", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 297-300 (1995)
- 35 R.S. Roth, T. Negas et L.P. Cook, édés, "Phase diagrams for ceramists", **4**, American Ceramic Society, Columbus, USA (1981)
- 36 G.J.M. Dormans, J.H.H.M. Kemperman, R.A.M. Wolters, P.J.v. Veldhoven, M. de Keijser, R.B.F. Janssen, M.J.E. Uleaners et P.K. Larsen, "Direct-contact ferroelectric capacitors for memory applications", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 33-36 (1995)
- 37 R. Ramesh, A. Inam, B. Wilkens, W.K. Chan, T. Sands, J.M. Tarascon, D.K. Fork, T.H. Geballe, J. Evans et J. Bullington, "Ferroelectric bismuth titanate/superconductor (Y-Ba-Cu-O) thin-film heterostructures on silicon", *Applied Physics Letters* **59** (14), pp 1782-1784 (1991)
- 38 Y. Boikov, Z.G. Ivanov, A.N. Kselev, A.L. Vasiliev, E. Olsson et T. Claeson, "Growth and properties of epitaxial ferroelectric/superconductor heterostructures", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 129-132 (1995)
- 39 K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama et I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, dielectric and pyroelectric properties", *Japanese Journal of Applied Physics* **60** (1), pp 361-367 (1986)
- 40 K. Nashimoto et S. Nakamura, "Preparation and characterization of metal alkoxide derived epitaxial lead titanate based thin films", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **361**, pp 415-420 (1995)
- 41 P. Kofstad et R. Bredesen, "High temperature corrosion in SOFC environments", *Solid State Ionics* **52**, pp 69-75 (1992)
- 42 K.H. Hellwege et A.M. Hellwege, édés, "Crystal structure data of inorganic compounds - key elements: O, S, Se, Te", dans "Landolt-Börnstein (new series)" **III-7b1**, Springer, Berlin (1975)
- 43 K. Schäfer et G. Beggerow, édés, "Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen - mechanisch-thermische Zustandsgrößen", dans "Landolt-Börnstein" **II-1**, Springer, Berlin (1971)

- 44 H.U. Anderson, "Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications", *Solid State Ionics* **52**, pp 33-41 (1992)
- 45 D.P. Vijay et S.B. Desu, "Electrodes for PZT ferroelectric thin films", *Journal of the Electrochemical Society* **140** (9), pp 2640-2645 (1993)
- 46 M.S. Chen, J.M. Wu et T.B. Wu, "Effects of (100)-Textured LaNiO<sub>3</sub> Electrode on Crystallization and Properties of Sol-Gel-Derived Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> Thin-Films", *Japanese Journal of Applied Physics* **34** (9A), pp 4870-4875 (1995)
- 47 C.K. Kwok, D.P. Vijay, S.B. Desu, N.R. Parikh et E.A. Hill, "Conducting oxide electrodes for ferroelectric films", *Integrated Ferroelectrics* **3**, pp 121-130 (1993)
- 48 C.S. Barrett et T.B. Massalski, "Structure of metals", pp 204, R. Maxwell Ed., Oxford (1980)
- 49 MacPDF (JCPDS Database) 2, Helios Software, Norwich, USA (1993)
- 50 A. Cvelbar, P. Panjan, B. Navinsek, A. Zalar, M. Budnar et L. Trontelj, "A continuous electrical resistivity measurement in thin films", *Thin Solid Films* **270** (1-2), pp 367-370 (1995)
- 51 A. Kholkin, C. Wüthrich, D.V. Taylor et N. Setter, "Interferometric measurement of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films", *Review of Scientific Instruments* **67**, pp 1935-1941 (1996)
- 52 T. Maeder, P. Muralt, M. Kohli, A. Kholkin et N. Setter, "Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by in-situ reactive sputtering on micromachined membranes for micromechanical applications", dans "Ceramic Films and Coatings" **54**, pp 207-218, Institute of Materials (1994)
- 53 V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov et E.G. Fesenko, "Structural phase transitions in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> crystals", *Ferroelectrics* (110), pp 137-144 (1990)
- 54 F. Mohammadi, "Silicides for Interconnection Technology", *Solid State Technology* (1), pp 65-72 (1981)
- 55 M. Ohring, "The material science of thin films", pp 443, Academic Press, San Diego, USA (1992)
- 56 A.E. Morgan, E.K. Broadbent, K.N. Ritz, D.K. Sadana et B.J. Burrow, "Interactions of thin Ti films with Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> under rapid thermal annealing", *Journal of Applied Physics* **64** (1), pp 344-353 (1988)
- 57 S.Q. Wang et J.W. Mayer, "Thermally induced reactions of thin Ti and Nb films with SiO<sub>2</sub> substrates", *Journal of Applied Physics* **67** (6), pp 2932-2938 (1990)
- 58 H. Matzke, "Diffusion in nonstoichiometric oxides", dans "Nonstoichiometric oxides", pp 155-232, O. T. Soerensen Ed., Academic Press, New York (1981)
- 59 J.E. Stroud et W.C. Tripp, "Defect structure of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", *Journal of the American Ceramic Society* **57** (4), pp 172-175 (1974)
- 60 R.C. Weast, éd., "Handbook of Chemistry and Physics", , 64th, CRC Press, Boca Raton, Florida (1984)
- 61 R.E. Jones, P.D. Maniar, J.L. Dupuie, J. Kim, R. Moazzami, J. Wittowski, M.L. Kottke, N.C. Saha et R.B. Gregory, "Impact of a Ti adhesion layer on Pt/PZT/Pt capacitors", *Materials Research Society Symposium Proceedings* **361**, pp 223-228 (1995)



