



HAL
open science

Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique

Jérôme Guillot

► **To cite this version:**

Jérôme Guillot. Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique. Matériaux. Université de Bourgogne, 2002. Français. NNT : . tel-00101455

HAL Id: tel-00101455

<https://theses.hal.science/tel-00101455>

Submitted on 27 Sep 2006

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

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



Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides
UMR 56-13 CNRS / Université de Bourgogne
Ecole Doctorale Carnot
UFR Sciences et Techniques



THESE DE DOCTORAT

Mention Sciences

Spécialité Chimie - Physique

Jérôme GUILLOT

Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique

soutenue le 9 octobre 2002 devant la commission d'examen

MM. J.C. MUTIN	Directeur de Recherches au C.N.R.S. Université de Bourgogne	Président
F. LEVY	Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Rapporteur
A. MOSSER	Chargé de Recherches au C.N.R.S. Université Louis Pasteur de Strasbourg	Rapporteur
J.M. LAMEILLE	Ingénieur CEA	Examineur
B. DOMENICHINI	Maître de Conférences Université de Bourgogne	Examineur
Mme M.C. MARCO DE LUCAS	Professeur Université de Bourgogne	Directrice de thèse
MM. X. BODDAERT	Ingénieur - chef de groupe - ALCATEL	Membre invité
H. DUNLOP	Centre de recherches PECHINEY CRV	Membre invité

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne. Je remercie Monsieur le Professeur G. Bertrand, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Que Monsieur J-C. Mutin, codirecteur du laboratoire, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur F. Lévy, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, et Monsieur A. Mosser, Chargé de Recherches au CNRS à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements vont également à Messieurs Boddaert, Domenichini, Dunlop et Lameille pour avoir accepté d'être membres du jury et pour leurs remarques scientifiques intéressantes.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers Madame S. Bourgeois, responsable de l'équipe « Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques » au sein de laquelle cette étude a été réalisée. Qu'elle reçoive ici toute ma sympathie pour m'avoir permis d'intégrer cette équipe amicale et chaleureuse.

Je tiens à remercier particulièrement Madame M.C. Marco De Lucas qui a assuré, avec un grand intérêt, la direction de ce travail de thèse pendant trois ans.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide infiniment précieuse de Monsieur B. Domenichini. Qu'il reçoive ici toute ma reconnaissance pour ses compétences, son entière disponibilité et ses conseils avisés. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a appris.

De très chaleureux remerciements vont également à Messieurs O. Heintz pour ses compétences et les nombreuses discussions toujours enrichissantes que j'ai eues avec lui, L. Imhoff pour son aide et ses conseils ainsi que M. Sacilotti pour m'avoir permis de réaliser les croissances MOCVD et m'avoir fait partager ses connaissances sur ce sujet.

Que toutes les personnes qui ont participé à l'analyse des couches minces trouvent ici toute ma gratitude : C. Josse et P. Dufour (MEB), M. Mesnier (DRX), O. Heintz (SIMS), J.P. Gallien (Microsonde Nucléaire), O. Bertrand et O. Banakh (Infrarouge), C. Nouveau (Profilométrie).

Je me dois aussi de remercier tous ceux qui m'ont fourni des échantillons tout au long de ce travail afin que celui-ci soit le plus complet possible : G. Boddaert, A. Jouaiti, N. Martin et A. Thobor.

Merci à tous les aventuriers du LRRS que j'ai côtoyés lors de ces trois années, Karine, François, Virginie, Gaël, Aude, Cédric, Véronique, Greg, Marie, Lionel, Alexis, Paul Morris, Tchi-Tchi, Olivier, Luc et Luc, Gilles, Denis, Hélène, Francky, Edith, Elodie... et tous ceux que j'ai oubliés mais qui se sont reconnus.

Enfin, mes remerciements ne seraient complets sans citer Isabelle, Véronique et David, pour qui j'ai une pensée toute particulière et sans qui je n'aurais jamais débuté cette thèse. Qu'ils reçoivent toute ma gratitude et mon affection la plus sincère.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : Les matériaux étudiés	5
1-1. Le dioxyde de titane TiO₂	6
1-1-1. Les différentes structures de TiO ₂	6
1-1-1-1. Le rutile	6
1-1-1-2. Les autres structures cristallographiques	7
1-1-2. Les applications du dioxyde de titane	8
1-1-2-1. La photochimie	8
1-1-2-2. L'optique	8
1-2. Le nitrure de titane TiN	9
1-2-1. La structure cristallographique de TiN	9
1-2-2. Les applications du nitrure de titane	10
1-2-2-1. La microélectronique	10
1-2-2-2. La mécanique	10
1-2-2-3. L'optique et la bijouterie	11
1-3. Les oxynitrides	11
1-4. L'oxynitride de titane TiN_xO_y	13
1-4-1. La structure cristallographique de TiN _x O _y	13
1-4-2. Les applications de l'oxynitride de titane	14
1-5. Résultats antérieurs sur les couches minces de TiN_xO_y	15
1-5-1. Etude morphologique	16
1-5-2. Mesures de conductivité	18
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	19
CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation des échantillons : techniques expérimentales	29
2-1. L'élaboration des couches minces	30
2-1-1. Le système de dépôt	30
2-1-2. Les réactifs utilisés	31
2-1-3. Les substrats	32
2-1-4. Les paramètres de croissance	33

2-2. Les techniques de caractérisation	34
2-2-1. La diffraction des rayons X (DRX)	34
2-2-2. Méthodes de détermination des contraintes dans les couches minces	35
2-2-2-1. Mesures par profilométrie	35
2-2-2-2. Mesures par DRX	36
2-2-3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	38
2-2-4. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	39
2-2-4-1. Le principe	39
2-2-4-2. Les sources de rayons X	40
2-2-4-3. L'analyseur	41
2-2-4-4. Le bombardement ionique	41
2-2-4-5. Les phénomènes de perte d'énergie	42
2-2-4-5-1. L'asymétrie des pics	42
2-2-4-5-2. Les structures satellites et les plasmons	42
2-2-4-6. Les pics Auger	43
2-2-4-7. L'analyse chimique	44
2-2-4-7-1. Les effets de charge	45
2-2-4-7-2. Le paramètre Auger	45
2-2-4-7-3. Limites du paramètre Auger, cas de TiO ₂	46
2-2-4-8. Le mode opératoire	49
2-2-4-9. La désomation des pics XPS	51
2-2-5. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	52
2-2-5-1. Principe	52
2-2-5-2. Les conditions expérimentales	53
2-2-6. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	53
2-2-7. La rétrodiffusion élastique d'ions (RBS)	53
2-2-7-1. Principe	54
2-2-7-2. Les conditions expérimentales	56
2-2-8. La spectroscopie infrarouge	56
2-2-8-1. Principe	56
2-2-8-2. Les conditions expérimentales	56
2-2-9. La spectroscopie Raman	57
2-2-9-1. Principe	57
2-2-9-2. Les conditions expérimentales	57
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	 58
 CHAPITRE 3 : Caractérisation des films de TiN_xO_y	 61
3-1. Les analyses structurales et l'estimation des contraintes dans les films	62
3-1-1. Les analyses structurales	62
3-1-2. Les mesures des contraintes dans les films de TiN _x O _y	63
3-1-2-1. Généralités	63
3-1-2-2. Le mode opératoire	64
3-1-2-3. Résultats expérimentaux : quelles sont les contraintes dans les couches ?	65
3-1-3. Conclusion : une phase cristallisée de type Ti(N,O)	65

3-2. Détermination de la composition élémentaire des films	66
3-2-1. Les problèmes liés à l'analyse des couches minces	66
3-2-1-1. Les problèmes liés aux techniques d'analyse de volume	66
3-2-1-2. Les problèmes liés aux techniques d'analyse de surface	67
3-2-1-3. Le choix des techniques	67
3-2-2. Vérification de l'homogénéité des couches : profils élémentaires	68
3-2-3. Les quantifications chimiques	69
3-2-3-1. La préparation des surfaces aux analyses XPS	69
3-2-3-2. L'efficacité du bombardement ionique	69
3-2-3-3. Oxydation des films de TiN_xO_y	71
3-2-3-3-1. Oxydation sous ultra-vide	71
3-2-3-3-2. Le mécanisme d'oxydation	72
3-2-3-4. Les problèmes de pulvérisation préférentielle	73
3-2-3-5. Les quantifications XPS	75
3-2-3-6. Les quantifications RBS	76
3-2-3-6-1. La préparation et la caractérisation de couches minces spécifiques réalisées sur des substrats en carbone	76
3-2-3-6-2. Les résultats expérimentaux	78
3-3. Conclusion du chapitre 3	80
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	 82
 CHAPITRE 4 : Analyse chimique de la phase Ti(N,O) : le rôle de l'oxygène	 86
4-1. Les problèmes des matériaux de type TiN	87
4-2. Analyse de films étalons de TiN	89
4-2-1. Les échantillons	89
4-2-2. Le problème de l'oxygène	90
4-2-3. La contribution principale du massif Ti2p	91
4-2-4. Les pics de perte d'énergie	91
4-2-5. Le 3 ^{ème} pic nécessaire à la désomation	93
4-2-6. Les résultats de la spectroscopie infrarouge	95
4-2-6-1. La préparation et la caractérisation de couches minces spécifiques réalisées sur des substrats de chlorure de sodium	96
4-2-6-2. Résultats expérimentaux	97
4-2-7. Etude des massifs N1s et O1s	99
4-3. Conclusion du chapitre 4	101
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	 102

CHAPITRE 5 : Mise en évidence par réactivité de la présence de TiO₂ dans des films de TiN_xO_y	105
5-1. Le couplage bombardement Ar⁺ / analyses XPS	106
5-1-1. Première approche par XPS	106
5-1-1-1. Le massif Ti2p de TiO ₂	107
5-1-1-2. Simulation des bombardements	110
5-1-2. Le massif Ti2p de Ti(N,O)	111
5-1-3. L'analyse factorielle	112
5-1-3-1. Le principe de l'analyse factorielle	113
5-1-3-2. Application de l'analyse factorielle aux couches minces de TiN _x O _y	113
5-1-3-2-1. Le mode opératoire	113
5-1-3-2-2. Résultats	116
5-1-3-3. Quantification Ti(N,O)/TiO ₂	118
4-1-4. Conclusion	119
5-2. Traitements thermiques des échantillons	119
5-2-1. Recuits sous atmosphère neutre	120
5-2-2. Analyses complémentaires par spectroscopie Raman	121
5-3. Application à la percolation	123
5-3-1. Les mesures électriques	123
5-3-2. La théorie de la percolation	123
5-3-3. Les résultats	124
5-4. Conclusion du chapitre 5	126
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	127
CONCLUSION GÉNÉRALE	129

Introduction

Le nitrure et le dioxyde de titane sont deux solides aux propriétés très différentes puisque TiO_2 est un matériau isolant, peu réactif, notamment vis à vis de l'oxygène, alors que TiN est un matériau extrêmement dur et très bon conducteur mais qui, malgré une bonne stabilité thermique ne résiste pas aux atmosphères agressives. Ainsi, alors que le dioxyde de titane est employé comme charge de peinture, revêtement optique, catalyseur (en tant que tel ou en tant que support de particules métalliques), le nitrure de titane est essentiellement utilisé dans la conception de composants microélectroniques ou comme revêtement protecteur d'outils à vocation mécanique. Dans ces conditions, il était intéressant de tenter de synthétiser un solide hybride, de composition globale TiN_xO_y , qui puisse allier les qualités de TiO_2 et celles de TiN .

C'est dans ce contexte que depuis quelques années, l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques développe une collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB) ayant pour but l'élaboration de couches minces par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) et leur caractérisation structurale et physico-chimique. Ces travaux ont porté dans une première étape sur des dépôts de TiO_2 , matériau longuement étudié au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (LRRS) par des techniques d'analyse de surface. Puis, la possibilité d'élaborer au LPUB des films d'oxynitrure de titane TiN_xO_y à stœchiométrie N/O variable à partir d'isopropoxyde de titane et d'ammoniac a permis d'accéder à toute une gamme de matériaux allant de TiO_2 à TiN . Il s'est alors rapidement avéré que ces couches possédaient des propriétés électriques remarquables, mais mal comprises au début de ce travail.

Des constatations identiques pouvaient s'appliquer à nombres d'oxynitrures métalliques proposés dans la littérature scientifique : bien que ces matériaux connaissent depuis quelque temps un fort développement du fait de leurs larges domaines d'applications, leur étude se limite, la plupart du temps, à la détermination de quelques unes de leurs propriétés, en vue d'une utilisation en microélectronique, en optique ou en mécanique des outils de coupe essentiellement. En particulier, parce qu'ils sont considérés comme des nitrures de métaux oxydés, peu de travaux concernant leur composition élémentaire réelle et leur structure ont été, jusqu'à ce jour, publiés.

C'est pourquoi ce travail s'est intéressé à la détermination de la composition et de la structure des couches minces de TiN_xO_y élaborées au LPUB de façon à en comprendre les propriétés électriques. Rapidement, cette étude s'est avérée beaucoup plus complexe que prévue pour deux raisons au moins :

- le rôle primordial de l'oxygène au sein de tels matériaux bien que celui-ci soit, bien souvent, passé sous silence dans la littérature pourtant nombreuse sur le sujet,
- les difficultés que pose l'analyse cristallographique d'un matériau composé de deux phases dont l'une est amorphe et, qui plus est, contenant deux éléments légers (l'azote et l'oxygène).

Aussi, cette thèse s'était donnée deux objectifs. Le premier était de tenter de déterminer la localisation et le rôle de l'oxygène dans la structure de TiN puisqu'il s'est avéré rapidement qu'il est difficile d'obtenir du nitrure de titane exempt d'oxygène sous forme de couche mince. Pour cela, l'étude des couches minces déposées par MOCVD sur silicium s'est complétée par l'analyse de nombreux films de TiN_xO_y élaborés par différentes techniques et sur divers substrats.

La seconde finalité de ce travail était de répondre aux problèmes concernant la quantification des diverses phases présentes dans les films minces préparés par MOCVD au LPUB de façon à en comprendre les propriétés électriques. Cette partie du travail a nécessité la mise en œuvre de techniques de caractérisation originales basées sur le fait qu'il est possible de relier la structure d'un matériau à sa réactivité.

Le présent mémoire s'articule en cinq chapitres :

Les principales caractéristiques et applications du nitrure et du dioxyde de titane, ainsi que celles des oxynitrides métalliques, sont rappelées dans le premier chapitre. La fin de celui-ci est consacrée aux principaux résultats concernant TiN_xO_y déterminés lors de travaux menés en parallèle de cette thèse et nécessaires à la compréhension de la présente étude.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces et à quelques notions des techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Dans le troisième chapitre est présentée l'étude, par des techniques classiques, de la composition élémentaire des oxynitrides de titane synthétisés au LPUB.

Le quatrième chapitre est consacré spécifiquement à l'étude de la structure électronique de TiN et des oxynitrides de titane renfermant le moins d'oxygène. Cette partie porte sur la localisation de cet élément au sein de la structure. Il traite également de la difficulté d'empêcher l'incorporation de l'oxygène dans les films lors de leur élaboration ou de leur caractérisation.

Enfin, les méthodes de caractérisation basées sur la réactivité sont détaillées dans le cinquième chapitre. Elles sont appliquées à l'ensemble des composés TiN_xO_y synthétisés au LPUB. Leur résultat permet d'élaborer un modèle pour l'interprétation du comportement électrique de ces films.

Chapitre 1

Les matériaux étudiés

Ce chapitre bibliographique est consacré aux caractéristiques physico-chimiques et aux applications des différents matériaux rencontrés lors de ce travail, c'est à dire TiO_2 , TiN , les oxynitrides en général et plus particulièrement l'oxynitride de titane TiN_xO_y .

1-1. Le dioxyde de titane TiO_2

Il existe plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane. Le TiO_2 cristallise le plus souvent en structure rutile mais l'anatase et la brookite sont notamment deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées.

1-1-1. Les différentes structures de TiO_2

1-1-1-1. Le rutile

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (*figure 1-1*), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937 \text{ nm}$ et $c = 0,29581 \text{ nm}$.

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température ($> 500 \text{ °C}$) sous ultra-vide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [1] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [2]. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO_2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [3, 4].

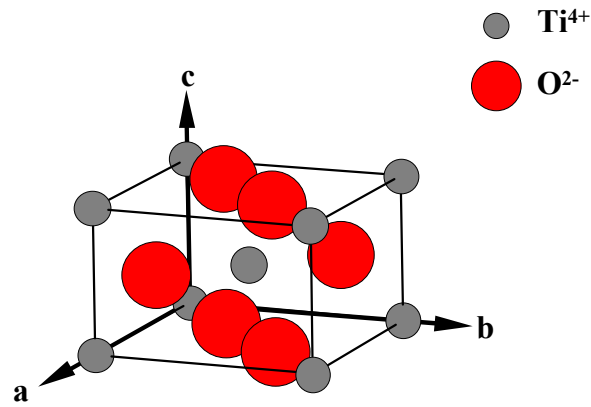


Figure 1-1 : Maille quadratique du TiO_2 rutile.

1-1-1-2. Les autres structures cristallographiques

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses constantes de réseau sont $a = 0,378 \text{ nm}$ et $c = 0,951 \text{ nm}$ (figure 1-2). En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C .

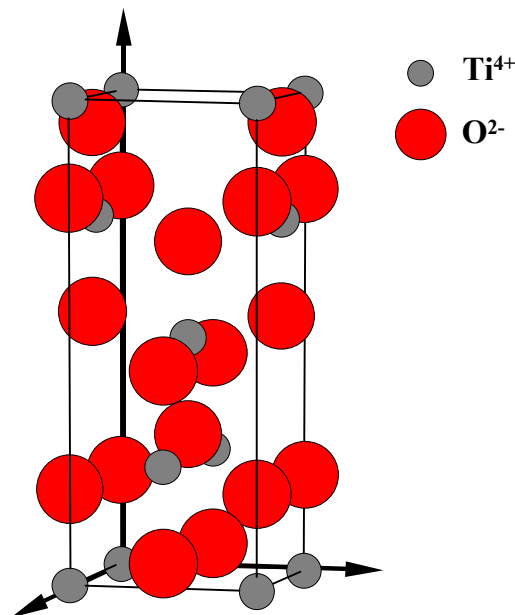


Figure 1-2 : Maille quadratique du TiO_2 anatase.

La brookite est orthorhombique et est principalement observée à haute température. Ses propriétés ne seront pas détaillées ici car cette phase n'a jamais été rencontrée lors de cette étude.

1-1-2. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

1-1-2-1. La photochimie

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [5, 6] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [7] et la synthèse de l'ammoniac [8]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [9], la photoréduction de l'azote [10] et la purification d'effluents liquides et gazeux [11-13]. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur.

1-1-2-2. L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [14, 15] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [16, 17]. Les applications de TiO_2 concernent également la microélectronique [18, 19], la conversion de l'énergie solaire [20] et les capteurs de gaz [21].

1-2. Le nitrure de titane TiN

1-2-1. La structure cristallographique de TiN

La structure cristallographique du nitrure de titane est cubique à faces centrées, de type NaCl (*figure 1-3*). Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm [3]. Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et sont à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau. En effet les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique à TiN, supérieure à celle du titane, mais également à caractère ionique [22-24]. Ses principales propriétés physico-chimiques sont répertoriées ci dessous :

température de fusion	2930 °C	[25]
résistivité électrique	18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 293 K	[26]
conductivité thermique	29,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[27]
microdureté	200 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	[28]

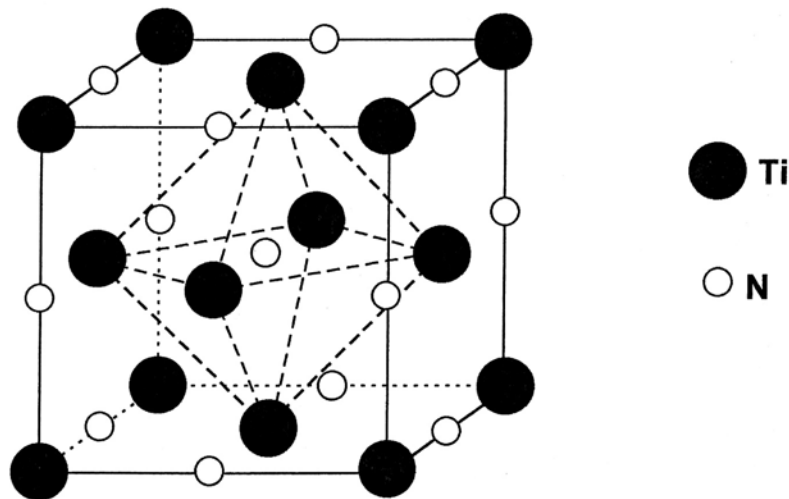


Figure 1-3 : Maille cubique du nitrure de titane.

1-2-2. Les applications du nitrure de titane

Etant données ses propriétés remarquables, il n'est pas étonnant que le nitrure de titane représente un potentiel technologique très attractif et qu'il soit utilisé pour de nombreuses applications, aussi bien sous forme de couches minces (épaisseur inférieure au micron) que de revêtements plus épais.

1-2-2-1. La microélectronique

Le nitrure de titane est couramment utilisé en microélectronique où la miniaturisation des dispositifs électroniques à des dimensions submicroniques nécessite l'emploi de barrières de diffusion. En effet, la métallisation des circuits intégrés et des transistors MOS est généralement assurée par des dépôts d'aluminium et de cuivre [29], ou plus rarement d'or [30], du fait de leur excellente conductivité électrique [31] et de leur bonne adhérence sur SiO₂. Afin d'empêcher la diffusion entre ces métaux et le silicium, lors de l'élaboration ou de l'utilisation, il est nécessaire d'intercaler une barrière anti-diffusion constituée en général de nitrure de métaux réfractaires [32-34]. De part sa très bonne conductivité électrique, son adhérence et sa stabilité chimique, le nitrure de titane est le matériau idéal [35-37]. Ces propriétés sont également exploitées dans la conception d'autres dispositifs électroniques comme les électrodes de grilles dans les transistors MOS [38, 39], les diodes Schottky à faible barrière de potentiel [40], les couches d'accrochage pour les plots d'interconnexions [41] et les contacts de faibles diamètres [42].

1-2-2-2. La mécanique

La mécanique est un autre domaine important dans lequel le nitrure de titane est beaucoup employé, le but étant d'augmenter la durée de vie des outils de coupe et de formage et leurs performances de travail [28]. Ces outils sont ainsi généralement revêtus d'une couche protectrice de TiN de façon à améliorer leur résistance à l'usure et à l'abrasion [43, 44], leur dureté [45, 46] leur stabilité chimique [36], leur coefficient de frottement [47] et de conductivité thermique afin d'évacuer plus rapidement la chaleur.

1-2-2-3. L'optique et la bijouterie

Les propriétés optiques de TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière [48-50], l'élaboration de couches antireflet [51], la protection contre les rayures de surfaces vitrées et la conversion photothermique de l'énergie solaire à haute température. Le nitrure de titane étant de couleur jaune doré lorsqu'il est proche de la stœchiométrie, il est répandu en bijouterie ou il remplace l'or [33, 52]. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion sont des atouts supplémentaires [53].

Il convient également de citer l'utilisation du nitrure de titane comme barrière antidiffusion gazeuse pour les enceintes à ultra-vide [54]. Ces chambres sont en général conçues à partir d'acier particulièrement perméable à l'hydrogène de l'atmosphère extérieure [55] ce qui dégrade le vide limite. Un revêtement sous forme de couche mince de TiN, réduisant la diffusion de l'hydrogène à travers les parois, donne de bien meilleurs résultats que les autres techniques telles l'électropolissage ou le nettoyage par décharge [55], utilisées pour empêcher ce phénomène [56].

1-3. Les oxynitrures

Seuls seront traités, dans la suite, les systèmes ternaires métal-azote-oxygène. Mis à part le SiN_xO_y qui est de loin l'oxynitrure le plus étudié et le plus utilisé, la bibliographie sur les autres oxynitrures est quasiment inexistante malgré leurs propriétés souvent remarquables et leur fort potentiel technologique (*tableau 1-1*). Ces composés sont, en effet, prometteurs puisqu'il est possible d'obtenir une gamme de matériaux allant de l'oxyde au nitrure, ceux-ci ayant souvent des propriétés antagonistes. Les premières études concernant CuN_xO_y [57] et GaN_xO_y [58] n'ont été réalisées que ces dernières années, confirmant ainsi la grande diversité des domaines d'application des oxynitrures et l'intérêt toujours grandissant qu'ils suscitent.

oxynitrure	structure cristallographique	domaines d'applications ou propriétés particulières	références
AlN_xO_y	cubique spinel	optique (transparent, UV, IR) propriétés électriques propriétés mécaniques emballages alimentaires	[59-64]
CrN_xO_y	cubique (type NaCl)	propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) résistance à la corrosion	[65-67]
CuN_xO_y	tétragonal type Cu_3N et Cu_2O		[57]
GaN_xO_y	wurtzite (type GaN) hexagonal	composants en opto-électronique optique (émission bleue et UV)	[58, 68, 69]
InN_xO_y	cubique	détecteur de gaz (NO_2 , SO_2 , CO , H_2)	[70]
MoN_xO_y		catalyseur (craquage hydrocarbure)	[71, 72]
NbN_xO_y	cubique hexagonal (type NbN)	catalyseur	[73-75]
PN_xO_y	quartz (type diamant) amorphe	ignifugeur de textile	[76-81]
SiN_xO_y	quartz	microélectronique optique capteur, détecteur systèmes électromécaniques	[82-88] [89-93] [94-96] [97-99]
TaN_xO_y	monoclinique	microélectronique optique capteur (pH, contraintes, température)	[100-103]
TiN_xO_y	cubique (type NaCl)	microélectronique mécanique optique matériaux biocompatibles	[104-110]
VaN_xO_y	cubique (type NaCl)	technologie semi-conducteurs catalyseur	[111, 112]
ZnN_xO_y	type ZnO	optique catalyseur	[113]
ZrN_xO_y	cubique	propriétés thermiques propriétés mécaniques	[114-118]

Tableau 1-1 : Structures cristallographiques et principaux domaines d'applications des oxynitrures de métaux de transition.

Les oxynitrides ont souvent été considérés comme des phases résultant de l'oxydation partielle de nitrures de métaux attendus purs et n'ont alors pas fait l'objet d'étude particulière [50, 119-124]. Cependant, ceux élaborés volontairement sous forme de couches minces en contrôlant le rapport N/O sont de plus en plus nombreux bien que les études qui leurs sont consacrées se limitent encore souvent à quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques et à leurs applications (cf. tableau 1-1). Leur caractérisation structurale en tant que phase à part entière reste encore marginale.

1-4. L'oxynitride de titane TiN_xO_y

L'intérêt de commencer l'étude des oxynitrides par l'oxynitride de titane repose sur le fait qu'il existe déjà de très nombreuses données sur les binaires limitrophes Ti-O et Ti-N. Les oxydes et nitrures de métaux de transition existent sous un large éventail de compositions et de stœchiométries. Des lacunes peuvent facilement se former, créant ainsi de nouveaux niveaux électroniques remplis [125]. Alors que les nitrures ne possèdent généralement des lacunes que dans leur réseau anionique [126], des lacunes cationiques peuvent également exister pour les oxydes et les oxynitrides [125, 127, 128]. En conséquence, le réseau cristallin peut comporter une importante quantité de lacunes tout en conservant la même structure cristallographique. Cette caractéristique est très intéressante pour atteindre de nouvelles propriétés physico-chimiques puisque nombre d'entre elles dépendent étroitement du taux de lacunes [129, 130]. Cependant, ces matériaux ont principalement été étudiés sous forme stœchiométrique ou proche de la stœchiométrie parce qu'il est plus facile de les synthétiser sous cette forme.

1-4-1. La structure cristallographique de TiN_xO_y

Les rares résultats de la littérature montrent que la structure de TiN_xO_y reste plutôt méconnue, généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes (*figure 1-4*). Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées de type NaCl correspondant à une solution solide entre TiN et TiO [126, 128, 131] et notée Ti(N,O). Un mélange de deux phases cubiques distinctes correspondant respectivement à TiN et TiO a cependant été obtenu pour des oxynitrides de titane préparés par coffusion, sous atmosphère d'argon et d'azote, à partir d'un mélange de titane métallique en poudre et de TiO₂ rutil [128]. Des phases hexagonales ont également été

observées seules pour des composés très lacunaires (TiN_x avec $x = 0,25$) ou mélangées avec une phase cubique pour $x = 0,45$ [22]. La phase cubique est conservée jusqu'à un taux de lacunes anioniques de 40 % alors que tous les sites cationiques sont remplis [130]. Les lacunes dans le réseau anionique semblent avoir un ordre à courte distance lorsque $x < 0,75$ mais sont désordonnées si leur nombre est supérieur [127]. Ces composés peuvent être également sur-stœchiométriques, allant jusqu'à une composition de $\text{Ti}(\text{N},\text{O})_{1,2}$ soit à cause de lacunes de titane [132], soit par la présence d'anions interstitiels [121, 126, 133]. Au delà de cette composition, c'est la structure du type Ti_2N qui est prévue [132].

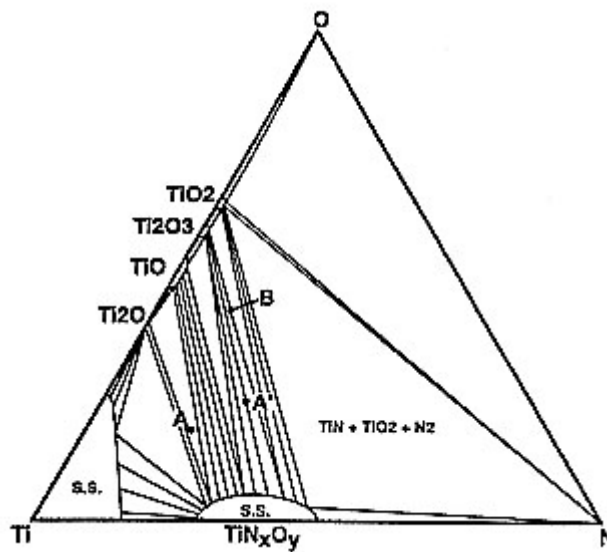


Figure 1-4 : Diagramme de phase ternaire du système Ti-N-O.

1-4-2. Les applications de l'oxynitride de titane

Les principales utilisations de l'oxynitride de titane concernent les mêmes domaines que le TiN , c'est à dire la microélectronique, la mécanique et l'optique, avec, cependant, l'avantage d'avoir une meilleure résistance à la corrosion et d'être plus stable chimiquement dans le temps. L'insertion d'oxygène dans le nitrure de titane permet, également, d'augmenter sa dureté, celle-ci décroît cependant rapidement si cette quantité d'oxygène est trop importante [134]. De même, le TiN_xO_y présente une résistivité variable en fonction de la quantité d'oxygène [135].

L'oxynitride de titane, en tant que matériau biocompatible, s'est fortement développé ces dernières années le titane étant un des éléments de base dans l'élaboration de matériaux biocompatibles utilisés pour des implants ou pour la réalisation de prothèses [104, 136, 137]. Deux problèmes majeurs sont fréquemment rencontrés lors de ce type d'intervention chirurgicale : les phénomènes de rejet et la dégradation trop rapide de l'implant dans l'organisme humain.

La présence d'un corps étranger est à l'origine de l'adsorption de protéines qui sont alors dénaturées. Il s'en suit une coagulation du sang ou la mort des cellules voisines [138]. Il est possible d'empêcher ce phénomène et d'améliorer la biocompatibilité en incorporant de l'oxygène à ces matériaux ou en les recouvrant d'un film protecteur, souvent à base de TiO_2 [139]. Cette méthode est suffisante pour les implants servant à la reconstruction osseuse mais il convient d'augmenter leur tenue mécanique et leur dureté dès qu'il s'agit d'organes artificiels comme les valves cardiaques ou les prothèses remplaçant les articulations. Ce résultat est obtenu par insertion d'azote dans les implants. L'oxynitride de titane, alliant à la fois biocompatibilité et excellente résistance mécanique, se révèle être un candidat de choix [140].

1-5. Résultats antérieurs sur les couches minces de TiN_xO_y

L'élaboration et les premières caractérisations de couches minces d'oxynitride de titane ont été réalisées lors d'une thèse précédente réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne et le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides [141]. Les films ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur sur différents types de substrats (silicium monocristallin (100) et alumine monocristalline, Al_2O_3 (1-102)), et pour des températures s'échelonnant de 450 à 750 °C. Les principaux résultats utiles lors de la présente étude sont récapitulés dans ce paragraphe.

1-5-1. Etude morphologique

La morphologie de la surface des films élaborés sur silicium en fonction de la température de croissance a été observée par microscopie électronique à balayage. Pour les dépôts réalisés à des températures comprises entre 450 et 500 °C, les grains sont triangulaires avec une taille comprise entre 50 et 100 nm qui augmente avec la température d'élaboration. La morphologie change radicalement pour les croissances effectuées entre 550 et 650 °C. En effet, les grains deviennent de forme arrondie et boursouflée, appelée trivialement « choux-fleurs ». Là encore, la taille des grains augmente avec la température de dépôt et passe de 20 à 100 nm. Enfin, lorsque les croissances ont lieu à 700 ou 750 °C, les grains deviennent sphériques et ressemblent à des perles. Leur taille est comprise entre 20 et 50 nm environ (*figure 1-5*).

Il est ainsi possible de définir trois zones morphologiques distinctes suivant la température d'élaboration. La taille des grains augmente avec la température de dépôt à l'intérieur d'une même zone mais celle-ci est réduite lors de la transition d'une zone à l'autre. D'une manière générale, la compacité des couches augmente avec la température d'élaboration.

De plus, l'observation des films par la tranche après clivage des échantillons a permis d'apprécier la structure colonnaire (*figure 1-6*) typique des dépôts en phase vapeur [142]. L'épaisseur des couches minces a également été déterminée par observation directe de la tranche.

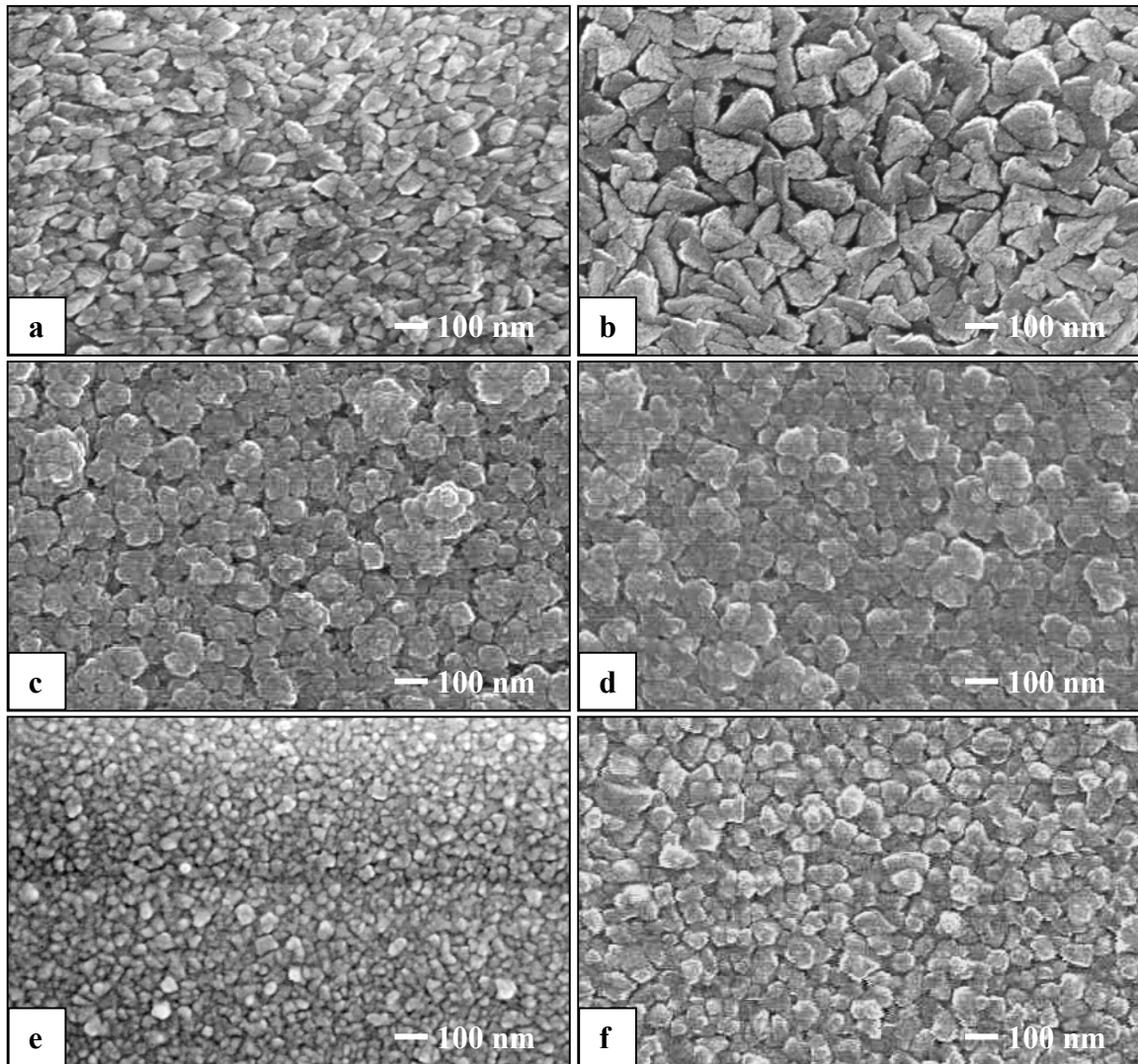


Figure 1-5 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage et représentant l'évolution de la morphologie de la surface des couches minces de TiN_xO_y déposées sur silicium en fonction de leur température de croissance. (a) 450 °C ; (b) 500 °C ; (c) 600 °C ; (d) 650 °C ; (e) 700 °C ; (f) 750 °C

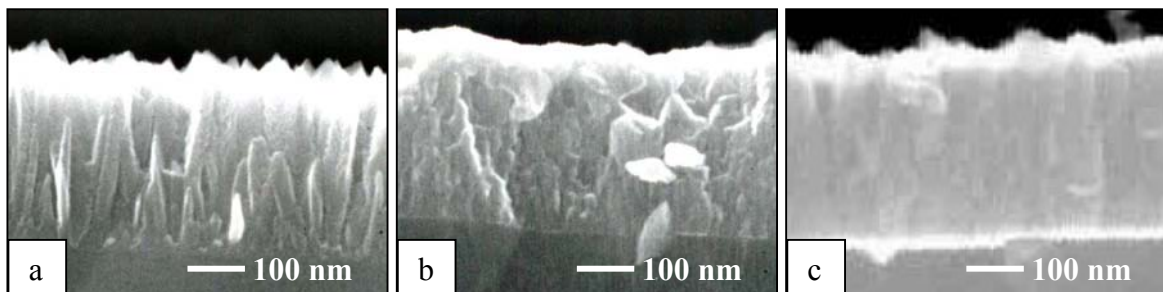


Figure 1-6 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la tranche des couches minces de TiN_xO_y déposées sur silicium en fonction de leur température de croissance. (a) 500 °C ; (b) 600 °C ; (c) 750 °C

1-5-2. Mesures de conductivité

Afin de n'obtenir que la contribution du film d'oxynitride de titane, les mesures électriques ont été effectuées sur des couches minces déposées sur substrat isolant. Les croissances ont donc été réalisées sur corindon (1-102). La résistivité des films a ensuite été calculée en intégrant dans la formule de Van der Pauw [143] l'épaisseur et la résistance des dépôts obtenue en configuration quatre pointes.

