



HAL
open science

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
COUCHES MINCES PYROELECTRIQUES DE
LiTaO₃ PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF
MAGNETRON POUR DES APPLICATIONS
DETECTEURS IR**

L. Nougaret

► **To cite this version:**

L. Nougaret. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PYROELECTRIQUES DE LiTaO₃ PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON POUR DES APPLICATIONS DETECTEURS IR. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00327688

HAL Id: tel-00327688

<https://theses.hal.science/tel-00327688>

Submitted on 9 Oct 2008

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.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Electronique, optronique et systèmes.

Ecole Doctorale : Information, Systèmes et Structure (I2S).

présentée et soutenue publiquement

par

Laurianne NOUGARET

Le 15 octobre 2007

Titre :

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PYROELECTRIQUES
DE LiTaO_3 PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON
POUR DES APPLICATIONS DETECTEURS IR**

JURY

M. PASCAL Fabien	Professeur de l'Université Montpellier II	Président du jury
M. MONTEIL Yves	Professeur de l'Université de Lyon I	Rapporteur
M. REMIENS Denis	Professeur de l'Université de Valenciennes	Rapporteur
Mme DELANNOY Frédérique	CR CNRS à l'université Montpellier II	Directrice de Thèse
M. DOLLET Alain	DR CNRS à l'Université de Perpignan,	Examineur
M. COMBETTE Phillippe	Maître de conférences de l'Université Montpellier II	Examineur

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Electronique, optronique et systèmes.

Ecole Doctorale : Information, Systèmes et Structure (I2S).

présentée et soutenue publiquement

par

Laurianne NOUGARET

Le 15 octobre 2007

Titre :

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PYROELECTRIQUES
DE LiTaO_3 PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON
POUR DES APPLICATIONS DETECTEURS IR**

JURY

M. PASCAL Fabien	Professeur de l'Université Montpellier II	Président du jury
M. MONTEIL Yves	Professeur de l'Université de Lyon I	Rapporteur
N. REMIENS Denis	Professeur de l'Université de Valenciennes	Rapporteur
Mme DELANNOY Frédérique	CR CNRS à l'université Montpellier II	Directrice de Thèse
M. DOLLET Alain	DR CNRS à l'Université de Perpignan,	Examineur
M. COMBETTE Phillippe	Maître de conférences de l'Université Montpellier II	Examineur

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique du Sud dirigé par Monsieur le Professeur **Daniel GASQUET**, dans l'équipe Microcapteur Thermomécanique Electronique Associée.

Tout d'abord, je remercie l'ensemble des membres du jury présidé par Monsieur le Professeur **Fabien PASCAL** d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je remercie les rapporteurs, Monsieur le professeur **Yves MONTEILS** de l'Université Lyon I et Monsieur le professeur **Denis REMIENS** de l'Université de Valenciennes pour l'intérêt porté au sujet et leurs remarques constructives.

Je remercie Monsieur **Alain DOLLET**, DR CNRSS à l'Université de Perpignan, examinateur.

Je remercie ma directrice de thèse Madame **Frédérique DELANNOY**, CR CNRSS pour son dynamisme, sa gentillesse et son empathie. Elle m'a soutenu pendant ma thèse et ma recherche d'un post doctorat.

Je remercie mon codirecteur de thèse Monsieur **Philippe COMBETTE**, maître de conférences (MC) d'avoir enrichi mon travail de thèse par la transmission de son savoir et savoir faire, par la mise en oeuvre de bancs de mesures. J'ai apprécié son engagement dans le sujet et la liberté de nos échanges scientifiques.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres de l'équipe MITEA.

Monsieur le Professeur **André BOYER** pour m'avoir communiqué au cours de ma première année de thèse sa bonne humeur, son expérience des couches minces. Je le remercie également pour ses recadrages quand cela était nécessaire. J'ai eu beaucoup de plaisir à discuter avec lui de sciences et de tout autre sujet (peinture...).

Je fais part de toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **Alain FOUCARAN** qui m'a permis de mener mon étude à terme en mettant à ma disposition un bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron et à Monsieur Le Professeur **Alain GIANI**, responsable de l'équipe MITEA pour avoir accepté d'être mon tuteur pédagogique à l'IUT GE2I. Il a également apporté sa pierre à ce travail en réalisant des couches de Pt et en s'associant aux discussions sur le sujet.

Je remercie Monsieur **Brice SORLI**, MC, pour sa gentillesse, sa bonne humeur et son dynamisme. Il m'a communiqué entre autre son expérience dans le domaine des CV et des lettres de motivations.

Je remercie Monsieur **Jean POLDELKI**, MC, pour sa gentillesse et son aide pour réaliser des mesures avec un laser sinusoïdal.

Je remercie Madame **Viviane CORONATO**, ingénieur de recherche CNRS, qui a réalisé les électrodes supérieures du système par évaporations thermiques d'aluminium et les

dégagements des membranes de nitrure de silicium par gravures KOH. J'aimerais lui exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié.

Je remercie les techniciens de l'atelier de mécanique de l'IES, Monsieur **Fabrice CANOT** et Monsieur **Thomas KOHEN** qui ont réalisé des pièces mais surtout pour le bon café du matin et leur entrain.

Je remercie mes compagnons de thèse **Nicolas CRESPIY**, doctorant, **Johan COURTEAU**, ATER, **Audrey LEYDIER**, ATER et **Gérald FERBLANTIER**, MC, pour les meetings devant le distributeur de boisson du bâtiment de géologie. Je leur fais part de toute mon amitié. Je veux également remercier Johan et Nicolas d'avoir réalisé les circuits imprimés et l'électronique associée du détecteur pyroélectrique IR.

Je remercie les stagiaires qui ont travaillé sur le sujet Riad, Renaud et Thomas.

J'exprime toute ma gratitude à l'échantillon **T109** qui m'a remonté le moral quelques vendredi soirs !

Ce travail a nécessité des collaborations avec d'autres équipes :

Je remercie le personnel de l'ATEMI pour la qualité du travail et leur investissement afin de réaliser les étapes technologiques du détecteur. Je remercie Monsieur **Jean LYONNAIS** IR, Monsieur Jean Marie **PERRIS** et Monsieur Frédéric **PICHOT** IR, pour la bonne ambiance de travail qui règne en salle blanche, j'ai pris beaucoup de plaisir à apprendre et à travailler à leur côté.

Je remercie Monsieur **Paul GIRARD** CR CNRS au LAIN de m'avoir permis d'utiliser un de leurs AFM pendant ma thèse. Je remercie Monsieur **Richard ARINERO**, MC, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je tiens également à le remercier de m'avoir formée à l'AFM en DEA et d'avoir réalisé pour cette étude, une série d'images topographiques m'ayant permis de comprendre certains phénomènes lors de mon étude.

Je remercie mon nouveau groupe de recherche : ANODE de l'IEMN et tout particulièrement ses thésards et ses post doctorants de m'avoir accueillie, intégrée et initiée à la culture chti lors de mon arrivée à Lille. Je témoigne toute ma reconnaissance à mon prédécesseur Monsieur **Arnaud LE LOUARN**. Il m'a transmis avec enthousiasme et pédagogie son savoir faire.

Ce travail n'aurait pas été le même sans l'influence de ma famille. Je leur témoigne tout mon amour. Je remercie Marie, Lili, et Guilhem d'avoir supporté le syndrome de la doctorante (la pyroélectricité centre du monde). Je remercie mes parents pour l'éducation qu'ils m'ont donnée et l'amour qu'ils me portent. Enfin Iskander, je te témoigne toute ma confiance et mon amour.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
Partie I	9
I LA PYROELECTRICITE.....	11
INTRODUCTION.....	11
I.1 L'EFFET PYROELECTRIQUE	12
I.1.1 <i>Un peu d'histoire.....</i>	12
I.1.2 <i>Principe de la pyroélectricité.....</i>	13
I.1.3 <i>Composantes de l'effet pyroélectrique.....</i>	15
I.2 LES APPLICATIONS DES MATERIAUX PYROELECTRIQUES	17
I.3 CONFIGURATION DU CAPTEUR IR	18
I.3.1 <i>Principe de fonctionnement d'un détecteur IR.....</i>	18
I.3.2 <i>Représentations du système pyroélectrique.....</i>	19
I.3.3 <i>Réponse pyroélectrique en courant.....</i>	20
I.3.4 <i>Réponse pyroélectrique en tension.....</i>	22
I.3.5 <i>La figure de mérite.....</i>	26
I.3.6 <i>Le bruit.....</i>	26
I.3.7 <i>La détectivité.....</i>	28
CONCLUSION	29
REFERENCES.....	30
II LE TANTALATE DE LITHIUM, LiTaO₃.....	31
INTRODUCTION.....	31
II.1 STRUCTURE DU LiTaO ₃	32
II.2 PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES	34
II.3 PROPRIETES PYROELECTRIQUES.....	37
II.4 PROPRIETES FERROELECTRIQUES	40
II.4.1 <i>Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique.....</i>	40
II.4.2 <i>Permittivité en fonction de la température.....</i>	42
II.5 AUTRES PROPRIETES	44
II.5.1 <i>Propriétés électro-optiques.....</i>	44
II.5.2 <i>Propriétés optiques non linéaires.....</i>	45
CONCLUSION	46
REFERENCES.....	47
III FABRICATION DU DISPOSITIF ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	49
INTRODUCTION.....	49
III.1 FABRICATION DU DISPOSITIF	51
III.1.1 <i>Substrat de nitrure de silicium, SiN_x.....</i>	51
III.1.2 <i>Electrode arrière de Ru/RuO₂ déposée par pulvérisation cathodique RF.....</i>	52
III.1.3 <i>Couche mince de LiTaO₃ déposée par pulvérisation RF magnétron.....</i>	55
III.1.4 <i>Recuit sous O₂ dans un four de recuit rapide (RTA)</i>	56
III.1.5 <i>Réalisation des électrodes avant</i>	58
III.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	59
III.2.1 <i>Mesures d'épaisseur des couches.....</i>	59
III.2.2 <i>Morphologie de surface.....</i>	61
CONCLUSION	66
REFERENCES.....	67

Partie II	69
IV ETUDE DU CONTACT ARRIERE	71
INTRODUCTION	71
IV.1 CHOIX DE L'ELECTRODE ARRIERE	72
IV.2 ELECTRODES ARRIERES EN RuO ₂	73
IV.2.1 Conditions de dépôt	73
IV.2.2 Etude morphologique en fonction du recuit	74
IV.2.3 Etude cristallographique	79
IV.2.4 Etude de la résistivité	80
IV.2.5 Choix des paramètres de dépôt de la couche de RuO ₂	82
IV.3 ELECTRODES ENTERREES EN Ru/RuO ₂	83
IV.3.1 Conditions de dépôt	83
IV.3.2 Etude morphologique	84
IV.3.3 Etude cristallographique	88
IV.3.4 Etude de la résistivité d'un empilement de Ru/RuO ₂	89
CONCLUSION	90
REFERENCES	91
V ELABORATION DE COUCHES MINCES DE LiTaO₃ PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON	95
INTRODUCTION	95
V.1 MODELE DE MOVCHAN DEMCHISHIN	96
V.1.1 Présentation du modèle de Movchan Demchishin	96
V.1.2 Limites du modèle de Movchan Demchishin	98
V.1.3 Le choix de la température de dépôt	98
V.2 CIBLE STOECHIOMETRIQUE : Li ₂ O ₂ -Ta ₂ O ₅ (50 : 50 % at)	100
V.2.1 Conditions de dépôt	100
V.2.2 Morphologie	101
V.2.3 Propriétés cristallines	105
V.3 CIBLE ENRICHIE EN LITHIUM Li ₂ O ₂ /Ta ₂ O ₅ (55 : 45 % at)	107
V.3.1 Conditions de dépôt	108
V.3.2 Morphologie	108
V.3.3 Propriétés cristallines	112
CONCLUSION	116
REFERENCES	117
VI MESURES DIELECTRIQUES	119
INTRODUCTION	119
VI.1 BANCS DE MESURES	120
VI.1.1 Banc de mesure à fréquence fixe	120
VI.1.2 Banc de mesure pour un balayage en fréquence	122
VI.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	123
VI.2.1 Cible stœchiométrique	123
VI.2.2 Cible enrichie en Li	128
VI.2.3 Caractérisation des propriétés ferroélectriques (cible enrichie en Li)	137
CONCLUSION	142
REFERENCES	143
Partie III	145
VII CARACTERISATIONS PYROELECTRIQUES	147
INTRODUCTION	147

