

D.U.

N° D'ORDRE : 529

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(Clermont-Ferrand II)

U.F.R. DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DES MATÉRIAUX)

par

BILA SEGDA

**CARACTERISATION DIMENSIONNELLE
ET PHYSICOCHIMIQUE DE COUCHES MINCES
ET DE MULTICOUCHES DIELECTRIQUES.**

Soutenue publiquement le 13 Avril 1993 devant la Commission d'examen :

Monsieur :	P. ANDANSON	Président et Rapporteur
Mme :	O. BOHNKE	Rapporteur
MM :	G. BAUD	Examineurs
	J.P. BESSE	
	M. JACQUET	

"Tout arrive à celui ou celle qui sait attendre. Malheur à ses détracteurs."

Bila Gérard SEGDA

"La science n'a pas de patrie."

Louis PASTEUR

A ma mère,
A mon père,
pour leur patience et leur soutien.

A mon épouse Fatimata
dont l'amour, la patience et les conseils
m'ont procuré une immense joie de vivre
tout au long de ce travail.

A ma fille Sonia, Pegdwendé
dont la naissance a été une lueur d'espoir
et un stimulant pour la finition de ce travail.

Je dédie ce travail à mes parents, à mon frère Lébéndé Geoffroy à ma grande soeur, à toute ma famille ainsi qu'à tous mes amis, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde affection.

**A la mémoire de mon ami Henri, Eric, Georges YOUNGA, prémenturément
arraché à la vie avant même qu'il ait soutenu sa thèse en géophysique interne.**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe Couches Minces du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (U.R.A. 444) de l'Université Blaise PASCAL de Clermont-Ferrand II.

Messieurs J. P. Besse, M. Jacquet et G. Baud, qui animent cette équipe ont dirigé l'ensemble de cette étude et m'ont constamment soutenu au cours de mes recherches. Qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur P. ANDANSON, Directeur de l'I.U.T. de l'Université d'Auvergne en acceptant non seulement de présider ce jury, mais également d'être un rapporteur scientifique de ce travail; je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont à Madame O. BOHNKE, Chargée de Recherche CNRS en électrochimie à Besançon, qui a accepté de juger ce travail et d'en être un rapporteur scientifique.

M. G. BLONDIAUX, Chargé de Recherche au CERI d'Orléans, m'a fait bénéficier de son aide précieuse dans le domaine de l'analyse RBS. C'est du plus profond de mon cœur que je lui adresse mes plus sincères et maigres remerciements.

Je tiens à remercier E. FRERY, Madame A. M. MAFILLE et V. RAVEL du Pôle Technologique de Clermont-Ferrand pour leur assistance technique et leur disponibilité.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Messieurs L. ROUDIL, G. MOULIN et R. PELLET ainsi qu'à Madame C. MASCLAUX pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la partie technique de ce travail.

Enfin, que H. BANVILLET, A. SERVET et M. K. TRAORE ainsi que tous les collègues du Laboratoire trouvent ici l'expression de ma sincère et profonde amitié.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ELABORATION DES DEPOTS	5
I-1 DISPOSITIF DE DEPOT	7
I-1.1 Méthode de dépôt	7
I-1.2 Pulvérisation Cathodique	7
I-1.2.1 Description de la technique	7
I-1.2.2 Mécanisme physique de la pulvérisation	8
I-1.2.3 Caractéristiques du phénomène de pulvérisation	9
I-1.2.4 Différentes techniques de pulvérisation	10
I-1.3 Pulvérisation en radiofréquence	10
I-1.4 Pulvérisation magnétron	12
I-1.5 Pulvérisation réactive	12
I-1.6 Appareillage	12
I-1.6.1 Appareil de pulvérisation ALCATEL modèle DION 300	12
I-1.6.2 Appareil de pulvérisation ALCATEL modèle SCM 450	13
I-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	15
I-2.1 Matériaux cibles	15
I-2.1.1 Cibles utilisées en pulvérisation cathodique simple	15
I-2.1.2 Cibles utilisées en pulvérisation cathodique magnétron	16
I-2.2 Choix et préparation des substrats	16
I-2.3 Conditions générales de pulvérisation	17
I-2.4 Vitesse de dépôt	18
CHAPITRE II : CARACTERISATION DES DEPÔTS	19
II-1 INTRODUCTION	21
II-2 CARACTERISATION EN EPAISSEUR	21
II-2.1 Interférométrie	21
II-2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson	21
II-2.1.2 Application de l'interféromètre à l'étude des couches minces	22
II-2.1.3 Mesure de l'épaisseur d'un dépôt	23

II-2.2 Spectrométrie de fluorescence X	24
II-2.2.1 Aspect qualitatif de la fluorescence X	24
II-2.2.2 Aspect quantitatif de la fluorescence X	26
II-2.2.3 Application aux couches minces	27
II-2.2.4 Appareillage	28
II-2.3 Résultats expérimentaux	28
II-2.3.1 Méthodes d'absorption	28
II-2.3.2 Méthodes d'émission	36
II-2.3.3 Comparaison des méthodes de mesure	40
II-3 CARACTERISATION EN COMPOSITION	41
II-3.1 Techniques utilisées	41
II-3.1.1 Complément de la théorie de fluorescence X	41
II-3.1.2 Spectrométrie R.B.S	43
II-3.2 Résultats expérimentaux	51
II-3.2.1 Etude des dépôts d'alumine par R.B.S	51
II-3.2.2 Etude des dépôts de GeO ₂ par R.B.S	57
II-3.2.3 Etude d'une couche mince de Ge-Pb-O par R.B.S	59
II-3.2.4 Etude des multicouches diélectriques par R.B.S	61
II-3.2.5 Etude de la composition par fluorescence X	64
II-4 CARACTERISATION STRUCTURALE DES DEPOTS	65
II-4.1 Caractérisation par diffraction X	65
II-4.2 Etude par EXAFS	65
II-4.3 Microscopie électronique à balayage	66
II-5 CARACTERISATION PHYSIQUE	66
II-5.1 Masse volumique	66
II-5.2 Indice de réfraction	68
II-6 CONCLUSION	68
CHAPITRE III : PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MONOCOUCHEs	71
III-1 INTRODUCTION	73
III-2 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX EN COUCHE MINCE	73
III-2.1 Permittivité et pertes diélectriques	73

III-2.2 Etude en fonction de la fréquence	76
III-2.3 Influence de la température	78
III-2.3.1 Coefficient thermique de capacité	78
III-2.3.2 Tangente de l'angle de perte	79
III-2.4 Tension de claquage	80
III-3 APPAREILLAGE DE MESURE	82
III-3.1 Pont de mesure	82
III-3.2 Dispositif de l'étude du claquage	84
III-3.3 Cellules de mesure	84
III-3.3.1 Cellule de chauffage	85
III-3.3.2 Cellule de refroidissement	85
III-4 REALISATION DES CONDENSATEURS	87
III-4.1 Choix des matériaux d'électrodes	87
III-4.2 Configuration des condensateurs	88
III-4.3 Problèmes de mesure	90
III-4.3.1 Mesure de la tangente de perte	90
III-4.3.2 Mesure de la tension de claquage	91
III-5 RESULTATS EXPERIMENTAUX	92
III-5.1 Condensateurs à base d'alumine	92
III-5.1.1 Etude en fonction de la composition du dépôt d'alumine sur les propriétés diélectriques	93
III-5.1.2 Influence des traitements thermiques	95
III-5.1.3 Relation entre γ_c et $\tan \delta$	100
III-5.1.4 Variation de la capacité et de la tangente de pertes $\tan \delta$ en fonction de la fréquence et de la température	100
III-5.1.5 Champ de claquage	103
III-5.1.6 Influence de l'épaisseur	105
III-5.1.7 Caractéristiques principales des condensateurs à base d'alumine	108
III-5.2 Condensateurs à base de GeO_2	109
III-5.2.1 Etude en fonction de la composition	109
III-5.2.2 Influence des traitements thermiques	110
III-5.2.3 Etude en fonction de la fréquence et de la température	111
III-5.2.4 Champ de claquage	114
III-5.2.5 Caractéristiques principales d'un condensateur à base de GeO_2	114

III-5.3 Condensateurs à base de Ge-Pb-O	115
III-5.3.1 Etude en fonction de la composition	115
III-5.3.2 Influence de la température	116
III-5.4 Comparaison des résultats des différents diélectriques	117
III-6 CONCLUSION	120
CHAPITRE IV ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MULTICOUCHES	121
IV-1 INTRODUCTION	123
IV-2 THEORIE	123
IV-2.1 Modèles des condensateurs à multicouches diélectriques	123
IV-2.2 Détermination de la tangente de l'angle de perte pour les multicouches	125
IV-2.2.1 Cas général	125
IV-2.2.2 Bicouches	125
IV-2.2.3 Tricouches	126
IV-2.3 Détermination du coefficient thermique de capacité pour les multicouches	126
IV-2.3.1 Cas général	126
IV-2.3.2 Bicouches	126
IV-2.3.3 Tricouches	127
IV-2.4 Détermination de la différence de potentiel appliquée à chaque couche	127
IV-2.4.1 Cas général	127
IV-2.4.2 Bicouches	128
IV-2.4.3 Tricouches	128
IV-3 RESULTATS EXPERIMENTAUX	129
IV-3.1 Traitements thermiques	129
IV-3.1.1 Présentation de l'étude	129
IV-3.1.2 Couches à base de dioxyde de germanium et d'alumine	130
IV-3.1.3 Couches à base de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte de germanium et de plomb	133
IV-3.1.4 Couches à base d'alumine, de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte de germanium et de plomb	134
IV-3.1.5 Conclusion de l'étude des traitements thermiques	135

IV-3.2 Etude en fonction de la fréquence et de la température	136
IV-4 COMPARAISON DES RESULTATS	139
IV-4.1 Comparaison entre les monocouches et les multicouches	139
IV-4.1.1 Etude en fonction de l'épaisseur	139
IV-4.1.2 Etude en fonction de la température	141
IV-4.2 Influence de nombre de couches sur les propriétés diélectriques	142
IV-4.3 Comparaison des caractéristiques mesurées et calculées	143
IV-4.3.1 Comparaison de C/S, $\tan\delta$ et γ_c	143
IV-4.3.2 Champ de claquage des multicouches	145
IV-5 APPLICATIONS DE NOTRE ETUDE	147
IV-5.1 Isolement de circuits	147
IV-5.2 Condensateurs	148
IV-5.2.1 Caractéristiques des condensateurs du commerce	148
IV-5.2.2 Caractéristiques et intérêts de nos condensateurs	149
IV-6 CONCLUSION	151
CONCLUSION GENERALE	153
BIBLIOGRAPHIE	157

INTRODUCTION

Depuis plusieurs décennies, l'élaboration de matériaux sous forme de couches minces a connu un essor considérable. Certains matériaux ont fait l'objet de nombreux travaux du fait de la grande diversité de leurs applications potentielles dans des domaines industriels tels que :

- la microélectronique : couches diélectriques ou conductrices, piles tout solide, capteurs (ISFET), couches piézoélectriques ou ferroélectriques [1 - 6],
- l'optique : couches antireflet, filtres, déflecteurs, guides d'ondes...[7-11],
- la mécanique : revêtements anticorrosion, antifricition, antiusure...[10,11].

Les études entreprises au laboratoire portent essentiellement sur l'obtention et la caractérisation de matériaux possédant des propriétés électriques intéressantes (diélectriques, conducteurs ioniques) [12 - 23] ou faisant fonction de revêtements [24 - 30].

L'objectif de notre travail est l'élaboration de couches minces diélectriques par pulvérisation cathodique en radiofréquence. Cette technique présente de nombreux avantages ; elle permet de déposer des matériaux isolants ou conducteurs sur tous les types de substrats, d'élaborer des empilements de matériaux différents sans retour à l'atmosphère. Elle confère aux couches déposées une meilleure adhérence que dans le procédé d'évaporation.

Nous avons choisi comme matériaux diélectriques l'alumine, le dioxyde de germanium et les oxydes mixtes Ge-Pb-O.

Les oxydes Al_2O_3 et GeO_2 présentent des bandes interdites plus larges que celles de Ta_2O_5 , qui est le diélectrique le plus utilisé pour la réalisation de condensateurs en couches minces. Ceci laisse entrevoir pour ces oxydes des propriétés diélectriques intéressantes[31-46]. En vue d'améliorer la capacité surfacique de nos condensateurs nous avons élaboré des oxydes doubles Ge-Pb-O qui ont déjà été étudiés au laboratoire [17]. En effet, la polarisabilité importante du plomb confère à ces matériaux une constante diélectrique élevée [51,52].

L'optimisation des conditions de dépôts semblait une étape indispensable pour obtenir les meilleures caractéristiques diélectriques. Cette étude a été rendue possible grâce à l'utilisation de techniques de caractérisation performantes : spectrométries de fluorescence X et de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.).

Par ailleurs, des travaux portant sur des condensateurs formés de deux couches diélectriques, Ta_2O_5 - SiO_x [55, 56] et MnO_{2-x} , Ta_2O_5 [56], montrent que le champ de claquage est amélioré par rapport à celui de chaque isolant pris séparément. Ces résultats nous ont conduit à élaborer des condensateurs constitués de l'empilement de couches de diélectriques différents.

Pour l'élaboration de nos condensateurs nous avons dû porter une attention particulière aux problèmes de l'adhérence des électrodes sur l'isolant et des couches de diélectriques entre elles.

Dans l'exposé de notre travail nous désignerons respectivement par "monocouches" et "multicouches" les diélectriques constitués d'un matériau unique et ceux constitués par un empilement de plusieurs couches de matériaux différents.

Dans le premier chapitre, nous décrirons le dispositif de dépôt et définirons les conditions d'élaboration des couches minces d'alumine, de dioxyde de germanium et de l'oxyde mixte de germanium et de plomb.

Nous présenterons dans le deuxième chapitre les caractérisations dimensionnelles et en composition des dépôts. Les résultats expérimentaux seront chaque fois présentés après une brève description de la technique utilisée.

Le troisième chapitre sera consacré à l'optimisation des propriétés diélectriques des différents matériaux étudiés. Ici encore, avant de donner les résultats, nous rappellerons brièvement la théorie des diélectriques.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous indiquerons les performances des condensateurs multicouches en les comparant à celles des condensateurs à un seul diélectrique.

CHAPITRE I

ELABORATION DES DEPOTS

I.1 DISPOSITIF DE DEPOT

I.1.1 METHODES DE DEPOTS

Diverses techniques de dépôt peuvent être employées pour obtenir un matériau sous forme de couche mince [60]. Parmi elles on peut distinguer deux groupes principaux :

- les méthodes physiques comme la pulvérisation cathodique et l'évaporation qui sont employées pour un grand nombre de matériaux (métaux, semi-conducteurs, isolants),
- les méthodes physico-chimiques, spécifiques du matériau à déposer, qui comprennent le dépôt électrolytique, l'épitaxie en phase liquide, l'adsorption, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)...

Dans notre travail, nous avons utilisé comme méthode de dépôt la pulvérisation cathodique. Avant de développer la technique spécifique de pulvérisation utilisée, nous ferons d'abord une brève description générale de la technique, nous expliquerons ensuite le mécanisme physique de la pulvérisation et définirons les caractéristiques du phénomène de pulvérisation.

I.1.2 PULVERISATION CATHODIQUE

I.1.2.1 Description de la technique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite (10^{-1} à 10^{-2} Pa) [60-64]. Il permet de déposer tous les types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non, conducteurs ou diélectriques, qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (70°C environ).

L'installation de pulvérisation comprend :

- une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation,
- un groupe de pompage permettant d'atteindre une pression inférieure à 10^{-3} Pa,
- une armoire d'alimentation électrique, haute tension (1 à 5 kV) continue ou haute fréquence suivant le procédé.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de surface au moins égale à celle de la pièce à recouvrir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte-substrat ; elle est généralement maintenue à la masse pour faciliter son utilisation. Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (généralement de l'argon). Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (la cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible. Ce dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, à la suite de leur expulsion sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz luminescent.

I.1.2.2 Mécanisme physique de la pulvérisation

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique due au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. Une énergie mécanique est communiquée aux atomes du matériau par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident.

Le premier atome rencontré par l'ion incident va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnant et ainsi de proche en proche jusqu'à l'éjection des atomes de surface (figure 1).

Trois caractéristiques importantes sont dues à ce mécanisme :

- l'échauffement de la cible qui doit être compensé par un refroidissement efficace ;
- le caractère mécanique du processus d'éjection qui fait qu'un matériau cible composé (alliage, oxyde, ...), se pulvérise aussi bien qu'un corps simple ;
- l'énergie des particules pulvérisées est considérablement plus élevée qu'en évaporation. L'énergie moyenne qui est comprise entre 1 et 10 eV, confère aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées.

Le bombardement ionique provoque aussi divers autres phénomènes (figure 1) :

- l'implantation d'ions dans le matériau cible,
- la création de défauts dans le matériau bombardé,
- l'émission de particules gazeuses (Ar) possédant des énergies importantes après rebondissement sur la surface.

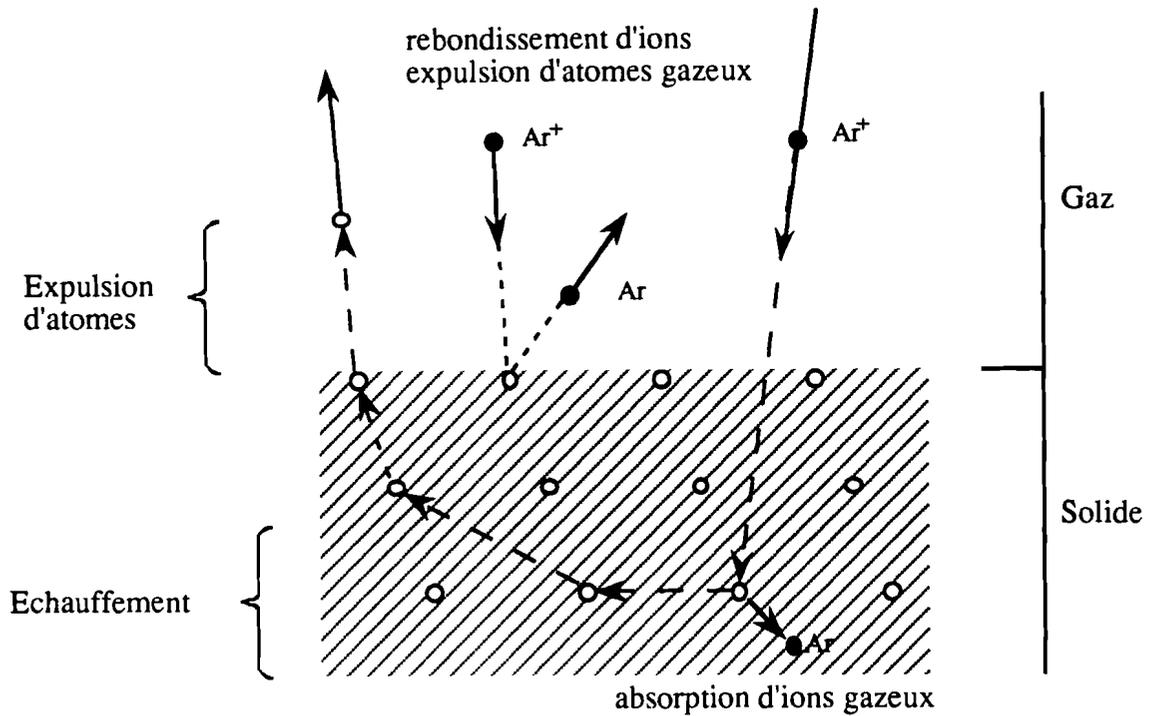


Figure 1 : Mécanisme de pulvérisation.

I.1.2.3 Caractéristiques du phénomène de pulvérisation

Seuil de pulvérisation

Le seuil de pulvérisation est l'énergie minimale que doit avoir l'ion incident pour extraire des atomes du matériau cible [61]. Cette énergie dépend à la fois de la nature de l'ion incident et de celle de la cible. Elle se situe en général entre 10 et 30 eV [62,85].

Rendement de pulvérisation

C'est le nombre d'atomes expulsés par ion incident :

$$S = \frac{\text{Nombre d'atomes expulsés}}{\text{Nombre d'ions incidents}}$$

S dépend :

- de l'énergie des ions ou encore de la tension de polarisation appliquée à la cible (plus cette énergie est grande, plus grand sera le nombre d'atomes extraits),
- de la nature du gaz (plus le gaz est lourd, plus efficace sera son action),
- de la nature du solide bombardé et de son orientation cristalline.

Particules pulvérisées

Les particules expulsées sous l'impact des ions sont en très grande majorité des particules électriquement neutres. Ce sont le plus souvent des atomes, très rarement des molécules. Lorsque le bombardement ionique est normal au plan de la cible, l'éjection se fait préférentiellement dans cette direction.

I.1.2.4 Différentes techniques de pulvérisation

Il existe plusieurs techniques de dépôts par pulvérisation cathodique. Elles ont été décrites par J.J. BESSOT [62], on peut les classer en quatre catégories :

- le procédé diode en tension continue ou diode DC,
- la pulvérisation en radiofréquence ou procédé diode RF,
- la pulvérisation magnétron,
- le procédé triode.

Pour la réalisation de nos couches minces, nous avons utilisé la pulvérisation en radiofréquence classique et la pulvérisation en radiofréquence magnétron. Nous allons décrire plus précisément ces deux techniques dans les paragraphes suivants.

I.1.3 PULVERISATION EN RADIOFREQUENCE

Le dépôt d'isolants n'est pas possible avec les systèmes du type diode DC parce qu'ils ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions argon. Le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions Ar^+ qui la pulvérisent, en la chargeant positivement (figure 2). Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent.

A basse fréquence ($\nu \leq 50$ kHz), la mobilité des ions est suffisante pour qu'ils aient le temps d'atteindre la cathode et le dispositif se comporte comme un système diode DC pendant chaque demi-période. Mais, comme chaque électrode est alternativement cathode et anode, toutes deux sont pulvérisées.

A haute fréquence, les électrons du plasma oscillent dans le champ avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes, réduisant ainsi la dépendance de la décharge vis à vis de l'émission secondaire d'électrons par la cible. Il s'ensuit :

- un abaissement de la tension d'amorçage de la décharge pour une pression donnée (la tension d'amorçage en RF est de l'ordre de 100 V au lieu de 2000 V en DC),
- un abaissement de la pression de travail pour une tension donnée (10^{-1} Pa \ll $P < 10^{-2}$ Pa).

La fréquence imposée est de 13,56 MHz. Pour une telle fréquence, les ions du plasma, du fait de leur masse élevée, deviennent suffisamment immobiles pour qu'on puisse négliger le bombardement ionique des électrodes. Si la cible est isolante il développe sur cette électrode un potentiel négatif pulsé dont la valeur moyenne est appelée le potentiel d'autopolarisation. En raison de l'existence de ce potentiel négatif la cible est bombardée par les ions positifs du plasma. Comme la pulvérisation de matériaux conducteurs ne pourrait pas être faite avec un tel dispositif, on couple le générateur RF à la cible au moyen d'une capacité qui rend ainsi son fonctionnement indépendant de la nature de la cible.

L'espace inter-électrodes comprend principalement deux zones (figure 2) : la gaine cathodique ou espace obscur (zone de Crookes) et la zone du plasma proprement dite [62,64]. C'est dans la zone sombre de Crookes que s'effectue principalement l'attraction des ions : c'est en quelque sorte la zone d'influence de la cathode. Au delà de cette zone, les ions et les électrons ne subissent pratiquement pas l'influence de la cathode.

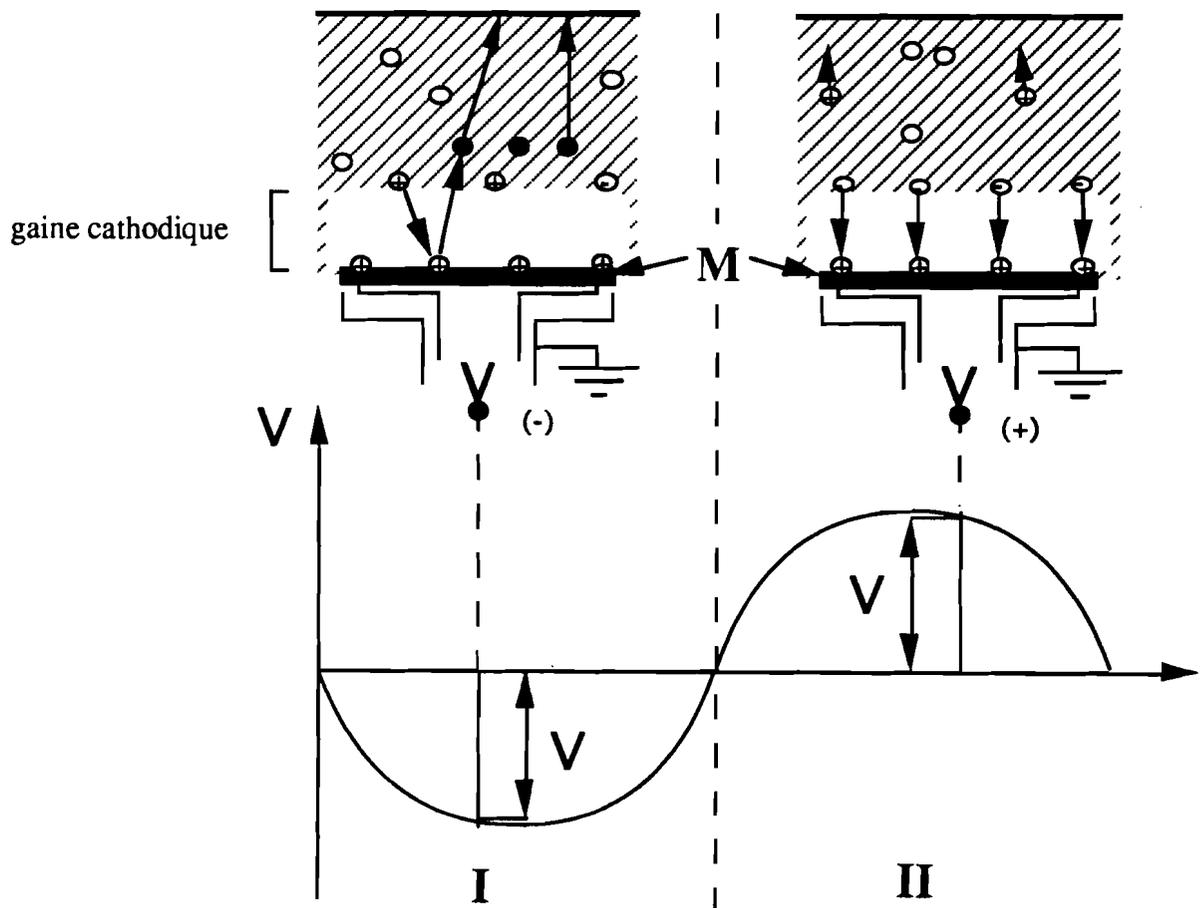


Figure 2 : Pulvérisation de matériaux isolants.

I.1.4 PULVERISATION MAGNETRON

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique. Ce perfectionnement consiste en la superposition d'un champ magnétique intense au champ électrique créé par la cathode, ces deux champs étant perpendiculaires.

Pour une diode DC ou RF simple, la décharge est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Dans le système magnétron, les électrons ont une trajectoire qui s'enroule autour des lignes de champ magnétique ce qui allonge leur trajectoire et augmente la densité électronique au voisinage de la cathode. Ainsi l'efficacité d'ionisation des électrons secondaires est augmentée au voisinage de la cible ce qui favorise le bombardement ionique de la cathode. Il s'ensuit deux conséquences :

- l'augmentation de la vitesse de dépôt,
- l'abaissement de la pression de travail jusqu'à 0,1 Pa pour une tension continue.

I.1.5 PULVERISATION REACTIVE

En introduisant dans l'enceinte un gaz réactif pendant la pulvérisation, on peut maintenir la composition superficielle de la cible, et favoriser les recombinaisons au cours du transfert de manière à réaliser une couche de même composition que la cible. Avec un gaz réactif, on peut déposer un matériau différent de la cible, par exemple un oxyde, en pulvérisant le métal dans une atmosphère d'oxygène [62-65].

I.1.6 APPAREILLAGE

Pour réaliser nos dépôts nous avons utilisé deux appareils de pulvérisation cathodique en radiofréquence dont un possède des cibles à effet magnétron.

I.1.6.1 Appareil de pulvérisation ALCATEL modèle DION 300

Cet appareil possède une enceinte de pulvérisation cylindrique en verre équipée de deux cathodes RF planes refroidies de diamètre 50 mm et d'un porte-substrat réglable permettant d'ajuster la distance cible-substrat.

Un cache situé entre le porte-substrat et la cathode sélectionnée permet de faire une prépulvérisation de la cible avant de commencer le dépôt.

Le groupe de pompage comprend une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile. On obtient ainsi un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa en quelques heures. Un piège à azote liquide peut être utilisé pour améliorer la vitesse de pompage et le vide limite. A l'aide d'une réduction de diamètre de la canalisation de pompage et d'une alimentation de gaz à travers une vanne de réglage fin, on peut établir une pression résiduelle convenable pour la pulvérisation.

Un générateur électrique de fréquence 13,56 MHz et de puissance 2510 W permet d'alimenter l'une ou l'autre cathode. L'impédance de l'ensemble cathode-cible-plasma est très variable : elle dépend de la nature de la cible, de la composition et de la pression du plasma.

Pour que le générateur délivre toute la puissance voulue au niveau du plasma, on doit accorder l'impédance de l'ensemble des éléments constituant le circuit électrique : c'est le rôle de l'adaptateur d'impédance. Pour une puissance RF donnée l'accord est réalisé lorsque la puissance réfléchie est nulle.

Système tournant et chauffant

Pour les besoins d'une étude antérieure [17] il a été réalisé au laboratoire, un système destiné à faire tourner (1 tour/mn) le porte-échantillon sur lui-même. Ce système est équipé d'une résistance chauffante blindée permettant de chauffer le substrat jusqu'à 450°C. Au moyen d'un thermocouple blindé (thermocox) on peut déterminer la température du substrat avec une précision de l'ordre de 5°C.

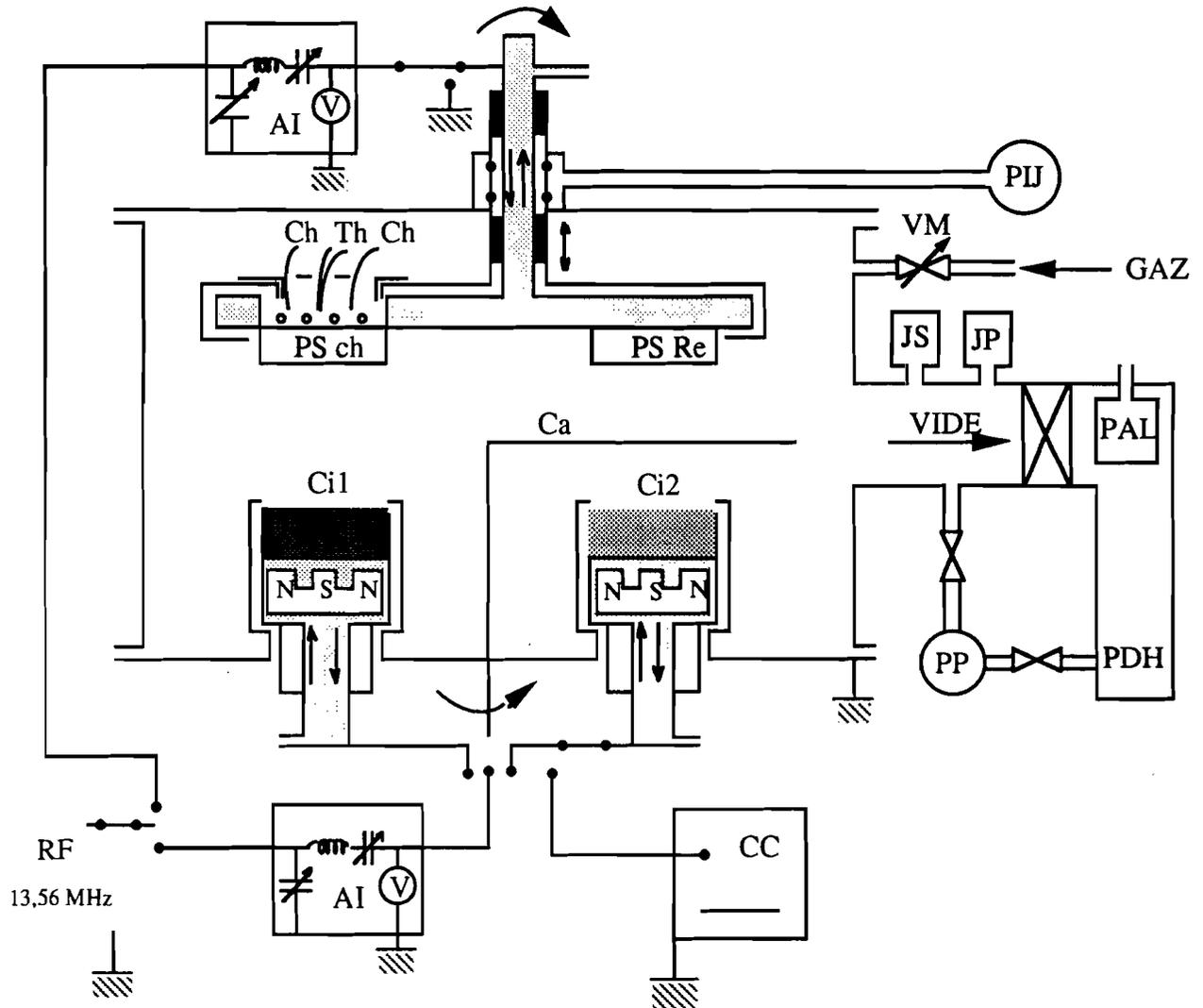
Ce système tournant présente plusieurs avantages :

- il permet l'homogénéisation des couches minces obtenues par copulvérisation de plusieurs éléments,
- il permet d'obtenir une épaisseur de dépôt beaucoup plus uniforme que dans le cas d'un porte-échantillon fixe,
- il permet enfin une étude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés physiques des différents matériaux en couches minces.

1.1.6.2 Appareil de pulvérisation ALCATEL modèle SCM 450

Cet appareil de dimensions plus grandes que le précédent s'en distingue surtout par la présence de cathodes à effet magnétron et par de meilleures performances. Sur le schéma de

la figure 3, on peut distinguer ses trois grandes parties : l'enceinte, le générateur et le groupe de pompage.



AI : adaptateur d'impédance
 PIJ : pompe inter-joint
 Ch : système chauffant
 Th : Thermocouple
 PS Ch : porte-substrat chauffant
 PS Re : porte-substrat refroidi
 JP : jauge primaire
 JS : jauge secondaire

PAL : piège à azote liquide
 Ca : cache
 Ci 1, Ci 2 : cibles
 N, S : pôles des aimants
 PP : pompe primaire
 PDH : pompe à diffusion d'huile
 RF : générateur radiofréquence
 CC : générateur à courant continu

Figure 3 : Appareil de pulvérisation cathodique ALCATEL SCM 450

L'enceinte

Elle est constituée par un tube cylindrique d'un diamètre de 450 mm en acier inoxydable muni de hublots, de vitres étanches et d'un système de refroidissement. Elle possède essentiellement :

- une platine inférieure portant trois cibles magnétrons (diamètre 100 mm) et une cible RF (diamètre 50 mm) refroidies,
- un porte-substrat comprenant trois postes de travail refroidis et un poste chauffant (température maximale 600°C). Le positionnement automatique des postes ou leur rotation continue sont possibles. Ce porte-substrat est aussi muni d'un dispositif de translation permettant d'ajuster la distance entre la cible et le substrat.

Le générateur radiofréquence

Il peut délivrer une puissance maximale de 600 W ($7,64 \text{ W/cm}^2$) à la fréquence 13,56 MHz. Un commutateur permet d'inverser le rôle de la cible et du porte-substrat de manière à réaliser un décapage ionique des substrats.

Le groupe de pompage

Il comprend en sus des éléments décrits précédemment, une pompe primaire qui assure le pompage inter-joint du passage étanche du porte-substrat. Ce groupe permet d'obtenir un vide initial plus poussé (10^{-5} Pa) que l'autre appareil.

Enfin, il faut signaler que la station de dépôt SCM 450 est munie d'un automate programmable.

I.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.2.1 MATERIAUX CIBLES

I.2.1.1 Cibles utilisées en pulvérisation cathodique simple

Les cathodes sans effet magnétron, de petit diamètre (50 mm), ont été utilisées pour des matériaux coûteux (métaux précieux) ou pour des matériaux avec lesquels il est très difficile de fabriquer des cibles de grande dimension.

Tous les matériaux utilisés pour les cibles ont une pureté égale ou supérieure à 99,99 %.

La cible en dioxyde de germanium vitreux est réalisée à partir de dioxyde de germanium cristallisé en poudre (GeO_2 hexagonal) [17]. Pour ceci, la poudre est d'abord fondue à 1250 °C dans une coupelle en platine. Le verre obtenu est ensuite recuit à 800 °C pour éliminer ses tensions internes.

Pour obtenir l'oxyde mixte de germanium et de plomb, nous opérons par copulvérisation de germanium et de plomb dans un plasma réactif argon-oxygène. Nous utilisons une cible massive en germanium sur laquelle nous disposons 6 secteurs en plomb pur d'épaisseur 1 mm. Chaque secteur a pour aire $1/16^{\text{ème}}$ de l'aire totale de la cible.

Les couches minces de platine et d'or sont pulvérisées à partir de cibles métalliques.

I.2.1.2 Cibles utilisées en pulvérisation cathodique magnétron

L'effet magnétron a pour principal intérêt d'accroître la vitesse de dépôt mais en contrepartie les cibles doivent être refroidies énergétiquement pour dissiper l'énergie apportée par le plasma. Dans ce but, elles sont fixées sur la cathode en cuivre au moyen d'une colle chargée à l'argent.

I.2.2 CHOIX ET PREPATION DES SUBSTRATS

L'étude de nos couches minces nécessite des substrats présentant le moins de défauts possibles. Ils doivent avoir un poli de qualité optique, c'est-à-dire une rugosité maximale de 0,01 μm . Suivant la nature de caractérisation des échantillons, différents types de substrats ont été utilisés :

- des lames de verre pour microscope, pour l'étude des propriétés diélectriques et la détermination de la composition et de l'épaisseur des dépôts,
- des plaques d'acier inoxydable et d'aluminium polies pour l'étude des propriétés diélectriques,
- des plaques de carbone vitreux pour l'étude de la composition par RBS.

Tous les substrats sont nettoyés dans une cuve à ultrasons. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'acétone ou à l'alcool et enfin séchés.

Pour éviter toute pollution, les substrats non utilisés immédiatement sont conservés dans une enceinte étanche.

I.2.3 CONDITIONS GÉNÉRALES DE PULVÉRISATION

Avant d'effectuer un dépôt nous établissons dans l'enceinte un vide préalable d'environ 10^{-4} Pa. Pour nettoyer la surface de la cible, nous commençons par la pulvériser sur le cache. Les conditions habituelles de pulvérisation des différents matériaux sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions générales de pulvérisation et vitesses de dépôts.

Cible	Plasma O ₂ (%)	Pression (Pa)	Puissance (W/cm ²)	Distance Cible-Substrat (mm)	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m h}^{-1}$)
GeO ₂	2 à 5	0,5 à 1	6,37	75	0,20 à 0,33
Ge+Pb(6/16)	10	1	1,78	30	0,66
Al ₂ O ₃	0 à 5	0,1 à 1	1,59 à 6,37	75	0,11 à 1,9
Al	0	0,1	0,64 et 1,91	60	1,5 et 6
Pt	0	1	2,55	60	1,3
Au	0	1	2,55	60	1,7

La pulvérisation réactive demande un contrôle rigoureux de la pression partielle en gaz réactif, l'oxygène dans notre cas. Les proportions d'argon et d'oxygène dans le mélange sont obtenues à 1 % près, à l'aide de régulateurs de débit massique DATAMETRICS-DRESSER.

Au moyen d'un thermocouple blindé (Thermocoax) en contact avec la face avant du substrat, nous avons constaté que la température atteinte à la fin de la pulvérisation était, suivant les conditions opératoires entre 40 °C et 70 °C environ. En conséquence, nous laissons refroidir l'échantillon sous l'atmosphère de pulvérisation avant d'ouvrir l'enceinte.

Remarque :

D'une manière générale il y a toujours élévation progressive de température pendant la pulvérisation. Cette augmentation de température dépend évidemment des conditions opératoires (puissance RF, durée de dépôt, température initiale du substrat...). Dans la suite de ce travail, nous indiquerons toujours pour la température du substrat la valeur

au début du dépôt. En particulier pour un dépôt réalisé à 20°C, la température du substrat peut atteindre 70 °C.

I.2.4 VITESSE DE DEPOTS

Nous donnons dans le tableau 1 les vitesses de dépôt dans nos conditions opératoires.

La figure 4 représente un exemple de l'influence de la pression totale et de la composition du plasma sur la vitesse de dépôt d'alumine.

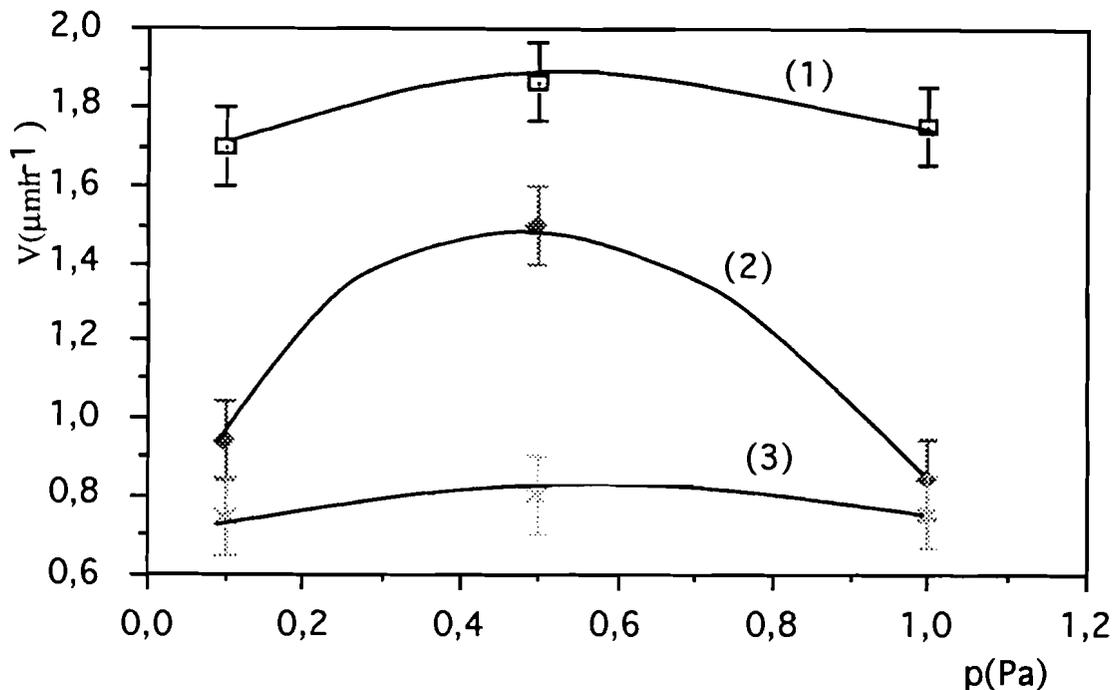


Figure 4 : Vitesse de dépôt en fonction de la pression totale pour différentes compositions du plasma : (1) Ar ; (2) Ar+O₂ (2 %) ; (3) Ar+O₂ (4,5 %).

La vitesse de dépôt est directement liée à la puissance RF utilisée. Par exemple, pour l'alumine, la vitesse passe de 0,11 à 0,79 μm/h lorsque la puissance RF passe de 125 W à 500 W, les autres paramètres de dépôt étant maintenus constants (pression totale 1 Pa ; plasma : Ar + O₂ (2 %)).

On constate aussi que la vitesse de dépôt diminue quand le taux d'oxygène dans le plasma augmente. Cette vitesse passe par un maximum lorsque la pression de travail varie de 0,1 Pa à 1 Pa.

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les techniques de pulvérisation en radiofréquence utilisées au cours de notre travail. Les conditions opératoires qui ont été précisées ont permis d'obtenir des dépôts reproductibles de bonne qualité.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES

DEPOTS

II.1 INTRODUCTION

Les couches minces doivent être bien caractérisées en composition et en épaisseur, avant d'entreprendre leur étude diélectrique. Dans ce but, nous avons fait appel à plusieurs techniques qui sont complémentaires en raison de l'étendue de leur domaine d'utilisation et de leur facilité de mise en oeuvre. En particulier, la fluorescence X a été utilisée pour faire des mesures d'épaisseur de bicouches diélectriques, et une étude de certaines compositions spécifiques. Elle est complémentaire de la caractérisation dimensionnelle par interférométrie et de l'analyse par R.B.S.

La caractérisation développée dans ce chapitre se rapporte aussi à l'aspect structural des dépôts et à la détermination de grandeurs physiques macroscopiques comme la masse volumique et l'indice de réfraction.

II.2 CARACTERISATION EN EPAISSEUR

L'épaisseur des dépôts a été mesurée par interférométrie optique et par spectrométrie de fluorescence X.

II.2.1 INTERFEROMETRIE

II.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson est essentiellement constitué par un système de séparation de faisceaux et par deux miroirs (figure 5) [18, 84-86].

La séparatrice (S) est une lame de verre rendue semi-réfléchissante par la métallisation d'une face. Elle sépare le faisceau incident en deux faisceaux perpendiculaires. Pour compenser la dissymétrie des chemins optiques qu'introduit la séparatrice, on dispose parallèlement à (S) une lame de verre identique à (S) mais non métallisée.

Les deux miroirs M_1 et M_2 sont perpendiculaires respectivement aux faisceaux (1) et (2), mais restent légèrement inclinables par rapport à leur support. Le miroir M_2 dont le support est fixe sert de miroir de référence. Le miroir M_1 peut être translaté parallèlement à lui-même.

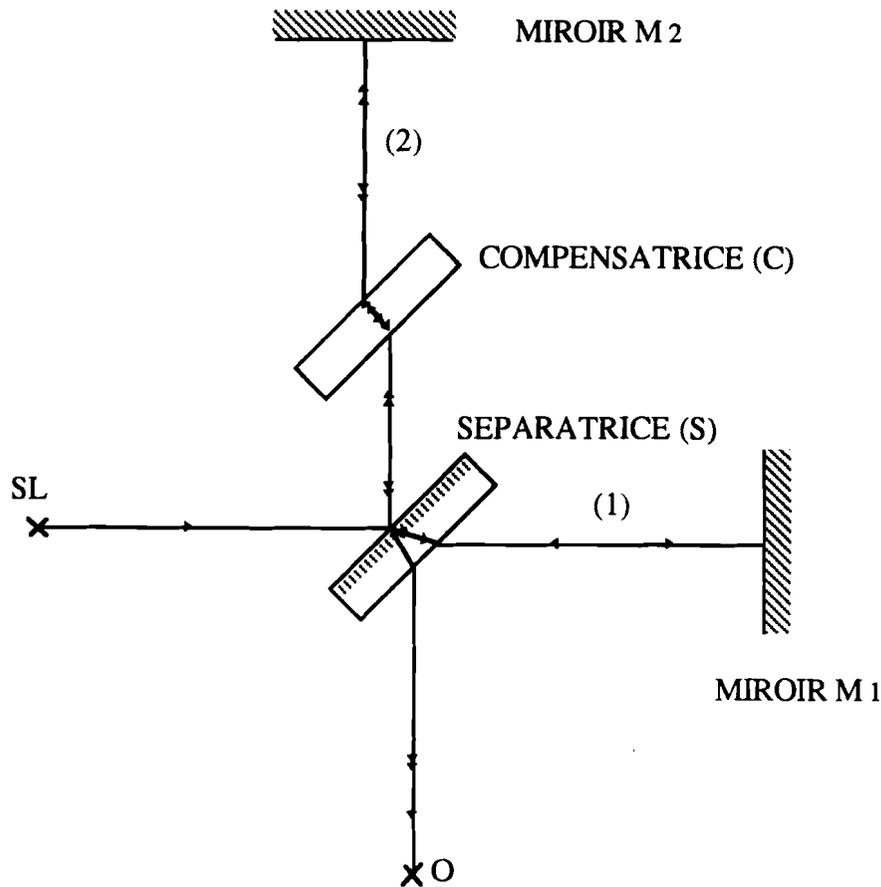


Figure 5 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

Si l'image M'_1 du miroir donnée par la séparatrice n'est pas parallèle à M_2 , on a un coin d'air. On observe alors des franges rectilignes, parallèles à l'arête du coin et équidistantes : ce sont des franges d'égale épaisseur.

Dans le cas où M'_1 est rigoureusement parallèle à M_2 , on peut observer les anneaux à l'infini de la lame d'air ainsi formée : ce sont des franges d'égale inclinaison.

II.2.1.2 Application de l'interférométrie à l'étude des couches minces

L'interféromètre de Michelson a été modifié au laboratoire [17, 18, 85, 86] pour l'adapter à notre étude. Le miroir M_1 est remplacé par l'échantillon à étudier recouvert éventuellement d'une fine couche métallique si les dépôts sont transparents. On réalise des coins entre les différentes parties de l'échantillon et le miroir de référence. Avec une source lumineuse de longueur d'onde λ , on obtient des franges rectilignes parallèles aux arêtes des coins. En comptant les franges qui passent en un point P commun à deux coins, on obtient l'écart δ entre les différences de marche optique.

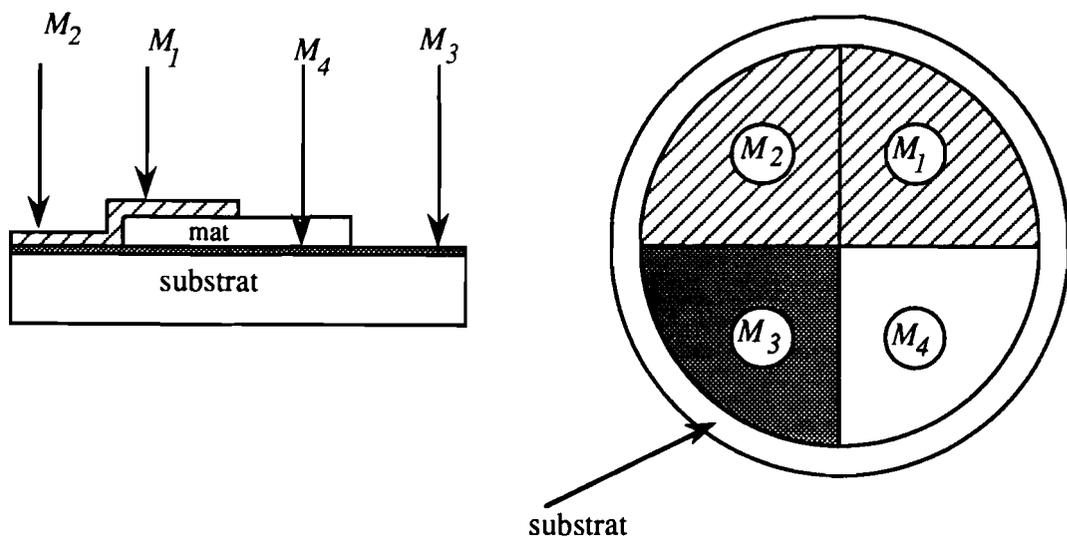
$$\delta = (k + \ell) \lambda \quad (\text{II.1})$$

Le nombre de franges est représenté sous la forme d'un nombre entier k et d'un nombre fractionnaire ℓ ($0 \leq \ell < 1$).

En pratique, on identifie d'abord la frange centrale de chaque coin en lumière blanche, ensuite on détermine k et l en lumière monochromatique. Avec des échantillons de bonne planéité on peut en général apprécier les décalages de l'ordre du dixième de frange, donc mettre en évidence des différences de marche de l'ordre de $0,05 \mu\text{m}$.

II.2.1.3 Mesure de l'épaisseur d'un dépôt

La figure 6 représente le schéma d'un échantillon constitué par un dépôt transparent d'épaisseur e , sur une partie duquel a été déposée une couche mince métallique (en général du platine) d'épaisseur e_m .



$$M_1 : \text{Pt}_1 + \text{mat} + \text{Pt}_2$$

$$M_2 : \text{Pt}_1 + \text{Pt}_2$$

$$M_3 : \text{Pt}_1$$

$$M_4 : \text{Pt}_1 + \text{mat}$$

Figure 6 : Echantillon pour la mesure d'épaisseur et d'indice de réfraction en interférométrie.

On améliore le pouvoir réflecteur du substrat en le recouvrant d'une couche métallique (Platine Pt_1). On dépose ensuite le matériau puis une seconde couche de platine (Pt_2) sous forme de demi-cercles ayant leurs diamètres perpendiculaires.

Au moyen de l'interféromètre de Michelson, on mesure les différences de marche :

$$\delta_1 = 2e \text{ entre les miroirs } M_1 \text{ et } M_2$$

$$\delta_2 = 2e_m \text{ entre les miroirs } M_2 \text{ et } M_3$$

L'épaisseur du dépôt et celle du platine sont respectivement déduites de ces expressions:

$$e = \delta_1 / 2 \quad \text{et} \quad e_m = \delta_2 / 2$$

L'erreur sur l'épaisseur du matériau est donnée par :

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta(k + l)}{k + l} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \approx \frac{\Delta l}{k + l}$$

car $\Delta k = 0$ et $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ est négligeable.

II.2.2 SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

La fluorescence X est l'une des conséquences du phénomène d'absorption des photons X par la matière. C'est une méthode d'analyse non destructive qui permet de caractériser des couches minces en épaisseur et en composition.

II.2.2.1 Aspect qualitatif de la fluorescence X

L'interaction rayonnement - matière [73, 85] peut donner lieu à plusieurs phénomènes présentés par le schéma de la figure 7 :

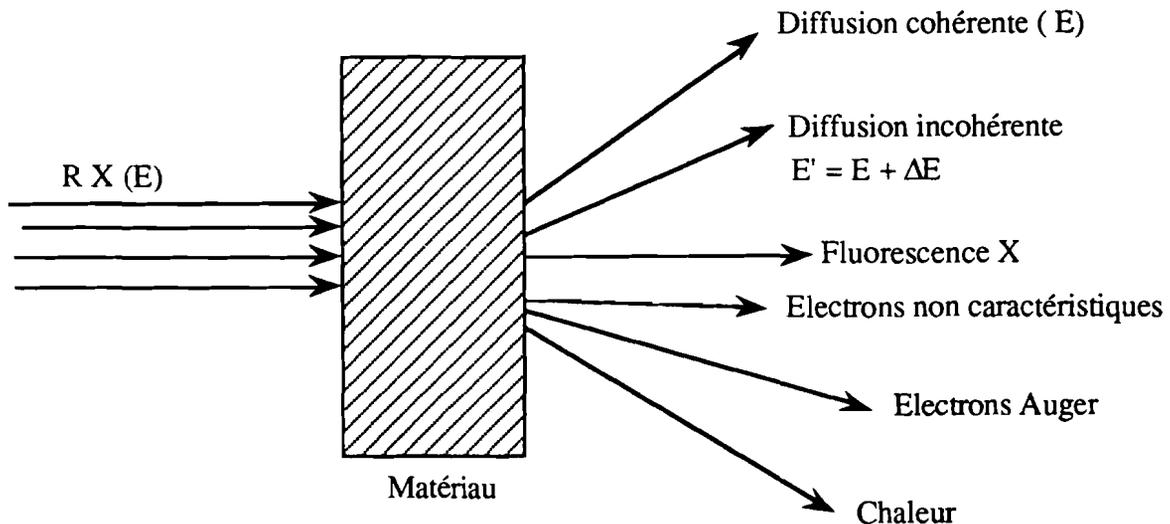


Figure 7 : Principaux phénomènes résultant de l'interaction des rayons X avec la matière.