La conductivité des films de TiN_xO_y croît avec la température d'élaboration, et présente une forte augmentation au niveau de la transition entre les zones morphologiques 1 et 2 définies au paragraphe précédent (*figure 1-7*). En se basant sur les observations MEB, cette variation brutale peut s'expliquer par le passage d'une morphologie triangle à une morphologie « choux-fleurs », nettement plus compacte et donc plus conductrice. Cette nette augmentation de conductivité peut être décrite en terme de diminution de vide aux joints de grains des colonnes de TiN_xO_y . En revanche, il n'y a pas de changement de la compacité des couches lors de la transition de la morphologie « choux-fleurs » à la morphologie perle et donc pas de saut de la conductivité entre les zones 2 et 3.

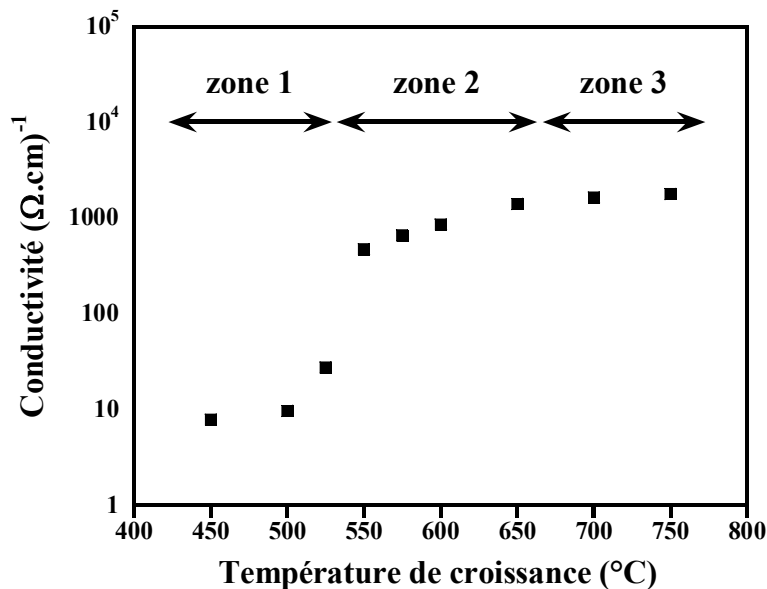


Figure 1-7 : Evolution de la conductivité à température ambiante des couches minces de TiN_xO_y en fonction de leur température de croissance.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- [1] J. F. Marucco and B. Poumellec, *Electron transport in niobium titanium oxide ($Nb_xTi_{1-x}O_2$)*, J. Phys. Chem. Solids, 46 (1985) 709.
- [2] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehnig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, *Surface defects of TiO_2 (100): a combined XPS, XAES, and ELS study*, Surface science, 139 (1984) 333.
- [3] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, (1982-1983)
- [4] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, J. Phys. Chem. Solids, 54 (1993) 907.
- [5] J. M. Hermann, Entropie 36, 228 (2000) 12.
- [6] C. Jaussaud, O. Paisse and R. Faure, *Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects*, J. of phoychemistry and photobiology A, 2-3 (2000) 157.
- [7] J. F. Lepage, *Catalyse de contact*, Ed. Technip., Paris, (1978).
- [8] D. Diakitè, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1985).
- [9] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
- [10] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 99 (1997) 7189.
- [11] L. Amalric, C. Guillard and E. Blanc-Brude, Wat. Res, 30 (1996) 1137.
- [12] D. Mas, P. Pichat and C. Guillard, Res. Chem.Intermed., 23 (1997) 275.
- [13] L. Cermenati and P. Pichat, J. Phys. Chem., 101 (1997) 2650.
- [14] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem. Phys., 32 (1992) 203.
- [15] P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735.
- [16] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, *New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO_2 and Si_3N_4 layers*, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.
- [17] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty, *Some properties of TiO_2 layers prepared by medium frequency reactive sputtering*, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266.
- [18] P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, Vacuum, 47 (1996) 1333.
- [19] T. W. Kim, M. Jung and H. J. Kim, Applied physic letters, 64 (1994) 1407.

- [20] T. Maruyama and T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1634.
- [21] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, *American ceramic society bulletin*, 54 (1975) 280.
- [22] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan and J.-C. Parlebas, *Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations*, *Journal of physical condensed matter*, 9 (1997) 8453-8463.
- [23] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, *Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS*, *Surface and interface analysis*, 23 (1995) 529-539.
- [24] W. Kress, P. Roedhammer and H. Bilz, *Phonon anomalies in transition-metal nitride: TiN*, *Physical review B*, 17 (1) (1978) 111-113.
- [25] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63^{ème} édition, (1982/83).
- [26] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, *Thin solid films*, 140 (1986) 277.
- [27] J. J. Dakes, *Thin solid films*, 107 (1983) 159.
- [28] *Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'étude*, CETIM, (1987).
- [29] J. Li, W. Mayer and Y. Shacham-Diamant, *Applied physic letters*, 60 (1992) 2983.
- [30] J. N. Musher and R. G. Gordon, *J. Electron. Mater.*, 20 (1991) 1105.
- [31] C. Ernsberger, J. Nickerson and T. Smith, *Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by x-ray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements*, *Journal of vacuum science technology A*, 4 (6) (1986) 2784-2788.
- [32] M. A. Nicolet, *Thin solid films*, 52 (1978) 415.
- [33] S. Wang, X. Bai, B. Wang and Y. Fan, *Thin solid films*, 278 (1996) 67.
- [34] A. Alberti, S. Molinaro, F. L. Via, C. Bongiorno, G. Ceriola and S. Ravesi, *Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films*, *Microelectronic engineering*, 60 (2002) 81-87.
- [35] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K. B. Kim, *Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si*, *Journal of applied physics*, 68 (10) (1990) 5176-5187.
- [36] E. Lunarska, N. Ageeva and J. Michalski, *Surface and coatings technology*, 76-77 (1995) 297.

- [37] M. Repeta, I. Dignard-Bailey, J. F. Curie, J. L. Brebner and K. Barla, *The fabrication of TiN films by reactive evaporation and rapid thermal annealing*, Journal of applied physics, 63 (8) (1988) 2796-2799.
- [38] M. Wittmer, Journal of vacuum science technology A, 3 (1995) 1797.
- [39] M. Wittmer and H. Melchior, *Applications of TiN thin films in silicon device technology*, Thin solid films, 93 (1982) 397-405.
- [40] C. A. Dimitriadis, S. Logothetidis and I. Alexandrou, Applied physics letters, 66 (1995) 502.
- [41] S. L. Zhang, R. Palmans and J. Keinonen, Applied physics letters, 67 (1995) 2998.
- [42] E. O. Travis and R. W. Fiordalice, Thin solid films, 236 (1993) 325.
- [43] J. W. He, C. D. Bai and K. W. Xu, Surface and coatings technology, 74-75 (1995) 387.
- [44] M. H. Staia, B. Lewis, J. Cawley and T. Hudson, *Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel*, Surface and coatings technology, 76-77 (1995) 231-236.
- [45] S. Oh, D. Suh and S. Lee, *Microstructure of TiN / carbon steel functionally gradient materials processed by high-energy electron beam irradiation*, Materials science and engineering A, 248 (1998) 245-255.
- [46] C. L. Louw, I. L. R. Strydom, K. v. d. Heever and M. J. v. Staden, *Selective steam oxidation of titanium and aluminium in TiN and (Ti, Al)N physically vapour deposited coatings on dental surgical tools*, Surface and coatings technology, 49 (1991) 348-352.
- [47] Z. Yu, K. Ingawa and Z. Jin, Thin solid films, 264 (1995) 52.
- [48] D. Mahéo, *Thèse de Doctorat*, (1991).
- [49] G. B. Smith and P. D. Swift, *TiN_x films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows*, Applied physics letters, 75 (5) (1999) 630-632.
- [50] A. Tarniowy, R. Mania and M. Rekas, *The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films*, Thin solid films, 311 (1997) 93-100.
- [51] G. S. Was, V. Rotberg, D. Platts and J. Bomback, *Implantation of Ti and N into soda lime glass to minimize solar load and reflectivity*, Nuclear instrumentation and methods in physics research B, 106 (1995) 560-566.
- [52] A. Katz, Journal of applied physics, 71 (1992) 993.
- [53] Z. Yu, Z. Jin, C. Liu, L. Yu and S. Dai, *Preparation and properties of Ti(Y)N coatings*, Journal of vacuum science technology A, 13 (5) (1995) 2303-2309.

- [54] K. H. Chung, S. K. Lee, Y. H. Shin, J. Y. Lim, S. S. Hong and S. H. Be, *The outgassing from TiN and BN films grown on stainless steel by IBAD*, Vacuum, 53 (1999) 303-307.
- [55] G. Raiteri and A. Calcatelli, *Thermal desorption from stainless steel samples coated with TiN and oxide layers*, Vacuum, 62 (2001) 7-14.
- [56] K. Saito, S. Inayoshi, Y. Ikeda, Y. Yang and S. Tsukaba, *TiN thin film on stainless steel for extremely high vacuum material*, Journal of vacuum science technology A, 13 (3) (1995) 556-561.
- [57] A. V. Richthofen, R. Dommick, R. Cremer and D. Neuschütz, *Preparation of a new tetragonal copper oxynitride phase by reactive magnetron sputtering*, Thin solid films, 317 (1998) 282-284.
- [58] S. D. Wolter, J. M. DeLucca, S. E. Mohny, R. S. Kern and C. P. Kuo, *An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride*, Thin solid films, 371 (2000) 153-160.
- [59] T. M. Harnett, S. D. Bernstein, E. A. Maguire and R. W. Tustison, *Optical properties of AlNO (aluminium oxynitride)*, Infrared Physics & Technology, 39 (4) (1998) 203-211.
- [60] Z. Jie and B. Forslund, *Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlNO) powder : influence of starting materials and synthesis parameters*, Journal of the european ceramic society, 15 (11) (1995) 1087-1100.
- [61] H. X. Willems, P. F. V. HAL, R. Metselaar and G. d. With, *AC-conductivity measurement on aluminium oxynitride*, Journal of the european ceramic society, 15 (11) (1995) 1157-1161.
- [62] D. Djenkal, D. Goeuriot and F. Thevenot, *SiC-reinforced of an Al₂O₃-AlON composite*, Journal of the european ceramic society, 20 (14-15) (2000) 2585-2590.
- [63] S. Dreer, R. Krismer and P. Wilhartitz, *Multidimensional optimisation of process parameters by experimental design for the deposition of aluminium and silicon oxynitride films with predictable composition*, Surface and coatings technology, 114 (1) (1999) 29-38.
- [64] A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs and Y. Tsukahara, *Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films*, Thin solid films, 388 (1-2) (2001) 78-86.
- [65] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Preparation of Cr(N_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 407 (1-2) (2002) 118-121.
- [66] T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska and K. Sikorski, *Corrosion resistance of chromium nitride and oxynitride layers produced under glow discharge conditions*, Surface and coatings technology, 130 (2000) 274-279.
- [67] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer and H. Moussaoui, *The reactive magnetron deposition of CrN_xO_y films: first results of property investigations*, Surface and coatings technology, 112 (1999) 181-184.

- [68] T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushioda, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahra, S. Sakai and Y. Shintani, *Combined HREELS/LEED study on the oxidation of GaN surfaces*, Surface science, 427-428 (1999) 257-261.
- [69] G. Schmitz, M. Eumann, D. Stapel and R. Franchy, *Combined EELS/STM study of the adsorption of nitric oxide and the formation of GaO_xN_y on $CoGa(001)$* , Surface science, 427-428 (1999) 91-96.
- [70] H. Steffes, C. Imawan, P. Fricke, H. Vöhse, J. Albrecht, R. schneider, F. Solzbacher and E. Obermeier, *New $In_xO_yN_z$ films for the application in NO_2 sensors*, Sensors and actuators B, 77 (2001) 352-358.
- [71] T. Bécue, J. M. Manoli, C. Potvin and G. Djéga-Mariadassoul, *Preparation, characterization, and catalytic behavior of molybdenum oxynitrides supported on EMT zeolite (NaEMT and HEMT)*, Journal of catalysis, 170 (1) (1997).
- [72] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki and G. Djéga-Mariadassou, *Bifunctional behavior of bulk $MoNxOy$ and nitrided supported NiMo catalyst in hydrodenitrogenation of indole*, Journal of catalysis, 183 (1999) 63-68.
- [73] H. S. Kim, C. H. Shin, G. Bugli, M. Bureau-Tardy and G. Djéga-Mariadassou, *Catalytic activity of niobium oxynitride and carbide. Preparation, characterization and thermal stability of finely divided niobium oxynitrides*, Applied catalysis A, 119 (2) (1994) 223-240.
- [74] R. Brayner, J. A. J. Rodrigues and G. M. Cruz, *Synthesis and molding of niobium oxynitrides with macropores generation reactivity and stability in cyclohexane dehydrogenation*, Catalysis today, 57 (2000) 219-223.
- [75] K. Yamada, H. Masuda, N. Sato and T. Fujino, *Synthesis and crystal structure of a new niobium oxynitride, $Nb_2N_{0,88}O_{0,12}$* , Journal of solid state chemistry, 150 (2000) 36-42.
- [76] J. M. Léger, A. Haines, L. S. d. Oliveira, C. Chateau, A. L. Sauze and R. Marchand, *High-pressure amorphization of the quartz phase of phosphorus oxynitride PON*, Comptes rendus de l'Académie des sciences-series IIC- Chemistry, 1 (4) (1998) 237-239.
- [77] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider and F. Frey, *Crystal structure of the phosphorus oxynitride P_4ON_6* , Journal of solid state chemistry, 115 (1) (1995) 265-269.
- [78] A. I. Balabanovitch, S. V. Levchik, G. F. Levchik, W. Schabel and C. A. Wilkie, *Thermal decomposition and combustion of irradiated polyamide 6 containing phosphorus oxynitride or phospham*, Polymer degradation and stability, 64 (2) (1999) 191-195.
- [79] H. Hbib, O. Bonnaud, M. Gauneau, L. Hamedi, R. Marchand and A. Quemerais, *Characterization of phosphorus oxynitride (PON) gate insulators for InP metal-insulator-semiconductor devices*, Thin solid films, 310 (1997) 1-7.
- [80] J. M. Léger, J. Haines, C. Chateau and R. Marchand, *High-pressure investigation of the mogamite-and quartz-type phases of phosphorus oxynitride*, Journal of physics and chemistry of solids, 61 (2000) 1447-1453.

- [81] J. M. Léger, J. Haines, L. S. d. Oliveira, C. Chateau, A. L. Sauze, R. Marchand and S. Hull, *Crystal structure and high pressure behaviour of the quartz-type phase of phosphorus oxynitride PON*, Journal of physics and chemistry of solids, 60 (1999) 145-152.
- [82] R. W. Michelmann, H. Baumann, A. Markwitz, J. D. Meyer and K. Bethge, *Investigation of ultra thin SiN_xO_y layers produced by low-energy ion implantation with NRA and channeling-RBS*, Nuclear instrumentation and methods in physics research B, 108 (1996) 62-64.
- [83] A. C. Diebold, J. Canterbury, W. Chism, C. Richter, N. Nguyen, J. Ehrstein and C. Weintraub, *Characterization and production metrology of gate dielectric films*, Material science in semiconductor processing, 4 (1-3) (2001) 3-8.
- [84] A. Ikeda, M. A. Elnaby, R. Hattori and Y. Kuroki, *Effect of nitrogen plasma conditions on electrical properties of silicon oxynitrided thin film for flash memory*, Thin solid films, 386 (1) (2001) 111-116.
- [85] M. C. Poon, Y. Gao, T. C. W. Kok, A. M. Myasnikov and H. Wong, *SIMS study of silicon oxynitride prepared by oxidation of silicon-rich silicon nitride layer*, Microelectronics reliability, 41 (12) (2001) 2071-2074.
- [86] M. Vogt, M. Kachel, M. Plötner and K. Drescher, *Dielectric barriers for Cu metallization systems*, Microelectronic Engineering, 3738 (1997) 181-187.
- [87] W. L. Hill, E. Vogel, P. K. McLarty, V. Misra, V. Watt and J. J. Wortman, *N-channel and P-channel MOSFETs with oxynitride gate dielectrics formed using low pressure rapid thermal chemical vapor deposition*, Microelectronic Engineering, 28 (1-4) (1995) 269-272.
- [88] K. Danaie, A. Bosseboeuf, C. Clerc, C. Gousset and G. Julie, *Fabrication of UV-transparent SiN_xO_y membranes with a low frequency PECVD reactor*, Sensors and actuators A, in press (2002).
- [89] R. Gonzalez-Luna, M. T. Rodrigo, C. Jimenez and J. M. Martinez-Duart, *Deposition of silicon oxynitride films from hexamethyldisilazane (HMDS) by PECVD*, Thin solid films, 317 (1-2) (1999) 347-350.
- [90] M. Serenyi, M. Racz and T. Lohner, *Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating*, Vacuum, 61 (2-4) (2001) 245-249.
- [91] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel and M. C. A. Fantini, *On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiN_xO_y films*, Thin solid films, 402 (1-2) (2002) 154-161.
- [92] R. F. Xiao, L. C. Ng, C. Jiang, Z. Y. Yang and G. K. L. Wong, *Preparation of silicon oxynitride (SiN_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 260 (1) (1995) 10-13.
- [93] C. Gorecki, *Optimization of plasma-deposited silicon oxynitride films for optical channel waveguides*, Optics and lasers in engineering, 33 (2000) 15-20.

- [94] H. Bezzaoui and E. Voges, *Integrated optics combined with micromechanics on silicon*, Sensors and actuators A, 29 (3) (1991) 219-223.
- [95] K. Fischer and J. Müller, *Sensor application of SiON integrated optical waveguides on silicon*, Sensors and actuators B, 9 (3) (1992) 209-213.
- [96] A. U. Ebong, M. Taouk, C. B. Honsberg and S. R. Wenham, *The use of oxynitride for the fabrication of buried contact silicon solar cells*, Solar energy materials and solar cells, 40 (2) (1996) 183-195.
- [97] Y. Matsumoto and M. Esashi, *Integrated silicon capacitive accelerometer with PLL servo technique*, Sensors and actuators A, 39 (3) (1993) 209-217.
- [98] M. Hoffmann, H. Bezzaoui and E. Voges, *Micromechanical cantilever resonators with integrated optical interrogation*, Sensors and actuators A, 44 (1) (1994) 71-75.
- [99] M. S. Guimaraes, A. Sinatora, M. I. Alayo, I. Pereyra and M. N. P. Carreno, *Mechanical and thermophysical properties of PECVD oxynitride films measured by MEMS*, Thin solid films, 398-399 (2001) 626-631.
- [100] C.-A. Jong, T.-S. Chin and W. Fang, *Residual stress and thermal expansion of TaN_xO_y films by the micro-cantilever method*, Thin solid films, 401 (2001) 291-297.
- [101] D. Willhelm, H. Voigt, W. Treichel, R. Ferretti and S. Prasad, *pH sensor based on differential measurements on one pH-FET chip*, Sensors and actuators B, 4 (1-2) (1991) 145-149.
- [102] C.-A. Jong and T. S. Chin, *Optical characteristics of sputtered tantalum oxynitride $Ta(N,O)$ films*, Material Chemistry and Physics, 74 (2002) 201-209.
- [103] I. Ayerdi, E. Castano, A. Garcia-Alonso and F. J. Gracia, *Characterization of tantalum oxynitride thin films as high temperature strain gauges*, Sensors and actuators A, 46-47 (1995) 218-221.
- [104] R. Thull, *Corrosion behavior of dental alloys coated with titanium niobium oxynitride*, Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift, 46 (11) (1991) 712-717.
- [105] J. O. Olowolafe, J. Li, J. W. Mayer and E. G. Colgan, *Effects of oxygen in TiN_x on the diffusion of Cu/TiN/Al and Cu/TiN_x/Si structures*, Applied physics letters, 58 (5) (1991) 469-471.
- [106] M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger and W. Spirkl, *Optical constants and film density of TiN_xO_y solar selective absorbers*, Journal of applied physics, 77 (5) (1995) 2133-2137.
- [107] B. W. Jones and A. Pantinakis, *Directional total emittance of three hard coated glasses at 283 K*, Glass science and technology, 69 (5) (1996) 140-142.
- [108] K. Abe, Y. Sanada and T. Morimoto, *Anti-reflective coating for CRTs by sol-gel process*, Journal of sol-gel science and technology, 22 (1-2) (2001) 151-166.

- [109] C. F. Wan, F. C. Sulzbach and J. D. Luttmer, *TiN_xO_y transparent electrode material for HgCdTe infrared devices*, Journal of vacuum science technology B, 10 (4) (1992) 1658-1662.
- [110] J. Bartella, J. Schroeder and K. Witting, *Characterization of ITO- and TiN_xO_y films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS*, Applied surface science, 179 (2001) 181-190.
- [111] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales and J. B. Bates, *Synthesis, crystal structure, electrical, magnetic and electrochemical lithium intercalation properties of vanadium oxynitrides*, Journal of solid state chemistry, 122 (1996) 376-383.
- [112] L. Bois, P. L'Haridon, H. Wiame and P. Grange, *Synthesis and characterization of high surface area oxynitride powders in the Al-V-O-N system*, Material Research Bulletin, 33 (1) (1998) 9-19.
- [113] M. Futsuhara, K. Yoshioka and O. Takai, *Optical properties of zinc oxynitride thin films*, Thin solid films, 17 (1998) 322-325.
- [114] H. Wiame, M. A. Centeno, S. Picard, P. Bastians and P. Grange, *Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS*, Journal of the european ceramic society, 18 (1998) 1293-1299.
- [115] P. Prieto, L. Galan and J. M. Sanz, *Interaction of oxygen with ZrN at room temperature: an XPS study*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 395-399.
- [116] S. J. Clarke, C. W. Michie and M. J. Rosseinsky, *Structure of Zr₂ON₂ by neutron powder diffraction: the absence of nitride-oxide ordering*, Journal of solid state chemistry, 146 (1999) 399-405.
- [117] A. D. Mazzoni and E. F. Aglietti, *The formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures*, Material Chemistry and Physics, 65 (2000) 166-172.
- [118] R. Rosenbaum, B. Brandt, S. Hannahs, T. Murphy, E. Palm and B. J. Pullum, *Anomalous magnetoresistance behavior of an insulating zirconium oxynitride Cernox thermometer*, Physica B, 294-295 (2001) 489-491.
- [119] S. Acquaviva, E. D'Anna, L. Elia, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, P. Mengucci and A. Zocco, *Characterization of TiAlN films deposited by reactive pulsed laser ablation*, Thin solid films, 379 (2000) 45-49.
- [120] N. C. Saha and H. G. Tompkins, *Titanium nitride oxidation chemistry: an x-ray photoelectron spectroscopy study*, Journal of applied physics, 72 (7) (1992) 3072-3079.
- [121] F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola and I. Mangieri, *Dry etching of titanium nitride thin films in CF₄-O₂ plasma*, Journal of vacuum science technology A, 13 (2) (1994) 335-342.

- [122] J. Zhao, E. G. Garza, K. Lam and C. M. Jones, *Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using x-ray photoelectron spectroscopy*, Applied surface science, 158 (2000) 246-251.
- [123] S. Hofmann, *Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2789-2796.
- [124] H. Z. Wu, T. C. Chou, A. Mishra, D. R. Anderson and J. K. Lampert, *Characterization of titanium nitride thin films*, Thin solid films, 191 (1990) 55-67.
- [125] L. Porte, L. Roux and J. Hanus, *Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiN_x* , Physical review B, 28 (6) (1983) 3214-3224.
- [126] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study*, Applied surface science, 84 (1995) 357-371.
- [127] P. Herzig, J. Redinger, R. Eibler and A. Neckel, *Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride*, Journal of solid state chemistry, 70 (1986) 281-294.
- [128] B. Granier, R. Renard and J. P. Coutures, Rev. int. hautes temper. réfract., 17 (1980) 235-247.
- [129] M. Guemmaz, A. Mosser and J.-C. Parlebas, *Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 107 (2000) 91-101.
- [130] H. Höchst and R. D. Bringans, *Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN* , Physical review B, 25 (12) (1982) 7183-7191.
- [131] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev and V. A. Gubanov, *XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 58 (1992) 169-176.
- [132] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 467-473.
- [133] Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, M.-S. Lee, D.-K. Kim, D.-Y. Jin, T.-H. Nam, H.-J. Ahn and D.-K. Park, *Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering*, Journal of Crystal Growth, 234 (2002) 498-504.
- [134] Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, Tanimoto, Nakai and K. Nogi, *Characterization of $Ti(N_xO_y)$ coatings produced by the arc ion plating method*, Surface and coatings technology, 98 (1998) 934.
- [135] A. Bittar, D. Cochrane and S. Caughley, Journal of vacuum science technology A, 15 (1997) 223.

- [136] B. Stroetmann, G. Siemens and B. Straehler, *TiN: a suitable coating for defibrillator electrodes?*, Pacing and clinical electrophysiology: PACE, 18 (1) (1995) 237-242.
- [137] A. Boltz, M. Hubmann, R. Hardt, J. Riedmuller and M. Schaldach, *Low polarization pacing lead for detecting the ventricular-evoked response*, Medical progress through technology, 19 (3) (1993) 129-137.
- [138] Y. X. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Y. Chen, J. Wang, G. J. Wan, N. Huang, X. B. Tian, L. P. Wang and P. K. Chu, *Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering*, Thin solid films, 398-399 (2001) 471-475.
- [139] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi and G. Scavia, *Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings*, Applied surface science, 172 (2001) 167-177.
- [140] J. Probst, U. Gbureck and R. Thull, *Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications*, Surface and coatings technology, 148 (2001) 226-233.
- [141] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [142] G. Deutscher, Proc. IX IVC-ICCS, Madrid, (1983).
- [143] L. J. V. d. Pauw, Phillips Res. Repts, 13 (1958) 1.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation

des échantillons :

techniques expérimentales

2-1. L'élaboration des couches minces

2-1-1. Le système de dépôt

Les dépôts d'oxynitride de titane ont été réalisés dans un système LP-MOCVD (Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) conçu et utilisé dans le cadre de deux thèses préparées au Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne [1, 2] (*figure 2-1*).

Le réacteur du système MOCVD est en silice et de géométrie horizontale. Cette configuration a été retenue car elle est plus simple à mettre en œuvre [3-5]. Le réacteur (*figure 2-2*) est composé, à son entrée, d'une boucle destinée à homogénéiser le mélange gazeux, et d'une chambre de réaction proprement dite. Ses parois sont refroidies par l'air ambiant, cette méthode étant souvent utilisée dans le cas de systèmes chauffés par induction ou par effet Joule.

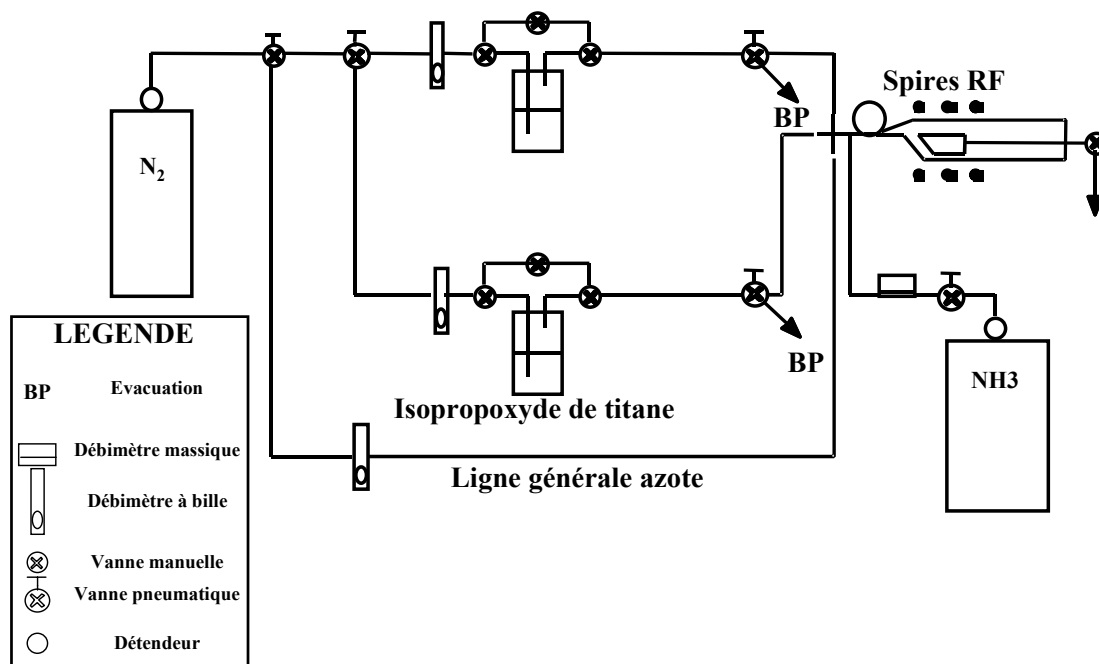


Figure 2-1 : Schéma du dispositif MOCVD utilisé pour la réalisation des couches minces.

Le suscepteur est en graphite et possède une géométrie destinée à limiter les turbulences du mélange gazeux et la formation de rouleaux convectifs qui peuvent perturber l'homogénéité des dépôts. Le chauffage est réalisé par couplage inductif au moyen de spires radiofréquences alimentées par un générateur HF Célès de 6 kW apériodique fonctionnant à 400 kHz. La température du suscepteur est contrôlée à l'aide d'un thermocouple introduit à l'intérieur de celui-ci. Les substrats sont déposés sur ce suscepteur et sont donc chauffés par conduction.

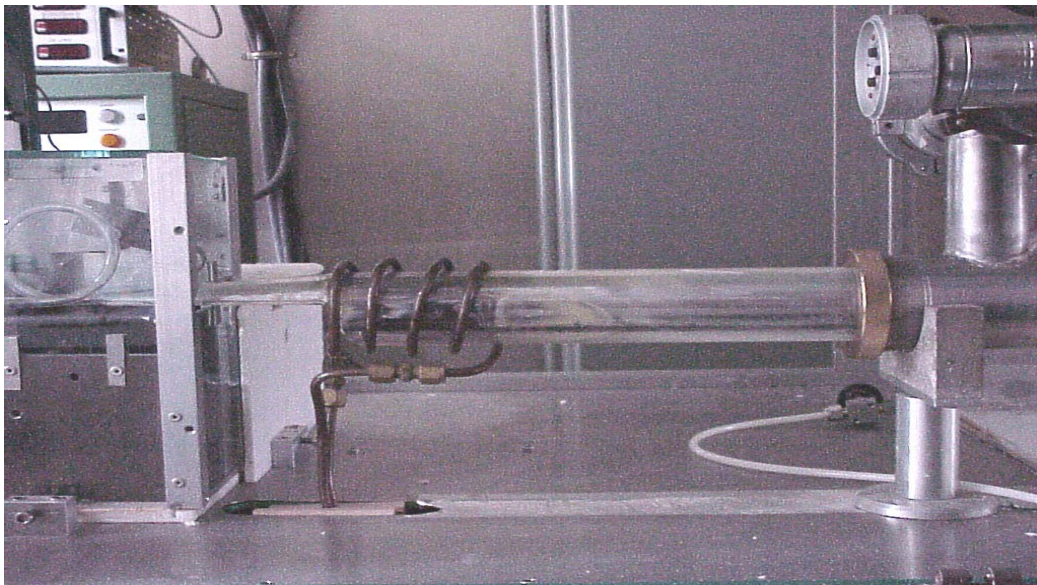


Figure 2-2 : Photographie du réacteur utilisé.

Une pompe à palettes permet de maintenir le système sous un vide primaire et d'atteindre une valeur limite de 80 hPa. Cependant, seule la chambre de réaction se trouve sous pression réduite car l'emploi d'un précurseur liquide rend délicat le pompage jusqu'aux sources. Une vanne pointeau permet d'établir cette pression réduite dans le réacteur tout en conservant les lignes à pression atmosphérique.

2-1-2. Les réactifs utilisés

Du fait de sa structure moléculaire (*figure 2-3*), l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ est utilisé à la fois comme précurseur du titane et de l'oxygène, ce qui en fait son originalité. Ce précurseur est habituellement choisi pour l'élaboration de matériaux par voie sol-gel [6-8], bien que son utilisation pour des dépôts chimiques en phase vapeur se soit

développée ces dernières années [9-13]. L'isopropoxyde de titane se présente sous la forme liquide à température ambiante et sa pureté est de 99,999 %. Sa décomposition thermique débute vers 250°C en présence d'oxygène mais elle est retardée jusqu'à 350°C sous atmosphère neutre [14]. Lors des croissances, il est contenu dans une source organométallique maintenue à une température constante à l'aide d'un bain thermostaté. L'ensemble des lignes du dispositif de croissance est alors chauffé à une température supérieure à celle du bain afin d'éviter toute recondensation.

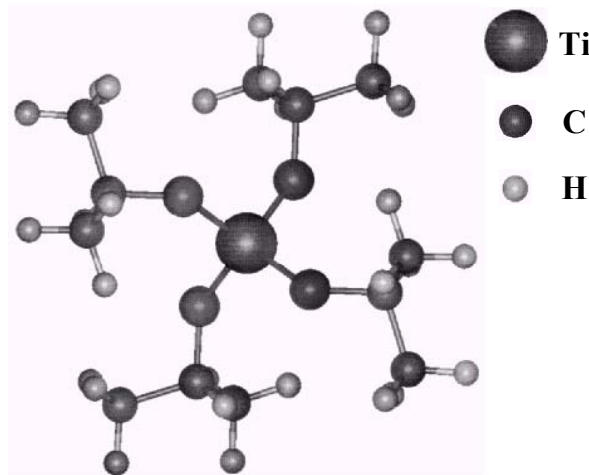


Figure 2-3 : Structure de l'isopropoxyde de titane.

Le diazote N_2 est employé comme gaz vecteur de l'isopropoxyde de titane en barbotant dans la source d'organométallique. Par ailleurs, l'ammoniac est utilisé comme précurseur de l'azote dans les films. Ces deux gaz sont utilisés sans être repurifiés. Il est intéressant de noter que l'envoi ou non d'ammoniac dans le réacteur lors des croissances permet d'élaborer au choix des couches minces respectivement de TiN_xO_y ou de TiO_2 [2, 15, 16].

2-1-3. Les substrats

Le choix des substrats s'est fait en fonction du type des caractérisations à effectuer. Ils sont au nombre de quatre. Le silicium monocristalin (100) est le substrat de référence utilisé pour la majorité des croissances. Il est conducteur et permet de réaliser toutes les techniques spectrométriques mettant en jeu des particules chargées (XPS, MEB, SIMS) sans problème grave d'accumulation de charges au niveau du substrat. De plus, le nettoyage et la préparation

de sa surface pour des croissances MOCVD a déjà fait l'objet de nombreux travaux [17-23]. L'alumine monocristalline (1-102) est isolante et a permis de mesurer la conductivité des films en fonction de leur température de croissance. Des substrats de carbone ont été nécessaires pour effectuer des analyses par RBS. En effet, pour ce type de caractérisation le substrat doit être plus léger que les éléments à analyser. Des croissances ont également été réalisées sur des cristaux de NaCl dans le but de ne conserver que les dépôts de TiN_xO_y après dissolution du substrat.

2-1-4. Les paramètres de croissance

Parmi tous les paramètres régissant les dépôts en phase vapeur dans le système décrit précédemment (cf. § 2-1-1), les plus importants sont la température de dépôt, le débit des gaz et la température du bain thermostaté de l'isopropoxyde de titane.

La température de croissance est limitée à 750°C par l'utilisation d'une canne en acier supportant le suscepteur. L'efficacité de la décomposition du précurseur organométallique diminuant avec l'augmentation de la température et l'isopropoxyde de titane ne commençant à être pyrolysé qu'à partir de 350°C en l'absence d'oxygène, la plage des températures de croissance choisie s'échelonne donc de 450 à 750°C.

L'influence du débit des réactifs a largement été étudiée lors de travaux de thèses précédents [1, 2] et ont été fixés ainsi :

- débit d'azote général 500 : cm^3/min ,
- débit d'azote barbotant dans la source d'organométallique : 400 cm^3/min ,
- débit d'ammoniac : 600 cm^3/min ,

le débit total est ainsi de 1500 cm^3/min .

Après des essais préliminaires [1], la température du bain thermostaté de l'isopropoxyde de titane a été fixée à 40°C. Elle détermine la pression de vapeur de la source organométallique selon la loi suivante :

$$\text{Log}_{10}P(\text{Torr}) = 8,325 - \frac{275}{T(K)} \quad (2-1).$$

Avec les paramètres de croissance décrits précédemment, la vitesse moyenne de dépôt est d'environ 300 nm/heure, le contrôle de celle-ci étant systématiquement réalisé par des analyses MEB (cf. § 2-2-3).

2-2. Les techniques de caractérisation

2-2-1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits sous atmosphère inerte ou oxydante. Deux types d'appareillages ont été utilisés lors de cette étude.

Le premier est un diffractomètre Siemens D5000, fonctionnant selon la méthode $\theta - 2\theta$. L'anticathode du tube à rayons X est au cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Les différents paramètres de mesure de l'appareil ont été optimisés pour l'étude de couches minces lors d'un précédent travail de thèse [2]. Avec cette méthode et dans le cas de films d'épaisseur inférieure à un micromètre, les raies de diffraction correspondant au substrat sont visibles sur les diffractogrammes. Il est alors possible de vérifier la calibration en θ du diffractomètre et éventuellement de la corriger à l'aide de la position de la raie la plus intense du substrat. Néanmoins, dans le cas de films mal cristallisés le rapport signal/bruit étant plus faible, la présence du substrat peut s'avérer particulièrement gênante. C'est pourquoi un deuxième appareil a été utilisé. Il s'agit d'un diffractomètre équipé d'un compteur courbe INEL CPS 120, d'une anticathode au cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) et d'un monochromateur arrière. En travaillant en incidence rasante c'est à dire avec un angle d'incidence des rayons X compris entre 0,5 et 1°, le diffractogramme n'exhibe alors que les raies caractéristiques des dépôts.