- 62 S.R. Summerfelt, D. Kotecki, A. Kingon et H.N. Al-Shareef, "Pt hillock formation and decay", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **361**, pp 257-262, MRS, Pittsburgh (1995)
- 63 H.N. Al-Shareef, K.D. Gifford, S.H. Rou, P.D. Hren, O. Auciello et A.I. Kingon, "Electrodes for ferroelectric thin films", *Integrated Ferroelectrics* **3**, pp 321-332 (1993)
- 64 C.K. Kwok et S.B. Desu, "Formation kinetics of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin films", *Journal of Materials Research* **9** (7), pp 1728-1733 (1994)
- 65 T. Hase, T. Sakuma, K. Amanuma, T. Mori, A. Ochi et Y. Miyasaka, "Difference in microstructure between PZT thin films on Pt/Ti and those on Pt", *Integrated Ferroelectrics* **8**, pp 89-98 (1995)
- 66 K. Sameshita, T. Nakamura, K. Hoshiba, Y. Nakao, A. Kamisawa, T. Atsuki, N. Soyama et K. Ogi, "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  films on Pt/Ti/Ta electrodes by sol-gel process", *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, pp 4144-4146 (1993)
- 67 K. Takemura, T. Sakuma, S. Matsubara, S. Yamamichi et H. Yamaguchi, "Barrier mechanism of Pt/Ta and Pt/Ti layers for  $\text{SrTiO}_3$  thin film capacitors on Si", *Integrated Ferroelectrics* **4** (IV), pp 305-313 (1994)
- 68 W.G. Moffatt, éd., "The Handbook of Binary Phase Diagrams", **1-2**, General Electric, Schenectady, N.Y., USA (1976-82)
- 69 C.R.A. Catlow, "Defect clustering in nonstoichiometric oxides", dans "Nonstoichiometric oxides", pp 61-98, O. T. Soerensen Ed., Academic Press, New York (1981)
- 70 Y.M. Sun, D.N. Belton et J.M. White, "Characteristics of Pt Thin Films on  $\text{TiO}_2(110)$ ", *Journal of Physical Chemistry* **90**, pp 5178-5182 (1986)
- 71 N. Birks et G.H. Meier, "Oxidation of pure metals", dans "Introduction to high temperature oxidation of metals", pp 66-90, Edward Arnold, London (1983)
- 72 G. Fenske et R. Erck, "Ion Beam 'Nail' Thin Films", *Ceramic Industry* **136** (3), pp 24-28 (1991)
- 73 J.A. Thornton, "High rate thick film growth", *Annual Review in Materials Science* **7**, pp 239-260 (1977)
- 74 C.M. Foster, R. Csencsits, P.M. Baldo, G.R. Bai, Z. Li, L.E. Rehn, L.A. Wills, R. Hiskes, D. Dimos et M.B. Sinclair, "Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$  and  $\text{PtTiO}_3/\text{SrRuO}_3$  multilayer thin films prepared by MOCVD and RF sputtering", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **361**, pp 307-312, MRS, Pittsburgh (1995)
- 75 E.M. Levin et H.F. McMurdie, éd., "Phase diagrams for ceramists", **3** (1975 **supplement**), American ceramic society, Westerville, USA (1975)
- 76 J.B. Goodenough, "Metallic oxides", dans "Progress in Solid State Chemistry" **5**, pp 145-399, H. Reiss Ed., Pergamon, Oxford (1971)
- 77 H.L.M. Chang, H. Zhang, Z. Shen et Q. Wang, "Epitaxial thin films of  $\text{PbTiO}_3/\text{SnO}_2$  heterostructures on sapphire", *Journal of Materials Research* **9** (12), pp 3108-3112 (1994)
- 78 P.J. Møller et M.-C. Wu, "Surface geometrical structure and incommensurate growth: ultrathin Cu films on  $\text{TiO}_2(110)$ ", *Surface Science* **224**, pp 265-276 (1989)
- 79 P.E. Bradley, "OMCVD ruthenium dioxide, an electrode for PZT ferroelectric capacitors", EPFL (1994)