Lorsqu'un rayonnement X issu d'un tube à rayons X tombe sur un matériau, il peut provoquer l'émission par celui-ci de son spectre X appelé fluorescence X qui est caractéristique des atomes présents dans le matériau. Les spectres d'émission couramment utilisés en

fluorescence X sont les spectres de la série K pour la plupart des éléments, et ceux de la série L pour les éléments lourds [65-77].

Un élément i est caractérisé vis-à-vis de l'absorption des rayons X, par une courbe représentant les variations de son coefficient d'absorption massique μ_i en fonction de l'énergie des photons incidents. Sur cette courbe (figure 8) on constate à l'énergie E_{K_i} une discontinuité de μ_i . Cette discontinuité représente le seuil d'absorption K, correspondant à l'énergie E_{K_i} d'ionisation de la couche électronique K de l'atome i .

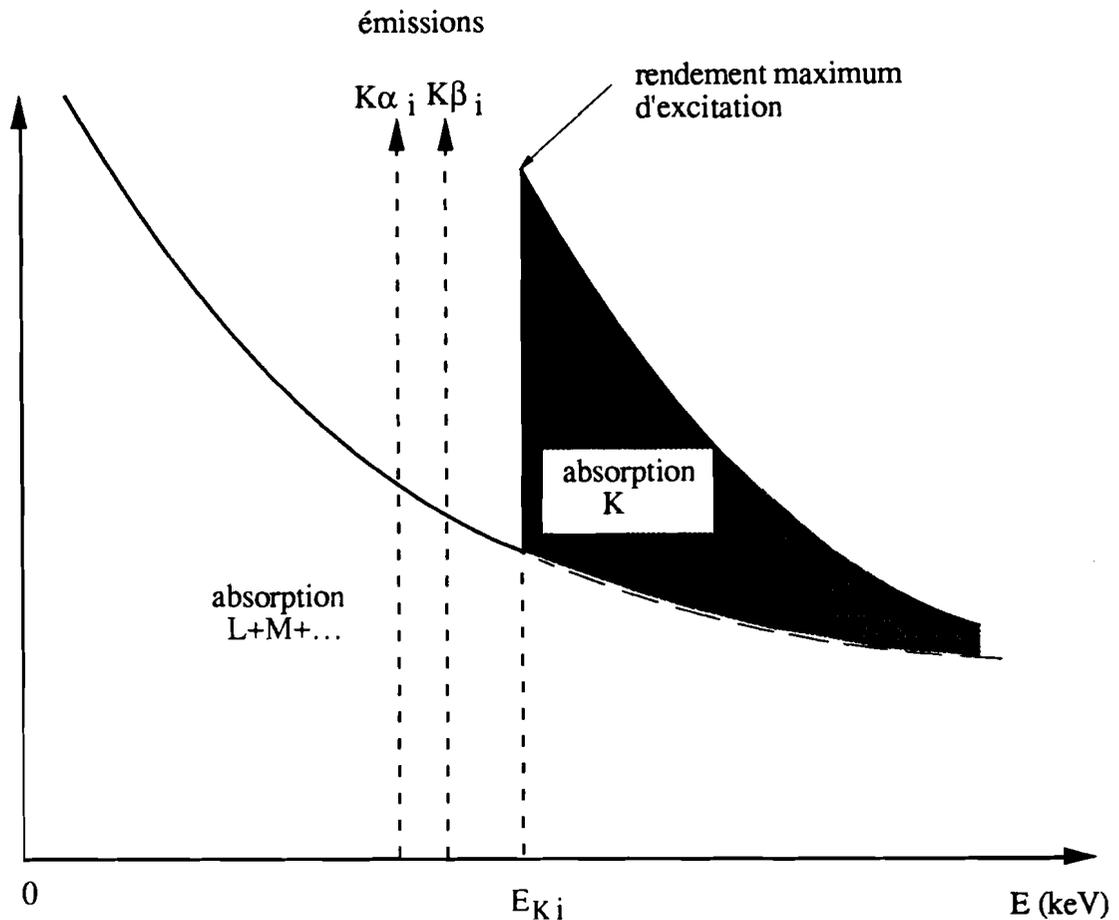


Figure 8 : Positions relatives des radiations $iK\alpha$, $iK\beta$ et du seuil d'absorption K d'un élément i .

Le plus souvent, on ne s'intéresse qu'à la raie $K\alpha$ qui est plus intense que la raie $K\beta$.

Le mécanisme présidant à la fluorescence X est régi par une règle fondamentale : seules les radiations d'énergie supérieure à celle de la discontinuité K ont le pouvoir d'exciter la fluorescence correspondante. Elles seront d'autant plus efficaces que leur énergie sera très voisine et immédiatement supérieure à celle de la discontinuité. La situation est semblable dans le cas de la série L.

Le faisceau excitateur, émis par un tube à rayons X est constitué par un spectre continu auquel se superpose le plus souvent un spectre de raies.

II.2.2.2 Aspect quantitatif de la fluorescence X

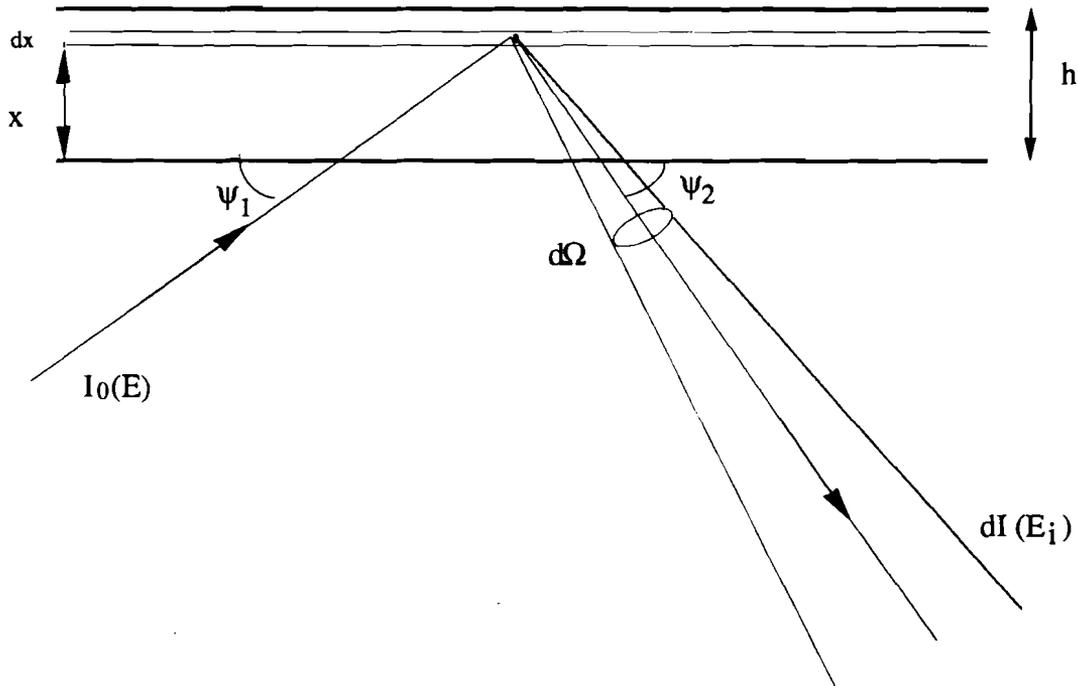


Figure 9 : Emission du rayonnement de fluorescence.

Considérons un échantillon plan et homogène S d'épaisseur h renfermant l'élément fluorescent i à la concentration C_i , et irradié par un faisceau parallèle polychromatique d'intensité $I_0(E)$ sous une incidence ψ_1 (figure 9).

L'intensité du rayonnement de fluorescence émis par l'élément i dans la couche d'épaisseur dx située à la profondeur x qui émerge de l'échantillon sous l'angle ψ_2 et tombe sur le collimateur est donnée par :

$$dI(E) = I_0(E)dE \cdot \exp\left[-\mu_s(E) \cdot \frac{\rho x}{\sin\psi_1}\right] \cdot \mu_i(E)c_i \cdot \frac{\rho dx}{\sin\psi_1} \cdot \frac{S_{k-1}}{S_k} \omega_k p_\alpha \cdot Q \cdot \exp\left[-\mu_s(E_i) \cdot \frac{\rho x}{\sin\psi_2}\right] \quad (\text{II.2})$$

La signification des différents termes est la suivante :

$I_0(E)dE$ est l'intensité du faisceau incident d'énergie comprise entre E et $E+dE$;

$\exp\left[-\mu_s(E) \cdot \frac{\rho x}{\sin\psi_1}\right]$ est le facteur d'atténuation du faisceau primaire dû au phénomène d'absorption dans l'échantillon ;

$\mu_i(E)c_i \cdot \frac{\rho dx}{\sin\psi_1}$ est un terme d'absorption par l'élément i contenu dans le volume Sdx ;

$\frac{S_{K-1}}{S_K} \omega_K P_\alpha$ est le facteur de conversion atomique pour l'émission de la raie $K\alpha$ ou facteur d'excitation qui sera désigné par la suite par F_i ;

$Q = \frac{d\Omega}{4\pi}$ est le facteur géométrique ou facteur de collimation ;

$\exp\left[-\mu_s(E_i) \frac{\rho x}{\sin\psi_1}\right]$ est l'atténuation du rayonnement de fluorescence par absorption de l'échantillon S.

Les symboles utilisés sont :

ψ_1 et ψ_2 , respectivement angle d'incidence des radiations primaires et angle d'émergence des raies de fluorescences ;

ρ , masse volumique de l'échantillon ;

E , énergie du rayonnement incident ;

E_i , énergie de la raie $K\alpha$ de l'élément i ;

$\mu_i(E)$, coefficient d'absorption massique de l'élément i pour l'énergie E ;

$\mu_s(E)$, coefficient d'absorption massique de l'échantillon S pour l'énergie E ;

$\mu_s(E_i)$, coefficient d'absorption massique de l'échantillon S pour la radiation d'énergie E_i ;

$\frac{S_{K-1}}{S_K}$, probabilité d'excitation du niveau K correspondant à la fraction d'énergie absorbée par

l'élément i pour l'émission K. S_K est le saut d'absorption correspondant ;

P_α , probabilité d'émission de la raie $K\alpha$;

ω_K , rendement de fluorescence pour la raie $K\alpha$.

L'intégration de (II.2) entre $x = 0$ et $x = h$ donne :

$$I(E_i) = I_0(E) dE \cdot Q \cdot F_i \frac{c_i \cdot \mu_i(E)}{\sin \psi_1 \left(\frac{\mu_s(E)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \psi_2} \right)} \left\{ 1 - \exp\left[-\rho h \left(\frac{\mu_s(E)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \psi_2} \right)\right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

II.2.2.3 Application aux couches minces

Dans le cas des couches minces, la quantité $z = \rho h \left(\frac{\mu_s(E_i)}{\sin \psi_2} + \frac{\mu_s(E)}{\sin \psi_1} \right)$ est toujours très petite. Si $z < 0,1$ on peut assimiler l'exponentielle contenue dans l'expression II.3 aux deux premiers termes de son développement limité d'où :

$$I(E_i) = \frac{Q F_i}{\sin \psi_1} \cdot \rho h c_i \cdot \mu_i(E) I_0(E) dE.$$

L'intégration par rapport à l'énergie donne :

$$I(E_i) = \frac{Q F_i}{\sin \psi_1} \cdot \rho h c_i \cdot \int_{E_0}^{E_{K_i}} \mu_i(E) I_0(E) dE$$

où E_0 est l'énergie limite de la distribution spectrale primaire.

Le produit $C_i \rho$ n'est autre que la masse m_i de l'élément i par unité de surface.

L'intégrale $\int_{E_0}^{E_{K_i}} \mu_i(E) I_0(E) dE$ dépend uniquement de la distribution spectrale incidente

c'est à dire des conditions opératoires et non de la nature de l'échantillon. Nous pouvons donc faire entrer ce terme dans les constantes et écrire simplement [69, 70] :

$$I(E_i) = K m_i = K C_i \rho . \quad (\text{II.4})$$

II.2.2.4 Appareillage

La composition et l'épaisseur des films minces ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre à dispersion en énergie EG&G-ORTEC, modèle "TEFA-Monitor" (Tube Excited Fluorescence Analyzer-Monitor). Cet appareil est équipé d'un tube à rayons X bi-anode tungstène-rhodium, d'une puissance de 10 W (200 μ A sous 50 kV) et d'un détecteur Si(Li) dont la résolution est de 164 eV pour la raie $MnK\alpha$ [71, 72, 85, 86]. Le constructeur propose plusieurs filtres dont un en rhodium pour filtrer le faisceau exciteur.

La géométrie de la chambre d'analyse impose un même angle d'incidence et de détection d'une valeur de 50° et permet d'explorer sur l'échantillon une surface elliptique dont les dimensions sont de 15 mm pour le grand axe et de 11 mm pour le petit axe. Ces dimensions sont parfaitement bien adaptées à celles de nos dépôts qui sont soit circulaires (diamètre 20 mm) soit rectangulaires (20 mm \times 15 mm).

II.2.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, nous développons essentiellement les méthodes de détermination des épaisseurs de dépôts en fluorescence X et nous comparons les résultats avec ceux obtenus par interférométrie. En fluorescence X, on peut déterminer les épaisseurs par deux méthodes différentes : la méthode d'absorption et la méthode d'émission.

II.2.3.1 Méthode d'absorption

Absorption par une couche unique (monocouche)

La méthode consiste à exciter un ou plusieurs des éléments du substrat. Soit s l'élément majeur du substrat. Il s'agit de mesurer l'intensité I_{0s} émise directement par cet élément non

recouvert par le dépôt et celle I_s émise par ce même élément après traversée du dépôt d'épaisseur h et de masse volumique ρ . En tenant compte du facteur d'atténuation, on a la relation :

$$I_s = I_{0s} \exp(-\rho h \mu^*) \quad (\text{II.5})$$

où μ^* est le coefficient d'absorption massique du dépôt dont l'expression est :

$$\mu^* = \frac{\mu_{\text{mat}}(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{\text{mat}}(E_s)}{\sin \psi_2} \quad (\text{II.6})$$

$\mu_{\text{mat}}(E_0)$ est le coefficient d'absorption massique du matériau pour l'énergie équivalente E_0 (énergie de la radiation monochromatique qui produirait les mêmes effets d'excitation que le spectre polychromatique émis par le tube à rayons X) [66-70]. E_0 varie suivant le matériau constitutif de l'anticathode et les conditions opératoires. La détermination expérimentale de E_0 est très délicate. Sa valeur peut être calculée à partir d'un échantillon mince d'épaisseur connue.

$\mu_{\text{mat}}(E_s)$ est le coefficient d'absorption massique du matériau pour l'énergie de la radiation $K\alpha$ de l'élément s .

La signification des angles ψ_1 et ψ_2 ayant été donnée par la figure 9, nous rappelons qu'ils sont identiques et valent 50° pour le spectromètre que nous avons utilisé.

Notre étude porte sur des couches uniques ou des bicouches d'aluminium, d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , de germanium et d'oxyde de germanium GeO_2 déposées sur des lames de microscope. Les dépôts des couches étudiées en fluorescence X ont la disposition présentée dans la figure 10. L'échantillon possède trois zones de dimensions minimales 20 mm x 15 mm.

Avec les zones I et II, on obtient l'épaisseur de chacune des couches. La zone III permet de caractériser la double couche.

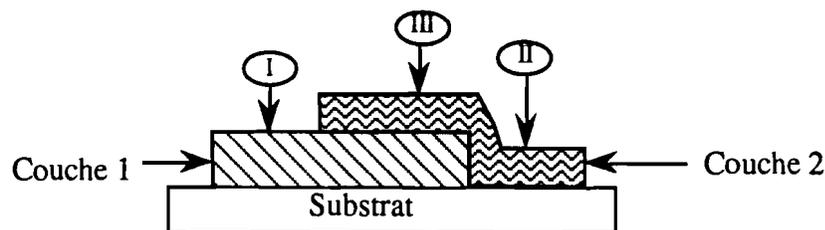


Figure 10 : Schéma d'une bicouche pour l'étude en fluorescence X.

Pour nos mesures, nous avons utilisé la raie $K\alpha$ du silicium l'un des éléments majeurs du substrat dont l'énergie E_{Si} vaut 1,74 keV. Pour les éléments légers tels que l'aluminium et le silicium, on prend l'énergie équivalente $E_0 = 2,70$ keV. Cette valeur correspond sensiblement à l'énergie de la raie $L\alpha$ du rhodium.

La relation (II.5) donne :

$$h = \frac{1}{\rho\mu^*} \ln \frac{I_{0Si}}{I_{Si}} \quad (\text{II.6})$$

L'incertitude commise sur la mesure de l'épaisseur se détermine au moyen de la relation suivante :

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{\left(\frac{\Delta I_{0Si}}{I_{0Si}}\right) + \left(\frac{\Delta I_{Si}}{I_{Si}}\right)}{\ln\left(\frac{I_{0Si}}{I_{Si}}\right)} + \frac{\Delta\mu^*}{\mu^*} + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (\text{II.7})$$

Le tableau 2 consigne pour nos matériaux les coefficients d'absorption massique et la masse volumique déterminée au moyen de mesures interférométriques.

Tableau 2 : Coefficients d'absorption massique et masse volumique des dépôts.

	μ ($E_0 = 2,70\text{keV}$)	μ ($E_{Si} = 1,74 \text{ keV}$)	μ^* (cm^2 / g)	ρ (g / cm^3)
Ge	1332	4410,400	7496,606	4,76±0,08
GeO ₂	1015,376	3379,608	5737,245	3,71±0,08
Al	1065,4	3254,500	5639,556	2,59±0,08
Al ₂ O ₃	704,384	2214,530	3810,593	3,13±0,08

A partir de la valeur du coefficient $\frac{1}{\rho\mu^*}$ figurant dans la relation II.6, on peut calculer l'épaisseur de chaque dépôt. Quelques exemples du calcul de l'épaisseur d'une monocouche par la méthode d'absorption des raies du silicium sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Exemples de calcul d'épaisseur des monocouches par la méthode d'absorption.

Echantillon	Matériau	$1/\rho\mu^*(\mu\text{m})$	$I_{0\text{Si}}$ (coups/s)	I_{Si} (coups/s)	$\ln(I_{0\text{Si}}/I_{\text{Si}})$	$h_a(\mu\text{m})$
1	Ge	0,280	4426	475	2,232	$0,63\pm 0,06$
2	GeO ₂	0,470	5634	1606	1,255	$0,59\pm 0,05$
3	Al	0,685	5634	3853	0,380	$0,26\pm 0,04$
4	Al ₂ O ₃	0,841	4426	1881	0,856	$0,72\pm 0,05$

La figure 11 illustre le phénomène d'absorption de la raie $K\alpha$ du silicium par les différents matériaux en fonction de leur épaisseur. Ce résultat est confirmé par certains chercheurs [74-78].

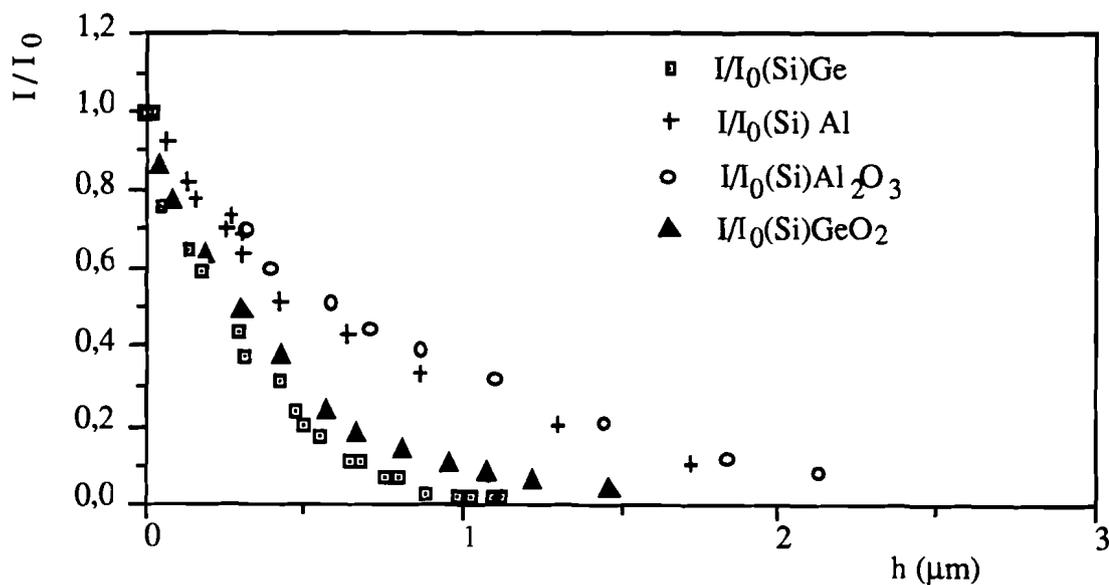


Figure 11 : Intensité relative de la raie $K\alpha$ du silicium en fonction de l'épaisseur du matériau traversé.

Le tableau 4 permet de comparer les valeurs des épaisseurs obtenues en fluorescence X par la méthode d'absorption avec celles mesurées par interférométrie.

Les résultats donnés se rapportent aux zones à couche unique d'échantillons à deux couches.

Tableau 4 : Résultats comparés de l'épaisseur (h_a) mesurée en fluorescence X par la méthode d'absorption avec celle (h_i) mesurée à l'aide de l'interféromètre de Michelson.

n° éch.	couche	h_i (μm)	h_a (μm)	n° éch.	couche	h_i (μm)	h_a (μm)
5	Al	0,22±0,02	0,25±0,08	16	Ge	0,76±0,03	0,73±0,06
	Ge	0,55±0,02	0,50±0,08		Al ₂ O ₃	0,70±0,03	0,67±0,06
6	Ge	0,92±0,03	0,88±0,08	17	Ge	1,13±0,03	1,10±0,08
	Al	0,05±0,01	0,07±0,03		Al ₂ O ₃	0,30±0,02	0,26±0,06
7	Ge	1,42±0,03	1,38±0,08	18	Al	0,30±0,02	0,26±0,05
	Al	0,96±0,03	0,92±0,08		GeO ₂	0,65±0,03	0,59±0,06
8	Ge	0,98±0,03	1,01±0,08	19	GeO ₂	0,30±0,02	0,32±0,05
	Al	0,34±0,02	0,34±0,08		Al	0,15±0,02	0,16±0,04
9	Ge	0,29±0,02	0,25±0,08	20	GeO ₂	0,15±0,02	0,14±0,04
	Al	0,15±0,02	0,18±0,05		Al	0,07±0,02	0,08±0,03
10	Ge	0,16±0,02	0,16±0,04	21	GeO ₂	0,90±0,03	0,93±0,08
	Al	0,30±0,02	0,31±0,06		Al	0,45±0,03	0,48±0,06
11	Ge	0,64±0,03	0,63±0,08	22	GeO ₂	0,50±0,02	0,53±0,05
	Al	0,13±0,01	0,17±0,05		Al ₂ O ₃	0,20±0,02	0,17±0,04
12	Ge	0,85±0,03	0,82±0,08	23	GeO ₂	1,32±0,04	1,30±0,08
	Al	0,75±0,03	0,73±0,07		Al ₂ O ₃	0,75±0,03	0,77±0,06
13	Ge	0,25±0,02	0,22±0,04	24	Al ₂ O ₃	0,43±0,02	0,46±0,05
	Al	0,39±0,02	0,44±0,05		GeO ₂	0,78±0,03	0,82±0,07
14	Al ₂ O ₃	0,23±0,02	0,22±0,04	25	Al ₂ O ₃	2,60±0,05	2,43±0,10
	Ge	0,25±0,02	0,26±0,04		Ge	0,31±0,02	0,30±0,05
15	Ge	0,50±0,02	0,45±0,05				
	Al ₂ O ₃	0,57±0,02	0,55±0,06				

Absorption par une double couche

Examinons maintenant le phénomène d'absorption du silicium par les deux couches de matériaux différents présentés dans la figure 12 (représentant la zone III de la figure 10). La première couche déposée d'épaisseur h_1 a pour masse volumique ρ_1 et la couche superficielle d'épaisseur h_2 a pour masse volumique ρ_2 .

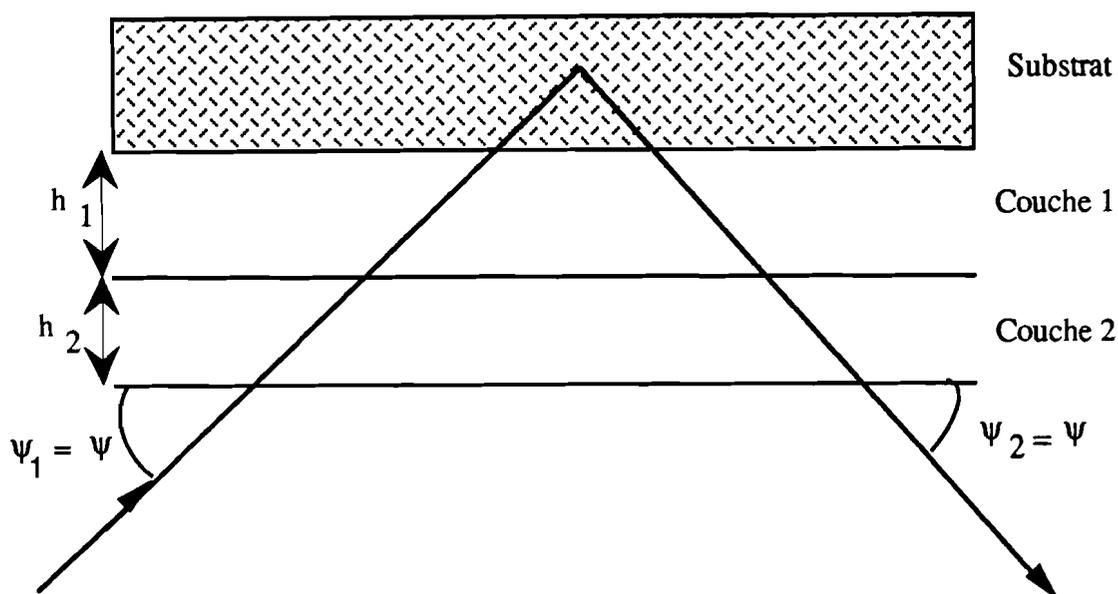


Figure 12 : Dépôt de deux couches irradié par un faisceau de rayons X.

Le tableau 5 donne l'intensité I_{0Si} de la raie $K\alpha$ du silicium mesurée avec un substrat non recouvert et celle de la même raie $Si\ K\alpha$ mesurée après traversée de la couche 1 (I_{1Si}) et après traversée des couches 1 et 2 I_{2Si} .

Tableau 5 : Intensité de la raie $K\alpha$ du silicium pour le substrat nu (I_{0Si}) ou recouvert par une couche (I_{1Si}) ou par deux couches (I_{2Si}) de matériaux différents.

Echantillon	Dépôt *couche 1 - couche 2		I_{0Si} (coups/s)	I_{1Si} (coups/s)	I_{2Si} (coups/s)
5	Al	Ge	5582	3877	637
12	Ge	Al	4380	680	125
25	Al_2O_3	Ge	5594	465,5	145
18	Al	GeO_2	5634	3853	1117

* les épaisseurs des couches 1 et 2 sont données dans le tableau 4.

Pour une épaisseur de matériau donnée, l'absorption de la raie $K\alpha$ du silicium par le germanium est nettement plus grande que celle due à l'aluminium et à l'alumine. Cette différence est due (cf tableau 2) à l'écart entre les masses volumiques et les coefficients d'absorption massique des différents matériaux.

Les intensités ont pour expression :

$$I_{1Si} = I_{0Si} \cdot \exp[-\rho_1 h_1 \mu_1^*]$$

$$I_{2Si} = I_{0Si} \cdot \exp[-\rho_1 h_1 \mu_1^*] \cdot \exp[-\rho_2 h_2 \mu_2^*], \quad (\text{II.8})$$

μ_1^* et μ_2^* étant respectivement les coefficients d'absorption massique des matériaux de chaque couche (cf relation II.6). Quand une des couches est d'épaisseur connue on peut alors déterminer l'épaisseur de l'autre couche.

Dans le cas très général d'une multicouche comportant n couches minces de matériaux différents, la relation (II.8) prend la forme :

$$I_{nSi} = I_{0Si} \cdot \exp\left[-\sum_{k=1}^n \rho_k h_k \mu_k^*\right] \quad (\text{II.9})$$

où k est le numéro de la couche considérée et I_{nSi} est l'intensité de l'élément Si du substrat après traversée de toutes les couches.

Influence de la nature et de la disposition des couches sur l'absorption de la radiation émise par un élément

Supposons que dans les figures 10 et 12, la couche 1 soit occupée par l'aluminium ou l'alumine et la couche 2 par le germanium ou le dioxyde de germanium. Si nous mesurons l'intensité de la radiation $AlK\alpha$ dans la zone I (I_{0Al}) et dans la zone III (I_{Al}), c'est-à-dire après traversée de la couche 2, on constate que I_{Al} est très faible. Par contre, si l'ordre de dépôt des couches est inversé l'intensité I_{Ge} de la radiation $GeK\alpha$ (zone III) est à peine inférieure à l'intensité I_{0Ge} de la zone I.

Ces résultats s'expliquent facilement à partir de la figure 13 et du tableau 6 : les coefficients d'absorption massique du germanium et de son oxyde sont très importants par rapport à ceux de l'aluminium et de son oxyde pour les raies considérées.

En conséquence il est possible, en lieu et place du silicium, d'utiliser l'aluminium ou son oxyde déposé comme première couche sur un substrat quelconque, pour calculer par la méthode d'absorption, l'épaisseur d'une deuxième couche constituée de germanium ou son oxyde.

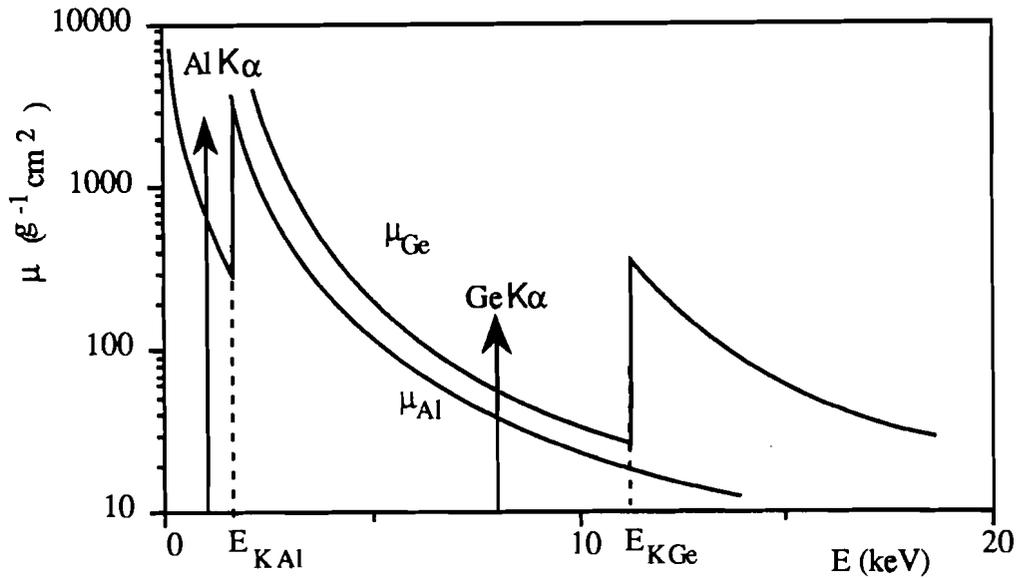


Figure 13 : Spectres d'absorption de Ge et Al comparés aux spectres d'émission $GeK\alpha$ et $AlK\alpha$

Tableau 6 : Coefficients d'absorption massique des matériaux déposés pour les radiations $K\alpha$ de chacun des éléments détectables et pour les raies $RhK\alpha$ et $RhL\alpha$.

Radiations (énergie) coefficients d'absorption	$AlK\alpha$ (1,49 keV)	$GeK\alpha$ (9,87 keV)	$RhK\alpha$ (20,14 keV)	$RhL\alpha$ (2,70 keV)
μ_{Ge} (cm^2/g)	6717,7	37,16	40,42	1332
μ_{GeO_2} (cm^2/g)	5159,86	27,47	28,32	1015,38
μ_{Al} (cm^2/g)	399,12	26,74	2,97	1065,40
$\mu_{Al_2O_3}$ (cm^2/g)	976,08	16,75	21,81	704,39

Nous donnons à titre d'exemple dans le tableau 7 les valeurs de l'intensité de la raie $K\alpha$ du germanium émise à travers une couche d'aluminium. Nous remarquons que ces valeurs ne sont pratiquement pas affectées même pour une épaisseur d'aluminium de $0,3 \mu m$.

Par ailleurs dans le tableau 6 on constate que le phénomène d'auto-absorption est beaucoup plus important pour les éléments légers (Al) que pour les éléments lourds (Ge).

Tableau 7 : Intensité de la raie $K\alpha$ du germanium après traversée d'un dépôt d'aluminium d'épaisseur h .

Intensité du germanium non recouvert (coups / s)	Intensité du germanium recouvert par l'aluminium (coups / s)	Epaisseur de l'aluminium recouvrant le germanium h (μm)
4608	4603	0,05
4802	4754	0,12
4130	4247	0,13
2042	1941	0,15
4565	4438	0,25
1025	981	0,30

II.2.3.2 Méthodes d'émission

Principe du calcul de l'épaisseur

L'intensité mesurée est celle émise directement par l'élément majeur du dépôt après excitation.

Pour un échantillon d'épaisseur h , l'intensité de fluorescence de l'élément majeur i après intégration complète est donnée par :

$$I_h = QF_i I_0(E_0) \cdot \frac{1 - \exp(-\rho h \mu^*)}{\mu(E_0) + \mu(E_i)} \quad (\text{II.10})$$

Pour calculer l'épaisseur h d'un échantillon par la méthode d'émission, nous devons disposer d'un étalon de même composition que celui à analyser, cet échantillon de référence pouvant être constitué soit par une couche mince d'épaisseur connue soit par une couche d'épaisseur infinie.

Avec un étalon d'épaisseur e

D'après (II.10) l'intensité I_e émise par l'étalon est :

$$I_e = QF_i I_0(E_0) \cdot \frac{1 - \exp(-\rho e \mu^*)}{\mu(E_0) + \mu(E_i)}$$

d'où :

$$\frac{I_h}{I_e} = \frac{1 - \exp(-\rho h \mu^*)}{1 - \exp(-\rho e \mu^*)} \quad (\text{II.11})$$

Une couche est considérée comme mince si $z < 0,1$ ce qui conduit pour notre étude à une épaisseur maximale :

$$h_{\max} = \frac{0,0807}{\rho(\mu(E_0) + \mu(E_i))} \quad (\text{II.12})$$

Dans le cadre de l'approximation des couches minces le développement de l'expression (II.11) conduit simplement à :

$$h = \frac{I_h}{I_e} \cdot e \quad (\text{II.13})$$

or le nombre total N de coups détectés est lié à l'intensité I par la relation $N = I.t$ ce qui donne :

$$h = \frac{I_h}{I_e} \cdot e = \frac{N_h}{N_e} \cdot e$$

En tenant compte du temps de comptage t [71], l'incertitude commise sur la détermination de h est obtenue à l'aide de l'expression :

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{2}{\sqrt{t}} \cdot \left(\frac{\sqrt{I_h}}{I_h} + \frac{\sqrt{I_e}}{I_e} \right) + \frac{\Delta e}{e}$$

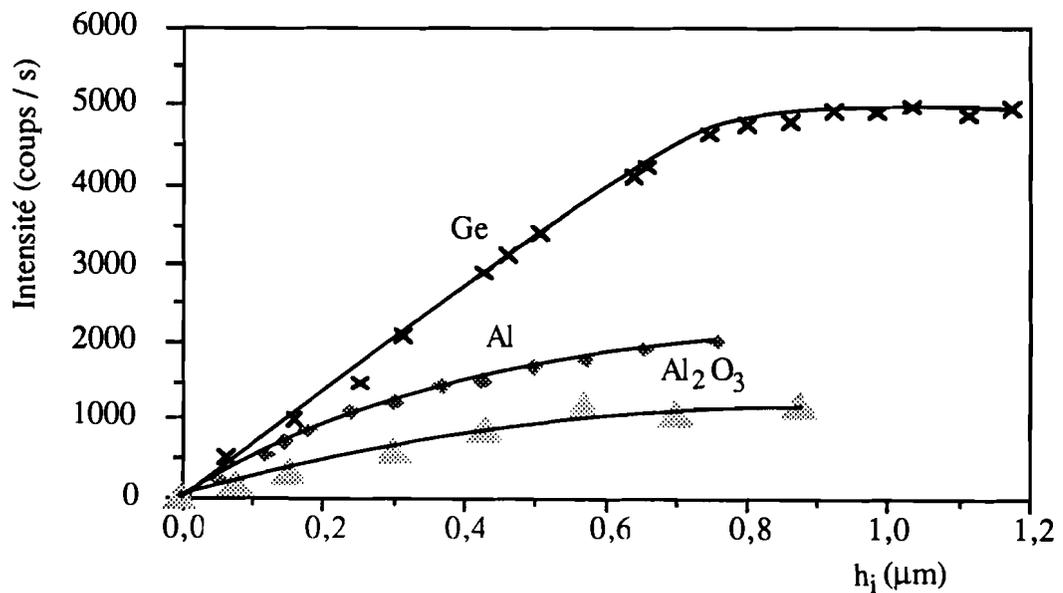


Figure 14 : Intensité mesurée par la méthode d'émission pour des couches minces de Ge, Al et Al_2O_3 ; h_i est l'épaisseur de la couche mesurée par interférométrie.

Avec un échantillon infiniment épais

L'expression (II.10) devient :

$$I_{\infty} = \frac{qF_i I_0(E_0)}{\mu(E_0) + \mu(E_i)} \quad (\text{II.14})$$

Ce qui permet d'obtenir l'expression de l'épaisseur h sous la forme :

$$h = \frac{\ln \frac{I_{\infty}}{I_{\infty} - I_h}}{\rho \left(\frac{\mu(E_0) + \mu(E_i)}{\sin \psi} \right)} \quad (\text{II.15})$$

Ici, il est important de connaître la valeur exacte de l'énergie équivalente E_0 qui produirait les mêmes effets d'excitation que le spectre polychromatique émis par le tube à rayons X (cf. II.1.3.1).

Résultats obtenus avec des couches minces de germanium pur et d'oxyde GeO_2

Nous avons utilisé comme étalon un dépôt de germanium dont l'épaisseur mesurée par in-terférométrie vaut $0,43 \mu\text{m}$ et l'intensité de fluorescence de la raie $K\alpha$ du germanium $I_e = 2795$ coups / s.

Tableau 8 : Mesure de l'épaisseur d'une couche de germanium : h_e valeur obtenue en fluorescence X par la méthode d'émission avec un étalon d'épaisseur $e = 0,43 \mu\text{m}$ et d'intensité $I_e = 2795$ coups/s; h_i valeur obtenue par interférométrie.

I_h (coups/s)	h_e (μm)	h_i (μm)	I_h (coups/s)	h_e (μm)	h_i (μm)
1025	0,16	0,16	4825	0,74	0,79
1370	0,23	0,25	4700	0,72	0,87
2042	0,31	0,29	4608	0,71	0,92
2902	0,45	0,47	4569	0,70	0,98
3189	0,49	0,50	4754	0,73	1,03
4130	0,64	0,64	4767	0,73	1,11
4221	0,65	0,66	5114	0,79	1,13
4754	0,74	0,76			

Nous présentons dans le tableau 8 une étude comparée des épaisseurs obtenues en fluorescence X par la méthode d'émission en utilisant la relation II.12 et de celles déterminées en interférométrie.

Nous constatons que pour les échantillons d'épaisseur supérieure ou égale à 0,80 μm , l'épaisseur calculée d'après l'approximation des couches minces n'est plus identique à celle mesurée en interférométrie.

Nous sommes donc au delà de l'épaisseur limite des couches minces de germanium, ce qui se caractérise sur la figure 14 par un écart à la linéarité pour la courbe représentant l'intensité de fluorescence en fonction de l'épaisseur. Ce résultat est confirmé par de nombreux chercheurs principalement par Cross *et al* [74] et J.R.Maldonado *et al* [75] qui ont travaillé sur des couches d'or et de cuivre. Signalons également les travaux de Willis [77] et de Shiraiwa [78].

A partir de la valeur expérimentale $h_{\text{max}} = 0,80 \mu\text{m}$ il est possible de déduire l'énergie E_0 correspondant à la radiation équivalente au spectre d'excitation. Pour ceci il suffit d'exprimer $\mu_{\text{Ge}}(E_0)$ à partir de l'expression II.12

$$\mu_{\text{Ge}}(E_0) = \frac{0,0807}{h_{\text{max}} \rho_{\text{Ge}}} \mu_{\text{Ge}}(E_{\text{Ge}}) \quad (\text{II.16})$$

et d'utiliser les valeurs numériques contenues dans le tableau 6 :

$$\mu_{\text{Ge}}(E_0) = 175,21 \text{ cm}^2 / \text{g}.$$

Au moyen de la table des valeurs des coefficients d'absorption massique du germanium, il est possible de déduire la valeur de E_0 soit : $E_0 = 11,5 \text{ keV}$.

A partir de cette valeur nous avons pu déterminer l'épaisseur limite et le coefficient d'absorption massique pour une couche mince de GeO_2 :

$$h_{\text{max}} = 1,44 \mu\text{m}.$$

Résultats obtenus pour les couches minces d'aluminium et d'alumine

Nous avons opéré de la même manière que précédemment mais en utilisant un étalon d'aluminium constitué par une couche mince d'épaisseur 0,12 μm dont l'intensité de fluorescence de la raie $K\alpha$ était 516 coups / s. Le tableau 9 et la figure 14 montrent que l'épaisseur maximale d'aluminium pour laquelle on peut appliquer l'approximation des couches minces est environ 0,21 μm .

Tableau 9 : Epaisseurs de couches minces d'aluminium mesurées par la méthode d'émission (étalon: $e = 0,12 \mu\text{m}$, $I_e = 516 \text{ coups / s}$).

I_h (coups/s)	248	516	747	1350	1660	2440
h_e (μm)	$0,06 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,05$
h_i (μm)	$0,05 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$

Une démarche analogue à celle adoptée pour le germanium nous conduit à :

$$\mu_{\text{Al}}(E_0) = 1084,61 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$\text{et } E_0 = 2,70 \text{ KeV.}$$

On constate que cette énergie est sensiblement identique à celle de la raie $L\alpha$ du rhodium.

Du résultat précédent, on peut déduire que, pour l'alumine, l'épaisseur limite est :

$$h_{\text{max}} = 0,15 \mu\text{m.}$$

II.2.3.3. Comparaison des méthodes de mesure

Nous présentons ci-après les résultats comparés des épaisseurs mesurées en interférométrie et en fluorescence X par la méthode d'absorption et d'émission.

On constate que :

- dans les limites des couches minces, la méthode d'émission donne des valeurs comparables à celles mesurées par interférométrie ; les valeurs données par la méthode d'absorption se révèlent légèrement inférieures à celles obtenues par la méthode d'émission ;
- au delà des limites des couches minces, seules, la méthode interférométrique et la méthode d'absorption sont applicables à la détermination des épaisseurs. Nous pouvons constater dans le tableau 10 que la méthode d'émission donne des résultats (h_e) qui s'écartent de ceux obtenus par les autres méthodes.

Par ailleurs, la méthode d'émission présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'un étalon aux caractéristiques connues.

Pour la valeur de $z = 0,1$ (cf. II-1.2.3), l'erreur systématique commise sur l'épaisseur dans une mesure par émission est de l'ordre de 5%. Cette erreur devient inférieure à 0,5% si z est inférieur à 0,01. Pour des couches de très faibles épaisseurs, la méthode d'émission devient plus performante que la méthode interférométrique.

Tableau 10 : Comparaison des valeurs de l'épaisseur obtenues en fluorescence X par la méthode d'absorption, h_a , et la méthode d'émission, h_e , avec celles mesurées en interférométrie, h_i .

Echantillon	Matériau	h_i (μm)	h_a (μm)	h_e (μm)
6	Ge	$0,92 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,06$
	Al	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,02$
8	Ge	$0,98 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,08$	$0,70 \pm 0,06$
	Al	$0,34 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,05$
12	Ge	$0,85 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,08$	$0,72 \pm 0,06$
	Al	$0,75 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,12$
13	Ge	$0,25 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,02$
	Al ₂ O ₃	$0,39 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,07$
23	GeO ₂	$1,32 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,08$	$1,33 \pm 0,04$
	Al ₂ O ₃	$0,75 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,10$
24	GeO ₂	$0,78 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,07$	$0,79 \pm 0,02$
	Al ₂ O ₃	$0,43 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,07$
27	Ge	$0,67 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,02$
	Al ₂ O ₃	$0,70 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,07$	$0,59 \pm 0,12$
28	Ge	$0,79 \pm 0,020$	$0,75 \pm 0,08$	$0,77 \pm 0,04$
	Al	$0,25 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,06$
29	GeO ₂	$1,68 \pm 0,04$	$1,63 \pm 0,08$	$1,52 \pm 0,12$
	Al ₂ O ₃	$0,70 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,08$
30	Al ₂ O ₃	$2,12 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,13$	$1,67 \pm 0,32$
	Ge	$0,31 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,02$

II.3 CARACTERISATION EN COMPOSITION

II.3.1 TECHNIQUES UTILISEES

II.3.1.1 Spectrométrie de fluorescence X

Pour avoir la concentration d'un matériau, on utilise la méthode d'émission avec un étalon mince dont la masse est connue ainsi que la concentration des différents éléments le

composant. L'échantillon dont on désire connaître la composition doit également avoir une masse connue. Dans ces conditions, la relation IV.4 nous permet d'écrire [66-72, 85] :

$$C_i(A) = \frac{I_i(A)}{I_i(\text{et})} \cdot \frac{m_e}{m_A} \cdot C_i(\text{et}) \quad (\text{II.17})$$

avec : m_e , masse de l'étalon ;

m_A , masse de l'échantillon A dont on doit déterminer la composition ;

$I_i(\text{et})$, intensité de la raie $K\alpha$ (par exemple) d'un élément majeur et mesurable i de l'étalon ;

$I_i(A)$, intensité de l'élément i dans l'échantillon A ;

$C_i(\text{et})$, fraction massique de l'élément i de l'étalon ;

$C_i(A)$, fraction massique de l'élément i dans A que l'on cherche à déterminer.

Cas de l'oxyde de germanium

Pour un échantillon de GeO_2 stoechiométrique (étalon), on a :

$$C_{\text{Ge}}(\text{et}) = \frac{M_{\text{Ge}}}{M_{\text{Ge}} + 2M_{\text{O}}} \quad \implies \quad C_{\text{Ge}} = 0,694.$$

La valeur de la fraction massique de Ge dans l'échantillon (A) de composition GeO_x :

$$C_{\text{Ge}}(A) = \frac{M_{\text{Ge}}}{M_{\text{Ge}} + xM_{\text{O}}}$$

est calculée au moyen de la relation II.17 ce qui permet de déterminer

$$x = \frac{4,54}{C_{\text{Ge}}(A)} - 4,54 \quad (\text{II.18})$$

Cas de l'alumine

De la même manière avec un étalon d'alumine stoechiométrique Al_2O_3 ($C_{\text{Al}}(\text{et})=0,529$), on peut déduire la composition d'un échantillon A de formule Al_2O_x :

$$x = \frac{3,375}{C_{\text{Al}}(A)} - 3,375 \quad (\text{II.19})$$

Les erreurs commises sur la concentration $C_i(A)$ et sur la valeur de x sont respectivement :

$$\frac{\Delta C_i(A)}{C_i(A)} = \frac{\Delta I_i(A)}{I_i(A)} + \frac{\Delta m_A}{m_A} + \frac{\Delta I_i(\text{et})}{I_i(\text{et})} + \frac{\Delta m_e}{m_e}$$

$$\text{et} \quad \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta C_i(A)}{C_i(A)(1-C_i(A))}$$

II.3.1.2 Spectrométrie RBS

Principe de la rétrodiffusion élastique

La spectrométrie de rétrodiffusion de RUTHERFORD (RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) repose sur le phénomène de diffusion élastique que subissent des particules chargées lorsqu'elles pénètrent dans le champ coulombien des noyaux atomiques [79-83].

Lorsqu'un faisceau de particules monoénergétiques vient frapper perpendiculairement une cible très mince, on peut observer à l'aide d'un détecteur :

- que presque toutes les particules incidentes réapparaissent de l'autre côté de la cible avec des énergies très légèrement réduites et des directions légèrement modifiées,
- qu'un certain nombre de particules incidentes sont rétrodiffusées par les noyaux atomiques composant la cible.

Le signal émis par le détecteur, correspondant aux particules rétrodiffusées, peut être amplifié et analysé par une chaîne de mesure permettant l'obtention d'un spectre caractéristique de la cible.

Facteur de diffusion élastique K

Lorsqu'une particule de masse m , de vitesse V_0 et d'énergie cinétique E_0 subit un choc élastique avec une autre particule immobile de masse M , il y a conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système.

Nous définissons dans la figure 15 toutes les grandeurs caractérisant la collision élastique entre ces deux particules.

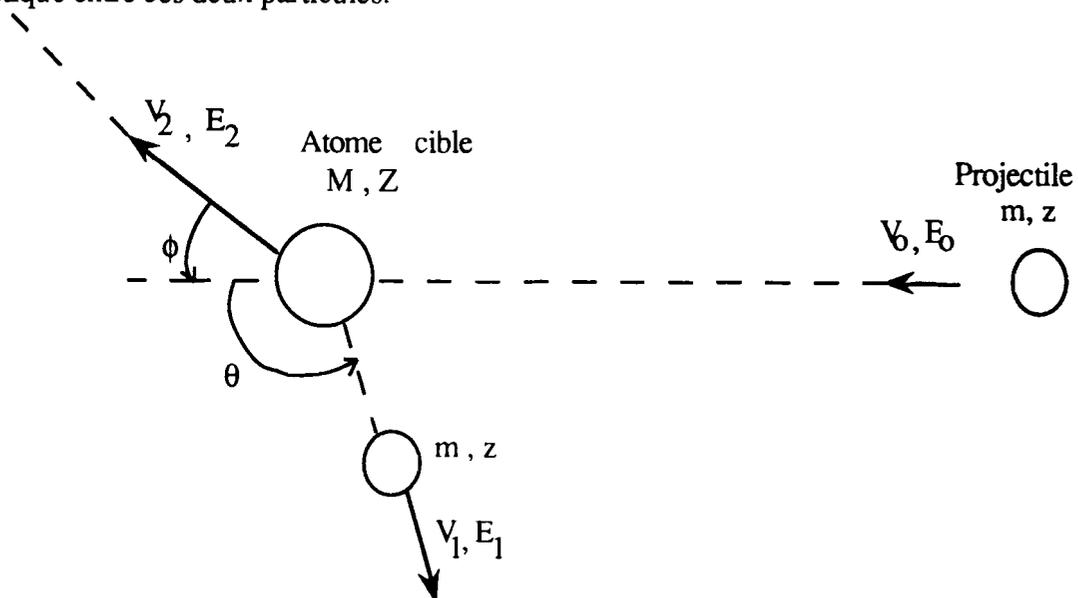


Figure 15 Représentation schématique de la collision d'un projectile de masse m , de numéro atomique z et de vitesse V_0 avec un atome cible immobile de masse M , de numéro atomique Z .

Après la collision, le projectile et l'atome de la cible possèdent respectivement les vitesses V_1 et V_2 et les énergies E_1 et E_2 . Les angles d'observation θ et ϕ sont pris positivement; tous les paramètres sont considérés dans le référentiel du laboratoire.

On définit le facteur de diffusion élastique ou facteur cinématique de l'atome cible K par la relation :

$$E_1 = KE_0 \quad (\text{II.20})$$

$$\text{d'où } K = \left[\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{m + M} \right]^2$$

K est obtenu à partir des équations de conservation d'énergie cinétique et de quantité de mouvement. Nous constatons qu'il ne dépend que des masses M et m et de l'angle θ de rétrodiffusion. Lorsque l'énergie incidente E_0 est fixée ainsi que l'angle de détection θ , l'énergie des ions rétrodiffusés dépend uniquement de la nature des atomes présents à la surface de l'échantillon. La mesure de cette énergie des particules rétrodiffusées permet d'identifier les atomes composant la cible et leur répartition en profondeur. Cette identification n'est possible qu'à condition que la différence d'énergie ΔE_1 de particules rétrodiffusées par des atomes de masse voisine soit suffisamment grande pour pouvoir les distinguer.

Cette caractéristique $\frac{dE_1}{M}$, appelée sélectivité ou résolution en masse est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dE_1}{M} = 2kE_0 \frac{dk}{M} \quad (\text{II.21})$$

avec $k = \sqrt{K}$

La sélectivité est proportionnelle à l'énergie du faisceau incident. Pour améliorer la résolution, il suffit d'augmenter l'énergie du faisceau incident E_0 .

La sélectivité décroît lorsque l'angle d'observation θ s'éloigne de 180° .

Dans la pratique, l'observation à 180° étant impossible, le détecteur est placé à un angle d'observation compris entre 150° et 170° sans qu'il y ait de perte significative de la sélectivité.

Section efficace de diffusion σ

La probabilité pour qu'une particule soit rétrodiffusée à un angle θ et observée sous un angle solide $d\Omega$ est exprimée par la section efficace différentielle $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta$ qui est définie par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \frac{\text{nombre de particules rétrodiffusées dans un angle solide } d\Omega}{\text{nombre de particules incidentes par unité de surface}}$$

Si l'énergie E_0 est comprise entre 1 keV et quelques MeV, l'interaction est considérée comme purement coulombienne. Autrement dit, la distance minimale entre le projectile et la cible est grande par rapport aux dimensions des noyaux mais petite par comparaison au rayon de BOHR ($r_0 = 0,53 \text{ \AA}$).

La section efficace différentielle est donnée par la formule :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \left[\frac{zZe^2}{8\pi\epsilon_0 E_0 \sin^2\theta}\right]^2 \cdot \frac{\left[\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M}\sin\theta\right)^2}\right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m}{M}\sin\theta\right)^2}} \quad (\text{II.22})$$

où e est la charge de l'électron.

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- le nombre de particules rétrodiffusées, pour une cible donnée, est proportionnel à z^2 ; un faisceau incident d'ions lourds améliorera la sensibilité.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est proportionnelle à Z^2 ; plus les éléments de la cible seront lourds, meilleure sera la sensibilité.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est inversement proportionnelle à E_0^2 ; le rendement de rétrodiffusion décroît rapidement quand l'énergie du projectile augmente. Par conséquent, il sera judicieux d'utiliser des faisceaux de faible énergie pour améliorer la sensibilité.

Lorsque $m \ll M$ nous retrouvons l'expression proposée par RUTHERFORD [80] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \left[\frac{zZe^2}{16\pi\epsilon_0 E_0 \sin^2\frac{\theta}{2}}\right]^2.$$

Perte d'énergie: notion de pouvoir d'arrêt

Les ions non rétrodiffusés pénètrent dans le matériau à analyser et perdent de l'énergie tout au long de leur parcours. La perte d'énergie ΔE pour une profondeur Δx dépend de la nature et de la vitesse du projectile mais aussi de la composition et du nombre d'atomes par unité de volume de la cible (figure 16).