VII.1	MESURE EN REGIME QUASI-STATIQUE	148
VII.1.1	<i>Banc de mesure en régime quasi-statique</i>	148
VII.1.2	<i>Définition des électrets</i>	149
VII.1.3	<i>Définition de la décharge du courant thermostimulé (TSC) dans les électrets</i>	150
VII.2	EVOLUTION DES PROPRIETES PYROELECTRIQUES DES COUCHES ELABOREES AVEC LA CIBLE	
STECHEMETRIE DE $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (50-50 % at)		151
VII.2.1	<i>Etude en fonction de la morphologie des couches</i>	151
VII.2.2	<i>Nature du courant pyroélectrique</i>	153
VII.2.3	<i>Etude de la stabilité de l'effet pyroélectrique</i>	155
VII.3	EVOLUTION DES PROPRIETES PYROELECTRIQUES DES COUCHES ELABOREES AVEC UNE CIBLE ENRICHEE EN Li, $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (55:45 at %)	156
VII.3.1	<i>Etude des propriétés pyroélectriques en fonction de la morphologie des couches</i>	157
VII.3.2	<i>Etude des propriétés pyroélectriques en fonction du contact arrière</i>	159
VII.3.3	<i>Etude des propriétés pyroélectriques en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3</i>	161
VII.3.4	<i>Etude de la stabilité de l'effet pyroélectrique</i>	162
VII.4	MESURES DU COURANT APRES UN POLLING	165
VII.4.1	<i>La méthode</i>	165
VII.4.2	<i>Les résultats</i>	166
VII.4.3	<i>La stabilité dans le temps</i>	167
CONCLUSION		168
REFERENCES		169
VIII DETECTEUR INFRA ROUGE		171
VIII.1	DESCRIPTION DES ETAPES TECHNOLOGIQUES	172
VIII.1.1	<i>Libération de la membrane de SiN_x</i>	172
VIII.1.2	<i>Gravure de l'électrode arrière de Ru/RuO_2</i>	177
VIII.1.3	<i>Dépôt du contact avant déporté</i>	179
VIII.2	CARACTERISATION DU CAPTEUR IR	180
VIII.2.1	<i>Banc de mesure de la réponse pyroélectrique en dynamique</i>	180
VIII.2.2	<i>Intégration du dispositif à un boîtier électronique</i>	181
VIII.2.3	<i>Mesures en dynamique de la réponse en courant</i>	183
CONCLUSION		186
REFERENCES		187
CONCLUSION GENERALE		189
ANNEXE I		193



Introduction générale

Les détecteurs thermiques sont omniprésents au quotidien, ils touchent de nombreux domaines tels que l'habitat (détecteur de présence, alarme à incendie), l'environnement (détecteur de gaz), l'armement (lunette à vision nocturne). Depuis plusieurs années, pour répondre à la loi du marché, les dimensions et les coûts de revient des capteurs thermiques diminuent. De nombreux systèmes commercialisés ont été développés en couche mince (épaisseur inférieure au micromètre).

Le marché des détecteurs infrarouges existants est dominé par les matériaux semi-conducteurs. Ces derniers sont plus performants que les détecteurs IR à base de cristaux pyroélectriques qui sont limités par le bruit thermique. Le développement d'un système en couche mince devrait permettre d'améliorer leurs performances en diminuant les pertes thermiques. C'est dans ce but que nous avons choisi de développer des détecteurs IR pyroélectriques en films minces.

Dans le domaine de l'imagerie pyroélectrique, le matériau doit posséder une valeur élevée de son coefficient pyroélectrique, de faibles valeurs de pertes et de sa constante diélectrique. Les matériaux les plus couramment utilisés pour ces applications sont le PZT (PbZrTiO_3), le titanate de plomb (PbTiO_3), le niobate de lithium (LiNbO_3) et le tantalate de lithium (LiTaO_3). Parmi ceux-ci, notre choix s'est porté sur le LiTaO_3 qui présente les qualités requises mais dont l'élaboration en couche mince a été moins étudiée. L'étude de ces caractéristiques en film mince constitue donc un challenge intéressant.

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe Micro-capteurs Thermo-mécaniques et Electronique Associée (MITEA) de l'Institut d'Electronique du Sud. Ce groupe de recherche est spécialisé dans l'élaboration et la mise oeuvre de micro-capteurs à base de couches minces de matériaux ayant des propriétés thermo-mécaniques performantes.

Le manuscrit comprend trois parties distinctes divisées chacune en plusieurs chapitres.

La première partie constitue une présentation du sujet de recherche comprenant trois chapitres (I, II, III):

- le premier chapitre théorique traite de la pyroélectricité. Après avoir défini l'effet pyroélectrique et énuméré quelques applications reposant sur ce dernier, nous

approfondissons les équations associées au développement et à la compréhension du fonctionnement d'un détecteur IR en couche mince.

- le second chapitre présente les propriétés physico-chimiques du cristal de tantalate de lithium : cristallographie, piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité.

- le troisième chapitre présente les différentes étapes de réalisation du dispositif étudié pour mener à bien la mise en oeuvre d'un premier prototype de détection IR. Les outils de caractérisation des dépôts sont ici décrits : microscopie électronique à balayage, éllipsométrie, diffractométrie par rayon X, microscopie à force atomique.

La deuxième partie de ce mémoire traite de l'élaboration des couches actives à savoir l'électrode arrière et le LiTaO_3 par la technique de pulvérisation cathodique. Cette partie comporte trois chapitres (IV, V, VI) :

- le chapitre IV est consacré à l'étude et au développement de l'électrode enterrée à base d'oxyde de ruthénium. Ce matériau a été choisi car il est stable en température et préconisé comme électrode pour les ferroélectriques. Dans un premier temps, l'étude d'une électrode simple en oxyde de ruthénium a été entreprise, puis le développement d'une électrode hybride en Ru/RuO_2 a été envisagée. L'étude matériau de cet empilement est ensuite réalisée.

- dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations morphologiques et structurales obtenus pour les couches minces de LiTaO_3 déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron en fonction des paramètres de dépôt.

Le modèle de Movchan Demchishin permettant d'expliquer le processus de croissance des couches est présenté. L'étude des couches est développée tout d'abord à partir d'une cible stœchiométrique de $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ puis à partir d'une cible enrichie en Li de $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (55 %-45 %).

- le sixième chapitre présente les propriétés diélectriques des couches minces de LiTaO_3 en fonction des paramètres de croissance : composition de la cible, pression de gaz, température... Afin de juger de la qualité diélectrique des couches, les mesures de permittivité et de perte en fonction de la fréquence sont comparées à celle du massif. Des caractérisations ferroélectriques sont présentées en fin de chapitre : cycle d'hystérésis, permittivité en fonction de la température.

La troisième et dernière partie de ce travail est dédiée aux caractérisations pyroélectriques du matériau, à la mise oeuvre technologique et aux premiers tests des micro-capteurs infrarouges. Elle est constituée des deux derniers chapitres de la thèse (VII et VIII):

- dans le septième chapitre, nous donnons les résultats expérimentaux obtenus au cours de la caractérisation des propriétés pyroélectriques des couches minces avec les différents éléments susceptibles d'aider à l'interprétation des résultats. Nous présentons ensuite l'influence des paramètres de croissance et de la qualité du contact arrière sur les propriétés pyroélectriques des dépôts. Enfin, nous développons une méthode de polarisation des couches directement dans le bâti de pulvérisation afin d'améliorer la valeur du coefficient pyroélectrique.

- le huitième et dernier chapitre est consacré au développement technologique et à la caractérisation de la réponse pyroélectrique en dynamique du détecteur IR. Les étapes technologiques présentées dans un premier temps, ont été développées dans la salle blanche du Centre de Technologie de l'université Montpellier II (CTM). Dans un second temps, nous nous sommes attachés à l'étude de la réponse pyroélectrique d'un micro-capteur IR en dynamique. En particulier, nous traitons de l'influence du contact avant et de la géométrie du système sur les performances du détecteur.

Pour finir, nous présenterons les conclusions de ce travail et dresserons les perspectives de recherches.



PARTIE I

Généralités sur la pyroélectricité et LiTaO_3



Chapitre

I LA PYROELECTRICITE

Introduction

Les pyroélectriques appartiennent à plusieurs familles de matériaux : les minéraux (la tourmaline), les monocristaux (triglycine de sulfate), les céramiques (zirconate, titanate), les polymères (polyvinylidène fluoride) et les matériaux biologiques comme le collagène [1].

Pour certains d'entre eux, comme la tourmaline, on connaît leurs propriétés pyroélectriques depuis l'antiquité. Néanmoins, il a fallu vingt-quatre siècles pour comprendre ce phénomène. Il est à l'origine de nombreuses recherches théoriques et expérimentales, dans divers domaines : matériau, caractérisations, développement de capteur thermique... Au cours des années soixante des détecteurs IR ont été développés à partir de cristaux pyroélectriques de tourmaline. Actuellement les détecteurs IR à base de boîte quantique reposant sur l'effet photovoltaïque ou la photoconduction sont plus performants que les détecteurs IR à base de matériaux pyroélectriques massifs. En effet les performances de ces derniers sont limitées par le bruit thermique. Depuis une vingtaine d'années, des études ont prouvé que l'amincissement des couches composant un détecteur IR pyroélectrique améliorerait ses performances en réduisant les pertes par conduction et la chaleur spécifique de la couche active [2]. De plus leur structure (une capacité plane) est compatible avec les circuits CMOS et la technologie silicium. Nous avons donc choisi de développer un détecteur IR à partir de couches minces pyroélectriques de tantalate de lithium.

L'aspect théorique de la pyroélectricité est abordé, dans ce chapitre. Seuls les points pouvant servir à la fabrication d'un détecteur IR, à la compréhension, et à l'interprétation des phénomènes observés au cours des expérimentations seront traités. Nous commencerons par définir l'effet pyroélectrique, pour poursuivre, dans la seconde partie, sur la théorie associée aux détecteurs infrarouges.

I.1 L'effet pyroélectrique

I.1.1 Un peu d'histoire

Les premiers écrits mentionnant l'effet pyroélectrique sont attribués au philosophe grec Theophrastus. Il y décrit une pierre, appelée Lyngourion, qui avait la propriété d'attirer la paille et les copeaux de bois. Les croyances de l'époque attribuaient aux pierres des pouvoirs magiques et des vertus médicinales.