- 80 C.-H. Kohli, J. Moser, K. Prasad, P.E. Schmid, F. Lévy et G. Burri, "Characterization of lithium tantalate thin films sputter-deposited onto RuO<sub>2</sub>/Si substrates", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 201-204 (1995)
- 81 L.A. Bursill, I.M. Reaney, D.P. Vijay et S.B. Desu, "Comparison of Lead Zirconate Titanate Thin Films on Ruthenium Oxide and Platinum Electrodes", *Journal of Applied Physics* **75** (3), pp 1521-1525 (1994)
- 82 M.F. Abadir, A.M. Gadalla et Y.M.E. Agamawi, "Equilibrium relationships in the system lead-oxygen", *Transactions of the British Ceramic Society* **75**, pp 68-70 (1976)
- 83 J.K. Lee, C.H. Kim et J.H. Jung, "Capacitance voltage characteristics of sol-gel derived lead titanate thin films on a silicon substrate", *Journal-of-Materials-Science-Materials-in-Electronics (UK)* **2** (1), pp 58-62 (1991)
- 84 R.A. Roy et K.F. Etzold, "Substrate and temperature effects in lead zirconate titanate films produced by facing targets sputtering", *Journal of Materials Research* **7** (6), pp 1455-1464 (1992)
- 85 S.A. Myers et E.R. Myers, "Effect of electrode materials on the microstructure of sol-gel derived PZT ferroelectric thin films", dans "Materials Research Symposium Proceedings" **243**, pp 107-112, MRS, Pittsburgh (1992)
- 86 L.D. Madsen et L. Weaver, "Examination of barrier layers for lead zirconate titanate thin films", *Journal of Electronic Materials* **21** (1), pp 93-97 (1992)
- 87 T. Ogawa, "Application of nickel alloy electrode to characterization of crystal oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films", *Integrated Ferroelectrics* **1**, pp 99-110 (1992)
- 88 Y. Ohno, T. Horikawa, H. Shinkawata, K. Kashihara, T. Kuroiwa, T. Okudaira, Y. Hashizume, K. Fukumoto, T. Eimoro, T. Shibano, K. Arimoto, et al., "A memory cell capacitor with Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) film for advanced DRAMs", dans "1994 Symposium on VLSI Technology", pp 149-150, IEEE (1994)
- 89 S. Beauvais-Réveillon, A.M. Huntz, G. Moulin et J.J. Bléchet, "Comparison of classical oxidation and laser oxidation of a chromium PVD coating on a pure-iron substrate", *Oxidation of Metals* **43** (3-4), pp 279-300 (1995)
- 90 B. Navinsek et P. Panjan, "Oxidation Resistance of PVD Cr, Cr-N and Cr-N-O Hard Coatings", *Surface & Coatings Technology* 1993 **59** (1-3), pp 244-248 (1993)
- 91 O. Knotek, W.D. Münz et T. Leyendecker, "Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminium", *Journal of Vacuum Science and Technology A* **5** (4), pp 2173-2179 (1987)
- 92 G. Harland, H.G. Tompkins et S. Lytle, "An investigation of the oxidation of Ti:W", *Journal of Applied Physics* **64** (6), pp 3269-3272 (1988)
- 93 M.D. Merz, "The oxidation resistance of fine-grained sputter-deposited 304 stainless steel", *Metallurgical Transactions A* **10A**, pp 71-77 (1979)
- 94 H. Lou, F. Wang, B. Xia et L. Zhang, "High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G", *Oxidation of Metals* **38** (3/4), pp 299-307 (1992)
- 95 J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology* **11** (4), pp 666-670 (1974)