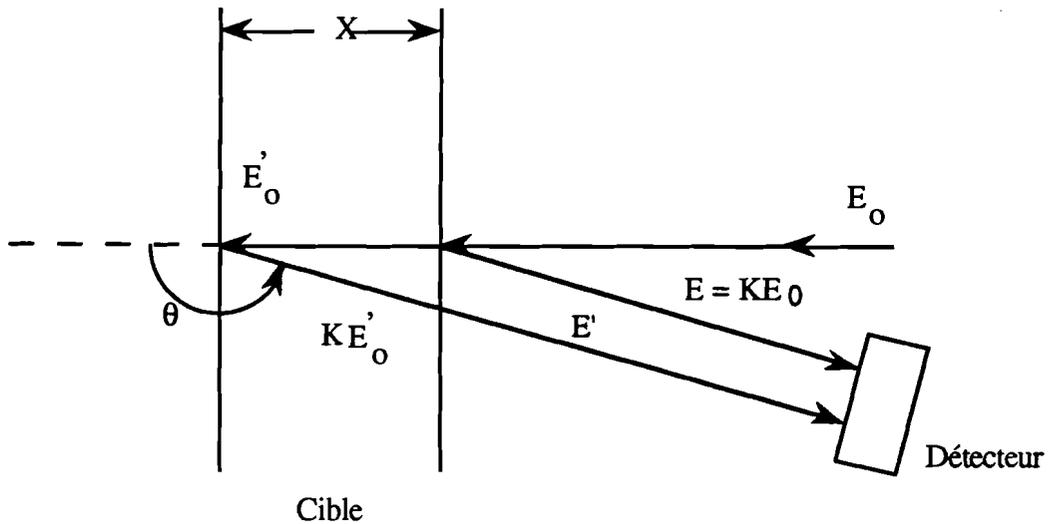


Figure 16 : Notations nécessaires au calcul du pouvoir d'arrêt.

A une profondeur x , les ions incidents ont une énergie E'_0 inférieure à l'énergie E_0 des ions incidents rétrodiffusant sur la surface. La perte d'énergie ($E_0 - E'_0$) est fonction des pouvoirs d'arrêt des éléments de la cible.

A la profondeur x , les ions incidents qui vont rétrodiffuser sous l'angle θ auront une énergie KE'_0 et vont être détectés avec une énergie E' étant donné qu'ils perdront à nouveau de l'énergie sur le trajet retour. La mesure de l'énergie E' sur le spectre d'énergie $N(E)$ permet de déterminer l'épaisseur x où a eu lieu l'interaction.

Le pouvoir d'arrêt $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ est défini comme le produit de la section efficace d'arrêt ϵ par la masse volumique ρ du matériau :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \rho \cdot \epsilon .$$

Pour un composé $A_m B_n$, la section efficace d'arrêt ϵ_{AmBn} est donnée par la loi de BRAGG [83] :

$$\epsilon_{AmBn} = m \epsilon_A + n \epsilon_B .$$

ϵ_A et ϵ_B étant les sections efficaces d'arrêt des éléments A et B.

Si la masse volumique du composé $A_m B_n$ est ρ_{AmBn} , le pouvoir d'arrêt du matériau sera :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{AmBn} = \rho_{AmBn} \cdot \epsilon_{AmBn}$$

La connaissance des pouvoirs d'arrêt des différents éléments, permet d'établir une relation énergie-profondeur pour chaque élément entre la profondeur x dans le matériau et la différence d'énergie $\Delta E = (KE_0 - E')$:

$$E'_0 = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx.$$

Après intégration, l'énergie KE'_0 est égale à :

$$KE'_0 = K \left[E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \right]$$

Sur le trajet de retour $\frac{x}{|\cos \theta|}$, la particule perd encore de l'énergie et à la sortie son énergie est :

$$E' = KE'_0 - \int_0^{\frac{x}{|\cos \theta|}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx$$

Il résulte des relations précédentes que l'écart d'énergie ΔE entre un ion rétrodiffusé en surface (KE_0) et rétrodiffusé à la profondeur $x(E')$ vaut :

$$\Delta E = KE_0 - E' = KE_0 - \left[KE'_0 - \int_0^{\frac{x}{|\cos \theta|}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \right]$$

$$\Delta E = K \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx + \int_0^{\frac{x}{|\cos \theta|}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx$$

Le facteur de perte d'énergie est déterminé à partir des pouvoirs d'arrêt qui sont connus, déterminés expérimentalement ou calculés par la méthode décrite par CHU et ZIEGLER [82].

Dispersion en énergie

La perte d'énergie ΔE pour une particule traversant un échantillon homogène d'épaisseur Δx peut fluctuer autour d'une valeur moyenne ΔE . Cette variation statistique de

perte d'énergie ($\delta\Delta E$) est appelée dispersion en énergie (straggling) ; elle limite la précision sur la perte d'énergie donc sur la résolution en énergie.

Plus l'échantillon est épais, plus la fluctuation statistique est grande car la résolution en énergie (ou en masse) dépend de l'épaisseur de matière traversée par la particule.

Ce phénomène peut être négligé pour des cibles minces mais est considérable pour des cibles épaisses.

Appareillage

Les principaux composants du système expérimental utilisé pour les analyses RBS sont présentés dans la figure 17.

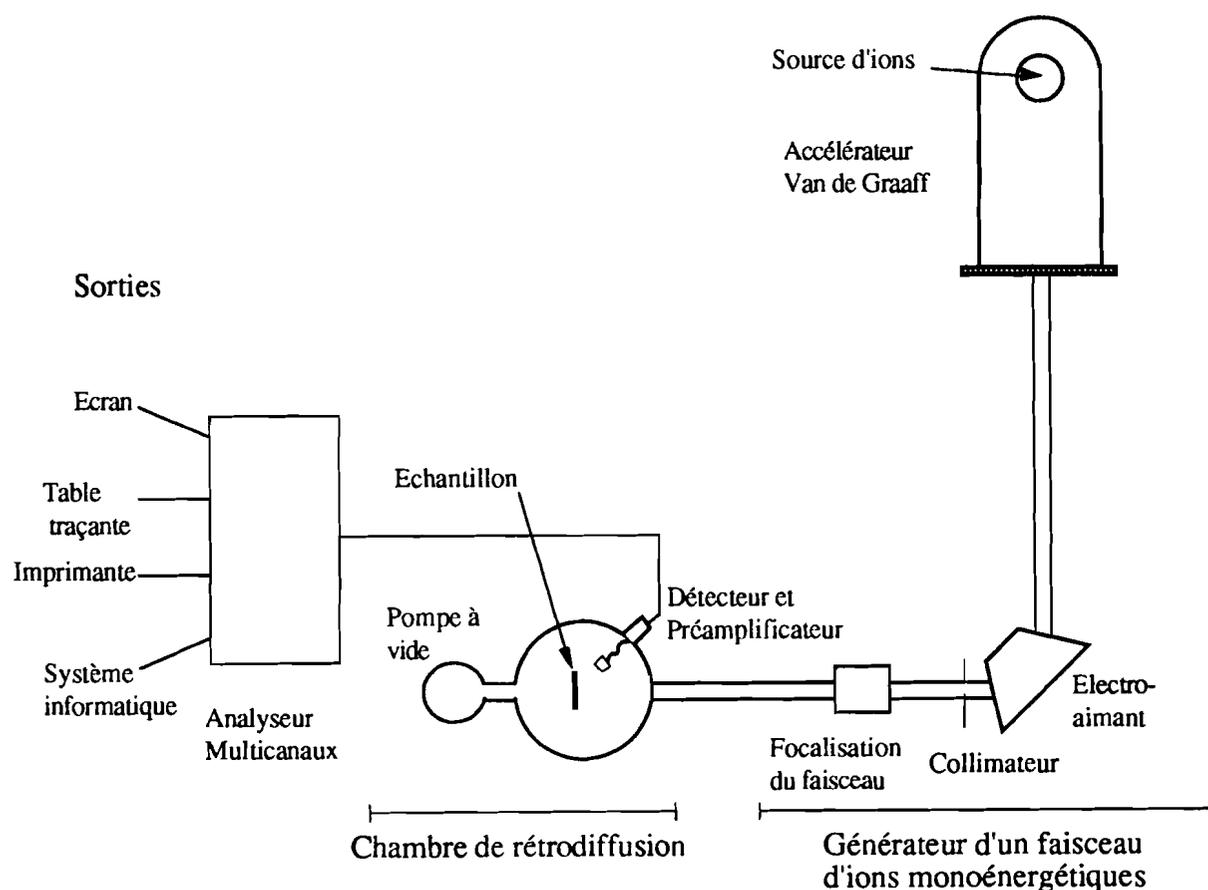


Figure 17 : Système expérimental utilisé pour les analyses RBS.

Ce sont :

- une source associée à un accélérateur de particules : l'accélérateur utilisé, du type Van de Graaff, est constitué d'une chambre à ionisation où les ions sont produits et d'une colonne où les ions sont focalisés et accélérés ;
- un système de calibration en énergie et un collimateur : un électroaimant sépare les ions de différentes énergies de manière à ce que les ions dont l'énergie a été sélectionnée sortent orthogonalement. Ces ions sont ensuite collimatés et dirigés sur la cible à analyser ;
- un porte-échantillon ;
- un détecteur : les ions rétrodiffusés à 160° sont comptés à l'aide d'un détecteur de particules ;
- un système de traitement de données : les énergies de ces ions détectés sont analysées et emmagasinées à l'aide d'un système d'analyse multicanaux.

Le résultat de l'expérience est stocké dans un fichier, puis traité par simulation à l'aide d'un programme informatique RUMP.

Conditions opératoires : spectres théoriques

Le faisceau incident utilisé est constitué d'ions $^4\text{He}^+$. Nous avons fixé l'énergie des ions $^4\text{He}^+$ à 2 MeV. Lorsque l'énergie de ces ions dépasse cette valeur, la collision avec des atomes légers tel que l'oxygène ne peut plus être considérée comme étant élastique et par conséquent le calcul de RUTHERFORD pour déterminer la section efficace différentielle ne peut plus être appliqué : l'interprétation des spectres devient plus difficile.

En limitant l'énergie incidente à 2 MeV, la sélectivité K et la largeur des pics $\frac{dE}{dx}$ nous permettent de séparer les différents pics pour des épaisseurs de dépôt d'environ $0,3 \mu\text{m}$.

Pour une bonne résolution des pics, le temps d'acquisition a été fixé à 900s. Pour chaque série de mesure, il est nécessaire d'établir une relation entre le numéro du canal de l'analyseur et l'énergie correspondante. Pour cette raison, nous réalisons les spectres de trois éléments purs : le carbone vitreux, l'or déposé sur silicium et le silicium.

Comme le faisceau d'ions incidents $^4\text{He}^+$ peut avoir une section variable, nous avons choisi la valeur 1 mm^2 , ce qui permet de détecter d'éventuels gradients sur la surface.

Dans la figure 18 nous présentons le spectre expérimental ($^4\text{He}^+$, 2 MeV) d'un dépôt d'alumine ($800 \cdot 10^{15} \text{ mol / cm}^2$) sur un substrat de carbone pur et la simulation correspondante obtenue à l'aide du programme informatique RUMP. Nous avons aussi noté dans cette figure les concepts introduits dans la partie théorique.

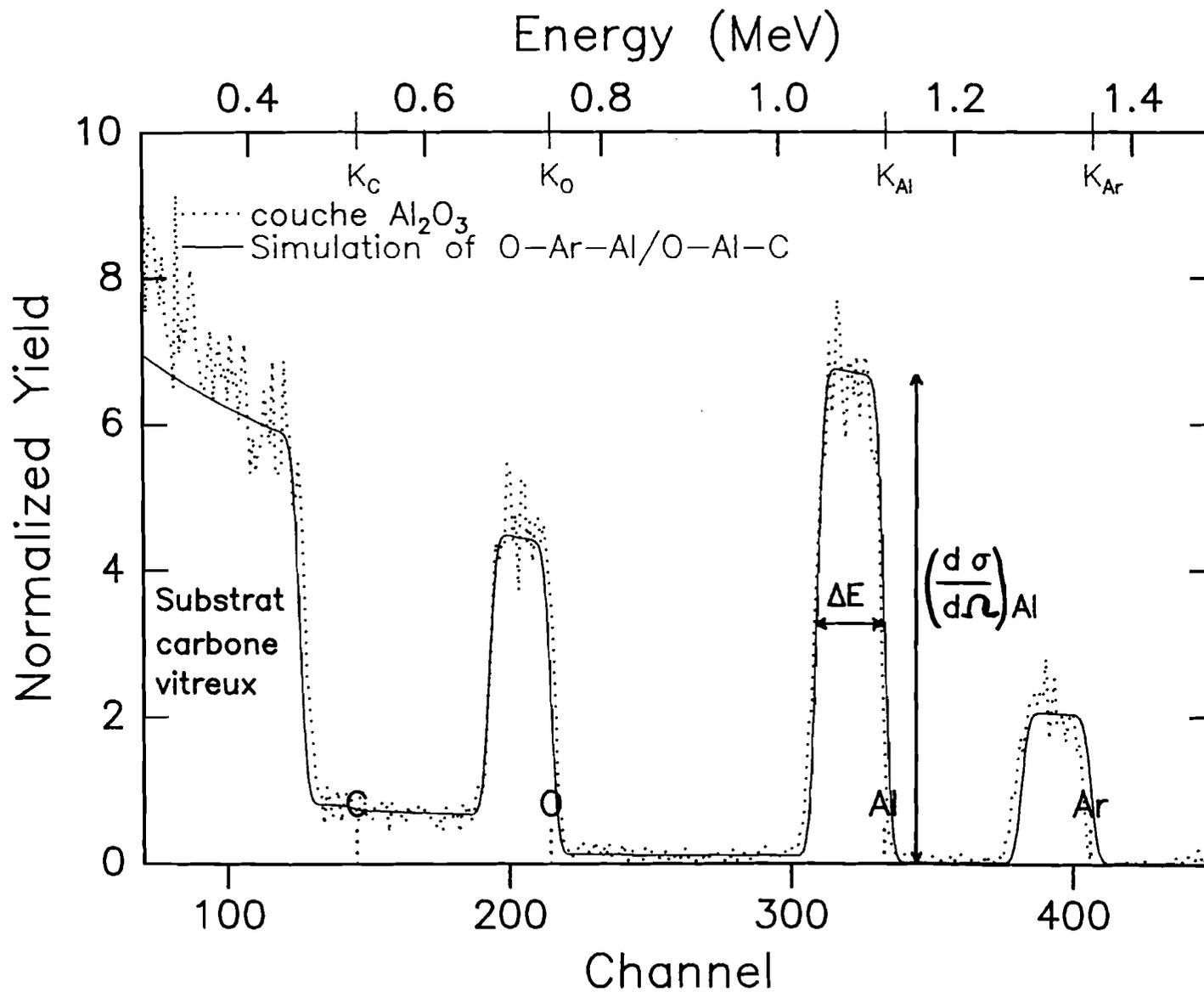


Figure 18 : Spectre expérimental et théorique de rétrodiffusion d'une couche mince d'alumine.

II.3.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'analyse en composition par RBS a été menée dans le but d'optimiser les conditions de pulvérisation de nos matériaux diélectriques. Nous développons plus particulièrement l'étude des dépôts d'alumine avant de donner les résultats se rapportant à des monocouches GeO_2 et Ge-Pb-O et à des multicouches de ces divers diélectriques. Les résultats de l'analyse RBS seront en suite comparés à ceux obtenus par fluorescence X.

II.3.2.1 Etude des dépôts d'alumine par RBS

L'analyse RBS a porté sur des dépôts d'alumine d'épaisseur voisine de $0,17 \mu\text{m}$ pour lesquels le substrat en carbone vitreux était placé à 75 mm de la cible. Les essais réalisés à différents endroits de chaque couche ont montré qu'il n'y avait ni gradient de concentration dans le plan de la couche ni gradient de concentration suivant l'épaisseur. Pour des conditions de pulvérisation bien définies, on obtient un dépôt de composition parfaitement reproductible.

Influence de la composition et de la pression du gaz plasmagène

Les dépôts d'alumine ont été réalisés avec une puissance RF de 500W ($6,37\text{W}/\text{cm}^2$) sur des substrats refroidis. Deux spectres RBS particuliers sont présentés dans les figures 18 et 19.

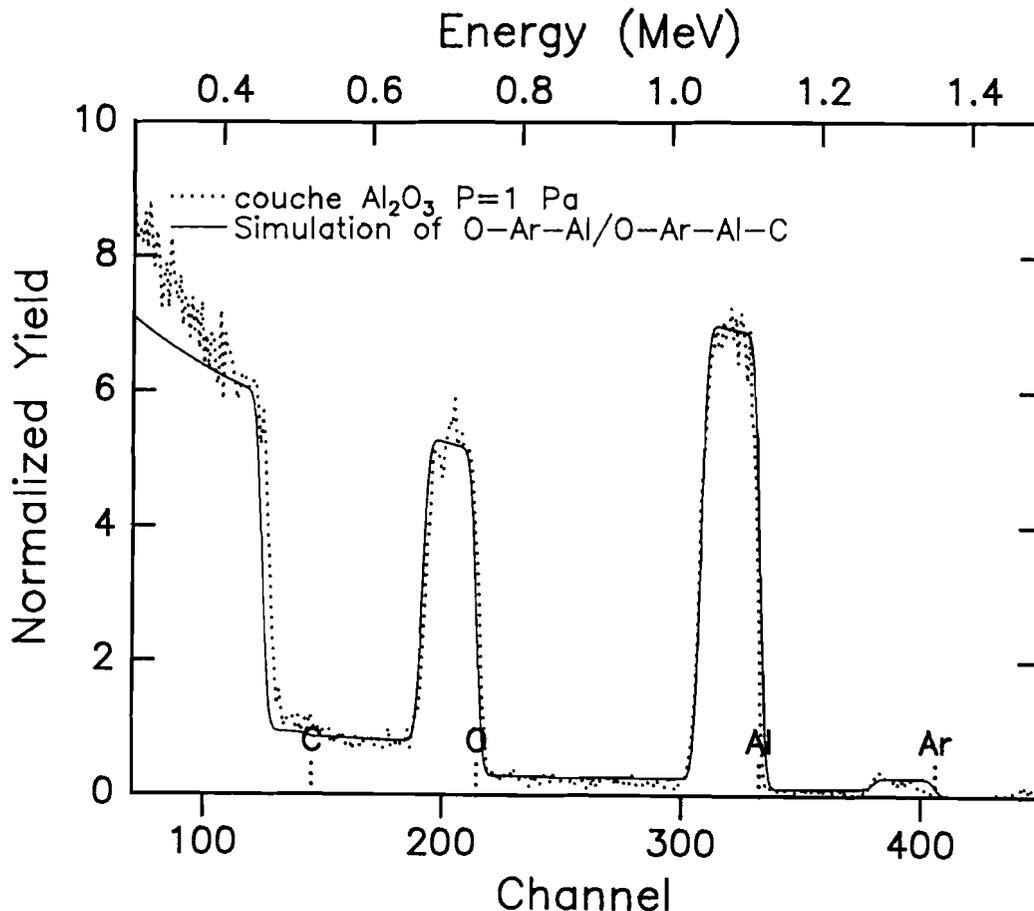


Figure 19 : Spectre ($^4\text{He}^+$, 2 MeV) d'un dépôt d'alumine (plasma Ar, pression 1Pa, puissance RF : 500W) : simulation de $\text{Al}_2\text{O}_3,04\text{Ar}0,02$.

Tableau 11 : Composition d'échantillons d'alumine obtenus à la pression totale de 1 Pa. Les couches analysées sont numérotées dans l'ordre d'interaction avec le faisceau ($^4\text{He}^+$, 2 MeV).

Plasma	couche analysée	"épaisseur" $\times 10^{15}$ molécules/cm ²	Composition
Argon	1	398	$\text{Al}_2\text{O}_{3,2}\text{Ar}_{0,03}$
	2	100000	$\text{CO}_{0,07}$
Ar (95%)-O ₂ (5%)	1	450	$\text{Al}_2\text{O}_{3,85}\text{Ar}_{0,04}$
	2	100000	$\text{CO}_{0,05}$

Tableau 12 : Composition des dépôts d'alumine obtenus avec différents plasmas (puissance RF : 500 W; distance cible-substrat : 75 mm).

Composition du plasma	Pression (Pa)	Composition du dépôt	O / Al	Ar (%)
Ar	0,1	$\text{Al}_2\text{O}_{2,96}\text{Ar}_{0,29}$	$1,48 \pm 0,03$	5,5
	0,5	$\text{Al}_2\text{O}_{2,98}\text{Ar}_{0,04}$	$1,49 \pm 0,03$	0,8
	1	$\text{Al}_2\text{O}_{3,02}\text{Ar}_{0,04}$	$1,51 \pm 0,03$	0,7
Ar (98%)-O ₂ (2%)	0,1	$\text{Al}_2\text{O}_{2,99}\text{Ar}_{0,28}$	$1,49 \pm 0,03$	5,5
	0,5	$\text{Al}_2\text{O}_{3,10}\text{Ar}_{0,05}$	$1,55 \pm 0,03$	0,97
	1	$\text{Al}_2\text{O}_{3,30}\text{Ar}_{0,04}$	$1,65 \pm 0,03$	0,75
Ar (95%)-O ₂ (5%)	0,1	$\text{Al}_2\text{O}_{3,04}\text{Ar}_{0,26}$	$1,52 \pm 0,03$	4,9
	0,5	$\text{Al}_2\text{O}_{3,44}\text{Ar}_{0,07}$	$1,72 \pm 0,03$	1,3
	1	$\text{Al}_2\text{O}_{3,7}\text{Ar}_{0,05}$	$1,85 \pm 0,03$	0,87

Les exemples de résultats du tableau 11 montrent que, dans la simulation des spectres, on distingue la composition du dépôt (couche 1) de celle du substrat (couche 2).

Nous avons étudié la composition des dépôts d'alumine réalisés avec un gaz plasmagène dont la pression était comprise entre 0,1 Pa et 1 Pa et qui était constitué soit d'argon pur soit d'un mélange argon-oxygène contenant au maximum 5% d'oxygène. Le tableau 12 regroupe les résultats les plus intéressants.

La figure 20 montre que O / Al , le nombre d'atomes d'oxygène rapporté au nombre d'atomes d'aluminium, augmente avec la concentration d'oxygène dans le plasma lorsque la pression totale est maintenue constante. Cette augmentation est d'autant plus importante que la pression est plus grande.

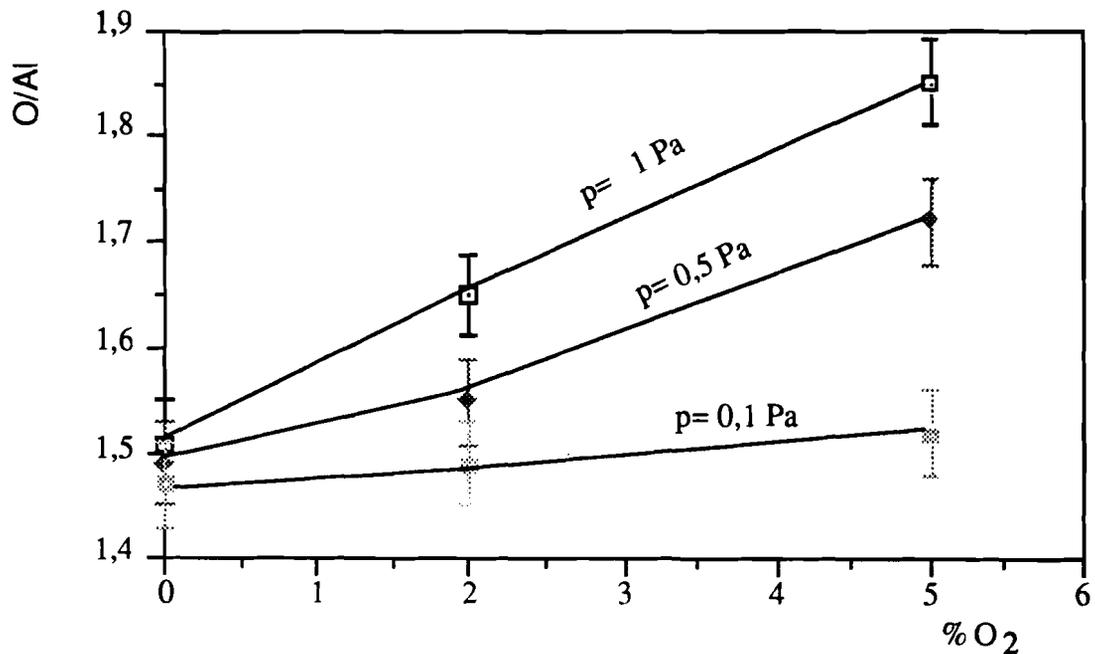


Figure 20 : Variation de la concentration en oxygène dans une couche en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz plasmagène pour différentes pressions de travail p .

On constate que la concentration en oxygène dans le dépôt est voisine de celle de l'alumine stoechiométrique ($O / Al = 1,5$) pour la plus faible pression de travail (0,1 Pa) tant que la concentration en oxygène dans le plasma n'est que de quelques pour-cent.

Pour la pression de 1 Pa, le dépôt présente un important excès d'oxygène ($O / Al = 1,85$) lorsque le plasma contient 5% d'oxygène [33, 35, 43, 44].

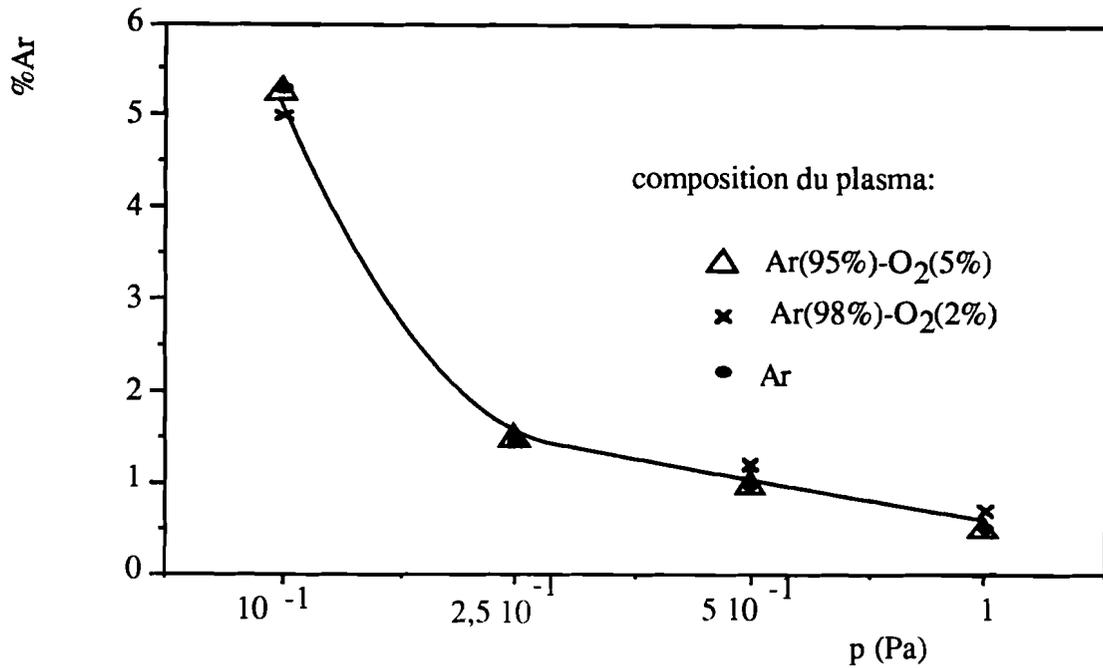


Figure 21 : Variation de la fraction molaire d'argon incorporé dans un dépôt d'alumine en fonction de la pression de travail p .

La fraction molaire de l'argon dans une couche ne varie pratiquement pas avec la composition du plasma. Par contre, comme le montre la figure 21, elle augmente beaucoup lorsque la pression de travail diminue ; elle atteint 5% à 0,1Pa. Ce résultat est confirmé par d'autres chercheurs tels que Nowicki [35] et Bathia *et al* [33].

La variation de la composition du dépôt avec la pression du gaz plasmagène peut facilement être expliquée à partir du libre parcours moyen des atomes.

A 0,1 Pa, le libre parcours moyen des atomes expulsés de la cible et des atomes d'argon qui rebondissent sur la cible est grand. Une importante quantité d'atomes d'argon vient s'implanter dans le dépôt en cours d'élaboration.

A 1 Pa, les atomes d'argon sont freinés dans leur déplacement en direction du substrat par les chocs successifs qu'ils subissent avec les particules du plasma : la quantité d'argon incorporée est environ six fois moindre.

L'alumine déposée à la plus faible pression dans un plasma d'argon pur présente un léger déficit en oxygène. La stoechiométrie est rétablie en introduisant une faible quantité d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

Il est très important de noter que, suivant les conditions opératoires, il s'incorpore dans le dépôt soit beaucoup d'argon soit un excès d'oxygène [33, 35, 43, 44]. Un dépôt d'alumine stoechiométrique contenant une très faible quantité d'argon est obtenu en pulvérisant dans un plasma d'argon pur à la pression de 1Pa.

Influence de la puissance RF

L'influence de la puissance RF sur le rapport O / Al et la teneur en argon du dépôt est illustrée respectivement par les figures 22 et 23 présentant les résultats obtenus avec un plasma Ar (98%)-O₂ (2%).

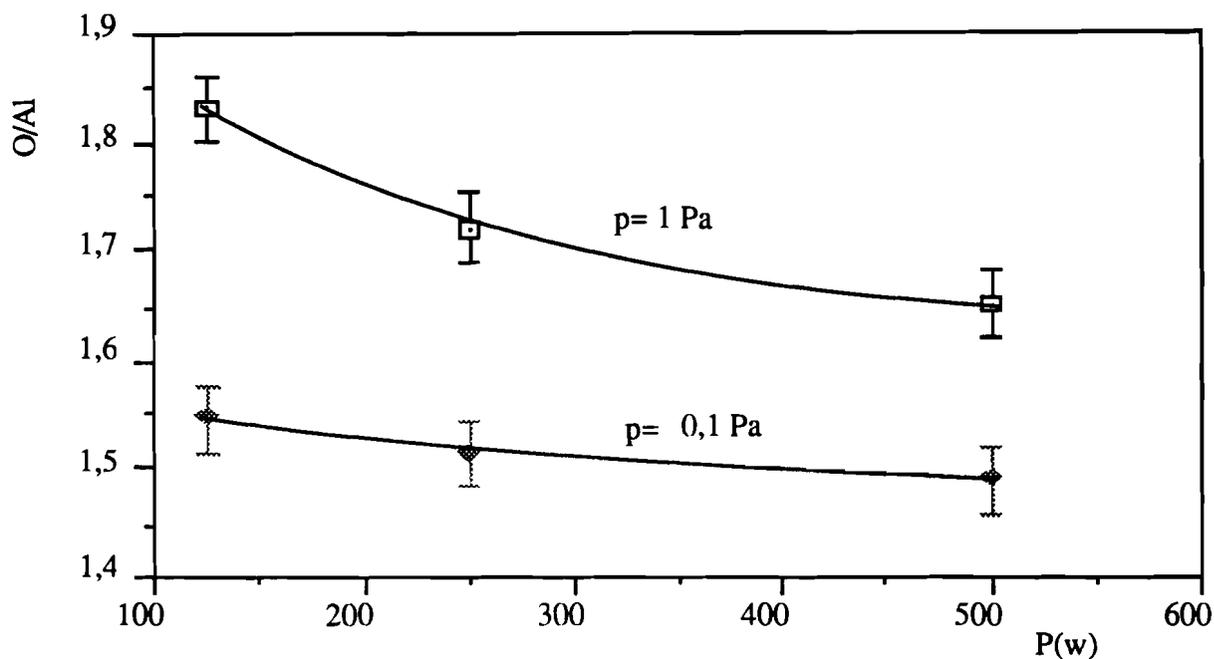


Figure 22 : Variation du rapport O/Al en fonction de la puissance R.F pour un plasma Ar (98%)-O₂(2%) à deux pressions de travail différentes.

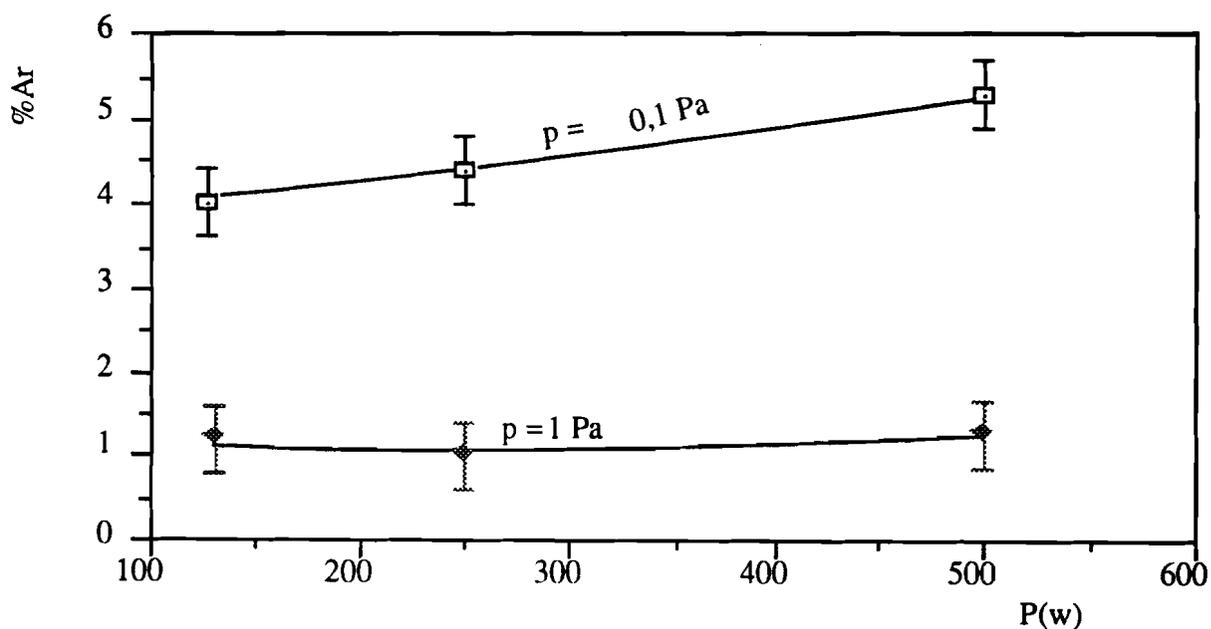


Figure 23 : Variation de la fraction molaire de l'argon incorporé dans un dépôt d'alumine en fonction de la puissance RF à deux pressions de travail avec un plasma Ar (98%)-O₂ (2%).

On constate que le rapport O / Al diminue quand la puissance augmente. A la pression de travail de 0,1 Pa la valeur 1,5 du rapport O / Al est obtenue pour la puissance maximale 500W. A 1 Pa tous les dépôts présentent un excès d'oxygène.

Lorsque la puissance augmente, la concentration d'argon dans le dépôt diminue légèrement pour une pulvérisation faite à la pression 1 Pa, alors qu'elle augmente à la pression de 0,1 Pa. A cette pression la diminution de l'excès d'oxygène est compensée par une augmentation du taux d'argon. Cette augmentation du taux d'argon avec la puissance RF vient confirmer notre hypothèse de l'influence de la pression sur le mécanisme d'incorporation. A 0,1 Pa en raison de leur libre parcours moyen important les atomes d'argon qui arrivent à la surface du dépôt après rebondissement sur la cible ont une vitesse qui dépend directement du champ électrique accélérateur au voisinage de la cible, donc s'implantent d'autant plus facilement que la puissance RF est grande.

Influence de la température du substrat

L'objectif de cette étude était de faire diminuer le taux d'argon incorporé dans le dépôt.

Pour ceci nous avons élaboré à la pression pour laquelle le taux d'argon est le plus important (0,1 Pa), des échantillons sur un substrat chauffé à des températures pouvant atteindre 400 °C. La figure 24 présente les résultats obtenus.

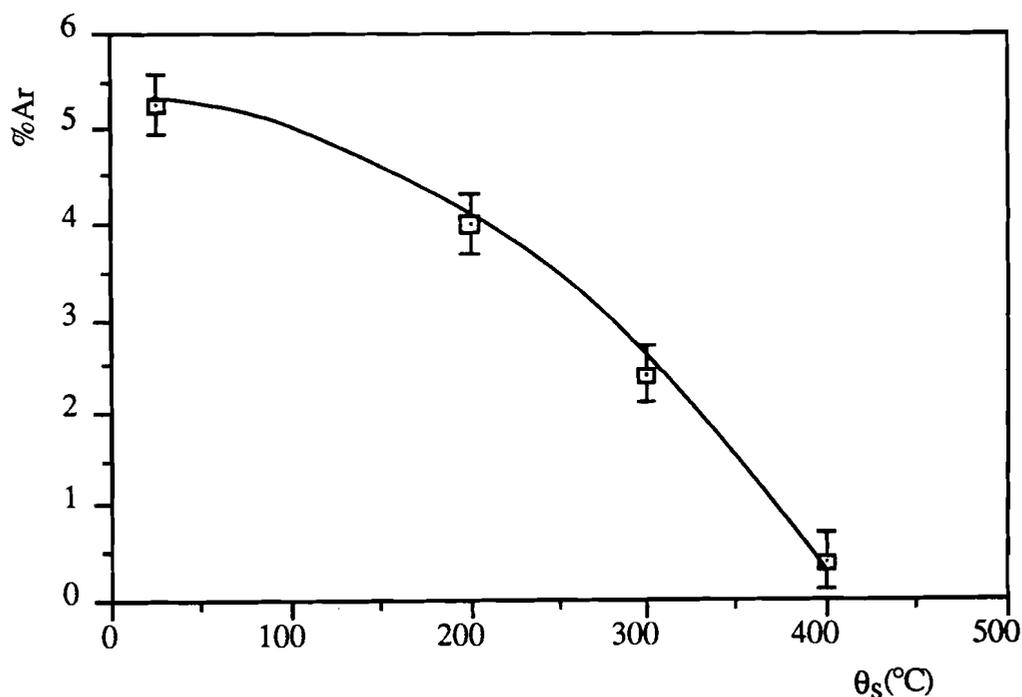


Figure 24 : Fraction molaire de l'argon dans l'alumine déposée à différentes températures du substrat (plasma Ar (98%)-O₂ (2%), pression 0,1 Pa, puissance RF 500 W).

On constate que la fraction molaire de l'argon diminue nettement au dessus de 200 °C ; elle n'est plus que 0,4% à 400 °C alors qu'elle était supérieure à 5% à la température ambiante[56].

Nous pensons que ce résultat est dû à la mobilité des atomes déposés qui augmente avec la température . La surface de la couche étant en permanence bombardée par les atomes qui viennent s'y condenser, l'argon implanté peut d'autant plus facilement être expulsé sous forme de gaz que sa mobilité est élevée.

Ce résultat est fort intéressant; cependant, les couches d'alumine déposées à des températures supérieures à 250 °C adhèrent mal au substrat. Par ailleurs, nous avons fait une analyse thermogravimétrique jusqu'à 900 °C des échantillons contenant beaucoup d'argon ; nous n'avons constaté aucune perte de masse.

L'analyse R.B.S. confirme ce résultat : la concentration en argon dans une couche d'alumine n'est pas modifiée par un chauffage postérieur à l'élaboration.

II.3.2.2 Etude des dépôts de GeO₂ par R.B.S.

L'étude R.B.S. a été conduite sur des échantillons d'épaisseur voisine de 0,15 µm obtenus par pulvérisation RF simple d'une cible en oxyde de germanium vitreux de diamètre de 50 mm située à 75 mm du substrat refroidi.

Influence de la composition et de la pression du gaz plasmagène

Les dépôts ont essentiellement été élaborés avec une puissance RF de 125 W (6,37W/cm²) à la pression 1 Pa pour les mêmes compositions de gaz plasmagène que celles présentées pour l'alumine.

En raison de l'impossibilité à travailler avec une pression inférieure à 0,5 Pa en pulvérisation RF simple, notre étude en fonction de la pression a été réduite à la comparaison des deux pressions 0,5 et 1 Pa. Dans ce champ d'investigation restreint nous n'avons trouvé aucune variation nette de la composition du dépôt avec la pression.

Le tableau 13 regroupe quelques résultats caractéristiques de l'étude de la composition du dépôt d'oxyde de germanium en fonction de la composition du plasma. Un spectre R.B.S. particulier est montré dans la figure 25.

Tableau 13 : Composition des dépôts d'oxyde de germanium obtenus pour différentes compositions du plasma

Plasma	Pression (Pa)	Composition
Ar	1	$\text{GeO}_{1,98}\text{Ar}_{0,03}$
Ar (98%)-O ₂ (2%)	0,5	$\text{GeO}_{2,03}\text{Ar}_{0,01}$
	1	$\text{GeO}_{2,015}\text{Ar}_{0,01}$
Ar (95%)-O ₂ (5%)	1	$\text{GeO}_{2,10}\text{Ar}_{0,01}$

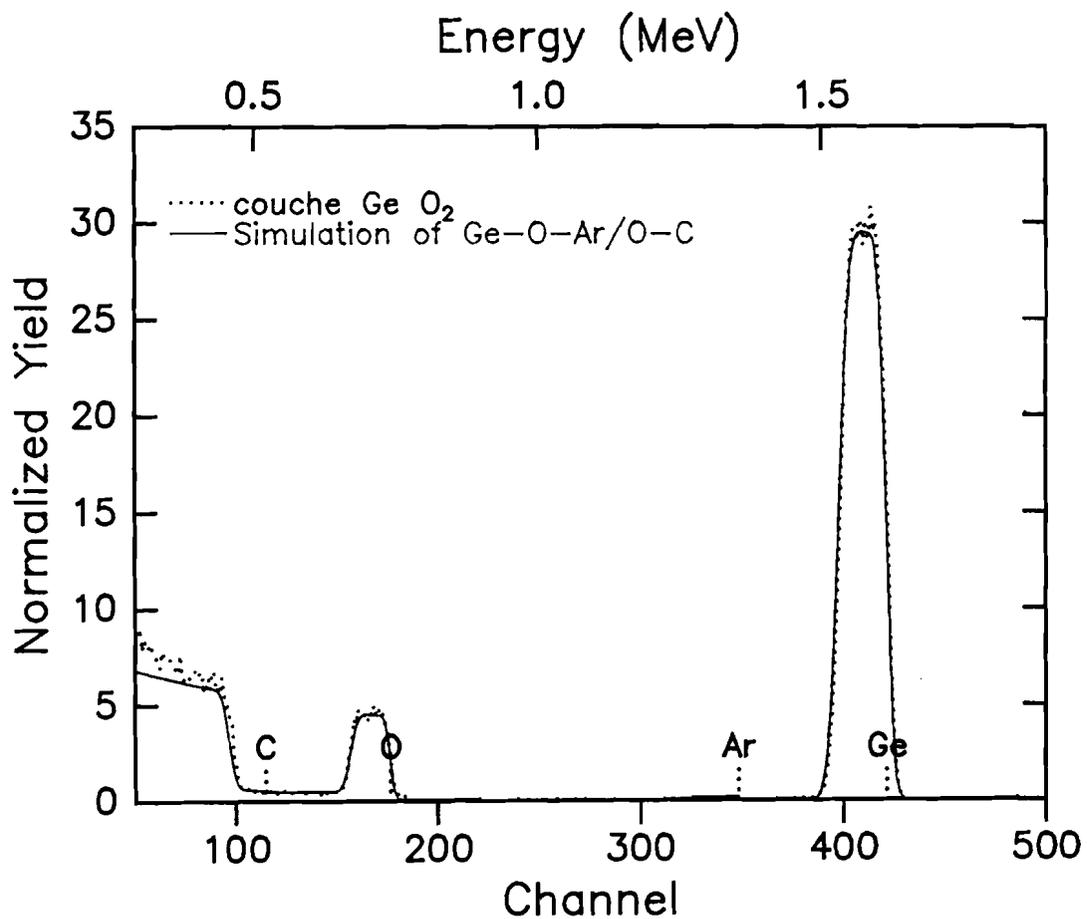


Figure 25 : Spectre R.B.S. d'une couche mince de GeO₂.

C'est en introduisant environ 2% d'oxygène dans le plasma d'argon que l'on obtient de l'oxyde de stœchiométrie GeO₂. Les dépôts élaborés sous argon pur présentent un léger déficit en oxygène.

Par ailleurs, on constate que l'argon incorporé dans les dépôts de GeO_2 est en quantité plus faible que dans les dépôts d'alumine. En conséquence, nous n'avons pas jugé nécessaire de chauffer le substrat pour diminuer une telle contamination.

Influence de la puissance RF

Pour des puissances de pulvérisation comprises entre 50 et 125 W, nous n'avons pas noté de variation significative de la composition des dépôts d'oxyde de germanium.

II.3.2.3 Etude d'une couche mince de Ge-Pb-O par R.B.S.

La figure 26 montre le spectre R.B.S. d'un dépôt mince d'oxyde mixte de germanium et de plomb élaboré dans les conditions données au chapitre I. La composition de cette couche est $\text{GePb}_{1,05}\text{O}_{3,05}\text{Ar}_{0,05}$. Le germanium et le plomb sont donc respectivement au degré d'oxydation +4 et +2. Comme dans les cas précédents le dépôt est légèrement contaminé par l'argon.

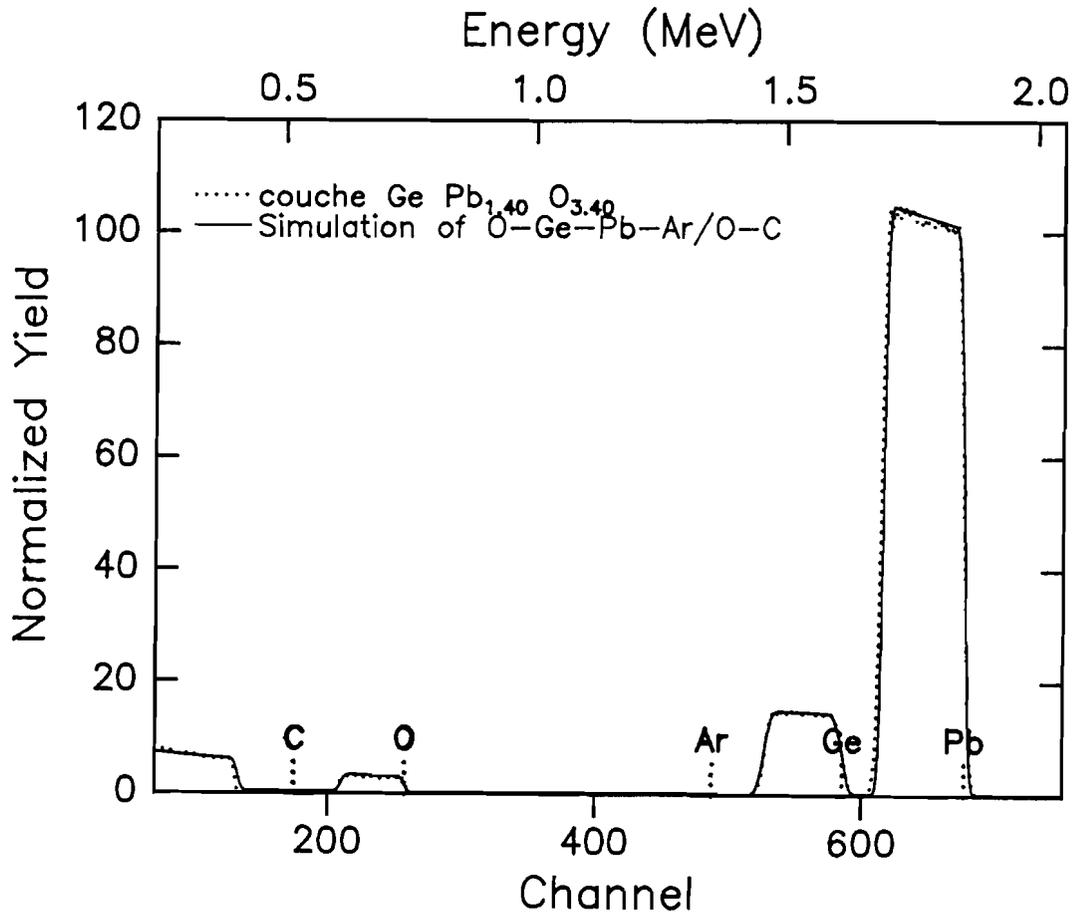


Figure 26 : Spectre R.B.S. d'une couche mince Ge-Pb-O (épaisseur 0,23 μm) élaboré dans les conditions suivantes : cible en germanium de diamètre 50 mm sur laquelle sont déposés 6 secteurs en plomb d'aire 1/16^{ème} ; distance cible substrat : 25 mm ; pression totale : 1 Pa ; plasma Ar (90%)-O₂ (10%) ; puissance RF : 35 W.

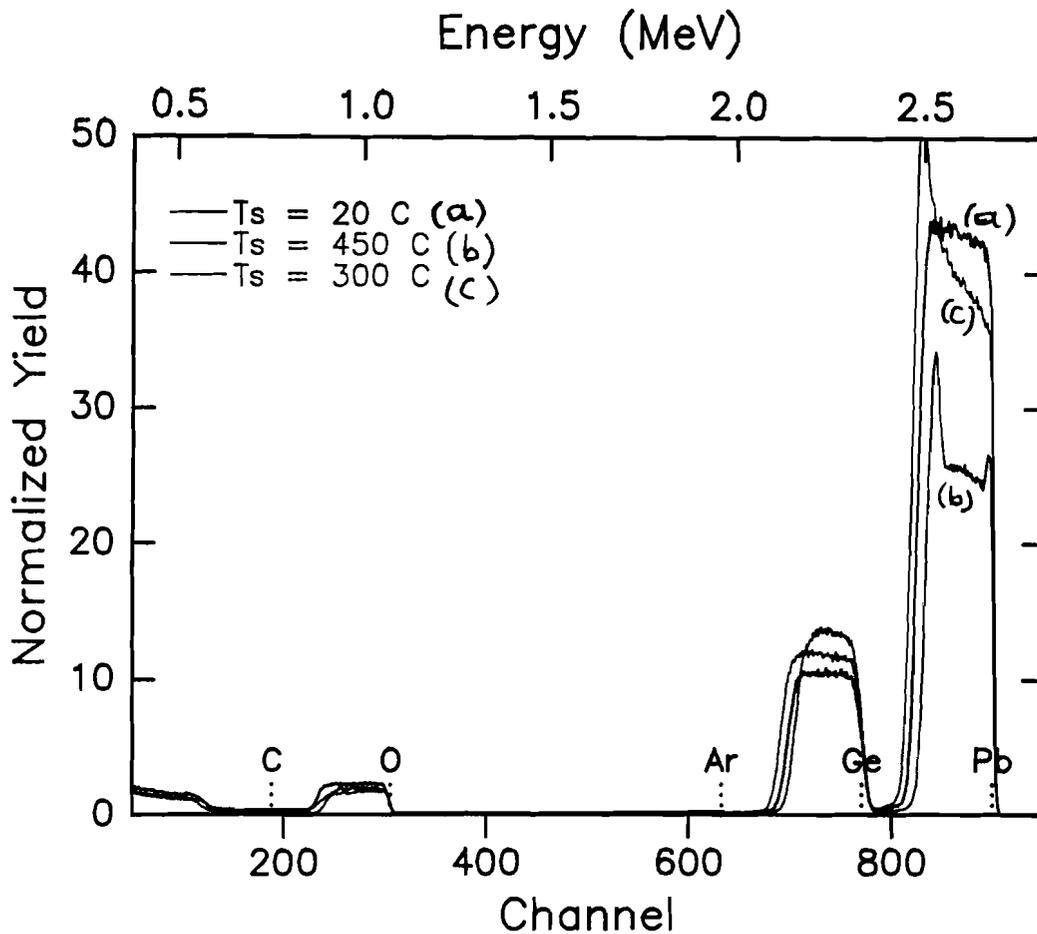


Figure 27 : Spectre R.B.S. de couches minces Ge-Pb-O obtenues avec différentes températures de substrat.

Nous ne développons pas ici l'optimisation des conditions de pulvérisation des couches minces Ge-Pb-O qui ont fait l'objet d'une étude complète au laboratoire[17]. La cible choisie conduit au matériau qui a les meilleures performances dans le domaine des diélectriques.

Les principaux éléments à prendre en compte pour notre étude sont les suivantes :

- il n'y a pas de variation de la composition du dépôt lorsque la pression du gaz plasmagène passe de 0,5 à 1 Pa ;

- lorsque la puissance RF dépasse 50 W la température de la cible atteint la température de fusion du plomb ;

- les couches déposées sur un substrat dont la température est supérieure à 300 °C présentent un déficit en oxygène et un gradient de la concentration en plomb. Les spectres R.B.S. présentés dans la figure 27 permettent d'illustrer le comportement en température des dépôts d'oxyde mixte de germanium et de plomb.

II.3.2.4 Etude des multicouches diélectriques par RBS

Nous avons fait une analyse R.B.S. systématique des multicouches utilisées comme diélectriques afin de vérifier non seulement leur composition mais de contrôler les diffusions éventuelles pouvant se produire aux interfaces. Les échantillons analysés ont une épaisseur totale comprise entre 0,10 et 0,20 μm ; plusieurs spectres R.B.S. sont présentés à titre d'exemple dans les figures 28 et 29. Le tableau 14 regroupe quelques résultats de l'analyse en composition.

Tableau 14 : Composition des dépôts de multicouches obtenues avec des plasmas argon-oxygène.