Au dix-huitième siècle, les expériences menées sur la tourmaline par des savants comme F.U.T. Aepinus, J.K.W.B. Wilson, J. Priestley, J. Canton et T. Bergman [3], dans le domaine des champs électrostatiques furent les prémices de la compréhension du phénomène (figure I.1). Aepinus avec l'expérience présentée à la figure I.1 démontre l'existence de charges électrostatiques à la surface du cristal de tourmaline. Il constate que le signe de la charge surfacique dépend de la température du matériau.

Ce n'est qu'à la fin du dix-neuvième siècle et au début du vingtième siècle avec le développement d'appareils de mesures comme l'électromètre de A. Becquerel, ou le premier appareil de mesure de charges pyroélectriques de J.M.Gaugain que la description actuelle de la pyroélectricité fut faite.

La pyroélectricité doit son nom à D. Brewster en 1824, pour ses travaux sur le sel de Rochelle. Les théories majeures sur la pyroélectricité furent énoncées en 1878 par Lord Kelvin. Jacques et Pierre Curie au cours de leurs travaux sur le cristal de quartz émirent l'hypothèse que l'effet électrique était lié à un chauffage non uniforme du matériau. Cette hypothèse les conduisit à la découverte de la piézoélectricité en 1880. Ils sont également les premiers à avoir fait le rapprochement entre l'effet électrique et l'arrangement atomique du matériau.

Les sciences appliquées connurent un essor lors de la première guerre mondiale (remplacement de la cavalerie par les chars d'assaut, développement de la radiographie, des radars), néanmoins les premières applications sur les capteurs infrarouges (IR) furent menées au cours de la seconde guerre mondiale [3]. A l'heure actuelle, de nombreux appareils sont équipés de ce type de détecteur : lunette à viser nocturne, missile...

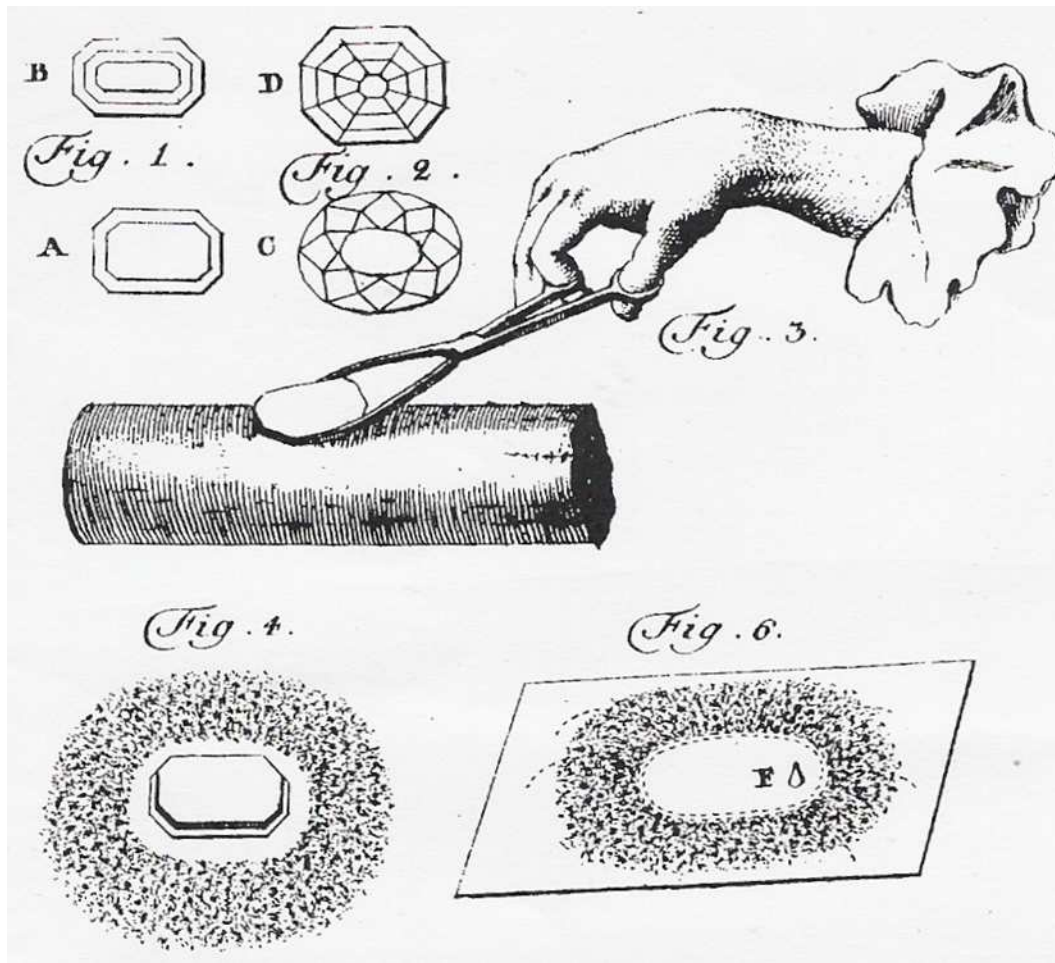


Figure I-1 : Typographie issue de la correspondance entre Aepinus et le Duc de Noya (1762) ; *Fig. 3.* chauffage d'une pierre de tourmaline sur un barreau métallique ; *Fig. 4* la pierre repousse les poussières ; *Fig. 6.* après un certain temps les poussières sont attirées [3].

I.1.2 Principe de la pyroélectricité

L'effet pyroélectrique peut être décrit comme la dépendance en température de la polarisation spontanée d'un cristal [3]. Les matériaux qui possèdent une polarisation spontanée ou un moment électrique par unité de volume sont dits polaires. Le plus souvent la mesure de la polarisation spontanée à partir des charges de surface du cristal ne peut être réalisée, car le champ de dépoliarisation résultant de la distribution surfacique des charges est compensé par un flux de charge libre à l'intérieur du cristal. Néanmoins comme la polarisation spontanée dépend de la température son existence peut être détectée en observant le flux de charges à et vers la surface en fonction des variations de température. La condition première de la pyroélectricité est donc : une polarisation spontanée non nulle et de préférence dirigée perpendiculairement à la surface des électrodes (afin d'optimiser la mesure de l'effet

pyroélectrique). Certains matériaux pyroélectriques, comme le tantalate de lithium sont également ferroélectriques. Dans ce cas, les propriétés pyroélectriques du matériau s'expriment dans sa phase ferroélectrique. En phase para-électrique, pour des températures supérieures à la température de Curie T_C , la polarisation spontanée est nulle. La transition de la phase ferroélectrique à la phase para-électrique sera développée au prochain chapitre.

La présence d'un moment électrique non nul dans la direction perpendiculaire à la surface du cristal (figure I.2.a) nécessite un arrangement atomique particulier et notamment l'absence de symétrie centrale ou d'éléments de symétrie dont la combinaison exclut un caractère polaire. En l'absence de champ électrique, la polarisation spontanée est inchangée, les charges de surface de part et d'autre de l'axe de polarisation sont « constantes ».

Une expérience simple permet de caractériser les propriétés pyroélectriques d'un matériau. Les faces perpendiculaires à l'axe de polarisation spontanée sont connectées à des électrodes reliées entre elles par un ampèremètre. Le système peut être représenté comme une capacité plane (figure I.2.b).

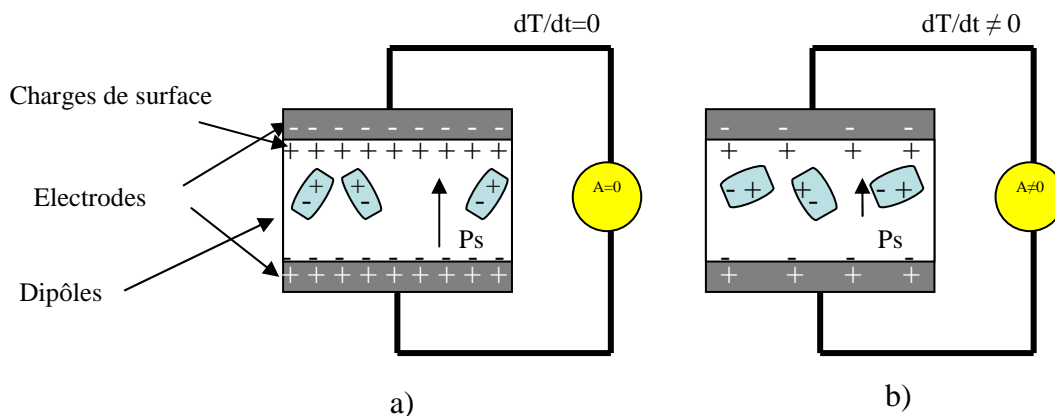


Figure I-2 : Mesures du courant pyroélectrique : a) mesure de la polarisation spontanée à température constante ; b) mesure de la polarisation lors d'une augmentation de température.

A température constante, la polarisation spontanée est inchangée et le courant mesuré est nul. Par contre lorsqu'on augmente la température, la polarisation spontanée varie. Les charges d'espace sont compensées par des charges libres présentes dans le matériau. Ce déplacement de charge génère un courant, le courant pyroélectrique. Ce dernier tend à s'annuler quand la température au sein du matériau devient homogène. Au refroidissement, le

sens du courant s'inverse, la polarisation spontanée P_S augmente avec la densité de charges surfaciques.

Le déplacement électrique noté D (et colinéaire à P_s) est proportionnel à la répartition de charges surfaciques. Pour un matériau ferroélectrique il vérifie la relation :

$$D(E) = \varepsilon_0 E + P(E) \quad (1.1)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et P la polarisation électrique. Dans la relation (1.1), seul P dépend de la température, la variation du déplacement électrique en fonction des changements de température peut s'écrire sous la forme [2] :

$$\Delta D_z = \frac{\partial P_z(E)}{\partial T} \cong \frac{\partial P_{r,z}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \varepsilon_0 E_z \Delta T \quad (1.2)$$

L'indice z représente la direction perpendiculaire à la surface des électrodes et ε_r la permittivité relative du diélectrique.

Le courant pyroélectrique peut s'écrire sous la forme :

$$i_p = S \frac{dD_z}{dt} = p \cdot S \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1.3)$$

où p est le coefficient pyroélectrique en $\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$, S la surface de l'électrode en cm^2 , T la température en K , et t le temps en secondes [2-4].

I.1.3 Composantes de l'effet pyroélectrique

La présence d'interactions entre les propriétés thermodynamiques du matériau et ses propriétés mécaniques, électriques, cristallines induit une formulation de l'effet pyroélectrique selon deux composantes [3].

$$p \cong \frac{\partial P_{r,z}}{\partial T} + \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \varepsilon_0 E_z \quad (1.4)$$

L'indice z représentera la direction perpendiculaire à la surface des électrodes.

La première composante est appelée effet pyroélectrique primaire ou coefficient pyroélectrique réel. Elle est associée aux variations du déplacement électrique causées par les fluctuations de température, sous un champ électrique et des contraintes mécaniques constantes.

La seconde composante représente le second coefficient pyroélectrique, on l'associe à la pseudo-pyroélectricité. Elle résulte de la déformation du cristal. L'expansion thermique cause un stress qui modifie le déplacement électrique par un phénomène piézoélectrique direct.

Un troisième effet pyroélectrique peut être généré dans les cristaux piézoélectriques. Une variation de température non uniforme est à l'origine de stress thermique dans le matériau générant des charges piézoélectriques [3].

Le troisième coefficient est négligeable par rapport aux deux autres. Les deux premiers coefficients sont du même ordre de grandeur, le premier étant généralement plus grand que le second. D'un point de vue expérimental, ce dernier peut être calculé à partir des valeurs du coefficient d'expansion thermique, de la rigidité élastique et des constantes de contrainte piézoélectrique. Le premier coefficient n'est pas directement mesurable, mais en pratique, sous contraintes constantes il est appelé effet total.