- 96 N. Kumar, "Failure mechanisms of TiN thin film diffusion barriers", *Thin Solid Films* **164**, pp 417-428 (1988)
- 97 P.A. Cox, "Electronic energy levels and chemical bonding", dans "The electronic structure and chemistry of solids", pp 45-78 (1987)
- 98 A.D. Inglis, Y.L. Page, P. Strobel et C.M. Hurd, "Electrical conductance of crystalline  $Ti_nO_{2n-1}$  for n=4-9", *Journal of Physics C* **16**, pp 317-333 (1983)
- 99 G.C. Whittle et D.P. Wood, "Chromium oxide scale growth on iron-chromium alloys - II. Influence of alloy composition", *Journal of the Electrochemical Society* **115** (2), pp 133-142 (1968)
- 100 P. Kofstad, "Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, USA (1983)
- 101 U.R. Evans, "The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications", Edward Arnold, London (1960)
- 102 G.C. Whittle et D.P. Wood, "complex scale formation on an iron-18%Cr alloy", *Journal of the Electrochemical Society* **114** (10) (1967)
- 103 N. Birks et G.H. Meier, "Mechanisms of oxidation", dans "Introduction to high temperature oxidation of metals", pp 31-65, Edward Arnold, London (1983)
- 104 P. Kofstad, "Defects and transport properties of metal oxides", *Oxidation of Metals* **44** (1-2), pp 3-27 (1995)
- 105 S.C. Tsai, A.M. Huntz et C. Dolin, "Diffusion of O-18 in massive  $Cr_2O_3$  and in  $Cr_2O_3$  scales at 900-degrees-C and its relation to the oxidation-kinetics of chromia forming alloys", *Oxidation of Metals* **43** (5-6), pp 581-596 (1995)
- 106 M.d. Keijser, P.J.v. Veldhoven et G.J.M. Dormans, "Organometallic chemical vapor deposition of lead zirconate-titanate thin films", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **5**, pp 223-234 (1993)
- 107 T.-S. Chen, V. Balu, B. Jiang, S.-H. Kuah et J.C. Lee, "Stability of reactive DC-sputtered Ir and  $IrO_2$  thin films in various ambients", dans "International Symposium on Integrated Ferroelectrics (ISIF'96)" **sous presse** (1996)
- 108 P.K. Larsen, R. Cuppens et G.A.C.M. Spierings, "Ferroelectric Memories", *Ferroelectrics* **128**: 1-4 **128** (1-4), pp 265-292 (1992)
- 109 M.d. Keijser et G.J.M. Dormans, "Modelling of organometallic chemical vapour deposition of lead titanate", *Journal of Crystal Growth* **149**, pp 215-228 (1995)
- 110 Y.L. Tu et S.J. Milne, "Processing and characterization of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  films up to 10  $\mu m$  thick, produced from a diol sol-gel route", *Journal of Materials Research* **11** (10), pp 2556-2564 (1996)
- 111 Y.L. Tu et S.J. Milne, "Characterization of single layer PZT (53/47) films prepared from an air-stable sol-gel route", *Journal of Materials Research* **10** (12), pp 3222-3231 (1995)
- 112 J.A. Thornton et J.E. Greene, "Sputter deposition processes", dans "Handbook of deposition technologies for films and coatings", pp 249-319, R. F. Bunshah Ed., Noyes, Park Ridge, USA (1994)
- 113 H. Adachi et K. Wasa, "Basic thin film process for perovskite ferroelectric materials", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **200**, pp 103-114 (1990)