Echan-tillon	Matériaux	Conditions de dépôts			Analyse R.B.S.		
		p (Pa)	O ₂ (%)	P (W)	N° de couche	Epaisseur $\times 10^{15}$ molécules/cm ²	Composition
M ₁	Al ₂ O ₃	0,5	5	500	1	250	Al ₂ O _{3,6} Ar _{0,02}
	GeO ₂	0,5	2	125	2	140	GeO _{2,07} Ar _{0,02}
					3	100000	C ₁ O _{0,02}
M ₂	GeO ₂	0,5	2	125	1	130	GeO _{2,05} Ar _{0,03}
	Ge-Pb-O	1	10	35	2	85	GeO _{3,3} Pb _{1,3} Ar _{0,03}
					3	100000	C ₁ O _{0,01}
M ₃	Al ₂ O ₃	0,5	5	500	1	140	Al ₂ O _{3,45} Ar _{0,06}
	GeO ₂	0,5	2	125	2	150	GeO _{2,08} Ar _{0,08}
	Al ₂ O ₃	0,5	5	500	3	140	Al ₂ O _{3,45} Ar _{0,06}
					4	100000	C ₁ O _{0,01} Ar _{0,01}
M ₄	GeO ₂	0,5	2	125	1	110	GeO _{2,08} Ar _{0,03}
	Al ₂ O ₃	0,5	5	500	2	60	Al ₂ O _{3,4} Ar _{0,02}
	GeO ₂	0,5	2	125	3	100	GeO _{2,08} Ar _{0,02}
					4	100000	C ₁ O _{0,09}
M ₅	GeO ₂	0,5	2	125	1	120	GeO _{2,07} Ar _{0,04}
	Ge-Pb-O	1	10	35	2	75	GePb _{1,35} O _{1,35} Ar _{0,02}
	GeO ₂	0,5	2	125	3	120	GeO _{2,08} Ar _{0,04}
					4	100000	C ₁ O _{0,03}

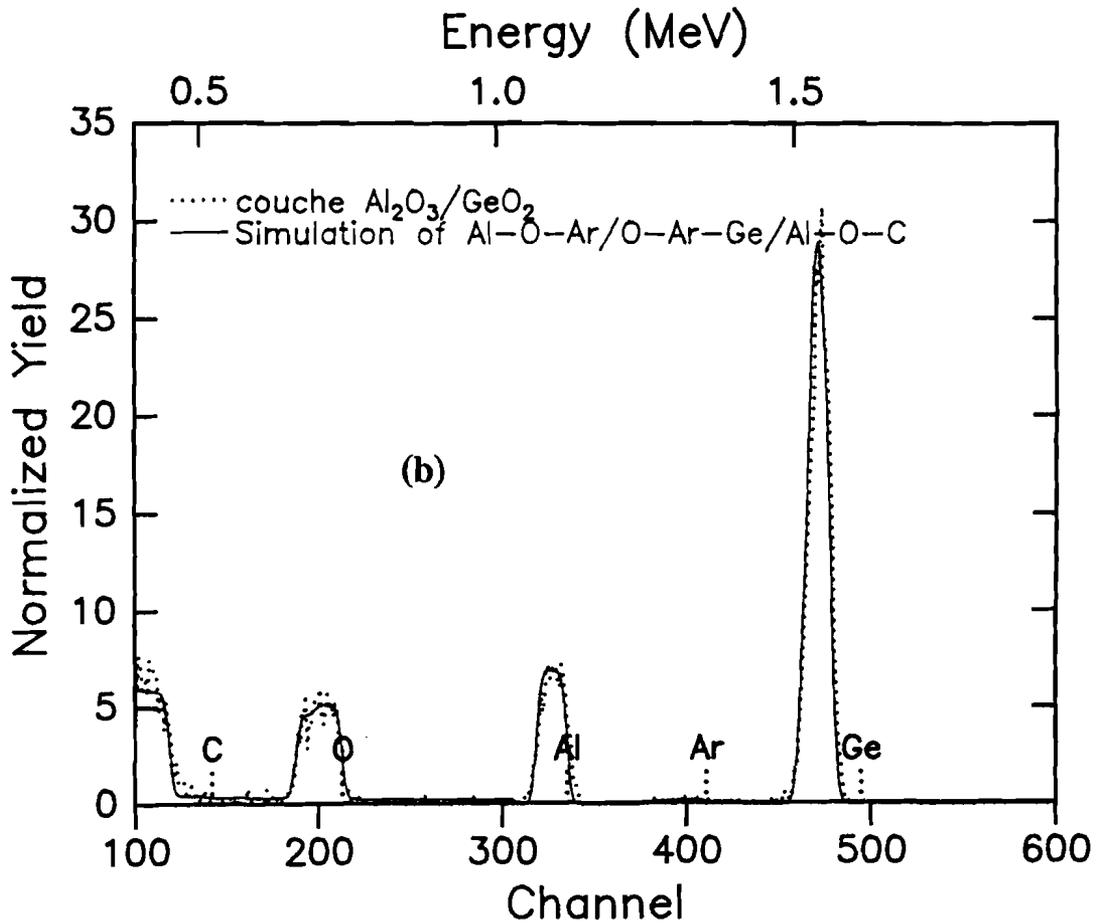
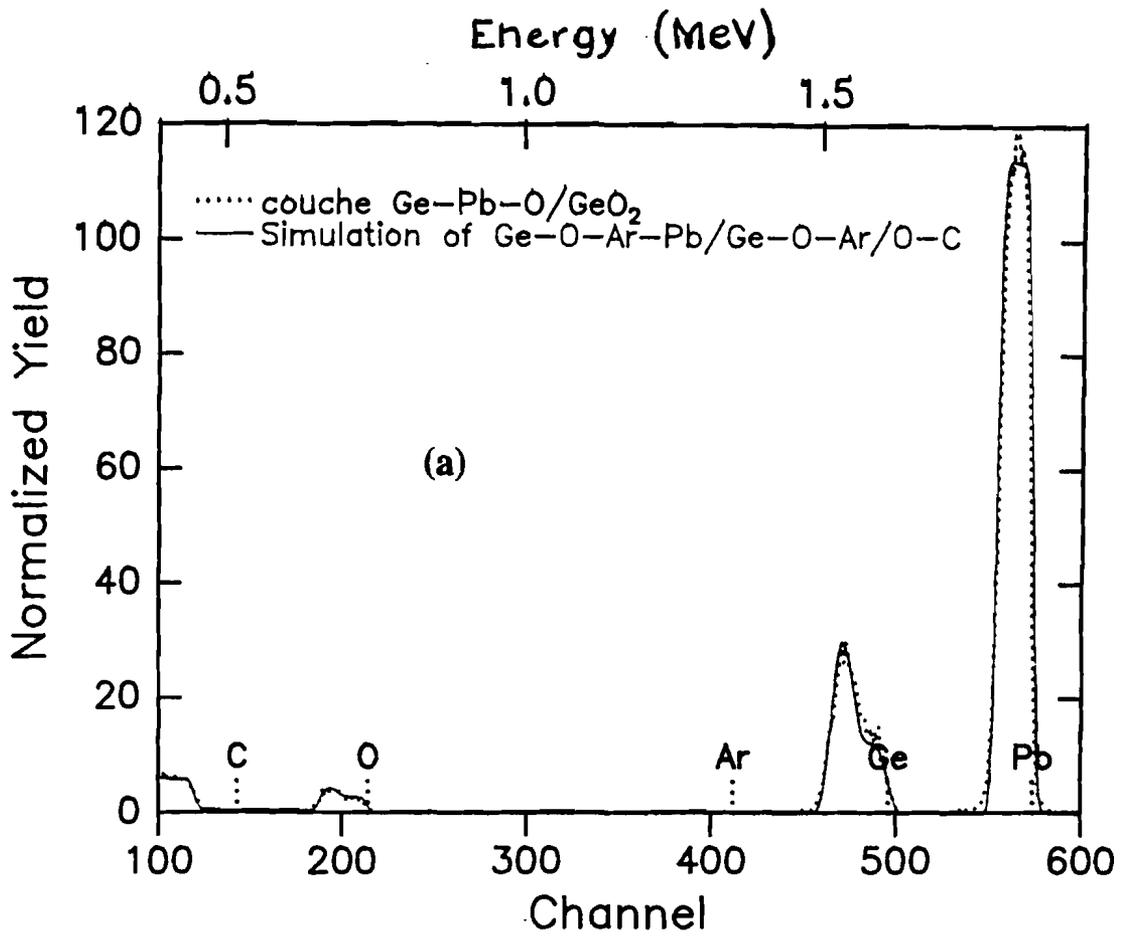


Figure 28 : Spectres R.B.S. de dépôts bicouches. Exemples : fig. a (Ge-Pb-O/GeO₂),
 fig. b (Al₂O₃/GeO₂)

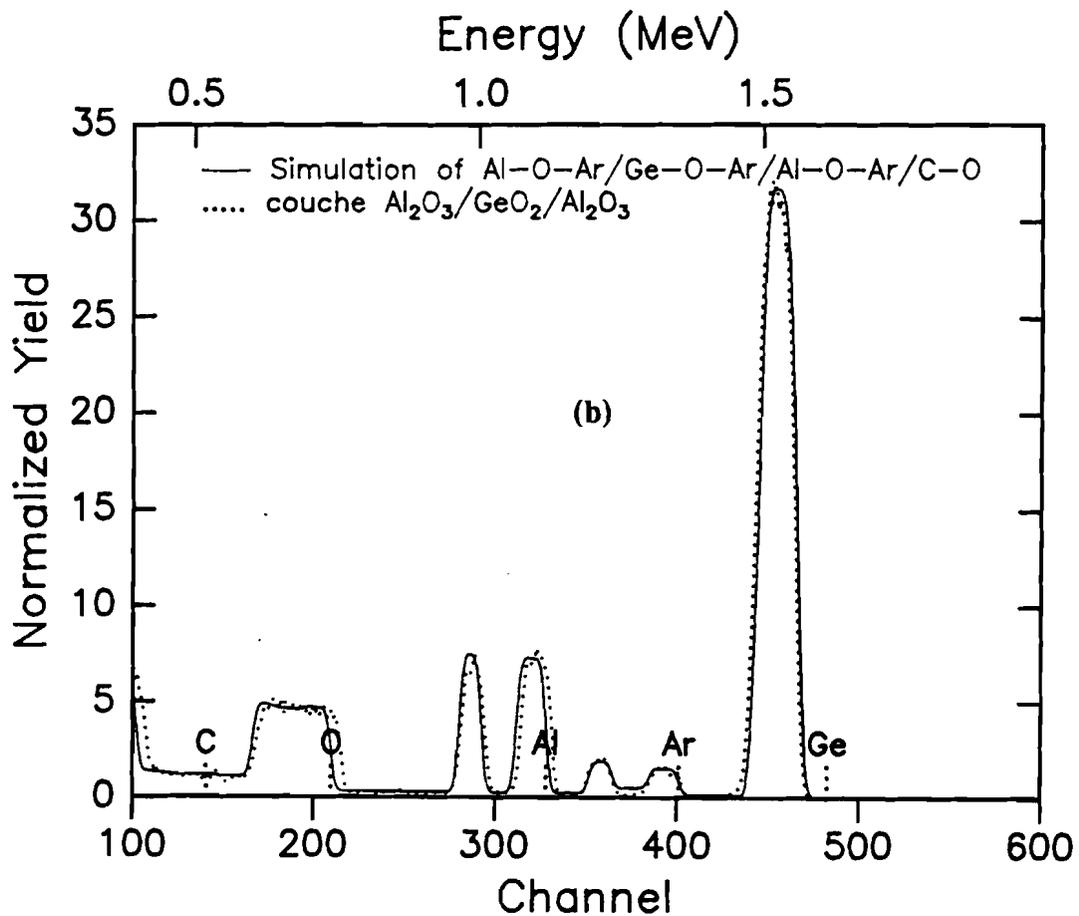
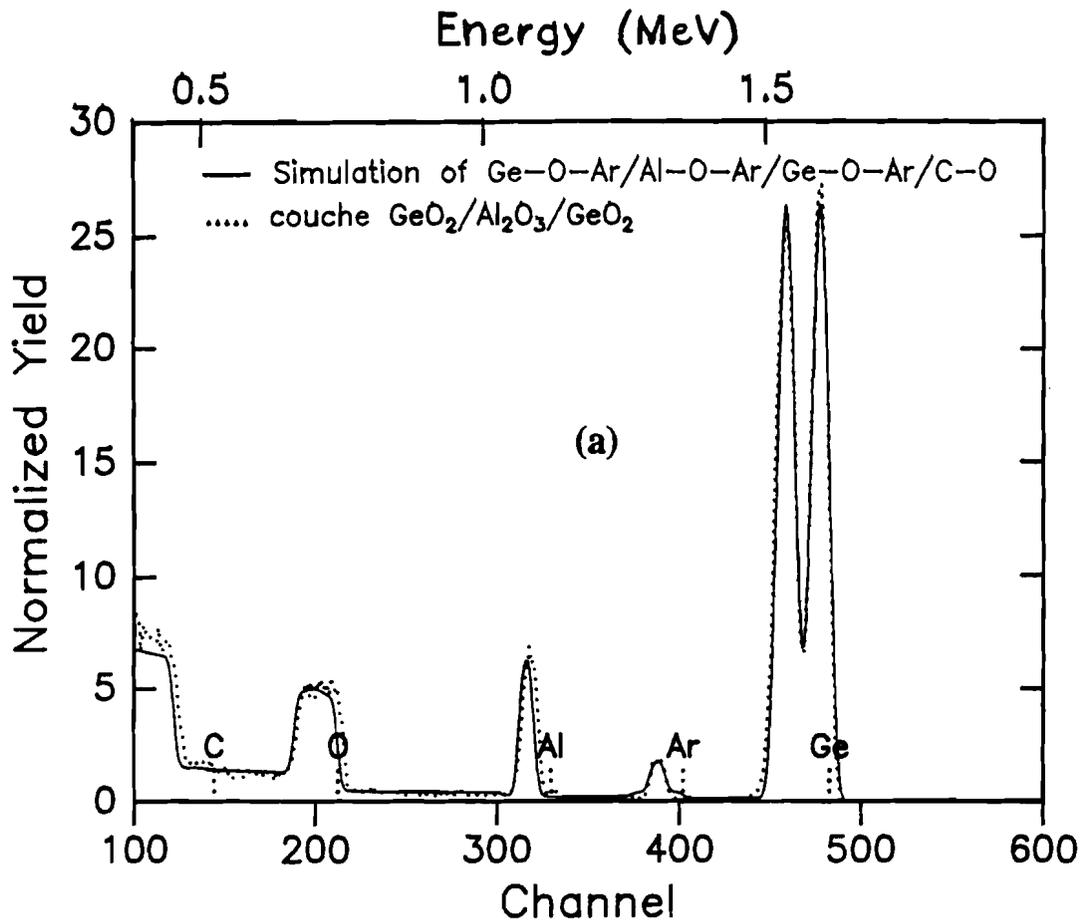


Figure 29 : Spectres R.B.S. de dépôts tricouches. Exemples: fig. a ($\text{GeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$),
 fig. b ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

L'analyse R.B.S. d'un échantillon constitué de dépôts successifs de matériaux différents permet de distinguer nettement les pics caractéristiques des éléments de chaque matériau (cf figures 28 et 29) et d'en déduire la composition de chacune des couches déposées.

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux trouvés pour les échantillons à couche unique élaborés dans les mêmes conditions opératoires.

Nous ne constatons aucun gradient de concentration (cf figures 28 et 29), ce qui nous laisse supposer qu'il n'y a aucune diffusion entre les couches.

Par ailleurs, on détecte parfois la présence de traces de l'élément aluminium à la surface du substrat ; nous pensons qu'elles sont dues à des résidus de l'alumine de polissage du carbone vitreux.

II.3.2.5 Etude de la composition par fluorescence X

L'analyse par fluorescence X a surtout été utilisée au début de notre étude alors que nous ne disposions pas de l'analyse R.B.S. Par la suite, elle nous a permis d'obtenir des résultats plus rapidement que par R.B.S. étant donné que l'appareillage était situé à proximité de notre laboratoire. Le tableau 15 permet de comparer les compositions trouvées par les deux méthodes d'analyse pour Al_2O_3 et GeO_2 .

Tableau 15 : Comparaison des résultats de composition obtenus par R.B.S. et par fluorescence X.

Matériaux	conditions de pulvérisation			composition par R.B.S.	composition par fluorescence X
	p(Pa)	O ₂ (%)	P(W)		
Al ₂ O ₃	1	0	500	Al ₂ O _{2,97±0,03}	Al ₂ O _{2,92±0,07}
	1	2	500	Al ₂ O _{3,40±0,03}	Al ₂ O _{3,10±0,06}
	1	5	500	Al ₂ O _{3,85±0,03}	Al ₂ O _{3,50±0,07}
	0,1	2	500	Al ₂ O _{3,01±0,03}	Al ₂ O _{3,15±0,06}
GeO ₂	1	0	125	GeO _{1,97±0,03}	GeO _{1,95±0,07}
	1	2	125	GeO _{2,02±0,03}	GeO _{2,01±0,06}
	1	5	125	GeO _{2,08±0,03}	GeO _{2,05±0,05}
	0,5	2	125	GeO _{2,03±0,03}	GeO _{2,10±0,06}

La fluorescence X est moins précise et ne permet pas de doser autant d'éléments que la rétrodiffusion de Rutherford. Cependant, les résultats trouvés par fluorescence X sont en bon accord avec ceux obtenus par R.B.S.

II.4 CARACTERISATION STRUCTURALE DES DEPOTS

II.4.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION X

La caractérisation par diffraction X des dépôts obtenus par pulvérisation a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS, modèle D501, équipé d'un tube à anticathode de cuivre

Nous avons réalisé, à température ambiante des diffractogrammes de quelques échantillons de couches minces et des différents substrats utilisés. L'analyse des dépôts GeO_2 et $\text{GePb}_x\text{O}_{2+x}$ ayant été déjà réalisée au laboratoire [17], nous avons surtout porté notre attention sur les couches d'alumine et de matériaux d'électrodes. Les diffractogrammes des dépôts d'oxydes GeO_2 et Ge-Pb-O élaborés à des températures inférieures à 350 °C ou chauffés dans ce même domaine de température sont caractéristiques de matériaux amorphes. Il en est de même pour l'alumine déposée sur tous les types de substrats (cristallisés ou non). Au contraire, les couches minces métalliques sont cristallisées.

Cette étude par diffraction X nous a montré que nous pouvons utiliser les différents matériaux isolants GeO_2 , Ge-Pb-O et Al_2O_3 dans un domaine de température allant au moins jusqu'à 350 °C sans amorcer leur cristallisation.

II.4.2 ETUDE PAR E.X.A.F.S.

Nous n'avons pas pu étudier nos échantillons par E.X.A.F.S. (Extended X-rays Absorption Fine Structure), néanmoins il nous paraît important de signaler les résultats obtenus au laboratoire avec des dépôts de GeO_2 et Ge-Pb-O [17]. Cette caractérisation structurale donne des renseignements sur l'environnement d'un atome sonde. Il a été mis en évidence les propriétés suivantes :

- les couches minces de GeO_2 stoechiométrique sont constituées d'un empilement tridimensionnel de tétraèdres " GeO_4 " dont la distance caractéristique Ge-O est 1,74 Å ;
- le désordre structural est plus important dans une couche mince de GeO_2 que dans GeO_2 vitreux ;
- les couches minces de $\text{GePb}_x\text{O}_{2+x}$ seraient constituées par un empilement de tétraèdres " GeO_4 " pontés soit par les sommets (oxygène) soit par des ions Pb^{2+} .

II.4.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Une étude par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) nous a permis de nous rendre compte de l'aspect de nos couches minces obtenues par pulvérisation.

Ces couches sont compactes et ont une très bonne planéité. La figure 30 présente le cliché de dépôt d'une double couche d'oxyde de germanium et d'alumine.

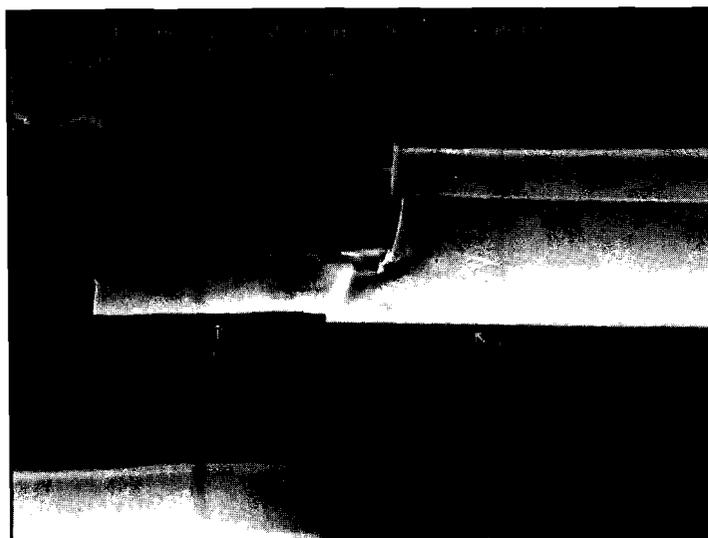


Figure 30 : Cliché M.E.B. d'une bicouche : $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur acier inoxydable (la photographie est la vue de dessus de la bicouche fissurée par pliage à 180° du substrat).

II.5 CARACTERISATION PHYSIQUE

II.5.1 MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique d'un dépôt est obtenue à partir des mesures de sa masse et de son volume. En raison de la faible quantité de matière déposée, c'est essentiellement la qualité des pesées faites avec une balance de sensibilité 0,01 mg qui détermine la précision du résultat.

Nous déposons le matériau sous forme d'un disque de diamètre 20 mm sur une lame de verre métallisée. Pour mesurer avec précision l'épaisseur du dépôt qui est légèrement bombé, on utilise une méthode différente suivant la nature du matériau déposé. Si la couche est métallique, on fait un dépôt d'épaisseur équivalente mais en forme de demi-disque. Si la couche est transparente, on recouvre le disque sur la moitié de sa surface par une fine couche métallique. Dans les deux cas on mesure le décalage des franges obtenues en lumière monochromatique sur le bord rectiligne du demi-disque de manière à déterminer la variation de

l'épaisseur de la couche suivant un diamètre. La hauteur du bord du disque est mesurée en plusieurs endroits.

L'aire du disque est calculée à partir des mesures de son diamètre faites au moyen d'un viseur dont le déplacement est repéré à 0,05mm près. Ainsi, en utilisant le profil de la couche déterminée comme il a été décrit précédemment, on obtient une très bonne précision sur la valeur du volume du dépôt.

Le tableau 16 regroupe les résultats de mesure de la masse volumique de nos dépôts et permet de les comparer aux valeurs de la littérature.

Tableau 16: Masse volumique de nos dépôts comparée aux résultats connus.

Matériaux	ρ (g/cm ³) dépôt (présent travail)	ρ (g/cm ³) dépôt (autres travaux)	ρ (g/cm ³) cristal	ρ (g/cm ³) verre
Al	2,59±0,08		2,70	
Ge	4,76±0,08		5,35	
Al ₂ O ₃	3,13±0,08	3,24 [38] ; 2,5 [33] ; 3 à 3,6 [37]	3,97	
GeO ₂	3,71±0,08		4,12	3,67±0,01 [24,18,38,99]
GePb _{1,4} O _{3,4}	7,60±0,08	7,33 [53]		

La seule comparaison que nous pouvons faire avec d'autres dépôts concerne l'alumine : nos dépôts ont une compacité très proche de celle donnée par RAJOPADHYE [38].

D'une manière générale, les matériaux déposés ont une masse volumique inférieure à celle des matériaux cristallisés ; ils sont donc moins compacts que dans un solide parfaitement organisé. Comme on peut le constater pour GeO₂, la masse volumique d'un matériau déposé sous forme amorphe est très proche de celle de verre correspondant.

II.5.2 INDICE DE REFRACTION

Nous avons déterminé l'indice de réfraction de nos matériaux transparents déposés en couche mince suivant la forme de la figure 6 au moyen de l'interféromètre de Michelson.

L'indice de réfraction peut être calculé de deux manières différentes :

- soit en mesurant la différence de marche entre les miroirs M_1 et M_4 :

$$\delta_3 = 2 (ne + e_m),$$

$$\text{d'où } n = \frac{\delta_3 - \delta_2}{\delta_1}.$$

- soit en mesurant la différence de marche entre les miroirs M_3 et M_4 :

$$\delta_4 = 2 (n-1)e ,$$

$$\text{d'où } n = 1 + \frac{\delta_4}{\delta_1} ;$$

les différences de marche δ_1 et δ_2 sont celles définies au paragraphe II.2.1.3.

Ces deux mesures de l'indice sont complémentaires car elles permettent une vérification de la valeur trouvée à différents endroits d'un même échantillon.

L'indice de réfraction de l'alumine que nous avons déposée vaut $1,59 \pm 0,01$; il est identique à celui trouvé par RAJOPADHYE et al [38] ainsi que KÜBLER [37]. Signalons que Deshpandey et al [41] ont trouvé un indice de l'ordre de 1,62. Pour le dioxyde de germanium, nos dépôts ont le même indice que le verre : $1,61 \pm 0,01$ [18,100].

II.6 CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les moyens de caractérisation qui nous ont permis d'optimiser les paramètres de dépôt de l'alumine, du dioxyde de germanium et de l'oxyde mixte $\text{GePb}_x\text{O}_{2+x}$.

Les techniques utilisées dans le domaine de la mesure des épaisseurs et l'analyse en composition se sont révélées complémentaires.

La fluorescence X donne des résultats satisfaisants mais n'est pas la technique la mieux adaptée à la détermination des épaisseurs et de la composition car son utilisation est conditionnée par l'emploi d'un étalon aux caractéristiques bien connues. Son seul avantage dans notre cas, est sa facilité d'emploi.

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford est une technique qui nécessite un appareillage important et qui est moins facile d'accès. En contrepartie elle permet de doser pratiquement tous les éléments et même de déterminer les traces des éléments contaminant la couche. C'est aussi une méthode qui donne la possibilité de détecter d'éventuels gradients de concentration dans la couche analysée.

L'interféromètre de Michelson est bien adapté à la mesure de l'épaisseur et de l'indice des couches minces réalisées. Il n'a pas besoin d'étalon, par contre, sa résolution est limitée à $0,04 \mu\text{m}$.

Les renseignements très importants apportés par l'étude qui a été menée continueront d'être exploités au cours des deux prochains chapitres consacrés à l'étude des performances des condensateurs utilisant comme isolant une ou plusieurs couches de matériaux diélectriques.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES

DIELECTRIQUES

DES MONOCOUCHEES

III.1 INTRODUCTION

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de condensateurs à base d'un ou de plusieurs matériaux diélectriques. Nous avons surtout mis l'accent sur l'optimisation des propriétés diélectriques des matériaux étudiés au laboratoire sous forme de couches minces.

Dans une première partie, nous définirons les principales caractéristiques diélectriques des matériaux, puis nous présenterons les méthodes expérimentales utilisées pour étudier leurs propriétés.

Dans une deuxième partie, nous développerons successivement les résultats de notre étude des condensateurs dont l'isolant est l'un des matériaux suivants: alumine, dioxyde de germanium, et oxyde mixte de germanium et de plomb.

III.2 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX EN COUCHES MINCES

Les condensateurs sous forme de couches minces sont généralement plans (figure 31). Ils sont formés par deux surfaces conductrices en regard, les armatures ou électrodes, séparées par un isolant appelé diélectrique. Un condensateur est essentiellement caractérisé par sa capacité C , la tangente de son angle de perte $\tan\delta$ (appelé perte diélectrique), son coefficient thermique de capacité et sa tension de claquage.

Nous introduisons dans le paragraphe suivant les grandeurs permettant de déterminer ses caractéristiques.

III.2.1 PERMITTIVITE ET PERTES DIELECTRIQUES

La figure 31 représente un condensateur à faces parallèles d'épaisseur e et dont les armatures de longueur L et de largeur ℓ ont pour aire $S = L \times \ell$ [90]

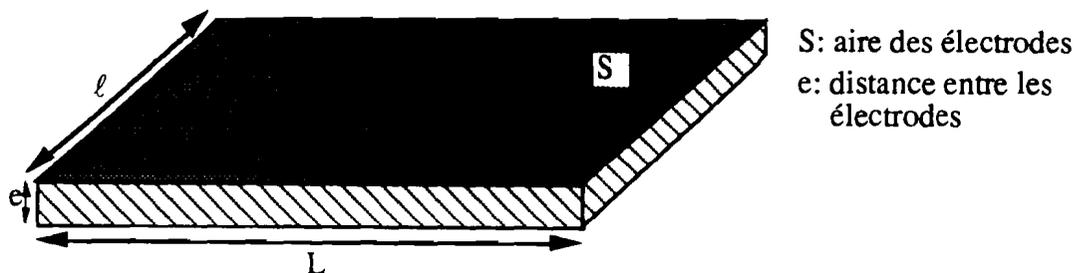


Figure 31: Condensateur plan.

Les effets de bord étant supposés négligeables, la capacité C_0 d'un condensateur plan à air est donnée par :

$$C_0 = \frac{S}{e} \cdot \epsilon_0 \quad (\text{III. 1})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Lorsque l'espace entre les armatures est rempli d'un diélectrique de permittivité relative ϵ_r , la relation (III.1) devient [39, 87, 88]:

$$C = \epsilon_r \cdot C_0 \quad \text{soit} \quad C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad (\text{III. 2})$$

Lorsqu'on applique une tension sinusoïdale V de pulsation ω ($\omega=2\pi\nu$) aux bornes d'un condensateur, un courant alternatif i circule. En notation complexe, pour un diélectrique parfait on a :

$$\underline{i} = j\omega\epsilon_r C_0 \underline{V} \quad (\text{III. 3})$$

En général, il existe une composante du courant en phase avec la tension appliquée ; cette composante correspond à un courant de fuite entre les armatures. Un tel courant est entièrement dû au matériau diélectrique. On le caractérise par une composante supplémentaire de la permittivité relative en posant :

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{III. 4})$$

Le courant dans le condensateur devient :

$$\begin{aligned} \underline{i} &= j\omega(\epsilon' - j\epsilon'')C_0 \underline{V} \\ \underline{i} &= \omega\epsilon''C_0 \underline{V} + j\omega\epsilon'C_0 \underline{V} \end{aligned} \quad (\text{III. 5})$$

La valeur de ϵ'' dépend de la valeur de la composante du courant en phase avec la tension ou composante caractérisant "les pertes". On peut remarquer que ce mode de définition ne fait aucunement intervenir le mécanisme des pertes dans le diélectrique.

La qualité d'un condensateur est caractérisée par son angle de perte δ qui est le déphasage entre le courant i total et la composante en quadrature i_C .

Si i_L est la composante en phase [39, 88] on a :

$$\tan\delta = \frac{|i_L|}{|i_C|} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{R_m\omega C} \quad (\text{III.6})$$

où R_m est la résistance de fuite du matériau considéré en parallèle avec la capacité C du condensateur [56] (cf. figure 32).

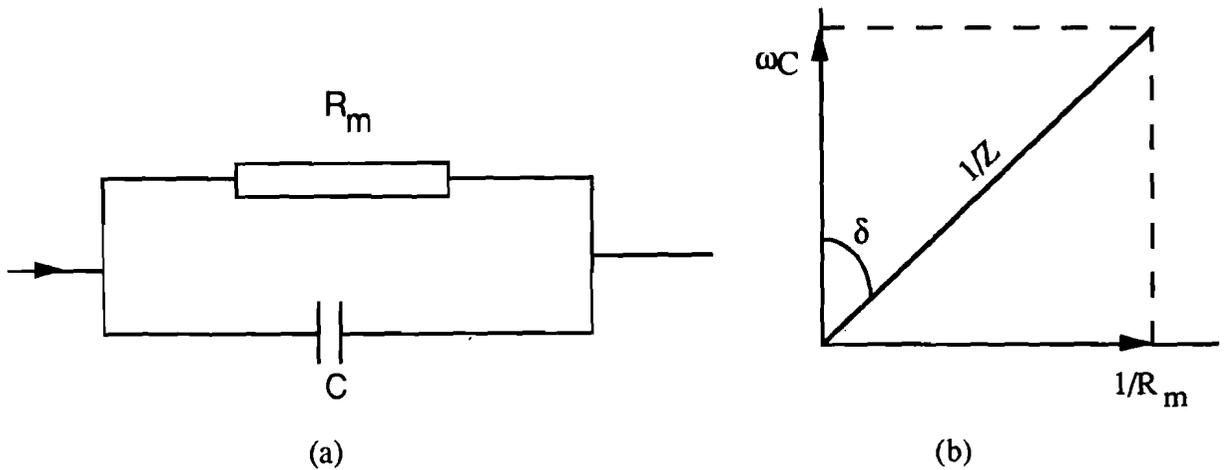


Figure 32: circuit parallèle: (a) schéma; (b) diagramme d'admittance.

Une autre manière de définir la tangente de l'angle de perte est de considérer le condensateur formé par un diélectrique parfait d'impédance $1/jC\omega$ en série avec une résistance R_s [88], ce qui introduit un déphasage φ entre le courant et la tension (figure 33). On définit l'angle de perte comme le complément du déphasage φ entre le courant et la tension:

$$\tan\delta = R_s\omega C \quad (\text{III.7})$$

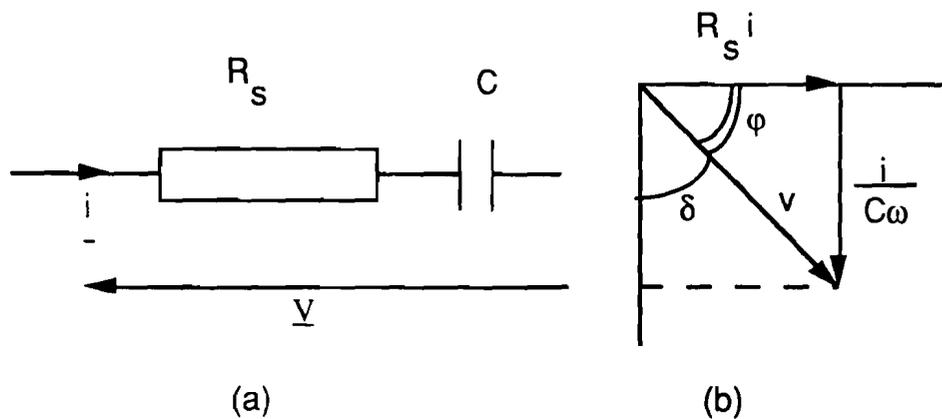


Figure 33 : circuit série : (a) schéma ; (b) diagramme d'impédance.

En résumé, un matériau diélectrique est caractérisé par :

- ϵ' , la partie réelle de sa permittivité relative complexe ou constante diélectrique,
- $\tan\delta$, la tangente de son angle de pertes ou facteur de dissipation.

Un diélectrique est d'autant meilleur que son facteur de dissipation $\tan\delta$ est petit.

III.2.2 ETUDE EN FONCTION DE LA FREQUENCE

Certains mécanismes de pertes diélectriques d'un matériau sont liés aux phénomènes de polarisation en champ alternatif. Lorsque la fréquence est suffisamment élevée, l'orientation de certains dipôles ne peut plus suivre les variations du champ. Ceci donne naissance à un phénomène de relaxation.

Debye a proposé des équations permettant de décrire le spectre de relaxation du diélectrique [88]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (\text{III.8})$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (\text{III.9})$$

ϵ_{∞} et ϵ_S sont respectivement les valeurs de la constante diélectrique à fréquence infinie et à fréquence nulle (ϵ_S est la valeur statique). τ est le temps de relaxation à la température considérée. L'expression (III.6) devient :

$$\tan\delta = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{\epsilon_S + \epsilon_{\infty} + \omega^2 \tau^2}; \quad (\text{III.10})$$

Aux hautes fréquences, on constate, sur la valeur approchée de la relation (III.10) que la tangente de l'angle de perte due à l'orientation dipolaire est inversement proportionnelle à la fréquence et tend vers zéro.

Pour le condensateur il apparaît, outre la relaxation dipolaire propre au diélectrique, deux phénomènes typiques :

- Aux basses fréquences ($\nu < 100$ Hz) des charges peuvent s'accumuler près des électrodes ; c'est la polarisation interfaciale qui augmente considérablement la capacité et les pertes diélectriques.
- Aux hautes fréquences ($\nu > 20$ kHz) les inductances propres des condensateurs, bien que faibles, et les résistances en série des électrodes se manifestent.

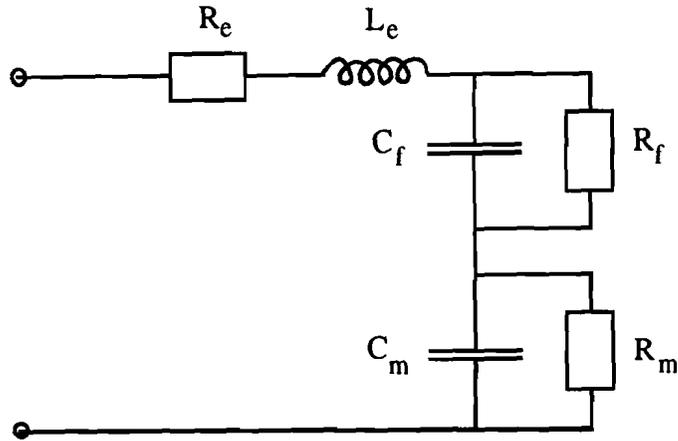


Figure 34 : Circuit équivalent d'un condensateur en courant alternatif.

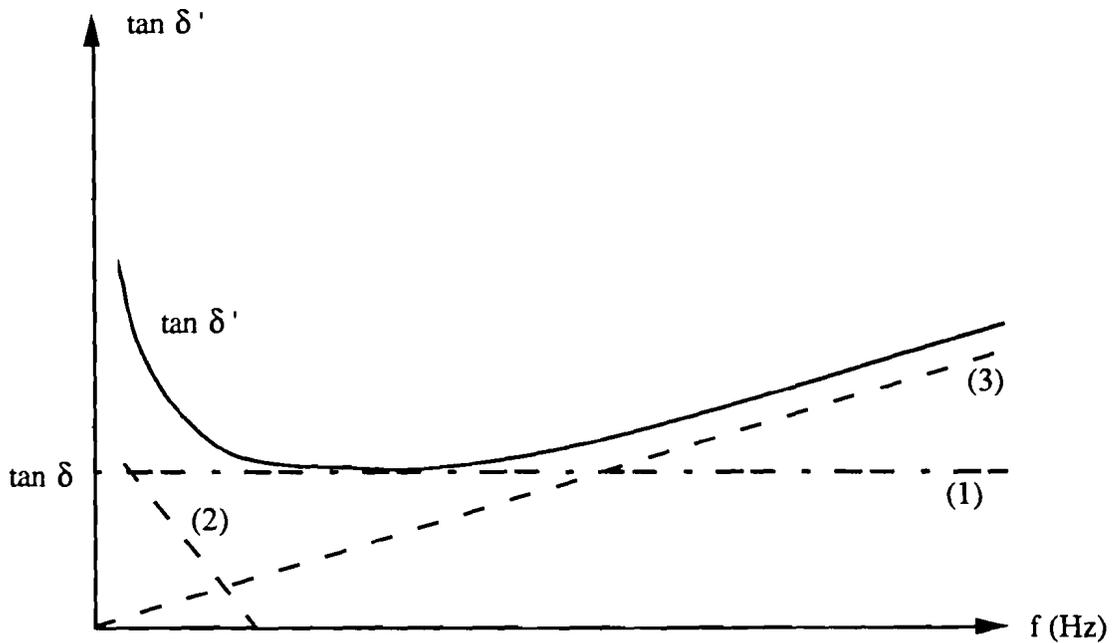


Figure 35 : Variation des pertes diélectriques mesurées en fonction de la fréquence.

Comme le montre la figure 35, la tangente de l'angle de perte mesurée $\tan \delta'$ a pour composantes :

- le facteur de dissipation propre du matériau $\tan \delta$, cette tangente de perte est en général pratiquement constante sur un large domaine de fréquences si le matériau ne présente pas de phénomènes de relaxation dipolaire (courbe (1)),
- le facteur de pertes dû à la polarisation interfaciale (courbe (2)),
- le facteur de pertes dû à la résistance des électrodes R_e (courbe (3)).

En définitive, le facteur de pertes mesuré [31, 39, 90, 94] à haute fréquence a pour expression :

$$\tan \delta' = \tan \delta + R_e \omega C. \quad (\text{III.11})$$

III.2.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

III.2.3.1 Coefficient thermique de capacité

Lorsqu'on fait varier la température d'un condensateur, ses propriétés peuvent changer de façon importante.

En général, la capacité et les pertes diélectriques augmentent avec la température θ . On définit le coefficient thermique de capacité γ_c par l'équation [32, 56] :

$$\gamma_c = \frac{1}{C} \frac{dC}{d\theta} \quad (III.12)$$

Ce coefficient est lié au coefficient de permittivité γ_p et au coefficient de dilatation linéique du diélectrique α_l par la relation :

$$\gamma_c = \gamma_p + \alpha_l \quad (III.13)$$

$$\text{où} \quad \gamma_p = \frac{1}{\epsilon'} \frac{d\epsilon'}{d\theta} \quad (III.14)$$

Cette relation peut être explicitée en utilisant l'équation de Clausius - Mosotti qui relie la permittivité ϵ' à la polarisabilité α_m :

$$\gamma_p = \frac{(\epsilon' - 1)(\epsilon' + 2)}{\epsilon'} \left[\frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial \theta} \right)_p - \alpha_l \right] \quad (III.15)$$

L'expression (III.15) traduit le comportement intrinsèque du matériau.

Le comportement extrinsèque a été étudié par Gevers et Hersping [32, 56] qui proposent la relation :

$$\begin{aligned} \gamma_p &= A \tan \delta & (III.16) \\ \text{avec} \quad A &= (0,05 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} . \end{aligned}$$

En conséquence, l'expression générale du coefficient thermique de capacité est :

$$\gamma_c = \frac{(\epsilon' - 1)(\epsilon' + 2)}{\epsilon'} \left[\frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial \theta} \right)_p - \alpha_l \right] + A \tan \delta + \alpha_l, \quad (III.17)$$

Cette expression peut être écrite sous une forme plus simple dans certains cas.

Le comportement extrinsèque est caractérisé par des pertes élevées c'est-à-dire $\tan\delta > 0,1\%$ et $\epsilon' > 2$; ce qui donne, toutes approximations faites :

$$\gamma_c = A \tan\delta - \alpha_l \epsilon' \quad (III.18)$$

Le comportement intrinsèque se traduit par des pertes diélectriques faibles, c'est-à-dire $\tan\delta < 0,1\%$; ce qui conduit à négliger le terme $A \tan\delta$ dans la relation (III.17). Les autres termes de la relation se simplifient suivant quatre domaines de valeurs de la permittivité :

- $\epsilon' = 1$; c'est le cas du vide où $\gamma_c = 0$.

- $1,5 < \epsilon' < 2,5$; la permittivité étant très petite, la composante électronique de la permittivité domine et on a :

$$\gamma_c \approx \alpha_l \quad (III.19)$$

- $2,5 < \epsilon' < 10$; la polarisabilité électronique est comparable à la polarisabilité ionique, c'est une région où γ_c est mal définie.

- $\epsilon' > 10$; la permittivité due à la déformation ionique est dominante; Herspings *et al* [56, 96] ont proposé l'expression :

$$\gamma_c = K - \epsilon' \alpha_l \quad \text{où } K \text{ est une constante.} \quad (III.20)$$

III.2.3.2 La tangente de l'angle de perte

Certains chercheurs ont établi, à partir de travaux expérimentaux, une expression de $\tan\delta$ pour traduire l'influence de la température et de la fréquence sur les pertes diélectriques.

Strutt [89], qui a mesuré $\tan\delta$ des verres dans un domaine de température situé entre 30°C et 300°C a proposé la relation :

$$\tan\delta = A \cdot \exp(\alpha T) \quad (III.21)$$

où A et α sont indépendants de la température absolue T et varient très peu avec la fréquence, par contre ils dépendent fortement du type de verre étudié.

Stratiner et Zinke [89] ont retrouvé une loi identique pour le même domaine de température en travaillant sur des verres et des céramiques. En partant de l'approximation faite aux grandes fréquences (cf § III.2.2), on peut écrire à une température donnée, $\tan\delta$ sous la forme :

$$\tan\delta = B \cdot \exp(-K \ln \omega / \omega_0) \quad (III.22)$$

où K et B sont des constantes et ω_0 la pulsation propre du dipôle dans un double puits de potentiel.

En combinant cette relation avec (III.21), on obtient une expression de $\tan\delta$ dépendant à la fois de la fréquence et de la température [89] :

$$\tan\delta = \tan\delta_0 \cdot \exp(-\beta T \ln\omega\tau_0) \quad (\text{III.24})$$

où β et $\tan\delta_0$ sont des constantes et $\tau_0=1/\omega_0$.

III.2.4 TENSION DE CLAQUAGE

Le phénomène de claquage des diélectriques sous tension est d'une très grande importance pratique. Ce phénomène est plus simple dans les couches minces que dans les matériaux massifs car la géométrie et la structure des films permettent de limiter un certain nombre de mécanismes. En conséquence, les couches minces diélectriques les plus isolantes possèdent des champs de claquage [56, 88] plus élevés. Ces champs peuvent atteindre 10 MV/cm alors que pour les matériaux massifs, à l'exception du mica et de quelques polymères, ils sont de l'ordre de 1 MV/cm à 20 °C dans les meilleurs cas.

Il faut tout d'abord signaler que pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions :

- l'atmosphère doit être soigneusement contrôlée ;
- le matériau diélectrique doit être pur et homogène ;
- il faut éviter l'apparition de champs localisés aux bords des électrodes ;
- l'état de surface des armatures doit être le meilleur possible car leur rugosité et les poussières peuvent réduire la tension de claquage ;
- le matériau constituant l'armature doit être soigneusement choisi car il peut migrer [56] de défaut en défaut à travers la couche mince, jusqu'à créer un court-circuit. L'argent est bien connu pour provoquer de tels phénomènes. L'aluminium, bien que s'oxydant très facilement, est souvent choisi en raison de sa bonne adhérence.

On peut rencontrer plusieurs mécanismes de claquage diélectrique, les plus largement cités sont :

- le claquage intrinsèque qui est de nature électronique ;
- le claquage thermique qui dépend de la conductivité du diélectrique.

Le claquage par effet Joule [56, 88], qui est l'un des principaux mécanismes intervenant dans une couche mince, est lié au fait que les électrons de conduction gagnent de l'énergie quand un matériau est soumis à un champ électrique. Lorsque la température du diélectrique augmente [88], les électrons qui ont acquis une énergie suffisante peuvent effectuer la transition et gagner la bande de conduction. L'effet du champ appliqué, augmenté par celui de l'élévation en température du matériau fait croître l'énergie des électrons d'où un claquage rapide.

Von Hippel et Maurer [88, 92] ont montré qu'il existe pour les diélectriques, une température critique θ_c pour laquelle le champ de claquage est maximal. Ils ont établi expérimentalement que pour les diélectriques cristallins, θ_c est supérieure à la température ambiante alors qu'elle se situe aux basses températures pour les diélectriques amorphes.

La figure 36 compare, d'après Von Hippel et Maurer, la tension de claquage entre la forme cristalline et la forme amorphe de la silice. On constate que les températures critiques sont en dehors du domaine représenté, soit à plus basse température pour le matériau amorphe ou à plus haute température pour le quartz.

En conséquence, lorsque la température augmente, la tension de claquage diminue pour la silice amorphe alors qu'elle augmente pour le quartz. Au dessous de la température ambiante, c'est la silice amorphe qui a la tension de claquage la plus élevée. Au dessus de la température ambiante le résultat est inversé ; la tension de claquage du quartz continue de croître au dessus de 60 °C.

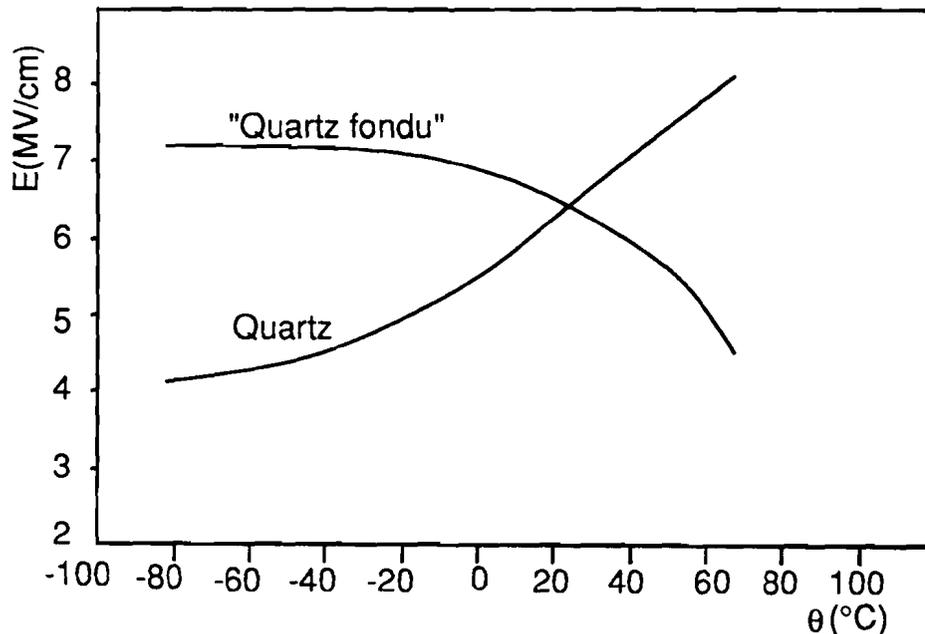


Figure 36: Comparaison du champ de claquage entre la forme cristalline (quartz) et la forme amorphe (quartz fondu) de la silice d'après Von Hippel et Maurer [88].

La figure 37 montre une évolution typique du courant en fonction de la tension appliquée dans le cas d'une couche mince [56].

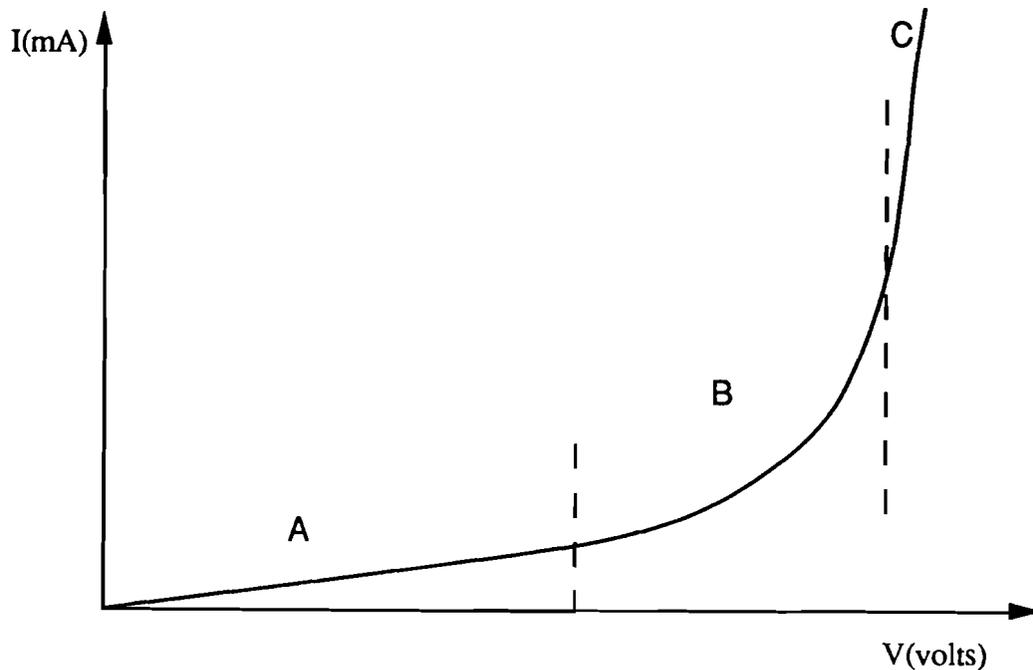


Figure 37: Variation du courant à travers le condensateur en fonction de la tension appliquée.

On distingue trois régions:

- la région A où le matériau a un comportement ohmique, correspond à un champ inférieur à $0,1 \text{ MV/cm}$;
- la partie B, dite région non ohmique, où se produit l'émission Schottky avec une intensité souvent de la forme $\log I \propto V^{1/2}$;
- enfin, la région C précédant le claquage.

Dans la pratique, on considère que la tension utile ou nominale d'utilisation des couches minces est située entre la moitié et les trois quarts de la tension de claquage.

III.3 APPAREILLAGES DE MESURE

III.3.1 PONT DE MESURE

On emploie généralement des ponts à courant alternatif pour la mesure de la capacité et des pertes diélectriques d'un condensateur à des fréquences inférieures à 1 MHz .

Nous avons réalisé notre étude, au moyen d'un pont de mesure type 1615A construit par General Radio Company. Ce pont est alimenté par un générateur à fréquence variable fournissant une tension réglable de 0 à 20V . Le couplage entre les deux appareils est assuré par

un transformateur dont le secondaire constitue une partie de deux des bras du pont. L'équilibre est réalisé à l'aide d'un détecteur de zéro accordé en fréquence.

Le schéma de principe est semblable [88] à celui du pont de Schering présenté dans la figure 38 :

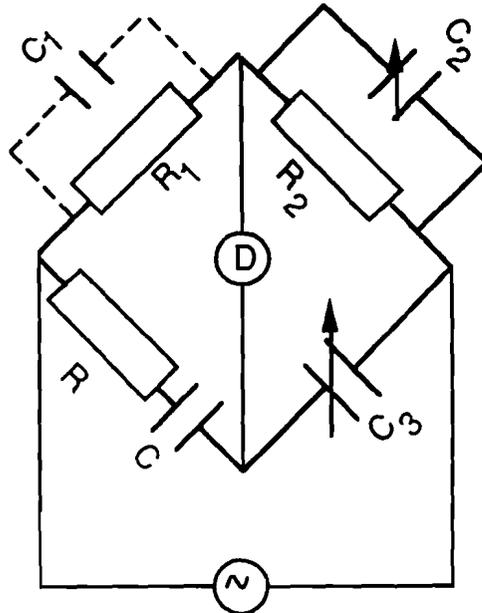


Figure 38: Pont de Schering.

Le condensateur à étudier est caractérisé par sa capacité C et sa résistance série R . C_2 et C_3 sont des condensateurs étalons calibrés et les résistances R_1 et R_2 sont généralement égales. C_1 représente une capacité parasite.

Pour la gamme de fréquences 100 Hz - 100 kHz, le pont nous permet de mesurer avec une très bonne précision des capacités allant de 10^{-13} à 10^{-6} F et des tangentes de pertes comprises entre 10^{-6} et 1.

L'incertitude sur les mesures est de $\pm [10^{-5}C + 0,00003 \text{ pF}]$ à 1 kHz pour les capacités, et de $\pm [10^{-4} \cdot \tan\delta + 10^{-5} \cdot (1 + \nu \text{ kHz})]$ sur les pertes.

La capacité et la tangente de pertes de l'échantillon sont obtenues à partir des mesures faites directement sur le pont. La constante diélectrique ϵ' du matériau est calculée au moyen de l'expression (2). L'erreur commise sur ϵ' est essentiellement due à celles des mesures d'épaisseur et de surface du condensateur.

III.3.2 DISPOSITIF DE L'ETUDE DU CLAQUAGE

La tension croissante nécessaire à l'amorçage du claquage est obtenue au moyen d'un montage potentiométrique alimenté par un générateur de tension continue à points fixes (figure 39).

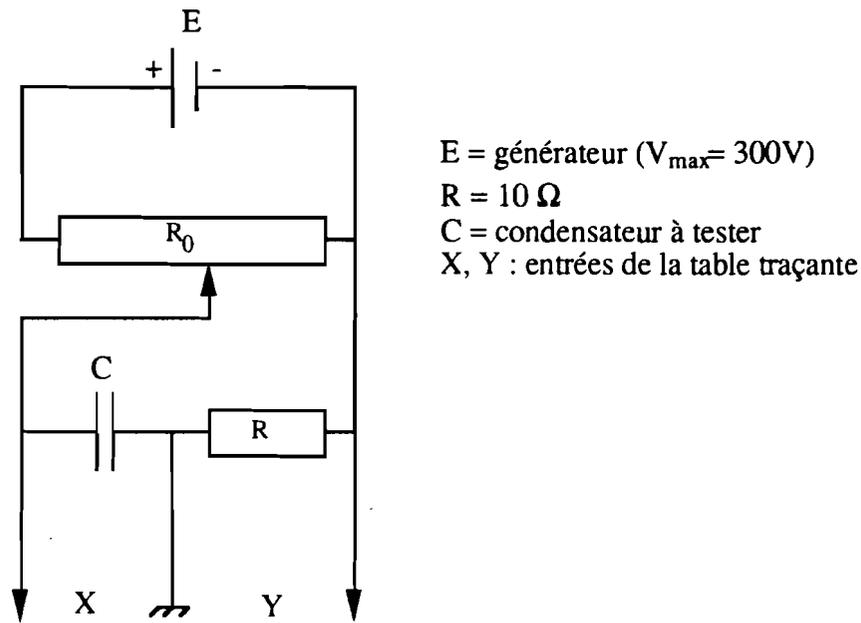


Figure 39 : Dispositif d'étude de la tension de claquage.

Les tensions, V_x aux bornes du condensateur et V_y aux bornes de la résistance R de faible valeur, sont appliquées respectivement aux voies X et Y d'une table traçante.

La tension V_y permet de connaître l'intensité du courant I qui traverse le condensateur : $I = V_y/R$. Ainsi lorsqu'on fait croître la tension V_x aux bornes du condensateur, on a la courbe $I = f(V_x)$.

Le claquage du diélectrique se caractérise par une brusque variation de l'intensité du courant.

III.3.3 CELLULES DE MESURE

Nous avons utilisé des cellules de mesure les mieux adaptées aux domaines de températures étudiés.

III.3.3.1 Cellule de chauffage

La figure 40 représente la cellule que nous avons utilisée pour étudier des échantillons entre la température ambiante et 200 °C.