En général un cristal est libre de se dilater ou de se contracter lors de la mesure du coefficient pyroélectrique. Une partie de sa valeur sera associée à la piézoélectricité. Pour les couches minces on suppose que les déformations ne pourront s'opérer que dans l'épaisseur de la couche. Dans la direction perpendiculaire au substrat, la couche prendra les contraintes et les dilatations imposées par ce dernier. Les couches minces déposées sur substrat sont donc partiellement libres.

Des études ont montré que des coefficients pyroélectriques de couches déposées sur membrane sont supérieurs à ceux des couches déposées sur substrat. Ils ont attribué cette différence à la seconde composante du coefficient pyroélectrique [9]. Cette interprétation est en partie vraie, il est plus facile de déformer une membrane qu'un substrat ; néanmoins ce phénomène peut être attribué à la capacité calorifique du matériau.

Cet aspect sera développé dans le cinquième chapitre, lors de la présentation des conditions de croissances des couches minces de LiTaO_3 déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron. Le prochain paragraphe est consacré aux applications reposant sur l'effet pyroélectrique.

I.2 Les applications des matériaux pyroélectriques

En 1938, Y. Ta fabrique un détecteur infrarouge (IR) pyroélectrique à partir d'un cristal de tourmaline [5]. Depuis, les applications à base de détecteurs IR pyroélectriques se sont diversifiées. Elles touchent des domaines d'exploitation variés, comme la thermographie IR avec les caméras IR, les détecteurs de présence, les alarmes à incendie, la sécurité routière avec des éthylotests, l'environnement avec les détecteurs à gaz, les anémomètres, la médecine et la biologie avec la détection de réaction chimique [6-9].

Leur gamme d'exploitation dans l'atmosphère est limitée par les phénomènes d'absorption (vapeur d'eau), ou d'écrantage (poussières), à deux fenêtres : de 3 μm à 5 μm et de 8 μm à 14 μm [10]. La seconde fenêtre de fonctionnement correspond au domaine de rayonnement du corps humain (10 μm) et de certains animaux. Les détecteurs pyroélectriques IR à grande sensibilité peuvent facilement les détecter. Ils perçoivent des variations de température de 0,2 μK [11].

A l'heure actuelle, le marché de la thermographie IR est dominé par des systèmes à base de semi-conducteurs. Ils présentent une grande sensibilité dans le domaine restreint du proche IR, des temps de réponse inférieurs à ceux des détecteurs pyroélectriques massifs. Leurs procédés de fabrication sont industrialisés à des faibles coûts de production. En fonctionnement, ces systèmes dégagent beaucoup d'énergie. Un système de refroidissement est nécessaire à leur bon fonctionnement.

De leur côté les détecteurs IR pyroélectriques présentent cinq avantages majeurs en plus d'être compatibles avec la technologie Si. Ils sont sensibles sur une large bande de fréquence, sur de grandes variations de températures pouvant aller de quelques K à 100 K selon le matériau. Ces systèmes nécessitent une électronique associée standard : alimentation et amplification de signaux. Leur temps de réponse est rapide de l'ordre de la picoseconde et leur prix de revient est faible [12]. Le principal inconvénient est le bruit thermique associé aux échanges de chaleur avec le milieu ambiant. La puissance du bruit augmente proportionnellement avec la racine carrée de la conduction de chaleur [2]. Cet aspect est développé un peu plus loin dans la partie consacrée au bruit.

Le développement de tels systèmes nécessite la compréhension de l'effet pyroélectrique et l'interprétation des signaux mesurés. Le paragraphe suivant reprend les principales équations permettant de comprendre et d'interpréter la réponse en dynamique d'un détecteur IR.

I.3 Configuration du capteur IR

I.3.1 Principe de fonctionnement d'un détecteur IR

Les capteurs thermiques détectent indirectement les radiations IR en mesurant les variations de température associées à l'absorption des rayonnements IR par la couche pyroélectrique ou par un matériau absorbant. Le packaging du détecteur IR présenté sur la figure I.3 est une capacité plane.

Le principal problème de la détection IR est le bruit thermique. Afin de diminuer son effet, il faut travailler avec des couches présentant de faibles capacités thermiques. En effet la capacité thermique d'une couche est proportionnelle à son épaisseur (cf paragraphe I.3.2).

Le système de notre étude est donc composé d'un empilement de trois couches minces : une électrode arrière, une couche pyroélectrique, et une électrode avant.

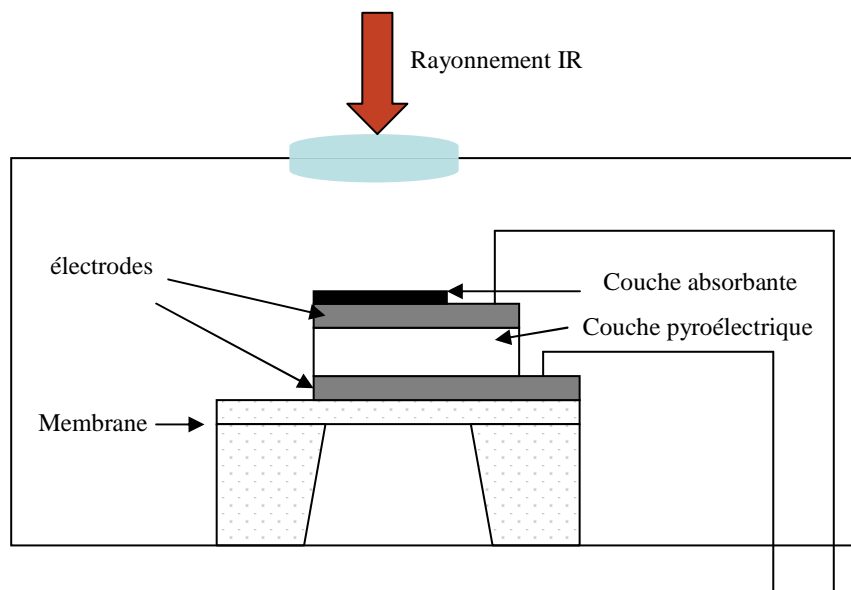


Figure I-3: Schéma d'un détecteur IR composé de couches minces.

Le second moyen pour limiter les pertes thermiques, consiste à déposer l'empilement sur une membrane de SiO_2 ou de SiN_x [2]. Cette étape de micro-usinage est développée au chapitre III. Le détecteur est ensuite placé dans un boîtier opaque dont le but est de diminuer le bruit thermique environnemental. La surface du capteur à irradier est positionnée sous une fenêtre du boîtier laissant passer les rayons IR (figure I.3). L'électrode supérieure est

généralement recouverte d'une couche absorbante afin d'améliorer l'absorption de la chaleur par l'empilement.

I.3.2 Représentations du système pyroélectrique

Plaçons nous dans le cas d'un détecteur pyroélectrique IR, composé d'une couche pyroélectrique disposée entre deux électrodes. Le système peut être représenté de deux façons : électriquement et thermiquement.

D'un point de vue électrique, le système peut être représenté par un condensateur plan en parallèle avec une résistance de pertes (figure I.4). La capacité et la résistance de l'élément pyroélectrique du détecteur seront notées C_p et R_p avec $C_p = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$, $R_p = \frac{\rho d}{S}$ (1.5).

La résistance de perte (R_p) est composée de la résistance de l'élément pyroélectrique (R_p) et d'une résistance extérieure montée en parallèle.

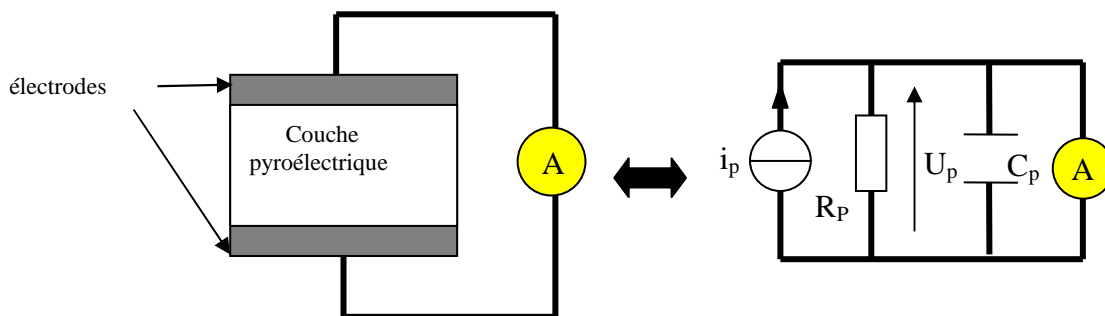


Figure I-4: Modèle électrique équivalent du système : électrode/ pyroélectrique/électrode.

La constante de temps électrique τ_E (en s) est le temps de décharge du condensateur. On note $\tau_E = R_p C_p$, dans le cas idéal lorsque la résistance extérieure est nulle on peut écrire τ_E sous la forme $\tau_E = \rho \epsilon_r$ où ρ est la résistivité en $\Omega.m$ et ϵ_r la permittivité relative. La fonction de transfert du circuit électrique associée est donc un filtre passe bas.

D'un point de vue thermique, le système peut être associé à une capacité thermique H et à une conductivité thermique G (en J/K). Le flux thermique absorbé par la couche est soit stocké, soit restitué au milieu extérieur. La capacité thermique représente la chaleur emmagasinée par une couche pyroélectrique et s'écrit : $H=c d S$ où c est la chaleur spécifique

en $\text{JK}^{-1}\text{m}^{-3}$, d et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de la couche pyroélectrique. Les pertes thermiques par rayonnement, convection et conduction sont représentées par la conductivité thermique (figure I.5). T_0 est la température ambiante du milieu extérieur, définie comme une source de chaleur.

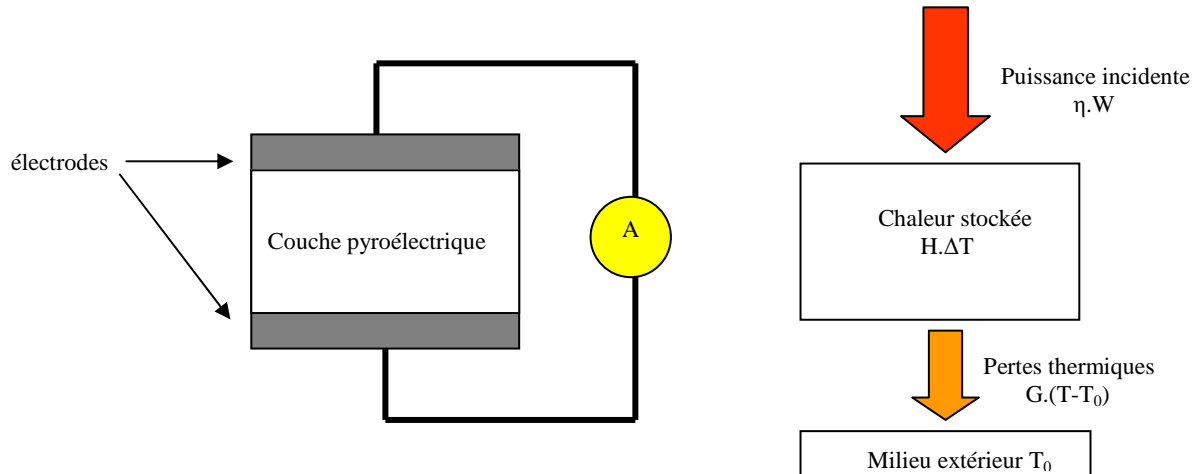


Figure I-5:Modèle thermique équivalent du système : électrode/ pyroélectrique/électrode.