2-2-2. Méthodes de détermination des contraintes dans les couches minces

2-2-2-1. Mesures par profilométrie

La détermination des contraintes par profilométrie est une méthode d'analyse basée sur la mesure du changement de courbure du substrat après la croissance d'un film [24]. En effet, lorsque la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, (cette hypothèse est généralement admise dans le cas de couches minces de TiN colonnaire [25]), le rayon de courbure R du substrat est fonction des contraintes résiduelles présentes au sein de la couche. Dans le cas d'une couche mince, les contraintes peuvent être déterminées à l'aide de la formule de Stoney [26] :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2-2)$$

où :

- E_s et ν_s sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat respectivement,
- e_s et e_f sont l'épaisseur du substrat et du film respectivement,
- R et R_0 sont le rayon de courbure du substrat après et avant dépôt respectivement,
- $E_s/(1-\nu_s) = 1,805 \cdot 10^{11}$ N/m² pour le silicium (100) [27].

Lorsque les contraintes résiduelles dans le film (déterminées par la formule de Stoney) sont de signe positif, le film est en tension tandis que le substrat est en compression. Dans le cas d'une valeur de contraintes négatives, le film est en compression et le substrat en tension (*figure 2-4*).

Le rayon de courbure de l'échantillon peut être déterminé à l'aide d'un profilomètre, par la mesure de la flèche h du substrat sur l'une de ses cordes l (*figure 2-5*) et selon la relation :

$$R^2 = (R - h)^2 + \left(\frac{l}{2} \right)^2 \text{ soit } 2hR = \frac{l^2}{4} + h^2 \quad (2-3).$$

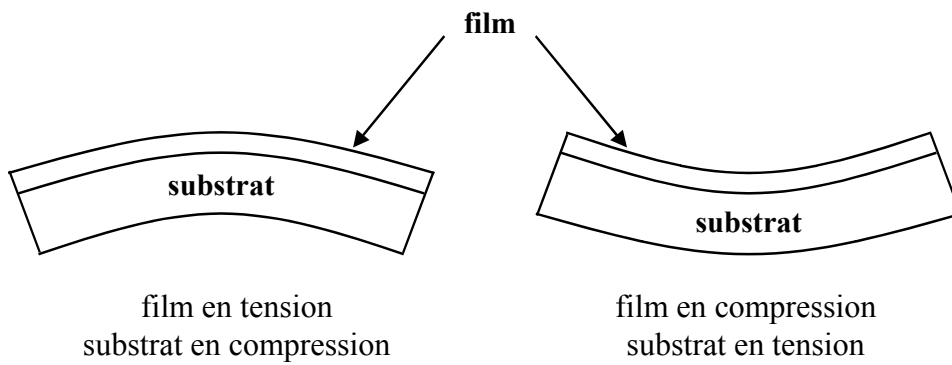


Figure 2-4 : Sens de déformation du substrat selon le type de contraintes dans le film.

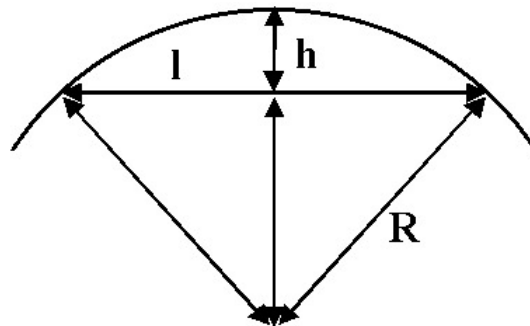


Figure 2-5 : Mesure du rayon de courbure du substrat par profilométrie.

2-2-2-2. Mesures par DRX

Le principe de la mesure des contraintes par DRX est basée sur le fait que les macrocontraintes modifient le paramètre de maille et provoquent ainsi un déplacement des raies de diffraction. A partir des déformations du réseau cristallin, et à l'aide de la loi de Hooke, il est possible de remonter aux contraintes du matériau. En effet, la déformation dans une direction quelconque de l'échantillon est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi\psi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y) \quad (2-4)$$

$$\text{avec : } \varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d} \quad (2-5)$$

et où :

- ε et σ sont respectivement la déformation et la contrainte dans une direction considérée (figure 2-6),
- E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau,
- d_ψ et d_0 sont respectivement la distance interréticulaire à l'état contraint et à l'état non contraint (la valeur prise est celle de TiN pur).

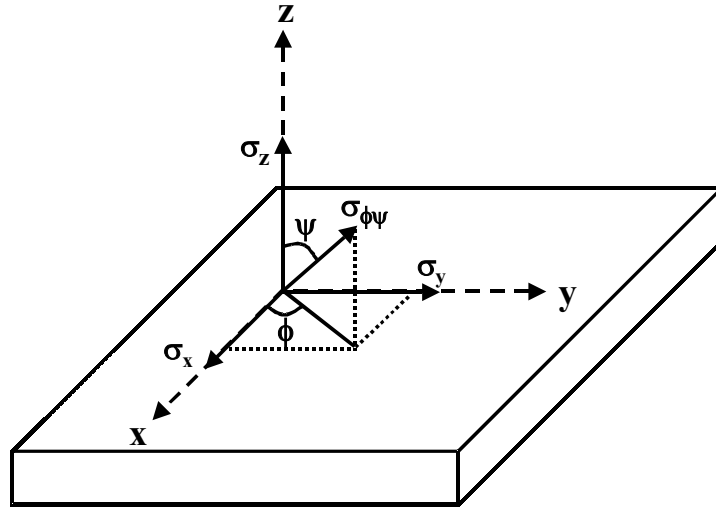


Figure 2-6 : Référentiel utilisé pour la détermination des contraintes.

L'équation 2-4 est à la base de la méthode des « $\sin^2 \psi$ ». La valeur expérimentale de $\Delta d/d$ est une fonction linéaire de $\sin^2 \psi$. Il est possible de déterminer à la fois σ_ϕ et la somme des contraintes principales (σ_x et σ_y) en mesurant, d'une part, la pente de cette droite et, d'autre part, son ordonnée à l'origine ($\psi = 0$).

Dans le cas de couches minces, il est généralement admis que le film peut croître librement suivant la normale à l'échantillon et que les contraintes résiduelles dans cette direction sont alors négligeables ($\sigma_z = 0$) [25]. Il est également admis que les contraintes sont orthotropes, c'est à dire qu'elles sont identiques dans toutes les directions du plan parallèle à la surface de l'échantillon ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_{\theta\psi}$) (approximation biaxiale) [25, 28]. La relation 2-4 se simplifie alors pour s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - 2 \frac{\nu}{E} \sigma \quad (2-6).$$

Dans ces conditions, les contraintes résiduelles sont données par l'équation :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d} \quad (2-7)$$

où ψ représente l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale à la famille de plans diffractant. Il peut être déterminée par la relation :

$$\psi = \theta - \omega \quad (2-8)$$

où :

- θ est l'angle de diffraction de la raie considérée,
- ω est l'angle incident des rayons X.

Dans le cas de mesure de contraintes anisotropes, par exemple pour des échantillons massifs, il est nécessaire de faire varier l'angle d'incidence des rayons X pour déterminer les contraintes résiduelles [25, 29, 30]. Cependant, les contraintes dans les couches minces étant supposées orthotropes dans le plan du substrat, il est possible de n'effectuer la mesure que pour un seul angle d'incidence. Ce type de mesures par DRX permet alors de déterminer l'ordre de grandeur des contraintes résiduelles.

2-2-3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique de la surface des dépôts ayant déjà été réalisée lors de travaux menés en parallèle de ceux-ci (cf. § 1-5-1), la microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation des tranches après clivage des couches minces. Des problèmes de charges n'ont été rencontrés que pour les dépôts réalisés aux plus basses températures sur les substrats NaCl isolants. Les analyses morphologiques ont été réalisées avec un JEOL JSM 6400F travaillant, le plus souvent, avec un faisceau d'électrons de 20 keV.

Des analyses de la composition chimique de certains échantillons ont également été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique dispersive en énergie Oxford EXLII couplée à ce microscope. Dans les conditions expérimentales utilisées (tension d'accélération pour les électrons incidents de 20 kV et distance de travail de 15 mm), le volume de l'analyse est alors de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

2-2-4. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

2-2-4-1. Le principe

Les spectroscopies électroniques (XPS, AES, UPS) sont des techniques de choix pour l'étude de la surface des matériaux et de leurs propriétés électroniques. La photoémission X est particulièrement appliquée à l'étude des matériaux solides.

Parmi celles-ci, l'XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est à dire qu'elle met en jeu un seul type d'électron du matériau. Son principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon irradié par une source de rayons X. Ce phénomène d'émission d'un électron de cœur ou de valence n'est possible que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du seuil à exciter. Le rendement de photoémission est maximal lorsque l'énergie du photon est juste supérieure à l'énergie de liaison de l'électron qui est arraché.

En connaissant l'énergie cinétique du photoélectron, il est possible de remonter à l'énergie de liaison de celui-ci à l'aide de la loi de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_s \quad (2-9)$$

où :

- E_c est l'énergie cinétique du photoélectron,
- $h\nu$ l'énergie excitatrice,
- E_l l'énergie de liaison de l'orbital atomique d'origine de l'électron (le niveau de Fermi étant pris comme référence),
- Φ_s le travail de sortie (*figure 2-7*).

Pour un matériau donné, le travail de sortie Φ_s est constant. S'il y a ajustement entre le niveau de Fermi et celui du spectromètre la relation précédente se simplifie et devient :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (2-10).$$

Ainsi, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet d'accéder aux énergies de liaisons des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome.

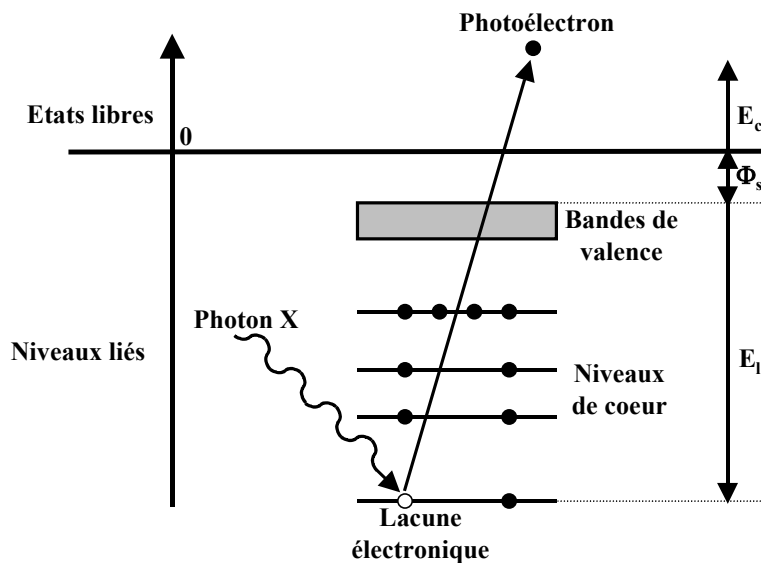


Figure 2-7 : Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X.

Les informations extraites des pics photoélectriques sont multiples et il est possible de réaliser à la fois une analyse élémentaire de la surface en identifiant les pics des photoélectrons et d'en déduire ainsi les espèces présentes en surface, d'effectuer une analyse chimique en étudiant le déplacement énergétique des raies des photoélectrons dû à une modification de l'environnement de l'atome, et enfin de proposer des dosages semi-quantitatifs de la composition de la surface à l'aide des rapports d'intensité entre les différentes raies.

2-2-4-2. Les sources de rayons X

La source de rayons X employée est un tube à double anode (aluminium et magnésium). C'est principalement l'anode en aluminium qui a été utilisée lors de ce travail du fait de sa plus forte brillance. Cependant, l'anode en magnésium a permis d'éviter les recouvrements de certains pics de photoélectrons et de transitions Auger lors de l'analyse de couches minces déposées sur les substrats NaCl. L'angle entre le flux de rayons X incidents et la surface de l'échantillon est de 45° . Les énergies délivrées par ces anodes correspondent aux raies principales Al $K_{\alpha 1,2}$ et Mg $K_{\alpha 1,2}$ (tableau 2-1). L'énergie cinétique des photoélectrons est alors inférieure à 1486,6 et 1253,6 eV respectivement, ce qui correspond à un libre parcours moyen inélastique λ de l'ordre de 3 nm. L'épaisseur analysée, estimée à 3λ , n'excède donc

jamais 10 nm [31]. Ces sources étant utilisées sans monochromateur, des raies satellites peuvent être à l'origine de pics parasites dits « fantômes ».

Radiation	Energie de la raie principale (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Tension d'accélération (kV)	Courant d'émission (mA)	Puissance (W)
Al K _α	1486,6	0,85	12	25	300
Mg K _α	1253,6	0,7	12	20	240

Tableau 2-1 : Principales caractéristiques et conditions d'utilisation des sources de rayons X.

2-2-4-3. L'analyseur

L'analyseur est un spectromètre d'électrons ISA Riber MAC II fonctionnant à résolution en énergie ΔE constante. En première approximation, le facteur de transmission de l'analyseur est inversement proportionnel à l'énergie cinétique des photoélectrons. Son axe est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et les angles de détection sont sur un cône centré sur cet axe.

2-2-4-4. Le bombardement ionique

Etant donnée la faible profondeur analysée en XPS, il est souvent nécessaire de procéder à un décapage de la surface de l'échantillon afin d'éliminer la couche de pollution. Cette opération est réalisée in-situ à l'aide d'un faisceau d'ions Ar⁺. Le canon utilisé est un Perkin Elmer 04-303 A. La pression d'Argon a été fixée à $2,5 \cdot 10^{-5}$ Pa, le courant de pression à 25 mA et le tension d'accélération des ions à 5 keV. La surface balayée est de 1 cm².

Il a été possible, à l'aide de ce traitement, d'obtenir une première estimation de la composition des couches minces de TiN_xO_y ainsi que son évolution en fonction de la température d'élaboration. Il est également à la base d'une des techniques de caractérisation par réactivité présentées dans le chapitre 5.

2-2-4-5. Les phénomènes de perte d'énergie

Un spectre XPS représente le nombre de photoélectrons arrachés à l'échantillon en fonction de leur énergie de liaison. Les pics bien définis sont dus aux électrons n'ayant pas perdu d'énergie lors de leur émission. Cependant, l'éjection des photoélectrons peut s'accompagner de divers phénomènes entraînant une diminution de leur énergie cinétique. Ces électrons, qui apparaissent alors avec une énergie de liaison plus grande, sont responsables du fond continu et de structures bien spécifiques du fait de processus de désexcitations multiélectroniques.

2-2-4-5-1. L'asymétrie des pics

Dans la plupart des composés chimiques, les raies XPS sont symétriques et peuvent être représentées par une fonction mixte gaussienne (due à l'appareillage) - lorentzienne (due aux phénomènes de désexcitation). Dans le cas des métaux, une asymétrie du pic principal vers les énergies de liaison élevées apparaît couramment. En effet, simultanément à l'émission de l'électron de cœur, se produit une excitation des électrons de conduction des états occupés vers des états inoccupés avec la création de paires électron-trou. Cette asymétrie est d'autant plus marquée que la densité des états électroniques est élevée aux alentours du niveau de Fermi, et diminue donc avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal.

2-2-4-5-2. Les structures satellites et les plasmons

La photo-ionisation sur un niveau profond, par exemple une orbitale 1s ou 2p, crée un état final avec une très grande énergie d'excitation dont une partie peut être communiquée aux électrons résiduels de l'atome ionisé, notamment les électrons de valence faiblement liés. Lorsqu'un de ces électrons est envoyé vers un niveau lié (respectivement libre) il apparaît un satellite dit de shake-up (respectivement shake-off) (*figure 2-8*).

Les plasmons sont provoqués par la collision inélastique du photoélectron avec un électron de la bande de conduction. L'énergie perdue ω_k est proportionnelle à la fréquence d'oscillation des électrons de la bande de conduction appelée plasma électronique. Ces plasmons peuvent être mis en évidence par spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS).

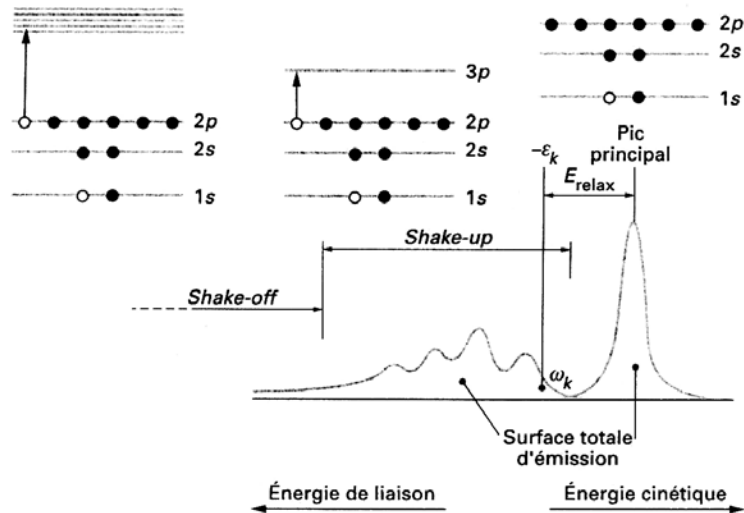


Figure 2-8 : Exemple des phénomènes électroniques à l'origine des satellites d'un pic XPS.

2-2-4-6. Les pics Auger

L'analyse XPS provoque des lacunes électroniques sur les orbitales de cœur et entraîne l'excitation de l'atome. La désexcitation Auger résulte de la transition d'un électron d'une orbitale de plus basse énergie vers l'orbitale comportant la lacune, accompagnée de l'émission hors de l'échantillon d'un autre électron appelé électron Auger (*figure 2-9*) et à l'origine de pics Auger dans le spectre XPS. Ce processus de désexcitation multiélectronique fait intervenir trois niveaux d'énergie différents (XYZ) et est référencé sous le terme de transition Auger XYZ. L'énergie cinétique de l'électron Auger ne dépend que des niveaux d'énergie de l'atome dont il est issu et peut s'écrire sous la forme :

$$E_c = E_X - E_Y - E_Z - \phi_s \quad (2-11)$$

où :

- E_X est l'énergie de l'orbitale de cœur X sur laquelle est créée la première lacune électronique,
- E_Y est l'énergie de l'électron venant combler la lacune électronique,
- E_Z est l'énergie de l'orbitale Z depuis laquelle est éjecté l'électron Auger. Cette énergie tient compte de l'état monoionisé de l'atome,
- ϕ_s est le travail d'extraction.

Comme dans le cas de la spectroscopie photoélectronique, un ajustement du niveau de Fermi de l'échantillon et de celui du spectromètre permet d'obtenir, en première approximation, une relation simplifiée :

$$E_c = E_X - E_Y - E_Z \quad (2-12).$$

La lacune électronique peut également être provoquée par un faisceau d'électrons accélérés par une tension de l'ordre de quelques keV. Selon le mode de formation de la lacune électronique, on parlera respectivement d'XAES (spectroscopie Auger induite par rayons X) ou d'AES (spectroscopie Auger électronique).

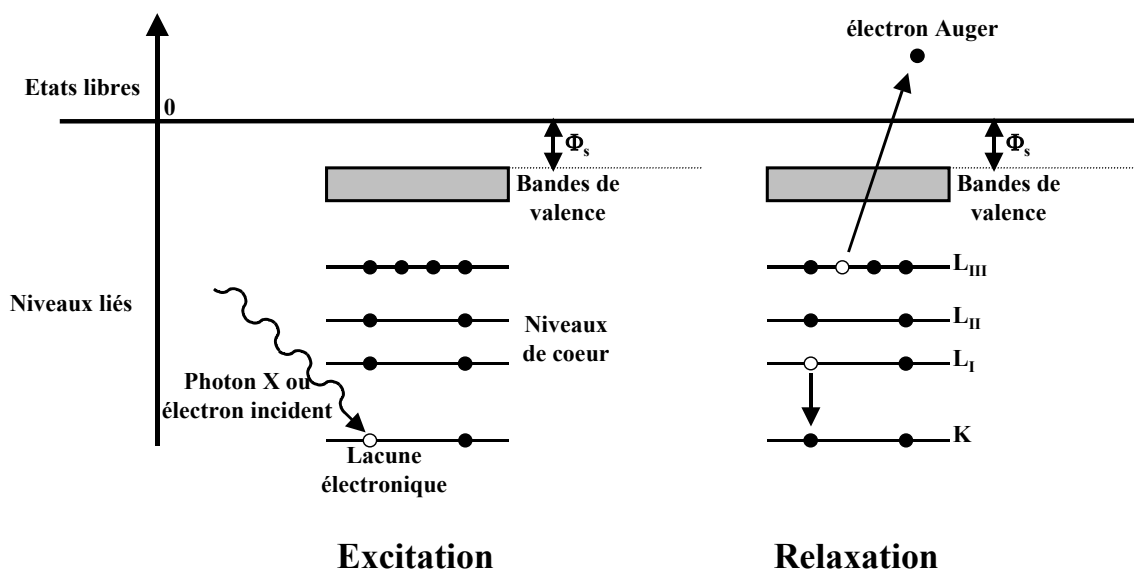


Figure 2-9 : Schéma de principe de la désexcitation Auger. Exemple de la transition Auger KL_1L_{III} .

2-2-4-7. L'analyse chimique

L'intérêt majeur de la spectroscopie XPS est de pouvoir identifier tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, en mettant en jeu des électrons des orbitales de cœur. L'énergie de liaison d'un électron dépendant de l'environnement chimique de l'atome, l'XPS est sensible aux degrés d'oxydation et permet de distinguer les différents états chimique d'un même élément.

2-2-4-7-1. Les effets de charge

Un problème supplémentaire très important se pose pour les analyses d'échantillons isolants. En effet, l'émission de photoélectrons et la création de trous laissent des charges positives résiduelles à la surface du matériau. Dans le cas des isolants, ce potentiel de surface ralentit tous les photoélectrons et déplace l'ensemble des pics vers des énergies de liaisons mesurées plus grandes. Cet artefact induit non seulement de fausses valeurs de déplacements chimiques mais peut également provoquer l'élargissement des pics ou bien des dédoublements qui peuvent être attribués de façon erronée à l'existence de plusieurs formes chimiques dans le matériau.

Pour pallier cette difficulté il existe plusieurs possibilités. Une première solution est basée sur la compensation de l'effet de charge en irradiant l'échantillon pendant l'analyse par un faisceau d'électrons de faible énergie qui neutralisent l'excès de charges positives afin de ramener les pics photoélectroniques à leur position correcte en énergie. Cette méthode est appelée neutralisation par « flood gun ». Il est également possible de minimiser les erreurs commises sur les déplacements chimiques en déterminant la position du pic photoélectrique d'un élément connu afin de mesurer le déplacement provoqué par les effets de charges. Il est alors facile de corriger la position énergétique de l'ensemble des pics. Le pic C1s du carbone adsorbé en surface est généralement pris comme référence à 284,6 eV. Un pic Auger peut également servir de référence, on parle alors de paramètre Auger [32].

2-2-4-7-2. Le paramètre Auger

Le concept de paramètre Auger a été développé afin de pouvoir déterminer avec plus de précision les déplacements chimiques des pics photoélectroniques, y compris dans le cas de matériaux isolants. Ce paramètre permet de donner une information fiable sur l'environnement chimique d'un élément présent dans un solide et analysé à la fois par XPS et par XAES (cf § 2-2-4-6). Le paramètre Auger, noté α' , est défini comme la somme de l'énergie cinétique de l'électron Auger de la transition considérée (KLL) et de l'énergie de liaison du photoélectron émis du niveau atomique considéré (L). En général, ce sont les pics les plus intenses qui sont sélectionnés :

$$\alpha' = E_c(\text{KLL}) + E_l(\text{L}) \quad 2-13.$$

Le paramètre Auger varie en fonction de la polarisation des liaisons chimiques dans le composé et donc en fonction de l'environnement chimique. Etant déterminé à partir de pics provenant du même spectre, il ne dépend pas des conditions expérimentales qui influent de façon identique sur la position énergétique des deux pics XPS et XAES. Ainsi, tous les problèmes relatifs à la position du niveau de Fermi ou au travail d'extraction du spectromètre sont éliminés. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cas d'échantillons isolants car les erreurs induites par les effets de charge sont minimisées sans devoir utiliser de techniques plus lourdes à mettre en œuvre.

2-2-4-7-3. Limites du paramètre Auger, cas de TiO₂

Le dioxyde de titane étant un isolant, il est particulièrement tentant de le caractériser à l'aide du paramètre Auger afin de limiter les interprétations douteuses sur la position des pics XPS qui peut être modifiée par des phénomènes de charges. Cependant, il a déjà été montré, dans le cas de TiO₂, que le paramètre Auger pouvait varier suivant la forme et la taille des particules [33] et qu'il n'était pas suffisant pour décrire l'état chimique d'un élément déposé sur un substrat. En effet, les transferts de charge entre le substrat et le film sont plus ou moins importants suivant l'épaisseur de celui-ci [32-35].

De plus, étant donné que le tube à rayons X est utilisé sans monochromateur, l'échantillon est également soumis à un flux d'électrons parasites accompagnant les rayons X, pouvant provoquer ainsi sa réduction [36]. En effet, la composition de la surface de TiO₂ étant particulièrement sensible à ce type de faisceau d'électrons incidents, une exposition prolongée de l'échantillon sous faisceau électronique entraîne une réduction de sa surface par désorption d'atomes d'oxygène [37]. Lors de la création de défauts ponctuels, l'oxyde devient un semi-conducteur de type n, ce qui se traduit par le peuplement des orbitales 3d [38], et donc par la modification des phénomènes de charge. Il a été montré lors d'études précédentes [39, 40] qu'un épaulement caractéristique de cette réduction (inférieure à 2%) apparaît au niveau du pic XAES mais que le pic de photoélectrons Ti2p n'y est pas sensible. Lors de l'acquisition des pics XAES et XPS, la modification des phénomènes de charges va induire un déplacement des pics (*figure 2-10* et *2-11*), ainsi que leur élargissement, et provoquer une variation du paramètre Auger (*figure 2-12*). Les paramètres expérimentaux ont été optimisés afin de garder un rapport signal sur bruit acceptable tout en ayant une acquisition la plus

rapide possible dans le but d'avoir un minimum de modification de la conductivité de TiO_2 pendant l'enregistrement des deux pics.

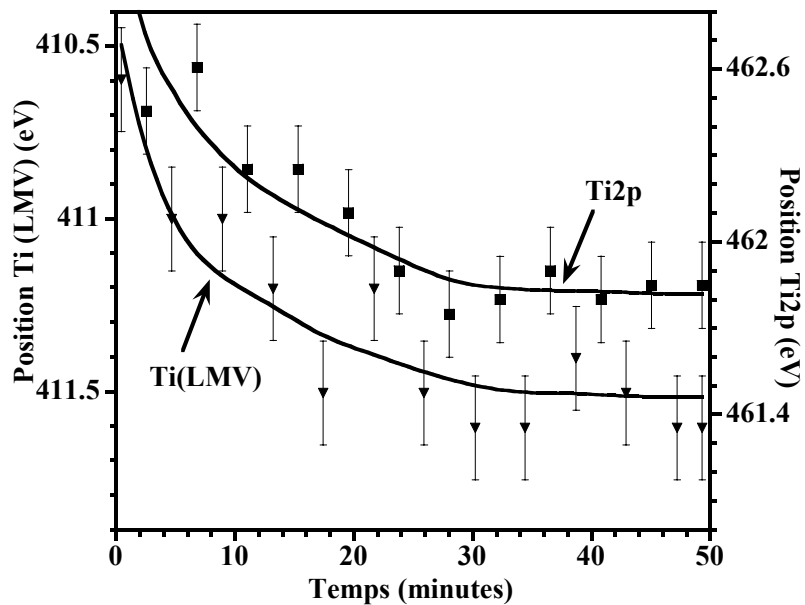


Figure 2-10 : Position énergétique des pics $\text{Ti}2p$ et Ti(LMV) pour un monocristal de TiO_2 , en fonction du temps d'acquisition dans le cas d'une platine non polarisée.

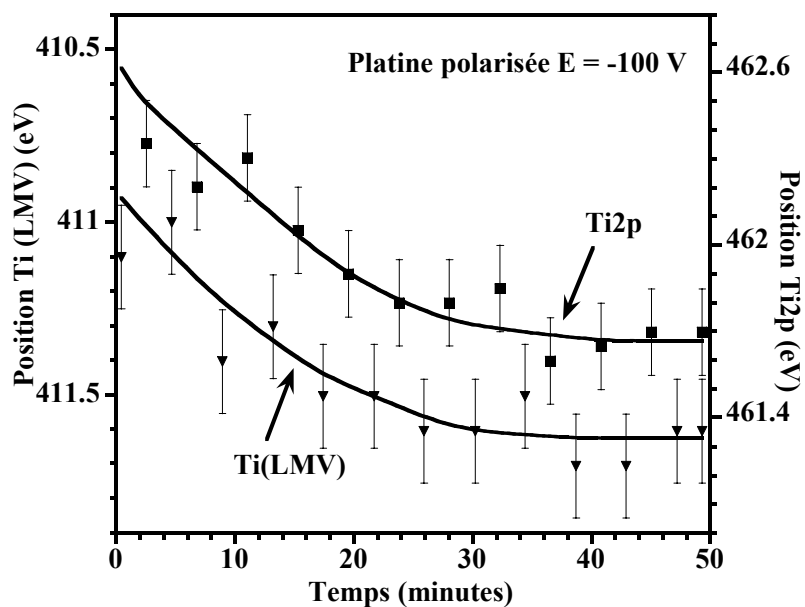


Figure 2-11 : Position énergétique des pics $\text{Ti}2p$ et Ti(LMV) pour un monocristal de TiO_2 , en fonction du temps d'acquisition dans le cas d'une platine polarisée à - 100 V.

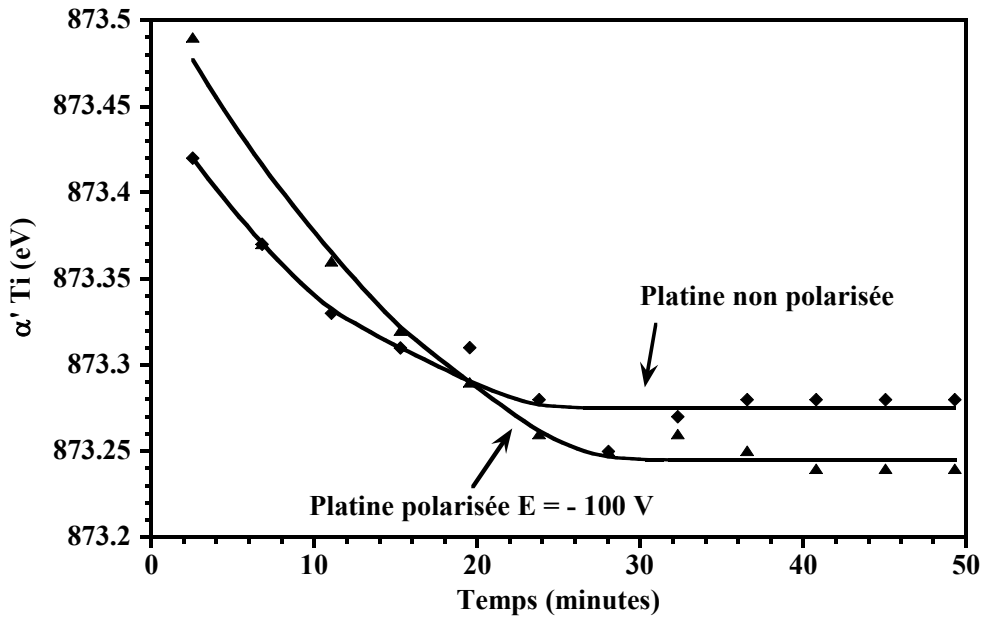


Figure 2-12 : Paramètre Auger du titane en fonction de la durée d'acquisition pour un monocristal de TiO_2 .

Alors que le phénomène de réduction se prolonge pendant au moins deux heures [40], le paramètre Auger reste constant après seulement trente minutes d'exposition au faisceau électronique, montrant ainsi que son évolution est plus sensible aux changements de conductivité qu'à la réduction de TiO_2 . Les charges n'étant pas identiques lors de l'enregistrement de chacun des deux pics XPS et XAES, le paramètre Auger déterminé n'a pas de sens pour les trente premières minutes d'acquisition. Pour pouvoir négliger cette instabilité du caractère isolant de TiO_2 sous faisceau d'électrons, il faudrait pouvoir enregistrer simultanément les pics XAES et XPS du titane. Ainsi, le paramètre Auger ne peut être utilisé que si les phénomènes modifiant la position des pics photoélectronique et Auger sont constants au cours du temps.

Il est possible d'empêcher le bombardement électronique de la surface du matériau en utilisant un monochromateur, en introduisant dans l'enceinte un gaz neutre qui va capter ces électrons incidents [41] ou bien en polarisant négativement l'échantillon afin de les repousser [36]. Dans cette optique, une tension de -100 V a été appliquée à la platine porte échantillon, valeur maximale à laquelle celle-ci pouvait être polarisée. Contrairement à Iijoma et col. qui polarisaient leur échantillon à -250 V, la réduction de la surface de l'échantillon par bombardement électronique n'a pas été supprimée (figure 2-11). Le déplacement des pics XPS et XAES et la variation du paramètre Auger sont même plus importantes que dans le cas

de la platine non polarisée (*figure 2-12*). Finalement, le paramètre Auger n'a pas pu être utilisé pour déterminer la position énergétique exacte des pics. Ainsi, les spectres XPS ont été simplement recalés à partir de la position du pic O1s.

2-2-4-8. Le mode opératoire

Toutes les acquisitions des spectres XPS ont été effectuées avec un appareillage Riber SIA 100. Dans un premier temps, les spectres sont recalés en énergie par rapport à la position théorique de l'oxygène 1s à 531,0 eV [42] pour corriger les déplacements dus aux phénomènes de charges. En effet, le carbone de surface, habituellement utilisé comme référence, est éliminé lors du bombardement ionique destiné à éliminer la couche de pollution à la surface des échantillons. Ensuite, les spectres sont lissés et le fond continu est retranché en utilisant la méthode de Shirley [43]. Cette étape est primordiale pour la détermination des aires de chacun des pics des éléments considérés. Elle se doit de conserver les contributions dues aux différents satellites et pics de perte d'énergie qui doivent rentrer en compte dans l'aire totale (*figure 2-13*). L'estimation de l'aire des différents pics permet alors de réaliser une analyse quantitative. Les aires sont corrigées par un facteur de sensibilité k (*tableau 2-2*) qui tient compte de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale considérée pour chaque élément, du libre parcours moyen inélastique λ du photoélectron qui varie comme la racine carrée de son énergie cinétique E_c et de la fonction de transmission T de l'analyseur qui varie comme l'inverse de l'énergie cinétique du photoélectron, soit :

$$k \propto \sigma T \lambda \propto \sigma \frac{\sqrt{E_c}}{E_c} \propto \frac{\sigma}{\sqrt{E_c}} \quad (2-14).$$

Transition XPS	Ti2p	N1s	O1s	C1s	Cr2p	Si2p	Na1s	Cl2p
Facteur de sensibilité k	1,8	0,42	0,66	0,25	2,3	0,27	2,3	0,73

Tableau 2-2 : Facteurs de sensibilité relative utilisés pour la quantification d'après [42].

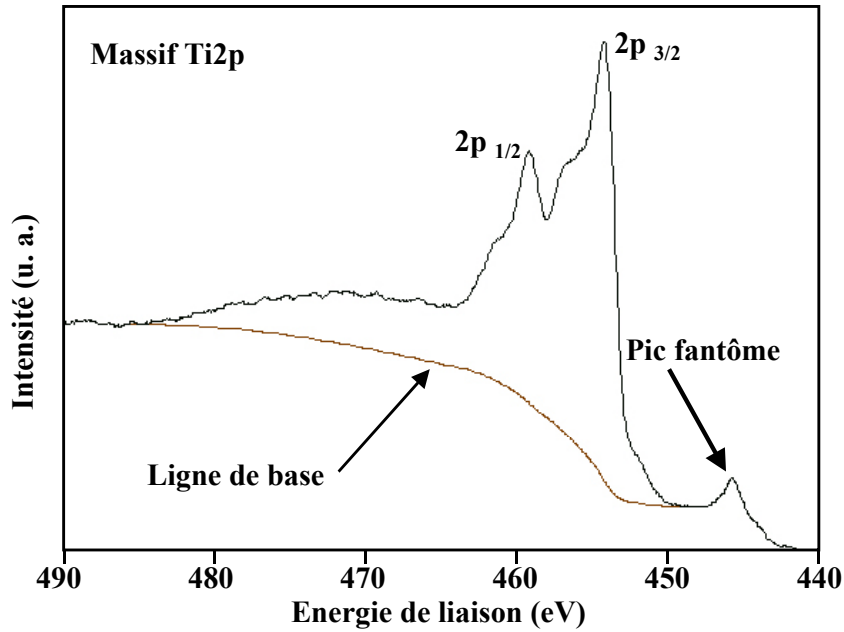


Figure 2-13 : Exemple de retrait de fond continu par la méthode de Shirley sur le spectre 2p du titane. L'aire du massif conservé est utilisée pour la quantification.

La concentration atomique n_x de chaque élément est ensuite obtenue en appliquant la relation :

$$n_x = \frac{A_x}{k_x} \quad (2-15)$$

où :

- A_x est l'aire totale du pic de photoémission de l'élément X après retrait de son fond continu,
- k_x est le coefficient de sensibilité relative de l'élément X pour la transition électronique considérée.

La quantification relative est achevée en exprimant le rapport des concentrations atomiques de chacun des éléments sur la somme des concentrations de tous les éléments détectés :

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} \quad (2-16).$$

Les résultats sur la concentration ainsi obtenus sont entachés d'une erreur avoisinant les 15 %.

2-2-4-9. La désommission des pics XPS

Les pics photoélectroniques peuvent également faire l'objet d'une décomposition spectrale afin de déterminer les différents états chimiques de l'élément considéré. Le massif total est décomposé en pics élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'un environnement chimique ou d'un état d'oxydation différent. Ce type de désommission permet de définir un certain nombre de paramètres, tels que :

- la position énergétique, définie pour l'intensité maximale du pic,
- l'intensité,
- la largeur à mi-hauteur (FWHM),
- la forme générale du pic, qui est la combinaison d'une gaussienne (fonction de l'appareillage) et d'une lorentzienne (dépendant de la durée de vie du trou),
- la fonction d'asymétrie, notamment pour les éléments de transition.