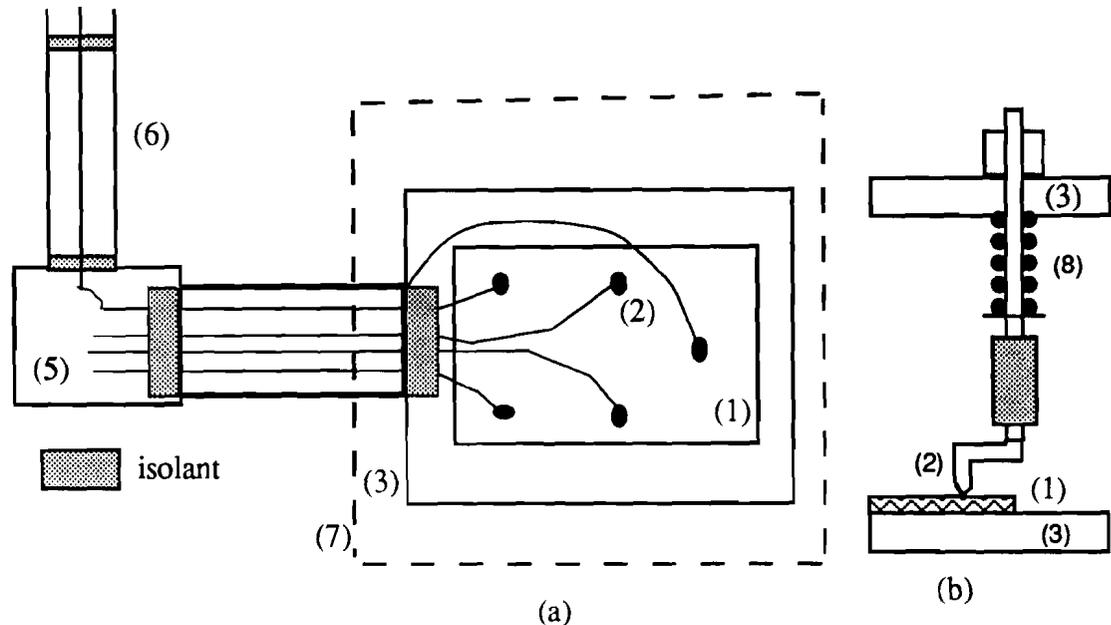


Figure 40 : Cellule de chauffage : (a) schéma d'ensemble (vue de dessus), (b) détail d'un contact électrique (coupe verticale) ; Légende : (1) échantillon, (2) contact électrique, (3) blindage de la cellule, (4) tube blindé, (5) boîte de raccordement, (6) tube coaxial, (7) étuve, (8) ressort.

Cette cellule dont les parties isolantes sont en téflon possède cinq connexions électriques permettant de bons contacts avec les armatures déposées sur le diélectrique. On peut ainsi par commutation étudier à la fois quatre condensateurs d'un même échantillon. L'enveloppe de la cellule reliée à la masse sert de blindage. L'ensemble est relié au pont de mesure par l'intermédiaire d'un tube coaxial rigide. Toutes les mesures ont été faites sous atmosphère d'air en disposant la cellule dans une étuve régulée.

III.3.3.2 Cellule de refroidissement

La figure 41 représente les parties essentielles de cet appareil construit en acier inoxydable.

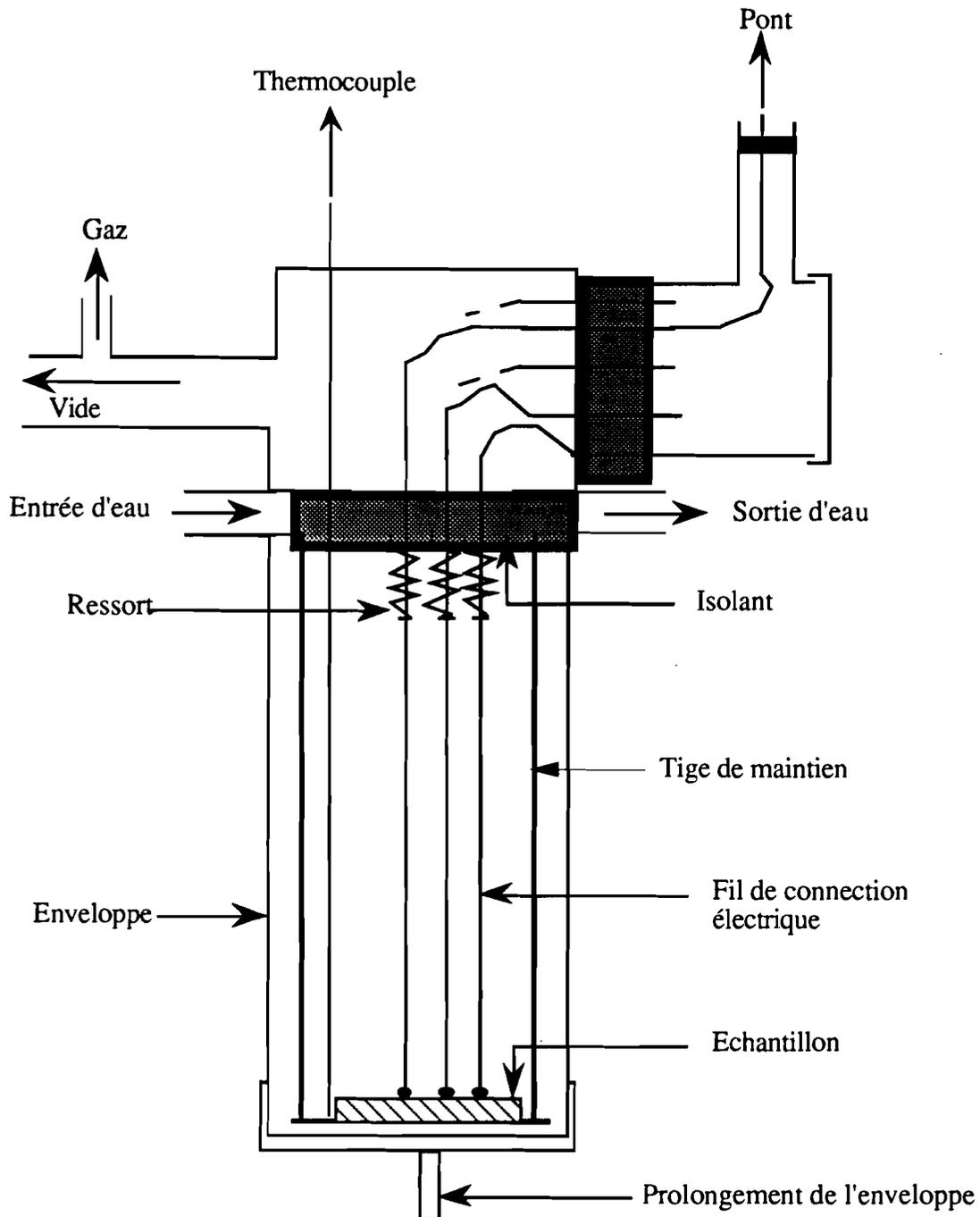


Figure 41 : Schéma de la cellule de mesure à basse température.

L'échantillon est disposé sur une base circulaire soutenue par trois tiges. Il est maintenu en place par cinq tiges conductrices rigides guidées qui, par l'action de ressorts, appliquent une force constante et permettent d'établir des connexions électriques avec les électrodes déposées sur l'échantillon. Grâce à ces connexions électriques, on peut étudier à la fois quatre condensateurs en couche mince déposés sur le même substrat. L'électrode de base, commune à ces quatre condensateurs, est reliée à la masse.

L'enveloppe, reliée à la masse, sert de blindage et permet de maintenir le vide ou une atmosphère neutre à l'intérieur de la cellule. Nous avons utilisé une atmosphère d'hélium qui facilite les échanges thermiques entre l'intérieur de la cellule et l'enveloppe, tout particulièrement au niveau de l'échantillon. La partie supérieure de la cellule est maintenue à température ambiante par une circulation d'eau.

La température est prise au moyen d'un thermocouple blindé "Thermocoax" en chromel-constantan maintenu en contact avec l'échantillon. Le refroidissement est assuré par une immersion progressive dans l'azote liquide, ce qui permet d'atteindre une température voisine de -180°C .

III.4 REALISATION DES CONDENSATEURS D'ETUDE

Nous avons utilisé différents métaux pour les armatures et nous avons réalisé sur un même substrat des condensateurs selon plusieurs configurations.

III.4.1 CHOIX DES MATERIAUX D'ELECTRODE

Les électrodes doivent bien adhérer au substrat et au diélectrique. Elles doivent évidemment avoir la plus faible résistance possible pour éviter l'augmentation des pertes mesurées à haute fréquence. Les propriétés comparées des métaux choisis (aluminium, or, platine) sont présentées dans le tableau 17.

Tableau 17: Propriétés comparées des matériaux d'électrode.

Matériaux	ρ_d ($\Omega.m$)	ρ_m ($\Omega.m$)	Avantages	Inconvénients	Utilisation
Al	5.10^{-8}	$2,6.10^{-8}$	-très bon conducteur -très bonne adhérence sur le verre et le dépôt	-grande facilité d'oxydation -doit être déposé rapidement par R.F. magnétron	condensateur de forte capacité
Au	5.10^{-8}	$2,04.10^{-8}$	-bon conducteur -facilité d'emploi	adhérence moyenne sur le verre et le dépôt	électrodes supérieures sans variation de température
Pt	5.10^{-7}	$10,6.10^{-8}$	facilité d'emploi	conducteur électrique de qualité moyenne	condensateur de faible capacité

On peut constater que la résistivité ρ_d des métaux déposés est toujours supérieure à celle du métal massif ρ_m . Dans le tableau 17, l'aluminium apparaît comme le meilleur matériau d'électrode, mais sa mise en œuvre est beaucoup plus délicate que celle des métaux précieux.

III.4.2 CONFIGURATION DES CONDENSATEURS

Nous avons vu dans le paragraphe III.2.2 que les pertes diélectriques d'un condensateur étaient affectées par la polarisation interfaciale et, par les résistances des électrodes et des fils de contact. Nous avons également signalé que les effets de bord des électrodes diminuent le champ de claquage. Pour pallier à ces difficultés, nous avons réalisé des condensateurs de différentes configurations (figure 42) sur des substrats de natures diverses (isolant ou conducteur). Nous avons également cherché à diminuer les risques de perturbation des mesures par des poussières en réduisant la surface des armatures [41, 42].

Tous nos échantillons sont constitués par plusieurs condensateurs (entre quatre et dix), ce qui nous permet de vérifier l'homogénéité du dépôt et de faire une étude statistique des propriétés diélectriques [103].

- Condensateur type A : Comme le substrat est isolant (verre), les électrodes déposées dont l'épaisseur est voisine de $0,1 \mu\text{m}$ introduisent une résistance série de 5 à 10Ω . Les pertes diélectriques mesurées deviennent importantes à haute fréquence. L'existence sur un même échantillon de deux condensateurs d'aires différentes (16 et 60 mm^2) nous permet de vérifier les effets de la diminution de la résistance série des électrodes et, de contrôler les risques de contamination par des poussières [40].

- Condensateur type B : Ce type de condensateur est un dérivé de celui de type A, mais il présente par rapport à ce dernier plusieurs avantages. L'aire de chaque armature est de l'ordre de 8 mm^2 , ce qui permet de diviser par deux leur résistance série et de réduire davantage les risques d'échecs dus aux poussières. De plus, l'existence de plusieurs condensateurs facilite nettement l'étude statistique [103, 105].

Pour les condensateurs de type A et B, la faible épaisseur du diélectrique et la disposition des électrodes ne permettent pas d'augmenter l'épaisseur de l'électrode inférieure.

Dans les meilleurs cas, entre 10 et 15 kHz, les pertes diélectriques sont affectées par la résistance des électrodes. Du fait de la faible rugosité de l'état de surface du substrat, ce sont les condensateurs de type A et B qui, avec une petite surface des armatures, permettent de réaliser des condensateurs de capacité surfacique supérieure ou égale à $0,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

- Condensateur type C : Pour réduire au maximum la résistance série, c'est le substrat métallique (aluminium ou acier inoxydable) qui constitue l'électrode inférieure. Il est plus difficile de rendre négligeable la résistance de l'électrode supérieure, même si le dépôt est épais.

La connexion électrique étant réalisée au milieu de l'électrode supérieure, la résistance série totale pour les condensateurs de type C est inférieure à 2Ω . Cependant, il faut noter que malgré toutes les précautions prises pour le polissage du substrat, il est difficile d'obtenir un état de surface parfait. Lorsque le diélectrique a une épaisseur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$, la réalisation de ces condensateurs a un taux d'échec élevé.

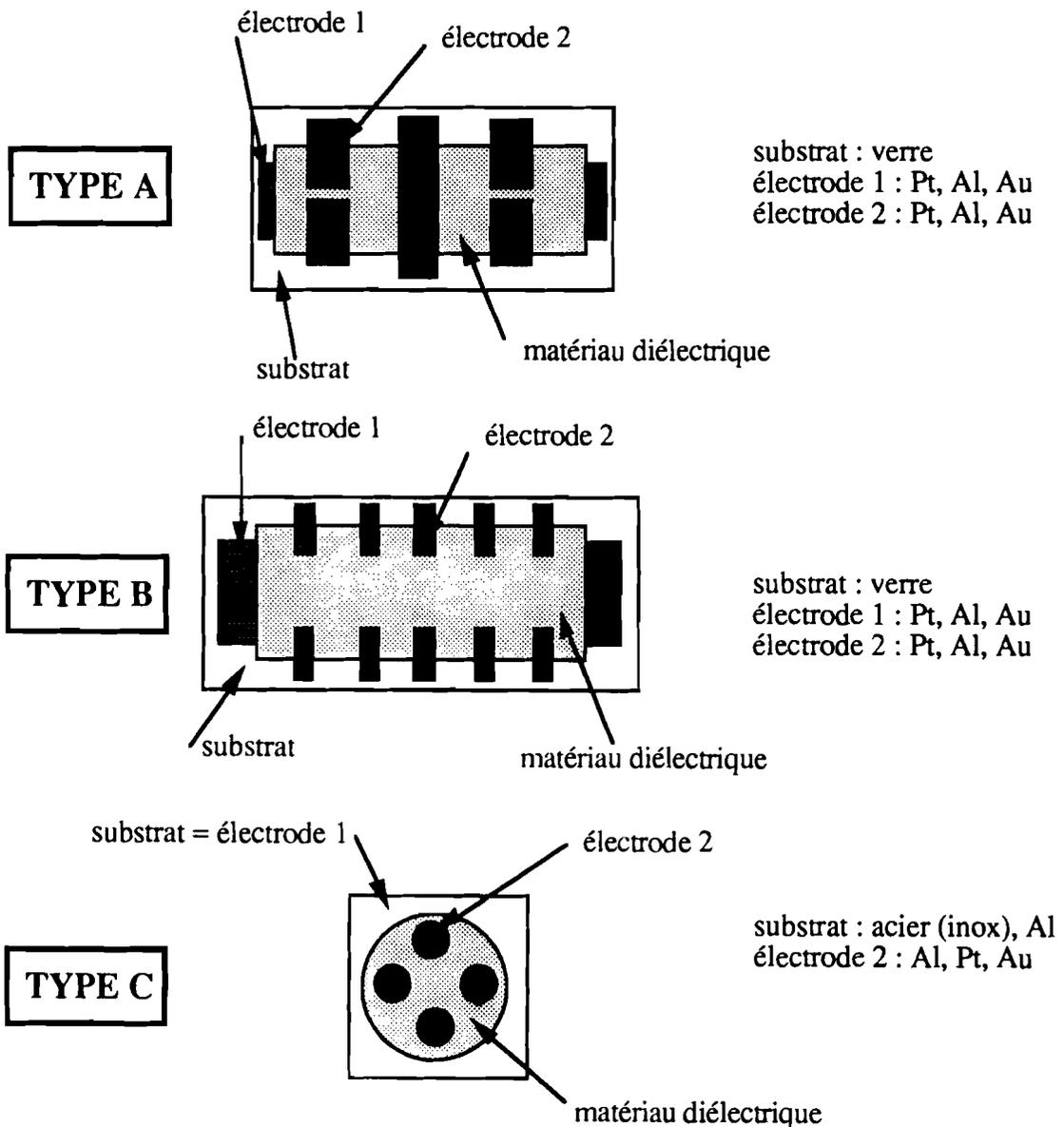


Figure 42 : Types de condensateurs.

III.4.3 PROBLEMES DE MESURE

III.4.3.1 Mesure de la tangente de perte

Le tableau 18 montre l'influence de la surface des armatures sur le facteur de perte d'un condensateur. La mesure est correcte à 1 kHz pour les condensateurs de type B ayant une capacité inférieure à 700 pF. A cette même fréquence, les pertes deviennent importantes pour un condensateur de capacité 5500 pF.

Tableau 18 : Influence de la surface des armatures sur $\tan\delta'$ mesurée à 1 kHz pour un condensateur constitué par une couche d'alumine d'épaisseur voisine de $0,5 \mu\text{m}$ et par des électrodes en aluminium d'épaisseur $0,3 \mu\text{m}$.

Type de condensateur	surface (mm^2)	capacité (pF)	$\tan\delta'$ ($\times 10^{-2}$)
A	61	5500	0,70
	16	1440	0,40
B	10,5	950	0,33
	7	650	0,32

La figure 43 montre l'influence de l'épaisseur d'une électrode, donc de la résistance série qu'elle introduit. Il faut une électrode supérieure en aluminium d'épaisseur $0,8 \mu\text{m}$ pour un condensateur de type C de l'ordre de 3 nF, afin que sa tangente de perte ne soit pas affectée par les mesures réalisées avec des fréquences inférieures ou égales à 20 kHz.

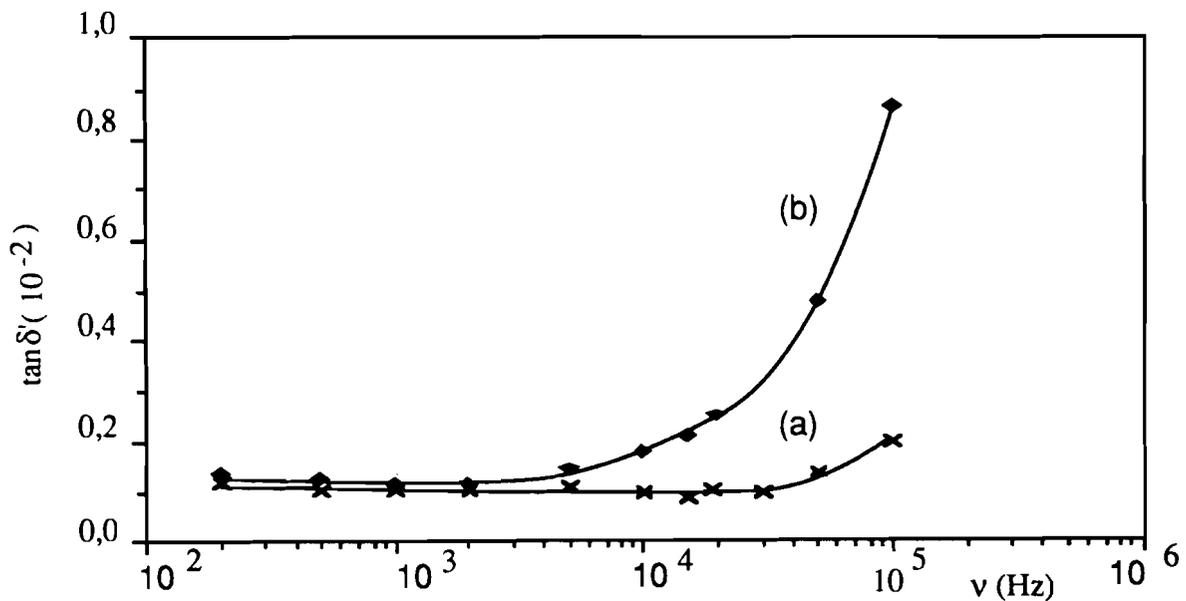


Figure 43 : Variation de $\tan\delta'$ en fonction de la fréquence pour deux condensateurs à base d'alumine de type C de même capacité 2900 pF. L'épaisseur de l'électrode supérieure en aluminium vaut environ $0,8 \mu\text{m}$ (a) et $0,25 \mu\text{m}$ (b).

Par ailleurs, nous avons constaté que la variation des pertes de nos matériaux est monotone dans l'intervalle de fréquence 0,5 - 100 kHz : $\tan\delta'$ diminue légèrement lorsque la fréquence augmente. En conséquence, lorsqu'il s'agira de comparer divers matériaux, nous donnerons, par la suite, seulement la valeur de $\tan\delta'$ à 1 kHz.

Dans la figure 44, nous représentons la variation de la tangente de pertes mesurée ainsi que celle de $R_e\omega C$, en fonction de la fréquence, pour un condensateur de type A de capacité 2500 pF et de résistance d'électrodes 5 Ω . Les pertes diélectriques propres au matériau ont été calculées à partir de l'expression (III.12). La valeur obtenue est voisine de celle mesurée avec un condensateur de type C de même capacité. Un tel résultat montre qu'il est possible de calculer la tangente de pertes propre au matériau sur une grande gamme de fréquences, même si les mesures sont affectées par la résistance série des électrodes.

Par la suite, nous présenterons les résultats sans correction de résistance d'électrode, et nous ne nous intéresserons qu'aux régions où cette correction est négligeable, c'est-à-dire où $\tan\delta$ et $\tan\delta'$ sont identiques.

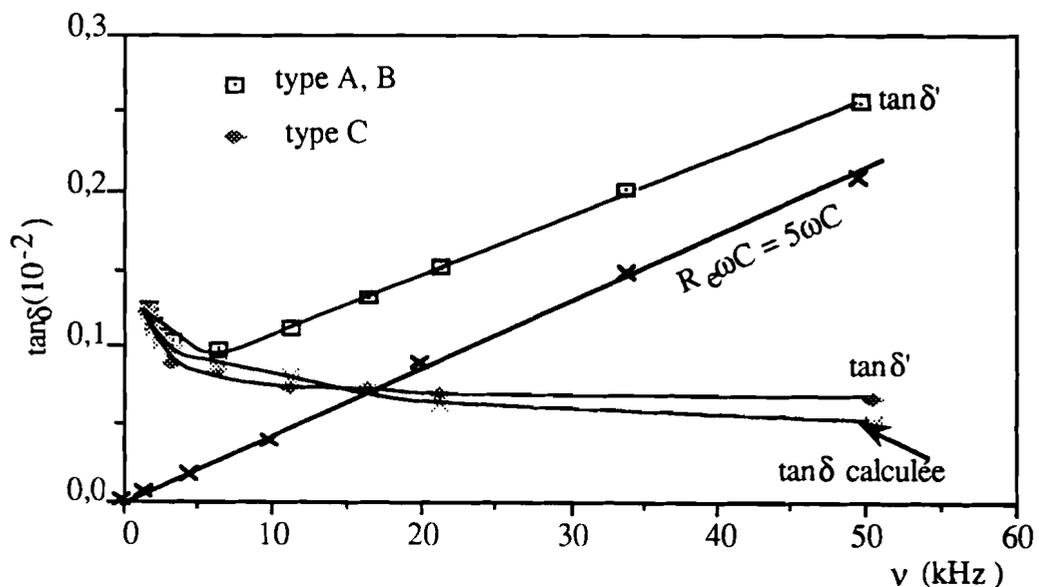


Figure 44 : Influence de la résistance sur la mesure des pertes diélectriques pour des condensateurs d'une capacité d'environ 2500 pF.

III.4.3.2 Mesure de la tension de claquage

Avec les configurations de type A et B, lorsque l'électrode de base est très épaisse (plus de la moitié de l'épaisseur du diélectrique), il y a sur ses bords des points de faiblesse de l'isolant qui réduisent sa tension de claquage. La photographie de la figure 45 montre l'exemple d'un tel claquage dans l'alumine.

Avec la configuration de type C, la rugosité de la surface du substrat [101] après polissage, reste telle qu'il est pratiquement impossible de déposer des diélectriques d'une épaisseur inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ sans avoir de court-circuit. De plus, cette rugosité réduit beaucoup la tension de claquage pour des condensateurs très minces.

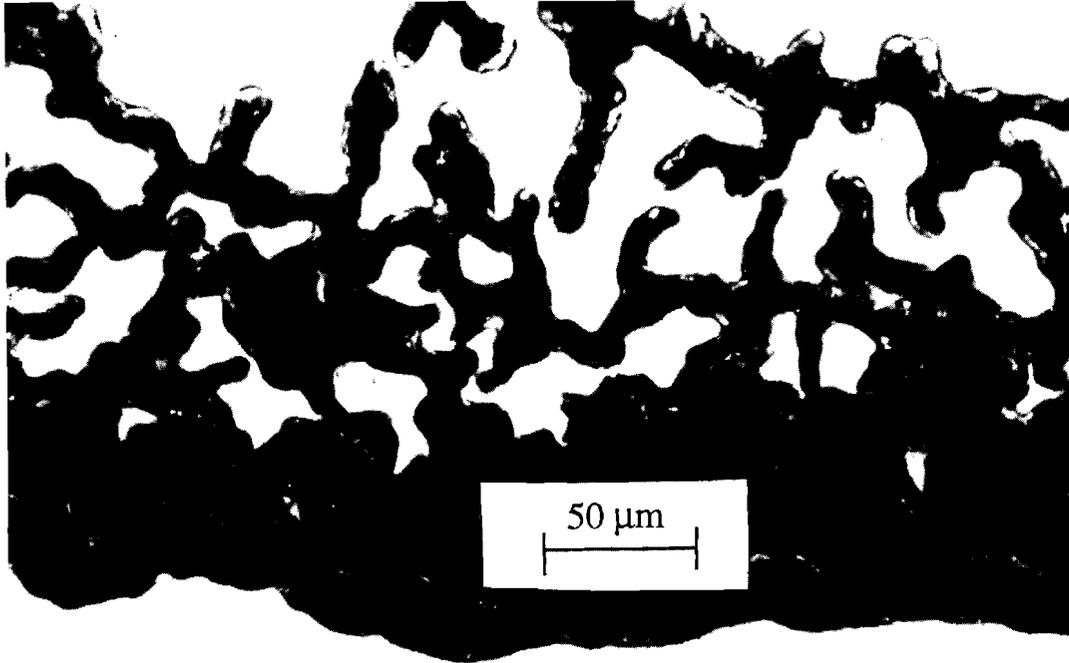


Figure 45: Exemple de claquage au bord d'un condensateur.

III.5 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures diélectriques obtenus avec des condensateurs constitués par un seul isolant que nous appellerons condensateurs monocouches.

Nous examinerons l'influence des conditions de dépôt, de l'épaisseur de l'isolant et des traitements thermiques pour les condensateurs à base d'alumine, de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte de germanium et de plomb.

III.5.1 CONDENSATEURS A BASE D'ALUMINE

L'alumine est déposée par pulvérisation cathodique RF magnétron dans les conditions développées au chapitre II. Comme la composition du dépôt dépend des conditions opératoires,

nous présentons d'abord l'influence de cette composition sur les propriétés diélectriques. Nous examinerons ensuite l'influence des traitements thermiques et de l'épaisseur du diélectrique.

III.5.1.1 Etude en fonction de la composition du dépôt d'alumine sur ses propriétés diélectriques

Le tableau 19 regroupe les caractéristiques diélectriques des dépôts d'alumine de même épaisseur obtenus selon différentes conditions opératoires, c'est-à-dire en fonction de leur stœchiométrie.

Tableau 19: Influence de la composition sur les propriétés diélectriques du dépôt d'alumine d'épaisseur $e \sim 0,12 \mu\text{m}$ obtenu sur substrat refroidi.

Conditions de pulvérisation			Composition de l'alumine déposée	ϵ'	tan δ (x 10 ⁻²)	E (MV/cm)
P(W)	O ₂ (%)	p (Pa)				
500	0	0,1	Al ₂ O _{2,96} Ar _{0,29}	7,6±0,2	0,54±0,03	1,50±0,15
500	0	0,5	Al ₂ O _{2,98} Ar _{0,05}	7,4±0,2	0,46±0,03	1,80±0,15
500	0	1	Al ₂ O _{3,02} Ar _{0,04}	7,5±0,2	0,49±0,03	1,90±0,15
500	2	0,1	Al ₂ O _{2,98} Ar _{0,28}	7,40±0,2	0,52±0,03	1,40±0,15
500	2	0,5	Al ₂ O _{3,10} Ar _{0,06}	7,35±0,2	0,42±0,03	1,80±0,15
500	2	1	Al ₂ O _{3,30} Ar _{0,04}	7,45±0,2	0,42±0,03	1,95±0,15
500	5	0,1	Al ₂ O _{3,04} Ar _{0,26}	7,35±0,2	0,39±0,03	1,90±0,15
500	5	0,5	Al ₂ O _{3,40} Ar _{0,08}	7,5±0,2	0,32±0,03	2,95±0,15
500	5	1	Al ₂ O _{3,70} Ar _{0,05}	7,4±0,2	0,36±0,03	2,10±0,15

La figure 46 présente la variation des pertes diélectriques et du champ de claquage en fonction du rapport O/Al qui doit être de 1,5 pour une alumine stœchiométrique. On constate que l'on obtient la plus faible perte pour un rapport O/Al compris entre 1,6 et 1,8.

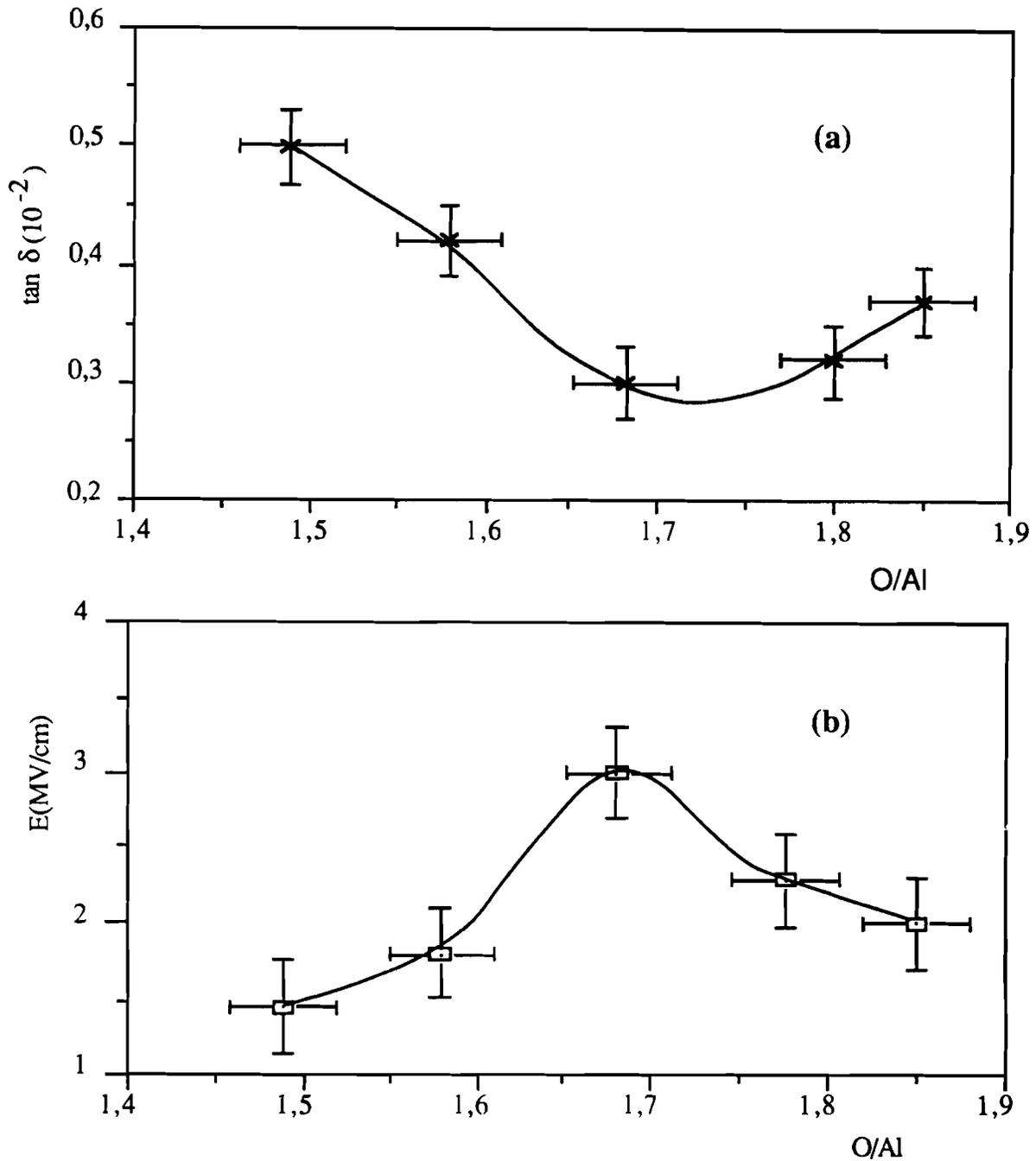


Figure 46: Variation de $\tan \delta$ (a) et du champ de claquage E (b), pour l'alumine déposée (épaisseur $\sim 0,15 \mu\text{m}$) en fonction de sa composition.

Il est surprenant de constater que le facteur de pertes augmente lorsqu'on s'approche de la composition stœchiométrique Al_2O_3 . Cependant, il faut noter que ce domaine correspond aussi à un taux élevé d'argon dans le dépôt.

Le champ de claquage a un sens de variation opposé à celui des pertes diélectriques. Aux plus faibles pertes, correspond le champ de claquage le plus élevé, donc le meilleur diélectrique.

L'augmentation du champ de claquage avec le rapport O/Al est confirmé par d'autres résultats de la littérature notamment ceux de Bhatia *et al* [33]. L'étude R.B.S. réalisée par ces

chercheurs montre également que le rapport O/Al augmente lorsque le taux d'argon implanté dans la couche diminue.

Il est important de signaler qu'un vide initial très poussé est nécessaire pour obtenir des dépôts de bonne qualité (cf. figure 47). En effet, si la pression initiale est supérieure ou égale à 2.10^{-3} Pa, on obtient des dépôts d'aspect blanchâtre qui contiennent des bulles (porosités) [103] et qui présentent des pertes diélectriques comprises entre $0,6.10^{-2}$ et 10^{-2} . Au contraire pour une pression initiale inférieure ou égale à 2.10^{-4} Pa, le dépôt est transparent et possède des pertes diélectriques inférieures à $0,4.10^{-2}$.

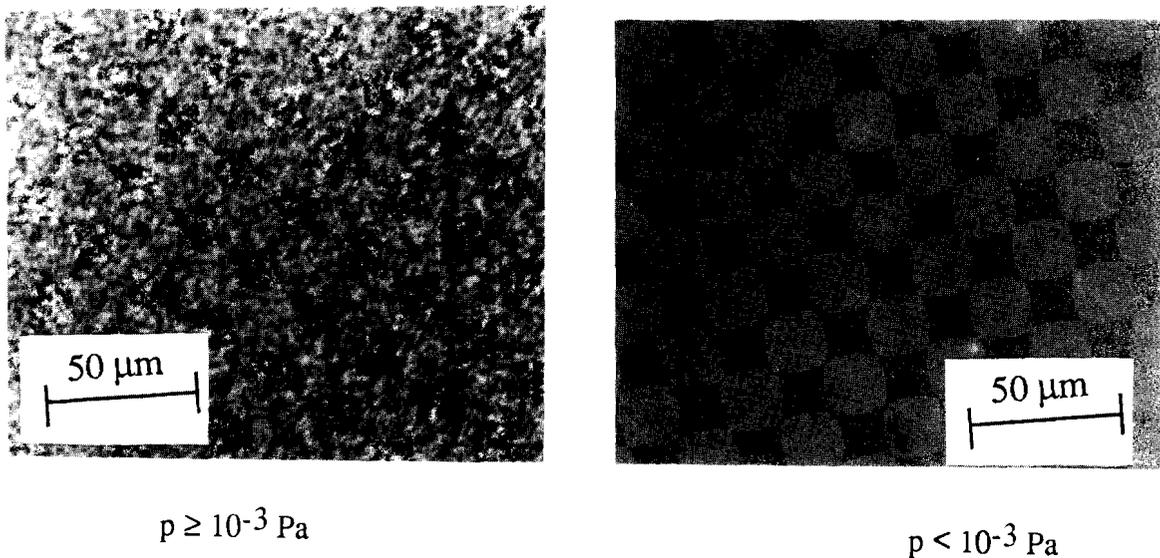


Figure 47 : Photographies des couches minces d'alumine : influence du vide initial de l'enceinte sur la qualité des dépôts.

En définitive, les meilleures caractéristiques diélectriques des dépôts d'alumine à température ambiante sont obtenues pour les conditions de pulvérisation suivantes :

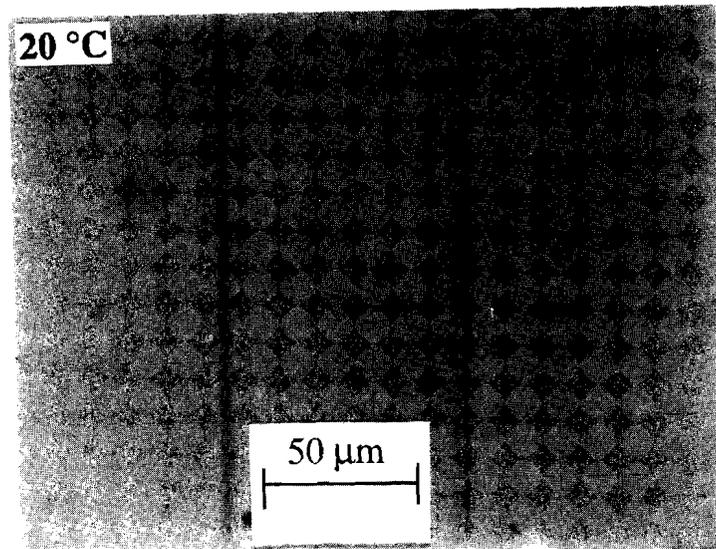
- un vide initial de pression de l'ordre de 10^{-4} Pa,
- une prépulvérisation progressive de la cible d'alumine pendant au moins 15 minutes,
- un gaz plasmagène contenant environ 95% d'argon - 5% d'oxygène,
- une pression totale comprise entre 0,5 et 1 Pa.

III.5.1.2 Influence des traitements thermiques

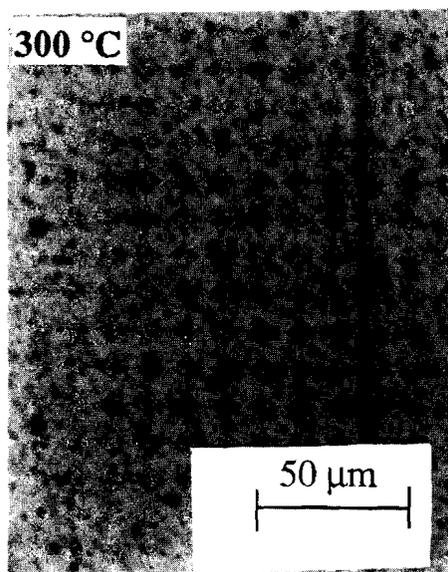
Influence de la température du substrat

Les photographies des couches d'alumine déposées à 20, 300 et 400 °C (figure 48) permettent d'apprécier l'homogénéité du dépôt et son adhérence sur l'électrode de base. On constate qu'à 300 °C il apparaît une rugosité superficielle et qu'à 400 °C, la couche est fissurée.

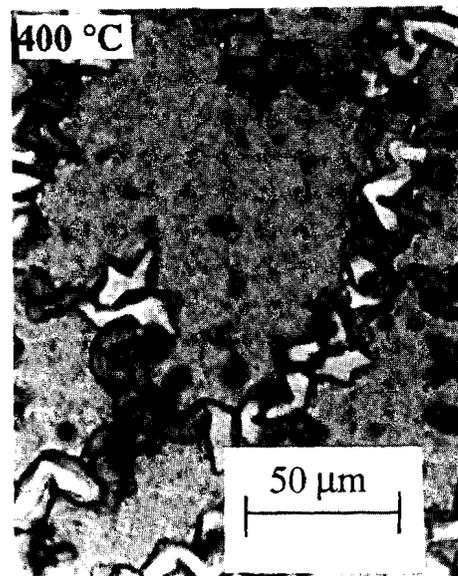
En conséquence, nous avons limité à 250 °C la température maximale du substrat lors de la pulvérisation.



(a)



(b)



(c)

Figure 48 Photographies au microscope optique des couches d'alumine sur électrode de base pour des dépôts réalisés à différentes températures : (a) 20 ; (b) 300 ; (c) 400 °C.

Nous comparons, dans la figure 49, les variations en fonction de la fréquence de ϵ' et de $\tan\delta$ pour de l'alumine déposée sur un substrat chauffé à 250 °C avec celles obtenues lorsque le substrat est maintenu à 20 °C.

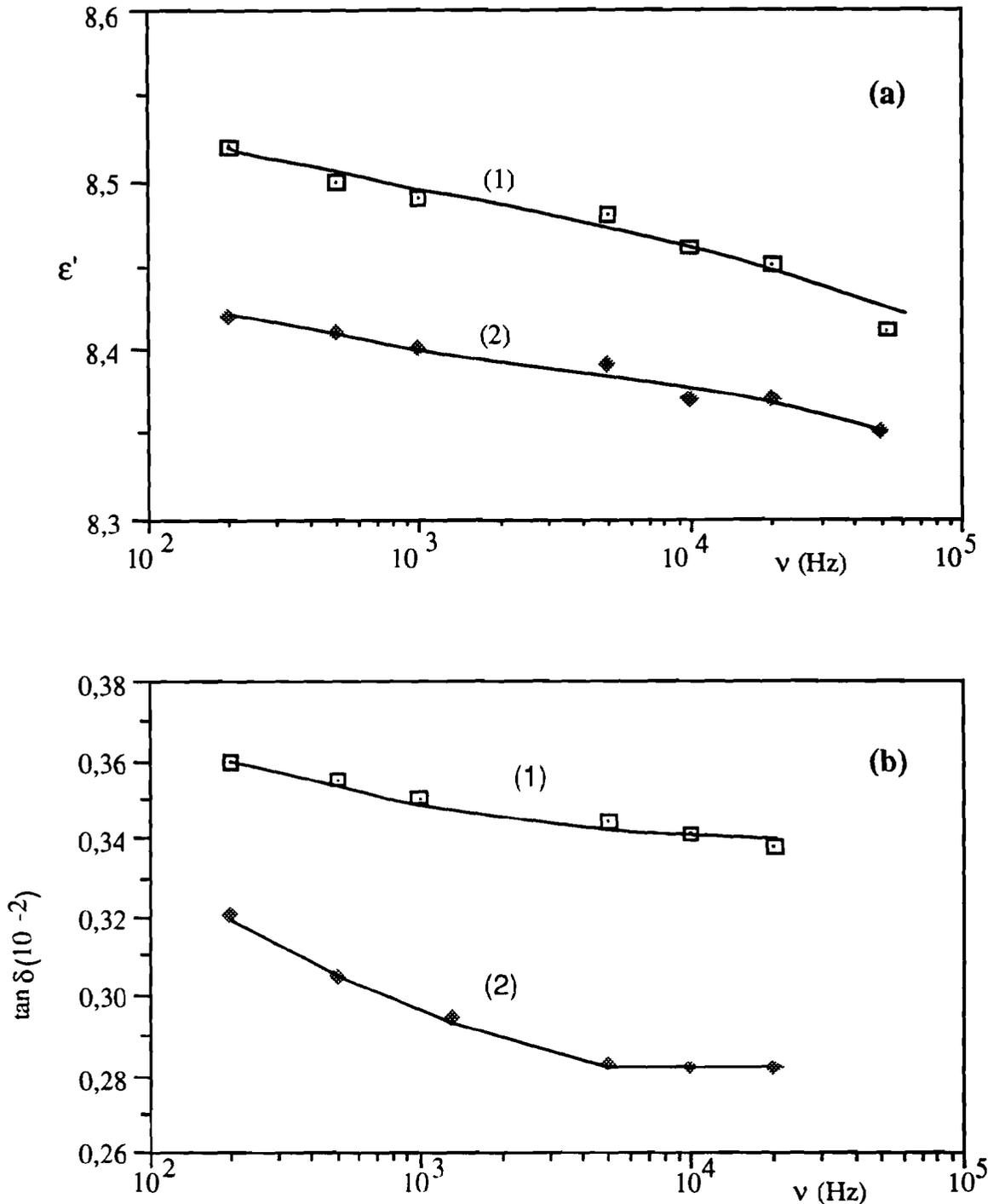


Figure 49 : Variations de ϵ' (a) et $\tan \delta$ (b) en fonction de la fréquence (mesurées à 20 °C) pour de l'alumine déposée à 20 °C (1) et à 250 °C (2). Les condensateurs d'étude ont une épaisseur voisine de 0,6 μm et une capacité proche de 2500 pF.

Lorsque la température du substrat passe de 20 °C à 250 °C, les pertes de l'alumine déposée diminuent de 10% environ alors que la constante diélectrique ne diminue que de 1%.

Par ailleurs, si l'on compare les valeurs de ϵ' du tableau 19, on constate qu'elles sont différentes. Cet écart dépend de l'épaisseur des condensateurs utilisés. L'étude de ce phénomène sera développée dans le paragraphe III.5.1.5.

Influence du recuit

Comme les pertes diélectriques diminuent quand la température du substrat augmente, nous avons alors estimé qu'il était intéressant de faire subir des recuits aux échantillons fabriqués à température ambiante. Au cours de ces cycles thermiques effectués dans l'air, la température croît et décroît par pas de 20 °C toutes les heures. L'échantillon reste au moins 24 heures à la température maximale 200 °C.

Pour les deux premiers cycles thermiques, les variations de la constante diélectrique et du facteur de perte de l'alumine déposée à 20°C sont représentées dans la figure 50.

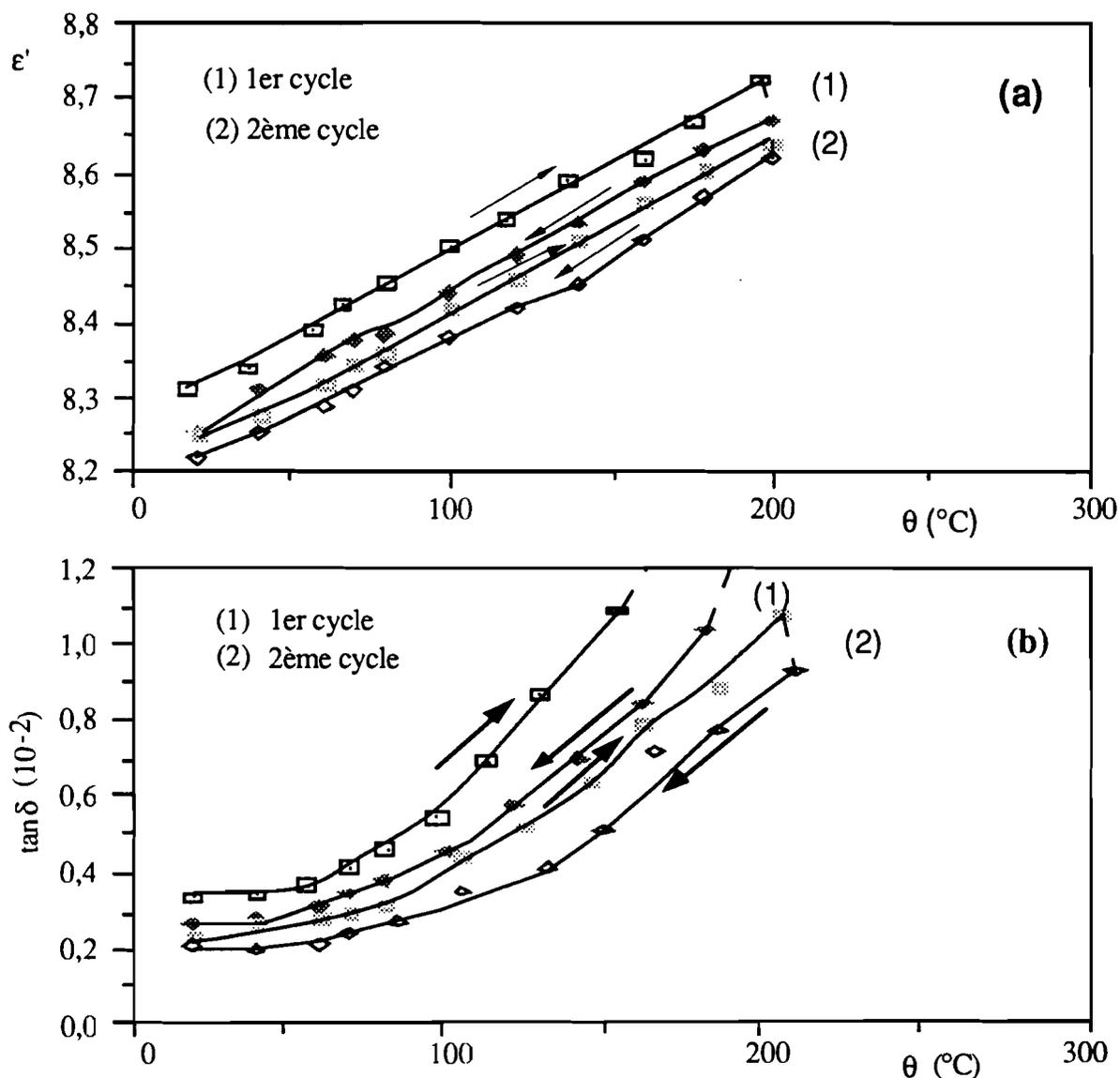


Figure 50 : Influence des traitements thermiques sur un condensateur à base d'alumine ($e=1,47 \mu\text{m}$) déposé sur un substrat refroidi (les flèches indiquent le sens de variation de la température temps de chauffage à 200 °C pour chaque cycle de 36h). Etude à 1 kHz : (a) constante diélectrique , (b) tangente de l'angle de pertes diélectriques.

En tout premier lieu, on note que les pertes sont très importantes, donc difficilement mesurables au delà de 150 °C lors du 1er cycle thermique.

D'une manière générale, les traitements thermiques diminuent la constante diélectrique et les pertes diélectriques de l'échantillon obtenu à 20 °C. Cette diminution est très importante au cours du premier recuit à 200 °C. Les valeurs de ϵ' et $\tan\delta$ obtenues au cours d'un troisième cycle thermique, sont peu différentes de celles déterminées pendant la descente en température du deuxième cycle.

Le tableau 20 permet de comparer les propriétés diélectriques de l'alumine avant et après traitement thermique.

Tableau 20 : Propriétés diélectriques avant et après traitement thermique pour un condensateur à base d'alumine (épaisseur = 0,3 μm) déposée sur un substrat refroidi. Les valeurs de ϵ' , $\tan\delta$ et γ_c sont donnés à 1kHz; γ_c est calculé entre +20 °C et +70 °C.

	ϵ'	$\tan\delta$ (10^{-2})	γ_c ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	E (MV/cm)
Avant traitement thermique	8,30 \pm 0,20	0,35 \pm 0,05	260 \pm 15	1,17 \pm 0,15
Après traitement thermique	8,05 \pm 0,20	0,25 \pm 0,05	130 \pm 10	1,77 \pm 0,15

On constate que les traitements thermiques diminuent les pertes d'environ 30% et le coefficient thermique de capacité de 50 à 60%. Le champ de claquage voit sa valeur augmenter d'environ 40%. Au contraire, les mêmes traitements thermiques n'ont pratiquement aucun effet sur l'alumine déposée à 250 °C.

L'évolution des propriétés diélectriques du matériau déposé à 20 °C montre qu'il n'est pas stable. Cet état instable peut être dû à des contraintes internes ou à des inhomogénéités du matériau [102], l'élévation de température permet de réduire cet effet.

Après traitement thermique, on obtient pratiquement les mêmes propriétés diélectriques pour les condensateurs fabriqués à 20 et 250 °C.

En définitive, compte tenu du temps d'élaboration d'un échantillon dont le substrat est chauffé pendant la pulvérisation et vu son plus faible taux de réussite, il est préférable, pour obtenir des condensateurs performants, de les préparer sur un substrat maintenu à la température ambiante et ensuite de les recuire à 200 °C.

III.5.1.3 Relation entre γ_c et $\tan\delta$

La figure 51 représente, en particulier pour les couches d'alumine, la variation de γ_c en fonction de $\tan\delta$ pour des échantillons ayant subi des traitements thermiques de différentes durées. On constate que quand les pertes diminuent, le coefficient thermique de capacité tend vers une limite. Pour les pertes les plus élevées, la courbe a une tangente dont la pente est de l'ordre de 0,08 alors que Gevers et Hersping [32, 56] proposent la valeur $0,05\pm 0,01$ pour tous les matériaux. Le calcul du coefficient de dilatation linéique à l'aide de la relation III.18 donne $\alpha_\ell = 5.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ valeur très proche de celles trouvées dans la littérature pour ce matériau sous forme cristalline.

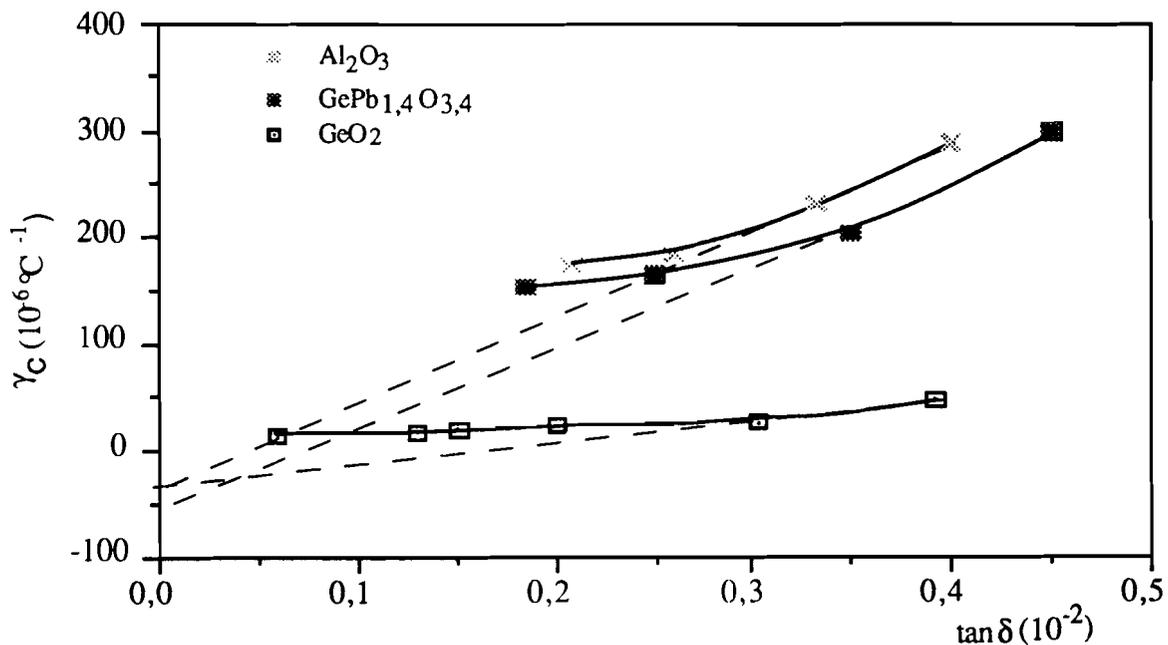


Figure 52 : Variation de γ_c en fonction de $\tan\delta$ pour des condensateurs à base d'alumine, de dioxyde de germanium et de $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$.

III.5.1.4 Variation de la capacité et de tangente de pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence et de la température

Après avoir stabilisé nos échantillons, nous les avons étudiés en fonction de la fréquence entre -200°C et $+200^\circ\text{C}$. La figure 52 montre les variations de la constante diélectrique et de la tangente de pertes d'un condensateur en fonction de la température à différentes fréquences.