I.3.3 Réponse pyroélectrique en courant

La couche pyroélectrique est chauffée au moyen d'un laser de densité de puissance incidente $\frac{W_i}{S}$. On notera η l'émissivité, c'est-à-dire la proportion d'énergie absorbée par le matériau : cette grandeur dépendant de la surface du matériau, de la longueur d'onde du faisceau, et de la température.

L'équation thermique du système s'écrit :

$$H\dot{T} + G(T - T_0) = \eta W_i \quad (1.6).$$

Où T_0 est la température du milieu extérieur. Les variations de température du détecteur oscilleront autour de T_0 . On pose que le signal de l'énergie incidente W_i est sinusoïdal, de pulsation ω et d'amplitude W_0 . L'équation (1.6) devient :

$$H\dot{T} + G(T - T_0) = \eta W_0 e^{j\omega t} \Rightarrow \dot{T} + \frac{1}{\tau_T}(T - T_0) = \frac{\eta}{G\tau_T} W_0 e^{j\omega t} \quad (1.7)$$

où $\tau_T = \frac{H}{G}$ est la constante de temps thermique. Après résolution de l'équation différentielle nous obtenons l'expression de la température en fonction de la fréquence :

$$T^* = \frac{\eta W_i}{G\tau_T} \left(\frac{1}{\tau_T} + j\omega \right)^{-1} \quad (1.8)$$

$$|T| = \frac{\eta W_i}{G} (1 + \tau_T^2 \omega^2)^{-\frac{1}{2}}$$

D'après l'équation (1.8), l'inverse de la constante thermique sépare deux domaines de fréquence. Du côté des basses fréquences, le module de la température est gouvernée par les pertes thermiques à travers le substrat. Pour les hautes fréquences, le module de la température dépend de la capacité thermique.

En injectant l'expression (1.6) de la température dans la relation (1.1) en notation complexe, on obtient l'expression complexe du courant pyroélectrique en fonction de la fréquence (la notation complexe est utilisée afin de faciliter les calculs):

$$i_p^* = jpS\omega T^* = j\omega \frac{pS\eta W_i}{G\tau_T} \left(\frac{1}{\tau_T} + j\omega \right)^{-1} \quad (1.9)$$

$$\text{avec } i_p = pS\omega |T| \quad (1.9\text{bis})$$

La réponse en courant R_i est définie comme le rapport des modules du courant pyroélectrique sur celui de l'énergie du rayonnement incident à la surface du détecteur :

$$R_i = \frac{|i_p|}{|W_i|} = \left| \frac{j\omega pS\eta}{G\tau_T} \left(\frac{1}{\tau_T} + j\omega \right)^{-1} \right| = \frac{pS\eta\omega}{G(1 + \omega^2\tau_T^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.10)$$

Aux hautes fréquences, pour $\omega > \frac{1}{\tau_T}$, la réponse en courant est constante :

$$R_i = \frac{\eta p S}{G \tau_T} = \frac{\eta p S}{H} = \frac{\eta p}{cd} \quad (1.11).$$

La fonction de transfert est celle d'un filtre passe haut [2]. Alternativement, il est possible de mesurer la réponse en tension, à travers la résistance perte R_P (composée de la résistance de l'élément pyroélectrique R_p et d'une résistance extérieure montée en parallèle), pour les matériaux massifs elle est de l'ordre de 10 G Ω [2]. Dans les systèmes à base de couches minces, l'impédance du diélectrique Y_G est représentée par une partie réelle composée de la résistance de perte (permettant de mesurer la tension pyroélectrique) et d'un terme en ω associé à de grands courants de fuite dans le diélectrique (sur le schéma R_p en statique et $\tan \delta$ en dynamique), la partie imaginaire par une capacité notée C_p . Pour les hautes fréquences, les pertes diélectriques sont représentées par un terme en $\tan \delta$ [2]. On peut alors écrire :

$$Y_G = R_p^{-1} + \omega C_p \tan \delta + j\omega C_p$$

$$R_G^{-1} = R_p^{-1} + \omega C_p \tan \delta \quad (1.12).$$

I.3.4 Réponse pyroélectrique en tension

Afin de mesurer la tension associée au courant pyroélectrique de l'ordre du pA, on utilise un module de pré-amplification. On notera C_A et R_A la capacité et la résistance de l'amplificateur associé (figure I.6).

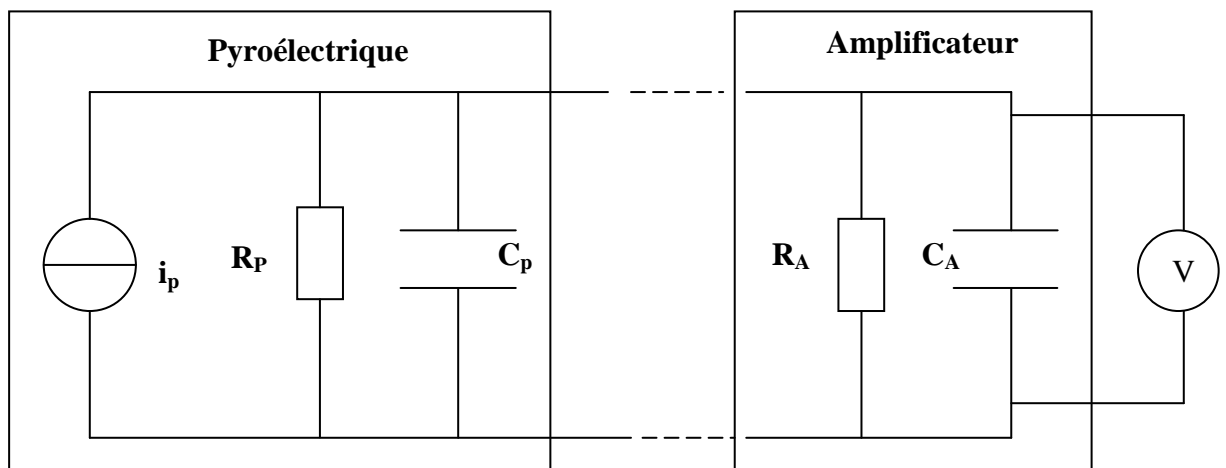


Figure I-6:Modèle électrique équivalent du système avec amplificateur.

L'admittance du circuit est donc :

$$Y = \frac{1}{R_G} + \frac{1}{R_A} + j\omega(C_p + C_A) \quad (1.13).$$

En général, $R_A \gg R_G$ et $C_A \ll C_p$ on a :

$$Y \approx \frac{1}{R_G} + j\omega C_p \Rightarrow |Y| = \frac{1}{R_G} (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

avec une constante électrique $\tau_E = R_G C_p \cong R_p C_p$, $R_G \cong R_p$ (faibles pertes).

Par définition la réponse en tension est le rapport des modules de la tension associée à i_p avec l'énergie incidente :

$$R_v = \left| \frac{V}{W_i} \right| = \left| \frac{i_p}{Y W_i} \right| = \frac{R_i}{|Y|} \quad (1.15).$$

Pour les fréquences supérieures à τ_E^{-1} , l'impédance décroît en ω^{-1} . L'élément pyroélectrique se comporte comme un filtre passe bas coupant la réponse en tension pour $\omega = \frac{1}{\tau_E}$. En

injectant l'expression de l'admittance (1.13) dans l'équation (1.15) on obtient :

$$R_v = \frac{R_G \eta S \omega p}{G(1 + \omega^2 \tau_T^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.16).$$

En négligeant le terme $\tan \delta$ qui est très petit dans la relation (1.12), la réponse en tension peut s'écrire sous la forme :

$$R_v = \frac{R_p \eta S \omega p}{G(1 + \omega^2 \tau_T^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.17).$$

Les réponses en tension et en courant dépendent de la fréquence, de la constante de temps électrique et de la constante de temps thermique. En général pour les matériaux massifs la constante de temps électrique est inférieure à la constante thermique. Pour les couches minces, les valeurs des constantes de temps dépendent de la nature et de l'épaisseur du matériau utilisé.

En effet, la diminution de l'épaisseur du film pyroélectrique modifie entre autre les valeurs des capacités en augmentant celle de la capacité électrique et en diminuant la valeur de la capacité thermique. La valeur de la résistance de perte ne change pas beaucoup pour les couches minces, elle est de l'ordre de 10 GΩ [2]. Cette résistance peut être associée aux pertes dans la couche mince ou à une résistance extérieure en parallèle. De plus elle reste adaptée à la résistance d'entrée de l'amplificateur [2].

Il est difficile de diminuer les pertes thermiques par conduction en modifiant l'épaisseur de la couche pyroélectrique. En effet les matériaux pyroélectriques étant de bon isolant thermique, on est limité par la longueur d'onde thermique [2]. Seules les capacités thermique et électrique sont véritablement influencées par l'épaisseur de la couche. La constante électrique est alors supérieure à la constante thermique [2].

Les réponses en courant et en tension pour les couches minces ont la même allure que celles des matériaux massifs, à l'exception de la permutation des grandeurs des constantes de temps (figure I.7).

$$\begin{aligned} \text{Pour } 0 < \omega < \frac{1}{\tau_E} \quad R_v &= \frac{p \eta S R_p \omega}{G} \\ \text{Pour } \frac{1}{\tau_E} < \omega < \frac{1}{\tau_T} \quad R_v &= \frac{p \eta S R_p}{G \tau_E} \quad \text{avec } \tau_E = R_G C_p \cong R_p C_p \quad (1.18) \\ \text{Pour } \frac{1}{\tau_T} < \omega \quad R_v &= \frac{p \eta S R_p}{G \tau_E \tau_T \omega} \end{aligned}$$

Dans la bande passante, $\frac{1}{\tau_E} < \omega < \frac{1}{\tau_T}$, la réponse en tension ne dépend pas de l'aire du

détecteur. En effet, en injectant la relation (1.5) dans la relation (1.18) on obtient :

$$R_V = \frac{p\eta S}{GC_p} = \frac{p\eta d}{\epsilon_r \epsilon_0 G} \quad (1.19).$$

D'après l'expression (1.10), la réponse en courant est maximale aux hautes fréquences, pour $\omega > \frac{1}{\tau_T}$ et $\omega \gg \frac{1}{\tau_E}$:

$$R_i \cong \frac{\eta p S}{H} \approx \frac{\eta p}{cd} \quad (1.20).$$

Où c est la capacité spécifique volumique. La réponse en courant augmente quand l'épaisseur de la couche diminue, de plus aux hautes fréquences elle ne dépend pas de l'aire du détecteur.

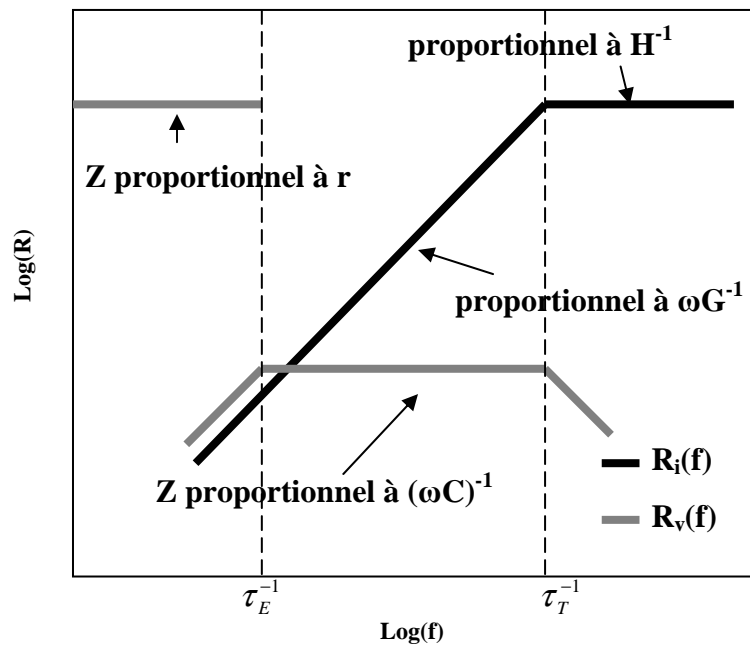


Figure I-7 : Schéma Log-Log de la réponse en courant et en tension pour des couches minces [2].