Cette étude par désommission des massifs XPS a principalement été réalisée sur les pics Ti2p, N1s et O1s à l'aide du logiciel SPECTRUM. Celui-ci ne permet malheureusement pas d'introduire de fonction d'asymétrie dans les pics. A ce jour, aucun autre logiciel n'a permis d'obtenir des désommations réalistes en introduisant un facteur d'asymétrie dans les pics du massif Ti2p. Il est, de plus, extrêmement difficile (voire impossible) d'obtenir le spectre d'un étalon de titane pur : même après plusieurs heures de décapage in-situ de la surface d'un échantillon massif de Ti, la quantité d'oxygène détectée par XPS est au minimum de 25 % atomique. L'oxygène est en effet très soluble dans le titane jusqu'à une composition voisine de $\text{TiO}_{0,42}$ [44]. Bien que la forme générale du massif Ti2p soit asymétrique du côté des hautes énergies de liaison, les contributions d'un ou plusieurs oxydes de titanes sont difficilement négligeables (*figure 2-14*). Ce spectre ne permet donc pas d'obtenir le pic référence de la contribution du titane purement métallique.

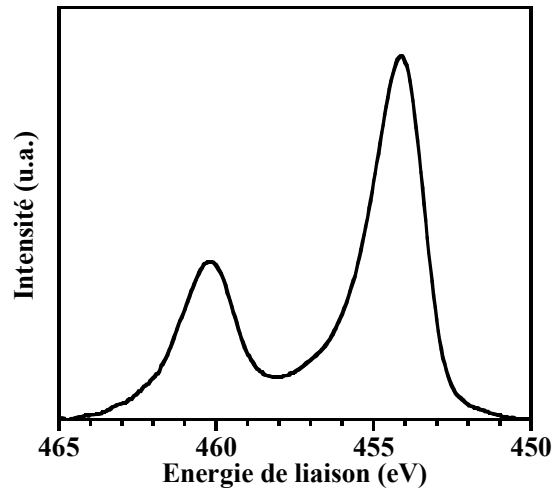


Figure 2-14 : Massif $Ti2p$ d'un échantillon de titane renfermant 25 % atomique d'oxygène.

2-2-5. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

2-2-5-1. Principe

Le principe de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Le faisceau incident subit alors des interactions élastiques et inélastiques. Dans le second cas, les pertes d'énergies sont à l'origine de deux phénomènes principaux : des oscillations des électrons de valence (plasmons) et des transitions électroniques vers des niveaux supérieurs initialement vides. Les énergies ainsi perdues par les électrons incidents sont caractéristiques du matériau étudié et permettent l'identification de composés ou d'éléments chimiques présents en surface de l'échantillon. L'EELS permet donc de déterminer le plasmon des matériaux conducteurs, c'est à dire l'énergie cinétique des électrons de la bande de conduction qui oscillent après le passage d'un électron incident. Dans le cas d'isolants ou de semi-conducteurs, il est aussi possible de mesurer l'énergie de la bande interdite.

L'énergie du faisceau d'électrons incidents étant de quelques centaines d'eV, les libres parcours moyens électroniques sont de l'ordre de quelques nanomètres. Cette technique est donc spécifique à l'étude de l'extrême surface des matériaux.

2-2-5-2. Les conditions expérimentales

Les spectres de perte d'énergie ont été obtenus par mesure des électrons rétrodiffusés après leur interaction avec la surface de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées avec un canon à électrons Riber CER 610 N et un analyseur de type Mac II. La tension d'accélération des électrons a été fixée à 500 V et le courant d'émission à 30 nA.

2-2-6. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le principe de fonctionnement du SIMS consiste à envoyer à la surface du solide à analyser des ions primaires (par exemple Ar^+) ayant une énergie cinétique incidente de quelques keV. Une série de collisions intervient alors à l'intérieur de l'échantillon pendant lesquelles les ions incidents cèdent toute leur énergie aux éléments du constituant cible. Une partie d'entre eux s'échappent depuis la surface sous forme ionique ou moléculaire. Les ions secondaires, positifs ou négatifs, sont alors différenciés et identifiés par leur rapport masse/charge dans un spectromètre de masse. Cette technique peut être destructive lorsque les couches à la surface de la cible sont éliminées successivement pour être analysées (SIMS en mode dynamique), mais, dans ce cas, elle a l'avantage de permettre la réalisation de profils de composition en profondeur.

Le SIMS a été utilisé pendant ce travail dans le but de vérifier l'homogénéité en profondeur des films minces. Les profils présentés dans ce mémoire ont été réalisés avec un Riber MIQ 256 utilisant un faisceau d'ions primaires Ar^+ d'énergie incidente 4 keV, une densité d'ions de $3,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ et un angle d'incidence de 45° . Dans ces conditions, la vitesse de pulvérisation moyenne a été estimée à 0,2 nm/s pour les couches de TiN_xO_y .

2-2-7. La rétrodiffusion élastique d'ions (RBS)

Les expériences de diffusion ont été effectuées avec la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS/CE Saclay). D'une manière générale, les possibilités de cette installation complètent avantageusement les microanalyses réalisées au laboratoire car l'analyse par faisceau d'ions possède de nombreux atouts, notamment ceux d'être non destructive et quantitative absolue. La microsonde nucléaire permet d'accéder à plusieurs techniques d'analyse par faisceau d'ions (PIXE, PIGE, RBS, NRA et ERDA). Ce caractère

multi-technique offre la possibilité d'observer simultanément plusieurs interactions et permet ainsi la caractérisation des surfaces et interfaces, la détection des éléments lourds et légers (jusqu'à des teneurs d'une dizaine de ppm), la détermination de la stœchiométrie des matériaux, etc ... Parmi toutes les techniques proposées par la microsonde nucléaire, seule la RBS a été retenue car elle permet le dosage des trois éléments recherchés (titane, azote et oxygène) en une seule analyse. C'est, de plus, une technique reconnue pour la caractérisation de couches minces.

2-2-7-1. Principe

La technique d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est basée sur la diffusion élastique d'une particule sur un noyau cible. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau monoénergétique d'ions légers monoionisés, le plus souvent $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$, accélérés entre 0,6 et 3,5 MeV. Une partie de ces particules incidentes est diffusée élastiquement par les atomes de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique par interactions avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis diffusent à leur tour sur les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs dans l'échantillon (*figure 2-15*) avant d'éventuellement ressortir du matériau et d'être détectées.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et de relier l'énergie initiale de la particule incidente à l'énergie cinétique de cette même particule après diffusion sur un noyau cible en surface de l'échantillon analysé. L'énergie cinétique après diffusion en surface E_c est égale au produit du facteur cinématique K par l'énergie de la particule incidente E_0 :

$$E_c = K E_0 \quad (2-17)$$

$$\text{avec } K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (2-18)$$

où :

- m_1 et m_2 sont respectivement la masse de la particule incidente et de l'atome cible,
- θ l'angle de diffusion.

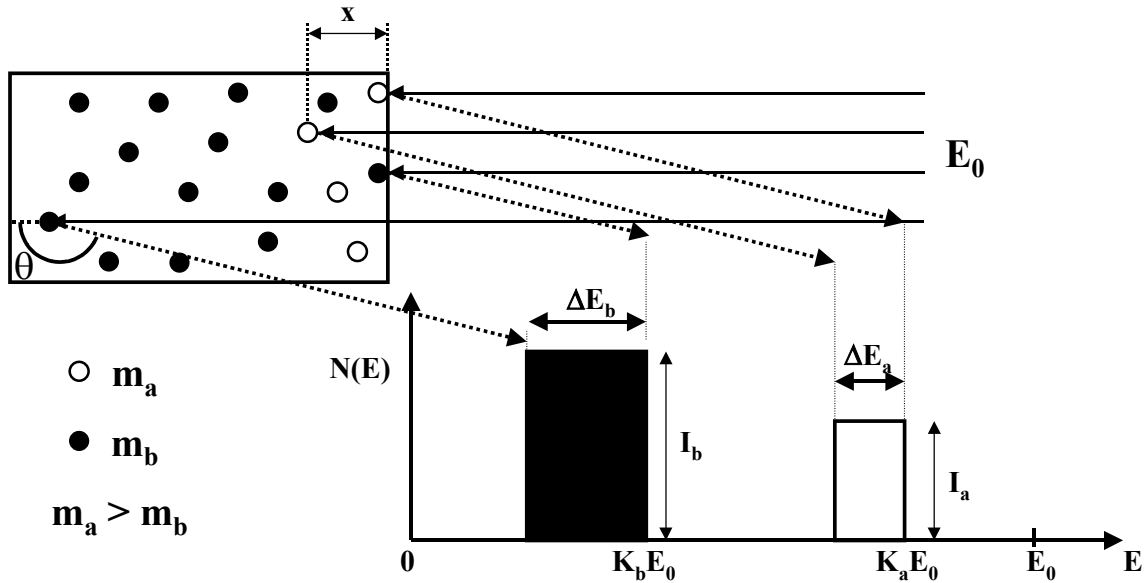


Figure 2-15 : Principe de la RBS et son spectre, schématisés, pour un matériau composé de deux types d'atomes.

Pour un faisceau de particules donné et une géométrie de détection fixée, le facteur cinématique K ne dépend que de la masse de l'atome cible (K est proche de 1 pour des atomes lourds et inférieur à 1 pour des atomes légers). Ainsi, après le calcul des facteurs cinématiques et l'étalonnage en énergie de la chaîne d'acquisition électronique, il est possible d'attribuer à un élément particulier une marche ou un pic apparaissant sur un spectre.

Dans le cas de l'analyse des dépôts de TiN_xO_y sur substrat de carbone, la perte d'énergie des particules incidentes dans la couche mince est faible et les trois éléments (titane, azote et oxygène) apparaissent sous la forme de trois pics séparés dont la position dépend du facteur cinématique. L'intensité d'un de ces pics est fonction de l'épaisseur de la couche, de la composition en l'élément concerné et de la valeur de la section efficace de diffusion sur l'élément à l'énergie utilisée. Le substrat de carbone apparaît comme une marche s'étendant jusqu'aux faibles énergies. Le choix d'un substrat de carbone à la place d'un substrat en silicium permet d'éviter toute interférence avec les éléments recherchés.

La RBS a permis, lors de ce travail, de déterminer les concentrations en Ti, N et O dans les couches minces d'oxynitride de titane. Des cartographies ont également été réalisées dans le but de contrôler l'homogénéité de la composition et de l'épaisseur des dépôts.

2-2-7-2. Les conditions expérimentales

Le faisceau de particules délivré par un accélérateur Van de Graaf était constitué de protons $^1\text{H}^+$ accélérés à 3 MeV. Le choix des protons comme particules incidentes est justifié par les sections efficaces élevées pour la diffusion sur des éléments légers. L'énergie de 3 MeV permet une meilleure séparation des éléments qu'une énergie incidente faible. Les particules rétrodiffusées sont détectées par une barrière de surface annulaire de 1500 μm d'épaisseur, collimatée à 140 mm^2 et placée à un angle moyen de 170° par rapport au faisceau incident. Les dimensions du faisceau de particules ont été fixées à environ 100 x 100 μm^2 pour l'acquisition des spectres ponctuels et sa taille était de seulement 2 x 2 μm^2 pour les cartographies avec à chaque fois une intensité moyenne de 300 pA.

2-2-8. La spectroscopie infrarouge

2-2-8-1. Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur un composé et à enregistrer le signal transmis. La représentation graphique de l'absorption des radiations, due aux mouvements de vibrations des atomes, en fonction du nombre d'onde, constitue le spectre infrarouge du composé. Ce spectre fournit des informations principalement sur l'environnement des atomes et sur la nature des liaisons interatomiques dans le cas d'échantillons solides.

2-2-8-2. Les conditions expérimentales

Pour pouvoir réaliser les analyses infrarouges les dépôts ont été réalisés sur des substrats solubles afin de récupérer les films sous forme de poudre après dissolution des substrats. Puis, les composés sous forme pulvérulente ont été mis en forme par compression afin de constituer des pastilles observables par transmission. Le iodure de césium CsI a été choisi comme support jouant le rôle de solvant pour l'élaboration des pastilles. Sa transparence au rayonnement infrarouge et le fait qu'il n'adsorbe pas d'eau, molécule gênante dans l'interprétation des spectres, en font un support idéal. Il a été mélangé avec le composé étudié dans des proportions respectives de 200 mg pour 1 mg.

Tous les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer 1725X, couvrant la plage de nombre d'onde 4000-400 cm^{-1} . La précision sur les maxima d'absorption se situe dans un intervalle de 1 cm^{-1} . Chaque spectre est obtenu après soustraction du fond continu enregistré à l'aide d'une pastille ne contenant que du CsI.

2-2-9. La spectroscopie Raman

2-2-9-1. Principe

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un composé est soumis à un rayonnement monochromatique, des photons peuvent être diffusés inélastiquement avec une légère perte d'énergie. Cette perte d'énergie est à l'origine de la création (processus Stokes) ou de la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans l'échantillon étudié. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre les atomes, mais la nature différente du processus d'interaction fait que certaines vibrations ne sont pas actives pour les deux spectroscopies.

2-2-9-2. Les conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman en configuration de rétro-diffusion. L'appareil utilisé est un triple mono-chromateur Jobin-Yvon T64000 équipé avec un détecteur CCD refroidi à -133 °C. L'excitation a été réalisée avec la raie à 514,5 nm d'un laser argon. La puissance du faisceau laser focalisé sur l'échantillon a été dans tous les cas inférieure à 1 mW pour éviter les effets d'échauffement de l'échantillon. L'utilisation d'une platine chauffante Linkam THMS600 a permis de suivre l'évolution des spectres Raman en fonction de la température de l'échantillon entre l'ambiante et 550 °C.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- [1] P. Babelon, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1997).
- [2] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [3] R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, *IEEE J. Quant. Electron*, QE-15 (1979) 128.
- [4] S. J. Bass, *Journal of Crystal Growth*, 44 (1978) 29.
- [5] M. Sacilotti, L. Horiuchi and J. Decobertet, *Journal of applied physics*, 71 (1992) 179.
- [6] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K. G. K. Warriar, *Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor*, *Polyhedron*, 17 (18) (1998) 3131-3135.
- [7] N. Kaliwih, J. Y. Zhang and I. W. Boyd, *Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps*, *Surface and coatings technology*, 125 (1-3) (2000) 424-427.
- [8] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin and C. Pommier, *A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts*, *Materials Research Bulletin*, 36 (5-6) (2001) 811-825.
- [9] M. Nakamura, D. Korzec, T. Aoki, J. Engemann and Y. Hatanaka, *Characterization of TiO_x film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using a multi-jet hollow cathode plasma source*, *Applied surface science*, 175-176 (2001) 697-702.
- [10] S. H. Jung and S. W. Kang, *Formation of TiO₂ using NH₃ as catalyst by metalorganic chemical vapor deposition*, *Japanese journal of applied physics*, 40 (5) (2001) 3147-3152.
- [11] A. Watanabe, T. Tsuchiya and Y. Imai, *Selective deposition of anatase and rutile films by KrF laser chemical vapor deposition from titanium isopropoxide*, *Thin solid films*, 406 (2002) 132-137.
- [12] S. Krumdieck and R. Raj, *Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD*, *Surface and coatings technology*, 141 (2001) 7-14.
- [13] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia and A. Marigo, *Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD*, *Thin solid films*, 239 (2) (1994) 186-191.
- [14] M. Yokozawa, H. Isawa and I. Teraoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7 (1968) 96.
- [15] F. Fabreguette, J. Guillot, L. P. Cardoso, R. Marcon, L. Imhoff, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, P. Dufour and M. Sacilotti, *Structural characterization of TiN_xO_y/TiO₂ single crystalline and nanometric multilayers grown by LP-MOCVD on (100) TiO₂*, *Thin solid films*, 400 (2001) 125-129.

- [16] F. Fabreguette, L. Imhoff, J. Guillot, B. Domenichini, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois and M. Sacilotti, *Temperature and substrate influence on the structure of TiN_xO_y thin films grown by low pressure metal organic chemical vapour deposition*, Surface and coatings technology, 125 (2000) 396-399.
- [17] R. R. Stead, U.S. Pattern, 2 (973) (1961) 253.
- [18] H. B. Poggé, Handbook of semi-conductor, T.S. Moss ed., Vol.3, Chap. 5, North Holland, Amsterdam, (1980) 335.
- [19] D. N. Nasledov, A. Y. Patrakova and B. V. Tsatvenkov, Zh. Tech. Fiz., 28 (1958) 779.
- [20] Y. Nishitani and T. Kotani, Journal of electrochemical society, 126 (1979) 2269.
- [21] A. Reisman, M. Berkenblit, S. Zirinsky and S. A. Chan, Journal of electrochemical society, 126 (1979) 1004.
- [22] R. G. Vadiman, Journal of electrochemical society, 118 (1971) 1804.
- [23] R. L. Bersin and R. F. Reichelderfer, Solid state technol., 20 (4) (1977) 78.
- [24] A. Bosseboeuf, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, (1989).
- [25] D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, *X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings*, Surface and coatings technology, 37 (1989) 111-137.
- [26] G. G. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proc. Rev. Soc. (London), A82 (1909) 172.
- [27] C. Nouveau, *Thèse de Doctorat*, Cluny, (2001).
- [28] C. A. Carrasco, V. S. Vergara, R. G. Benavente, N. Mingolo and J. C. Rios, *The relationship between residual stress and process parameters in TiN coatings on copper alloy substrates*, Materials characterization, 5493 (2002) 1-8.
- [29] I. Dari-Bako, *Thèse de Doctorat*, Nantes, (1995).
- [30] D. S. Rickerby, *Interlan stress and adherence of titanium nitride coatings*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2809-2814.
- [31] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and interface analysis, 11 (1979) 2.
- [32] B. Ealet and E. Gillet, *Metal-alumina interface: influence of the metal electronegativity and of the substrates stoichiometry*, Surface science, 367 (1996) 221-230.
- [33] A. Fernandez, A. Caballero and A. R. Gonzalez-Elipe, *Size and support effects in the photoelectron spectra of small TiO_2 particles*, Surface and interface analysis, 18 (1992) 392-396.

- [34] V. M. Jimenez, G. Lassaletta, A. Fernandez, J. P. Espinos and A. R. Gonzalez-Elipe, *Substrate effects and chemical state plots for the XPS analysis of supported TiO₂ catalysts*, Surface and interface analysis, 25 (1997) 292-294.
- [35] G. Lassaletta, A. Fernandez and A. R. Gonzalez-Elipe, *Interface effects and the Auger parameter in titanium oxide thin films deposited on metals in sandwich structures*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 87 (1997) 61-71.
- [36] Y. Iijima, N. Niimura and K. Hiraoka, *Prevention of the reduction of CuO during x-ray photoelectron spectroscopy analysis*, Surface and interface analysis, 24 (1996) 193-197.
- [37] L. Q. Wang, D. R. Baer and M. H. Engelhard, *Creation of variable concentrations of defects on TiO₂(110) using low-density electron beams*, Surface science, 320 (1994) 295.
- [38] V. E. Heinrich, *The surface of metal oxides*, Rep. Prog. Phys., 48 (1985) 1481.
- [39] S. Pétigny, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1997).
- [40] V. Blondeau-Patissier, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2001).
- [41] A. J. M. Mens and O. L. J. Gijzeman, *AES study of electron beam induced damage on TiO₂ surface*, Applied surface science, 99 (1996) 133-143.
- [42] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., vol 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New-York, (1990) p.635.
- [43] D. A. Shirley, *Physical review B*, 5 (1972) 4709.
- [44] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome IX, Masson et Cie, Paris, (1963) p.92.

Chapitre 3

Caractérisation

des films de TiN_xO_y

3-1. Les analyses structurales et l'estimation des contraintes dans les films

3-1-1. Les analyses structurales

Si aucune phase cristalline n'est détectée dans les dépôts réalisés en dessous de 550 °C, les diffractogrammes, réalisés en mode θ - 2θ , des couches minces de TiN_xO_y élaborées sur Si (100) aux températures supérieures à 550 °C mettent en évidence une seule phase cristallisée cubique à faces centrées, de type NaCl, c'est à dire isomorphe de TiN et de TiO. Par ailleurs, il est à noter que les positions en 2θ des raies correspondant aux plans de diffraction (111) et (200) sont comprises entre les valeurs théoriques des pics de ces deux phases (figure 3-1).

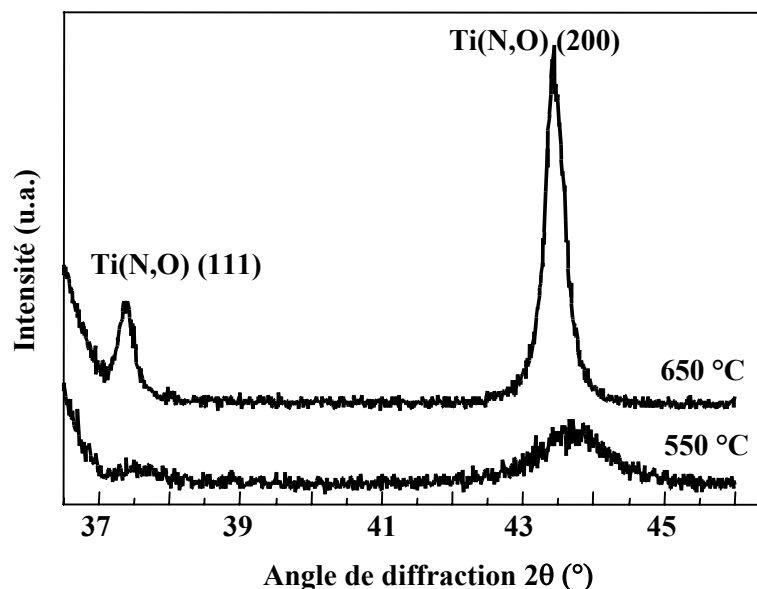


Figure 3-1 : Diffractogrammes de films minces de TiN_xO_y déposés sur Si et obtenus selon la méthode θ - 2θ .

Les couches minces présentent clairement une texture selon la direction (200). Cette texture peut paraître surprenante puisque les films de TiN présentent le plus souvent une orientation préférentielle selon la direction (111) [1-5]. Cependant, celle-ci peut dépendre de la méthode de dépôt et de l'épaisseur du film [6-8] et une orientation préférentielle selon la direction (200) a pu être observée lorsque la quantité d'oxygène dans les couches augmente [9].

Par ailleurs, les diffractogrammes présentant les pics les plus intenses et les plus fins correspondent aux dépôts réalisés aux plus hautes températures. La structure de ces couches a également le paramètre de maille le plus proche de celui de TiN. Lorsque la température de croissance décroît, les pics de diffraction sont moins intenses et plus larges et le paramètre de maille diminue, s'éloignant de celui de TiN pour se rapprocher de celui de TiO. Cet écart du paramètre de maille par rapport au nitrure ne contenant pas d'oxygène a déjà été observé dans le cas de SiN_xO_y [10], InN_xO_y [11], ZnN_xO_y [12], NbN_xO_y [13], CrN_xO_y [14] et TiN_xO_y [9]. Ce phénomène est généralement attribué à la substitution, dans le réseau anionique, d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène. En effet, le rayon atomique de l'oxygène étant plus petit que celui de l'azote, le remplacement d'azote par de l'oxygène entraîne une diminution du paramètre cristallin.

La variation du paramètre de maille peut, cependant, être également provoquée par la présence de contraintes résiduelles dans les dépôts. Il est donc apparu nécessaire de déterminer la valeur de celles-ci ainsi que de quantifier les proportions relatives d'azote et d'oxygène, en fonction de la température de croissance des films, afin d'attribuer le déplacement des pics de diffraction à l'une ou l'autre des deux hypothèses.

3-1-2. Les mesures des contraintes dans les films de TiN_xO_y

3-1-2-1. Généralités

Les contraintes résiduelles dans les couches minces sont la résultante de macrocontraintes et de microcontraintes [15]. Les macrocontraintes sont dues à une différence de paramètre de maille importante entre le substrat et le film, c'est à dire à un mauvais accord épitaxial. Elles peuvent apparaître également lors du refroidissement de l'échantillon parce que les coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat sont différents. Elles se caractérisent par un déplacement des raies de diffraction. La relaxation de ce type de contrainte est possible par dissolution du substrat [16, 17].

Les microcontraintes sont dues à des distorsions dans le réseau cristallin, provoquées par la présence d'atomes étrangers ou de dislocations, pouvant résulter de la relaxation du désaccord de maille. L'anisotropie des grains, dans le cas des structures colonnaires

notamment, peut également être à l'origine de ce genre de contraintes. Elles entraînent généralement un élargissement des pics de diffraction [18].

3-1-2-2. Le mode opératoire

Les contraintes résiduelles dans les couches minces d'oxynitride de titane ont été déterminées par profilométrie puis à partir de la mesure du déplacement des raies de diffraction des rayons X (méthode des $\sin^2 \psi$). Ces deux méthodes donnent une valeur moyenne des contraintes sur l'épaisseur des films.

Pour les mesures de profilométrie, des croissances ont été réalisées sur des substrats de silicium (100) de 200 μm d'épaisseur à 750, 600 et 500 °C. L'incertitude sur les résultats a été minimisée en mesurant à la fois les rayons de courbure des médianes et ceux des diagonales des échantillons. Les contraintes, supposées isotropes dans le plan du substrat dans le cas de films colonnaires, sont alors déterminée à partir du rayon de courbure moyen (cf. chapitre 2).

L'estimation des contraintes par DRX a été effectuée sur les diffractogrammes obtenus à partir des même échantillons que ceux analysés par profilométrie. Cette méthode a été utilisée pour déterminer l'ordre de grandeur des contraintes résiduelles, afin de les comparer aux valeurs obtenues par profilométrie et déterminer ainsi si le décalage des pics de diffraction est provoqué uniquement par les contraintes résiduelles ou si d'autres phénomènes peuvent en être la cause.

Le diffractogramme du film élaboré à 500 °C ne comportant aucun pic de diffraction, les contraintes résiduelles de cette couche n'ont, bien sûr, pas pu être déterminées par cette méthode. Bien qu'il soit préférable de travailler avec les pics dont l'angle de diffraction est le plus grand possible afin d'avoir une meilleure précision sur la mesure, les contraintes résiduelles ont été déterminées à partir des pics (111) et (200). Ce sont, en effet, les seuls pics dont l'intensité est suffisante et la largeur assez fine pour effectuer une mesure correcte.

3-1-2-3. Résultats expérimentaux : quelles sont les contraintes dans les couches ?

Quelle que soit la température de synthèse, les contraintes résiduelles dans les films, déterminées par profilométrie, sont en tension (*tableau 3-1*) et présentent des valeurs faibles lorsqu'elles sont comparées aux valeurs couramment rencontrées pour des films de TiN élaborés par PVD [18-22]. En outre, l'intensité de ces contraintes est plus forte lorsque la température d'élaboration augmente.

Température de croissance (°C)	Épaisseur du film (nm)	Contraintes moyennes par profilométrie (MPa)	Contraintes moyennes par DRX (MPa)	Type de contraintes
750	100	340 ± 20	$110\ 000 \pm 45\ 000$	tension
600	290	65 ± 15	$130\ 000 \pm 30\ 000$	tension
500	300	0 ± 15	-	-

Tableau 3-1 : Contraintes moyennes des couches minces de TiN_xO_y déterminées par profilométrie et DRX.

Alors que les contraintes résiduelles réelles, déterminées par profilométrie, sont de l'ordre du mégapascal, celles déterminées par DRX semblent être de l'ordre du gigapascal. Par ailleurs, les valeurs des contraintes déterminées par DRX diminuent lorsque la température d'élaboration des couches minces augmente tandis que l'évolution inverse est observée dans le cas des mesures par profilométrie. Ainsi, la position des raies de diffraction est sensible à un paramètre autre que les contraintes résiduelles dans les couches. Ce résultat démontre que le décalage des raies de diffraction des rayons X, et donc la variation du paramètre de maille dans les couches minces d'oxynitride de titane, sont principalement dus à la substitution d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène plutôt qu'à des contraintes résiduelles.

3-1-3. Conclusion : une phase cristallisée de type Ti(N,O)

Bien que des contraintes résiduelles en tension de l'ordre du mégapascal aient été mesurées au sein des films obtenus par MOCVD, celles-ci ne sont manifestement pas la cause principale du décalage des raies de diffraction des rayons X enregistré sur les diffractogrammes des oxynitrides de titane. Il semble, en effet, que celui-ci soit provoqué par

la substitution d'azote par de l'oxygène dans le réseau anionique, ce qui a déjà été rapporté dans le cas d'oxynitrides, conduisant ainsi à une phase cristallisée de type $Ti(N,O)$. De plus, le paramètre de maille du dépôt réalisé à 750 °C étant plus proche de celui de TiN que celui du film obtenu à 600 °C, la quantité d'oxygène présente dans la maille de TiN peut sembler augmenter lorsque la température d'élaboration décroît. En outre, il a déjà été remarqué que l'incorporation d'oxygène dans des couches minces de TiN pouvait diminuer les contraintes résiduelles [1, 16]. C'est apparemment le cas ici puisque les valeurs des contraintes déterminées par profilométrie augmentent avec la température de synthèse des films.

Ce résultat sera confirmé en déterminant les concentrations relatives d'azote et d'oxygène dans les films en fonction de leur température de croissance.

3-2. Détermination de la composition élémentaire des films

3-2-1. Les problèmes liés à l'analyse des couches minces

3-2-1-1. Les problèmes liés aux techniques d'analyse de volume

La détermination de la composition de dépôts de faible épaisseur est assez délicate à réaliser puisque les méthodes de quantification habituellement utilisées dans le cas d'échantillons massifs se révèlent souvent inadaptées pour des couches minces, notamment les techniques qui mettent en jeu des électrons ou des photons. Par exemple, la microsonde électronique ayant une profondeur d'analyse de l'ordre du micromètre, cette technique donne une composition moyenne provenant à la fois du film, du substrat mais également de l'interface généralement constituée d'une couche d'oxyde de silicium dans le cas de dépôts réalisés sur des substrats de silicium. De plus, la capacité d'une telle technique à détecter l'azote (et même l'oxygène) est limitée.

De fait, la seule technique reconnue comme étant efficace pour réaliser des analyses quantitatives sur des couches minces contenant des éléments légers est la RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) [23, 24]. Néanmoins, cette technique d'analyse volumique ne peut s'appliquer aux couches minces avec précision qu'à condition d'avoir un substrat plus léger que les éléments de la couche qui sont à doser.

3-2-1-2. Les problèmes liés aux techniques d'analyse de surface

Les analyses de films minces se font généralement à l'aide de techniques d'analyse de surface, telles que l'XPS [25-27] ou l'AES [23, 28]. Malheureusement, leur profondeur d'investigation ne dépasse pas la dizaine de nanomètres et il est donc nécessaire de vérifier l'absence de gradient de concentration avant de généraliser la composition de la surface à l'ensemble de la couche [29]. A moins de pouvoir réaliser ce type d'analyse in-situ (au cours de ce travail cela n'a jamais pu être le cas), les échantillons sont généralement, lors de leur passage à l'air, contaminés par une couche d'oxyde et de composés du carbone. Cette couche de pollution peut cependant être éliminée à l'aide de traitements thermique, mécanique, ou encore par abrasion ionique, avec, à chaque fois, le risque de détériorer l'échantillon ou de modifier la composition de la surface.

3-2-1-3. Le choix des techniques

Finalement, pour aborder la détermination de la composition élémentaire des films d'oxynitride de titane, la technique choisie est l'XPS. C'est en effet la seule technique adaptée aux couches minces de TiN_xO_y déposées sur silicium, échantillons avec lesquels ont été réalisées la majorité des autres caractérisations physico-chimiques. L'XPS a été préférée à l'AES pour trois raisons :

- l'incertitude de cette technique est plus faible que celle de la spectroscopie Auger,
- sa profondeur d'analyse est supérieure à celle de la spectrométrie Auger, donnant ainsi une composition moyenne des couches atomique externes plus représentative du volume,
- le recouvrement des pics $Ti(L_{2,3}M_{2,3}M)$ et $N(KL_{2,3}L_{2,3})$ rend toute tentative de quantification par AES périlleuse [23, 29].

Ces résultats ont ensuite été vérifiés par RBS, technique reconnue pour la caractérisation des couches minces. La RBS nécessitant l'emploi de substrats spécifiques, cette technique n'a pas pu être utilisée pour caractériser les dépôts sur silicium. C'est pourquoi son rôle se limite uniquement au contrôle et à la validation des quantifications XPS sur un autre substrat (cf. § 3-2-3-6-2).

3-2-2. Vérification de l'homogénéité des couches : profils élémentaires

Avant toute détermination de la composition par XPS, l'homogénéité des éléments dans l'épaisseur des couches a été vérifiée par SIMS. Les intensités des ions négatifs, correspondant aux éléments présents dans la couche et dont l'intensité était la plus forte (TiO^- , CN^- , O^- et Si^-) ont été enregistrées jusqu'à ce que le substrat soit atteint, c'est à dire lorsque le signal du silicium augmente brutalement et que les intensités des éléments de la couche diminuent. La vitesse de pulvérisation de ces couches lors de la réalisation des profils a été estimée à environ 0,2 nm/s. Dès que l'équilibre de pulvérisation est atteint, les signaux relatifs au titane, à l'azote et à l'oxygène sont constants tout au long de l'analyse (*figure 3-2*), prouvant ainsi la parfaite homogénéité du film. Aucune différence d'homogénéité n'a été observée en fonction de la température de croissance des films de TiN_xO_y .

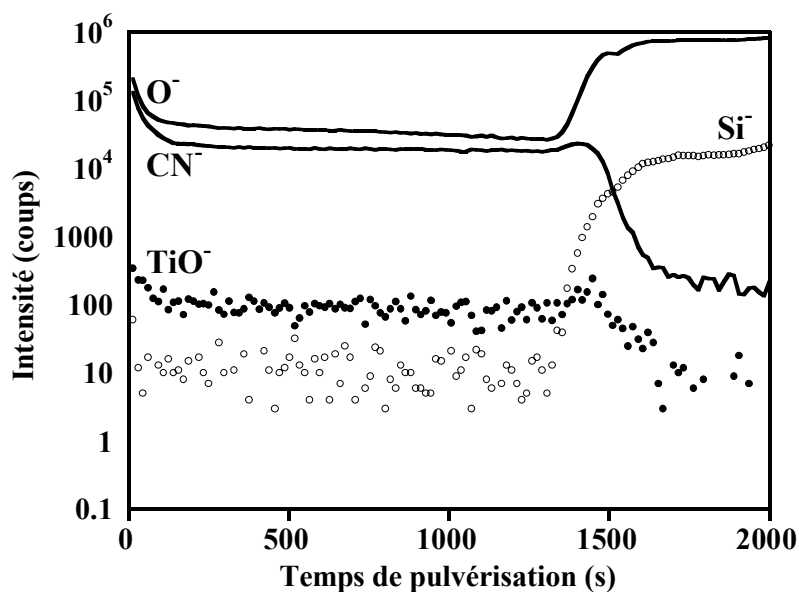


Figure 3-2 : Profil SIMS d'une couche mince de TiN_xO_y déposée sur Si.

Bien que l'intensité du signal CN^- soit relativement élevée, aucune conclusion ne peut être tirée sur la quantité de carbone présent dans les films, le SIMS n'étant pas une technique quantitative. Par ailleurs, il est à noter que la pulvérisation d'une couche de SiO_2 à l'interface (couche d'oxyde de silicium natif présent sur les substrats de silicium avant la réalisation du dépôt) exalte l'intensité de l'ensemble des signaux qui, de ce fait, présentent tous une augmentation au niveau de l'interface film/substrat.

3-2-3. Les quantifications chimiques

3-2-3-1. La préparation des surfaces aux analyses XPS

D'une manière générale, la couche de pollution présente à l'extrême surface est éliminée in-situ, soit par chauffage sous vide, soit par bombardement ionique. La capacité de ces deux techniques à décaper la surface des échantillons sans en modifier la stœchiométrie est assez controversée. Ainsi, si le chauffage des films de TiN semble être une méthode qui convient à certains auteurs quelle que soit la stœchiométrie des couches [30], d'autres restent sceptiques dès qu'il s'agit de traiter des films non stœchiométriques [31]. Cette technique n'a pas été utilisée lors de ce travail.

La méthode la plus couramment utilisée reste le décapage à l'aide d'un faisceau d'ions, même si cette technique peut entraîner des changements de stœchiométrie, de rugosité ou de morphologie, et que son efficacité peut être altérée par des zones qui ne sont pas atteintes par le faisceau d'ions. Parmi ces problèmes, l'efficacité du bombardement ionique et les phénomènes de pulvérisation préférentiels ont fait l'objet d'une étude particulière.

3-2-3-2. L'efficacité du bombardement ionique

Il a été rapporté, dans la littérature, qu'un bombardement par des ions argon peut ne pas éliminer la totalité de la pollution de la surface de l'échantillon [32]. Par exemple, dans le cas de TiN, la présence de carbone, d'un oxyde résiduel ou d'un oxynitride peut être due au mélange de TiO_2 (qui est souvent considéré comme la phase de pollution principale présente en surface) avec le TiN volumique lors du bombardement ionique [33].

Pour tester l'efficacité du décapage ionique, des films de TiN obtenus par PVD et synthétisés par différents laboratoires (cf. § 4-2-1), et des films de CrN, élaborés à l'ENSAM de Cluny également par PVD, ont été analysés par XPS. Avant le bombardement ionique, le pic O1s est principalement dû à l'oxydation de la surface des films et le pic C1s, situé à 284,6 eV, est caractéristique du carbone de pollution adsorbé. Ces pics doivent disparaître, ou tout au moins voir leur intensité nettement diminuer, après un nettoyage efficace de la surface des échantillons. Un bombardement de 5 minutes est suffisant pour faire chuter la proportion d'oxygène, en dessous des 5 % atomiques dans le cas d'échantillons de CrN (*figure 3-3*). De

même, l'élimination du carbone de pollution démontre la très bonne efficacité du bombardement argon pour le nettoyage des films de CrN.

En revanche, dans le cas des films de TiN, le pourcentage d'oxygène reste toujours supérieur à 12 % atomique, même après 90 minutes d'abrasion ionique, ce qui pourrait être attribué à une mauvaise élimination de la couche d'oxyde présent à la surface de l'échantillon. Cependant, le pic C1s disparaît dès les premières minutes de bombardement, démontrant ainsi que l'élimination de toutes les espèces de pollution de surface, que ce soit des composés du carbone mais aussi les oxydes présents à la surface, est réalisée par le bombardement des couches minces à l'aide d'un faisceau d'ions argon.