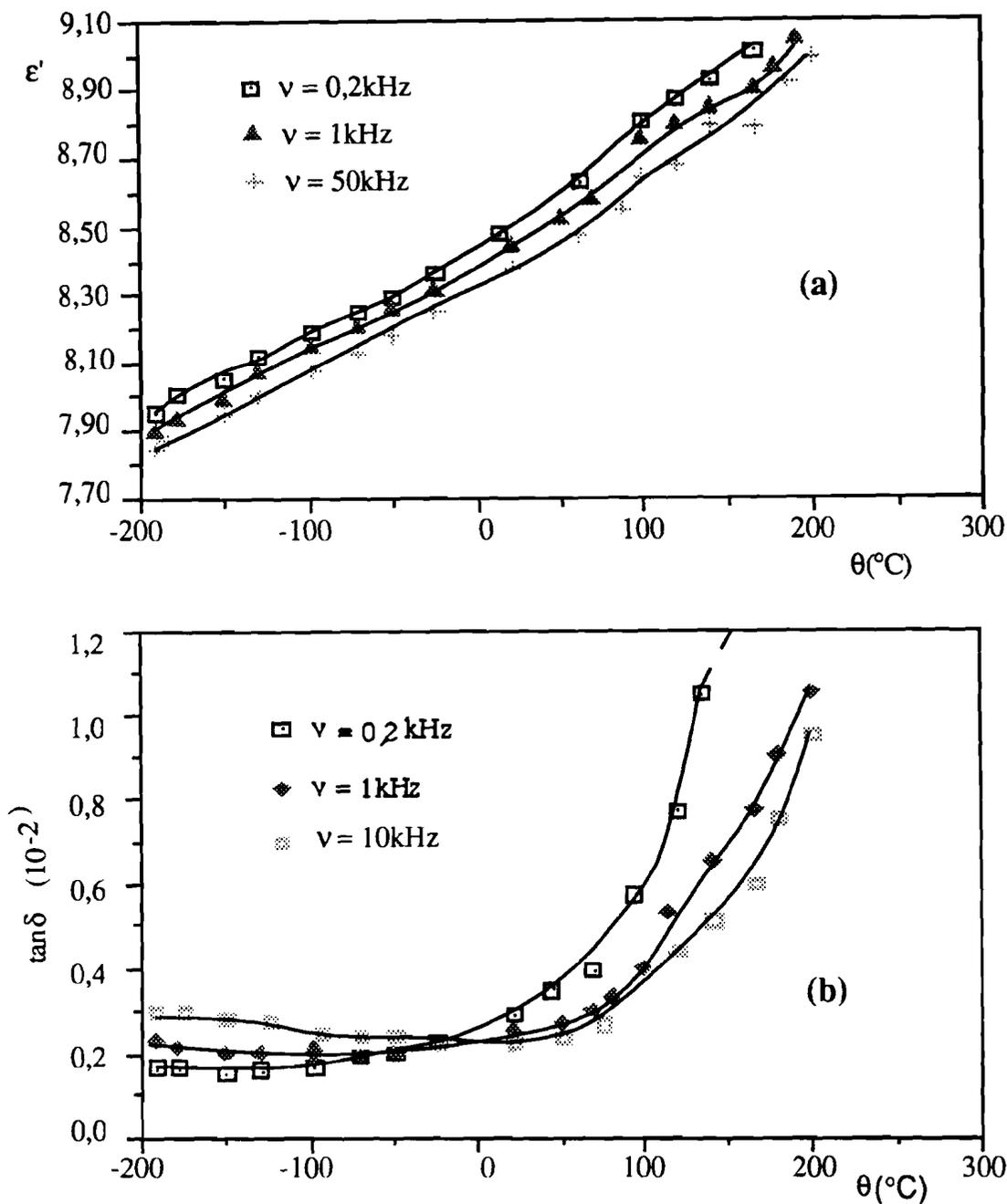


Figure 52 : Etude en fonction de la température (à différentes fréquences) d'un condensateur à base d'alumine stabilisée ($e=0,5\mu\text{m}$) : (a) variation de la constante diélectrique, (b) variation des pertes diélectriques.

On constate qu'à toute température, la capacité diminue légèrement lorsque la fréquence augmente. A une fréquence donnée, la capacité est une fonction croissante de la température.

Le coefficient thermique de capacité varie peu entre -200°C et $+200^{\circ}\text{C}$: il est de l'ordre $200 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Au dessus de -70°C , les pertes diélectriques du condensateur ont le même sens de variation que sa capacité : elles augmentent rapidement avec la température et diminuent lorsque

la fréquence augmente. Si on considère notre plus basse fréquence de mesure, 200 Hz, la valeur de $\tan\delta$ à -70°C est seulement de l'ordre de 50% de celle à la température ambiante.

Au dessous de -70°C , $\tan\delta$ varie peu avec la température pour une fréquence donnée, mais augmente avec la fréquence.

Cette variation des pertes est conforme à celle observée par Argall et Jonscher [97] pour des condensateurs à base de silice et d'alumine. En mesurant la conductivité de ces deux matériaux entre -196°C et $+177^\circ\text{C}$ pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 1 MHz, ils ont montré qu'elle variait suivant la loi : $\sigma \propto \nu^{AT-B}$, où A et B sont des constantes et T la température absolue.

Il en résulte que sur l'intervalle de température 0 - 300 K, la tangente de pertes a une expression analogue :

$$\tan \delta \propto \nu^{AT-B-1} \quad \text{III.25}$$

Argall et Jonscher ont attribué ce comportement du matériau à ses contraintes internes. Nous pensons que les contraintes mécaniques à basse température sont essentiellement causées par la différence entre le coefficient de dilatation du diélectrique et les coefficients de dilatation des armatures et du substrat. Une telle augmentation des pertes avec les tensions mécaniques a été trouvée pour SiO par Carpentier et Campbell [98].

La représentation en coordonnées logarithmiques faite dans la figure 53 montre que, pour les couches minces d'alumine, on peut rendre compte de la variation de $\tan\delta$ en fonction de ν et de T à l'aide de l'expression III.25. Une détermination des coefficients de cette loi entre 98 et 223 K donne : $A = (4,19 \pm 0,05)10^{-4}$ et $B = 0,98 \pm 0,03$.

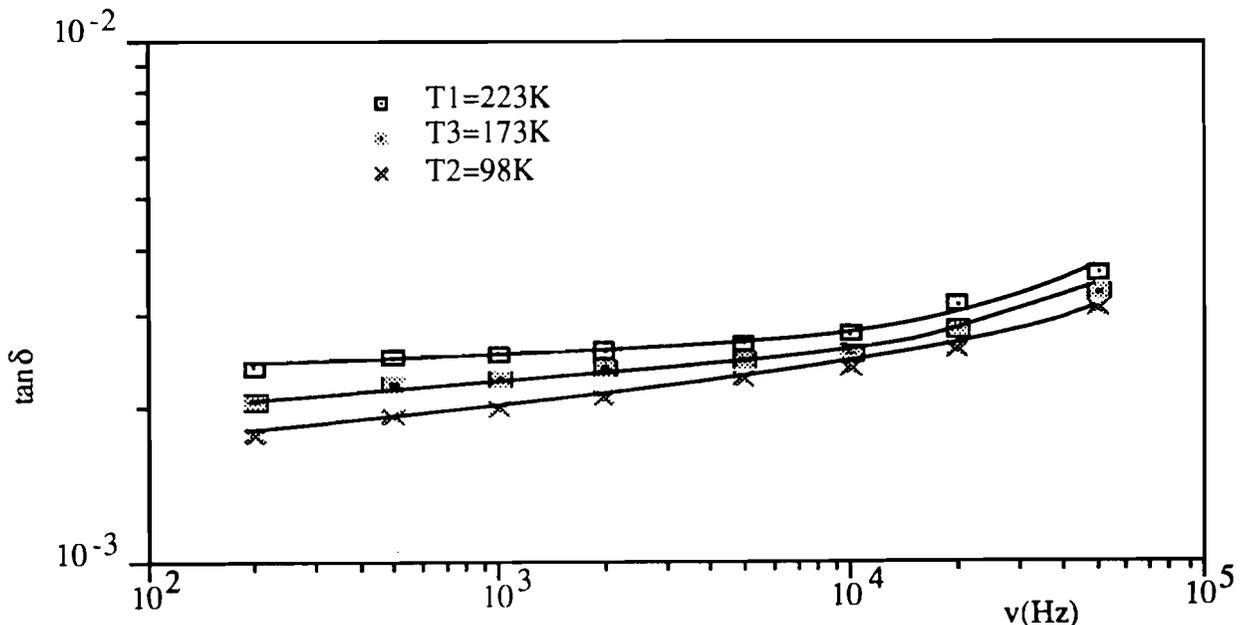


Figure 53: Variation de tangente de pertes de l'alumine en fonction de la fréquence à différentes températures.

III.5.1.5 Champ de claquage

L'étude a été effectuée sur des échantillons d'épaisseur comprise entre $0,012\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$. La figure 54 montre la caractéristique $I = f(V)$ d'un échantillon.

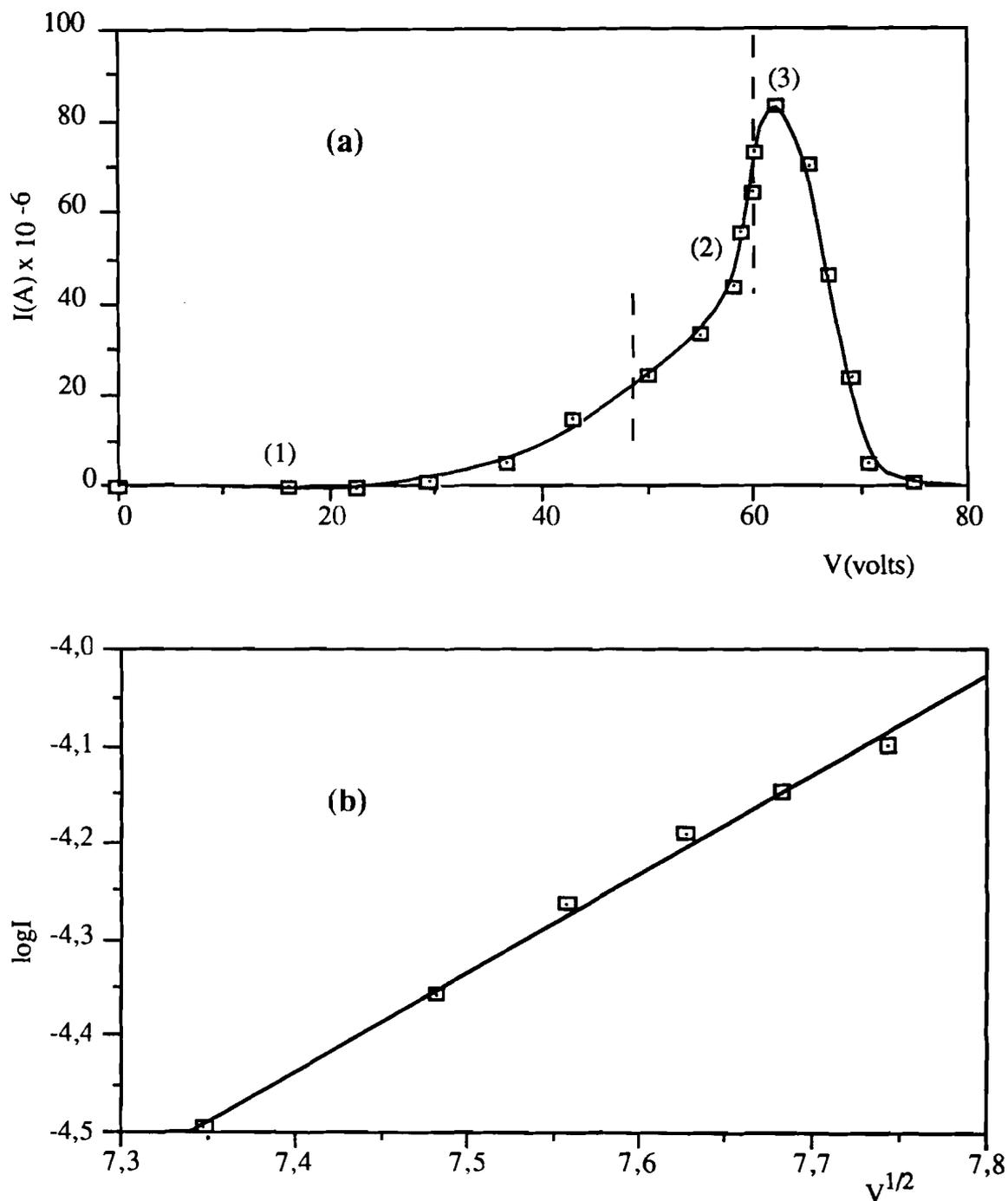


Figure 54 : Variation de l'intensité I traversant l'alumine en fonction de la tension appliquée V (fig. a), et celle de $\text{Log } I$ en fonction de $V^{1/2}$ dans la zone (2) (fig. b).

Lorsque la tension aux bornes du condensateur augmente, il s'établit d'abord un très faible courant dans le matériau (fig.54 a). A partir d'une certaine valeur de la tension, le courant augmente très rapidement jusqu'à la valeur maximale permise par le circuit d'alimentation. Il y a claquage de l'isolant pour une certaine tension critique. Après le claquage du condensateur, le courant devient nul.

Nous avons essayé de mettre en évidence les différentes régions observées sur la courbe $I = f(V)$. Compte tenu de la sensibilité de notre appareil de mesure, nous sommes incapables d'affirmer que la région (1) de la figure 54 a correspond à un comportement ohmique comme le prévoit la théorie (§III.2.4). Par contre pour la partie (2), la représentation de la figure 54 b, met en évidence la linéarité de la relation qui traduit le phénomène d'émission de Schottky. La troisième région est presque inobservable du fait de la limitation de courant due au circuit d'étude. Elle se caractérise par un claquage qui se traduit par une brusque diminution du courant.

La photographie de la figure 55 montre l'aspect d'un condensateur à base d'alumine après claquage.

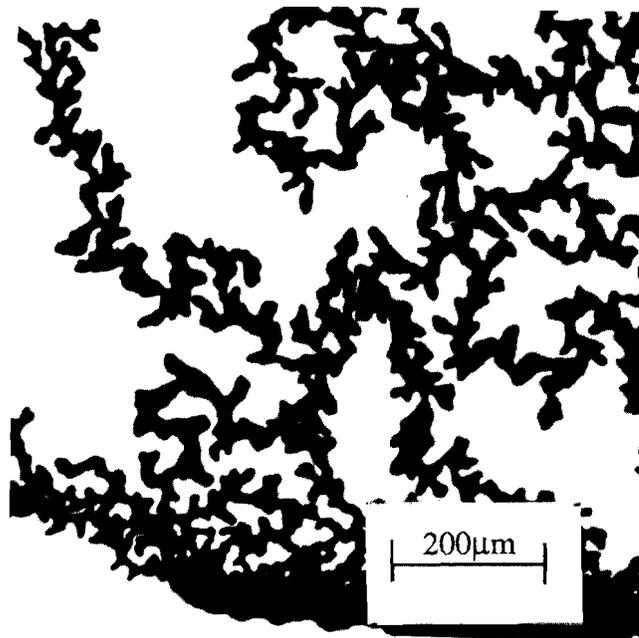


Figure 55 : Claquage d'un condensateur à base d'alumine .

Lorsque l'échantillon contient des points de faiblesse (porosité, inhomogénéité, etc), on observe quelques petits pics d'intensité avant le grand pic du claquage total. Ces pics proviennent des petits claquages locaux; ils révèlent l'existence de défauts dans le dépôt isolant.

La figure 56 représente la variation en fonction de la température du champ électrique appliqué, qui produit le claquage d'un condensateur stabilisé à base d'alumine, dont l'épaisseur est environ 0,5 μm .

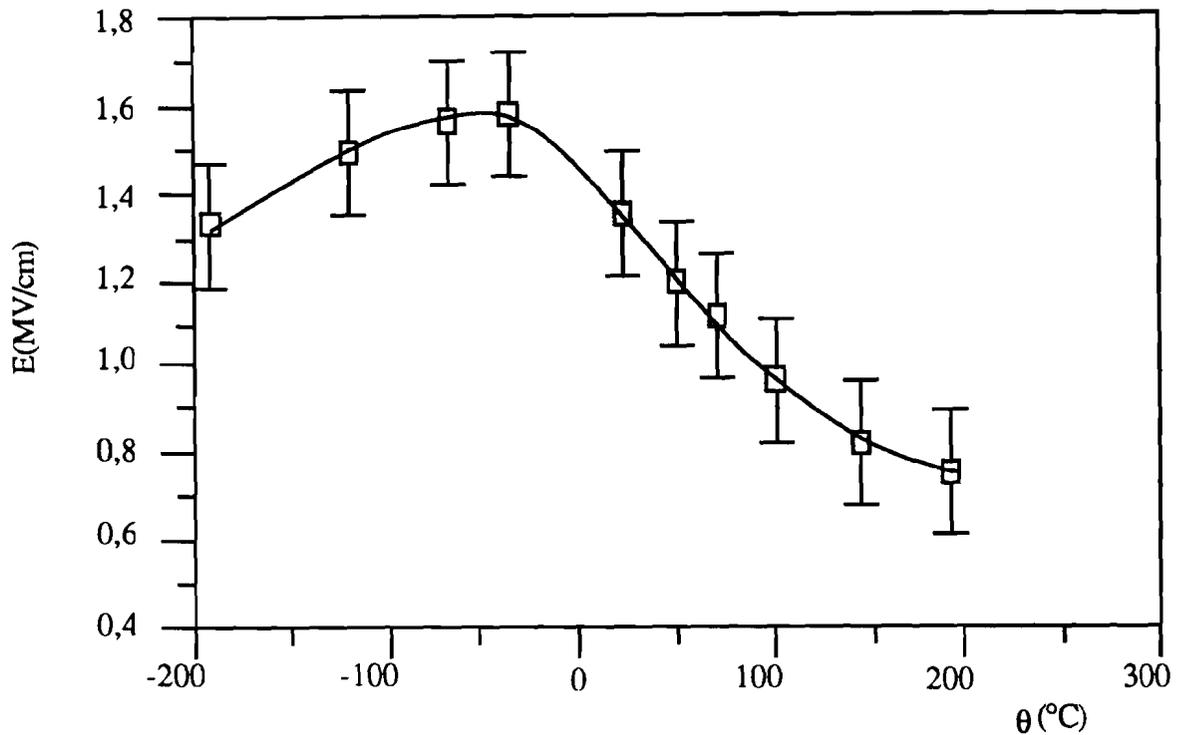


Figure 56: Variation en fonction de la température du champ de claquage d'un condensateur stabilisé à base d'alumine d'épaisseur $0,5 \mu\text{m}$.

On constate que le champ de claquage passe par un maximum à une température voisine de -70°C ; au dessous de cette température, il ne diminue que faiblement lorsque la température diminue. Ce résultat est en accord avec les prévisions et les résultats de Von Hippel [91] pour la silice : le champ de claquage d'un matériau isolant amorphe passe par un maximum à une température inférieure à la température ambiante. Cependant Budenstein et al [94] ont montré que le champ de claquage est pratiquement constant lorsque la température augmente.

III.5.1.6 Influence de l'épaisseur

D'après la relation (III.2) et comme le montre la figure 57, la capacité surfacique d'un condensateur augmente quand son épaisseur diminue. Malheureusement, la tangente de perte augmente aussi si l'épaisseur du diélectrique est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. Ce résultat est confirmé par d'autres chercheurs tels que Hülya Birey [34] et Vosson et al [63].

Plusieurs explications de cette valeur élevée des pertes diélectriques aux faibles épaisseurs peuvent être avancées [34]. Ceci peut d'abord être dû à un manque d'homogénéité du dépôt, mais on peut aussi penser à certains phénomènes [32] qui conduisent à un comportement extrinsèque du matériau :

- les effets de charge d'espace,
- l'effet tunnel,
- la polarisation ionique ou électronique.

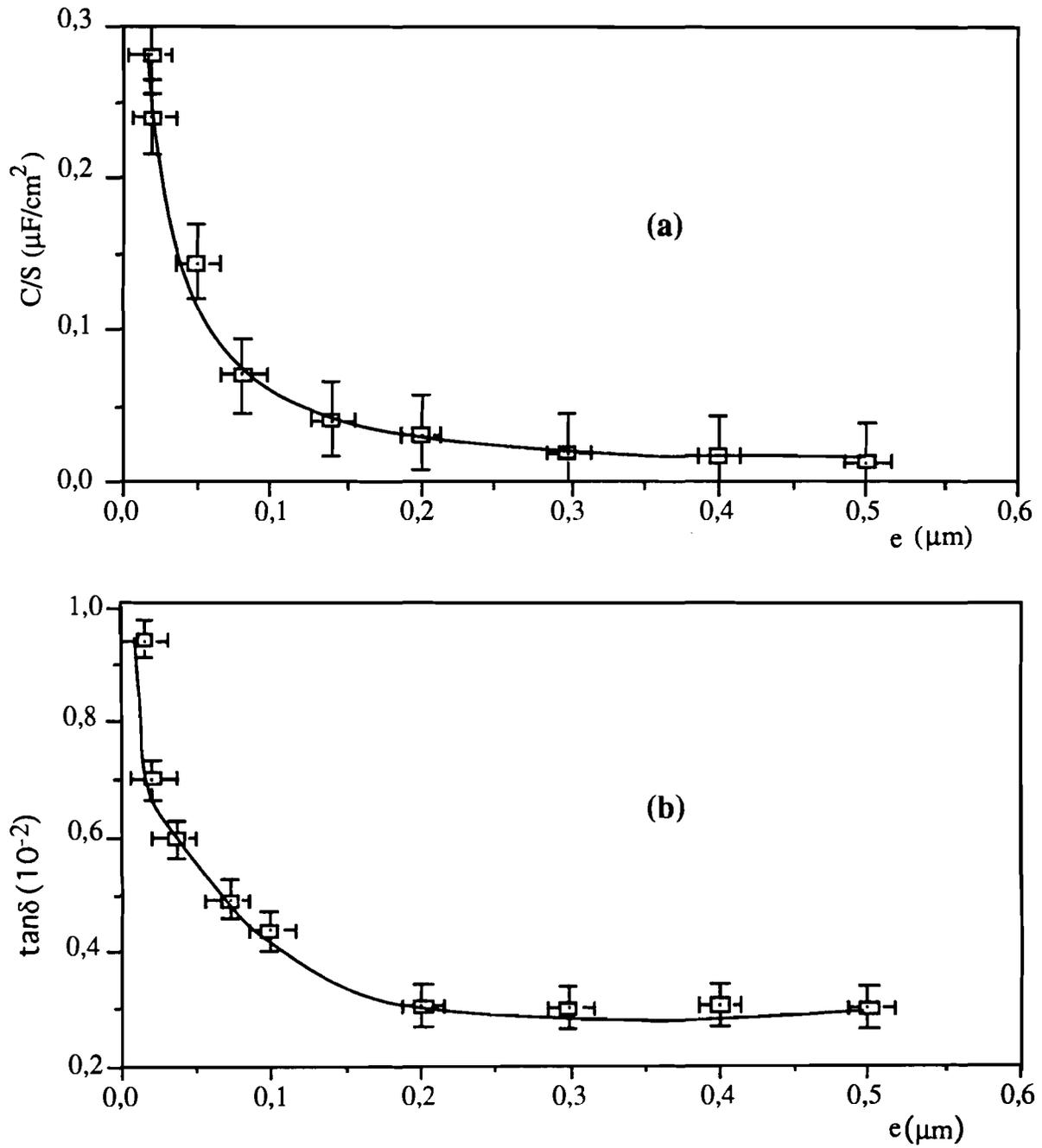


Figure 57 : Variation de la capacité surfacique (fig. a) et pertes diélectriques (fig. b) en fonction l'épaisseur de l'alumine ($\nu = 1$ kHz, $\theta = 20$ °C).

En calculant ϵ' à partir de la relation (III.2), on obtient la courbe de la figure 58 (a).

Comme l'incertitude sur l'épaisseur mesurée est d'autant plus grande que l'épaisseur est faible, les valeurs de ϵ' obtenues pour les faibles épaisseurs d'isolant sont entachées d'erreurs importantes (de l'ordre de 15% en moyenne).

Cependant, pour les épaisseurs inférieures à 0,15 μm , on constate que la valeur de ϵ' calculée décroît nettement lorsque l'épaisseur diminue.

Ce résultat est en parfait accord avec ceux de Hülya Birey [34] et de Cariou *et al* [95]. L'explication donnée par Hülya Birey est que la décroissance de la constante diélectrique est due à la porosité importante des films d'alumine très minces.

La figure 58 (b) nous montre que, lorsque l'épaisseur diminue le champ de claquage passe par un maximum pour l'épaisseur 0,02 μm au lieu de continuer de croître.

Cette diminution de champ est tout à fait conforme à l'hypothèse sur les mécanismes de claquage car elle correspond à une augmentation des pertes diélectriques.

Etant donné que la tangente des pertes traduit la capacité de fuite de courant à travers le matériau, plus elle est élevée, plus faible est le champ de claquage.

En outre, il faut prendre en considération, comme il a été signalé au paragraphe III-4-3-2, que plus l'épaisseur de l'isolant est faible plus les défauts de surface [101,102] (substrat, bord de l'électrode inférieur) sont importants en valeur relative.

En certains endroits l'épaisseur de l'isolant est sûrement inférieure à la valeur moyenne mesurée, si bien que les valeurs du champ de claquage E sont données par défaut.

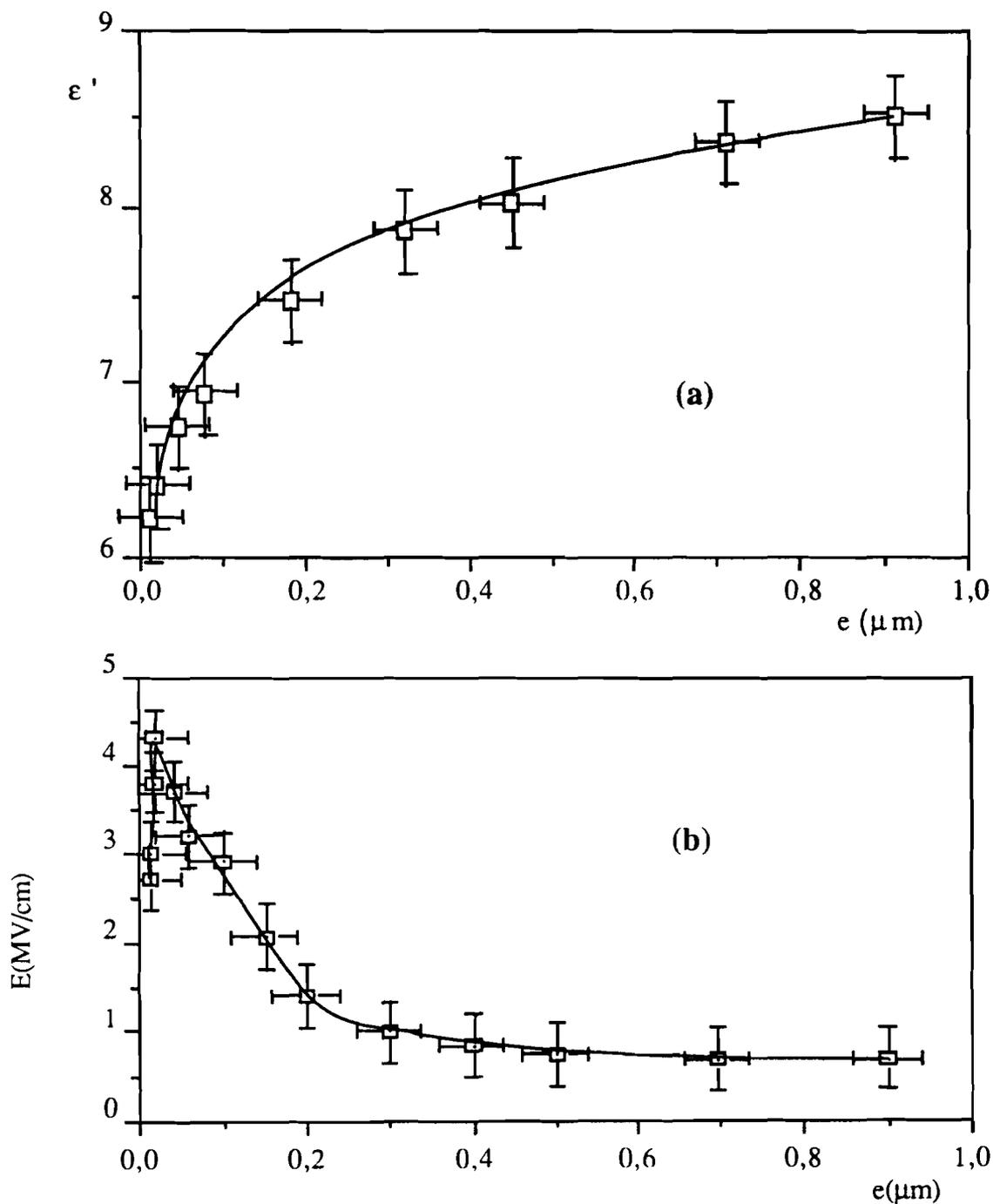


Figure 58 : Influence de l'épaisseur de la couche sur les caractéristiques de l'alumine mesurées à 20°C : (a) constante diélectrique à 1 kHz, (b) champ de claquage.

III.5.1.7 Caractéristiques principales des condensateurs à base d'alumine

Dans les meilleurs cas, nous avons pu fabriquer des condensateurs à base d'une couche mince d'alumine dont les caractéristiques principales optimisées sont les suivantes:

- la constante diélectrique de l'alumine vaut 8,5 à 1 kHz.

- le facteur de pertes diélectriques est inférieur ou égal à $2,5 \cdot 10^{-3}$ à 1 kHz.
- le coefficient thermique de capacité mesuré entre 20°C et 70°C vaut environ $130 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ après traitement thermique.
- le champ électrique maximal applicable est d'environ 4,5 MV/cm à la température ambiante.

III.5.2 CONDENSATEURS A BASE DE GeO₂

Nous allons successivement présenter comme dans le cas de l'alumine, l'étude en fonction de la composition, l'influence de la température et de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques de GeO₂.

III.5.2.1 Etude en fonction de la composition

Comme pour l'alumine le taux d'oxygène dans le plasma joue un rôle important pour la stœchiométrie et les propriétés diélectriques de l'oxyde de germanium. En effet, quand on utilise un plasma d'argon pur, on dépose un oxyde de germanium non stœchiométrique qui donne une tangente de pertes diélectriques de l'ordre de $0,35 \cdot 10^{-2}$.

Au contraire si le gaz plasmagène contient au moins 2 % d'oxygène, on obtient l'oxyde stœchiométrique GeO₂ pour lequel $\tan\delta$ est inférieure à $0,20 \cdot 10^{-2}$.

Nous avons aussi évoqué précédemment l'importance du vide initial pour l'obtention d'échantillons de très bonne qualité. L'importance de ce paramètre sur les propriétés diélectriques du dépôt de GeO₂ est montrée dans le tableau 21.

Tableau 21: Influence du vide initial (pression p) sur les propriétés diélectriques de GeO₂ déposé dans les conditions suivantes: plasma Ar(95%)-O₂ (5%) ; pression totale $p = 0,5 \text{ Pa}$; puissance 125W; température du substrat 20 °C.

p (Pa)	Avant traitement thermique			Après traitement thermique		
	ϵ'	$\gamma_c (10^{-6} \text{C}^{-1})$	$\tan\delta (10^{-2})$	ϵ'	$\gamma_c (10^{-6} \text{C}^{-1})$	$\tan\delta (10^{-2})$
$\geq 10^{-3}$	$6,35 \pm 0,20$	55 ± 10	0,35 à 0,50	$6,30 \pm 0,20$	40 ± 10	0,3 à 0,4
$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \pm 0,20$	28 ± 5	0,12 à 0,17	$6,33 \pm 0,20$	20 ± 5	0,1 à 0,06

Les mesures ont été réalisées à 1kHz, à température ambiante, γ_c a été déterminé entre 20 °C et 70 °C.

On constate qu'un vide initial poussé améliore nettement les performances du dépôt : les pertes diélectriques sont divisées par trois et le coefficient thermique de capacité par deux lorsque la pression initiale passe de 10^{-3} à 2.10^{-4} Pa ; la constante diélectrique conserve la même valeur.

III.5.2.2 Influence des traitements thermiques

Influence de la température du substrat

Les résultats sont analogues à ceux trouvés pour l'alumine. Lorsque GeO_2 est déposé sur un substrat chauffé à 250 °C, le matériau obtenu a des performances diélectriques meilleures que lorsqu'il est déposé sur un substrat refroidi. Les pertes diélectriques sont réduites de près de 30% ; le coefficient thermique de capacité est abaissé également de 30% bien que la constante diélectrique à 20 °C soit pratiquement inchangée.

Influence du recuit

Les recuits entre 170 et 200 °C améliorent les performances des condensateurs à base de dioxyde de germanium déposé à 20 °C. La figure 59 montre la variation de $\tan\delta$ en fonction de la température pour les premiers cycles thermiques imposés à l'échantillon.

Au cours d'un tel traitement thermique le coefficient thermique de capacité passe de $28.10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ à $20.10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

Comme dans le cas de l'alumine les traitements thermiques des condensateurs à base de GeO_2 permettent de stabiliser leurs caractéristiques diélectriques et améliorent leurs performances.

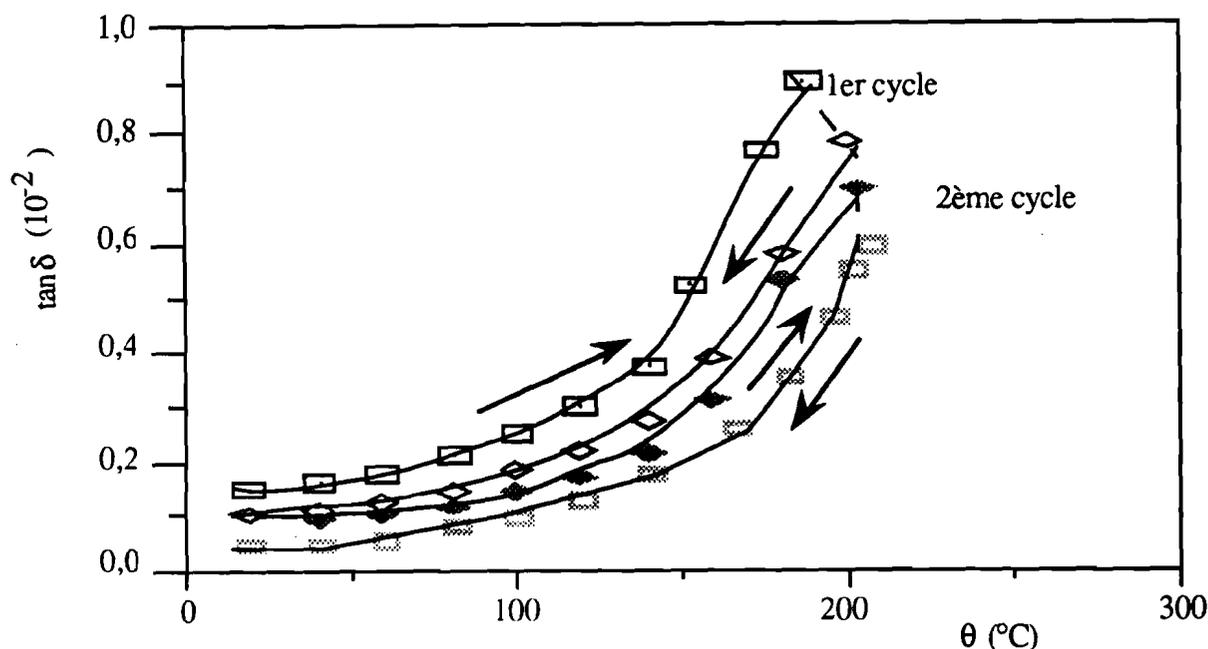


Figure 59: Variation de $\tan \delta$ ($\nu = 1 \text{ kHz}$) au cours des deux premiers cycles thermiques pour un condensateur à base de GeO_2 déposé à 20°C . Le temps de chauffage à 200°C est de 36 h pour chaque cycle.

III.5.2.3 Etude en fonction de la fréquence et de la température

La figure 60 présente la variation de ϵ' et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour un condensateur à base de GeO_2 stabilisé.

Les mesures effectuées à différentes fréquences entre les températures -200 et $+200^\circ \text{C}$ montrent que la constante diélectrique de GeO_2 croît très légèrement avec la température : le coefficient thermique de ce matériau est très petit, de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ \text{C}^{-1}$ comme nous l'avons déjà signalé. Cependant, on note qu'à des températures inférieures à -130°C la variation de ϵ' semble plus rapide. Ceci peut être attribué, bien que la variation de ϵ' soit reproductible, à une perte d'adhérence de l'isolant sur son électrode comme l'illustre la figure 61.

Par ailleurs, la figure 51 et la relation III.18 nous permettent de déterminer les paramètres: $A = 0,02$ et $\alpha_\ell = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ \text{C}^{-1}$ pour les couches de germanium.

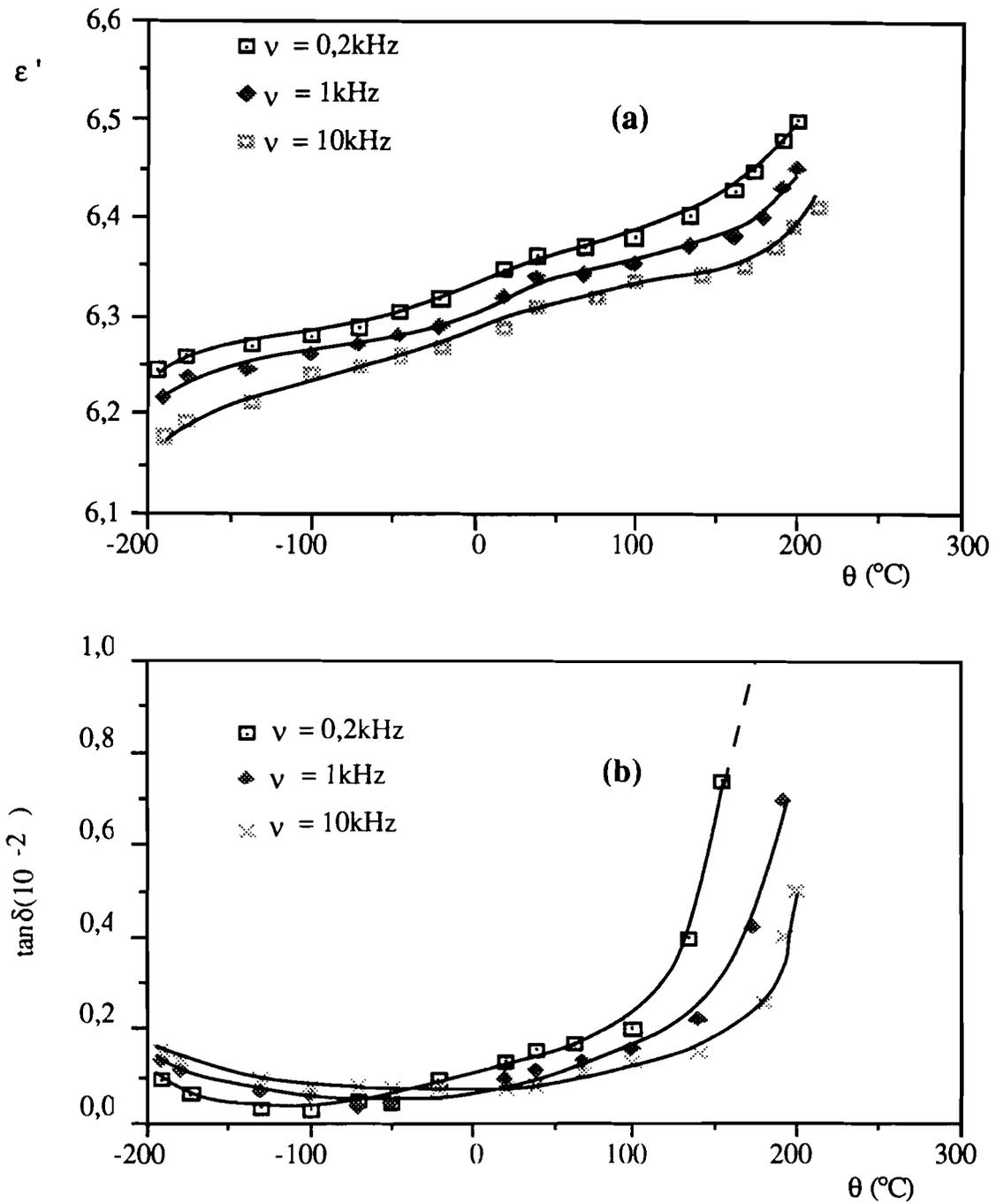


Figure 60: Etude en fonction de la température (à différentes fréquences) d'un condensateur à base de GeO₂ stabilisé ($e=0,3\mu\text{m}$) : (a) variation de la constante diélectrique, (b) variation de la tangente de pertes diélectriques.

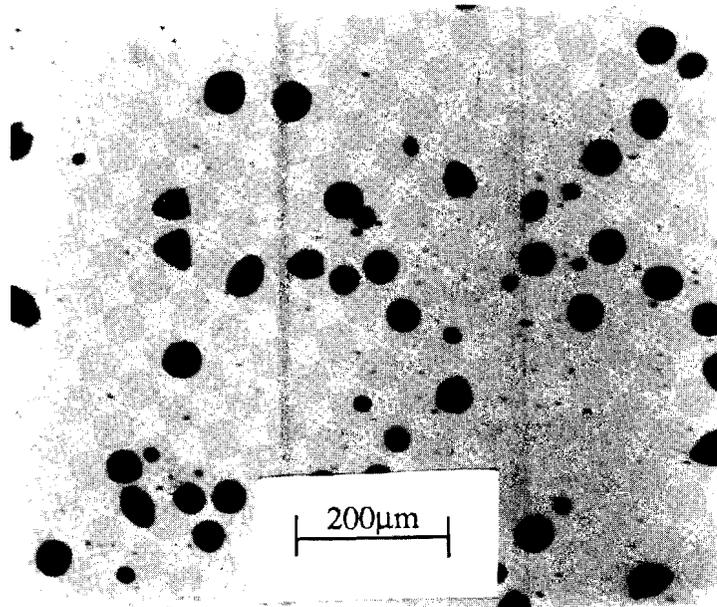


Figure 61: Photographie d'une couche de GeO_2 déposée sur son électrode de base et soumise à des cycles thermiques dont la température minimale est inférieure à $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 62 réunit les variations en fonction de la fréquence de la tangente de pertes de GeO_2 mesurée à différentes températures. Il est important de signaler qu'à basse fréquence, $\tan\delta$ croît plus vite avec la température qu'à haute fréquence. De toute évidence, on peut attribuer cette augmentation à une légère polarisation interfaciale du matériau aux basses fréquences. Cette polarisation s'accroît avec la température.

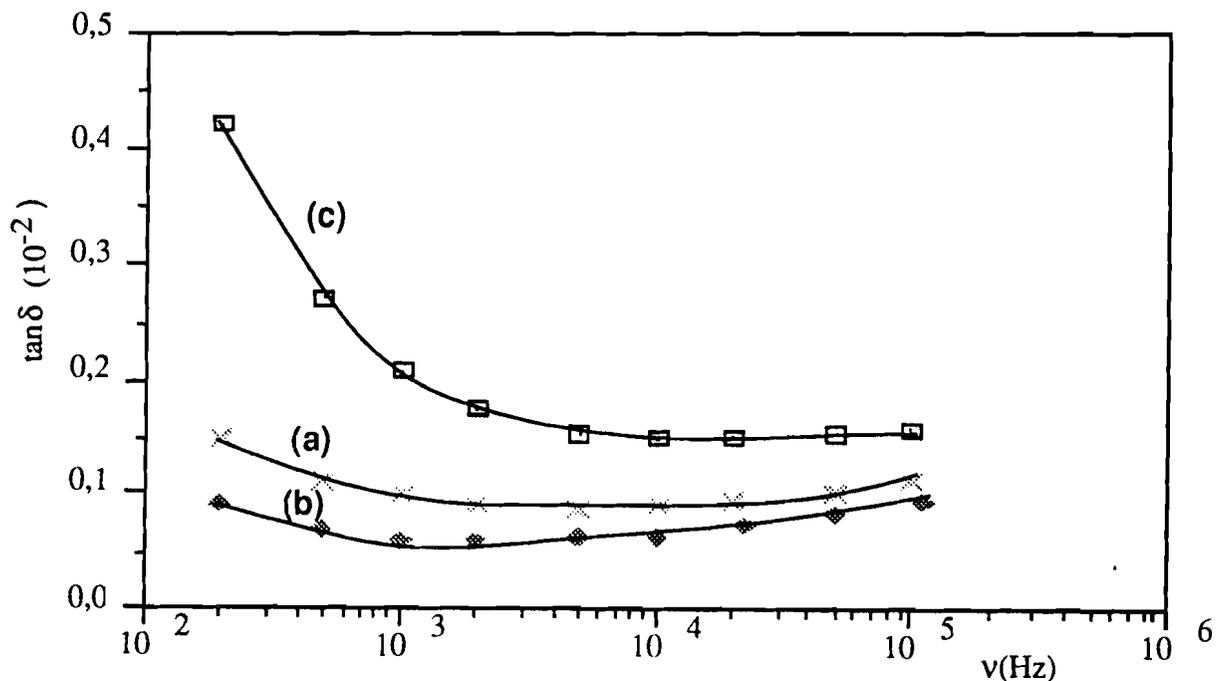


Figure 62 : Variation de $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à différentes températures pour un condensateur GeO_2 d'épaisseur $0,3\text{ }\mu\text{m}$: (a) mesurée à $20\text{ }^\circ\text{C}$ avant traitement thermique, (b) mesurée à $20\text{ }^\circ\text{C}$ après traitement thermique, (c) mesurée à $140\text{ }^\circ\text{C}$.

III.5.2.4 Champ de claquage

La variation de l'intensité du courant à travers GeO_2 en fonction de la tension appliquée au condensateur est semblable à celle donnée sur la figure 54. Par contre, l'aspect après claquage diffère entre ces deux matériaux. Nous présentons dans la figure 63 une photographie de GeO_2 après claquage.

Nous montrerons la variation du champ E en fonction de la température et de l'épaisseur, que nous comparerons avec les résultats des autres condensateurs d'étude dans le chapitre IV.

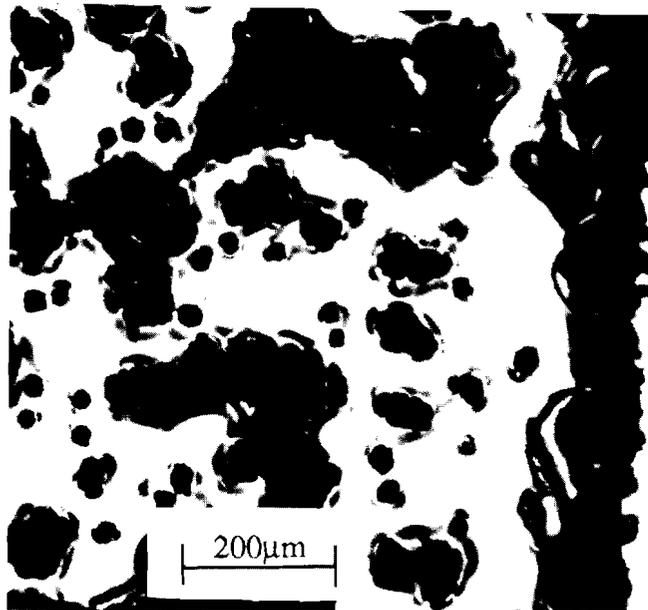


Figure 63 : Claquage d'un condensateur à base de dioxyde de germanium.

III.5.2.5 Caractéristiques principales d'un condensateur à base de GeO_2

Réalisés dans les conditions optimales, nos condensateurs à base de GeO_2 sous forme de couche mince ont pour caractéristiques principales :

- une constante diélectrique ϵ' de l'ordre de 6,5 à 1 kHz ;
- un facteur de perte $\tan\delta$ proche de $0,6 \cdot 10^{-3}$ à 1 kHz ;
- un coefficient thermique de capacité entre 20 et 70°C qui est de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ après traitement thermique;
- un champ de claquage voisin de 4,5 MV/cm.

III.5.3 CONDENSATEURS A BASE DE Ge-Pb-O

Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire [17] nous ont permis d'élaborer des condensateurs à base de l'oxyde mixte de plomb et de germanium afin d'en étudier leurs caractéristiques. Nous avons effectué avec ces condensateurs la même étude systématique que celle présentée pour l'alumine. Cependant nous ne développerons pour ce matériau que les résultats les plus spécifiques, c'est à dire ceux concernant sa composition et son comportement en fonction de la température.

III.5.3.1 Etude en fonction de la composition

Pour l'alumine et le dioxyde de germanium nous avons porté notre attention sur l'élaboration d'oxydes stœchiométriques. Dans le cas de l'oxyde mixte de germanium et de plomb, on peut obtenir des compositions telles que le rapport de concentration C_{Pb}/C_{Ge} varie de manière continue tout en conservant leurs degrés d'oxydation (+4 pour le germanium et +2 pour le plomb).

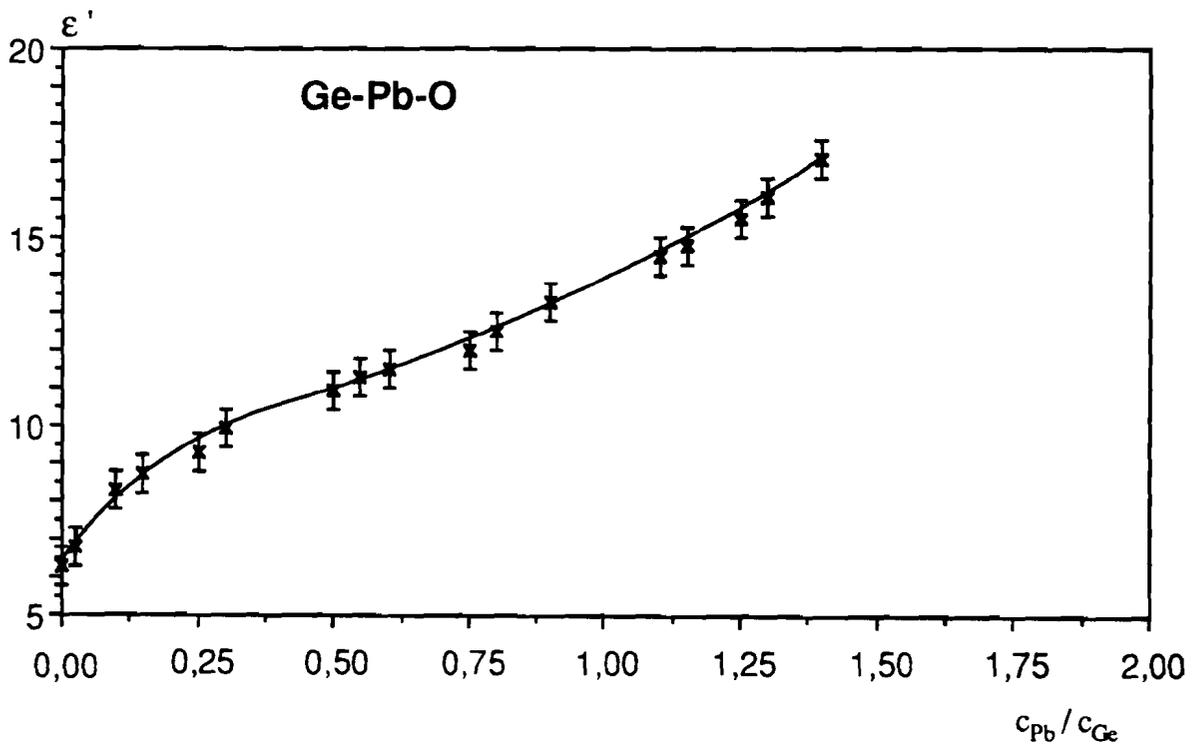


Figure 64 : Variation de la constante diélectrique ϵ' des dépôts de l'oxyde mixte Ge-Pb-O en fonction de leur composition ($\nu = 1 \text{ kHz}$, $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'augmentation de la concentration en élément le plus lourd (Pb) permet d'élever de manière très importante la constante diélectrique. La figure 64 montre que cette augmentation est plus rapide pour les faibles teneurs en plomb. ϵ' atteint la valeur 17 pour la composition $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$. Pour cette composition les pertes diélectriques sont environ $0,3 \cdot 10^{-2}$.

Lorsque le rapport de concentration C_{Pb}/C_{Ge} dépasse 1,4 les pertes croissent très rapidement, ce qui rend sans intérêt les matériaux correspondants.

III.5.3.2 Influence de la température

Etude en fonction de la température et de la fréquence

Tant que la température du substrat lors de la pulvérisation ne dépasse pas 200 °C, les caractéristiques diélectriques du dépôt de Ge-Pb-O sont pratiquement celles obtenues sur un substrat refroidi. Toutefois, il faut noter qu'il est difficile de maîtriser l'oxydation des éléments qui se déposent sur un substrat chauffé. Lorsque la température du substrat dépasse 300 °C, il s'établit un gradient de concentration en plomb dans la couche (cf. figure 27) ; les caractéristiques diélectriques de tels matériaux ne sont pas satisfaisantes.

Pour les raisons évoquées précédemment, il n'y a donc aucun intérêt à chauffer le substrat durant la pulvérisation. Cependant, les échantillons fabriqués à l'ambiante peuvent subir certains traitements thermiques sans difficultés majeures. On obtient des résultats aussi intéressants qu'avec les autres diélectriques étudiés.

Il est évident que le matériau de plus grande constante diélectrique ($GePb_{1,4}O_{3,4}$), est celui qui offre le plus grand intérêt. L'étude de cette constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures est présentée dans la figure 65.

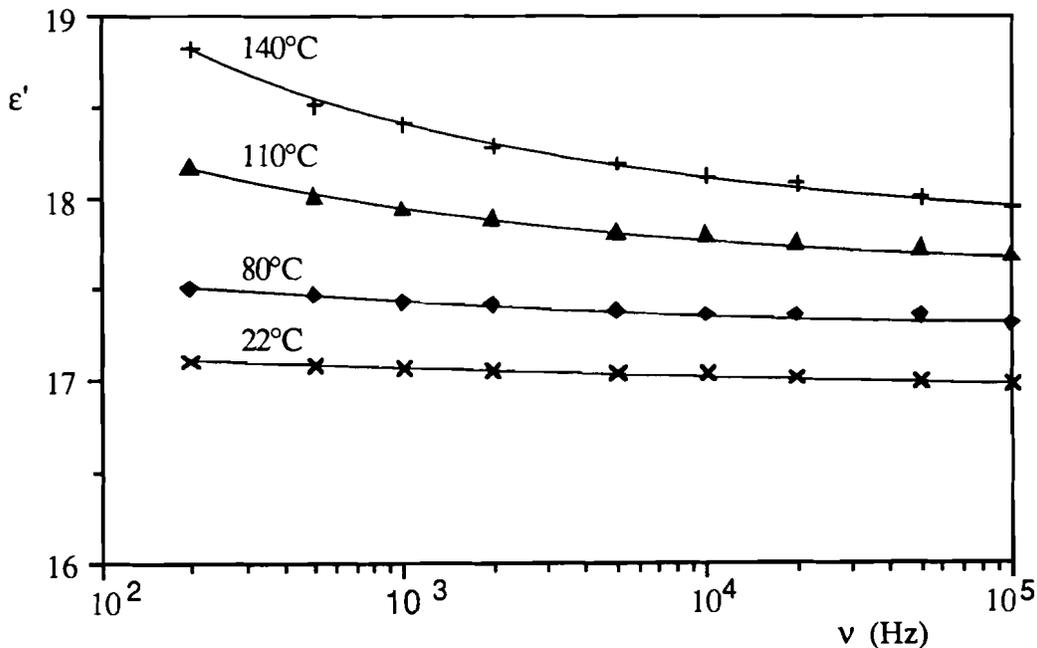


Figure 65 : Variation de la constante diélectrique de $GePb_{1,4}O_{3,4}$ en fonction de la fréquence à différentes températures.

On constate que $GePb_{1,4}O_{3,4}$ ne présente pas d'irrégularités : ϵ' diminue très légèrement lorsque la fréquence croît et augmente avec la température.

Les pertes diélectriques d'un condensateur à base de Ge-Pb-O sur notre intervalle habituel d'étude en fonction de la température et de la fréquence sont représentées dans la figure 66.