La réponse pyroélectrique dépend de la conductivité thermique dans le domaine de la bande passante et des hautes fréquences. Il suffit de comparer des réponses en courant et en tension, sous vide, avec des mesures réalisées à l'air. Sous l'effet de la convection thermique dans l'air, la valeur de la conductivité thermique G augmente par rapport à celle du vide [2].

I.3.5 La figure de mérite

La figure de mérite F_v décrit les propriétés du matériau, ainsi que l'efficacité du détecteur pyroélectrique. Pour les couches minces, elle est proportionnelle à l'expression de la réponse en tension (1.19) :

$$F_v = \frac{P}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.21).$$

Pour les matériaux massifs, la figure de mérite comprend la capacité spécifique de la couche pyroélectrique :

$$F_v = \frac{P}{c \epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.22).$$

La figure de mérite est modifiée F_m [2], quand le bruit intrinsèque aux pertes diélectriques est supérieur. Elle devient fonction des pertes :

$$F_m = \frac{P}{c \sqrt{\epsilon_r \tan \delta}} \quad (1.23).$$

I.3.6 Le bruit

La détection d'un capteur IR est limitée par le bruit. Ses principales sources sont le bruit intrinsèque (lié au diélectrique), le bruit thermique environnemental et le bruit de l'amplificateur. Le bruit environnemental peut être attribué aux fluctuations de température, aux vibrations mécaniques et aux fluctuations électromagnétiques. Le boîtier et l'électronique associée du capteur (système d'amplification transistors JFET) restreignent considérablement les sources de bruit extérieures. Le bruit intrinsèque est donc la principale source de bruit. Pour limiter sa puissance P , la valeur de la conductivité thermique G doit être la plus faible possible, les couches sont donc amincies :

$$P = \sqrt{4kT^2 G \Delta \omega} \quad (1.24).$$

Ce bruit est composé à l'essentiel par le bruit de Johnson. On attribue celui-ci aux pertes dans le diélectrique ($\tan\delta$ et R_p). On note R_G^{-1} la partie réelle de l'admittance Y_G . Le courant de bruit peut s'écrire sous la forme :

$$i_N = \sqrt{4kTR_G^{-1}\Delta\omega} = \left(\frac{4kT\Delta\omega}{R_p}(1 + \omega\tau_E \tan\delta)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.25)$$

avec $R_G^{-1} = \frac{1}{R_p} + \omega C_p \tan\delta$.

Le rapport signal sur bruit est donné en bruit équivalent de puissance. Il correspond à la puissance minimale de bruit détectable. Il est défini comme le rapport de la puissance du courant de bruit sur la réponse en courant :

$$PEB = \frac{I_N}{R_i} \quad (1.26)$$

Il peut également être exprimé en fonction de la puissance de la tension de bruit :

$$PEB_V = \frac{V_N}{\sqrt{\Delta\omega R_v}} \quad (1.27),$$

où I_N et V_N sont respectivement les valeurs moyennes de la racine carrée du courant et la tension de bruit. PEB est normalisée par la racine carrée de la bande passante $\Delta\omega$. Les différentes contributions de bruit en fonction de la fréquence sont présentées à la figure I.8 en bruit équivalent de puissance.

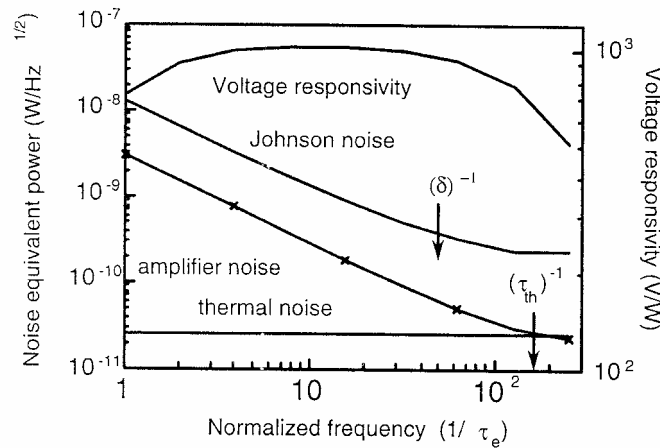


Figure I.8 : Calcul de PEB de différentes sources de bruit, pour du PZT [2].

Le bruit de Johnson décroît en ω^{-1} , il est prépondérant dans la région de la bande passante. Le bruit associé aux pertes dans le diélectrique varie en $\omega^{-1/2}$. Il est prépondérant quand $\omega > \frac{1}{\tau_E \tan \delta}$. Pour les basses fréquences de la bande passante, on ne considère que le bruit de Johnson. Il est proportionnel à la racine carrée de l'aire du détecteur. Il dépend également de la largeur de la bande passante. Pour les hautes fréquences, la réponse en courant varie indépendamment de l'aire du détecteur.

I.3.7 La détectivité

La détectivité et la figure de mérite permettent de comparer les performances des capteurs [2]. En effet aux hautes fréquences, la détectivité varie indépendamment de l'aire du détecteur et de sa bande passante. Ce paramètre est couramment utilisé pour normaliser la détectivité d'un capteur et exprimé selon la relation :

$$D^* = \frac{\sqrt{S} \sqrt{\Delta\omega}}{PEB} = \frac{\sqrt{S}}{PEB_V} \quad (1.28).$$

Conclusion

Les études menées sur les détecteurs pyroélectriques IR tendent à améliorer leurs performances : le temps de réponse, la sensibilité, mais également à diminuer leur taille pour des applications spécifiques, comme les missions spatiales (spatiales Mars Exploration Rover mission launched en 2003). La diminution des dimensions des composants et de leur prix de revient nécessitent le développement de système à base de couches minces pyroélectriques de bonne qualité. Les études actuelles et futures porteront donc sur l'amélioration, la caractérisation de couche mince pyroélectrique et sur l'intégration de ces couches à la technologie Si. D'un point de vue pratique, pour améliorer la sensibilité d'un capteur plusieurs paramètres peuvent être optimisés :

- Augmentation du coefficient pyroélectrique p (domaine de l'étude matériau).
- Amélioration du coefficient d'absorption (couche de noir d'or, électrode en nickel)
- Optimisation de la surface de l'électrode supérieure S.
- Diminution de l'épaisseur de la couche pyroélectrique (massif $>1 \mu\text{m}$ aux couches minces 500 nm) (domaine de l'étude matériau).
- Améliorer les propriétés diélectriques du matériau en réduisant les pertes diélectriques et en s'approchant de la valeur de la permittivité du cristal de LiTaO_3 (domaine de l'étude matériau).
- Diminution des pertes thermiques, en travaillant sur membrane de SiN_x (domaine technologie)...

Ces paramètres seront étudiés afin de réaliser un détecteur pyroélectrique IR à partir de couches minces de LiTaO_3 . Le choix du tantalate de lithium LiTaO_3 comme couche active du détecteur sera développé dans le second chapitre. Les propriétés physiques et chimiques du cristal de LiTaO_3 y seront également présentées.

Références

- [1] I.HUET, Thèse : Elaboration et caractérisation de films minces de LiNbO_3 et LiTaO_3 en vue de la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface, Université Montpellier 2, 2001, n° 20112, 189 p.
- [2] P. MURALT, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films, Rep. Prog. Phys., 2001, 64, pp 1339-1388.
- [3] S.B.LANG, Sourcebook of pyroelectricity, Gordon and Breach science publishers, London, 1974, 584 p.
- [4] A.G. CHYNOWETH, Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate, J. Appl. Phys., 1956, 27, p 78-84.
- [5] Y. TA, Action of radiations on pyroelectric crystals. C.R.Acad.sci., 1938, 207, p 1215.
- [6] B. WILLING, M. KOHLI, P. MURALT, et al, Thin film pyroelectric array as a detector for an infrared gas spectrometer, Infrared Physics & Technology, 1998, 39(7), pp 443-449.
- [7] B. WILLING, M. KOHLI, P. MURALT, et al, Gas spectrometry based on pyroelectric thin-film arrays integrated on silicon, Sensors and Actuators A: Physical, 1998, 66 (1-3), pp 109-113.
- [8] Y. NEMIROVSKY, A. NEMIROVSKY, P. MURALT, et al, Design of novel thin-film piezoelectric accelerometer, Sensors and Actuators A: Physical, 1996, 56(3), pp 239-249.
- [9] D.AKAI, K.HIRABAYASHI, M.YOKAWA, et al, Pyroelectric infrared sensors with fast response time and high sensitivity using epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films on epitaxial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ substrates, Sensors and Actuators A: Physical, 2006, 130-131, pp 111-115.
- [10] A. ROGALSKI, Infrared detectors: status and trends, Progress in Quantum Electronics, 2003, 27, pp 59-210.
- [11] J.COOPER, A fast response total radiation detector, Nature (London), 1962, 194, p 269.
- [12] C.H KOLHI, Thèse : Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO_3 , Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999, n° 1869.

Chapitre

II LE TANTALATE DE LITHIUM, LiTaO₃

Introduction

Le cristal de tantalate de lithium, LiTaO₃ a été découvert en 1949 [1] et synthétisé pour la première fois en 1965 à partir de la technique Czochralski [2]. Il présente de nombreuses propriétés : électro-optique, pyroélectrique, piézoélectrique... [3]. Depuis la découverte de ses propriétés ferroélectriques par B. Matthias [4] en 1949, il n'a cessé de faire l'objet d'études. En effet le cristal de LiTaO₃ est utilisé dans de nombreuses applications : modulateur électro-optique, détecteur pyroélectrique, capteur piézoélectrique, guide d'onde optique, SAW (Surface Acoustic Wave) [5-8]. Il peut être également utilisé comme substrat. Un capteur à haute sensibilité gravimétrique a ainsi été développé à partir d'une couche de ZnO déposée sur un substrat LiTaO₃ [9].

Le choix de la technique de fabrication est déterminé par l'application visée. Pour les applications piézoélectriques, comme les systèmes SAW, du cristal de LiTaO₃ a été produit en grande quantité par la méthode Czochralski [10]. Dans notre cas, les applications développées s'appuieront sur les propriétés pyroélectriques des couches. Bien que le LiTaO₃ présente une figure de mérite en tension inférieure à celle d'autres matériaux pyroélectriques, tel que le sulfate de triglicérine [10], la valeur de son coefficient pyroélectrique est intéressante. Il est également stable en température, peu sensible à l'humidité et présente une température de Curie élevée. Ces propriétés et les techniques de dépôt utilisées par l'équipe MITEA font de LiTaO₃ un bon candidat, pour la fabrication de détecteurs IR (chapitre III). De plus, depuis une dizaine d'années, afin d'atténuer les effets du bruit thermique dans les détecteurs IR, des systèmes à base de couches minces sont développés (chapitre I). L'étude matériau du LiTaO₃ en couche mince, par pulvérisation cathodique RF magnétron sera présentée au chapitre V.