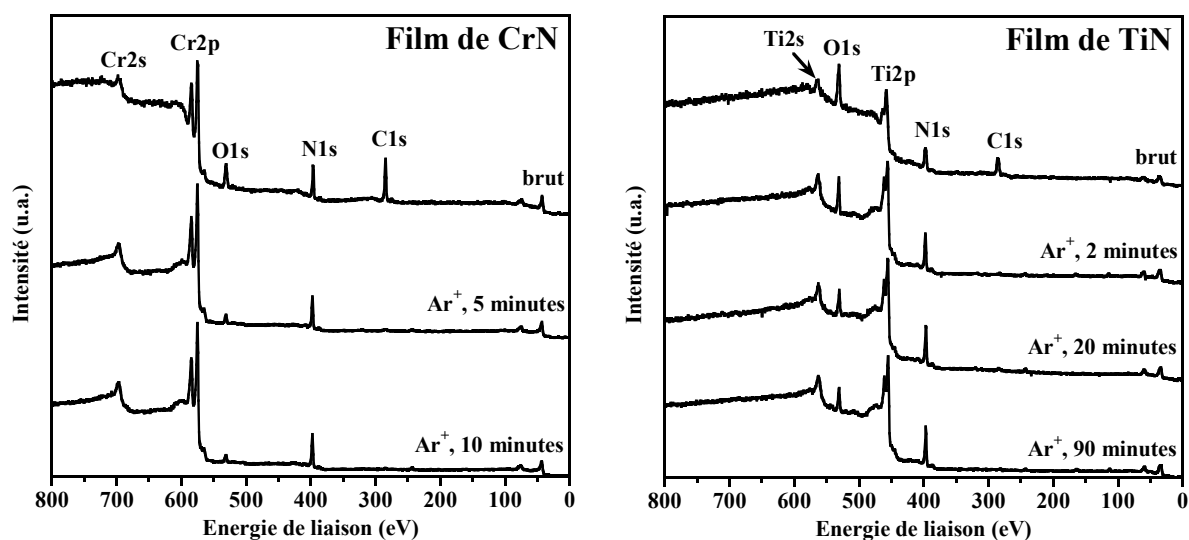


Figure 3-3 : Evolution des spectres XPS de films de CrN et de TiN en fonction de la durée du décapage de la surface à l'aide d'un faisceau d'ions Ar^+ .

Il apparaît donc, à la vue de ces résultats, que l'efficacité du bombardement de la surface par des ions argon n'est pas à remettre en cause et que la couche de pollution est correctement enlevée. Ainsi, les importantes quantités d'oxygène détectées par XPS, dans le cas des couches minces de TiN, ne sont pas dues à un oxyde résiduel que le bombardement ionique ne serait pas parvenu à éliminer complètement.

3-2-3-3. Oxydation des films de TiN_xO_y

3-2-3-3-1. Oxydation sous ultra-vide

Puisque le bombardement d'ions Ar^+ est efficace pour éliminer la couche de pollution mais que la quantité d'oxygène détectée par XPS dans le cas des films de TiN reste relativement élevée, l'hypothèse de la présence d'un oxyde de titane dû à la réoxydation partielle de la surface de l'échantillon entre la fin du décapage et l'acquisition des spectres XPS a été envisagée. En effet, bien que les échantillons soient maintenus sous ultra-vide, à une pression inférieure à 1.10^{-7} Pa, la pression partielle résiduelle d'eau dans la chambre d'analyse peut être suffisante pour oxyder le titane par effet getter, d'autant plus que l'enregistrement de l'ensemble des spectres XPS nécessite en général deux heures.

Une couche d'oxynitride de titane, dont la surface a été nettoyée dans les mêmes conditions que lors des analyses XPS, a été laissée dans la chambre d'analyse. Les spectres des massifs Ti2p et O1s ont été enregistrés en continu par XPS afin de contrôler la surface de l'échantillon. L'évolution des concentrations en titane et en oxygène résultant de ces analyses démontre clairement que le film s'oxyde sous UHV. Le pourcentage d'oxygène détecté par XPS, et donc présent à la surface de l'échantillon, est d'autant plus important que la durée de l'analyse est longue (figure 3-4).

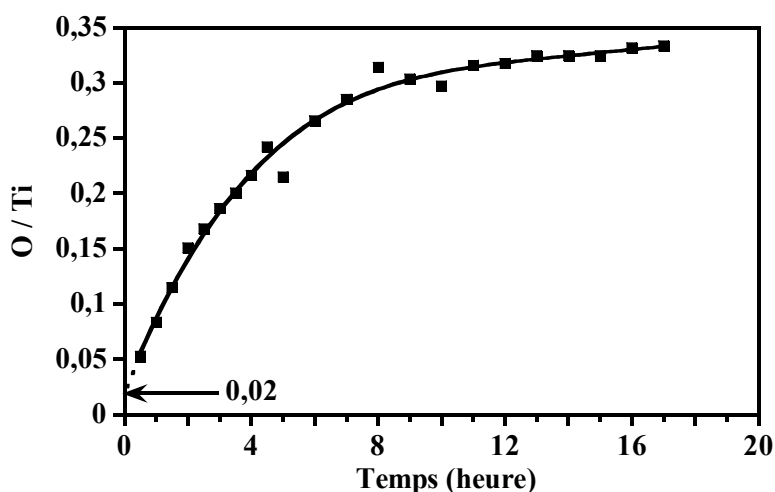


Figure 3-4 : Evolution du rapport des concentrations en titane et en oxygène détectées par XPS, dans le cas d'un film de TiN_xO_y , en fonction du temps passé par l'échantillon dans l'enceinte d'analyse ($P = 1.10^{-7}$ Pa).

L'oxydation entraîne également l'évolution de la forme du massif Ti2p du titane en fonction de la durée pendant laquelle la couche mince est restée sous ultra-vide (*figure 3-5*).

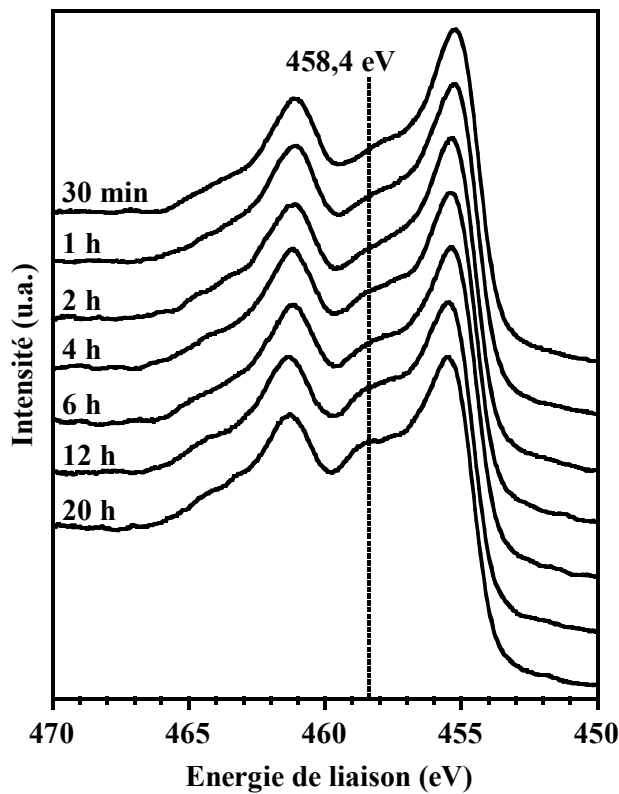


Figure 3-5 : Evolution de la forme du massif Ti2p de films de TiN_xO_y en fonction du temps passé sous ultra-vide dans la chambre d'analyse XPS ($P = 1.10^{-7}$ Pa).

3-2-3-3-2. Le mécanisme d'oxydation

Le mécanisme d'oxydation des films de Ti(N,O) doit être similaire à celui des couches minces de TiN qui, lui, a déjà été étudié. La formation du dioxyde de titane se fait au détriment du nitrure puisque leurs énergies de formation sont de -889 et -309 kJ/mol respectivement [1]. L'oxydation du titane se déroule en deux étapes [34, 35]. Tout d'abord l'incorporation rapide de l'oxygène dans la couche conduit à la formation de TiO₂ selon le mode de croissance de type Fanck Van der Merve, couche par couche. Cette oxydation rapide est suivie par une phase en plateau, avec une cinétique d'oxydation plus lente, limitée par la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde lorsque celui-ci atteint une épaisseur de 2 monocouches [34, 36].

L'oxydation du nitrure de titane est provoquée par l'oxygène de l'atmosphère lorsque l'échantillon est à l'air libre, et par la pression partielle résiduelle d'eau lorsque celui-ci est sous ultra-vide. La formation de l'oxyde s'accompagnerait d'un dégagement d'azote, sous forme de N_2 , qui diffuse jusqu'à la surface de l'échantillon avant d'être désorbé [37-39]. Cette oxydation conduit en général à un mélange d'oxydes du titane, TiO , Ti_2O_3 et Ti_3O_5 [24, 40] ainsi qu'à des oxynitrures de titane [36], montrant ainsi qu'il existe un gradient de concentration en oxygène et en azote entre TiO_2 et TiN et qu'il n'y a pas d'interface bien définie entre ces deux phases. Dans le cas d'échantillons polycristallins, l'oxydation du titane a lieu aussi bien aux joints de grains qu'à la surface, augmentant ainsi la quantité d'oxygène pouvant s'incorporer dans les couches minces par diffusion [26, 37, 41].

3-2-3-4. Les problèmes de pulvérisation préférentielle

Le bombardement des films minces par des ions argon, dans le but de les débarrasser de leur couche de pollution, peut s'accompagner d'une pulvérisation préférentielle de certains types d'atomes, entraînant ainsi une modification de la composition de la surface. Les quantifications, réalisées à partir d'une technique d'analyse de surface, puis généralisées à l'ensemble du volume, sont alors erronées.

Dans le cas des composés de type TiN , l'azote semble être l'élément le plus facilement pulvérisable, induisant alors des lacunes anioniques dans le réseau cristallin [31, 32, 42]. Le problème est apparemment plus complexe puisqu'il semble que le phénomène de pulvérisation préférentielle n'apparaisse pas dans le cas particulier de composés stœchiométriques [43]. Par ailleurs, l'entité pulvérisée préférentiellement pourrait être celle qui dépasse les 50% dans le composé [29]. En revanche, pour d'autres auteurs, la pulvérisation préférentielle concernerait l'azote dans le cas de films minces de TiN_x avec $x < 0,8$ [23, 44] et le titane lorsque $0,9 < x < 1,2$ [44].

La présence éventuelle de lacunes anioniques résultant d'un bombardement ionique, peut être mise en évidence par l'étude de la bande de valence par UPS ou par XPS. En effet, les liaisons dans TiN sont de type σ , résultant principalement du recouvrement des orbitales 3d du titane avec les orbitales 2s et 2p de l'azote [45]. Toute création de lacune d'azote laisse libre un électron du titane, qui va alors remplir un des états inoccupés $Ti3d$ [30, 31, 36]. La diminution de rapport N/Ti se traduit donc par l'apparition d'une nouvelle structure dans la

bande de valence aux alentours de 1 eV qui correspond au remplissage de la bande $Ti3d$ [24, 32, 46]. Cependant, l'existence d'états $Ti3d$ peut être liée à l'apparition d'une phase conductrice de type TiN_xO_y , ce matériau ayant une bande de conduction déjà partiellement remplie. Ainsi, l'élimination d'une couche d'oxyde de surface isolante qui met à nue une phase TiN_xO_y s'accompagnera, de ce fait, de l'apparition d'états $Ti3d$, même en l'absence de pulvérisation préférentielle des anions puisqu'une phase isolante disparaît au profit d'une phase conductrice. Il apparaît donc très difficile de pouvoir conclure sur la pulvérisation préférentielle lors du bombardement de la surface d'un échantillon de TiN à partir de l'évolution de la bande de valence.

Quelle que soit la température à laquelle ont été réalisés les dépôt de TiN_xO_y , le bombardement ionique ne provoque pas d'augmentation importante de la bande $Ti3d$ (figure 3-6). Par ailleurs, le spectromètre d'électrons utilisé n'est pas très performant pour réaliser l'enregistrement des bandes de valence (la fonction de transmission du spectromètre varie en $1/E_c$, cf. § 2-2-4-8), ce qui explique la qualité médiocre des spectres obtenus. Ainsi, s'il existe, le phénomène de pulvérisation préférentielle de l'azote ou de l'oxygène vis à vis du titane dans les couches de TiN_xO_y n'est pas très prononcé et le décapage de la surface des échantillons, à l'aide du faisceau d'ions argon, n'a que peu d'influence sur la composition des couches d'oxynitride de titane. Ce résultat sera confirmé en comparant les quantifications obtenues par XPS et par RBS (cf. § 3-2-3-6-2).

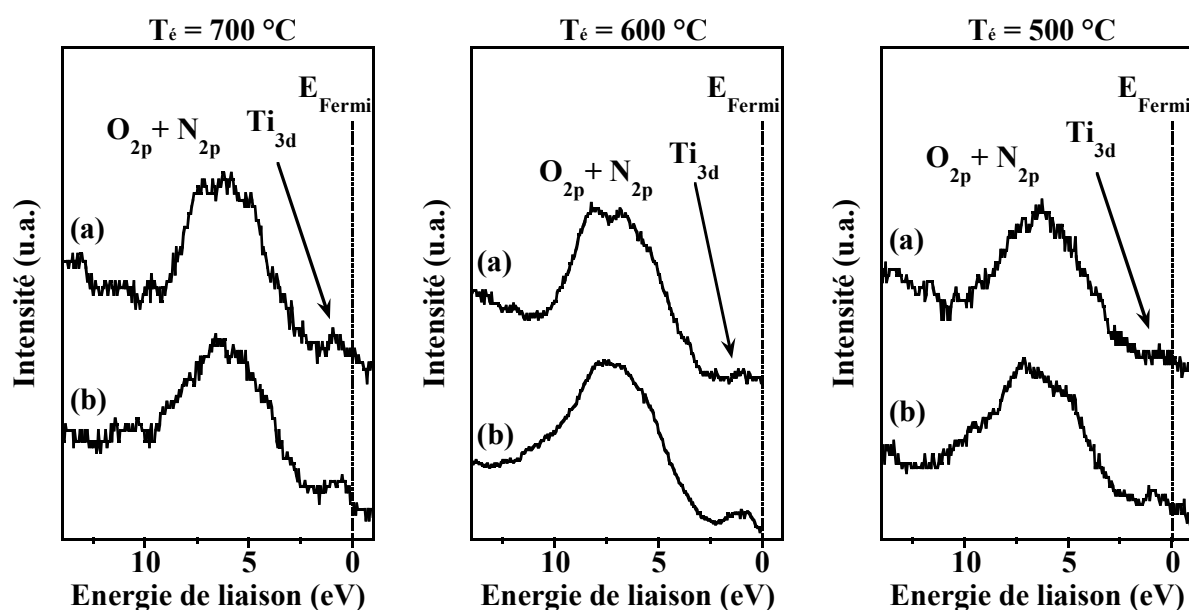


Figure 3-6 : Evolution de la bande de valence des films de TiN_xO_y en fonction de leur température d'élaboration, et du bombardement argon.
(a) avant bombardement Ar^+ ; (b) après bombardement Ar^+ .

3-2-3-5. Les quantifications XPS

Les quantifications XPS ont été obtenues après un décapage de la surface des échantillons à l'argon ($E = 5 \text{ keV}$) pendant 40 minutes afin qu'un régime stationnaire de pulvérisation soit atteint (cf. § 5-1-1-1) et en considérant le rapport des aires des massifs $Ti2p$, $N1s$ et $O1s$ corrigées de leur coefficients de sensibilité respectifs (cf. tableau 2-2). La reproductibilité des résultats a été vérifiée sur différents échantillons et en réalisant plusieurs quantifications à partir des mêmes spectres expérimentaux mais en modifiant la gamme énergétique sur laquelle a été retranché le fond continu. Les variations de composition sont alors au maximum de 14 %, ce qui est relativement proche des 12 % d'erreur que Strydom accorde à ces quantifications XPS [27].

Comme le laissent pressentir les analyses par diffraction des rayons X, la quantité d'oxygène dans les films minces d'oxynitride de titane est d'autant plus importante que la température d'élaboration est faible (*figure 3-7*).

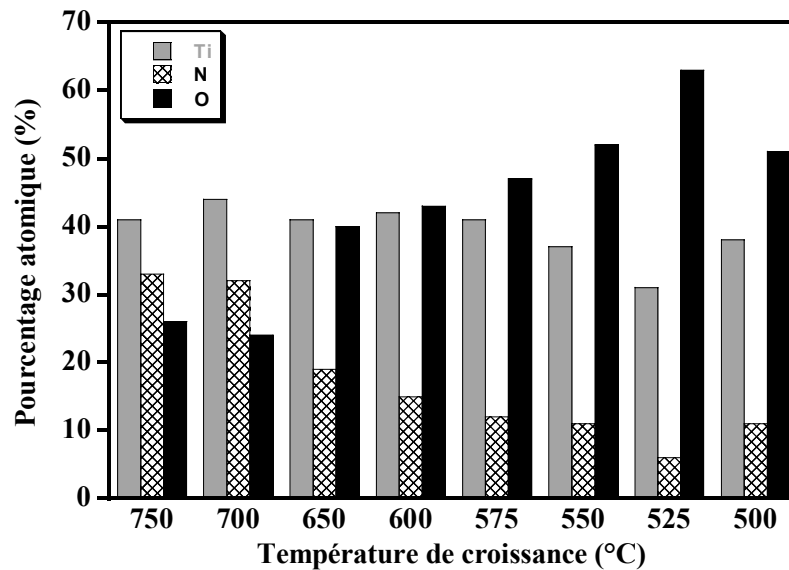


Figure 3-7 : Composition des films de TiN_xO_y déposés sur Si par MOCVD entre 500 et 750 °C, et déterminée par XPS.

Ces résultats montrent qu'il semble possible de faire varier et de contrôler le rapport N/O des couches d'oxynitride de titane en choisissant la température de croissance adéquate. De plus, l'hypothèse de la substitution d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène dans une

maille de type TiN accompagnée de la diminution du paramètre de maille lorsque le taux de substitution anionique augmente est confirmée.

3-2-3-6. Les quantifications RBS

Il a été vu que les quantifications des couches minces de TiN_xO_y réalisées par XPS étaient représentatives de la composition du volume des films. Néanmoins, ces résultats ont été comparés à des quantifications réalisées par RBS, technique d'analyse de volume reconnue comme étant la plus efficace pour réaliser des analyses quantitatives.

3-2-3-6-1. La préparation et la caractérisation de couches minces spécifiques réalisées sur des substrats en carbone

L'utilisation de substrats en carbone graphite a été nécessaire pour réaliser les analyses RBS. En effet, dans le cas de couches minces, la quantification n'est précise que si le substrat est plus léger que les éléments à doser, en l'occurrence l'azote et l'oxygène. Trois croissances ont été spécifiquement réalisées à 500, 650 et 750 °C, chacune correspondant à une zone morphologique particulière (cf. § 1-5-1). Bien que les conditions dans lesquelles ont été effectuées ces trois croissances sur carbone soient rigoureusement identiques à celles utilisées lors des dépôts sur silicium (températures, pressions des réactifs utilisés et temps de dépôt), le simple fait de changer de substrat peut entraîner des modifications de la réactivité interfaciale et donc des variations morphologiques, structurales ou de la composition des films de TiN_xO_y . En outre, la surface des substrats de carbone n'étant pas polie, une rugosité macroscopique importante des couches minces réalisées est apparue.

Plus généralement, la morphologie des échantillons réalisés sur carbone est différente de celle observée pour des couches préparées sur silicium. Notamment, la croissance effectuée à 500 °C sur le graphite conduit à un film polycristallin peu dense et dont la forme des grains rappelle celle des couches déposées entre 550 et 650 °C sur silicium (*figure 3-8*). La densité des films augmente avec la température de croissance et les grains deviennent triangulaires pour les températures d'élaboration égales à 650 et à 750 °C. Néanmoins, l'aspect colonnaire qui peut toujours être observé par la tranche de l'échantillon est conservé (*figure 3-9*).

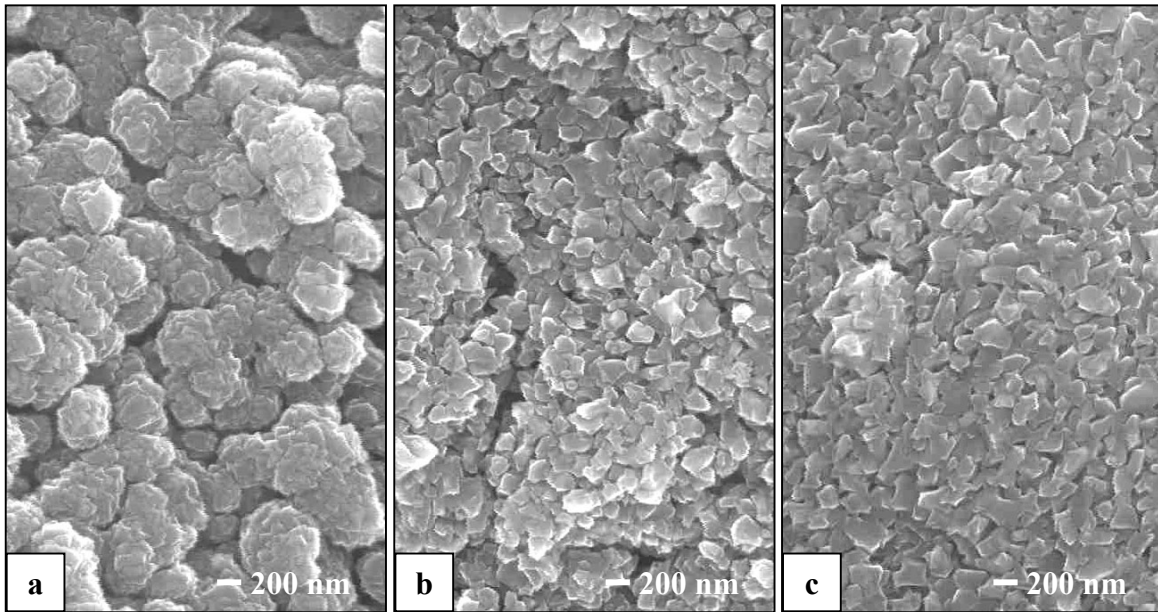


Figure 3-8 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage et représentant l'évolution de la morphologie de la surface des couches minces de TiN_xO_y déposées sur carbone graphite en fonction de leur température de croissance.
(a) 500 °C ; (b) 650 °C ; (c) 750 °C

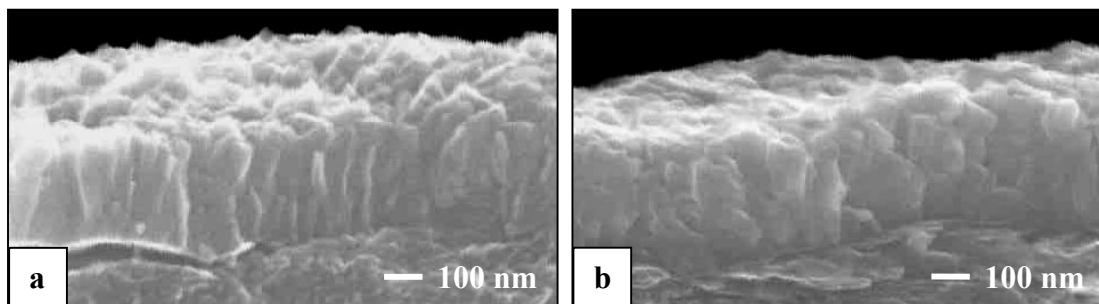


Figure 3-9 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage de la tranche des couches minces de TiN_xO_y déposées sur carbone graphite en fonction de leur température de croissance.
(a) 500 °C ; (b) 750 °C

La structure cristallographique des dépôts a été analysée par diffraction des rayons X. L'évolution des diffractogrammes est similaire à celle observée dans le cas des croissances sur silicium. Ainsi, une phase cristallisée, isomorphe de TiN est présente pour le film déposé à 750 °C. L'intensité des pics de diffraction décroît tandis que leur largeur à mi-hauteur augmente pour la croissance effectuée à 650 °C. De plus, ces pics de diffractions sont décalés vers les grands angles. Cette observation permet de supposer que la quantité d'oxygène présent dans la maille de TiN est plus importante à 650 °C qu'à 750 °C. Aucune raie de diffraction n'est observée pour le dépôt obtenu à 500 °C.

3-2-3-6-2. Les résultats expérimentaux

L'analyse de deux standards de compositions connues, un étalon massif de TiN et un échantillon de TiO_2 de référence ont permis de déterminer les sections efficaces de diffusion dans les conditions expérimentales adoptées. Il est alors possible de déterminer la concentration relative de chaque élément dans la couche à partir de l'aire du pic lui correspondant (*figure 3-10*) celle-ci étant alors corrigée par son facteur de sensibilité. L'évolution de la composition en fonction de la température d'élaboration confirme les résultats XPS : la quantité d'azote est d'autant plus importante que la température de croissance est élevée, la concentration en oxygène suivant l'évolution inverse (*figure 3-11*).

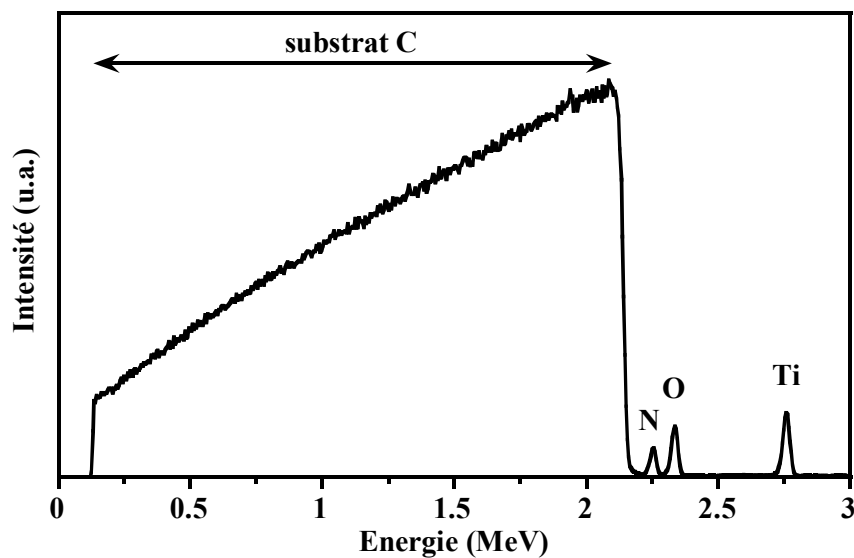


Figure 3-10 : Spectre RBS global du film de TiN_xO_y déposé sur carbone à 650 °C.

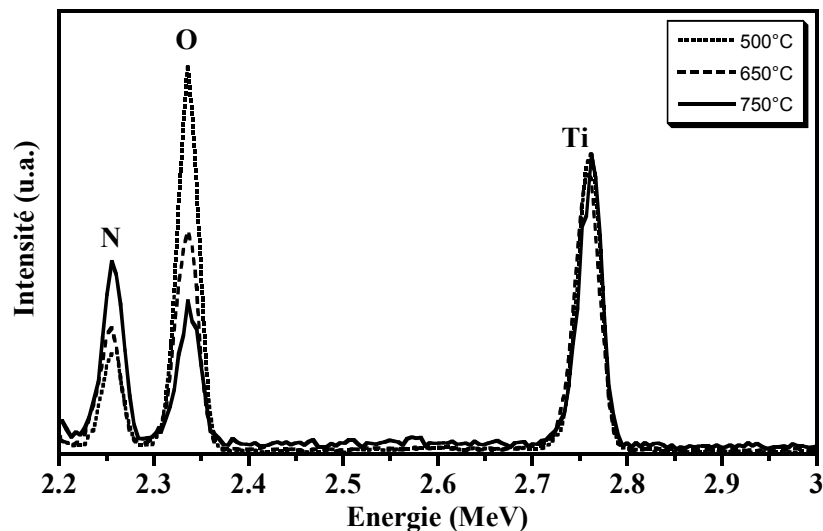


Figure 3-11 : Spectres RBS des films de TiN_xO_y normalisés par rapport à l'intensité du pic du titane et ayant servi à la quantification.

Les quantifications réalisées sur les couches préparées sur un substrat en carbone sont en bon accord avec celles obtenues par XPS sur les mêmes échantillons (*tableau 3-2*). L'incertitude des résultats RBS est estimée à 5 %. La concentration relative d'oxygène dans les couches minces de TiN_xO_y apparaît toutefois légèrement plus importante avec les analyses XPS que par RBS. Cette observation avait déjà été faite sur des couches minces élaborées par PVD [24]. Il est cependant peu probable que cet écart soit lié au phénomène de pulvérisation préférentielle du titane par rapport à l'oxygène lors du décapage précédent l'analyse XPS puisque ce phénomène est inexistant dans ces films d'oxynitride de titane. Cette différence peut provenir du fait que la surface des échantillons est légèrement plus riche en oxygène que le reste du film (cf. § 3-2-3-3).

Il est intéressant de noter que le rapport N/O déterminé par RBS, pour le film élaboré à 750 °C sur carbone graphite, est d'environ 1,65 alors qu'il avait été estimé à 2,9 à partir d'une couche mince synthétisée dans les mêmes conditions expérimentales mais déposée sur silicium, et également caractérisée par RBS [47, 48]. Cette différence est vraisemblablement due aux difficultés d'interprétation des spectres RBS d'une couche mince élaborée sur un substrat plus lourd que les éléments à doser : les pics de l'azote et de l'oxygène sont alors difficilement exploitables car noyés dans le signal du silicium. Ainsi, l'utilisation de substrats en carbone est pleinement justifiée pour l'étude de couches minces de TiN_xO_y .

$T_{\text{croissance}}$ (°C)	RBS (substrat C) (%)			XPS (substrat C) (%)			XPS (substrat Si) (%)		
	Ti	N	O	Ti	N	O	Ti	N	O
750	42	36	22	43	28	29	41	33	26
700							44	32	24
650	41	24	35	38	18	44	41	19	40
600							42	15	43
575							41	12	47
550							37	11	52
525							31	6	63
500	35	16	49	36	9	55	38	11	51

Tableau 3-2 : Comparaison de la composition des films de TiN_xO_y déposés entre 500 et 750 °C sur C et Si, et déterminée par XPS et RBS.

L'homogénéité latérale de la composition des dépôts réalisés sur les substrats en graphite a été vérifiée en réalisant des cartographies par balayage de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau $^1H^+$ de $2 \times 2 \mu m^2$. Ces cartographies ont également montré que l'épaisseur des dépôts n'était pas homogène, et qu'elle pouvait varier de 250 nm à 350 nm environ.

Bien que la morphologie des films ne soit pas rigoureusement identiques, les analyses par DRX, XPS et RBS tendent à montrer que les dépôts réalisés sur carbone et silicium sont assez similaires tant du point de vue de la structure que de la composition. Il est intéressant de noter que les oxynitrides de titane obtenus sont sous-stœchiométriques en cations, y compris pour des dépôts réalisés à haute température et renfermant la phase $Ti(N,O)$.

3-3. Conclusion du chapitre 3

Les premières caractérisations cristallographiques ont permis de mettre en évidence, dans les films de TiN_xO_y élaborés par MOCVD à des températures supérieures à 550 °C, l'existence d'une phase cristallisée cubique à faces centrées de type TiN dans laquelle des atomes d'oxygène se substituent à des atomes d'azote. Cette phase qui peut être notée $Ti(N,O)$ a un paramètre de maille qui est compris entre celui de TiN et de TiO. Le taux de substitution de N par O dans la phase $Ti(N,O)$ est d'autant plus important que la température de croissance est basse.

La composition élémentaire des films d'oxynitride de titane a, par la suite, été déterminée. Toutefois, la quantification s'avère relativement difficile dans le cas de couches minces contenant des éléments légers. En effet, les techniques d'analyse de surface ne sont acceptables que dans le cas où l'homogénéité de l'échantillon en profondeur est vérifiée et qu'elles ne sont pas perturbées par les différents polluants présents à la surface. Les analyses en volume se heurtent souvent au problème du substrat qui masque les informations provenant du film déposé en surface. Il convient alors de garder à l'esprit la notion d'échelle et de profondeur d'analyse relative à chacune de ces techniques afin de pouvoir corrélérer leurs résultats.

L'XPS a permis d'obtenir l'évolution de la composition des couches minces de TiN_xO_y en fonction de leur température d'élaboration. En effet, aucun phénomène de

pulvérisation préférentielle pouvant modifier la composition de la surface n'a été mis en évidence lors du bombardement de la surface des l'échantillons destiné à éliminer la couche de pollution. De plus, l'homogénéité des éléments dans l'épaisseur des films a également été vérifiée par SIMS. Ainsi, les quantifications réalisées par XPS peuvent être considérées comme représentatives de la composition en volume des couches minces, résultats confirmés par des analyses RBS. Il en ressort que la quantité d'azote dans les dépôts diminue avec la température de croissance, l'oxygène suivant la variation opposée.

Il reste encore à déterminer plus précisément la structure de la phase $Ti(N,O)$, et à savoir si l'oxygène se trouve uniquement en substitution d'atomes d'azote ou si d'autres structures sont envisageables. En effet, la quantité d'oxygène présente dans les couches minces semble jouer un rôle primordial dans le structure de TiN_xO_y . De plus, la phase $Ti(N,O)$ est de plus en plus difficilement détectable par DRX à mesure que le pourcentage d'oxygène augmente.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- [1] A. Rizzo, L. Mirengi, L. Tapfer, M. Alvisi, L. Vasanelli, F. Sarto and S. Scaglione, *Structural, compositional and optical characterisation of thin TiN_xO_y coatings fabricated by dual ion beam sputtering*, SPIE, 2776 392-399.
- [2] O. Contreras, A. Duarte-Moller, G. A. Hirata and M. Avalos-Borja, *EELS characterization of TiN grown by the DC sputtering technique*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 105 (1999) 129-133.
- [3] J. Probst, U. Gbureck and R. Thull, *Binary nitride and oxynitride PVD coating on titanium for biomedical applications*, Surface and coatings technology, 148 (2001) 226-233.
- [4] M. H. Staia, B. Lewis, J. Cawley and T. Hudson, *Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel*, Surface and coatings technology, 76-77 (1995) 231-236.
- [5] Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, M.-S. Lee, D.-K. Kim, D.-Y. Jin, T.-H. Nam, H.-J. Ahn and D.-K. Park, *Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering*, Journal of Crystal Growth, 234 (2002) 498-504.
- [6] F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *Characterization of titanium nitrides films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates*, Surface and coatings technology, 130 (2000) 290-296.
- [7] H. J. Shin, Y. J. Cho, J. Y. Won, H. J. Kang, C. H. Baeg, J. W. Hong and M. Y. Wey, *Change of preferred orientation in TiN thin films grown by ultrahigh vacuum reactive ion beam assisted deposition*, Nuclear instrumentation and methods in physics research B, 190 (2002) 807-812.
- [8] H. H. Huang, M. H. Hon and M. C. Wang, *Effect of NH_3 on the growth characterization of TiN films at low temperature*, Journal of Crystal Growth, 240 (2002) 513-520.
- [9] Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, Tanimoto, Nakai and K. Nogi, *Characterization of $Ti(N_xO_y)$ coatings produced by the arc ion plating method*, Surface and coatings technology, 98 (1998) 934.
- [10] R. F. Xiao, L. C. Ng, C. Jiang, Z. Y. Yang and G. K. L. Wong, *Preparation of silicon oxynitride (SiN_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 260 (1) (1995) 10-13.
- [11] H. Steffes, C. Imawan, P. Fricke, H. Vöhse, J. Albrecht, R. schneider, F. Solzbacher and E. Obermeier, *New $In_xO_yN_z$ films for the application in NO_2 sensors*, Sensors and actuators B, 77 (2001) 352-358.
- [12] M. Futsuhara, K. Yoshioka and O. Takai, *Optical properties of zinc oxynitride thin films*, Thin solid films, 17 (1998) 322-325.

- [13] R. Brayner, J. A. J. Rodrigues and G. M. Cruz, *Synthesis and molding of niobium oxinitrides with macropores generation reactivity and stability in cyclohexane dehydrogenation*, Catalysis today, 57 (2000) 219-223.
- [14] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Preparation of $Cr(N_x, O_y)$ thin films by pulsed laser deposition*, Thin solid films, 407 (1-2) (2002) 118-121.
- [15] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin and J. Sevely, *Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys*, Thin solid films, 270 (1995) 177-183.
- [16] D. S. Rickerby, *Interlan stress and adherence of titanium nitride coatings*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2809-2814.
- [17] C. A. Carrasco, V. S. Vergara, R. G. Benavente, N. Mingolo and J. C. Rios, *The relationship between residual stress and process parameters in TiN coatings on copper alloy substrates*, Materials characterization, 5493 (2002) 1-8.
- [18] D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, *X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings*, Surface and coatings technology, 37 (1989) 111-137.
- [19] W.-J. Chou, G.-P. Yu and J.-H. Huang, *Mechanical properties of TiN thin films coatings on 304 stainless steel substrates*, Surface and coatings technology, 149 (2002) 7-13.
- [20] D. S. Rickerby, *Internal stress and adherence of titanium nitride coatings*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2809-2814.
- [21] I. Dari-Bako, *Thèse de Doctorat*, Nantes, (1995).
- [22] D. Y. Wang and P. C. Chiu, *Characterization of TiN coatings post treated by metal-plasma ion implantation process*, Surface and coatings technology, 156 (2002) 201-207.
- [23] B. J. Burrow, A. E. Morgan and R. C. Ellwanger, *A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy measurments on sputter-deposited titanium nitride thin films*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2463.
- [24] M. J. Vasile, A. B. Emerson and F. A. Baiocchi, *The characterization of titanium nitride by x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering*, Journal of vacuum science technology A, 8 (1) (1990) 99-105.
- [25] H. Z. Wu, T. C. Chou, A. Mishra, D. R. Anderson and J. K. Lampert, *Characterization of titanium nitride thin films*, Thin solid films, 191 (1990) 55-67.
- [26] J. Zhao, E. G. Garza, K. Lam and C. M. Jones, *Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using x-ray photoelectron spectroscopy*, Applied surface science, 158 (2000) 246-251.