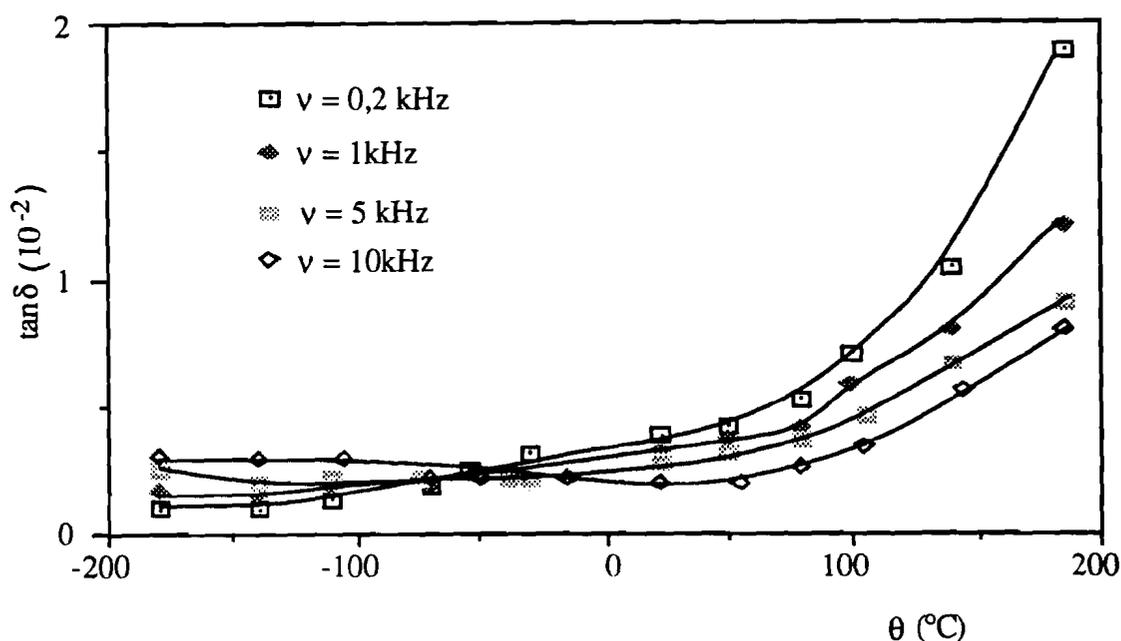


Figure 66 : Variation en fonction de la température à différentes fréquences, de $\tan \delta$ pour un dépôt de $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$.

Par ailleurs, la figure 51 nous permet de déterminer les paramètres de la relation de Gevers pour $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$. La valeur de A obtenue est de l'ordre de 0,07; le calcul du coefficient linéique conduit à $\alpha_\ell = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, valeur nettement inférieure à celle mesurée par Iwasaki [53] pour $\text{GePb}_{1,67}\text{O}_{3,67}$.

III.5.4 COMPARAISON DES RESULTATS DES DIFFERENTS DIELECTRIQUES

Dans le tableau 22, nous comparons nos meilleurs résultats, c'est à dire ceux obtenus après traitements thermiques, avec ceux des travaux antérieurs publiés par d'autres chercheurs.

Nous indiquons pour chacune de nos caractéristiques les valeurs extrêmes obtenues dans notre domaine de variation de l'épaisseur des couches (0,02 μm à 0,5 μm) ; on peut noter :

- que la plupart des chercheurs ont utilisé des couches d'isolant plus épaisses que les nôtres ($e \geq 0,1 \mu\text{m}$);
- que très peu de travaux ont été faits sur les caractéristiques diélectriques de GeO_2 et Ge-Pb-O.

Tableau 22: Résumé des résultats du présent travail et autres résultats.

Matériau	e (μm)	C/S ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$\tan\delta$ (1kHz) (10^{-2})	ϵ' (1kHz)	γ_c (1kHz) $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	E MV/cm	Méthodes d'élaboration	Référence
Al_2O_3	0,02-0,5	0,014-0,5	0,25- 0,35	8,5	130-260	1-4,5	RF-magnétron	Présent travail
GeO_2	0,02-0,5	0,005-0,26	0,06- 0,15	6,5	20-28	1-4,5	RF simple	
$\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$	0,02-0,5	0,026-0,5	0,25- 0,35	17	85-165	0,8-1,5	RF-simple	
Al_2O_3	0,064- 0,45					0,6-4,5	RF-simple	[33] 1989
	0,003-0,1		0,15- 0,6	9,2			évaporation	[34] 1977
	0,2			9,96		4	RF-magnétron	[35] 1977
	0,09-0,8		0,32	8,55	212 *	2-8	RF-magnétron	[31] 1969
	0,23		2,4	12		2,8	RF-magnétron	[36] 1987
	0,01-0,6		0,3	7,9	285**		évaporation	[95]
				5-10	8,2		4,2	évaporation
GeO_2	0,2- 2,5	$\leq 0,03$	0,35- 0,55	6,3	35-100	≤ 1	RF-simple	[17] 1992
	0,1- 0,15		0,5- 0,7	39,8			évaporation	[46] 1987
			0,3 - 0,5	5,57- 6			RF- simple	[51] 1987
	0,1-1			8,5- 9,5		0,18-1	évaporation	[45] 1984
$\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$	0,2- 2,7		0,35- 0,45	17	85-185	0,55-1	RF- simple	[17] 1992
Ge-Pb-O			0,35- 0,8	7-20	100-375		RF-simple	[51] 1987

* $-30 \leq \theta \leq 125^\circ\text{C}$; ** $-50 \leq \theta \leq 200^\circ\text{C}$.

L'alumine

Parmi les matériaux qui ont fait l'objet de notre travail, l'alumine est celui qui est le plus couramment étudié. Pour nos dépôts, nous trouvons une constante diélectrique $\epsilon' \simeq 8,5$ qui est dans la moyenne de celles données dans la littérature, à l'exception de la valeur de Masao Aozasa et al [36] qui annoncent $\epsilon' \simeq 12$. Les pertes diélectriques minimales sont plus faibles pour nos travaux que pour ceux des autres chercheurs sauf pour ceux de Hülya Birey [34] qui, en déposant par évaporation obtiennent un meilleur résultat.

Le coefficient thermique γ_C est donné dans la littérature pour un domaine de température plus étendu que le domaine habituel. Entre 25 et 70 °C, notre valeur de γ_C ($130.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) présente l'avantage de n'être que la moitié de celles annoncées par ailleurs [31, 95]. Enfin nous trouvons pour nos dépôts d'alumine une valeur de la rigidité diélectrique qui est égale à la meilleure de celles connues (4,5 MV/cm).

Le dioxyde de germanium

Le dioxyde de germanium déposé par pulvérisation cathodique a une constante diélectrique peu élevée. Notre valeur moyenne 6,5 est très proche de celle de Umezawa *et al* [51]. Par contre les dépôts réalisés par évaporation se distinguent par une constante diélectrique supérieure, 8,5 à 9 pour Krupanidhi *et al* [45], Sasi *et al* [46] annoncent même une valeur six fois plus grande que la nôtre mais ils ne précisent pas la température de leur mesure.

La comparaison des pertes diélectriques et du champ de claquage de nos dépôts de GeO_2 avec ceux de la littérature est nettement à notre avantage. Comme, de plus, les couches minces possèdent un coefficient thermique de capacité, très petit ($\gamma_C=20.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) on peut dire que GeO_2 est un diélectrique performant.

L'oxyde mixte de germanium et de plomb

L'oxyde mixte de germanium et de plomb est notre matériau de plus grande constante diélectrique ($\epsilon'=17$ pour $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$). Nos résultats peuvent être comparés avec ceux de Umezawa et Sasaki [51] qui font varier la constante diélectrique de 7 à 20 lorsque sur la cible de pulvérisation, le rapport de surface du plomb à celle du germanium passe de 14,5 à 70%.

Nos dépôts de $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ ont les plus faibles valeurs de $\tan\delta$ et γ_C parmi celles connues.

Le champ de claquage, bien, qu'ayant été amélioré par rapport aux précédents travaux du laboratoire [17], reste le moins élevé parmi ceux des matériaux de notre étude.

III.6 CONCLUSION

La caractérisation de condensateurs en couches minces nous a permis :

- de mettre en évidence les problèmes de mesure, plus particulièrement la résistance série des électrodes et la polarisation interfaciale,
- d'optimiser les caractéristiques diélectriques.

La qualité de la surface des lames de verre utilisées comme substrats, a permis de fabriquer des condensateurs d'épaisseur inférieure ou égale à 0,015 μm .

L'aluminium et l'or se sont révélés les métaux les mieux adaptés à la réalisation d'électrodes peu résistives.

L'étude en température de ces condensateurs a montré que leurs meilleures caractéristiques sont obtenues en les soumettant à des traitements thermiques à une température de l'ordre de 200 °C.

D'une manière générale, nous constatons que tous nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature. En particulier, l'optimisation des conditions opératoires nous a souvent permis d'obtenir les meilleurs résultats connus.

Dans ces meilleures conditions opératoires, nous avons fabriqué des condensateurs à base de GeO_2 , Al_2O_3 et de Ge-Pb-O ayant :

- de fortes capacités surfaciques ($C/S \geq 0,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$),
- de constante diélectrique passant de 6,5 pour GeO_2 à 17 pour $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ avec la valeur intermédiaire 8,5 pour l'alumine,
- de faibles pertes diélectriques ($1,5 \cdot 10^{-3}$ pour GeO_2 et $3 \cdot 10^{-3}$ pour les deux autres),
- un champ de claquage maximal de 1,5 MV/cm pour $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ alors qu'il peut atteindre 4,5 MV/cm pour GeO_2 et Al_2O_3 .

En définitive nous constatons qu'aucun matériau ne possède toutes les meilleures caractéristiques diélectriques. Par conséquent, nous allons combiner différentes couches de matériaux dans le but d'améliorer les performances du condensateur réalisé. Ce travail fera l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES

DIELECTRIQUES

DES MULTICOUCHES

IV.1 INTRODUCTION

Parmi les trois matériaux que nous avons déposés sous forme de couches minces, celui qui a la plus grande constante diélectrique, c'est à dire $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$, est malheureusement aussi celui dont le champ de claquage est le plus faible. Par ailleurs, on constate que le champ de claquage augmente quand l'épaisseur de la couche diminue. En conséquence, nous avons pensé que cette propriété pouvait être mise à profit en empilant des couches minces différentes de manière à conserver un potentiel de claquage suffisant pour le condensateur.

Cependant, il n'est pas du tout certain que l'on maintienne les autres caractéristiques du condensateur puisque, par exemple, les pertes diélectriques augmentent quand la couche devient trop mince.

Partant des considérations précédentes, nous avons poursuivi notre étude de l'optimisation des caractéristiques diélectriques en superposant plusieurs couches minces de nature différente. Les échantillons réalisés seront, par la suite, désignés sous le terme générique de condensateurs multicouches. Pour des raisons de simplicité, nous avons surtout déposé des couches de même épaisseur. Cependant, pour une optimisation spécifique de la capacité, nous avons aussi réalisé des empilements de même capacité surfacique.

Nous exposerons d'abord quelques éléments théoriques permettant d'exprimer les caractéristiques diélectriques des multicouches. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus avec de tels matériaux puis nous comparerons les performances des condensateurs multicouches avec celles des condensateurs à un seul isolant.

IV.2 THEORIE

Nous allons établir les relations permettant d'exprimer les caractéristiques d'un condensateur possédant plusieurs couches isolantes en fonction des caractéristiques de chacune des couches constituantes.

IV.2.1 MODELES DES CONDENSATEURS A MULTICOUCHES DIELECTRIQUES

On considère un condensateur à base de n couches diélectriques de nature différente. La couche numéro i de constante diélectrique ϵ_i et d'épaisseur e_i , constitue un condensateur de capacité C_i :

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i S}{e_i} \quad (\text{IV.1})$$

Les courants de fuite de ce condensateur élémentaire peuvent être caractérisés soit par la résistance en parallèle R_{p_i} soit par la résistance en série R_{s_i} .

Le condensateur à n couches diélectriques est l'association en série de n condensateurs élémentaires. La figure 67 montre les deux représentations possibles de cette association. Pour les deux schémas, la capacité équivalente C_e est donnée par:

$$\frac{1}{C_e} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad (\text{IV.2})$$

Dans la représentation série la résistance équivalente est :

$$R_{s_{eq}} = \sum_{i=1}^n R_{s_i} \quad (\text{IV.3})$$

Remarque:

Un calcul simple montre que la capacité équivalente C_e (relation IV-2) est inférieure à la plus petite des capacités des condensateurs associés en série. En conséquence, pour un empilement de couches déterminées la plus grande capacité est obtenue en déposant des couches diélectriques de même capacité surfacique. Par la suite nous étudierons de tels condensateurs multicouches.

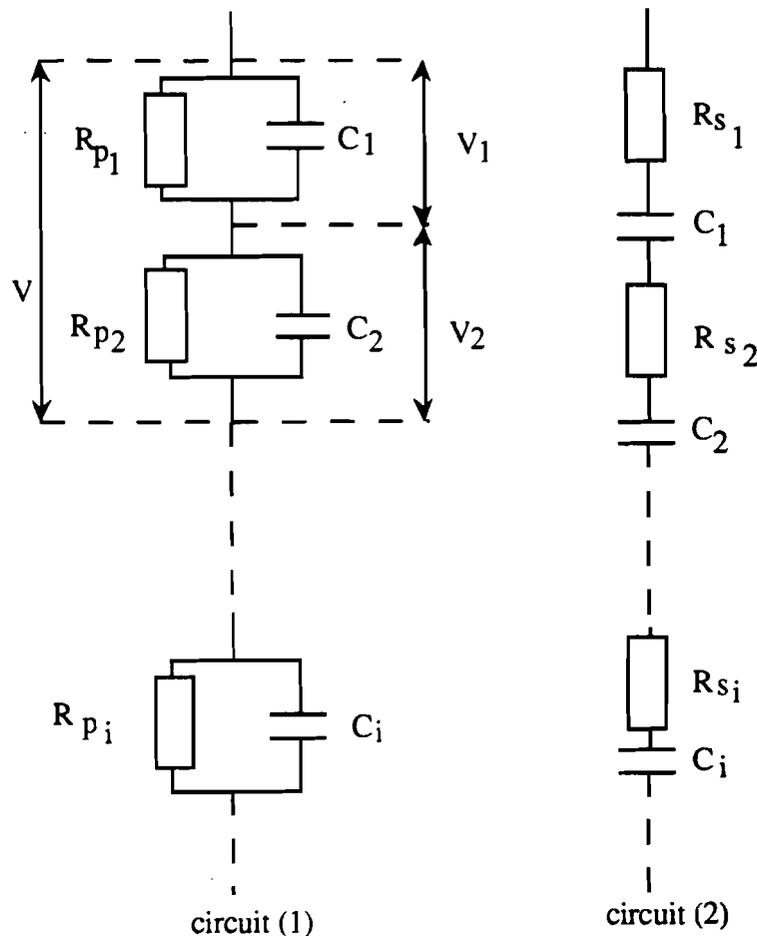


Figure 67 : Schéma de modèle à multicouches diélectriques inspiré du modèle Maxwell-Wagner (à deux couches) [88].

IV.2.2 DETERMINATION DE LA TANGENTE DE L'ANGLE DE PERTE POUR LES MULTICOUCHES

IV.2.2.1 Cas général

Pour le condensateur élémentaire de numéro i , la tangente de l'angle de perte étant $\tan \delta_i = R_{si} C_i \omega$ (cf III.7), on obtient :

$$R_{Seq} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\tan \delta_i}{\omega C_i} \right). \quad (IV.4)$$

Comme la relation III.7 exprime la tangente de perte d'un condensateur indépendamment de la nature du diélectrique, on peut écrire :

$$\tan \delta_{eq} = \omega R_{seq} C_{eq},$$

d'où

$$\tan \delta_{eq} = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\tan \delta_i}{C_i} \right) \right] \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \right]^{-1}. \quad (IV.5)$$

Nous donnons ci-après les expressions particulières de cette formule utilisées dans notre étude.

IV.2.2.2 Bicouches

Pour deux couches quelconques, l'expression IV.5 a la forme particulière :

$$\tan \delta_{eq} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \tan \delta_1 + \epsilon_2 \epsilon_1 \tan \delta_2}{\epsilon_2 \epsilon_1 + \epsilon_1 \epsilon_2}. \quad (IV.6)$$

a) Si les deux couches ont même épaisseur, on a :

$$\tan \delta_{eq} = \frac{\epsilon_2 \tan \delta_1 + \epsilon_1 \tan \delta_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (IV.7)$$

b) Dans le cas où les deux couches ont même capacité surfacique, $\tan \delta$ est donnée par l'expression :

$$\tan \delta_{eq} = \frac{\tan \delta_1 + \tan \delta_2}{2}; \quad (IV.8)$$

elle est donc tout simplement la moyenne des tangentes de perte des deux matériaux diélectriques en contact.

IV.2.2.3 Tricouches

Considérons le cas particulier où cet empilement est constitué par une couche du matériau 2, prise en "sandwich" entre deux couches identiques du matériau 1. Quand l'épaisseur de chaque couche est la même, l'expression IV.5 devient :

$$\tan \delta_{\text{eq}} = \frac{2 \varepsilon_2 \tan \delta_1 + \varepsilon_1 \tan \delta_2}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2} \quad (\text{IV.9})$$

Lorsque la capacité surfacique de chaque couche qui a même valeur, on a :

$$\tan \delta_{\text{eq}} = \frac{2 \tan \delta_1 + \tan \delta_2}{3}. \quad (\text{IV.10})$$

IV.2.3 DETERMINATION DU COEFFICIENT THERMIQUE DE CAPACITE POUR LES MULTICOUCHES

IV.2.3.1 Cas général

Le coefficient thermique de capacité de la couche numéro i est par définition: $\gamma_{c_i} = \frac{1}{C_i} \cdot \frac{dC_i}{d\theta}$ (cf III.13). En dérivant par rapport à la température la relation IV.2, on aboutit à l'expression :

$$\gamma_{c_e} = C_e \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{C_i} \cdot \gamma_{c_i} \right) \quad (\text{IV.11})$$

où γ_{c_e} est le coefficient thermique de capacité de la multicouche.

IV.2.3.2 Bicouches

Pour deux couches quelconques, γ_{c_e} a pour expression :

$$\gamma_{c_e} = \frac{C_e}{C_1} \left[\gamma_{c_1} + \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cdot \gamma_{c_2} \right] \quad (\text{IV.12})$$

Si ces deux couches ont même épaisseur, on a :

$$\gamma_{c_e} = \frac{C_e}{C_1} \left[\gamma_{c_1} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \gamma_{c_2} \right] \quad (\text{IV.13})$$

Dans le cas où les deux couches ont même capacité surfacique, on obtient :

$$\gamma_{c_e} = \frac{1}{2} [\gamma_{c_1} + \gamma_{c_2}] \quad (\text{IV.14})$$

γ_{c_e} est la moyenne des coefficients thermiques de capacité de chacune des couches.

IV.2.3.3 Tricouches

Considérons comme au paragraphe IV.2.2.3 l'empilement constitué par une couche en "sandwich" entre deux couches diélectriques identiques.

Le coefficient thermique de capacité du condensateur tricouche devient :

$$\gamma_{ce} = \frac{C_e}{C_1} \left[2 \gamma_{c1} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot \gamma_{c2} \right]. \quad (\text{IV.15})$$

dans le cas des couches de même épaisseur et :

$$\gamma_{ce} = \frac{1}{3} \cdot [2 \gamma_{c1} + \gamma_{c2}]. \quad (\text{IV.16})$$

si les trois couches ont même capacité surfacique.

IV.2.4 DETERMINATION DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL APPLIQUEE A CHAQUE COUCHE

IV.2.4.1 Cas général

Pour établir la loi de répartition du potentiel à l'intérieur du condensateur à plusieurs couches diélectriques, considérons le premier montage de la figure 67 pour lequel les résistances sont en parallèle avec les capacités correspondantes.

Lorsqu'on applique une tension continue V entre les armatures du condensateur les grandeurs électriques se rapportant à une couche particulière sont la tension appliquée V_i , l'excitation électrique D_i et le champ électrique E_i .

D'après les relations d'électrostatique de base on a d'une part [87,88] :

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_i E_i,$$

$$V_i = e_i E_i,$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_i,$$

et d'autre part $D = D_i$ quelque soit "i" car la composante normale de l'excitation électrique est conservée au passage de la surface de séparation de deux milieux isolants. On déduit facilement des relations précédentes que :

$$\frac{V_i}{V} = \frac{\frac{e_i}{\epsilon_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{e_j}{\epsilon_j}}, \quad (\text{IV.17})$$

ce qui permet aussi d'exprimer la différence de potentiel appliquée à une couche en fonction de sa capacité :

$$V_i = \frac{C_e}{C_i} V. \quad (\text{IV.18})$$

On notera que V_i est inférieur à V parce que C_e est inférieur à C_i . En comparant V_i à la tension de claquage du diélectrique auquel cette tension est appliquée, il est possible de prévoir le claquage partiel ou total du condensateur multicouche fabriqué.

IV.2.4.2 Bicouches

Pour deux couches d'égale épaisseur, on a :

$$V_1 = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} V \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} V. \quad (\text{IV.19})$$

Si les deux couches sont d'égale capacité surfacique :

$$V_1 = \frac{e_1 \epsilon_2}{e_2 \epsilon_1 + e_1 \epsilon_2} V \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{e_2 \epsilon_1}{e_2 \epsilon_1 + e_1 \epsilon_2} V. \quad (\text{IV.20})$$

IV.2.4.3 Tricouches

Si l'empilement des trois couches est constitué par une couche en "sandwich" entre deux diélectriques de même nature, on a :

- pour des couches d'égale épaisseur :

$$V_1 = V_3 = \frac{\epsilon_2 \epsilon_1}{\epsilon_1^2 + 2 \epsilon_1 \epsilon_2} V, \quad (\text{IV.21})$$

$$V_2 = \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_1^2 + 2 \epsilon_1 \epsilon_2} V, \quad (\text{IV.22})$$

- pour des couches d'égale capacité surfacique :

$$V_1 = V_3 = \frac{e_1 \epsilon_1 \epsilon_2}{e_2 \epsilon_1^2 + 2 e_1 \epsilon_1 \epsilon_2} V, \quad (\text{IV.23})$$

$$V_2 = \frac{e_2 \epsilon_1^2}{e_2 \epsilon_1^2 + 2 e_1 \epsilon_1 \epsilon_2} V. \quad (\text{IV.24})$$

IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons déposé les couches d'alumine, de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ en utilisant pour chacun des matériaux les conditions optimisées lors de l'élaboration de condensateurs à couche unique.

A partir de quelques exemples caractéristiques, nous allons présenter les effets des traitements thermiques sur les condensateurs multicouches puis nous examinerons le comportement de ces condensateurs en fonction de la température et de la fréquence.

IV.3.1 TRAITEMENTS THERMIQUES

IV.3.1.1 Présentation de l'étude

Dans le chapitre précédent nous avons montré l'intérêt des traitements thermiques pour l'amélioration des performances de ces condensateurs à une seule couche diélectrique.

Lorsqu'on désire superposer plusieurs couches, deux questions se posent :

- N'y a-t-il pas interdiffusion des couches au moment du dépôt ?
- Un traitement thermique ne favorise-t-il pas une telle diffusion ?

Si on s'en réfère à l'analyse en composition (§ II.2.2.4), les spectres RBS indiquent que les couches déposées sur substrat refroidi sont très distinctes (cf. figures 28, 29). Le recuit des échantillons pendant plusieurs jours à 200°C ne modifie pas de manière sensible les spectres RBS si bien que l'on est en droit de conclure que, dans de telles conditions, il n'y a pas d'interdiffusion entre les couches déposées.

Cependant, il est toujours possible de penser que la diffusion d'une très faible quantité de certains éléments pourrait conduire à une dégradation des propriétés des isolants. A priori, on peut envisager que le phénomène dépend de la nature des électrodes et des isolants mais aussi de l'ordre dans lequel sont déposés les différents matériaux.

Pour tenir compte de toutes ces possibilités, nous avons entrepris une étude systématique du comportement en température des couches diélectriques ayant diverses dispositions. Il serait fastidieux de présenter tous les résultats expérimentaux, c'est pourquoi nous n'avons retenu que les plus intéressants.

Tout d'abord, nous avons jugé inutile de déposer les différentes couches diélectriques sur un substrat chauffé pour deux raisons :

- les phénomènes de diffusion inter-couches sont favorisés par une élévation de température ;
- la stabilisation des échantillons est plus simple par recuit.

En conséquence, notre étude des traitements thermiques porte sur des échantillons réalisés sur des substrats refroidis. Afin de faciliter la comparaison entre les divers condensateurs multicouches, nous présentons les résultats concernant des empilements de même épaisseur $0,3\mu\text{m}$ environ, chacun d'eux étant constitué de couches d'épaisseur identique.

IV.3.1.2 Couches à base de dioxyde de germanium et d'alumine

Nous avons réalisé de très nombreux condensateurs multicouches avec le dioxyde de germanium et l'alumine qui sont, parmi nos matériaux, les plus faciles à déposer.

Pour des condensateurs à deux couches ($\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), à trois couches ($\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$), et à cinq couches ($\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$) l'influence des traitements thermiques sur la capacité surfacique et la tangente de perte est présentée respectivement dans les figures 68 et 69.

En tout premier lieu on constate que les condensateurs multicouches ont des valeurs de caractéristiques diélectriques intermédiaires entre celles des matériaux constituants, ce qui nous permet déjà de penser qu'il n'y a pas de dégradation des propriétés due à l'interpénétration des couches.

Après deux cycles thermiques, la capacité surfacique à 20°C diminue légèrement (1 à 2%). Par contre, le coefficient thermique de capacité entre 20°C et 70°C est fortement abaissé: il est divisé par 2 environ. La tangente de l'angle de perte qui n'est pas mesurable au dessus de 150°C au cours de la première montée en température est aussi fortement diminuée, soit de l'ordre de 40% environ à 20°C , après les deux cycles thermiques. Cette amélioration des pertes diélectriques correspond aussi à une augmentation de la tension de claquage du condensateur.

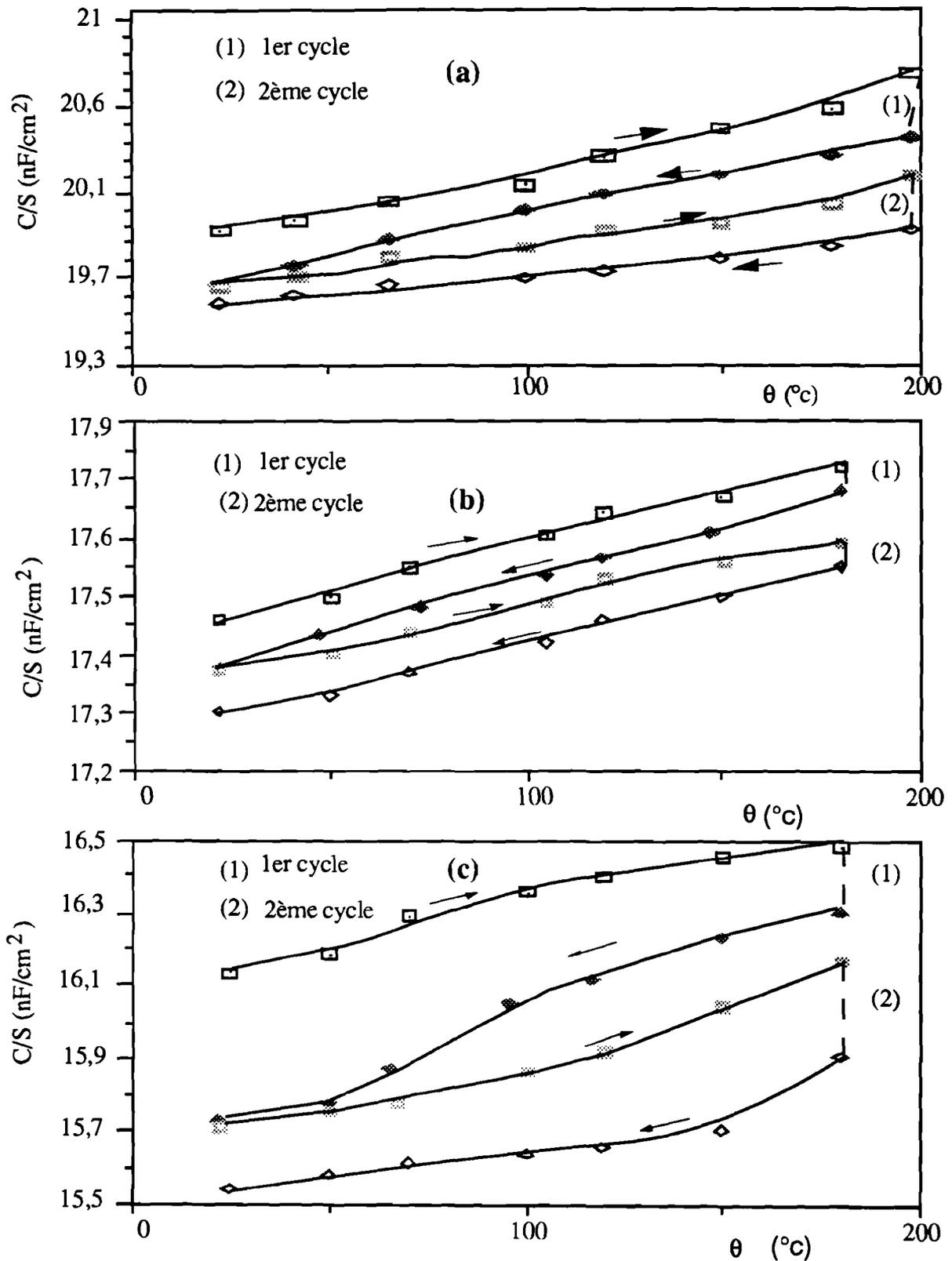


Figure 68: Influence des traitements thermiques sur la capacité surfacique (mesurée à 1 kHz) des condensateurs multicouches déposés à 20°C : $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig. a) ; $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (fig. b) ; $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (fig. c). La durée de chauffage à la température maximale est 2 jours pour chaque cycle.

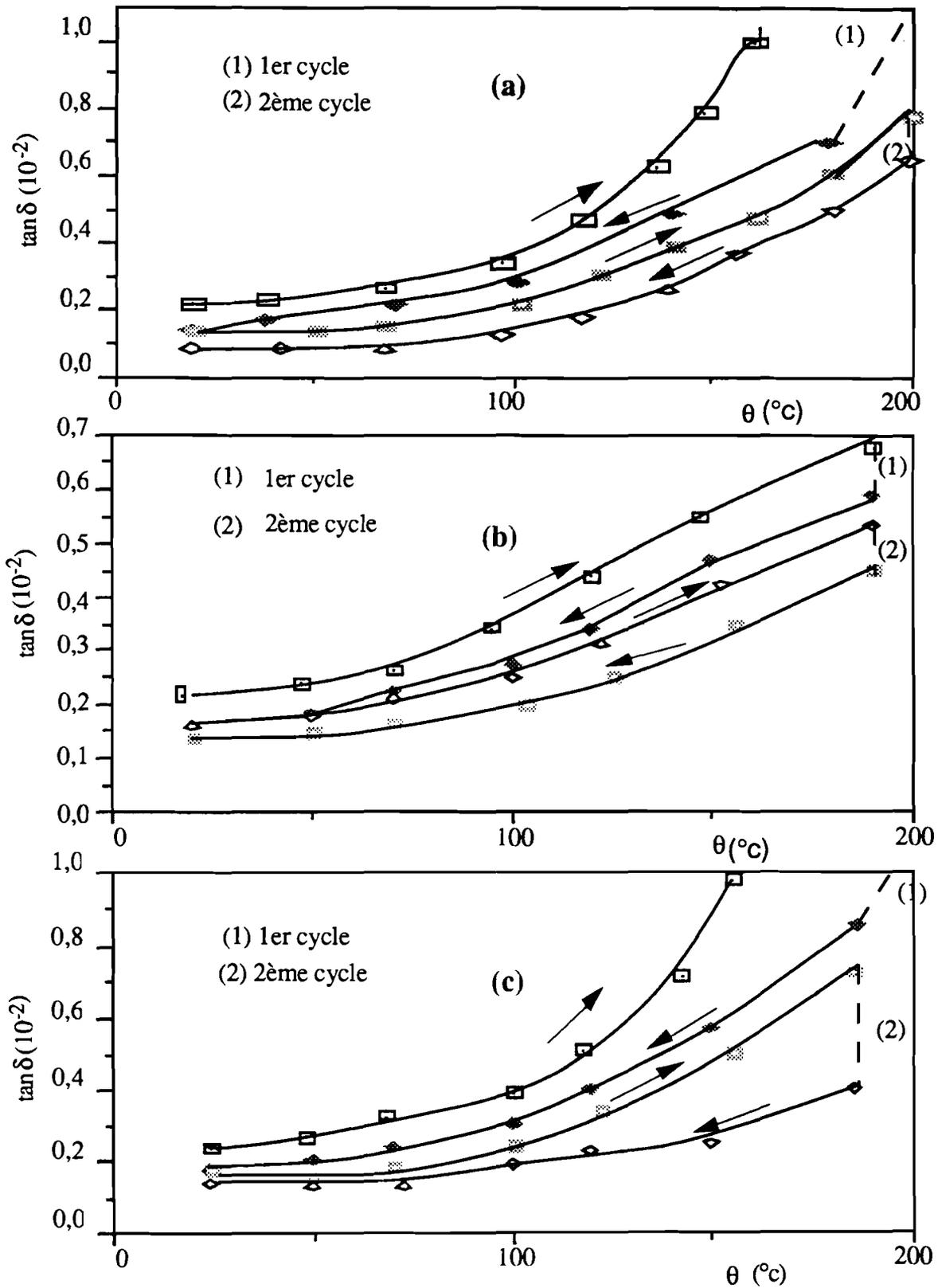


Figure 69 : Influence des traitements thermiques sur la tangente de pertes (mesurées à 1 kHz) des condensateurs multicouches déposés à 20°C : $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig. a) ; $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (fig. b) ; $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (fig. c). La durée de chauffage à la température maximale est 2 jours pour chaque cycle.

IV.3.1.3 Couches à base de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte de germanium et plomb

Il faut d'abord noter que, d'une part, la teneur en plomb dans un dépôt $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ peut varier de manière continue, et que, d'autre part, l'analyse RBS des couches GeO_2 et GePbO est plus délicate étant donné que les couches ne se distinguent que par un seul élément, le plomb. En conséquence, l'étude des traitements thermiques des couches GeO_2 - GePbO revêt un intérêt tout particulier. Nous présentons dans la figure 70 le cas particulier d'une tricouche GeO_2 - $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ - GeO_2 .

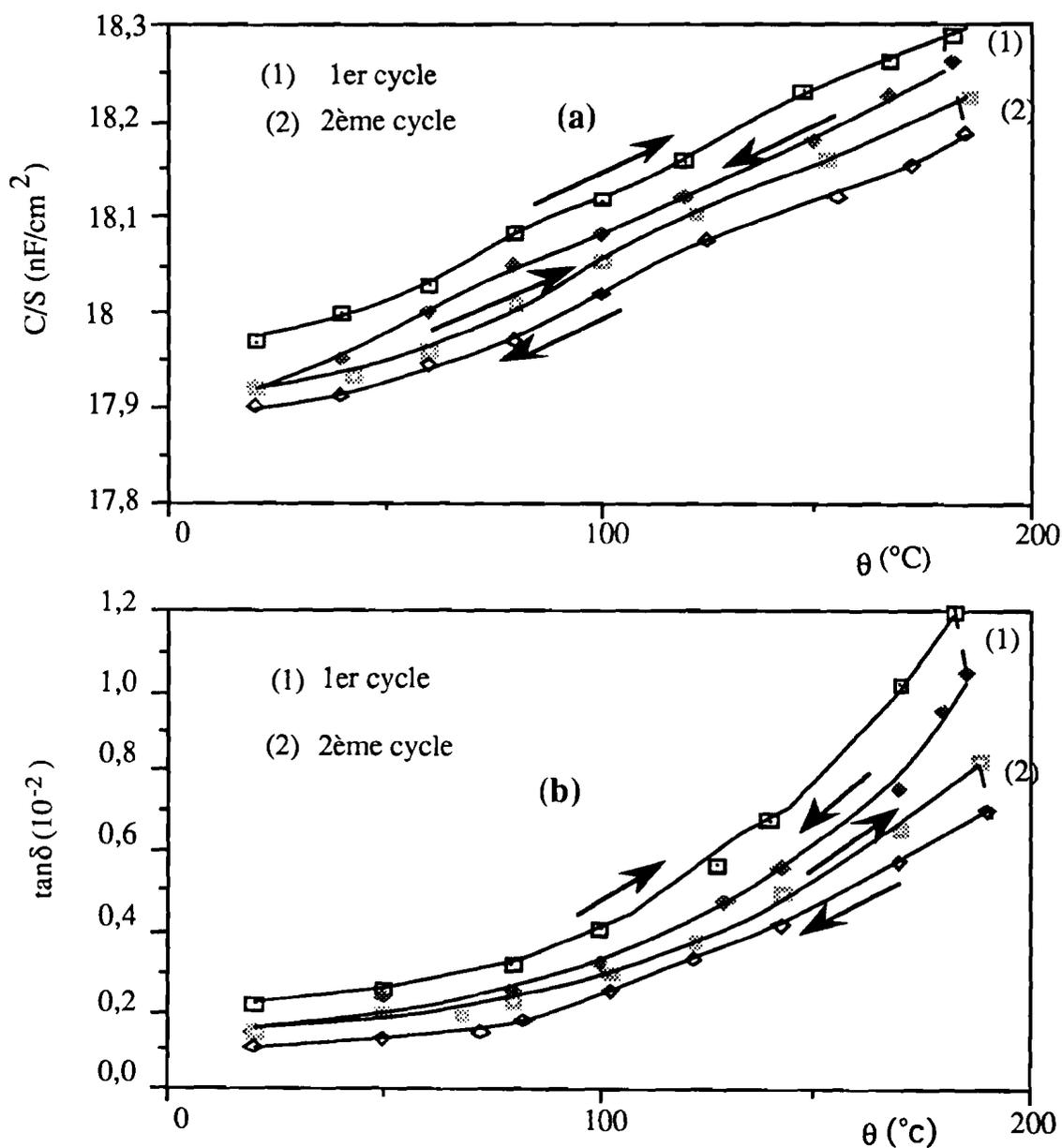


Figure 70 : Influence des traitements thermiques sur les caractéristiques diélectriques d'un condensateur à trois couches, GeO_2 - $\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$ - GeO_2 , déposées à 20°C. Variation en fonction de la température de la capacité surfacique à 1 kHz (fig. a) et de la tangente de perte à 1 kHz (fig. b). La durée de chauffage à 180°C est 2 jours pour chaque cycle thermique.

La capacité surfacique et la tangente de perte sont intermédiaires entre celles des matériaux constitutifs, ce qui est déjà un bon critère pour dire que les couches sont indépendantes. Cette présomption se confirme puisque les traitements thermiques diminuent la capacité surfacique, le coefficient thermique de capacité, et la tangente de pertes dans des proportions comparables à celles que nous avons notées pour les matériaux simples.

IV.3.1.4 Couches à base d'alumine, de dioxyde de germanium et d'oxyde mixte de germanium et de plomb

L'empilement de Al_2O_3 , GeO_2 et GePbO dans l'ordre indiqué possède les mêmes interfaces que les assemblages précédents. Comme on pouvait s'y attendre, la figure 71 ne montre aucune singularité par rapport à celles déjà données.

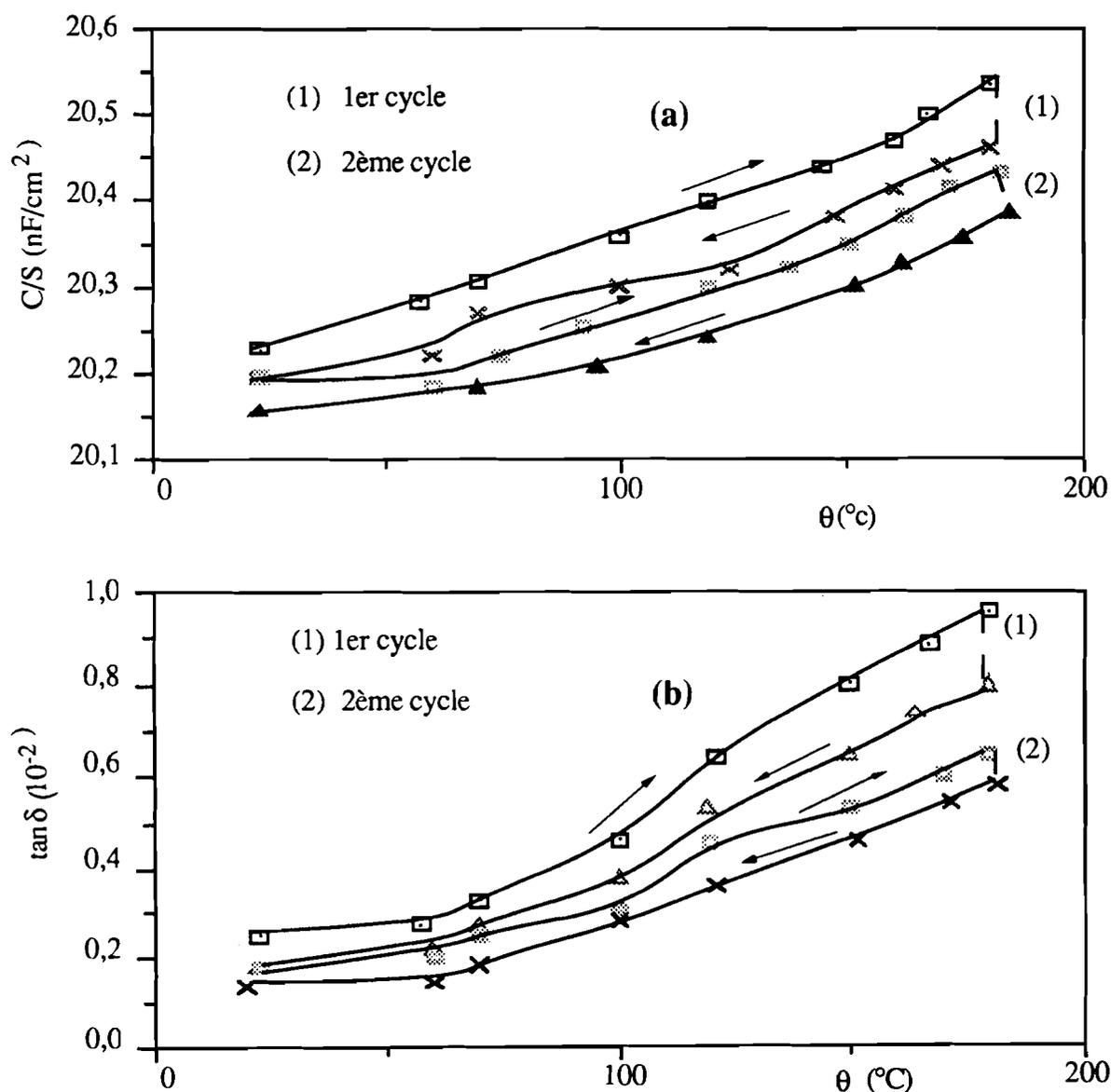


Figure 71: Influence des traitements thermiques sur les caractéristiques diélectriques d'un condensateur à trois couches, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$, déposées à 20°C. Variation en fonction de la température de la capacité surfacique à 1 kHz (fig. a) et de la tangente de perte à 1 kHz (fig. b). La durée de chauffage à 180°C est 2 jours pour chaque cycle thermique.

Par ailleurs, il faut signaler qu'avec des couches $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GePbO}$ nous avons obtenu des pertes diélectriques plus importantes que celles des deux constituants. Un tel résultat nécessiterait l'étude particulière du contact entre ces deux matériaux. Comme les condensateurs réalisés ne présentent aucun intérêt pratique nous les avons écartés de notre étude.

IV.3.1.5 Conclusion de l'étude des traitements thermiques

Le tableau 23, où sont reportées les valeurs de $\tan \delta$, du coefficient thermique de capacité γ_c entre 20°C et 70°C et de la tension de claquage V_c , permet d'apprécier l'amélioration des performances des multicouches diélectriques due à leur traitement thermique. De plus, il faut préciser que l'ordre de dépôt des couches (cas des bicouches) ne change pas les résultats.

En fin de compte, l'étude de l'influence des traitements thermiques sur les propriétés des multicouches diélectriques vient confirmer l'analyse des résultats en composition faite par RBS: ces couches isolantes peuvent être considérées comme indépendantes puisqu'elles ont un comportement analogue à celui des monocouches.

Tableau 23 : Caractéristiques des monocouches et multicouches diélectriques (épaisseur totale = $0,3 \mu\text{m}$) avant et après traitement thermique.

Matériaux		Avant traitement thermique			Après traitement thermique		
		$\tan \delta$ à 1 kHz (10^{-2})	γ_c à 1 kHz ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	V_c (V)	$\tan \delta$ à 1 kHz (10^{-2})	γ_c à 1 kHz ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	V_c (V)
Mono-couches	GeO_2	$0,12 \pm 0,03$	28 ± 5	38 ± 5	$0,08 \pm 0,02$	20 ± 5	59 ± 5
	Al_2O_3	$0,35 \pm 0,03$	260 ± 15	35 ± 5	$0,25 \pm 0,03$	130 ± 15	53 ± 5
	$\text{GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$	$0,30 \pm 0,03$	164 ± 15	31 ± 5	$0,23 \pm 0,03$	80 ± 10	39 ± 5
Bi-couches	$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$0,21 \pm 0,03$	140 ± 15	48 ± 5	$0,14 \pm 0,03$	80 ± 10	64 ± 5
	$\text{GeO}_2\text{-GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$	$0,19 \pm 0,03$	129 ± 15	39 ± 5	$0,12 \pm 0,03$	50 ± 10	54 ± 5
	$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	$0,20 \pm 0,03$	104 ± 10	52 ± 5	$0,13 \pm 0,03$	60 ± 10	70 ± 5
	$\text{GeO}_2\text{-GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}\text{-GeO}_2$	$0,16 \pm 0,03$	75 ± 10	48 ± 5	$0,12 \pm 0,03$	46 ± 10	61 ± 5
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}$	$0,24 \pm 0,03$	150 ± 15	60 ± 5	$0,16 \pm 0,03$	70 ± 10	75 ± 5
Penta-couche	$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	$0,21 \pm 0,03$	141 ± 15	61 ± 5	$0,14 \pm 0,03$	62 ± 10	75 ± 5

L'ensemble de ces résultats montre ainsi que la pulvérisation cathodique utilisant un plasma froid est une technique d'élaboration bien adaptée à la réalisation des condensateurs constitués de couches minces.

Un recuit des matériaux à une température proche de 200°C améliore de manière importante leurs caractéristiques diélectriques. Il permet d'en stabiliser les propriétés sur un intervalle de température beaucoup plus étendu que le domaine d'utilisation normale des condensateurs.

En raison des conclusions précédentes, nous allons limiter l'étude qui suit à celle des échantillons ayant subi le traitement thermique convenable pour optimiser leurs propriétés diélectriques.

IV.3.2 ETUDE EN FONCTION DE LA FREQUENCE ET DE LA TEMPERATURE

Les figures 72 à 74 montrent les variations de la capacité surfacique et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes températures pour quelques condensateurs à plusieurs couches diélectriques.

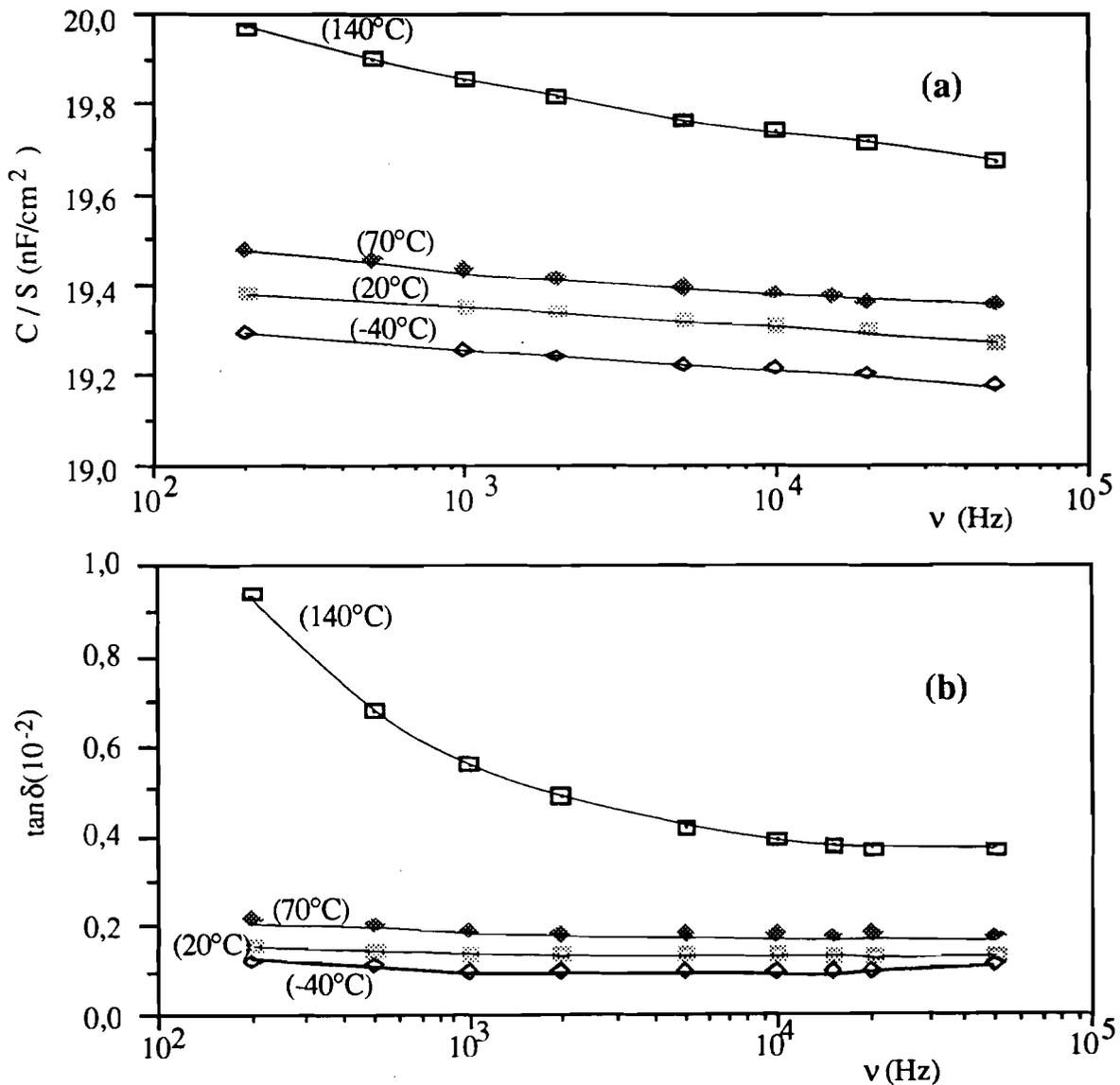


Figure 72 : Etude en fonction de fréquence et à différentes températures d'un condensateur bicouche $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'épaisseur $0,3 \mu\text{m}$. Variation de la capacité surfacique (fig. a) et de la tangente de perte (fig. b).

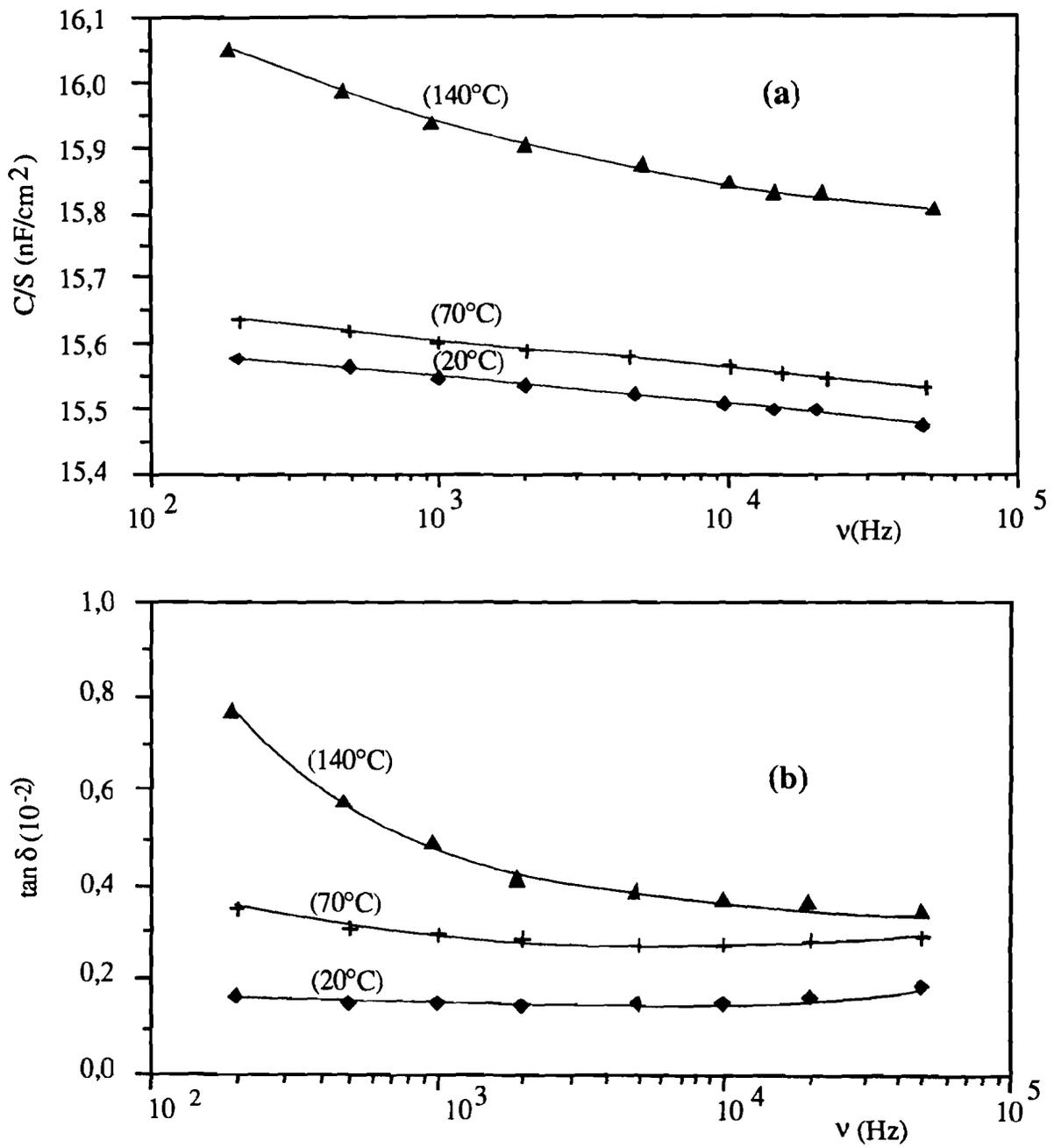


Figure 73 : Etude en fonction de la fréquence et à différentes températures d'un condensateur à cinq couches diélectriques : $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ d'épaisseur totale $0,3\mu\text{m}$. Variation de la capacité surfacique (fig. a) et de la tangente de perte (fig. b).