Ce chapitre présente le matériau LiTaO₃, sa structure, ses propriétés, et les applications qui lui sont associées.

II.1 Structure du LiTaO₃

LiTaO₃ est un cristal transparent. Il cristallise dans un système rhomboédrique R3c, dont les principales propriétés physiques sont données dans le tableau II.1. Il présente des propriétés intéressantes pour la détection thermique. Sa température de fusion élevée (1650 °C) garantit une stabilité thermique. Il est également insoluble dans l'eau et stable chimiquement.

Propriétés		LiTaO ₃
Point de fusion		1650 °C
Système cristallin		trigonal
Groupe d'espace		3m
Densité cristalline		7,465 x 10 ³ kg/m ³
Température de Curie (Tc)		603,5 ± 5,5 °C
Capacité calorifique (Cp)		100 J/k.mol
Constantes diélectriques	(ϵ_{11}^T)	53,6
	(ϵ_{33}^T)	43,4
Constantes électriques	(C_{11}^E)	2,331 x 10 ¹¹ N/m ²
	(C_{12}^E)	0,464
	(C_{13}^E)	0,852
	(C_{14}^E)	-0,161
	(C_{33}^E)	2,761
	(C_{44}^E)	1,029
Constantes de contraintes piézoélectriques	(e_{15})	2,63 C/m ²
	(e_{22})	1,84
	(e_{31})	-0,11
	(e_{33})	1,93

Tableau II-1: Propriétés principales de LiTaO₃ [10, 11, 14].

Sa structure est composée de deux motifs de maille rhomboédrique élémentaire. A température ambiante, les paramètres de la maille rhomboédrique sont : $a_R=5,474 \text{ \AA}$, $\alpha_R=56^\circ 10,5'$.

Néanmoins pour des raisons pratiques, il est préférable de choisir un réseau hexagonal pour représenter sa structure. Un réseau d'octaèdre d'oxygène distordu s'articule autour de l'axe de la polarisation spontanée, appelé axe polaire ou axe c. A température ambiante, l'occupation des sites octaédriques le long de l'axe $\langle c \rangle$ suit la séquence suivante : Li, Ta, site vacant, Li, Ta, site vacant ... (figure II.1). Les paramètres de la maille hexagonale sont $a_H=5,154 \text{ \AA}$, $c_H=13,784 \text{ \AA}$ [11].

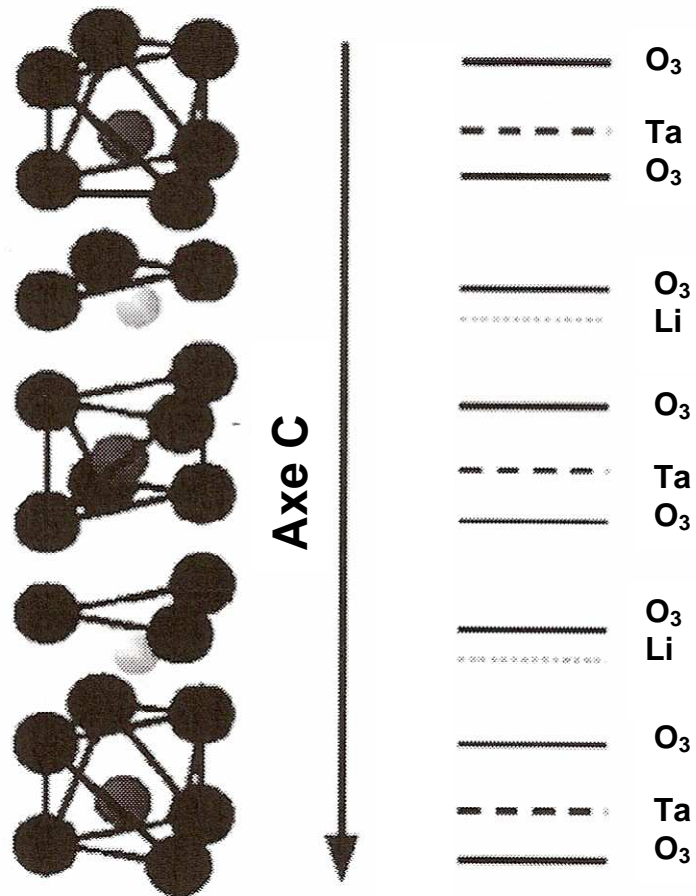


Figure II-1: Représentation de LiTaO_3 dans un réseau octaédrique [8].

Selon le plan formé par les atomes d'oxygène, l'atome de tantalate peut occuper deux sites dans la structure cristallographique de LiTaO_3 : le site normal Ta^{5+} et l'anti-site $\text{Ta}_{\text{Li}}^{4+}$. Généralement, on parle d'un excès d'ion Ta^{5+} occupant les sites des ions Li^+ . Le rayon

ionique de l'ion tantalate est du même ordre de grandeur que celui de l'ion lithium. A contrario, les forces d'adhésions des liaisons O-ions sont différentes. La force de la liaison Ta-O est cinq fois plus grande que celle de la liaison Li-O, générant des défauts intrinsèques [8]. Ces lacunes en Li induisent des distorsions structurales et des déplacements ioniques dans la structure cristallographique. Ces défauts et déplacements ioniques sont à l'origine des propriétés optiques et ferroélectriques du cristal de LiTaO_3 .

II.2 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité a été découverte par Pierre et Jacques Curie en 1880, elle doit son nom à W. Hankel [12]. L'effet piézoélectrique repose sur la polarisabilité des matériaux diélectriques. Il existe deux effets piézoélectriques.

Le premier, l'effet direct, apparaît sous l'action d'une contrainte mécanique, les faces du matériau se chargent, générant un champ électrique résultant. Pour le second, l'effet inverse, un potentiel électrique est appliqué aux extrémités du matériau qui se déforme. L'effet piézoélectrique n'est rien d'autre que la capacité qu'ont certains matériaux diélectriques à transformer de l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa.

Les matériaux présentant des centres de symétrie ne sont pas piézoélectriques. Les matériaux piézoélectriques ont obligatoirement une polarisation spontanée, et ne possèdent pas d'éléments centro-symétriques. On dénombre 20 classes de cristaux définies pouvant avoir des propriétés piézoélectriques. En effet, il existe 11 classes de cristaux centro-symétriques parmi les 32 classes de cristaux définies. Il faut également exclure les classes présentant des éléments de symétrie couplés à des propriétés polaires. Les propriétés pyroélectriques et ferroélectriques sont respectivement des classes et des sous groupes de la piézoélectricité (figure II.2).

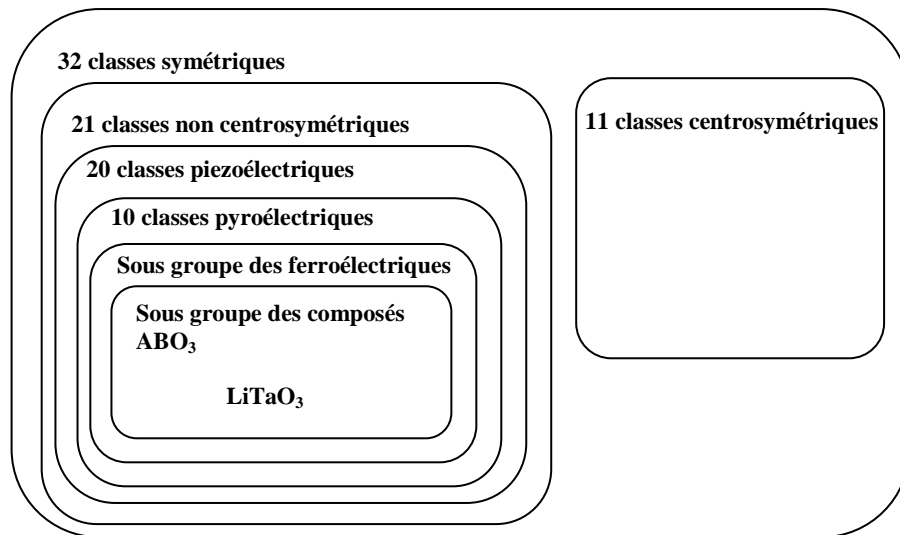


Figure II-2: Classification des matériaux piézoélectriques.

L'effet piézoélectrique est modélisé à l'aide d'un tenseur d'ordre 3 reliant des grandeurs mécaniques (contrainte, déformation) à des grandeurs électriques (polarisation, champ électrique).

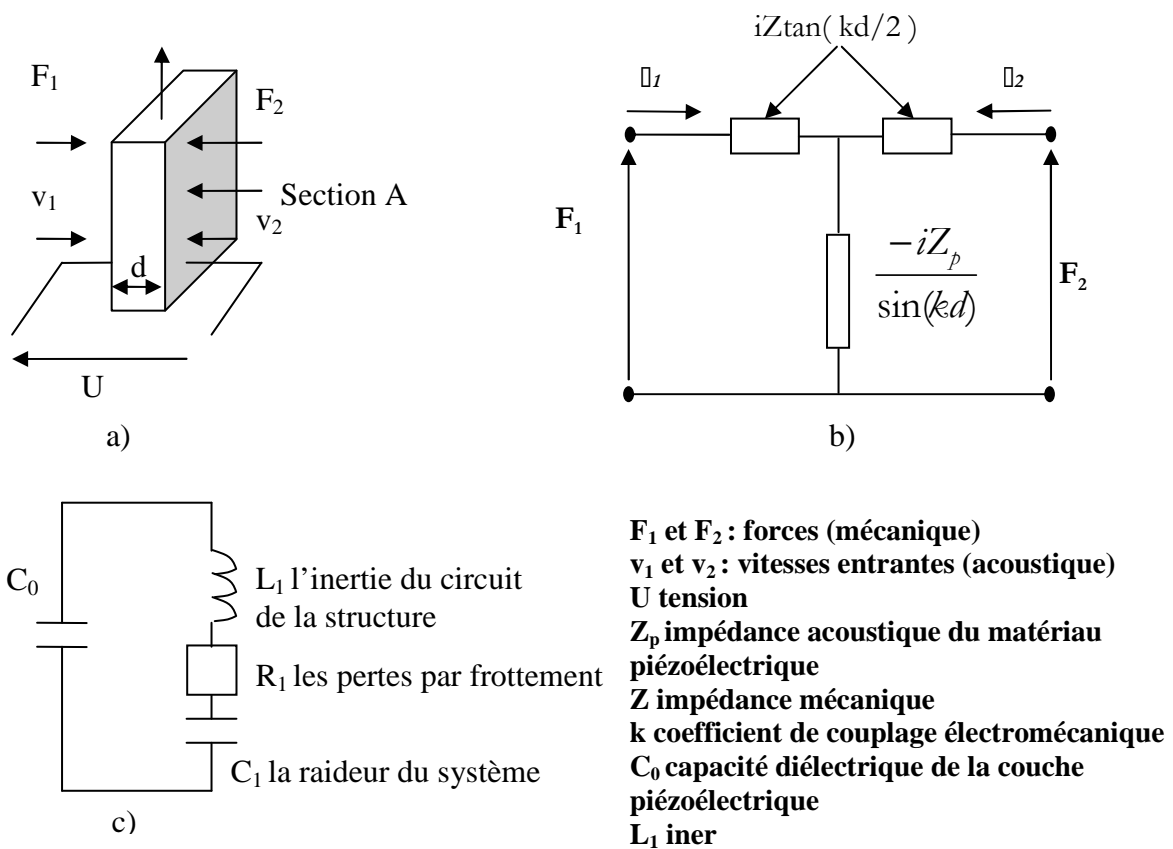


Figure II-3: Représentations d'une couche piézoélectrique : a) tranche d'un matériau piézoélectrique, b) modélisation électrique, c) modélisation mécanique[13].