- [27] I. L. R. Strydom and S. Hofmann, *The contribution of characteristic energy losses in the core-level x-ray photoelectron spectroscopy peaks of Ti and (Ti, Al)N studied by electron energy loss spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 56 (1991) 85-103.
- [28] P. T. Dawson and K. K. Tzatzov, *Quantitative Auger electron analysis of titanium nitrides*, Surface science, 149 (1985) 105-118.
- [29] S. Hofmann, *Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2789-2796.
- [30] L. Porte, L. Roux and J. Hanus, *Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiN_x* , Physical review B, 28 (6) (1983) 3214-3224.
- [31] H. Höchst and R. D. Bringans, *Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN*, Physical review B, 25 (12) (1982) 7183-7191.
- [32] F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola and I. Mangieri, *Dry etching of titanium nitride thin films in CF_4-O_2 plasma*, Journal of vacuum science technology A, 13 (2) (1994) 335-342.
- [33] K. S. Robinson and P. M. A. Sherwood, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films*, Surface and interface analysis, 6 (6) (1984) 261-266.
- [34] I. Vaquila, M. C. G. P. Jr and J. Ferron, *Oxidation process in titanium thin films*, Physical review B, 55 (20) (1997) 13925-13931.
- [35] I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. P. Jr, R. A. Vidal and J. Ferron, *Chemical reaction at surfaces: titanium oxidation*, Surface and coatings technology, 122 (1999) 67-71.
- [36] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, *Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS*, Surface and interface analysis, 23 (1995) 529-539.
- [37] N. C. Saha and H. G. Tompkins, *Titanium nitride oxidation chemistry: an x-ray photoelectron spectroscopy study*, Journal of applied physics, 72 (7) (1992) 3072-3079.
- [38] I. Milosev and H.-H. Strehblow, *Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation*, Thin solid films, 303 (1997) 246-254.
- [39] F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere*, Thin solid films, 355-356 (1999) 374-379.
- [40] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev and V. A. Gubanov, *XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 58 (1992) 169-176.

- [41] C. Ernsberger, J. Nickerson and T. Smith, *Low temperature oxidation behavior of reactively sputtered TiN by x-ray photoelectron spectroscopy and contact resistance measurements*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2784-2788.
- [42] S. Acquaviva, E. D'Anna, L. Elia, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, P. Mengucci and A. Zocco, *Characterization of TiAlN films deposited by reactive pulsed laser ablation*, Thin solid films, 379 (2000) 45-49.
- [43] P. Y. Jouan, M. C. Peignon, C. Cardinaud and G. Lempérière, *Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*, Applied surface science, 68 (1993) 595-603.
- [44] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 467-473.
- [45] P. Herzig, J. Redinger, R. Eibler and A. Neckel, *Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride*, Journal of solid state chemistry, 70 (1986) 281-294.
- [46] M. Guemmaz, A. Mosser and J.-C. Parlebas, *Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 107 (2000) 91-101.
- [47] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [48] F. Fabreguette, M. Maglione, L. Imhoff, B. Domenichini, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois and M. Sacilotti, *Conductimetry and impedance spectroscopy study of low pressure metal organic chemical vapor deposition TiN_xO_y films as a function of the growth temperature: a percolation approach*, Applied surface science, 175-176 (2001) 574-578.

Chapitre 4

Analyse chimique de la phase

Ti(N,O) :

le rôle de l'oxygène

L'XPS étant une technique sensible tant aux différents degrés d'oxydation des éléments qu'au caractère iono-métallo-covalent des liaisons chimiques, une étude détaillée du massif Ti2p a été menée sur divers films. L'objectif était d'obtenir des informations sur l'environnement chimique du titane, sur ses différentes liaisons avec ses proches voisins pour, finalement, apporter des réponses concernant la structure du film et compléter les résultats obtenus par DRX dans le chapitre 3.

4-1. Les problèmes des matériaux de type TiN

D'après la littérature, abondante sur le sujet, chaque composante ($Ti2p_{3/2}$ ou $Ti2p_{1/2}$), du massif Ti2p d'un échantillon de TiN, est composé d'un pic principal (d'énergie de liaison égale généralement à 455,1 eV pour la composante $2p_{3/2}$ et 460,9 pour la composante $2p_{1/2}$) et d'un épaulement vers les plus hautes énergies de liaison (*figure 4-1*). Ce massif a fait l'objet de nombreux essais de désomation en composantes élémentaires traduisant des états chimiques différents du titane et caractérisant généralement plusieurs phases (*tableau 4-1*). Cependant, toutes ces contributions correspondant à autant de valences différentes du titane ont rapidement été supplantées par la prise en compte de possibles satellites et pics de perte d'énergie ainsi que des phénomènes d'écrantage et/ou de transitions intrabandes se produisant lors de l'éjection des photoélectrons.

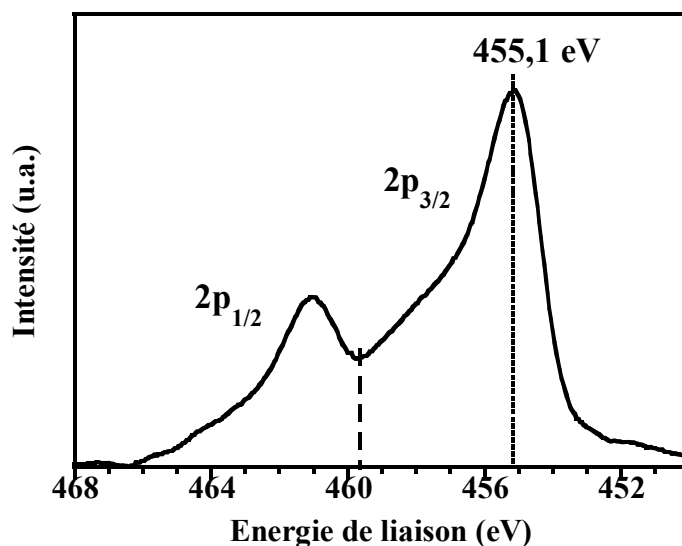


Figure 4-1 : Massif Ti2p type dans le cas d'un échantillon de TiN.

Par ailleurs, la forme du massif Ti2p dépend de façon non négligeable de la concentration en azote dans le film puisqu'il a été remarqué que l'augmentation du rapport N/Ti dans le composé entraînait à la fois un déplacement du massif vers les hautes énergies de liaison ainsi qu'une augmentation de l'intensité de l'épaule situé à environ 2,2 eV du pic principal [1]. La première observation a été interprétée par un transfert de charge des atomes de titane vers les atomes d'azote confirmant ainsi le caractère ionique de la liaison Ti-N [2, 3]. L'augmentation de l'intensité de l'épaule a été attribuée à l'existence d'un satellite dont l'intensité est liée au nombre d'électrons dans la bande de conduction Ti3d et donc au rapport N/Ti [1].

	Pic p^{al}	2^{ème} pic	3^{ème} pic	4^{ème} pic	
Energie de liaison (eV)	455,1	457,3	-	-	Références
2 contributions	TiN	TiO ₂			[4, 5]
	TiN	PPE			[5]
	TiN _x	TiO _x			[6]
Energie de liaison (eV)	455,1	456,7	458,3	-	
3 contributions	TiN	TiN _x O _y	TiO ₂		[3, 7, 8]
	TiN	TiN _x O _y	oxyde		[9]
	TiN	PPE	oxyde		[10]
	TiN	satellite	TiO ₂		[11]
	TiN	TiN _{x>1}	TiO ₂		[12]
Energie de liaison (eV)	455,1	456	457,3	459,1	
4 contributions	TiN	TiN _x O _y	TiN _u O _v	TiO ₂	[13]
	TiN	TiN _x O _y	satellite	TiO ₂	[11]
	TiN	TiN _x O _y	PPE	TiO ₂	[14, 15]
	TiN	PPE	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	[16]
	TiN	PPE + TiN _x O _y	PPE + Ti ₂ O ₃	TiO ₂	[17]

Tableau 4-1 : Récapitulatif des différentes désommutations du massif Ti2p de TiN rencontrées dans la littérature. Les énergies de liaisons sont des valeurs moyennes.
PPE : Pic de Perte d'Energie.

4-2. Analyse de films étalons de TiN

Devant la diversité des désomptions proposées pour le massif Ti₂p et les nombreuses interprétations les accompagnant, il a semblé judicieux de procéder à une étude préalable de façon à valider ou rejeter les différentes propositions.

4-2-1. Les échantillons

La technique de dépôt MOCVD utilisée lors de ce travail pour réaliser la croissance des films de TiN_xO_y ne permet pas de réaliser de véritables couches de TiN exemptes d'oxygène puisque l'utilisation de l'isopropoxyde de titane comme précurseur du titane entraîne obligatoirement l'incorporation d'oxygène dans les dépôts.

Ainsi, pour cette partie du travail, seule la couche réalisée à 750 °C, c'est à dire celle contenant, à priori, le moins d'oxygène, a été prise en considération. En complément, des couches minces de TiN_x ont été obtenues à travers des collaborations avec différents laboratoires, notamment le LME de l'Université de Belli-Mellal au Maroc, le LMS de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besançon et le LMIT de l'Université de Franche-Comté. Enfin, deux couches minces ont été fournies par IBM qui utilise les films de TiN comme barrière anti-diffusion dans la conception de composants électroniques. Tous ces échantillons « étalons » ont été réalisés par PVD (Physical Vapor Deposition), à partir d'une cible de titane bombardée par un faisceau d'ions argon dans une atmosphère gazeuse renfermant un mélange d'azote et d'argon [18, 19]. Les conditions d'élaboration dépendent du laboratoire de provenance des couches minces et ne sont pas identiques selon les échantillons puisque la stœchiométrie des films est fonction du rapport des pressions partielles P(N₂)/P(Ar) des gaz présents dans l'enceinte, celle-ci variant d'un laboratoire à l'autre. Enfin, certains dépôts ont été assistés par un bombardement ionique ou réalisés sur des substrats polarisés. Un éventail étendu de couches minces de TiN_x a ainsi pu être analysé par XPS.

4-2-2. Le problème de l'oxygène

L'ensemble des films de TiN a été analysé par XPS après un bombardement ionique à l'argon destiné à éliminer la couche de pollution de surface afin de pouvoir déterminer les différentes contributions du massif Ti2p. Cependant, même après un décapage prolongé de la surface (soixante minutes avec des ions de 5 keV), le pic O1s est visible dans les spectres de tous les échantillons, trahissant la présence d'oxygène dans les films. Dans le meilleur des cas, la proportion d'oxygène a été estimée à 12 % atomique (*figure 4-2*), cette valeur étant en général comprise entre 18 et 25 % atomique.

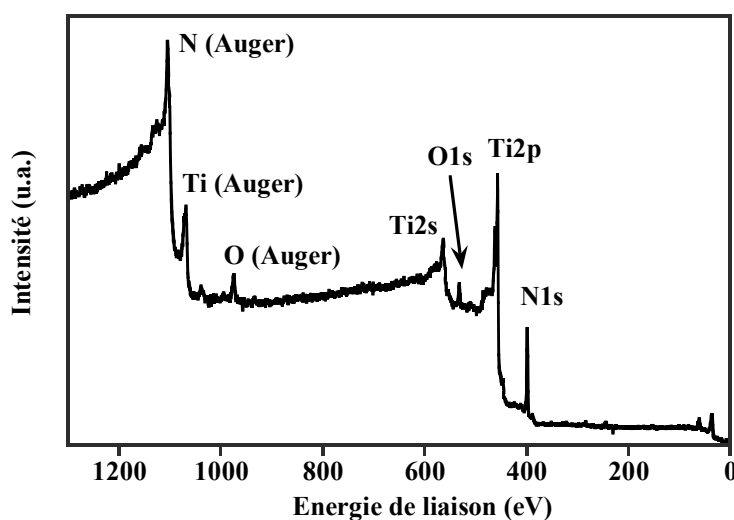


Figure 4-2 : Spectre XPS global d'une couche mince de TiN, élaborée au LMS, après un décapage ionique de 60 minutes (Ar^+ , $E = 5 \text{ keV}$, $I = 25 \text{ mA}$). L'échantillon contient 12 % atomique d'oxygène.

De telles proportions d'oxygène dans des couches de TiN élaborées par PVD n'ont jamais été rapportées jusqu'à présent. Cependant, les rares spectres complets de TiN (c'est à dire intégrant la transition de l'oxygène) proposés dans la littérature, présentent également une contribution O1s [20, 21]. En outre, lorsqu'il est indiqué, le pourcentage d'oxygène dans les films après décapage peut varier de moins de 2 % [1, 8, 22] jusqu'à 15 % [23, 24]. Cependant, quelle que soit cette quantité d'oxygène, aucun auteur ne la considère comme représentative de la composition du volume des films, l'oxyde étant supposé n'être qu'en surface. C'est vraisemblablement la raison pour laquelle la majorité d'entre eux estiment travailler avec des films de TiN et ne tiennent pas compte de l'oxygène détecté [4, 10, 12, 15, 21, 24, 25]. Malgré tout, certains auteurs jugent qu'il est nécessaire d'introduire des contributions attribuées à divers oxydes dans la désomation du massif Ti2p (tableau 4-1).

La présence d'oxygène au sein des couches de TiN, ceci quelle que soit la méthode d'élaboration des couches minces, a souvent été attribuée à un effet getter dû à la très grande affinité du titane envers l'oxygène [5, 8, 20]. Cet effet semble inévitable.

4-2-3. La contribution principale du massif Ti2p

Après le bombardement ionique destiné à nettoyer la surface de l'échantillon et après avoir recalé le spectre en énergie à partir de la position de pic O1s (à 531,0 eV), le massif du titane présente, pour chaque spectre XPS, un maximum à 455,1 eV. Cette contribution est attribuée à la phase TiN ou Ti(N,O) si la présence de l'oxygène n'est pas négligée. En effet, il doit être remarqué que cette position énergétique du pic principal est comprise entre celle de TiN (455,4 eV) et celle de TiO (455,0 eV), relevées dans la littérature. Néanmoins, s'il est notable que la faible contribution ionique dans les liaisons de TiN et TiO fait que la substitution de certains atomes d'azote par des atomes d'oxygène modifie légèrement le transfert de charge entre le titane et les anions, il n'est pas possible de tirer de conclusions sur la composition des films à partir de la valeur de la position du maximum du massif Ti2p.

4-2-4. Les pics de perte d'énergie

L'existence d'un ou de plusieurs pics de perte d'énergie dans les désommutations du massif Ti2p du nitrure de titane a été envisagée (*tableau 4-1*). En effet, lors de leur sortie de l'échantillon, les photoélectrons arrachés aux atomes de titane sont susceptibles d'être perturbés par les électrons de la bande de conduction et donc de perdre une partie de leur énergie. Les quantités d'énergie perdues sont fonction de la composition et des différentes phases présentes et peuvent être mises en évidence expérimentalement par EELS (*figure 4-3*).

Réaliser une étude EELS de couches de TiN afin de déterminer les phénomènes de pertes d'énergie pour ensuite les réintroduire dans la désommation du massif Ti2p obtenu en XPS a été proposé pour la première fois par Strydom [10]. Ce concept a depuis été largement repris et développé, conduisant à la mise en évidence de différents pics de pertes d'énergie en fonction de la stoechiométrie des films de TiN, les principaux étant situés à 1,6 et 3,1 eV du pic élastique [16, 26].

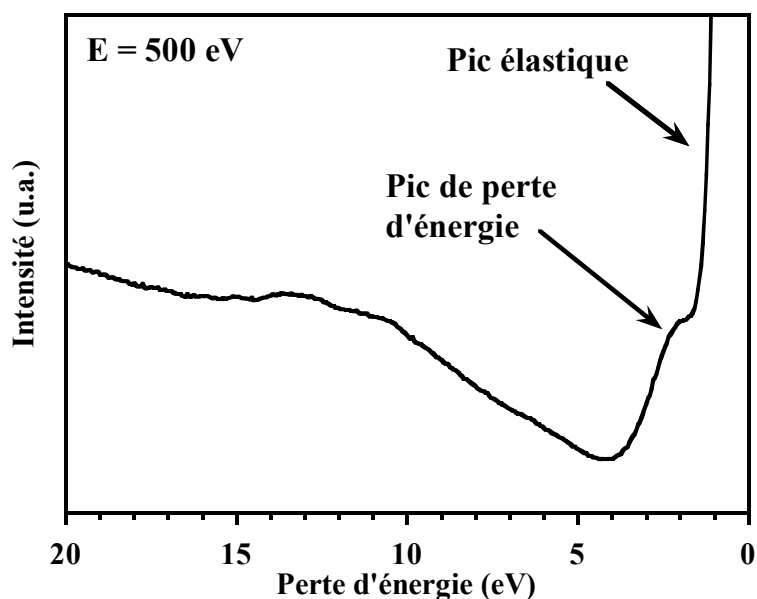


Figure 4-3 : Spectre EELS d'un film de TiN_xO_y élaboré à 750 °C.

Une étude EELS réalisée sur la couche de TiN_xO_y déposée à 750 °C a permis de mettre en évidence un unique pic de perte d'énergie, situé à 1,7 eV du pic élastique (figure 4-4). Il a été attribué à un phénomène de shake-up correspondant à la transition d'un électron de la bande $Ti3d$ vers un état vide de cette même bande (transition t_{1g} vers $2t_{2g}$) [10]. Par ailleurs, l'introduction dans le massif $Ti2p$ de cette contribution située à environ 1,65 eV de ce pic principal permet d'obtenir une correspondance correcte entre les spectres expérimentaux et leur reconstruction.

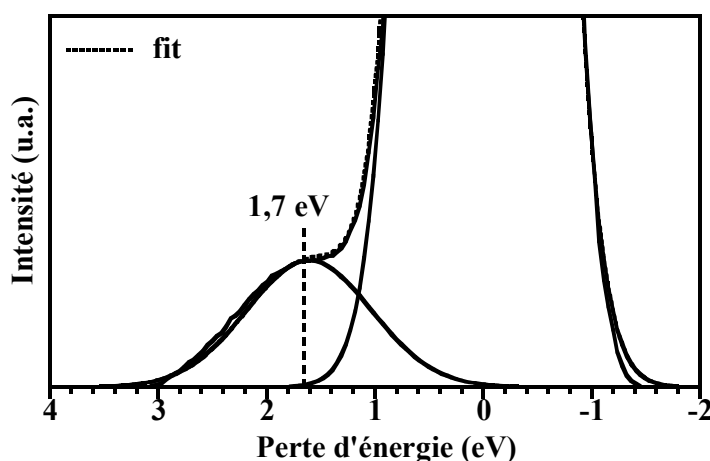


Figure 4-4 : Spectre EELS haute résolution d'un film de TiN_xO_y élaboré à 750 °C.

4-2-5. Le 3^{ème} pic nécessaire à la désomation

Pour tous les films de TiN (comportant plus ou moins d'oxygène) pour lesquels un pic de perte d'énergie est présent aux alentours de 1,65 eV du pic principal dans la désomation du massif Ti2p, il est nécessaire de rajouter, au minimum, une troisième contribution pour obtenir une reconstruction correcte de ce massif. Cette nouvelle contribution, qui implique l'existence de titane dans la couche avec un état chimique différent de celui du titane de la phase Ti(N,O), a souvent été attribuée à la présence d'une nouvelle phase telle que TiO₂ (tableau 4-1).

D'une façon générale, pour le dépôt de TiN_xO_y réalisé par MOCVD à 750 °C, ainsi que pour l'ensemble des films de TiN élaborés par PVD, la troisième contribution, située à 3,3 eV du pic principal, permet effectivement de compléter efficacement la désomation du massif Ti2p (figure 4-5) (tableau 4-2).

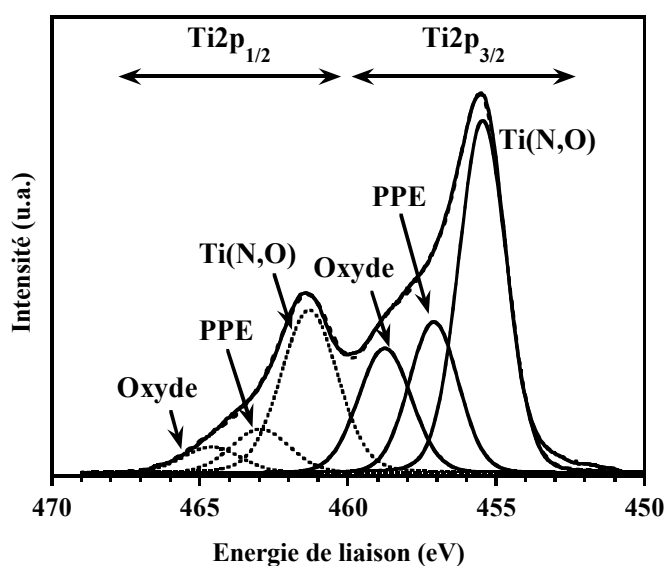


Figure 4-5 : Désomation du massif Ti2p de Ti(N,O).

Contributions		E _{liaison} (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)
Ti2p _{3/2}	Ti(N,O)	455,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1	20
	PPE	456,75 ± 0,2	2,0 ± 0,1	20
	Oxyde	458,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1	20
Ti2p _{1/2}	Ti(N,O)	460,9 ± 0,2	2,1 ± 0,1	20
	PPE	462,5 ± 0,2	2,2 ± 0,1	20
	Oxyde	464,2 ± 0,2	2,4 ± 0,1	20

Tableau 4-2 : Paramètres de désomation du massif Ti2p de Ti(N,O).
L/G : rapport Lorentzienne/Gaussienne.

Il apparaît clairement que cette troisième contribution est liée à la présence d'oxygène dans les films puisque l'allure du massif Ti2p évolue avec le pourcentage d'oxygène dans les couches : l'épaule située aux alentours de 458 eV semble se déplacer vers les hautes énergies de liaison et son intensité est d'autant plus grande que le pourcentage d'oxygène détecté par XPS est élevé (figure 4-6). Parallèlement, la proportion relative de la troisième contribution dans la désomation du massif augmente avec le pourcentage d'oxygène (figure 4-7).

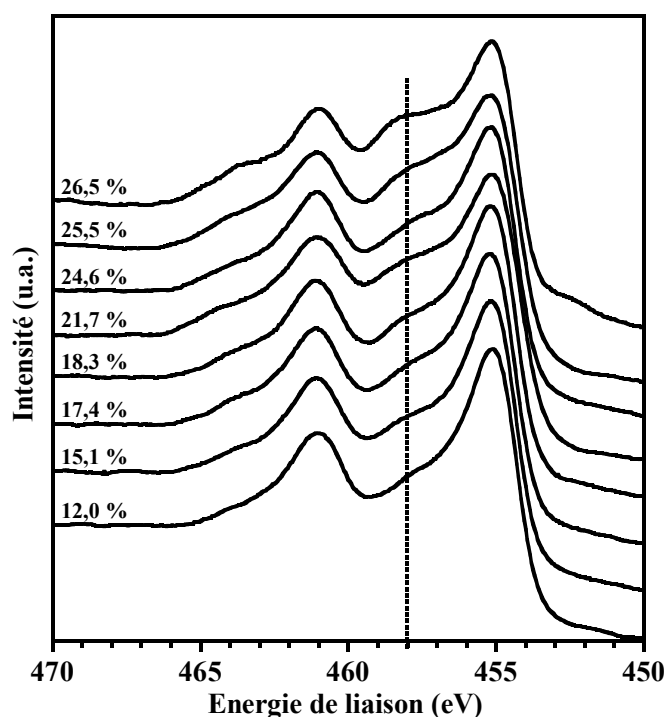


Figure 4-6 : Evolution de la forme du massif Ti2p de films de Ti(N,O) en fonction du pourcentage d'oxygène dans les couches.

En revanche, la position énergétique de ce massif n'évolue quasiment pas avec la quantité d'oxygène. Cette observation est importante et peut indiquer que la présence de l'oxygène ne modifie que trop peu le transfert de charge entre le titane et les anions pour que celui-ci soit détecté par XPS.

La position énergétique du troisième pic étant égale à 458,4 eV, il semble donc que le titane se trouve à un degré d'oxydation +4. Si ce titane était dans une phase propre, il s'agirait alors de TiO₂. Or, cette phase n'a pas pu être détectée, ni par DRX (cf. chapitre 3) ni par d'autres méthodes (cf. chapitre 5). Deux hypothèses peuvent alors être considérées.

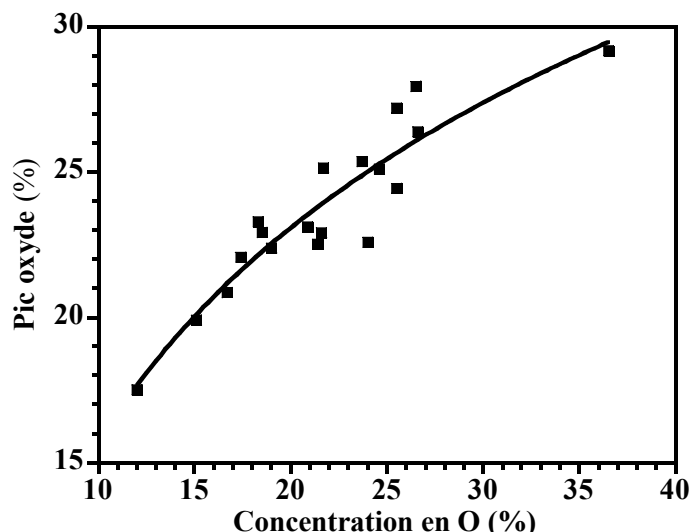


Figure 4-7 : Contribution du pic oxyde dans la désomation du massif Ti2p en fonction du pourcentage d'oxygène contenu dans les films de Ti(N,O).

La première part du principe que si une véritable phase « TiO₂ » ne peut être prise en compte, il est possible d'imaginer que certains atomes de titane de la phase TiN soient entourés spécifiquement d'atomes d'oxygène. Il s'agirait alors de cluster de type Ti-O₆ avec une structure proche de celle observée dans TiO₂. La seconde hypothèse est que la présence de titane à la valence +4 résulte de la réoxydation partielle de la surface de l'échantillon entre la fin du décapage ionique et l'acquisition des spectres XPS (cf § 3-2-3-3). Ces hypothèses sont discutées dans les deux paragraphes suivants.

4-2-6. Les résultats de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse concernant la présence de clusters de type Ti-O₆ dans les couches de TiN. En effet, cette technique est sensible aux modes de vibrations des atomes. Dans le cas particulier des structures ioniques composées de cations de valences élevées certaines vibrations peuvent dépendre de l'environnement de ces cations, c'est à dire, d'une certaine façon, de la structure à courte distance du matériau [27]. Ainsi, l'infrarouge peut permettre de préciser si des atomes de Ti entourés de six atomes d'oxygène sont effectivement présents dans l'épaisseur des films.

4-2-6-1. La préparation et la caractérisation de couches minces spécifiques réalisées sur des substrats de chlorure de sodium

Des couches minces de TiN_xO_y ont été synthétisées par MOCVD pour des températures s'échelonnant de 450 à 750 °C sur des substrats solubles : des monocristaux de NaCl. La température de fusion de ces cristaux étant d'environ 800 °C, des dépôts à 750 °C ont pu être réalisés. Bien que ce substrat soit également cubique à faces centrées, la différence de paramètre de maille avec celui de Ti(N,O) est trop importante pour obtenir une croissance épitaxiale.

Les films ont pu être récupérés sous forme de poudre après dissolution du substrat dans l'eau distillée afin de les analyser par spectroscopie infrarouge en transmission. Comme dans le cas des croissances réalisées sur des substrats en carbone, des techniques de caractérisation comme le MEB, la DRX et l'XPS ont été nécessaires afin de contrôler la reproductibilité des dépôts par rapport à ceux obtenus sur silicium.

Excepté pour des températures de croissances égales à 700 et 750 °C, les dépôts n'adhèrent pas au substrat. L'observation au MEB de la morphologie des échantillons réalisés sur chlorure de sodium montre que les films sont inhomogènes et qu'ils ont un aspect en « écailles » (*figure 4-8*). Bien qu'elles apparaissent plus denses, les couches minces élaborées à 700 et 750 °C sont également poreuses. Cependant, la forme des grains et l'aspect de « choux-fleurs », comme dans le cas des films déposés sur silicium sont conservés. La structure cristallographique n'a pu être déterminée par DRX que pour la couche mince synthétisée à 750 °C. Le diffractogramme comporte les pics de diffractions caractéristiques de la phase Ti(N,O) mais dont la position est plus proche de celle des pics des films élaborés à 700 °C sur silicium. Enfin, les analyses XPS ont confirmé, par la présence dans les spectres de pics attribués au chlore et au sodium, l'importante porosité des échantillons. La détermination de la composition, par XPS, du film déposé à 750 °C a révélé un pourcentage d'oxygène plus important que pour une couche mince élaborée à la même température sur silicium.

Ces résultats montrent que l'utilisation de monocristaux de chlorure de sodium comme substrat modifie la croissance des couches minces de TiN_xO_y . Indépendamment du fait que les couches minces adhèrent très mal au substrat, les caractéristiques des dépôts (morphologie, structure cristallographique et composition) ressemblent à celle des films élaborés à des températures inférieures sur silicium. Tout se passe comme si le chlorure de sodium, isolant, ne permettait pas d'atteindre la température souhaitée à la surface du substrat. Cette hypothèse n'est certainement pas la seule explication aux changements de nature des couches minces. Il s'avère donc assez risqué de tirer des conclusions trop hâtives en confrontant les résultats des caractérisations obtenues pour des croissances réalisées sur chlorure de sodium avec ceux des dépôts sur silicium. Ces échantillons ont toutefois été analysés par spectroscopie infrarouge.

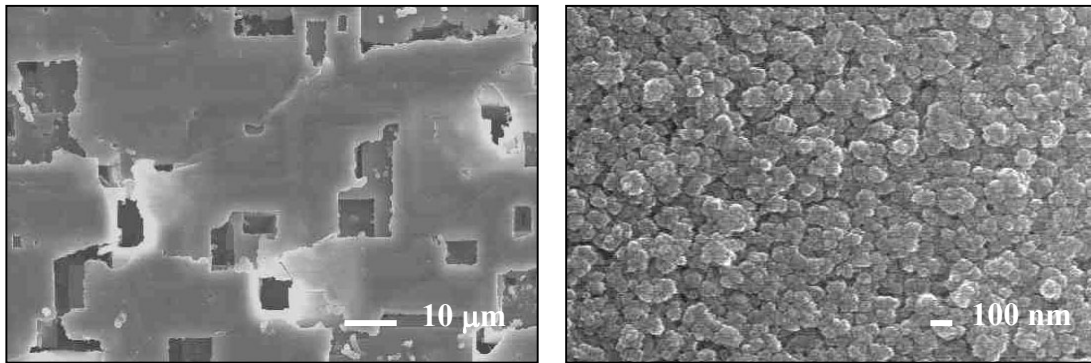


Figure 4-8 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage et représentant la morphologie de la surface des couches minces de TiN_xO_y déposées sur chlorure de sodium à 750 °C.

4-2-6-2. Résultats expérimentaux

L'objectif premier de la spectroscopie infrarouge est de vérifier l'existence, au sein du matériau, de liaisons Ti-O-Ti dont les fréquences de vibration correspondent à celles observées dans le cas de TiO_2 . Ces modes de vibration conduisent généralement à des bandes d'absorption comprises entre 300 et 900 cm^{-1} [28]. Les liaisons Ti-O-Ti dans TiO_2 sont à l'origine de maxima d'absorption localisés autour de 370, 430, 490, 650 et 850 cm^{-1} [29-34]

Des poudres d'oxyde de titane, TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 , ainsi que du TiN pulvérulent, ont également été analysés par spectroscopie infrarouge en transmission afin d'obtenir des spectres références. Deux bandes d'absorption, caractéristiques manifestement de liaisons Ti-O-Ti et situées vers 450 et 510 cm^{-1} , sont présentes dans le spectre de TiO_2 (figure 4-9). Deux autres minima de transmission, à 490 et 520 cm^{-1} , sont caractéristiques des liaisons

entre le titane et l'oxygène dans les poudres de Ti_2O_3 . En revanche, aucune de ces bandes, spécifiques à TiO_2 ou Ti_2O_3 , ne se retrouve dans le spectre infrarouge obtenu à partir du dépôt de TiN_xO_y à 750 °C. Ce spectre ne comporte pas de bande d'absorption, tout comme les spectres de TiN et TiO dont les systèmes cristallins sont très proches.

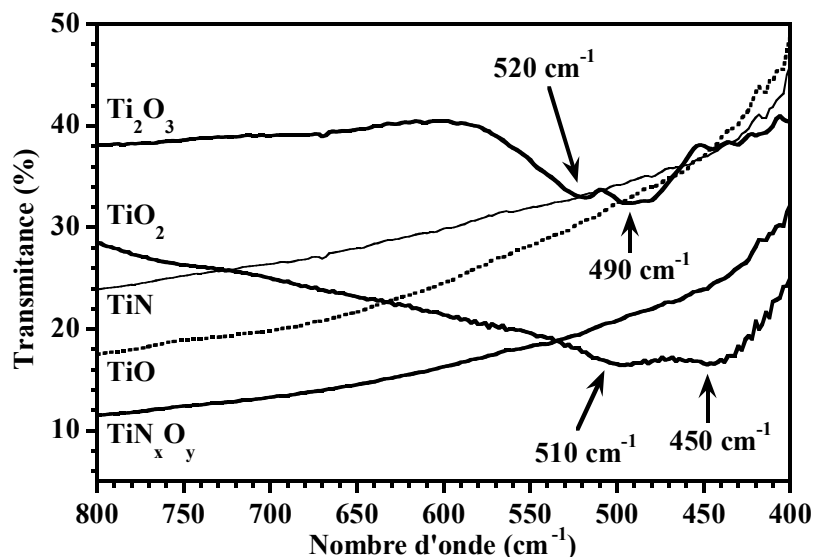


Figure 4-9 : Spectres infrarouge en transmission obtenus à partir de poudres d'oxydes et de nitrure de titane.

La spectroscopie infrarouge n'a pas permis de mettre en évidence, de manière formelle, la présence, en volume, d'un oxyde de titane différent de la phase $Ti(N,O)$ comme le laisse supposer le troisième pic introduit dans la désomation du massif $Ti2p$. Cependant il est difficile d'exclure complètement l'existence, au sein des échantillons, d'atomes de titane se trouvant entourés de six atomes d'oxygène dans la structure $Ti(N,O)$ et à l'état d'oxydation +4. En outre, la présence d'un oxyde de titane à l'extrême surface des échantillons, et dû à sa ré-oxydation sous ultra-vide après le décapage argon, ne peut pas expliquer à lui seul les variations si importantes de la contribution du troisième pic dans la désomation totale du massif $Ti2p$.

4-2-7. Etude des massifs N1s et O1s

Outre le massif Ti2p dont la forme évolue en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans les films, les massifs XPS N1s et O1s sont également sensibles à l'oxydation de la surface, puisque la présence d'espèces adsorbées telles que O₂, H₂O, OH⁻ ou N₂ sont caractéristiques d'un échantillon oxydé et se retrouvent dans la désomation des massifs (tableau 4-3).

Dans le cas de la couche mince de TiN_xO_y déposée par MOCVD à 750 °C, le massif N1s est constitué de trois contributions avant le décapage de la surface (figure 4-10). Le pic principal, situé à 397,0 eV et dont l'intensité augmente après le bombardement ionique, est attribué à la phase Ti(N,O). Bien que peu de carbone soit présent dans le film après nettoyage de sa surface, le deuxième pic, à 399,3 eV, correspond vraisemblablement à des liaisons C-N [35, 36]. Le pic, centré à 401,2 eV et qui disparaît complètement avec le bombardement Ar⁺ est à relier à la présence de N₂ adsorbé chimiquement en surface, résultat de l'oxydation de la surface [37, 38].

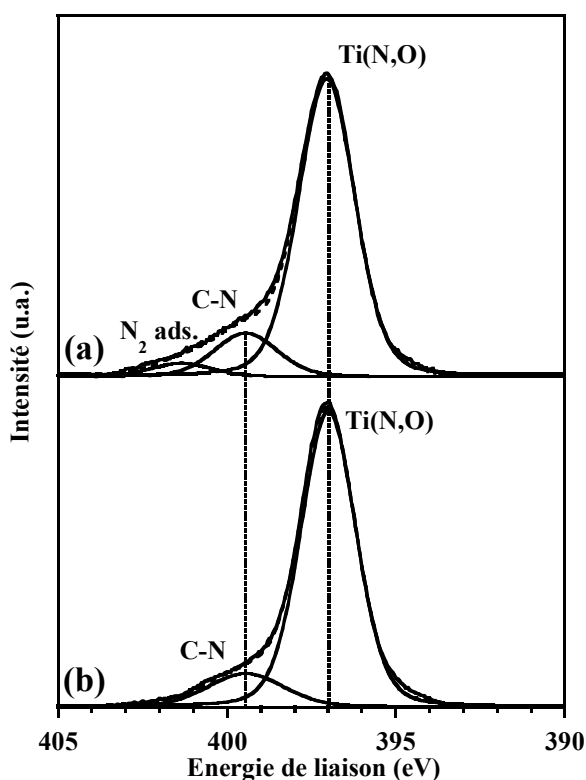


Figure 4-10 : Désomation du massif N1s de la couche mince de TiN_xO_y déposée à 750 °C. (a) avant bombardement Ar⁺ ; (b) après bombardement Ar⁺.

Le massif O1s contient également trois pics avant décapage ionique (figure 4-11). La contribution principale, située à 531,0 eV est attribuée à l'oxygène de valence -2, c'est à dire aussi bien l'oxygène de TiO₂, majoritaire avant le décapage ionique [3, 9, 15, 39], que l'oxygène de la phase Ti(N,O) après le bombardement argon [16]. En effet, l'environnement chimique de l'oxygène n'est pas suffisamment différent entre ces phases pour modifier la valence de l'oxygène et pouvoir distinguer deux contributions en XPS. Le pic situé à 532,5 eV est dû à des groupements OH⁻ adsorbés en surface et provenant de la décomposition de l'eau [3, 11, 15, 16]. Cette espèce est éliminée lors du bombardement ionique. Une dernière contribution, située à 533,4 eV et toujours présente après le décapage de la surface, est habituellement attribuée à des liaisons avec le carbone résiduel des films [3, 15, 16, 40] (tableau 4-3).