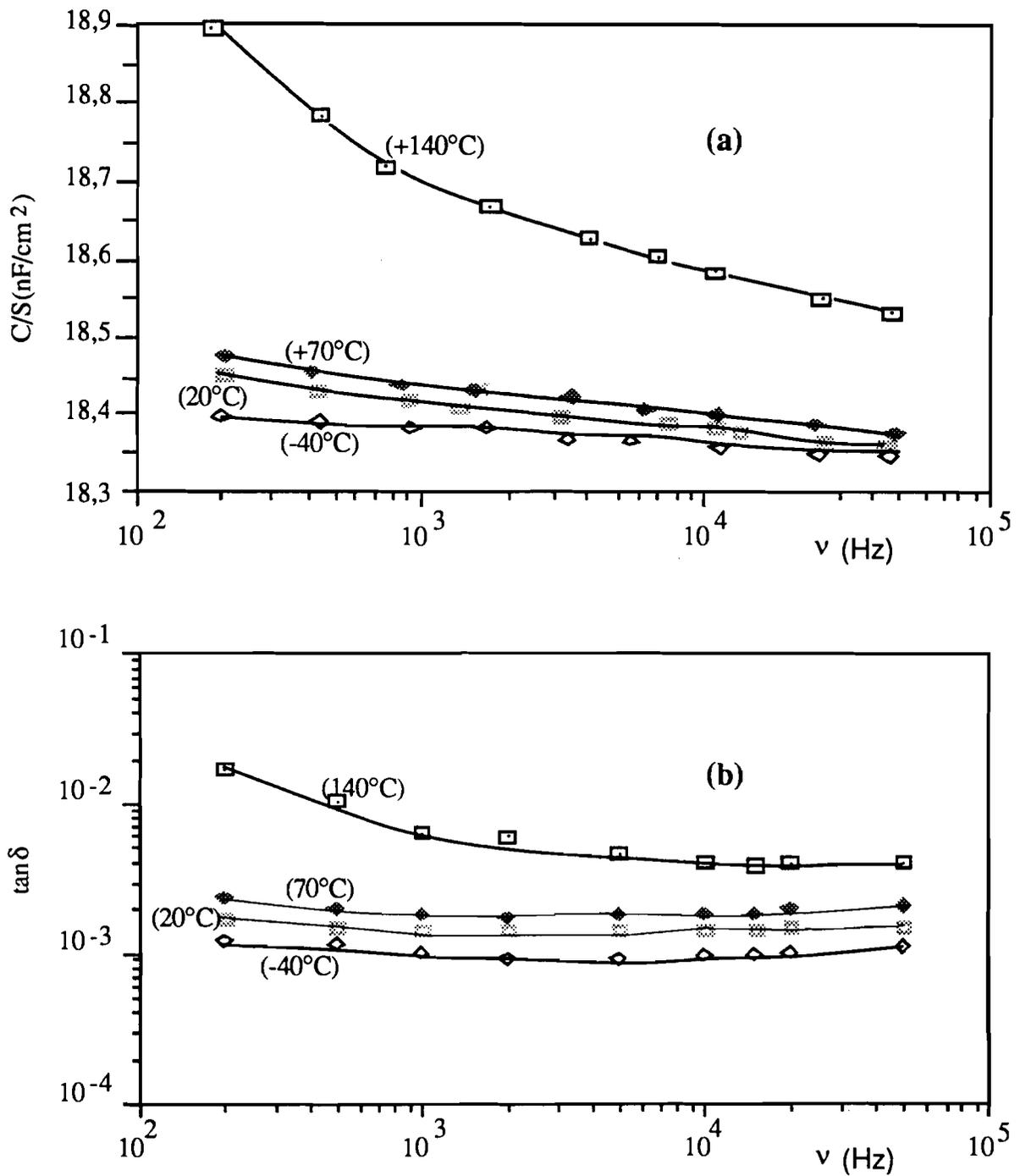


Figure 74: Etude en fonction de la fréquence et à différentes températures d'un condensateur à trois couches : $\text{GeO}_2\text{-GePb}_{1,4}\text{O}_{3,4}\text{-GeO}_2$ d'épaisseur totale $0,3 \mu\text{m}$. Variation de la capacité surfacique (fig. a) et de la tangente de perte (fig. b).

IV.4 COMPARAISON DES RESULTATS

Le but de notre travail étant de réaliser les condensateurs les plus performants, nous allons comparer tous nos résultats de manière à préciser l'apport de l'étude entreprise.

IV.4.1 COMPARAISON ENTRE LES MONOCOUCHE ET LES MULTICOUCHE

IV.4.1.1 Etude en fonction de l'épaisseur

Dans les paragraphes précédents nous avons seulement donné les caractéristiques diélectriques des multicouches ayant la même épaisseur totale $0,3 \mu\text{m}$.

Les figures 75 et 76 montrent que, lorsque l'épaisseur varie, la capacité surfacique d'un condensateur et son facteur de dissipation subissent des variations semblables à celles obtenues avec les condensateurs monocouches. Pour chaque condensateur, lorsque l'épaisseur diminue la capacité surfacique augmente, mais il faut déplorer une augmentation de facteur de dissipation quand l'épaisseur devient inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.

Comme nous l'avons déjà signalé les valeurs de C/S et de $\tan \delta$ pour les multicouches ont des valeurs intermédiaires entre celles de leurs constituants. Nous étudierons quantitativement ce résultat au paragraphe IV.4.3.1.

Pour comparer les valeurs du potentiel de claquage V_c en fonction de l'épaisseur e , nous avons représenté dans la figure 77 le rapport $E_c = V_c/e$ que, par abus de langage, nous appellerons champ de claquage. Dans le cas d'une couche unique, E_c est égal au champ appliqué qui produit le claquage du diélectrique ; dans le cas de multicouches, E_c pourrait être qualifié de "champ appliqué moyen provoquant le claquage de l'isolant du condensateur".

Lorsque l'épaisseur d'un condensateur diminue, le potentiel de claquage diminue mais le champ de claquage augmente tant que l'épaisseur n'est pas inférieure à $0,03 \mu\text{m}$ pour la plupart des couches considérées. De plus il est très important de constater, puisque ceci était notre principale motivation pour élaborer des condensateurs à couches multiples, que dans certains cas (couches $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$) on obtient, pour une même épaisseur, une tension de claquage plus élevée avec une multicouche qu'avec les couches de chacun de ses isolants.

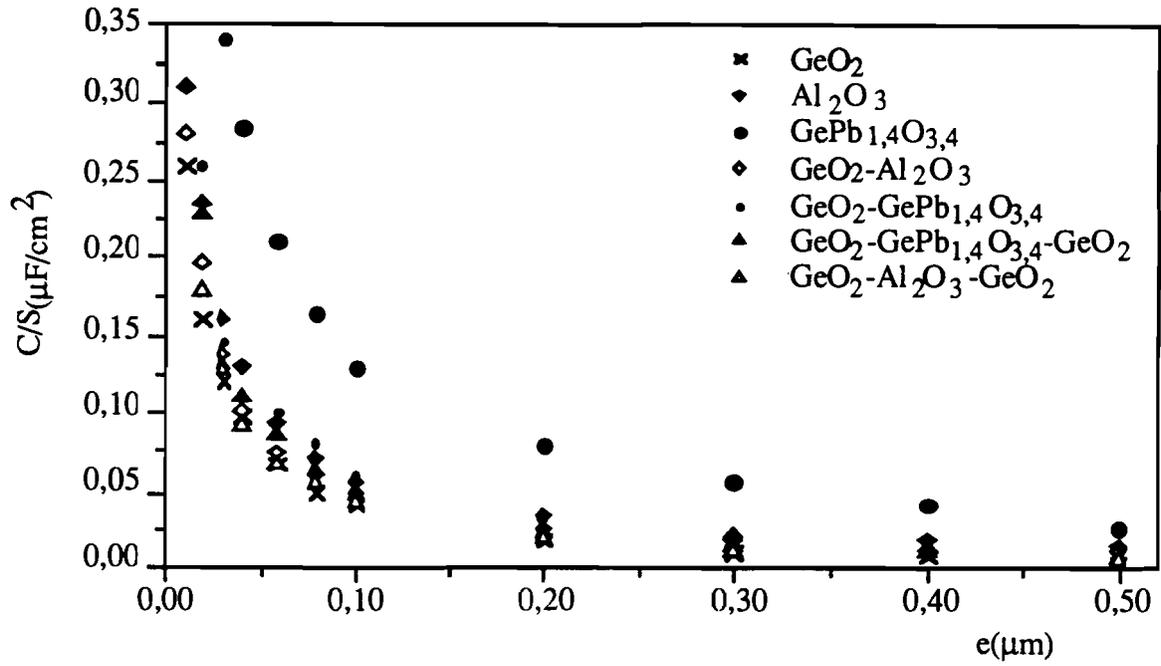


Figure 75 : Variation de la capacité par unité de surface en fonction de l'épaisseur pour des condensateurs à base de monocouches et multicouches diélectriques.

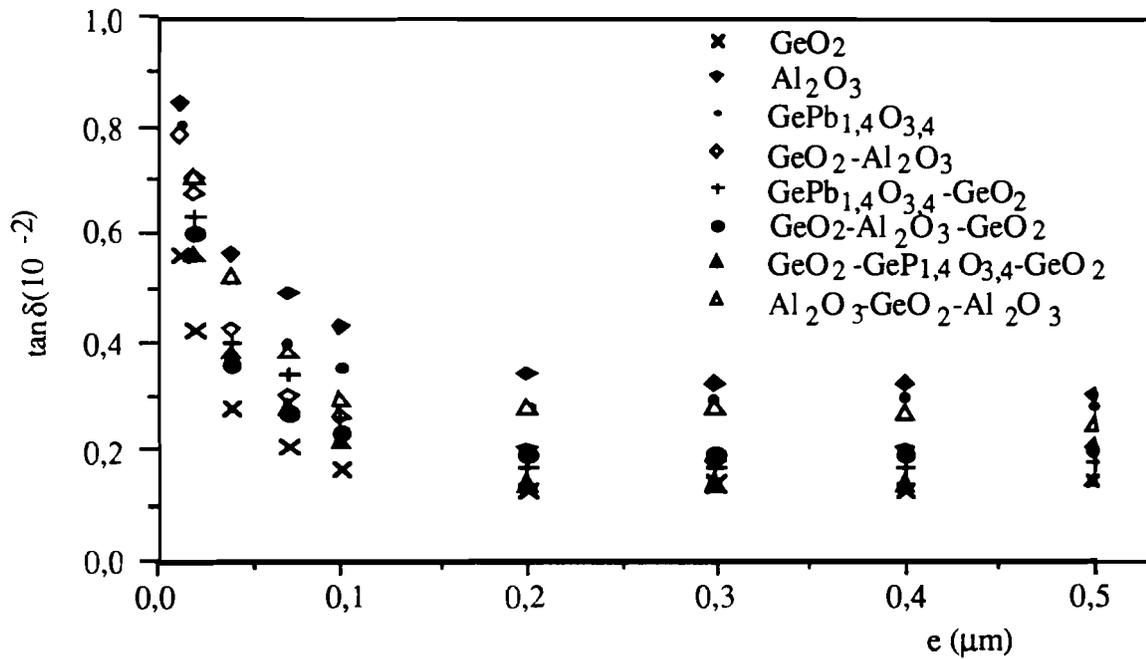


Figure 76: Variation des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de l'isolant pour des condensateurs à base de monocouches et multicouches diélectriques.

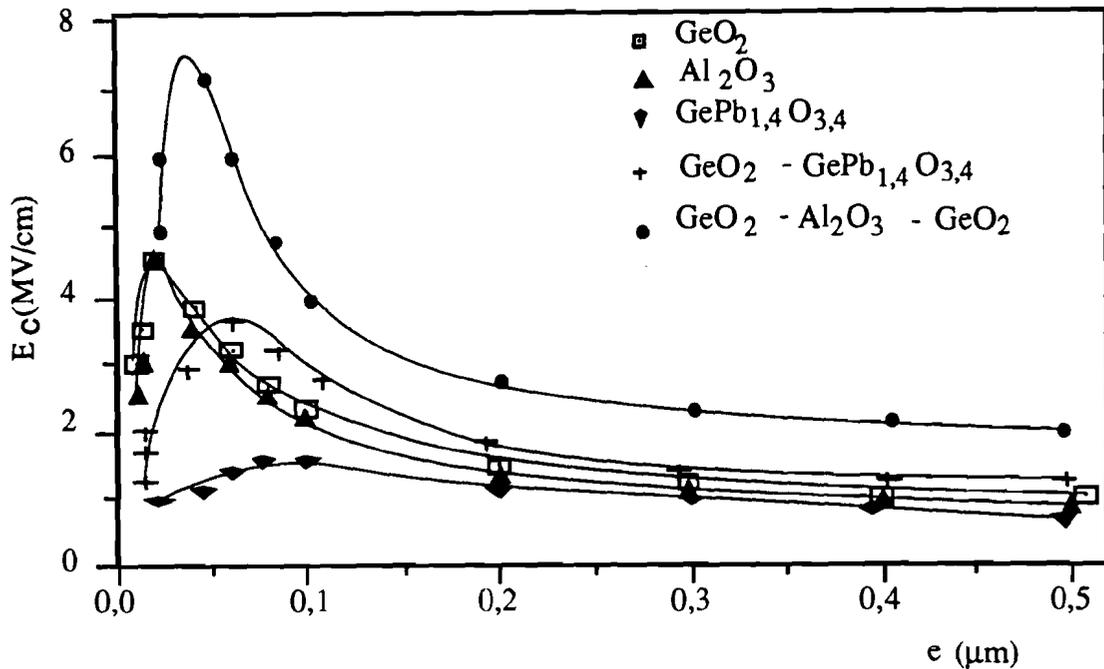


Figure 77 : Variation des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de l'isolant pour des condensateurs à base de monocouches et multicouches diélectriques (quelques exemples).

IV.4.1.2 Etude en fonction de la température

La capacité surfacique et la tangente de l'angle de pertes des multicouches conservent entre -200°C et $+200^{\circ}\text{C}$ des valeurs qui sont intermédiaires entre celles des monocouches qui les composent. Le coefficient thermique de capacité des multicouches a lui aussi, entre 20°C et 70°C , une valeur intermédiaire (cf tableau 23).

La figure 78 montre que le champ de claquage des multicouches passe par un maximum à basse température comme celui des monocouches. Les multicouches qui ont un champ de claquage plus élevé que celui des monocouches conservent cet avantage sur tout notre domaine d'étude en température.

Ces résultats nous laissent supposer que les dépôts successifs de matériaux différents ne créent pas de contraintes mécaniques entre eux car il en résulterait sûrement une augmentation des pertes diélectriques et une modification importante du comportement en température des multicouches par rapport à celui des monocouches. On peut aussi dire que l'étude en fonction de la température nous apporte une preuve supplémentaire qu'il n'y a pas diffusion entre les couches déposées.

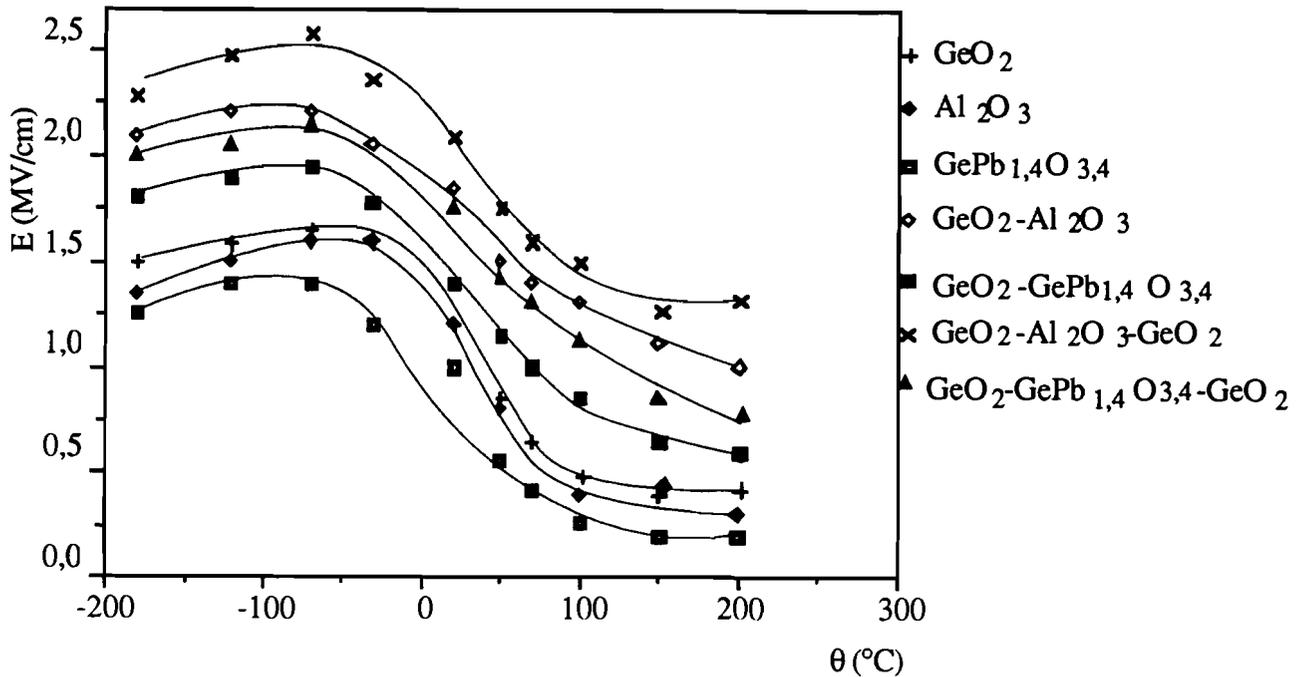


Figure 78: Variation du champ de claquage en fonction de la température pour des condensateurs à base de monocouches et de multicouches d'épaisseur $0,5\mu\text{m}$.

IV.4.2 INFLUENCE DE NOMBRE DE COUCHES SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES

Le tableau 24 qui reprend des résultats du tableau 23 concernant GeO_2 et Al_2O_3 montre que le principal intérêt des multicouches par rapport aux monocouches réside dans l'amélioration du potentiel de claquage du condensateur. Dans le cas considéré la tension de claquage augmente régulièrement avec le nombre de couches.

Pour expliquer ce résultat nous émettons l'hypothèse que, lorsqu'on dépose un matériau déterminé, la couche a tendance à se développer sous forme de colonnes plus ou moins jointives. Les régions de moins grande compacité de l'isolant constituent des zones où il est plus facile d'amorcer la décharge. Lorsqu'on dépose un second matériau qui a tendance à former une structure différente de celle du premier, la matière déposée comble les espaces vacants et s'organise suivant une nouvelle texture : il en résulte une coupure des chemins favorables au claquage. De plus, il semble normal de penser que cette amélioration de la rigidité diélectrique dépend de la nature des matériaux en présence mais aussi de la technique de dépôt et des conditions opératoires.

La capacité surfacique, la tangente de pertes et le coefficient thermique de capacité d'un condensateur à plusieurs couches ont, comme nous l'avons déjà signalé, des valeurs intermédiaires entre celles des condensateurs utilisant un seul des deux matériaux. Il est maintenant nécessaire de préciser si les valeurs expérimentales correspondent aux valeurs que l'on peut calculer en utilisant les expressions établies dans la partie théorique.

Tableau 24 : Caractéristiques diélectriques des condensateurs à base de couches GeO_2 et Al_2O_3 en fonction du nombre de couches (épaisseur $0,3 \mu\text{m}$).

Matériaux	C / S à 1 kHz (nF/cm ²)	tan δ à 1 kHz (10 ⁻²)	γ_c à 1 kHz (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	E_c (MV / cm)
GeO_2	12±2	0,06±0,02	20±5	1,97±0,15
Al_2O_3	20±2	0,25±0,03	130±10	1,77±0,15
$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	19,5±2,5	0,14±0,03	80±10	2,03±0,15
$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	17,3±2,3	0,13±0,03	60±10	2,30±0,15
$\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	15,5±2,5	0,14±0,03	62±10	2,50±0,15

IV.4.3 COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES MESUREES ET CALCULEES

Les expressions établies au paragraphe IV.2 font intervenir pour chaque matériau sa constante diélectrique et la tangente de son angle de pertes. Or, les résultats expérimentaux nous ont montré que ces caractéristiques varient avec l'épaisseur de la couche déposée, tout du moins pour les très faibles épaisseurs. Il se pose donc la question de savoir si ce sont les caractéristiques spécifiques des matériaux aux faibles épaisseurs qui déterminent la réponse électrique de l'empilement. Cette question est évidemment d'autant plus cruciale que, pour une même épaisseur totale, le nombre de couches est élevé.

IV.4.3.1 Comparaison de C / S, tan δ et γ_c

A titre d'exemple, considérons des condensateurs multicouches constituées de couches d'égale épaisseur. Le tableau 25 permet de comparer les valeurs de C / S, tan δ et γ_c avec celles calculées à l'aide des expressions établies dans la partie théorique et en utilisant les caractéristiques diélectriques spécifiques de l'épaisseur des couches constituantes. La précision des résultats dépend essentiellement de la précision avec laquelle est connue l'épaisseur des différentes couches. On constate que les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs mesurées. La même constatation peut être faite avec les condensateurs constitués de couches d'égale capacité surfacique (cf tableau 26).

Tableau 25: Comparaison des caractéristiques diélectriques (moyennes) mesurées et calculées pour des condensateurs (épaisseur 0,3 μm) constitués par des couches d'égale épaisseur.

Matériaux	e (μm)	C / S à 1 kHz (nF/cm ²)		tan δ à 1 kHz ($\times 10^{-2}$)		γ_c à 1 kHz ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		mesurée	calculée	mesurée	calculée	mesuré	calculé
GeO ₂	0,30 \pm 0,02	11,5 \pm 2,5		0,08 \pm 0,02		20 \pm 5	
Al ₂ O ₃	0,30 \pm 0,02	20,2 \pm 2,5		0,25 \pm 0,03		130 \pm 15	
GePb _{1,4} O _{3,4}	0,30 \pm 0,02	56,3 \pm 2,5		0,22 \pm 0,03		80 \pm 10	
GeO ₂ Al ₂ O ₃	0,15 \pm 0,02 0,15 \pm 0,02	18,5 \pm 2,5	18,3 \pm 5,5	0,14 \pm 0,02	0,16 \pm 0,03	61 \pm 10	62 \pm 15
GeO ₂ GePb _{1,4} O _{3,4}	0,15 \pm 0,02 0,15 \pm 0,02	23,7 \pm 2,5	23,6 \pm 5,5	0,12 \pm 0,02	0,12 \pm 0,03	45 \pm 10	33 \pm 15
GeO ₂ Al ₂ O ₃ GeO ₂	0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01	16,8 \pm 1,5	16,5 \pm 5,5	0,13 \pm 0,02	0,16 \pm 0,03	67 \pm 10	50 \pm 15
GeO ₂ GePb _{1,4} O _{3,4} GeO ₂	0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01	18,9 \pm 2,5	18,7 \pm 5,5	0,12 \pm 0,02	0,13 \pm 0,03	36 \pm 10	29 \pm 15
GePb _{1,4} O _{3,4} GeO ₂ Al ₂ O ₃	0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01 0,10 \pm 0,01	20,5 \pm 2,5	20,3 \pm 5,5	0,16 \pm 0,02	0,18 \pm 0,04	70 \pm 10	67 \pm 15
GeO ₂ Al ₂ O ₃ GeO ₂ Al ₂ O ₃ GeO ₂	0,06 \pm 0,01 0,06 \pm 0,01 0,06 \pm 0,01 0,06 \pm 0,01 0,06 \pm 0,01	15,5 \pm 2,5	14,9 \pm 5,5	0,14 \pm 0,03	0,16 \pm 0,03	62 \pm 10	55 \pm 15

Tableau 26 : Comparaison des caractéristiques diélectriques mesurées et calculées pour des condensateurs (épaisseur totale 0,3 μ m) constituées par des couches d'égale capacité surfacique.

Matériaux	e (μ m)	C/S à 1kHz (nF/cm ²)		tan δ à 1kHz (10 ⁻²)		γ_c à 1kHz (10 ⁻⁶ C ⁻¹)	
		mesurée	calculée	mesurée	calculée	mesurée	calculée
GeO ₂	0,30 \pm 0,02	11,5 \pm 2,5		0,08 \pm 0,02		20 \pm 5	
Al ₂ O ₃	0,30 \pm 0,02	20,2 \pm 2,5		0,25 \pm 0,02		130 \pm 10	
GePb _{1,4} O _{3,4}	0,30 \pm 0,02	56,3 \pm 2,5		0,23 \pm 0,02		80 \pm 10	
GeO ₂	0,12 \pm 0,02	20,5 \pm 2,5	18,5 \pm 4,5	0,16 \pm 0,02	0,17 \pm 0,03	72 \pm 10	75 \pm 15
Al ₂ O ₃	0,18 \pm 0,02						
GeO ₂	0,06 \pm 0,01	36,3 \pm 2,5	35 \pm 5	0,13 \pm 0,02	0,16 \pm 0,03	57 \pm 10	50 \pm 15
GePb _{1,4} O _{3,4}	0,24 \pm 0,02						
GeO ₂	0,08 \pm 0,01	17,2 \pm 2,5	17 \pm 4	0,14 \pm 0,02	0,14 \pm 0,03	63 \pm 10	57 \pm 15
Al ₂ O ₃	0,14 \pm 0,02						
GeO ₂	0,08 \pm 0,01						
GeO ₂	0,06 \pm 0,01	29,2 \pm 2,5	27 \pm 5	0,13 \pm 0,02	0,14 \pm 0,03	35 \pm 10	40 \pm 15
GePb _{1,4} O _{3,4}	0,19 \pm 0,02						
GeO ₂	0,06 \pm 0,01						

La concordance entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est tout aussi satisfaisante quand elle est faite sur des échantillons n'ayant pas subi de traitement thermique.

En conséquence, on peut conclure que les couches diélectriques minces satisfont aux lois d'association simples établies dans la partie théorique à condition évidemment de considérer les matériaux dans le même état de traitement.

IV.4.3.2 Champ de claquage des multicouches

L'augmentation du champ de claquage lorsque l'épaisseur de la couche du diélectrique diminue, du moins tant que cette épaisseur n'est pas trop petite, est un phénomène lié au mécanisme de claquage. Pour essayer de comprendre comment se comportent les couches superposées, nous avons comparé le champ calculé E_{ical} auquel était soumise la couche de numéro i lorsque la multicouche claque sous le potentiel V_c avec le champ expérimental E_{ciexp} qui produit le claquage de cette couche seule. Les valeurs obtenues pour des multicouches d'épaisseur totale 0,1 μ m constituées de couches ayant soit la même épaisseur soit la même capacité surfacique sont présentées dans les tableaux 27 et 28.

On constate que lorsqu'une couche de GeO₂ est en contact avec une électrode E_{ical} est nettement supérieur à E_{ciexp} . C'est aussi pour ces couches d'oxyde de germanium que le

rapport E_{cical} / E_{ciexp} des couches constituant un empilement est le plus grand ; il est donc fort possible que sont elles qui claquent le premier. Quoi qu'il en soit, leur présence améliore grandement le potentiel de claquage de la multicouche par rapport à celui d'une couche unique de même épaisseur.

Tableau 27 : Comparaison des champs électriques appliqués aux matériaux lors du claquage. Les multicouches d'épaisseur totale $0,1\mu\text{m}$ sont constituées de couches d'égale épaisseur.

Matériau	V_c (V)	Matériau de la couche n° i	e (μm)	E_{ciexp} (MV/cm)	E_{cical} (MV/cm)
GeO ₂ -Al ₂ O ₃	35±5	GeO ₂	0,050±0,005	2,25±0,15	4,12±0,25
		Al ₂ O ₃	0,050±0,005	2,40±0,15	2,90±0,25
GeO ₂ -GePbO	28±5	GeO ₂	0,050±0,005	2,25±0,15	4,30±0,25
		Ge-Pb-O	0,050±0,005	1,30±0,15	1,65±0,25
GeO ₂ -Al ₂ O ₃ -GeO ₂	40±5	GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	4,45±0,25
		Al ₂ O ₃	0,034±0,003	3,60±0,15	3,30±0,25
		GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	4,45±0,25
GeO ₂ -GePbO-GeO ₂	32±5	GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	4,40±0,25
		Ge-Pb-O	0,034±0,003	1,40±0,15	1,70±0,25
		GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	4,40±0,25
Al ₂ O ₃ -GeO ₂ -Al ₂ O ₃	28±5	Al ₂ O ₃	0,034±0,003	3,60±0,15	2,50±0,25
		GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	3,30±0,25
		Al ₂ O ₃	0,034±0,003	3,60±0,15	2,50±0,25
GePbO-GeO ₂ -Al ₂ O ₃	38±5	Ge-Pb-O	0,034±0,003	1,40±0,15	1,70±0,25
		GeO ₂	0,034±0,003	3,40±0,15	5,60±0,25
		Al ₂ O ₃	0,034±0,003	3,60±0,15	3,90±0,25

Tableau 28: Comparaison des champs électriques appliqués aux matériaux au moment du claquage. Les multicouches d'épaisseur totale $0,1\mu\text{m}$ sont constituées de couches d'égale capacité surfacique.

Multicouches	V_c (V)	Matériau de la couche n° i	e (μm)	E_{ciexp} (MV/cm)	E_{ical} (MV/cm)
GeO ₂ -Al ₂ O ₃	34±5	GeO ₂	0,043±0,005	3,10±0,15	4,16±0,25
		Al ₂ O ₃	0,058±0,006	2,90±0,15	2,64±0,25
GeO ₂ -GePb _{1,4} O _{3,4}	27±5	GeO ₂	0,027±0,005	3,45±0,15	5,72±0,25
		GePb _{1,4} O _{3,4}	0,073±0,008	1,40±0,15	1,58±0,25
GeO ₂ -Al ₂ O ₃ -GeO ₂	38±5	GeO ₂	0,030±0,005	3,40±0,15	4,39±0,25
		Al ₂ O ₃	0,040±0,005	3,20±0,15	2,92±0,25
		GeO ₂	0,030±0,005	3,40±0,15	4,39±0,25
GeO ₂ -GePb _{1,4} O _{3,4} -GeO ₂	29±5	GeO ₂	0,021±0,005	2,40±0,15	5,06±0,25
		GePb _{1,4} O _{3,4}	0,057±0,007	1,45±0,15	1,36±0,25
		GeO ₂	0,021±0,005	2,40±0,15	5,06±0,25

IV.5 APPLICATIONS DE NOTRE ETUDE

La constante diélectrique est la caractéristique des isolants la plus couramment considérée. Pour beaucoup d'applications, il y a intérêt à ce qu'elle soit la plus petite ou la plus grande possible. Dans tous les cas, les meilleurs isolants sont ceux qui ont les plus faibles pertes diélectriques.

IV.5.1. ISOLEMENT DE CIRCUITS

Dans un dispositif miniaturisé, on isole deux circuits électriques en intercalant un matériau diélectrique, ce qui a pour effet d'augmenter leur capacité de couplage. Pour que cette capacité parasite ne soit pas réhibitoire, il faut la diminuer au maximum c'est-à-dire augmenter l'épaisseur de l'isolant si sa constante diélectrique est trop élevée. De plus, il est évident que le

matériau choisi doit avoir un faible coefficient thermique de capacité et de faibles pertes diélectriques mais aussi un champ de claquage élevé.

Vu les caractéristiques diélectriques des dépôts de dioxyde de germanium que nous avons élaborés, les couches minces de ce matériau semblent parfaitement convenir pour occuper la fonction d'isolant dans les circuits miniaturisés.

IV.5.2. CARACTERISTIQUES DES CONDENSATEURS

IV.5.2.1. Caractéristiques des condensateurs du commerce

Le plus souvent, les fabricants de condensateurs désirent réaliser des composants de très faible volume pour une capacité donnée. De ce fait, ils utilisent des diélectriques à forte permittivité relative et de faible épaisseur (inférieure ou égale à 1 μm).

Pour les très nombreux types de condensateurs utilisés en électronique, on définit des caractéristiques technologiques qui permettent d'en préciser l'emploi. Le fabricant indique généralement certaines valeurs en clair sur le corps du condensateur. Ces caractéristiques les plus importantes sont :

- La capacité nominale C_n qui est celle pour laquelle le condensateur a été élaboré.
- La tolérance absolue qui est l'écart maximal ΔC admis entre la valeur nominale C_n et la valeur réelle mesurée dans les conditions normales de l'emploi.
- La tension nominale U_n ou valeur de la tension appliquée au condensateur à ne pas dépasser en service continu qui est une conséquence de la rigidité diélectrique de l'isolant et de ses dimensions.
- La résistance d'isolement R_i , qui caractérise l'aptitude du condensateur à conserver les charges emmagasinées ; R_i , encore appelé résistance de fuite de courant, est mesurée en tension continue et dépend de la nature du diélectrique ; elle est liée à la constante de temps définie par le produit $R_i C$.
- L'influence de la fréquence qui se manifeste en courant alternatif par une absorption de la puissance électrique par l'isolant.
- La tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ qui dépend de la fréquence et qui, comme nous l'avons déjà vu, doit être la plus faible possible.
- L'influence de la température car les paramètres d'un condensateur (C_n , R_i , $\tan \delta$, U_n) ne sont pas constants lorsque la température varie.

Deux types de condensateurs sont généralement demandés [88] :

- ceux à haute capacité, généralement utilisés dans les découplages,
- ceux à faibles pertes utilisés dans les systèmes de filtres actifs.

Les condensateurs à haute capacité C sont caractérisés par [32] :

$$\begin{aligned} C / S &> 0,1 \mu\text{F} / \text{cm}^2, \\ \tan \delta &< 1\%, \\ U_n &= 10 \text{ V}, \\ \tau = R_i C &> 50 \text{ s}. \end{aligned}$$

Les condensateurs à faible perte diélectrique sont caractérisés par :

$$\begin{aligned} C / S &> 0,01 \mu\text{F} / \text{cm}^2, \\ \tan \delta &< 0,01\%, \\ U_n &= 10 \text{ V}, \\ \tau = R_i C &= 1000 \text{ s}, \\ \gamma_c &= (0 \pm 10) 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}. \end{aligned}$$

La plupart des condensateurs sont utilisables dans une gamme de températures usuelles comprise entre -55°C et 125°C .

On distingue en général :

- les condensateurs précis et stables, à coefficient de température fini, utilisables à haute fréquence dont les diélectriques des céramiques de constante diélectrique comprise entre 6,5 et 220 ;
- les condensateurs à coefficient de température non défini, qui sont utilisés surtout dans des découplages en haute fréquence et la constante diélectrique de leur isolant est comprise entre 500 et 1500.

Ce qui limite le plus souvent l'emploi des condensateurs en couches minces est leur faible tension de claquage. Cependant, les transistors et les circuits intégrés, en raison de leur tension de travail peu élevée, rendent possible l'utilisation de tels composants.

IV.5.2.2 Caractéristiques et intérêts de nos condensateurs

Les condensateurs que nous avons présentés sont intéressants surtout si l'on désire des condensateurs à haute capacité surfacique. Ils ont tous de faibles pertes diélectriques (de l'ordre de 10^{-3}) et un coefficient thermique de capacité bien défini et peu élevé.

Le tableau 29 précise, pour des tensions de claquage déterminées, la capacité surfacique maximale que l'on peut atteindre avec chaque condensateur. Par exemple, si on s'impose une tension nominale et une capacité surfacique on peut avoir le choix entre plusieurs possibilités.

Nos condensateurs à base de monocouches ou de multicouches diélectriques sont utilisables sous forme miniaturisée en micro-électronique dans un domaine de température situé entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous récapitulons dans le tableau 30 les résultats obtenus pour des condensateurs à base de multicouches diélectriques dans le domaine d'épaisseur que nous avons considéré.

Tableau 29 : Tensions de claquage des condensateurs à base de monocouches et multicouches diélectriques suivant leurs caractéristiques dimensionnelles.

		GeO ₂	Al ₂ O ₃	GePb _{1,4} O _{3,4}	GeO ₂ Al ₂ O ₃	GeO ₂ GePb _{1,4} O _{3,4}	Al ₂ O ₃ GeO ₂ Al ₂ O ₃	GeO ₂ Al ₂ O ₃ GeO ₂	GeO ₂ GePb _{1,4} O _{3,4} GeO ₂
V _c = 20V	C/S ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	0,034	0,038	0,10	0,095	0,09	0,08	0,13	0,1
	e(μm)	0,12	0,12	0,17	0,05	0,08	0,05	0,03	0,06
V _c = 10V	C/S ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	0,08	0,11	0,13	0,13	0,12	0,12	0,17	0,13
	e(μm)	0,045	0,05	0,1	0,03	0,06	0,03	0,02	0,04

Tableau 30 : Résultats récapitulatifs sur les condensateurs à base de multicouches diélectriques.

Matériaux	e (μm)	C/S ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$\tan \delta$ 1kHz $\times 10^{-2}$	γ_c 1kHz $10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	E (MV/cm)	Méthodes d'obtention
GeO ₂ -Al ₂ O ₃	0,012-0,5	0,011-0,28	0,14-0,21	86-140	1,5-6,5	RF simple et RFmagnétron
GeO ₂ -GePb _{1,4} O _{3,4}	0,012-0,5	0,014-0,26	0,15-0,19	50-129	1,25-4	RF simple
GeO ₂ -Al ₂ O ₃ -GeO ₂	0,012-0,5	0,007-0,18	0,15-0,20	60-104	1,75-7	RF simple et RFmagnétron
GeO ₂ -GePbO-GeO ₂	0,012-0,5	0,008-0,23	0,14-0,16	46-75	1,5-5	RF simple

A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée jusqu'ici sur de tels condensateurs. Cependant, en ce qui concerne les travaux portant sur des condensateurs ayant des structures spéciales, nous devons citer ceux de Keller *et al* [55, 56] sur Ta₂O₅-SiO et ceux de McLean et Rosztoczy [56] sur MnO_{2-x}-Ta₂O₅. Dans les deux cas, on améliore le champ de claquage du condensateur en introduisant un matériau supplémentaire par rapport à l'isolant de base.

IV.6 CONCLUSION

Nous avons pu grâce à la technique de pulvérisation cathodique fabriquer des condensateurs à base de multicouches diélectriques de très faible épaisseur ($e \leq 0,02 \mu\text{m}$). Après des traitements thermiques convenables ces condensateurs ont des pertes diélectriques faibles, des coefficients thermiques de capacité bien définis et de fortes capacités par unité de surface ($C / S \geq 0,1 \mu\text{F} / \text{cm}^2$). Le système des multicouches donne des propriétés diélectriques intéressantes aux condensateurs tout particulièrement en ce qui concerne leur tension d'utilisation.

CONCLUSION

GENERALE

Ce travail montre qu'il est possible, en utilisant la technique de pulvérisation en radiofréquence, d'élaborer sous forme de couches minces (uniques ou multiples) les matériaux diélectriques Al_2O_3 , GeO_2 et Ge-Pb-O .

Les principaux aspects de cette étude concernent :

- l'optimisation des conditions de dépôt,
- la caractérisation dimensionnelle et l'analyse en composition des couches minces obtenues,
- la détermination des caractéristiques diélectriques des condensateurs monocouches (une seule couche isolante) et multicouches,
- l'optimisation des propriétés diélectriques de ces matériaux par des traitements thermiques appropriés.

Pour optimiser les conditions de pulvérisation, nous avons fait appel à des techniques performantes :

-l'interférométrie et la spectrométrie de fluorescence x pour la caractérisation dimensionnelle,

-la spectrométrie de fluorescence x et celle de rétrodiffusion de Rutherford pour la caractérisation en composition,

qui nous ont permis d'obtenir de manière reproductible des matériaux diélectriques d'épaisseur et de composition déterminées. Nous avons ainsi pu réaliser des condensateurs dont l'épaisseur minimale peut atteindre $0,012 \mu\text{m}$.

Le dioxyde de germanium possède de meilleures caractéristiques diélectriques que l'alumine : les pertes sont plus faibles ($0,06 \cdot 10^{-2}$ contre $0,25 \cdot 10^{-2}$) et le coefficient thermique de capacité moins élevé ($20 \cdot 10^{-6}$ contre $130 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Cependant, ces matériaux possèdent une constante diélectrique moyenne; ceci nous a conduits à élaborer des oxydes mixtes Ge-Pb-O dont la permittivité diélectrique est comparable à celle de Ta_2O_5 .

La réalisation de condensateurs multicouches nous a permis d'améliorer sensiblement le champ de claquage, notamment celui des oxydes mixtes Ge-Pb-O .

Nous avons ainsi pu élaborer des condensateurs sous forme de couches minces possédant des pertes diélectriques relativement faibles et de fortes capacités surfaciques dont on peut envisager l'utilisation dans des dispositifs électroniques miniaturisés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - F.Lalande, Thèse d'Université, Marseille, 1991.
- [2] - G.Burns, F.H.Dacol et R.L.Melcher, J.Appl.Phys., **54** (1983) 4228.
- [3] - H.Schmitt, Edit.Simp.on Trends and New Applications in Thin Films Proceedings (Strasbourg), **1** (1987) 195.
- [4] - G.Kleer, H.Schmitt, H.E.Müser et K.H.Ehse, Ferroelectrics, **26** (1980) 757.
- [5] - R.Lal, S.C.Sharma, et P.Ramachandran, Mat.Res.Bull., **25** (1990) 945.
- [6] - L.Wang, A.Pignolet, F.Levy, Mat.Res.Bull., **25** (1990) 1495.
- [7] - A.Malherbe, Le Vide, les Couches Minces, **223** (1984) 283.
- [8] - Y.Lepêtre, A.Charai, J.P.Palmari, Le Vide, les Couches Minces, **223** (1984) 339.
- [9] - B.Vidal, L.Nevot, Le Vide, les Couches Minces, **223** (1984) 333.
- [10] - H.K.Pulker, Le Vide, les Couches Minces, **223** (1984) 395.
- [11] - P.Caburet, Physics, Fabrication and Applications, of Multilayers Structures, **182** series B (1988) 340.
- [12] - M.Jacquet, Thèse d'état, Clermont-Ferrand II, 1985.
- [13] - A.de Roy, Thèse d'état, Clermont-Ferrand II, 1990.
- [14] - C.Caperaa, G.Baud, J.P. Besse, M.Jacquet, Le Vide les Couches Minces, suppl^t au n° **258** (1991) 115.
- [15] - C.Caperaa, G.Baud, J.P.Besse, P.Bondot, P.Fessler, M.Jacquet, Mat. Res.Bull, **27** (1989) 1361.
- [16] - C.Caperaa, B.Segda, G.Baud, J.P.Besse, M.Jacquet, J. Physique III, à paraître.
- [17] - C.Caperaa, Thèse d'Université, Clermont-Ferrand II, 1992.
- [18] - K.Awitor, Thèse d'Université, Clermont-Ferrand II, 1990.
- [19] - K.Awitor, G.Baud, J.P.Besse, M.Jacquet, Mat. Res. Bull, **26** (1991) 67.
- [20] - K.Awitor, G.Baud, J.P.Besse, C.Caperaa, M.Jacquet, Plasma Surface Engineering (Garmish-Partenkirschen), **2** (1988) 739.
- [21] - K.Awitor, G.Baud, J.P.Besse, M.Jacquet, ICAM 91, à paraître.
- [22] - E.Caudron, G.Baud, J.P.Besse, G.Blondiaux, M.Jacquet, ICAM 91, à paraître.
- [23] - E.Caudron, G.Baud, J.P.Besse, G.Blondiaux, M.Jacquet, Solid State Ionics, **57** (1992) 189.
- [24] - C.Cluzel, G.Baud, J.P.Besse, M.Jacquet, Le Vide les Couches Minces, suppl^t au n° **258** (1991) 115.
- [25] - C.Cluzel, Thèse C.N.A.M., Clermont-Ferrand II, 1992.
- [26] - M.Jacquet, G.Baud, J.P.Besse, M.Sidir, Le Vide les Couches Minces, suppl^t au n° **259** (1991) 135.
- [27] - P.Duchâtelard, G.Baud, J.P.Besse, M.Jacquet, Le Vide les Couches Minces, suppl^t "Adhérence 90" (1990).
- [28] - F.Morel, Thèse C.N.A.M., Clermont-Ferrand, 1992.
- [29] - F.Bodino, Thèse C.N.A.M., Clermont-Ferrand, 1993 à paraître.
- [30] - R.Cueff, EURADH'92, Congrès Européen sur l'Adhésion, Karlsruhe, 1992.

- [31] - I.H.Pratt, *Solid State Technology*, (1989), 49.
- [32] - P.J.Harrop, D.S.Campbell, *Thin Solid Films*, **2** (1968) 273.
- [33] - C.S.Bhatia, G.Guthmiller, and A.M.Spool, *J.Vac.Sci.Technol. A* **7** (3) (1989) 1298.
- [34] - Hülya Birey, *J.Appl.Phys.***48** (12) (1977) 5209.
- [35] - R.S.Nowicki, *J.Vac.Sci.Technol.***14**, n°1, (1977) 127.
- [36] - Masao Aozasa, Masafumi Inoue, Tadaaki Nakayama and Keiichi Ando, *Mem.Fac.Eng.Osaka City Univ.vol.***28** (1987) 61.
- [37] - W.Kübler, *Thin Solid Films* **199** (1991) 247.
- [38] - N.R.Rajopadhye, S.B.Dake and S.V.Bhoraskar, *Thin Solid Films*, **142** (1986) 127.
- [39] - P.Vuoristo, T.Mäntylä, and P.Kettunen, *Plasma Surface Engineering*, **1** (1989) 609.
- [40] - Jacob H.Martin, *IEEE-Trans.Parts Mater.Packag.*(1965) PMP1.
- [41] - C.Deshpandey, L.Holland, *Thin Solid Films*, **96** (1982) 265.
- [42] - T.A.Mäntilä, P.J.M.Vuoristo, A.K.Telama and P.O.Kettunen, *Thin Solid Films*, **126** (1985) 43.
- [43] - Lynne M.Gignac and Subhash H.Risbud, *Thin Solid Films*, **202** (1991) 83.
- [44] - P.Vuoristo, T.Mäntylä, Kettunen and Lappalainen, *Thin Solid Films*, **204** (1991) 297.
- [45] - S.B.Krupanidhi, M.Sayer et A.Mansingh, *Thin Solid Films*, **113** (1984) 173.
- [46] - N.Nasi, C.Balasubramanian and S.K.Narayandass, *Phys.Stat.Sol. (a)* **103** (1987) 475.
- [47] - G.G.Devyatykh, E.M.Dianov, N.S.Karychev, S.M.Mazavin, V.M.Mashinskil, V.B. Neustruev, A.V.Nikolaichik, A.M.Prokhorov, A.I.Ritus, N.I.Sokolov, and A.S.Yushin, *Sov.J.Quantum Electron.*, **10** (7), (1980) 900.
- [48] - Zhong-Yi Yin and B.K.Garside, *Appl.Optics*, **21**, n°23, (1982) 4324.
- [49] - N.M.Ravindra, R.A.Weeks, and D.L.Kinser, *Phys.Rev.B*, **36**, n°11 (1987) 6132.
- [50] - A.L.Shabalov and M.S.Feldman, *Phys.Stat.Sol.(a)* **83**, (1984) K11.
- [51] - T.Umezawa et K.sasaki, *J.Vac.Sci.Technol. A* **5-4** (1987) 1783.
- [52] - K.Wasa, S.Hayakawa, Japan, *J.Appl.Phys.* **8** (1969) 276.
- [53] - Hiroshi Iwasaki, Shintaro Miyazawa, Hideo Koizumi Kiyomasa Sugii, and Nobukazu Niizeki, *J.Appl.Phys.*, **43**, n°12, (1972) 4907.
- [54] - W.A.Schulze and J.V.Biggers, *Mat.Res.Bull.***14**, (1979) 721.
- [55] - H.N.Keller, C.T.Kemmerer, and C.L.Naegele, *IEEE Trans.Mat.and Pack.***PMP.3** n°3 (1967) 97.
- [56] - "Handbook of Thin Film technology" (R.Gland and I.Maissel Edit., Mc Graw-Hill Book Inc., USA, 1983).
- [57] - Grzegorz Gladyszewski, *Thin Solid Films*, **170** (1989) 99.
- [58] - B.Yan, T.Lin, D.Mao and C.Yang, *Thin Solid Films*, **173** (1989) 39.
- [59] - P.Boher, P.Houdy, C.Schiller and L.J.Van.Ijzendoorn, *Thin Solid Films*, **174** (1989) 91.
- [60] - R.F.Bunshan, "Deposition Technologies for Films and coatings Developpements and Applications" (Edit.Noyes Publications, USA, 1982).

- [61] - R.V.Stuart et G.K.Wehtner, *J.Appl.Phys*, **33** (1942) 2342.
- [62] - J.J.Bessot, *Les Techniques de l'ingénieur*, M.1657.
- [63] - J.L.Vossen et J.J.O'Neil, *RCA Review* (1968) 149.
- [64] - F.Shinoki et A.Itoh, *J.Appl.Phys*, **46** (1975),n°8, 3381.
- [65] - J.Despujols, *Les Techniques de l'ingénieur*, P.2695.
- [66] - R.Tertian, *Thèse d'état*, Paris VI, 1972.
- [67] - R.Tertian, *Compt.Rend.*, Paris 1970 (t.270,952).
- [68] - R.Tertian, *Acta*, **26B**, 71(1971).
- [69] - R.Tertian et F.Claisse "Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis", (Edit.Neyden & Son Ltd., USA, 1982).
- [70] - R.Jenkins, R.W. Gould et D. Gedke,"Quantitative X-ray Fluorescence Analysis", (Edit. Marcel Dekker Inc., USA., 1981).
- [71] - G.Ott, *Thèse C.N.A.M.,Clermont-Ferrand II*,1989.
- [72] - H.Jbeli, *Thèse d'Université*, Clermont-Ferrand II,1988.
- [73] - G.Lenain, *Thèse de doctorat-ingénieur*, Bordeaux I, 1983.
- [74] - B.J.Cross, D.C.Wherry and T.H.Briggs, *Plating and Surface Finishing* (1988) 68.
- [75] - J.R.Maldonado and D.Maydan, *The Bell System Technical Journal*, (1979) 1851.
- [76] - B.J.Cross and D.C.Wherry, *Thin Solid Films*, **166** (1988) 263.
- [77] - J.E.Willis, *X-ray Spectrometry*, **18** (1989) 143.
- [78] - T.Shiraiwa and N.Fujino, *Adv.X-ray Analysis*, **12** (1969) 446.
- [79] - W.K.Chu, J.W.Mayer, M-A.Nicolet, "Backscattering Spectrometry", (Edit.Academic Press, New-York,1978).
- [80] - E.Rutherford, *Phil.Mag.*, n°**21**,669.
- [81] - W.K.Bragg, R.Kleenman, *Phil.Mag*, n°**10** (1905) 318.
- [82] - W.K.Chu et J.F.Ziegler,*J.Appl.Phys.*, (1975) 46.
- [83] - F.Bodino,*Mémoire CNAM*, Clermont-ferrand,1991.
- [84] - Françon, *Les Techniques de l'ingénieur*, R.3370.
- [85] - B.Segda, *Rapport D.E.A.*, 1988.
- [86] - E.Caudron, *Rapport D.E.A.*,1988.
- [87] - G.Bruhat,Edit.,*Cours de Physique Générale optique*, 6ème édition revue & complétée par A.Kastler, ed.Masson & Cie,France, (1965).
- [88] - J.C.Anderson, "Diélectriques", (Edit.Dunod, Paris, 1966).
- [89] - Gevers, *Philips Res.Rept.*, **1** (1946) 279.
- [90] - D.A.Mclean, *IEEE Intern.Conv.Record.*, Pt 7, *Electon Devices, Materials and Microwave components* (1967) 108.
- [91] - "Progress in diélectrics", 3 (Edited by J.B.Birks, B.A., Ph.D, D.Sc., F.Irst.P, A.M.I.E.E. J.Hart, Ph.D, Heywood&Company LTD, London, 1961).
- [92] - A.Von Hippel and R.J. Maurer, *Physical Review*, **59** (1941) 820.
- [93] - A.Von Hippel and G.M.Lee,*Physical Review* **59** (1941) 824.

- [94] - P.P.Budenstein and P.J.Hayes, Journal of Applied Physics **38**, n°7 (1967) 2837.
- [95] - F.E.Carion, V.A.Cajal and M.M.Gajary, (General Dynamics Electronics Division Rochester, New York), Proc. Elec. Comp. Conf. (1967) 60.
- [96] - A.Hersping, Z.Angew, Phys., **5** (1966) 369.
- [97] - F.Argall and A.K.Jonscher, Thin Solid Films, **2** (1968) 185.
- [98] - R.Carpenter, D.S.Campbell, J.Mater.Sci.,**4** (1969) 526.
- [99] - J.E.Shelby et J.Ruller, Phys.Chem.Glass, **28** (6) (1987) 262.
- [100] - M.K.Murthy et J.Ip, J.Amer.Ceram.Soc.**47**,7 (1964) 328.
- [101] - Wieslaw A.Zdaniewski and John P.Maher, Ceramic Bulletin, **66**, n°8, (1987) 1270.
- [102] - C.T.Morse and G.J.hill, Electrical Research Association, Leatherhead.
- [103] - K.Kristiansen, "A statistical approach to the analysis of dielectric breakdown strength of thin insulating films,The University of Trondheim, The Norwegian Institute of Technology,1975.
- [104] - J.C.Helmer;C.E.Wickersham, J.Vac.Technol.A **4** (3), (1986) 408.
- [105] - R.W.Wilson, SCP and Solid State Technology, May 1967.

DIMENSIONAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION OF DIELECTRIC MONOLAYERS AND MULTILAYERS

The different aspects of this work relative to the study of Al_2O_3 , GeO_2 and Ge-Pb-O as thin films (single or multiple) are :

- the elaboration of the deposits by simple RF and RF magnetron sputtering techniques,
- thickness measurements by interferometry and X-ray fluorescence,
- the investigation of the film's composition using X-ray fluorescence and R.B.S.
- the study of the dielectric characteristics of these materials alone, as well as their stacking .

The investigation of the film's composition has lead to the optimisation of the sputtering conditions : initial pressure, pressure and composition of the plasma, RF power, target-substrate distance, and substrate temperature.

The dielectric characteristics of these oxides, as a single layer (monolayer) and in stacks (multilayers), depend on the sputtering conditions. They were determined at low frequencies (0.2 - 100 kHz) after several thermal cycles. These thermal treatments were found to improve the dielectric properties.

The elaboration of mixed germanium and lead oxides deposits has improved the permittivity of GeO_2 and the realisation of multilayers has improved the dielectric properties, especially the "breakdown field".

This work shows the possible applications of the studied materials, usable alone or in stacks (multilayers), as capacitors with high capacitance per unit area, low dielectric loss and high "breakdown field", particularly in microelectronic devices.

KEYWORDS : Thin films - Multilayers -RF sputtering- Dielectric properties-
Alumina - Germanium oxide - Mixed germanium and lead oxides - R.B.S.

Clermont-Ferrand, 13th April 1993

**Imp Sciences 24, Avenue des Landais - 63177 AUBIERE Cedex - Dépôt légal
2^e Trimestre 1993**

CARACTERISATION DIMENSIONNELLE ET PHYSICOCHIMIQUE DE COUCHES MINCES ET MULTICOUCHES DIELECTRIQUES

Bila SEGDA

Les différents aspects de ce travail qui concerne l'étude des matériaux Al_2O_3 , GeO_2 et Ge-Pb-O sous forme de couches minces (uniques ou multiples) sont:

- l'élaboration des dépôts par la technique de pulvérisation cathodique RF simple et RF magnétron.
- la mesure de l'épaisseur par interférométrie et par spectrométrie de fluorescence X,
- l'analyse en composition des dépôts par spectrométries XRF et RBS,
- l'étude des caractéristiques diélectriques de ces matériaux et de leurs empilements.

L'analyse des couches a permis d'optimiser les conditions de pulvérisation : pression initiale, pression totale et composition du plasma, puissance RF, distance cible-substrat et température du substrat .

Les caractéristiques diélectriques de ces oxydes en couches uniques (monocouches) et de leurs empilements (multicouches) dépendent des conditions de dépôt. Elles ont été déterminées à basse fréquence (0,2 - 100kHz) après plusieurs cycles thermiques. Ces traitements thermiques améliorent les propriétés diélectriques .

L'élaboration d'oxydes mixtes Ge-Pb-O permet d'augmenter la permittivité diélectrique de GeO_2 et la réalisation des condensateurs à base de multicouches diélectriques a permis une amélioration des caractéristiques diélectriques notamment le champ de claquage .

Ce travail montre l'intérêt des matériaux étudiés (forte capacité surfacique, faibles pertes diélectriques et fort champ de claquage) pour leur utilisation dans des dispositifs électroniques miniaturisés.

MOTS CLES : couches minces - multicouches -Pulvérisation cathodique RF-Propriétés diélectriques - Alumine - oxydes de germanium - oxydes mixtes de germanium et de plomb - RBS .

Clermont-Ferrand, le 13 Avril 1993