- 114 H.N. Al-Shareef, Y.L. Chen, O. Auciello et A.I. Kingon, "Microstructural and electrical properties of ferroelectric capacitors with Pt/RuO<sub>2</sub> hybrid electrodes", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **361**, pp 229-234 (1995)
- 115 O. Auciello, K.D. Gifford et A.I. Kingon, "Control of structure and electrical properties of lead zirconium titanate-based ferroelectric capacitors produced using a layer-by-layer ion beam sputter-deposition technique", *Applied Physics Letters* **64** (21), pp 2873-2875 (1994)
- 116 R. Takayama et Y. Tomita, "Preparation of epitaxial Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, pyroelectric and ferroelectric properties", *Journal of Applied Physics* **65** (4), pp 1666-1670 (1989)
- 117 Y. Gao, W. Dong et B.A. Tuttle, "Growth and Characterisation of PbTiO<sub>3</sub> and Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by OMCVD", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" 361, pp 337-342, MRS, Pittsburg (1995)
- 118 S.-Y. Chen et I.-W. Chen, "Temperature-time texture transition of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films: I, role of Pb-rich intermediate phases", *Journal of the American Ceramic Society* **77** (9), pp 2332-2336 (1994)
- 119 K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata et A. Nishimura, "Effects of Ti buffer layer on PZT crystallization process in sol-gel deposition technique", *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, pp 192-195 (1995)
- 120 S. Ueno et H. Ishiwara, "Preparation of PbTiO<sub>3</sub> films utilizing self-control mechanism of stoichiometric composition in dual-beam vacuum evaporation method", *Japanese Journal of Applied Physics* **31** (9B), pp 2982 (1992)
- 121 K. Hirata, N. Hosokawa, T. Hase, T. Sakuma et Y. Miyasaka, "PbTiO<sub>3</sub> thin films preparation by multitarget magnetron sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics* **31** (9B), pp 3021-3024 (1992)
- 122 C.A. Sorrel, "Oxidation of tetragonal PbO in air", *Journal of the American Ceramic Society* **56** (12), pp 613-618 (1973)
- 123 W.B. White et R. Roy, dans "Phase diagrams for ceramists" **2** (1969 supplement), figures 2074-2078, American Ceramic Society (1964)
- 124 A. Ricard, "Plasmas réactifs", Société française du vide, Paris (1995)
- 125 Y.-H. Huang, "Sol-gel PbTiO<sub>3</sub> thin films for pyroelectric applications", "Laboratoire de Céramique", EPFL (1995)
- 126 M.A. Eisa, M.F. Abadir et A.M. Gadalla, "The system TiO<sub>2</sub>-Pb-O in air", *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* **79**, pp 100-104 (1980)
- 127 R.W. Whatmore, Z. Huang et M.A. Todd, "Lead scandium tantalate thin films: presence of Pb<sup>4+</sup> in B-sites in the perovskite structure", *Journal of Applied Physics* (présenté) (1996)
- 128 H.D. Chen, K.R. Udayakumar, G.J. Gaskey et L.E. Cross, "Electrical properties' maxima in thin films of the lead zirconate-lead titanate solid solution system", *Applied Physics Letters* **67** (23), pp 3411-3413 (1995)

- 129 T. Maeder et P. Muralt, "In-Situ Thin Film Growth of  $\text{PbTiO}_3$  by Multi-Target Sputtering", dans "Materials Research Society Symposium Proceedings" **341**, pp 361-366, MRS, Pittsburgh (1994)
- 130 A. Bell, Y. Huang, M. Kohli, O. Paul, P. Ryser et M. Forster, " $\text{PbTiO}_3$  thin films for pyroelectric detection", dans "International Symposium on Applied Ferroelectrics (ISAF'94)", pp 691-694 (1994)
- 131 K.G. Brooks, M. Kohli, D.V. Taylor, T. Maeder, I.M. Reaney, A. Kholkin, P. Muralt et N. Setter, "Sol-gel deposition of PZT thin films on ceramic  $\text{ZrO}_2$  substrates", dans "International Symposium on Applied Ferroelectrics (ISAF'96)" (1996)
- 132 A.J. Moulson et J.M. Herbert, "Piezoelectric Ceramics", dans "Electroceramics", pp 265-317, Chapman & Hall, London (1993)
- 133 A. Kholkin, A.K. Tagantsev, K.G. Brooks, D.V. Taylor et N. Setter, "Piezoelectric characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by interferometric technique", dans "International Symposium on Applied Ferroelectrics (ISAF'96)" **sous presse** (1996)
- 134 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli et T. Maeder, "Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions", *Sensors and Actuators* **A53**, pp 398-404 (1996)
- 135 I. Szabo, "Höhere Technische Mechanik", Springer Verlag, Berlin (1956)
- 136 T. Uchiki, T. Nakazawa, K. Nakamura, M. Kurosawa et S. Ueha, "Ultrasonic Motor utilizing elastic fin rotor", *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, pp 2289-2291 (1991)
- 137 G.-A. Racine, R. Luthier, P. Luginbuhl, K. Brooks, N. Setter et N.F.d. Rooij, "Hybrid ultrasonic elastic force motors micromachined in silicon", submitted to *Integrated Ferroelectrics* (1994)
- 138 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, T. Maeder et N. Setter, "Characterization of PZT thin films for micromotors", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 67-70 (1995)
- 139 J.J. Vajo, L.A. Momoda, S.B. Wong et G.S. Kamath, "Oxygen Tracer Diffusion in Sol-Gel Derived  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films", dans "MRS Symposium" **310**, pp 9-14, MRS, Pittsburgh (1993)
- 140 J.F. Nye, "Natural and artificial double refraction. Second-order effects", dans "Physical properties of crystals", pp 235-259 (1985)
- 141 D.A. Berlincourt, D.R. Curran et H. Jaffe, "Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers", dans "Methods and devices" 1A, pp 169-270, W. P. Mason Ed., Academic Press, London (1964)
- 142 G. Shirane et K. Suzuki, "Crystal structure of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ", *Journal of the Physical Society of Japan* **7**, pp 333 (1952)
- 143 "IEEE standard on piezoelectricity", dans "Piezoelectricity", pp 235-280, C. Z. Rosen, B. V. Hiremath and R. Newnham Eds, American institute of physics, New York (1992)
- 144 T. Sperisen, EPFL-DMX-LC, Oxydation de TiN (poudre), communication privée (1989)