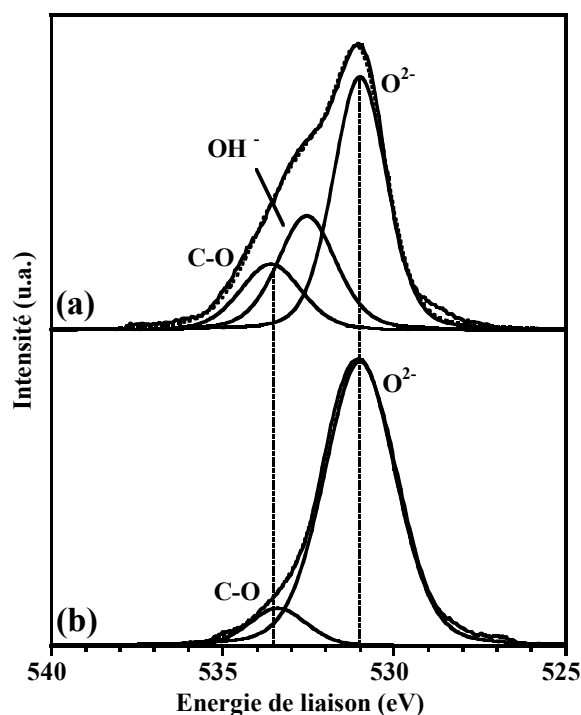


Figure 4-11 : Désommission du massif O1s de la couche mince de TiN_xO_y déposée à 750 °C.
(a) avant bombardement Ar⁺ ; (b) après bombardement Ar⁺.

Toutes les espèces qui ont disparu après le bombardement ionique, c'est à dire N₂ dans le massif N1s, OH⁻ et TiO₂ dans le cas du spectre O1s, sont difficiles à mettre en évidence après l'oxydation sous ultra-vide, celle-ci n'étant que partielle.

Contributions		Avant bombardement Ar ⁺		Après bombardement Ar ⁺	
		Energie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Energie de liaison (eV)	FWHM (eV)
N1s	Ti(N,O)	397,0	1,9 ± 0,2	397,0	1,8 ± 0,2
	C-N	399,3	2,5 ± 0,2	399,3	2,5 ± 0,2
	N ₂ ads.	401,2	2,2 ± 0,2	-	-
O1s	O ²⁻	531,0	2,1 ± 0,2	531,0	2,3 ± 0,2
	OH ⁻	532,5	2,1 ± 0,2	-	-
	C-O	533,4	2,3 ± 0,2	533,4	2,4 ± 0,2

Tableau 4-3 : Paramètres de désomation des massifs N1s et O1s dans le cas de couches minces de TiN_xO_y.

4-3. Conclusion du chapitre 4

L'étude de la phase Ti(N,O) se heurte à une difficulté majeure et récurrente : réussir à obtenir, sous forme de couche mince, du nitrure de titane pur exempt d'oxygène. En effet, que les films soient élaborés par CVD ou PVD, l'incorporation d'oxygène semble inévitable et se produit généralement, par effet getter, lors de la réalisation des dépôts, même dans une enceinte où règne un vide secondaire. Cet effet getter est également à l'origine de la réoxydation partielle de la surface des films de TiN_xO_y sous ultra-vide, et à laquelle les techniques d'analyse de surface sont particulièrement sensibles.

Cependant, la caractérisation de ces couches minces de TiN_xO_y par XPS, et notamment la désomation du massif Ti2p, a montré que si la majorité de l'oxygène se trouve dans la phase Ti(N,O), il existe également, au sein même de la structure, des groupements probablement très proches de la structure élémentaire d'un oxyde de titane de type TiO₂. Bien que l'existence de tels clusters n'ait pas été confirmée par spectroscopie infrarouge, il semble peu probable que les atomes de titane à l'état d'oxydation +4 détectés par XPS soient uniquement la conséquence de la réoxydation de la surface sous ultra-vide constatée après le décapage des échantillons. De plus, lorsque le pourcentage d'oxygène dans les couches augmente, l'intensité du troisième pic de la désomation XPS, attribué généralement à un oxyde de titane, croît. Ainsi, l'incorporation d'oxygène supplémentaire favoriserait la formation de clusters de type TiO₂.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

- [1] L. Porte, L. Roux and J. Hanus, *Vacancy effects in the x-ray photoelectron spectra of TiN_x*, Physical review B, 28 (6) (1983) 3214-3224.
- [2] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan and J.-C. Parlebas, *Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations*, Journal of physical condensed matter, 9 (1997) 8453-8463.
- [3] L. Wicikowski, B. Kusz, L. Murawski, K. Szaniawska and B. Susla, *AFM and XPS study of nitrated TiO₂ and SiO₂-TiO₂ sol-gel derived films*, Vacuum, 54 (1999) 221-225.
- [4] P. Y. Jouan, M. C. Peignon, C. Cardinaud and G. Lempérière, *Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*, Applied surface science, 68 (1993) 595-603.
- [5] M. Guemmaz, A. Mosser and J.-C. Parlebas, *Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 107 (2000) 91-101.
- [6] S. Hofmann, *Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2789-2796.
- [7] K. S. Robinson and P. M. A. Sherwood, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films*, Surface and interface analysis, 6 (6) (1984) 261-266.
- [8] F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *Characterization of titanium nitrides films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates*, Surface and coatings technology, 130 (2000) 290-296.
- [9] N. C. Saha and H. G. Tompkins, *Titanium nitride oxidation chemistry: an x-ray photoelectron spectroscopy study*, Journal of applied physics, 72 (7) (1992) 3072-3079.
- [10] I. L. R. Strydom and S. Hofmann, *The contribution of characteristic energy losses in the core-level x-ray photoelectron spectroscopy peaks of Ti and (Ti, Al)N studied by electron energy loss spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 56 (1991) 85-103.
- [11] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek and M. Metikos-Hukovic, *Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS*, Surface and interface analysis, 23 (1995) 529-539.
- [12] Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, M.-S. Lee, D.-K. Kim, D.-Y. Jin, T.-H. Nam, H.-J. Ahn and D.-K. Park, *Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering*, Journal of Crystal Growth, 234 (2002) 498-504.
- [13] R. D. Arnell, J. S. Colligon, K. F. Minnebaev and V. E. Yurasova, *The effect of nitrogen content on the structure and mechanical properties of TiN films produced by magnetron sputtering*, Vacuum, 47 (5) (1996) 425-431.

- [14] I. Milosev and H.-H. Strehblow, *Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation*, Thin solid films, 303 (1997) 246-254.
- [15] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment*, Surface and interface analysis, 21 (1994) 467-473.
- [16] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study*, Applied surface science, 84 (1995) 357-371.
- [17] C. L. Louw, I. L. R. Strydom, K. v. d. Heever and M. J. v. Staden, *Selective steam oxidation of titanium and aluminium in TiN and (Ti, Al)N physically vapour deposited coatings on dental surgical tools*, Surface and coatings technology, 49 (1991) 348-352.
- [18] N. Martin, O. Banakh, A. M. E. Santo, S. Springer, R. Sanjines, J. Takadoum and F. Lévy, *Correlation between processing and properties of TiO_xN_y thin films deposited by the reactive gas pulsing technique*, Chemical physics letters, 185 (123) (2001) 133.
- [19] A. Thobor, C. Rousselot, C. Clement, J. Takadoum, N. Martin, R. Sanjines and F. Levy, *Enhancement of mechanical properties of TiN/AlN multilayers by modifying the number and the quality of interfaces.*, Surface and coatings technology, 124 (2000) 210-221.
- [20] J. Zhao, E. G. Garza, K. Lam and C. M. Jones, *Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using x-ray photoelectron spectroscopy*, Applied surface science, 158 (2000) 246-251.
- [21] R. D. Arnell, J. S. Colligon, K. F. Minnebaev and V. E. Yurasova, *The effect of nitrogen content on the structure and mechanical properties of TiN films produced by magnetron sputtering*, Vacuum, 47 (5) (1996) 425-431.
- [22] M. J. Vasile, A. B. Emerson and F. A. Baiocchi, *The characterization of titanium nitride by x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering*, Journal of vacuum science technology A, 8 (1) (1990) 99-105.
- [23] I. Bertoti, A. Toth, M. Mohai and T. Ujvari, *Comparison of composition and bonding states of constituents in CN_x layers prepared by D.C. plasma and magnetron sputtering*, Surface and interface analysis, 30 (2000) 538-543.
- [24] F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola and I. Mangieri, *Dry etching of titanium nitride thin films in CF₄-O₂ plasma*, Journal of vacuum science technology A, 13 (2) (1994) 335-342.
- [25] B. J. Burrow, A. E. Morgan and R. C. Ellwanger, *A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy measurements on sputter-deposited titanium nitride thin films*, Journal of vacuum science technology A, 4 (6) (1986) 2463.
- [26] O. Contreras, A. Duarte-Moller, G. A. Hirata and M. Avalos-Borja, *EELS characterization of TiN grown by the DC sputtering technique*, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 105 (1999) 129-133.
- [27] Prudhomme, *Thèse d'Etat*, Louvain la Neuve, (1970).

- [28] T. Zeng, Y. Qiu, L. Chen and X. Song, *Microstructure and phase evolution of TiO₂ precursors prepared by peptization-hydrolysis method using polycarboxylic acid as peptizing agent*, Material Chemistry and Physics, 56 (1998) 163-170.
- [29] F. Gervais and J. F. Baumard, *LO phonon - plasmon coupling in non - stoichiometric rutile TiO₂*, Solid State Communications, 21 (1976) 861-865.
- [30] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Propovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic and K. Furic, *Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure*, Materials science and engineering B, 47 (1997) 33-40.
- [31] H. Izutsu, *Structure and properties of TiO₂ - SiO₂ prepared by sol-gel method in the presence of tartaric acid*, Material Research Bulletin, 32 (9) (1997) 1303-1311.
- [32] Y. Djaoued, R. Taj, R. Brüning, S. Badilescu, P. V. Ashrit, G. Bader and T. Vo-Van, *Study of the phase transition and the thermal nitridation of nanocrystalline sol-gel titania films*, Journal of non crystalline solids, 297 (2002) 55-66.
- [33] U. Gesenhues and T. Rentschler, *Crystal growth and defect structure of Al³⁺-doped rutile*, Journal of solid state chemistry, 143 (1999) 210-218.
- [34] M. Nakamura, D. Korzec, T. Aoki, J. Engemann and Y. Hatanaka, *Characterization of TiO_x film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using a multi-jet hollow cathode plasma source*, Applied surface science, 175-176 (2001) 697-702.
- [35] P. Petrov, D. B. Dimitrov, D. Papadimitriou, G. Beshkov, V. Krastev and C. Georgiev, *Raman and x-ray photoelectron spectroscopy study of carbon nitride thin films*, Applied surface science, 151 (1999) 233-238.
- [36] M. Jelinek, J. Zemek, M. Trchova, V. Vorlicek, J. Lancok, R. Tomov and M. Simeckova, *CN_x films created by laser deposition and r.f. discharge: XPS, FTIR and Raman analysis*, Thin solid films, 366 (2000) 69-76.
- [37] F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere*, Thin solid films, 355-356 (1999) 374-379.
- [38] N. Heide, B. Siemensmeyer and J. W. Schultze, *Surface characterization and electrochemical behaviour of nitrogen- and carbon- implanted titanium*, Surface and interface analysis, 19 (1992) 423-429.
- [39] N. C. d. Cruz, E. C. Rangel, J. Wang, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, S. G. C. Castro and M. A. B. d. Moraes, *Properties of titanium oxide films obtained by PECVD*, Surface and coatings technology, 126 (2000) 123-130.
- [40] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin and J. Sevely, *Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys*, Thin solid films, 270 (1995) 177-183.

Chapitre 5

Mise en évidence

par réactivité

de la présence de TiO_2

dans des films de TiN_xO_y

L'oxynitride de titane déposé par LP-MOCVD à 750 °C est apparemment constitué d'une seule phase isomorphe de TiN. Cette phase est aussi présente lorsque la température d'élaboration décroît. Cependant, il reste à contrôler si d'autres composés apparaissent, notamment du fait de l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans les couches. La diffraction des rayons X ne révélant aucune phase cristallisée, deux méthodes ont été utilisées pour éventuellement révéler la présence de phases amorphes au sein des dépôts réalisés en dessous de 750 °C : le couplage bombardement ionique/analyses XPS et des recuits en atmosphère neutre destinés à faire cristalliser les phases amorphes. Ces résultats ont par la suite été confirmés par spectroscopie Raman.

5-1. Le couplage bombardement Ar^+ / analyses XPS

La première méthode qui a permis de révéler les différentes phases dans les couches minces de TiN_xO_y est basée sur la caractérisation par XPS à laquelle a été associé un bombardement ionique destiné à faire évoluer différemment la structure des diverses phases présentes dans le matériau.

5-1-1. Première approche par XPS

L'étude présente trouve son origine dans le fait que la forme du massif Ti2p, correspondant aux dépôts réalisés entre 450 et 750 °C, évolue de façon différente lors du décapage ionique de la surface des échantillons. Par ailleurs, lorsque la température de croissance diminue, le maximum du massif enregistré après abrasion ionique, se déplace depuis 455,1 eV pour une couche réalisée à 750 °C, jusqu'à 458,4 eV pour un dépôt réalisé à 450 °C (*figure 5-1*). Or, cette dernière valeur peut correspondre à un oxyde de titane de type TiO_2 .

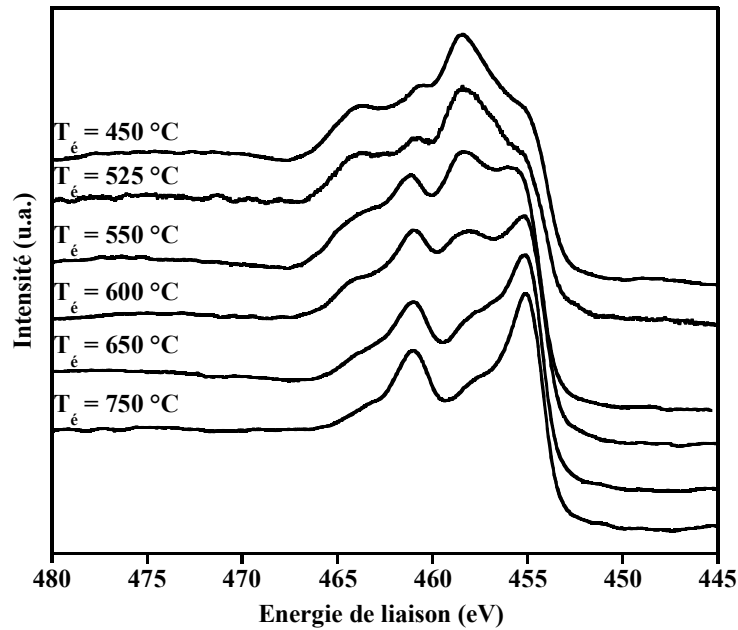


Figure 5-1 : Evolution du massif $Ti2p$ de couches minces de TiN_xO_y en fonction de leur température d'élaboration.

5-1-1-1. Le massif $Ti2p$ de TiO_2

Lors du bombardement d'un échantillon de TiO_2 avec des ions argon, une réduction de la surface est observée. Elle est provoquée par un phénomène de pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène vis à vis du titane avec création de lacunes anioniques [1, 2]. Celles-ci entraînent la réduction d'une partie des cations adjacents par peuplement des orbitales 3d [3]. Le taux de pulvérisation préférentielle dans TiO_2 dépend uniquement de la fluence des ions incidents et non pas de leur énergie [4, 5]. Cette réduction de la surface peut être mise en évidence par XPS et se caractérise par l'apparition d'un épaulement du côté des basses énergies de liaison puis par l'élargissement du massif $Ti2p$. Celui-ci est dû à la réduction d'une partie des ions Ti^{4+} et donc à l'apparition des contributions Ti^{3+} et Ti^{2+} séparées respectivement de 1,7 et 3,4 eV du pic principal (*figure 5-2*). Le taux de réduction du dioxyde de titane, en fonction des conditions de bombardement, peut être suivi par l'évolution des aires des contributions Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} . Lorsque le temps de bombardement est suffisamment long (au minimum trente minutes pour les couches minces de 300 nm déposées sur Si), un régime stationnaire, pour lequel il n'y a plus d'évolution de la forme du massif $Ti2p$, est atteint. Ce régime stationnaire serait plus rapide à se mettre en place pour une couches de

TiO_2 de 45 nm d'épaisseur que pour une couche de 12 nm, sans qu'aucune explication ne soit avancée [5].

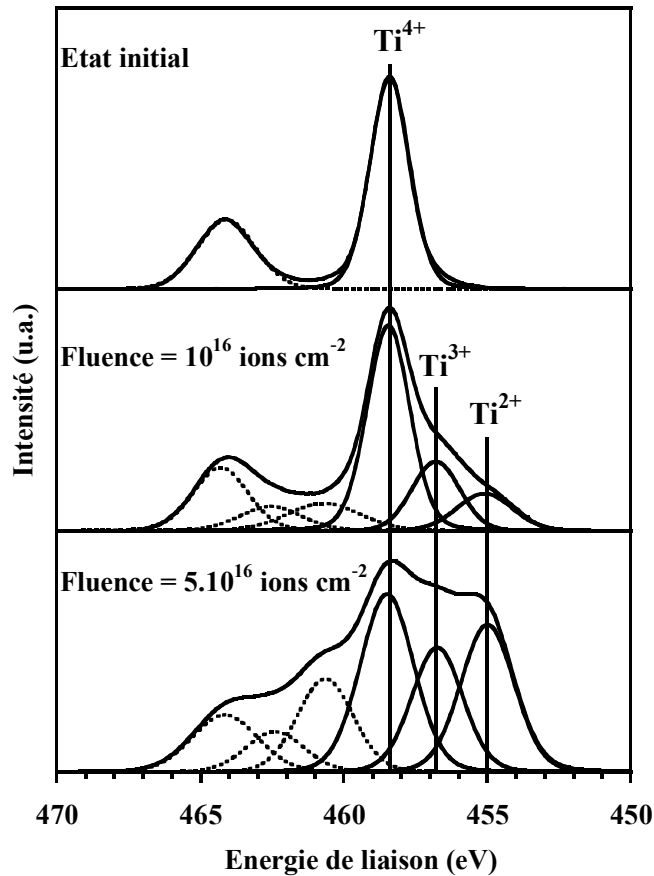


Figure 5-2 : Evolution du massif $\text{Ti}2p$ en fonction du bombardement Ar^+ dans le cas d'un échantillon de TiO_2 .

Une étude réalisée à partir de films de TiO_2 déposés sur silicium, a permis de déterminer le comportement de couches minces de TiO_2 vis à vis d'une abrasion ionique ainsi que les paramètres de désomation du massif $\text{Ti}2p$ dans le cas de TiO_2 stœchiométrique et réduit par le bombardement ionique. Mis à part des largeurs à mi-hauteur plus importantes, les paramètres de désomation sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas de monocristaux et correspondent à ceux rencontrés dans la littérature [6-8] (tableau 5-1). Notamment, un écart de 5,7 eV est maintenu constant entre les composantes $\text{Ti}2p_{3/2}$ et $\text{Ti}2p_{1/2}$ de même valence [4, 9] ainsi qu'un écart constant de 1,7 eV entre deux degrés d'oxydation successifs lorsque le dioxyde de titane n'est plus stœchiométrique (figure 5-3).

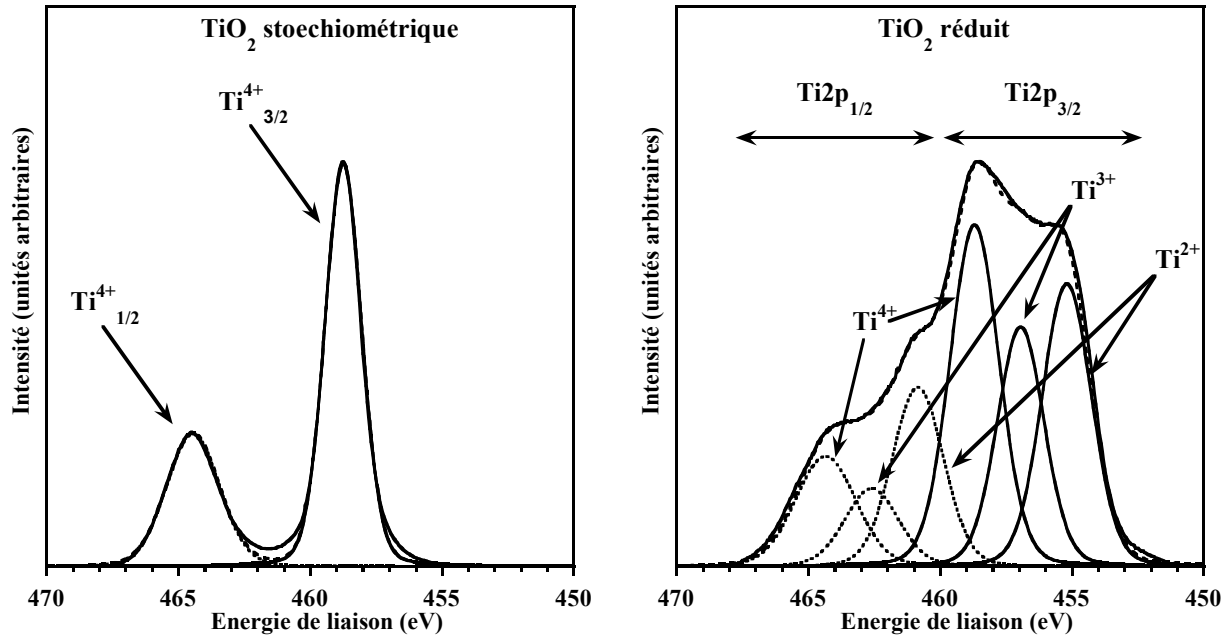


Figure 5-3 : Désommission du massif $Ti2p$ de TiO_2 stœchiométrique et réduit .

Contributions		Monocristal			Film mince		
		$E_{liaison}$ (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	$E_{liaison}$ (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)
$Ti2p_{3/2}$	Ti^{4+}	$458,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$	20	$458,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	20
	Ti^{3+}	$457,0 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$	20	$457,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	20
	Ti^{2+}	$455,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$	20	$455,3 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	20
$Ti2p_{1/2}$	Ti^{4+}	$464,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	20	$464,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	20
	Ti^{3+}	$462,7 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	20	$462,7 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	20
	Ti^{2+}	$461,0 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	20	$461,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	20

Tableau 5-1 : Paramètres de désommission du massif $Ti2p$ de TiO_2 .
L/G : rapport lorentzienne/gaussienne.

Ce phénomène de pulvérisation préférentielle a été observé quelle que soit la forme cristalline de TiO_2 , rutile, anatase ou amorphe, et qu'il soit sous forme de monocristal de poudre ou de couche mince. Dans tous les cas, lorsque l'état stationnaire est atteint, le taux de réduction de la surface est toujours le même et les contributions des états d'oxydation Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} sont respectivement égales à 44, 20 et 36%. La composition moyenne de l'oxyde de surface détectée par XPS est alors $TiO_{1,5}$ et correspond assez bien à la valeur 1,53 déterminée par Li et coll. ($TiO_{1,53}$) [10]. Il est possible d'associer ce phénomène de pulvérisation préférentielle de l'oxygène avec la diffusion de lacunes d'oxygène dans les

couches atomiques touchées par l'irradiation et d'obtenir un équilibre électronique entre les différents degrés d'oxydation du titane [11] :



5-1-1-2. Simulation des bombardements

Afin de déterminer l'influence de l'angle d'incidence et de la nature des ions utilisés sur la pulvérisation de couches minces de TiO_2 de 300 nm d'épaisseur, des simulations ont été réalisées à l'aide du code TRIM. Les paramètres de simulation retenus sont les suivants :

- énergie incidente de 5 keV, ions Ar^+ et angle d'incidence variable dans le premier cas,
- énergie incidente de 5 keV, angle incident de 45° et masse des ions variable dans le second cas.

L'efficacité du bombardement augmente avec l'angle d'incidence considéré par rapport à la normale à la surface (*figure 5-4*). Le taux de pulvérisation passe par un maximum pour un angle de 80° et chute brutalement au delà de cet angle. Cependant, ce phénomène étant observé à la fois pour le titane et l'oxygène, le rapport des taux de pulvérisation reste à peu près constant et de valeur moyenne égale à 3,4. De même, l'efficacité du bombardement est d'autant plus grande que la masse des ions incidents est élevée (*figure 5-5*), mais, cette fois encore, le rapport des taux de pulvérisation entre le titane et l'oxygène est de 3,4 quel que soit l'ion utilisé.

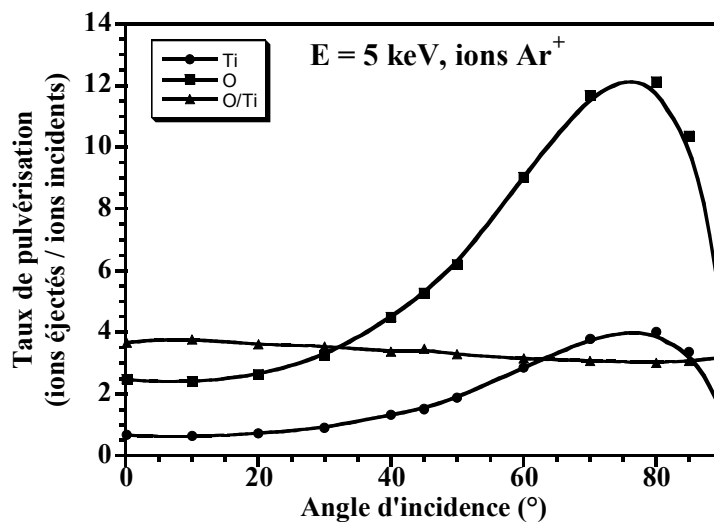


Figure 5-4 : Influence de l'angle d'incidence sur la pulvérisation de TiO_2 .

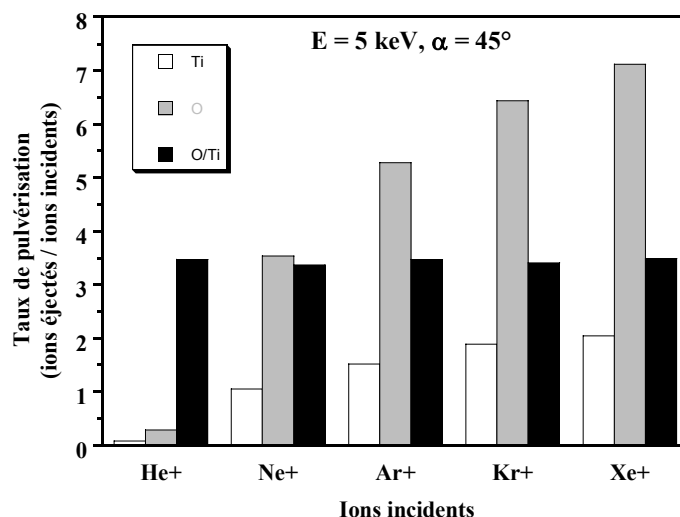


Figure 5-5 : Influence de la nature des ions incidents sur la pulvérisation de TiO_2 .

Ainsi, la pulvérisation préférentielle qui se produit lors du bombardement de TiO_2 n'est affectée que par la fluence des ions incidents, c'est à dire la durée de pulvérisation. En revanche, ce modèle ne prend en compte que la première couche du matériau et ne donne aucune précision sur la profondeur réellement affectée par le bombardement. Or celle-ci dépend à la fois de l'angle d'incidence, de la masse de l'ion utilisé et de son énergie cinétique. Les analyses XPS se faisant sur une dizaine de nanomètres de profondeur, les compositions déterminées après décapage seront sensibles aux conditions expérimentales choisies pour le bombardement. De plus, ce modèle étant basé sur les interactions de type Monte Carlo il est plutôt adapté aux matériaux amorphes.

5-1-2. Le massif $Ti2p$ de $Ti(N,O)$

Lors du bombardement d'une couche de $Ti(N,O)$ par des ions Ar^+ , la forme du massif $Ti2p$ n'évolue qu'aux premiers instants puisque la couche de pollution présente en surface est éliminée (cf. chapitre précédent). Néanmoins, la structure et la composition de la surface du matériau ne semblent être affectées par aucun phénomène de pulvérisation préférentielle (figure 5-6). En particulier, aucun élargissement du massif du côté des basses énergies de liaison n'apparaît et la désomation se réalise à l'aide de trois contributions (cf. § 4-2-5).

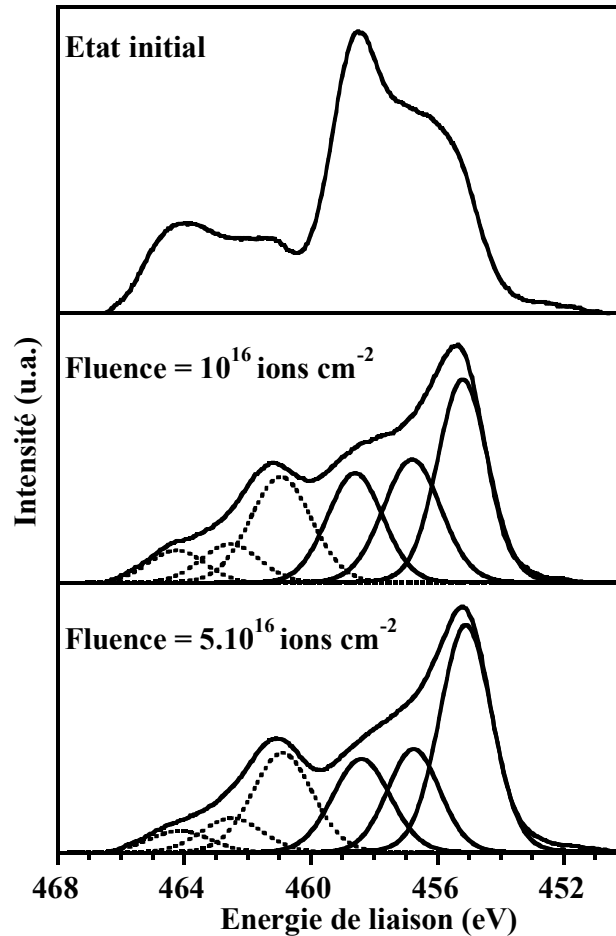


Figure 5-6 : Evolution du massif Ti2p en fonction du bombardement Ar^+ dans le cas d'un film de $Ti(N,O)$.

Cette désomation est cependant très différente de celle de TiO_2 puisqu'elle n'évolue pas lors d'un bombardement argon prolongé. En effet, la structure $Ti(N,O)$ est insensible aux ions Ar^+ . C'est cette différence fondamentale de comportement vis à vis d'un flux d'ions Ar^+ qui sera exploitée par la suite pour réaliser la caractérisation.

5-1-3. L'analyse factorielle

Le fort pourcentage d'oxygène contenu dans les couches minces élaborées aux plus basses températures ainsi que la forme du massif Ti2p de ces mêmes échantillons permettent d'envisager la présence d'un oxyde de titane de type TiO_2 . Dans l'hypothèse où celui-ci coexisterait avec la phase $Ti(N,O)$, la désomation du massif Ti2p devrait être effectuée avec l'ensemble des contributions de chacune des deux phases, c'est à dire douze pics au total (en considérant les contributions $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$). Une telle désomation n'étant pas envisageable,

l'exploitation des spectres XPS a été réalisée à l'aide d'une technique inspirée de l'analyse factorielle et ne nécessitant pas l'introduction de trop nombreux pics.

5-1-3-1. Le principe de l'analyse factorielle

L'analyse factorielle est une technique de résolution numérique permettant de déterminer les variations de composition d'un solide [12, 13]. Elle est principalement employée lors de la réalisation de profils AES. Il s'agit de reconstruire le spectre expérimental d'un échantillon, constitué de plusieurs phases, à l'aide d'une combinaison linéaire des spectres références de chaque composé pur. Pour cela, l'ensemble des spectres AES enregistrés lors de la réalisation du profil est reporté sous la forme d'une matrice où chaque colonne représente un spectre expérimental. Cette matrice est ensuite décomposée en produit de deux autres matrices, l'une constituée par les spectres des phases références, la deuxième contenant les coefficients à affecter à chaque spectre référence.

Cette méthode permet ainsi de déterminer le nombre de composés et leur pondération à partir d'un spectre expérimental du mélange, à condition toutefois qu'il n'y ait pas d'interaction entre les différentes phases et que leurs contributions soient indépendantes les unes des autres. L'analyse factorielle a déjà été utilisée avec succès dans le cas d'alliages [14], de céramiques [15] et même d'oxydes de titane [5, 13, 16, 17].

5-1-3-2. Application de l'analyse factorielle aux couches minces de TiN_xO_y

5-1-3-2-1. Le mode opératoire

Le principe de la reconstruction d'un spectre expérimental par combinaison linéaire des spectres références des phases en présence a été appliqué aux massifs Ti2p des couches minces de TiN_xO_y élaborées à différentes températures. Il s'agissait ici de réussir à différencier les atomes de titane d'une structure de type $Ti(N,O)$ et ceux compris dans une phase TiO_2 puisqu'ils ont alors chacun un état chimique propre. Les deux spectres des massifs Ti2p utilisés comme références sont ceux de la phase $Ti(N,O)$, obtenu à partir du dépôt réalisé par MOCVD à 750 °C, et d'une couche mince de TiO_2 ayant subi un bombardement ionique

d'une heure (figure 5-7). Ce dernier comporte des contributions Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} avec des concentrations relatives parfaitement reproductibles.

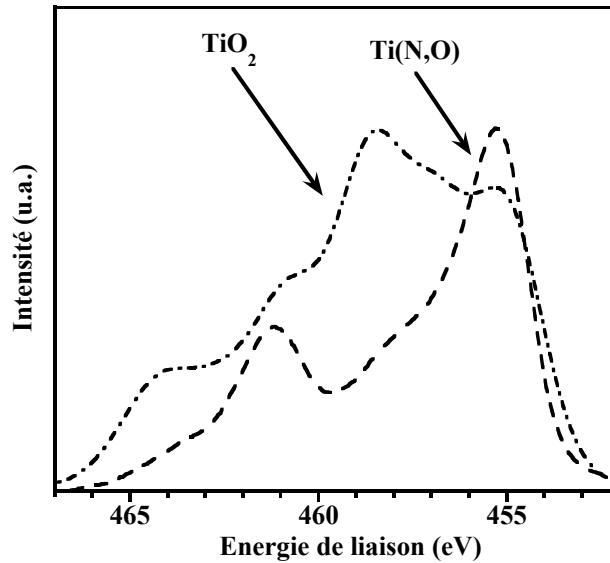


Figure 5-7 : Massif $Ti2p$ de couches minces de TiO_2 et de $Ti(N,O)$ utilisés comme références dans les combinaisons linéaires.

La résolution a été réalisée à l'aide d'un programme permettant la reconstruction d'un spectre à partir de combinaisons linéaires des deux spectres références. L'ajustement du spectre reconstruit avec le spectre expérimental des films de TiN_xO_y est obtenu par minimisation du paramètre χ^2 défini selon :

$$\chi^2 = \sum_j \frac{(I_j - \sum_i I'_{ij})^2}{I_j} \quad (5-2)$$

où :

- I et I' sont les intensités du spectre expérimental et des spectres références affectés de leur coefficient respectivement,
- i est l'indice du spectre référence considéré,
- j est le canal énergétique du spectre considéré.

Ces reconstructions par combinaisons linéaires de spectres références peuvent être réalisées avant et après retrait du fond continu. L'avantage de retrancher le fond continu est de gagner en temps de calcul en ne réalisant l'ajustement que sur le massif proprement dit et de s'affranchir de la reconstruction du fond continu du spectre expérimental.

Le retrait du fond continu suppose néanmoins que celui-ci soit le même pour une phase donnée quel que soit l'échantillon. Or, l'importance et l'allure du fond continu sont fonction de la répartition, en profondeur notamment, des espèces chimiques dans l'échantillon. Les faibles différences constatées entre les deux méthodes d'exploitation, avec ou sans retrait du fond continu, dans l'attribution des coefficients de la combinaison linéaire n'excèdent pas les 5 % (figure 5-8), ce qui tend à démontrer que la répartition des deux phases dans la couche est homogène. C'est pourquoi, par la suite, toutes les reconstructions par combinaison linéaire ont été réalisées après retrait du fond continu, celui-ci étant considéré identique pour tous les spectres expérimentaux.

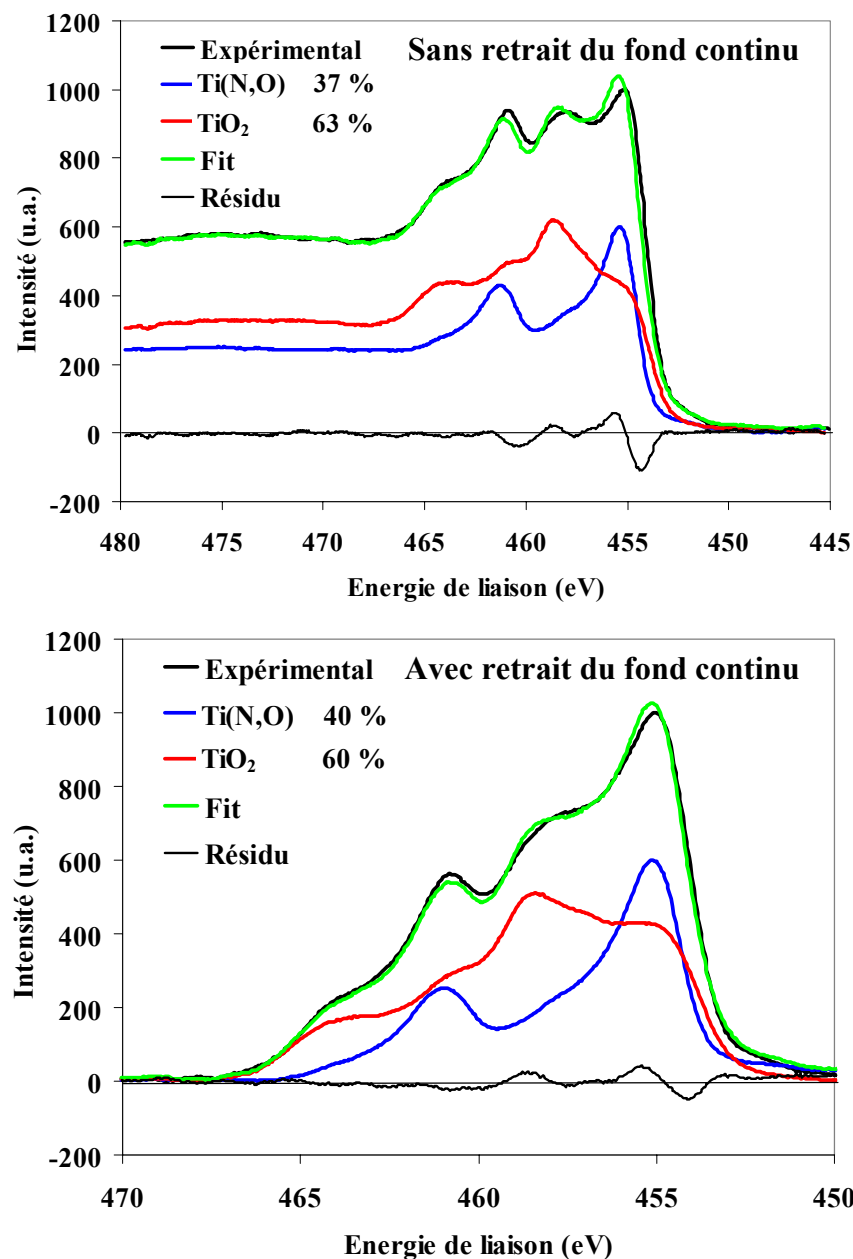


Figure 5-8 : Reconstitutions par combinaison linéaire du massif $\text{Ti}2p$ du film de TiN_xO_y déposé à 600°C , sans et avec retrait du fond continu.