## LISTE DES PUBLICATIONS

- 1 K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish und R.G. Elliman, "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration", *Journal of Applied Physics* **75** (1), pp 232-239 (1994)
- 2 T. Maeder und P. Muralt, "In-Situ Thin Film Growth of PbTiO<sub>3</sub> by Multi-Target Sputtering", in "Materials Research Society Symposium Proceedings" **341**, pp 361-366, MRS, Pittsburgh (1994)
- 3 T. Maeder, P. Muralt und N. Setter, "Thin Piezoelectric Films for Micro-Electromechanical Components", in "Proceedings of the 1st Swiss Conference on Materials Research for Engineering Systems" (1994)
- 4 D. Damjanovic, K.G. Brooks, A. Kholkin, T. Maeder und P. Muralt, "Properties of Piezoelectric PZT Thin Films for Microactuator Applications", in "Materials Research Society Symposium Proceedings" **360**, pp 429-434, Materials Research Society (1994)
- 5 K.G. Brooks, I.M. Reaney, T. Maeder und N. Setter, "Processing of sol-gel PZT films for microactuators", in "Proceedings, Electroceramics IV", pp 407-410 (1994)
- 6 I. Reaney, T. Maeder und P. Muralt, "Microstructural characterisation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films deposited by in-situ reactive sputtering", in "Ceramic films and coatings" **54**, pp 219-231, Institute of Materials (1994)
- 7 P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K.G. Brooks und N. Setter, "Fabrication and characterisation of PZT thin film vibrators for micromotors", *Sensors and Actuators* **A48** (2), pp 157-165 (1995)
- 8 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, T. Maeder, K.G. Brooks und R. Luthier, "Fabrication and characterization of PZT thin films on membranes for micromotors", *Integrated Ferroelectrics* **11**, pp 213-220 (1995)
- 9 R. Klissurska, T. Maeder, K.G. Brooks und N. Setter, "Microstructure of PZT sol-gel films on Pt substrates with different adhesion layers", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 297-300 (1995)
- 10 A. Kholkin, E. Colla, K. Brooks, P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, D. Taylor und N. Setter, "Interferometric study of piezoelectric degradation in ferroelectric thin films", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 261-264 (1995)
- 11 M. Kohli, Y. Huang, T. Maeder, C. Wuethrich, A. Bell, P. Muralt, N. Setter, P. Ryser und M. Forster, "Processing and properties of thin film pyroelectric devices", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 93-96 (1995)
- 12 T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz und N. Setter, "In-situ sputter deposition of PT and PZT films on Platinum and RuO<sub>2</sub> electrodes", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 177-180 (1995)
- 13 T. Maeder, P. Muralt, M. Kohli, A. Kholkin und N. Setter, "Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by in-situ reactive sputtering on micromachined membranes for micromechanical applications", in "Ceramic Films and Coatings" **54**, pp 207-218, Institute of Materials (1994)

- 14 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, T. Maeder und N. Setter, "Characterization of PZT thin films for micromotors", *Microelectronic Engineering* **29**, pp 67-70 (1995)
- 15 M. Kohli, P. Muralt, T. Maeder, A. Kholkin, K. Brooks, N. Setter und R. Luthier, "Micromachined PZT thin film actuators for micromotors", *Oberflächen Werkstoffe*, proc. 70. Generalversammlung SVMT (5), pp 39-42 (1995)
- 16 T. Maeder, L. Sagalowicz und P. Muralt, "Buffer electrodes for deposition of lead zirconium titanate films on metallic substrates", in "Proceedings of the 6th European Conference on Applied Surface and Interface Analysis ECASIA'95", pp 931-934, Wiley & Sons (1995)
- 17 P. Muralt, K.G. Brooks, M. Kohli, T. Maeder und C. Wüthrich, "Ferroelectric Thin Films for Microsystems", in "Proceedings of the 6th European Conference on Applied Surface and Interface Analysis ECASIA'95", pp 0115-0122 (1995)
- 18 L. Sagalowicz, T. Maeder, P. Muralt und N. Setter, "Chemical analysis of lead zirconium titanium oxide films", in "Trinoculaire de Microscopies Electroniques" (1995)
- 19 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, T. Maeder, K.G. Brooks, R. Luthier und N. Setter, "Fabrication and characterization of PZT thin films for micromotors", in "Proceedings, 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators / Eurosensors IX" **1**, pp 397-400 (1995)
- 20 T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, I. Reaney, M. Kohli, A. Kholkin und N. Setter, "Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on zirconium membranes for micromechanical applications", *Applied Physics Letters* **68** (6), pp 776-778 (1996)
- 21 P. Muralt, T. Maeder, S. Scalese, D. Naumovic, R.G. Agostino, N. Xanthopoulos und H.-J. Mathieu, "In-situ sputter deposition of PbTiO<sub>3</sub> thin films: nucleation on textured platinum films", in "Proceedings, 5th international Symposium on Trends and New Applications in Thin Films, in "Le Vide: science, technique und application"" **279**, pp 45-47 (1996)
- 22 P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli und T. Maeder, "Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions", *Sensors and Actuators* **A53**, pp 398-404 (1996)
- 23 K.G. Brooks, M. Kohli, D.V. Taylor, T. Maeder, I.M. Reaney, A. Kholkin, P. Muralt und N. Setter, "Sol-gel deposition of PZT thin films on ceramic ZrO<sub>2</sub> substrates", dans "Proceedings, International Symposium on Applied Ferroelectrics ISAF'96" sous presse (1996)



## **CURRICULUM VITAE**

Né le 10 .4.1970 à Baden (AG), j'ai passé mon enfance dans différents pays (France, Suisse et États-Unis). De retour en Suisse, j'ai poursuivi mes études qui se sont soldées par un diplôme d'ingénieur EPFL en sciences des matériaux et le présent doctorat au Laboratoire de Céramique, sous la direction de la prof. Nava Setter, ainsi que sous la supervision des Drs. Paul Muralt et Sreenivas Kondepudy.

De nationalité suisse et tchécoslovaque, je suis fiancé et père de bientôt deux enfants. Hormis la science, mes intérêts sont l'étude des langues, la musique, l'informatique et le motocyclisme.



## REMERCIEMENTS

Je remercie en premier MM. Paul Muralt et Sreenivas Kondepudy pour leur supervision de cette thèse, et Mme la prof. Nava Setter pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long du projet.

De plus, je remercie MM. Markus Kohli (moteur, mesures pyroélectriques), Laurent Sagalowicz, Ian Reaney et Jacques Castano (microscopie), Andrei Kholkin et mon "successeur" Stéphane Hiboux (mesures électriques et piézoélectriques), Nicolas Xanthopoulos (Auger et ESCA), ainsi que mes étudiants de projet (Raphaël Dabbous, Colin Servais, Alberto della Martina et Gilles Roberts) pour leur assistance au cours de mon travail. Au passage, je mentionne également MM. Keith Brooks et David Taylor, de l'équipe sol-gel, qui m'ont aidé à améliorer mes électrodes.

Je ne pourrais déceimment passer sous silence la contribution de M. Pedro Moeckli (rayons X, informatique), dont la disponibilité et la compétence m'ont permis de gagner un temps précieux, ni celle de l'atelier du DMX, qui m'a permis de réparer et d'améliorer mon équipement.

Finalement, je remercie mes parents, ma femme Marlyse et mon fils Ivan, qui ont partagé et égayé mon existence pendant ces longues années.