5-1-3-2-2. Résultats

L'ensemble des massifs $\text{Ti}2p$ expérimentaux des couches minces d'oxynitride de titane élaborées par MOCVD ont fait l'objet d'une reconstruction par combinaison linéaire de spectres références. Il apparaît clairement que les films de TiN_xO_y sont constitués de deux phases différentes, Ti(N,O) et TiO_2 , dont les proportions relatives sont fonctions de la température de croissance.

Le film réalisé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ a le même comportement vis à vis du bombardement argon que l'échantillon déposé à $750\text{ }^\circ\text{C}$. Aucun élargissement du massif $\text{Ti}2p$ n'est constaté et la reconstruction du spectre expérimental est obtenue en incluant uniquement le spectre de Ti(N,O) dans la combinaison linéaire (*figure 5-9*). Cette couche mince semble être uniquement composée de Ti(N,O) et exempte de tout oxyde de titane.

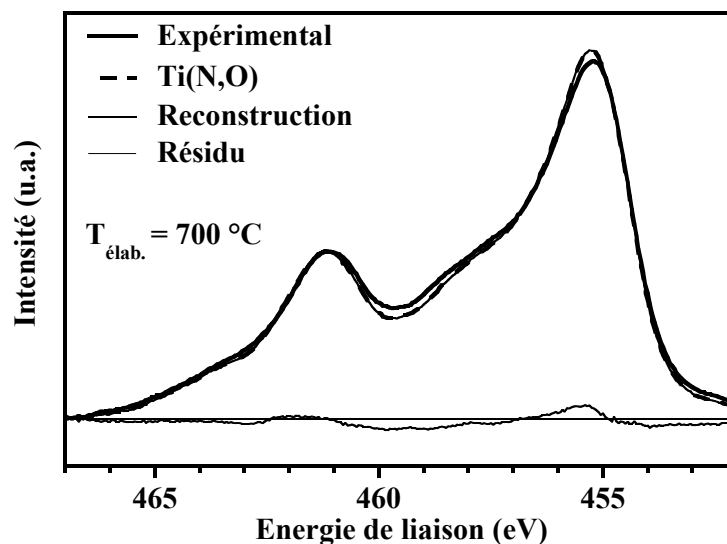


Figure 5-9 : Reconstruction par combinaison linéaire du massif $\text{Ti}2p$ du film de TiN_xO_y déposé à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le cas des dépôts effectués entre 500 et $650\text{ }^\circ\text{C}$, l'élargissement du massif $\text{Ti}2p$ et l'ajustement du spectre expérimental réalisé à l'aide des spectres références montrent que les deux phases Ti(N,O) et TiO_2 coexistent dans les échantillons élaborés dans cette gamme de températures (*figure 5-10*).

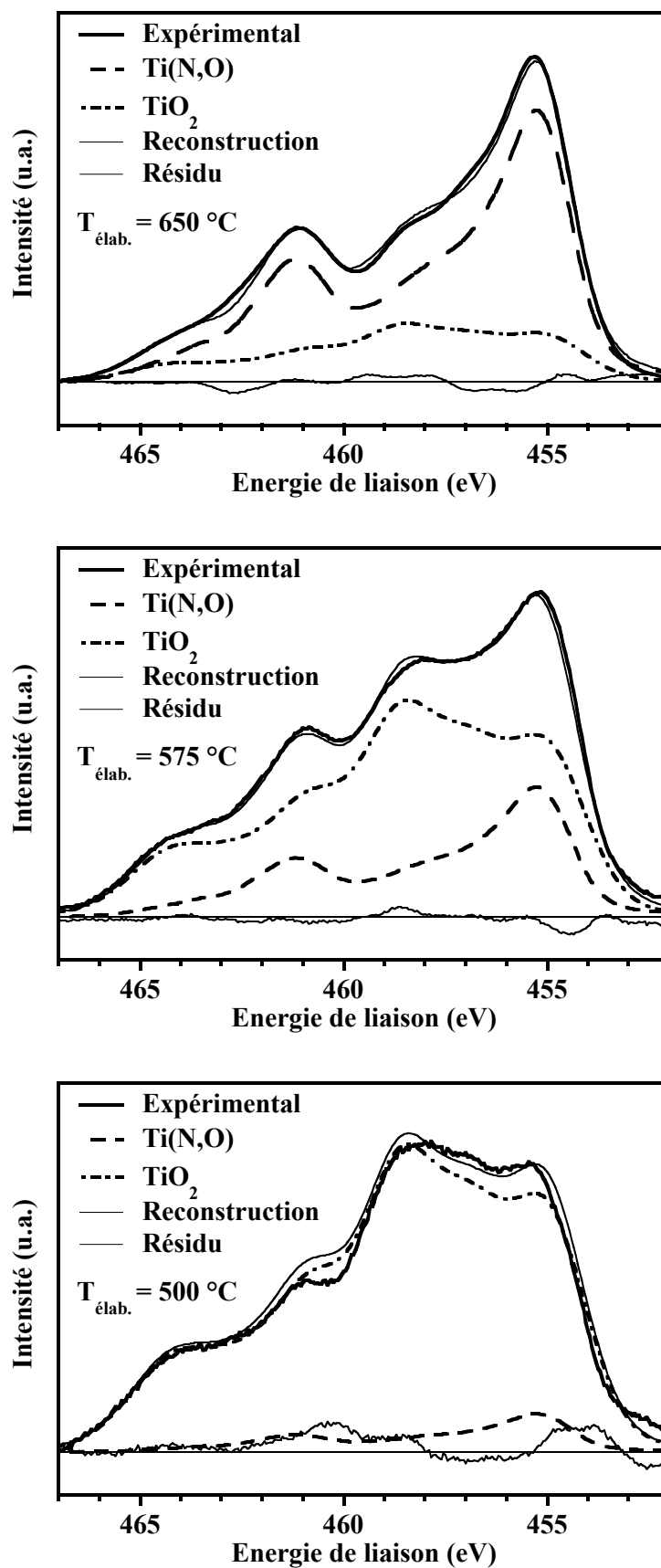


Figure 5-10 : Reconstruction par combinaison linéaire du massif $\text{Ti}2p$ des films de TiN_xO_y déposés à 650, 575 et 500 °C.

Enfin, lorsque la température de croissance est égale à $450\text{ }^\circ\text{C}$, l'élargissement du massif $\text{Ti}2p$ indique la présence de TiO_2 au sein du dépôt. Bien qu'un pic azote de faible intensité soit visible dans le spectre global XPS, l'ajustement du spectre expérimental est réalisé avec le spectre référence de TiO_2 seul (figure 5-11). Cette couche mince est principalement constituée de TiO_2 , vraisemblablement amorphe car non détecté par DRX, mais une très faible quantité de $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$, inférieure à la valeur limite détectable, n'est pas à exclure. Les limites de cette technique sont donc atteintes pour les couches minces déposées à 450 et $500\text{ }^\circ\text{C}$, c'est à dire lorsque la contribution de la phase $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ est inférieure au résidu de la reconstruction.

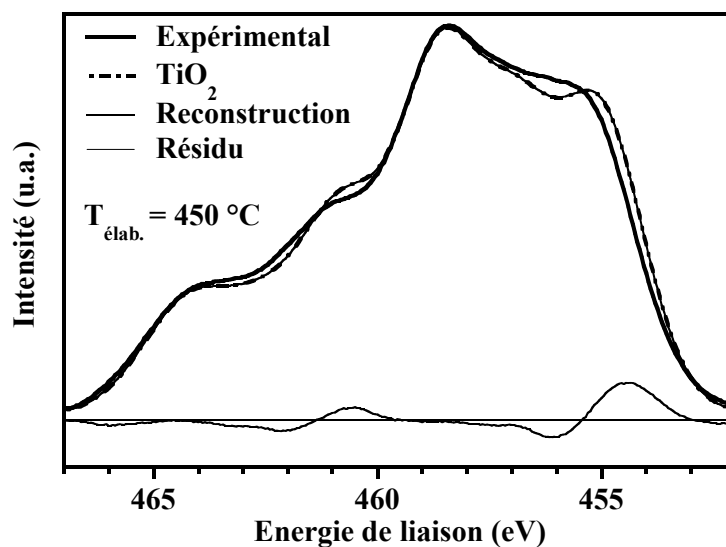


Figure 5-11 : Reconstruction par combinaison linéaire du massif $\text{Ti}2p$ du film de TiN_xO_y déposé à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

5-1-3-3. Quantification $\text{Ti}(\text{N},\text{O})/\text{TiO}_2$

La caractérisation des couches minces d'oxynitride de titane en associant un bombardement ionique à une analyse XPS a permis de révéler au sein des couches l'existence de deux phases aux propriétés très différentes. En outre, cette approche permet également de quantifier les proportions relatives de ces deux composés puisque la contribution de chacun des spectres dans la reconstruction finale est directement proportionnelle à la quantité de $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ et de TiO_2 dans les échantillons (figure 5-12). Il est ainsi possible de visualiser l'évolution du rapport des deux phases en fonction de la température de croissance : plus celle-ci est basse et plus la quantité de TiO_2 dans les couches minces est importante.

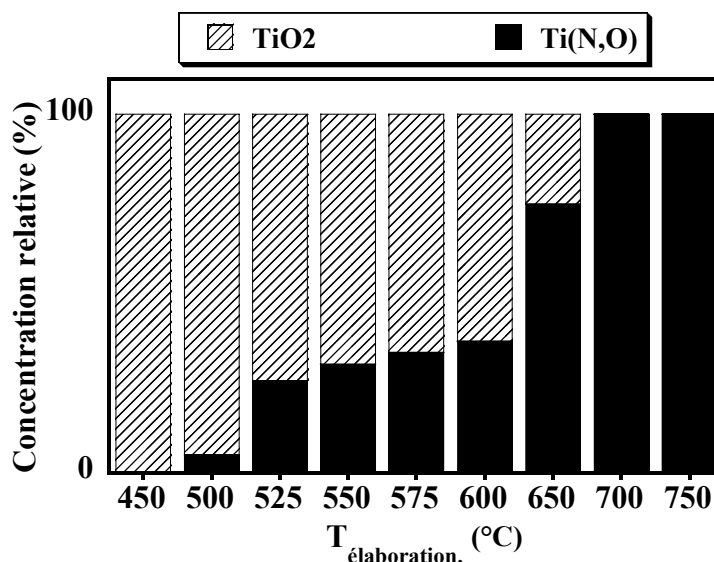


Figure 5-12 : Proportions relatives, déterminées par XPS, des phases $Ti(N,O)$ et TiO_2 dans les films de TiN_xO_y en fonction de leur température de croissance.

5-1-4. Conclusion

La méthode couplant un bombardement Ar^+ , des caractérisations XPS et une analyse par combinaison linéaire est bien adaptée à l'étude de matériaux dont l'environnement chimique est sensé être modifié par le flux d'ions. Elle peut être généralisable à d'autres solides constitués de plusieurs phases de structures diverses et dont les comportements vis à vis d'un faisceau d'ions sont différents. Dans le cas présent, cette approche expérimentale originale complète l'analyse structurale réalisée par DRX puisqu'elle a permis de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe et de proposer une quantification.

Enfin, bien que la reconstruction des spectres expérimentaux par combinaison linéaire soit moins aisée à réaliser qu'une désomation classique à l'aide de pics élémentaires, elle a l'immense avantage d'éviter les désommations complexes où les trop nombreuses contributions se superposent et ne permettent plus d'aboutir à un résultat indiscutable.

5-2. Traitements thermiques des échantillons

L'objectif de ces traitements est de confirmer l'existence des deux phases $Ti(N,O)$ et TiO_2 , au sein des couches d'oxynitride de titane, et notamment la présence de TiO_2 amorphe dans les dépôts réalisés aux plus basses températures en le faisant cristalliser.

5-2-1. Recuits sous atmosphère neutre

Dans le but de faire cristalliser la phase TiO_2 vraisemblablement amorphe, les échantillons ont été recuits à 700°C sous atmosphère neutre (N_2) pendant deux heures. Après recuit, seule la phase Ti(N,O) est présente dans les diffractogrammes des échantillons élaborés à 700 et 750°C (figure 5-13). Dans le cas des dépôts réalisés entre 525 et 650°C , outre Ti(N,O) , une phase TiO_2 anatase est détectable : manifestement le recuit a permis sa cristallisation. Enfin, pour les croissances réalisées à 450 et 500°C , seule la phase anatase est mise en évidence par DRX.

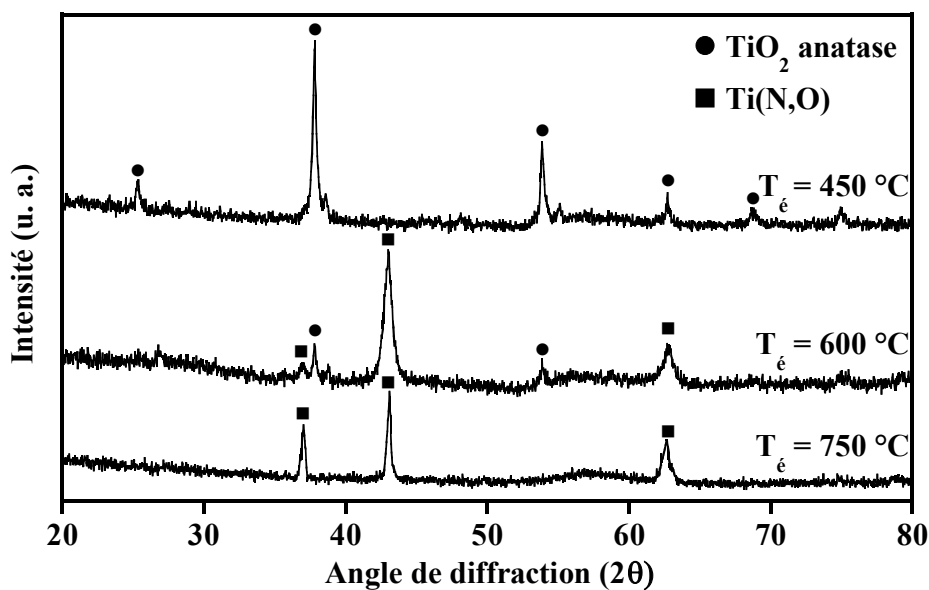


Figure 5-13 : Diffractogrammes en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$) des couches minces de TiN_xO_y après recuit sous atmosphère neutre à 700°C .

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par le couplage d'un bombardement d'ions argon et d'une analyse XPS. Il est également intéressant de constater que la présence ou non de Ti(N,O) et TiO_2 dans les films peut se corrélérer aux trois zones morphologiques mises en évidence par MEB (cf § 1-5-1). Ainsi, les couches minces constituées de grains triangulaires ne renferment que du TiO_2 amorphe. Il avait déjà été montré, lors d'une étude morphologique de couches minces de TiO_2 déposées sur silicium par MOCVD, que la forme des grains obtenus aux plus basses températures était triangulaire [18]. Lorsque les deux phases Ti(N,O) et TiO_2 coexistent leur morphologie est de type « choux-fleurs ». Enfin, pour les films ne renfermant que du Ti(N,O) les grains ont la forme de perle.

5-2-2. Analyses complémentaires par spectroscopie Raman

La présence, simultanée ou non, des deux phases $Ti(N,O)$ et TiO_2 dans les échantillons, en fonction de la température d'élaboration des films de TiN_xO_y , a également été étudiée par spectroscopie Raman.

L'évolution de la forme des spectres Raman des couches de TiN_xO_y en fonction de leur température d'élaboration et sans aucun traitement thermique a, une nouvelle fois, confirmé la présence de deux phases différentes pour les dépôts réalisés à 450 et 750 °C. Les pics situés aux alentours de 143, 199, 305, 398 et 636 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 [19, 20] et sont présents à la fois dans le spectre d'une couche mince de TiO_2 anatase servant de référence et dans celui du film de TiN_xO_y synthétisé à 450 °C (*figure 5-14*). Il est intéressant de constater que cette phase n'est pas détectée par DRX et que la couche mince déposée à 450 °C ne possède pas d'ordre à longue distance. Les pics dont les nombres d'onde sont égaux à 117 et 520 cm^{-1} correspondent respectivement à une raie plasma du laser et au pic principal du spectre du substrat silicium. Pour les échantillons élaborés à 500 et 600 °C, le spectre Raman est modifié mais les pics observés ne correspondent pas à une phase cristalline de TiO_2 et ne sont attribués à aucune phase particulière. Dans le cas de couches minces déposées à 600 °C, la forme du spectre est intermédiaire à celles des spectres des films réalisés à 750 et 550 °C, et correspond à l'apparition de la phase obtenue à haute température. Enfin, le spectre obtenu sur l'échantillon élaboré à 750 °C, avec deux larges bandes centrées vers 220 et 330 cm^{-1} , et une troisième vers 600 cm^{-1} , correspond bien à une phase de type TiN [21].

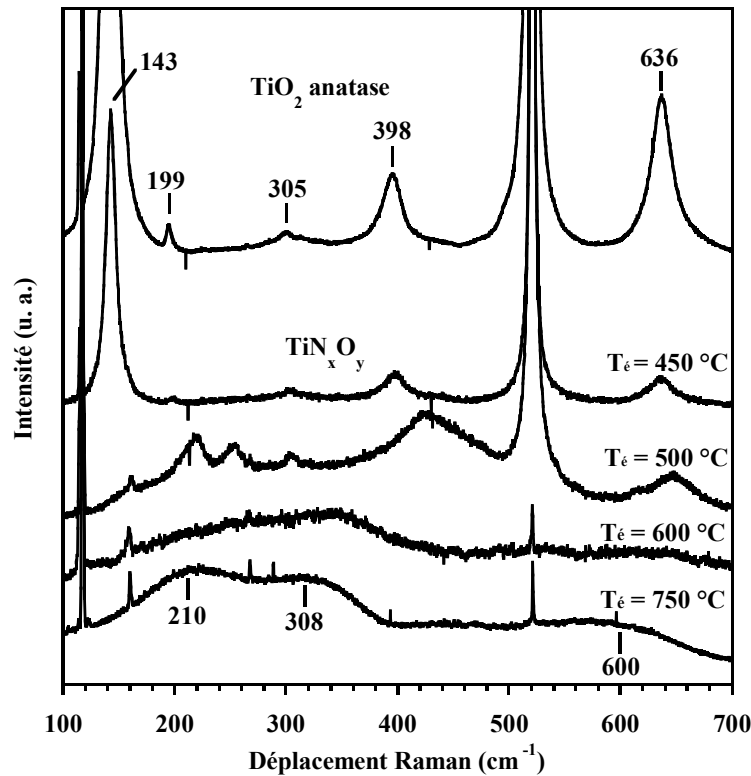


Figure 5-14 : Evolution des spectres Raman des couches minces de TiN_xO_y déposées sur silicium, en fonction de la température d'élaboration.

L'utilisation d'une platine chauffante pour porter les échantillons à 550 °C lors de l'acquisition des spectres Raman a permis la cristallisation, sous forme d'anatase, du TiO_2 déjà présent dans les films (figure 5-15). Pour la croissance réalisée à 550 °C et pour laquelle aucune phase anatase n'a été observée avant traitement thermique, un pic situé aux alentours de 153 cm^{-1} est apparu pendant le chauffage de l'échantillon et a ainsi confirmé l'existence de TiO_2 dans cette couche. Le décalage en nombre d'onde est attribué à un effet thermique puisqu'une fois la température de l'échantillon redescendue à 25 °C, ce pic est situé vers 143 cm^{-1} . Dans le cas de l'échantillon élaboré à 750 °C, aucune nouvelle phase n'est détectée après le chauffage à 550 °C. Mis à part l'élargissement de la bande située aux alentours de 640 cm^{-1} le spectre ne change pas de forme. Ainsi, la phase TiO_2 n'est pas présente dans les dépôts réalisés à 750 °C. Ces résultats de spectroscopie Raman sur la présence des phases $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ ou TiO_2 en fonction de la température de croissance des couches minces d'oxynitride de titane vont dans le même sens que les analyses XPS et DRX.

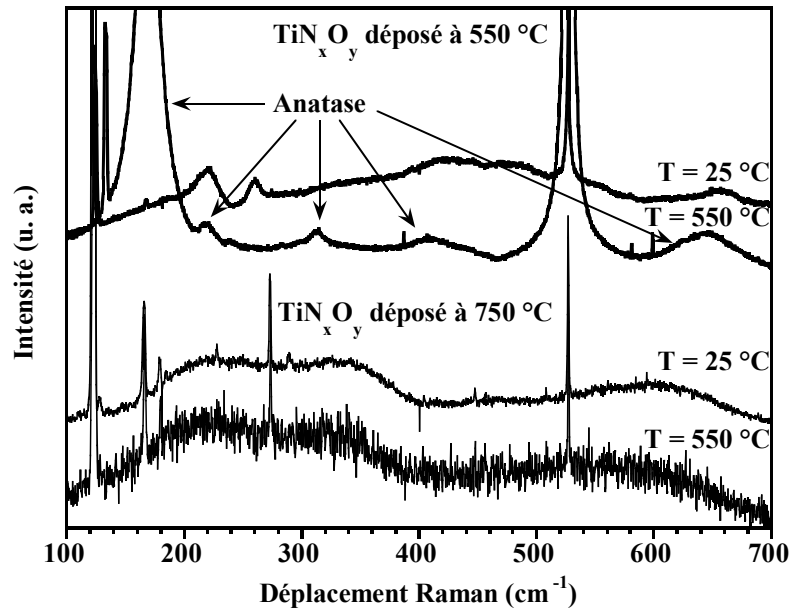


Figure 5-15 : Effet du traitement thermique (chauffage à 550 °C) sur les spectres Raman des films de TiN_xO_y déposés à 550 et 750 °C sur silicium.

5-3. Application à la percolation

5-3-1. Les mesures électriques

Le comportement électrique des films de TiN_xO_y a été étudié lors d'une thèse menée parallèlement à ce travail [22]. Il a ainsi pu être démontré que les dépôts renfermant uniquement la phase $Ti(N,O)$ avaient une conduction métallique. Les films élaborés aux plus basses températures sont principalement constitués de TiO_2 mais il subsiste vraisemblablement dans ces dépôts une faible quantité de $Ti(N,O)$ métallique. Le comportement électrique de ces films, en fonction de la température à laquelle se fait la mesure de la résistivité, est, cependant, celui d'un isolant. Enfin, dans le cas des couches minces élaborées entre 550 et 650 °C, le comportement est de type semi-conducteur et peut s'expliquer comme résultant à la fois de la conduction métallique due à $Ti(N,O)$ et celle de type hopping dans TiO_2 .

5-3-2. La théorie de la percolation

D'après les caractérisations électriques, la variation de la résistivité des couches n'est pas due à une modification de la conductivité de la phase $Ti(N,O)$ mais à la proportion de la phase amorphe isolante TiO_2 dans les couches minces. De plus, les expériences XPS montrent

clairement que le rapport des phases $Ti(N,O)/TiO_2$ diminue avec la température de croissance. Un tel système, dont la conductivité varie en fonction de la température d'élaboration et où coexistent en proportions variables une phase conductrice et isolante relève de la théorie de la percolation.

La percolation est un concept qui permet de remplacer un mélange hétérogène de deux phases dont les propriétés sont radicalement opposées par un milieu modèle pour lequel il est possible de calculer les propriétés résultantes. Dans le domaine des propriétés électriques, la théorie de la percolation décrit par une équation phénoménologique la conductivité d'un milieu composite constitué d'un réseau conducteur dans une matrice isolante.

Dans ce type de système isolant/conducteur, la conductivité peut être exprimée par deux équations normalisées en fonction du caractère isolant ou conducteur du système [23, 24] :

$$\sigma = \sigma_i \left(\frac{\Phi_c - \Phi}{\Phi_c} \right)^{-s} \quad \text{pour } \Phi < \Phi_c \quad 5-3$$

$$\sigma = \sigma_c \left(\frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c} \right)^t \quad \text{pour } \Phi > \Phi_c \quad 5-4$$

où :

- Φ est la proportion de l'espèce conductrice,
- Φ_c est le seuil de percolation,
- σ_i et σ_c la conductivité de la phase isolante et conductrice respectivement,
- s et t sont l'exposant critique caractérisant la région isolante et conductrice respectivement.

5-3-3. Les résultats

Il a été montré que les films de TiN_xO_y élaborés à 700 et 750 °C ne renfermaient que la phase conductrice $Ti(N,O)$ ($\Phi = 1$). De même, Φ a arbitrairement été fixé à 0 pour les croissances réalisées à 450 et 500 °C. En effet, bien qu'une infime quantité d'azote ait été détectée dans ces couches, la proportion de $Ti(N,O)$ est si faible que cette approximation semble raisonnable.

Les différents paramètres des équations 5-3 et 5-4 ont été ajustés de manière à obtenir l'ajustement de la variation de la conductivité des couches minces de TiN_xO_y en fonction de la proportion de $Ti(N,O)$ présent dans ces films (figure 5-16) (tableau 5-2) [25].

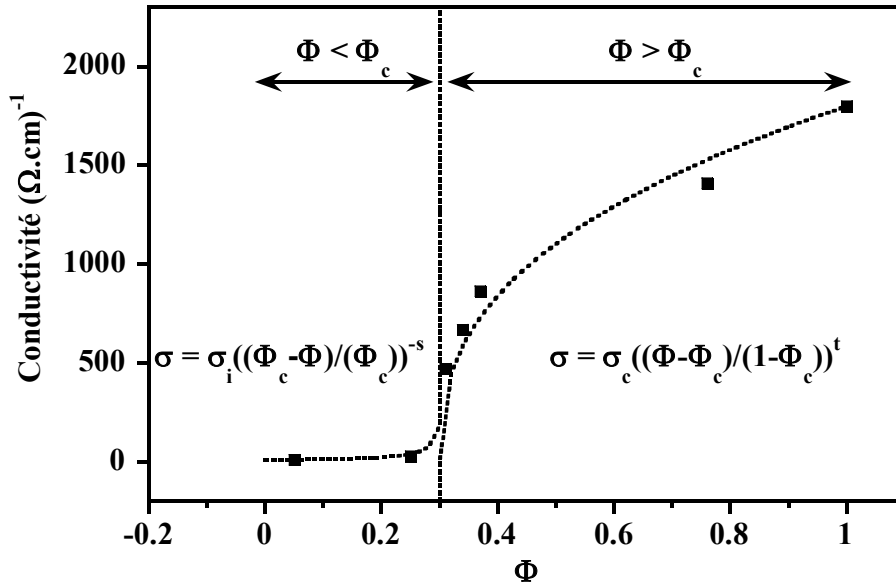


Figure 5-16 : Conductivité statique en fonction de la proportion de la phase $Ti(N,O)$. Les courbes pointillées correspondent aux ajustements réalisés avec les équations normalisées.

	Φ_c	s	t
Films isolants	$0,30 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,05$	-
Films conducteurs	$0,30 \pm 0,02$	-	$0,39 \pm 0,08$

Tableau 5-2 : Paramètres de l'ajustement de la conductivité par la théorie de la percolation.

Il est intéressant de constater que l'isolant n'est jamais détecté par DRX quelle que soit la température de croissance alors que la phase conductrice $Ti(N,O)$ cristallise dès que le milieu est percolé ($T_{\text{élab.}} > 550 \text{ °C}$, c'est à dire $\Phi_c > 0,30$). Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas de systèmes métal/isolant déposés par CVD [26].

5-4. Conclusion du chapitre 5

Une étude complète de l'ensemble de la gamme des couches minces de TiN_xO_y a été réalisée notamment par la mise au point d'une technique de caractérisation originale qui associe bombardement argon et analyse XPS, et basée sur la différence de comportement des deux phases composant le matériau lors de ce bombardement. Cette méthode a permis de mettre en lumière la composition élémentaire des films de TiN_xO_y et la coexistence de deux phases, $Ti(N,O)$ cristallisé et conducteur, ainsi que TiO_2 , amorphe et isolant. Les proportions relatives de ces deux phases dans les échantillons sont fonction de la température de croissance. Ainsi, pour des températures d'élaboration inférieures à $550\text{ }^\circ\text{C}$, les films sont principalement constitués de TiO_2 . Entre $550\text{ }^\circ\text{C}$ et $700\text{ }^\circ\text{C}$ les deux phases coexistent dans les dépôts avec des proportions variables. Enfin, au dessus de $700\text{ }^\circ\text{C}$, les couches renferment uniquement la phase $Ti(N,O)$.

Ces résultats, notamment la présence de dioxyde de titane dans les films élaborés en dessous de $700\text{ }^\circ\text{C}$, ont été confirmés à la fois par DRX et par spectroscopie Raman à partir de la cristallisation du TiO_2 amorphe sous forme d'anatase après traitement thermique des échantillons.

Enfin, un modèle de percolation a pu être développé à partir de la quantification des proportions relatives des phases isolante et conductrice coexistant au sein des films de TiN_xO_y . Ce modèle a permis d'expliquer les variations de conductivité en fonction de la température d'élaboration des couches et des pourcentages relatifs de chacune des deux phases.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5

- [1] J. M. Pan, B. L. Maschhoff and J. M. Madey, *Physical review B*, 56 (1997) 10549.
- [2] T. E. Madey and J. M. Pan, *Ultra thin Fe film on TiO_2 (100): growth and reactivity*, *Vacuum Science and Technology A*, 11 (1993) 1667.
- [3] V. E. Heinrich, *The surface of metal oxides*, *Rep. Prog. Phys.*, 48 (1985) 1481.
- [4] J. L. Sullivan and S. O. Saied, *Effect of ion and neutral sputtering on single crystal TiO_2* , *Vacuum*, 42 (18) (1991) 1203-1208.
- [5] L. I. Vergara, I. Vaquila and J. Ferron, *Titanium oxide reduction in ion depth profiling*, *Applied surface science*, 151 (1999) 129-138.
- [6] S. Pétigny, H. Mostéfa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrunn and S. Bourgeois, *Surface science*, 410 (1998) 250-257.
- [7] A. R. González-Elipé, G. Munuera, J. P. Espinos and J. M. Sanz, *Surface science*, 220 (1989) 368.
- [8] M. Oku, H. Matsuta, K. Wagatsuma, Y. Waseda and S. Kohiki, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 105 (1999) 211.
- [9] S. Bourgeois, P. L. Seigneur and M. Perdereau, *Study by XPS of ultra-thin nickel deposits on TiO_2 (100) supports with different stoichiometries*, *Surface science*, 328 (1995) 105.
- [10] C. Li, Z. Zheng, F. Zhang, S. Yang, H. Wang, L. Chen, F. Zhang, X. Wang and X. Liu, *TiO_{2-x} films prepared by ion beam assisted deposition*, *Nuclear instrumentation and methods in physics research B*, 169 (2000) 21-25.
- [11] V. Blondeau-Patissier, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2001).
- [12] E. Oesterschulze, K. Masseli and R. Kassing, *Evaluation of Auger Electron Spectroscopy (AES) depth-profiles by application of Factor Analysis*, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 341 (1991) 70-73.
- [13] U. Scheithauer, W. Höslér and G. Riedl, *Evaluation of AES depth profiles of thin-film systems by application of novel graphically interactive factor analysis software*, *Surface and interface analysis*, 20 (1993) 519-523.
- [14] L. Calliari, L. Gonzo and V. Micheli, *Auger quantitative analysis of brass via target factor analysis*, *Surface and interface analysis*, 21 (1994) 571-575.
- [15] H. Bubert and H. Jenett, *Factor analysis of AES depth profiles on Si_3N_4 ceramic powders*, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335 (1989) 643-647.

- [16] I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. P. Jr, R. A. Vidal and J. Ferron, *Chemical reaction at surfaces: titanium oxidation*, Surface and coatings technology, 122 (1999) 67-71.
- [17] I. Vaquila, M. C. G. P. Jr and J. Ferron, *Oxidation process in titanium thin films*, Physical review B, 55 (20) (1997) 13925-13931.
- [18] P. Babelon, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1997).
- [19] H. Izutsu, *Structure and properties of TiO_2 - SiO_2 prepared by sol-gel method in the presence of tartaric acid*, Material Research Bulletin, 32 (9) (1997) 1303-1311.
- [20] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Propovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic and K. Furic, *Chemical and microstructural properties of TiO_2 synthesized by sol-gel procedure*, Materials science and engineering B, 47 (1997) 33-40.
- [21] W. Spengler and R. Kaiser, *Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN* , Physical review B, 17 (3) (1978) 1095-1101.
- [22] F. Fabreguette, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2000).
- [23] D. S. McLachlan, Solid State Commun., 60 (1987) 821.
- [24] D. S. McLachlan, R. Rosenbaum and A. Albers, Journal of physical condensed matter, 5 (1993) 4829.
- [25] F. Fabreguette, M. Maglione, L. Imhoff, B. Domenichini, M. C. M. d. Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois and M. Sacilotti, *Conductimetry and impedance spectroscopy study of low pressure metal organic chemical vapor deposition TiN_xO_y films as a function of the growth temperature: a percolation approach*, Applied surface science, 175-176 (2001) 574-578.
- [26] G. Deutscher, Proc. IX IVC-ICSS, Madrid, (1983).

Conclusion générale

L'objectif premier du présent travail était de déterminer, en fonction de la température de croissance, la composition élémentaire et la structure cristallographique de couches minces d'oxy-nitrures de titane TiN_xO_y élaborées par MOCVD dans le cadre de la collaboration entreprise depuis quelques années avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne. Cette étude a rapidement été élargie à d'autres films, élaborés par différentes techniques et sur divers substrats, de façon à posséder une large gamme de matériaux, ce qui a permis d'apporter quelques réponses générales sur ce type de système.

Ainsi, un des résultats majeurs de cette étude est que, quelle que soit la technique d'élaboration, de l'oxygène est toujours présent dans les dépôts et, malgré le nombre important d'échantillons analysés, aucune couche mince de véritable composition TiN n'a pu être observée. Ce phénomène, qui a été attribué à la très grande affinité du titane pour l'oxygène, apparaît tant lors de l'élaboration du matériau que lors de son analyse. Il faut noter que cette réactivité singulière des couches, propre aux films de TiN , est souvent négligée ou occultée dans nombre de publications. La raison de cet omission, volontaire ou non, est simple : lorsque la quantité d'oxygène présente dans les films est faible (inférieure à 10 %), le matériau cristallise dans une structure cubique à faces centrées (qui doit être nommée $Ti(N,O)$) et dont les paramètres de mailles sont très proches de ceux d'une vraie phase TiN . Cependant, il est aujourd'hui démontré qu'un nombre non négligeable d'atomes d'oxygène se substituent à des atomes d'azote.

Si la présence d'une faible quantité d'oxygène au sein des couches minces de TiN ne change que très peu leur structure cristallographique, leur structure électronique est grandement modifiée. Ceci se traduit notamment par l'apparition d'une nouvelle contribution dans le massif $Ti2p$ du spectre XPS. Ce phénomène peut être interprété comme l'apparition d'ions du titane présentant une configuration électronique proche de celle qu'ils auraient au sein d'une phase TiO_2 . Comme tous les essais de mise en évidence de la présence de cette phase ont échoué, il est possible de supposer qu'au sein du cristal les atomes d'oxygène se structurent autour d'ions Ti^{4+} pour former de petites entités isolées les unes des autres. Quelques ions du titane posséderaient alors un environnement proche de celui qu'il aurait dans TiO_2 .

Lorsque la quantité d'oxygène au sein du matériau atteint une certaine limite (environ 40 %), il se forme une véritable phase TiO_2 dans les films de TiN_xO_y . Cet effet a été

clairement démontré à l'aide d'une technique originale de caractérisation, couplant un bombardement ionique avec des analyses XPS et basée sur la différence de réactivité que présentent les matériaux vis à vis d'un flux d'ions Ar^+ . Ainsi, les films synthétisés par MOCVD au delà de 700 °C sont apparemment constitués d'une phase cristallisée $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ unique, tandis que pour des dépôts réalisés à des températures inférieures, cette phase coexiste avec du dioxyde de titane amorphe, non détecté par DRX. En outre, les échantillons élaborés en dessous de 525 °C renferment essentiellement du TiO_2 .

Caractériser en mettant à profit des différences de réactivité est beaucoup plus complexe à mettre en œuvre qu'une analyse chimique directe (par microsonde électronique ou RBS par exemple), nécessite beaucoup plus de temps que des caractérisations par diffraction des rayons X et est évidemment moins académique que des analyses par microscopie électronique. Cependant, cette approche complète avantageusement les caractérisations classiques et permet surtout une véritable analyse quantitative puisque elle a permis la détermination des proportions relatives de chacune des phases en présence dans les films. En outre, les résultats de cette quantification ont trouvé leur application lors de l'étude des propriétés électriques des couches minces de TiN_xO_y obtenues par MOCVD : le modèle de percolation qui rend compte à la fois du caractère isolant des films élaborés aux basses températures et des propriétés de conducteur métallique des couches synthétisées aux plus hautes températures n'aurait pu être proposé sans une détermination précise des proportions relatives de la phase isolante (TiO_2) et de la phase conductrice ($\text{Ti}(\text{N},\text{O})$).

Les techniques de microanalyse classiques habituellement utilisées, basées sur l'interaction rayonnement-matière et sur la réponse d'un échantillon au faisceau primaire, sont suffisantes pour déterminer la structure et la composition élémentaire d'un système simple. Le problème est beaucoup plus compliqué dans le cas de systèmes complexes, composés par exemple de deux phases dont l'une est amorphe. C'est là que doivent intervenir des approches plus originales dont « l'analyse par réactivité » fait partie. Cette méthode repose simplement sur le fait que la réactivité d'un matériau (comme ses autres propriétés physico-chimiques) dépend à la fois de sa composition et de sa structure. Ainsi, l'analyse structurale de systèmes complexes à partir de l'étude de leur réactivité est une démarche qui peut et qui doit être poursuivie.

Par exemple, il serait intéressant de compléter la présente étude à partir de la réactivité vis à vis de l'oxygène et de l'hydrogène de dépôts de TiN_xO_y réalisés sur des substrats solubles. En effet, réaliser un cycle d'oxydation-réduction en thermobalance couplé à une analyse volumétrique de l'oxydation doit permettre d'obtenir la composition élémentaire de tels revêtements.