Le coefficient de couplage électromécanique k^2 permet de le quantifier. C'est le rapport entre énergie mécanique et énergie électrique. Par conséquent la couche piézoélectrique peut être représentée par un circuit électrique décrit sur la figure II.3.

On détermine deux fréquences, l'une pour le minimum de l'impédance du circuit appelée fréquence de résonance f_r , et l'autre pour le maximum de l'admittance du circuit appelée fréquence d'antirésonance f_a [13]. Les grandeurs électriques, les fréquences de résonance et d'antirésonance du circuit permettent de définir le coefficient de couplage efficace k_{eff}^2 , qui représente l'efficacité de conversion électromécanique :

$$k_{eff}^2 = \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (2.1)$$

Dans la littérature, une valeur maximale de k^2 pour LiTaO₃ a été mesurée à 0,5 [14] (tableau II.2). En comparaison le coefficient électromécanique du quartz ($k=0,098$) est faible, LiTaO₃ est donc un matériau intéressant pour les filtres, aux hautes fréquences.

Ces très faibles pertes acoustiques, font de lui un matériau idéal pour les guides d'ondes ultrasonores (tableau II.3). Il est utilisé dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave), de volume BAW (Bulk Acoustic Wave) et SSBW (Surface Skimming Bulk Wave).

Plan d'orientation	Type d'onde	Facteur de couplage	Constante à la fréquence de résonance (MHz-mm)
X	S cisaillement	0,44	1,906
Z	E extension	0,19	3,040
Coupe Y+36°	QE quasi - extension	-	-
Coupe Y+163°	QS quasi - cisaillement	-	-

Tableau II-2: Grandeurs associées à la piézoélectricité : coefficient de couplage et fréquences [11, 14].

Description	Propagation	Système	Vitesse de l'onde à la surface (m/s)	Coefficient de couplage k ² (%)	Group Delay Time Temp Coefficient (ppm/°C)
Coupe Y+36 °	X - Axe	SSBW	4160	5,0	28 ~ 32
Coupe Y+42°	X - Axe	SSBW	4022	7,6	40
Coupe X	112,2 Y Direction	SAW	3290	075	18

Tableau II-3: Propriétés des ondes acoustiques de surface[11].

II.3 Propriétés pyroélectriques

La valeur du coefficient pyroélectrique du cristal de LiTaO₃ est égale à 190 $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, mais certains pyroélectriques présentent des coefficients pyroélectriques supérieurs comme le BaTiO₃ $p = 200 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, ou le PbTiO₃ $p = 600 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ (tableau II.4 [10,12,14]). Néanmoins, certaines de ces caractéristiques font de lui un bon candidat pour les applications thermiques telles que les détecteurs IR.

En effet, sa température de Curie élevée, supérieure à 600 °C, lui assure une continuité de la phase ferroélectrique sur une large plage de température. Les domaines d'application des détecteurs IR sont limités entre autre par leur température de Curie, pour le BaTiO₃ $T_c = 135$ °C, pour le PbTiO₃ $T_c = 490$ °C mais également par leur temps de réponse. Pour le LiTaO₃ il est faible de l'ordre de 0,5 ns (en mode courant) [12].

La température de Curie est mesurée pour des cristaux massifs, sa valeur dépend des conditions de fabrication de LiTaO₃. Dans la littérature, les valeurs sont comprises entre 603 °C et 620 °C [10]. Des études sur le cristal de LiTaO₃ ont montré que des propriétés telles que la température de Curie dépendaient du pourcentage d'oxygène contenu dans les films [15-17]. Nous avons choisi pour référence $T_c = 618$ °C [14].

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les performances d'un détecteur pyroélectrique en massif pouvaient être caractérisées par la figure de mérite :

$$F_v = \frac{P}{c\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2.2)$$

où c est la capacité thermique spécifique du matériau et ϵ_r la permittivité relative du matériau. Les capacités thermiques des matériaux cités dans cette partie varient peu. La permittivité relative et le coefficient pyroélectrique sont les paramètres majeurs de la figure de mérite. La faible permittivité relative de LiTaO₃ ($\epsilon_r (\parallel C) = 44$) compense la valeur moyenne de son coefficient pyroélectrique (F_v vaut 0,15). Les figures de mérite de BaTiO₃ et de PbTiO₃ sont respectivement égales à 0,04 et 0,11, leurs permittivités relatives sont $\epsilon_r (\parallel C) = 160$ et $\epsilon_r (\parallel C) = 200$.

La capacité thermique et la permittivité relative sont également des paramètres expérimentaux [18]. Leurs valeurs dépendent de la température du cristal lors de la mesure (figure II.4, II.5). Cette dépendance en température est associée aux propriétés ferroélectriques de LiTaO₃. En effet à la température de Curie, on observe une discontinuité des mesures associée à un changement de phase. Cette transition de phase se répercute sur la mesure du courant pyroélectrique en fonction de la température (figure II.6).

Matériaux	Coefficient pyroélectrique p ($\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$)	Permittivité relative ϵ_r	Chaleur spécifique ($\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$)	Température de Curie T_C ($^\circ\text{C}$)	F_v (m^2/C)
Tourmaline	4	75	-	-	-
BaTiO₃	200	160	3	135	0,04
PbTiO₃ céramique polarisée	600	~200	3,1	490	0,11
PbTiO₃ PCWT 4-24 céramique	380	220	2.5	255	0,08
LiNbO₃	85	30	2,8	1195	0,11
LiTaO₃	190	44	3,19	618	0,15
NaNO₂	120	8	2	163	0,84
PLZT(8/65/35) =Pb(LaZrTi)O₃ (céramique polarisée)	1700	~3800	2,6	90	0,02
PVDF (polyfluorure de vinylidène)	30	11	2,4	~80	0,13
P(VDF/TrFE) couche de copolymère 50/50	40	18	2,3	49	0,11
P(VDF/TrFE) couche de copolymère 80/20	31	7	2,3	135	0,22

Tableau II-4: Propriétés pyroélectriques de matériaux massifs et de polymères [10,12,14].

II.4 Propriétés ferroélectriques

Certains matériaux pyroélectriques peuvent être ferroélectriques. Il faut qu'ils possèdent une polarisation spontanée dont la direction peut être modifiée sous l'action d'un champ électrique extérieur, c'est le cas de LiTaO₃. Les matériaux ferroélectriques sont associés à une température de Curie T_C . Au-dessous de cette température le matériau est ferroélectrique, il présente un axe de polarisation, l'axe c ou axe ternaire. Le matériau est dit paraélectrique, pour des températures supérieures à T_C : 618 °C, il est centro-symétrique.

Selon la nature du matériau, l'ordre de transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique varie. Pour LiTaO₃ c'est une transition d'ordre 2, la polarisation spontanée est proportionnelle à $(T_C - T)^{1/2}$ (figure II.4). Une étude du cycle d'hystérésis de LiTaO₃ en fonction de la température a révélé qu'au dessus de 470 °C, la valeur de sa polarisation spontanée augmentait [18].

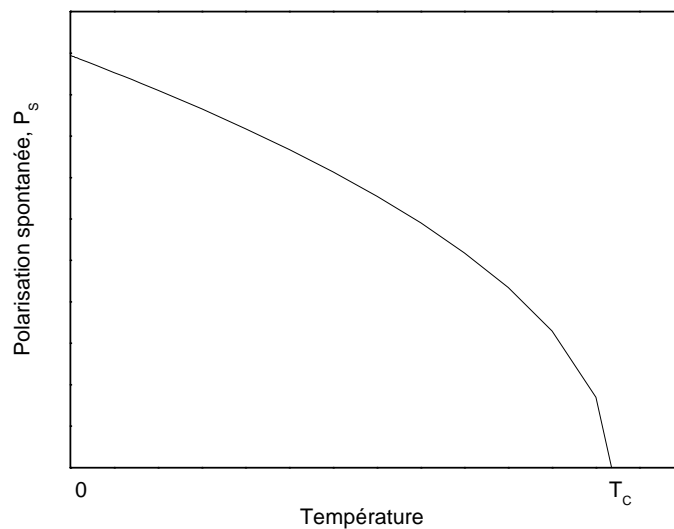


Figure II-4 : Evolution de la polarisation spontanée en fonction de la température.

II.4.1 Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis, caractéristique de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

A l'état initial, sans champ électrique extérieur, les domaines d'un matériau ferroélectrique s'orientent de manière aléatoire si bien que la polarisation résultante est souvent nulle. Sous l'action d'un champ électrique suffisamment important des dipôles s'orientent parallèlement au champ électrique appliqué. Au-delà d'une certaine valeur du champ électrique, le nombre de dipôles s'orientant sature, c'est l'état de saturation. Si on diminue le champ électrique jusqu'à l'annuler, le matériau conserve sa polarisation appelée polarisation rémanente, P_r . Si on applique un champ négatif, la polarisation diminue jusqu'à devenir nul, le champ alors appliqué est appelé champ coercitif, E_c . Pour inverser la polarisation, il suffit d'appliquer un champ électrique inférieur à E_c . Les domaines d'orientation sont inversés et la polarisation résultante tend vers une valeur de saturation (figure II.5).

La conservation d'une polarisation propre aux ferroélectriques, est utilisée pour amplifier les propriétés pyroélectriques de LiTaO₃, en forçant son orientation selon l'axe c. La méthode utilisée, le « poling » ou polarisation sera développée au chapitre VII.

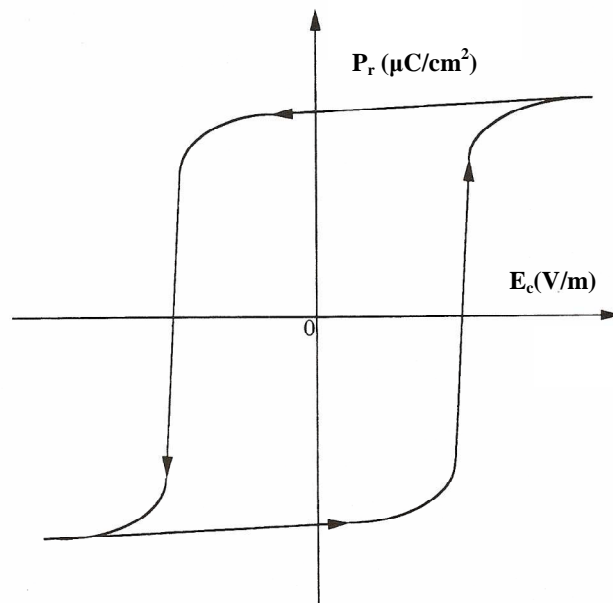


Figure II-5: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Dans le cas de LiTaO₃, la polarisation spontanée est assurée par le déplacement d'atomes le long de l'axe de polarisation, l'axe <c>. D'un point de vue structural, nous avons précédemment vu que l'ion de Li⁺ peut se situer à proximité d'un plan d'oxygène à une

distance de $\pm 0,037$ nm. L'occupation d'un site plutôt qu'un autre par Li^+ est équiprobable. Les ions de Ta^{5+} se déplacent vers le centre de l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène pour compenser les sites vacants en lithium. La figure II.6 montre le déplacement des ions selon l'axe c lors de l'application d'un champ électrique extérieur. D'après Glass, la polarisation spontanée d'un cristal de LiTaO_3 à température ambiante est de $50 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [18].

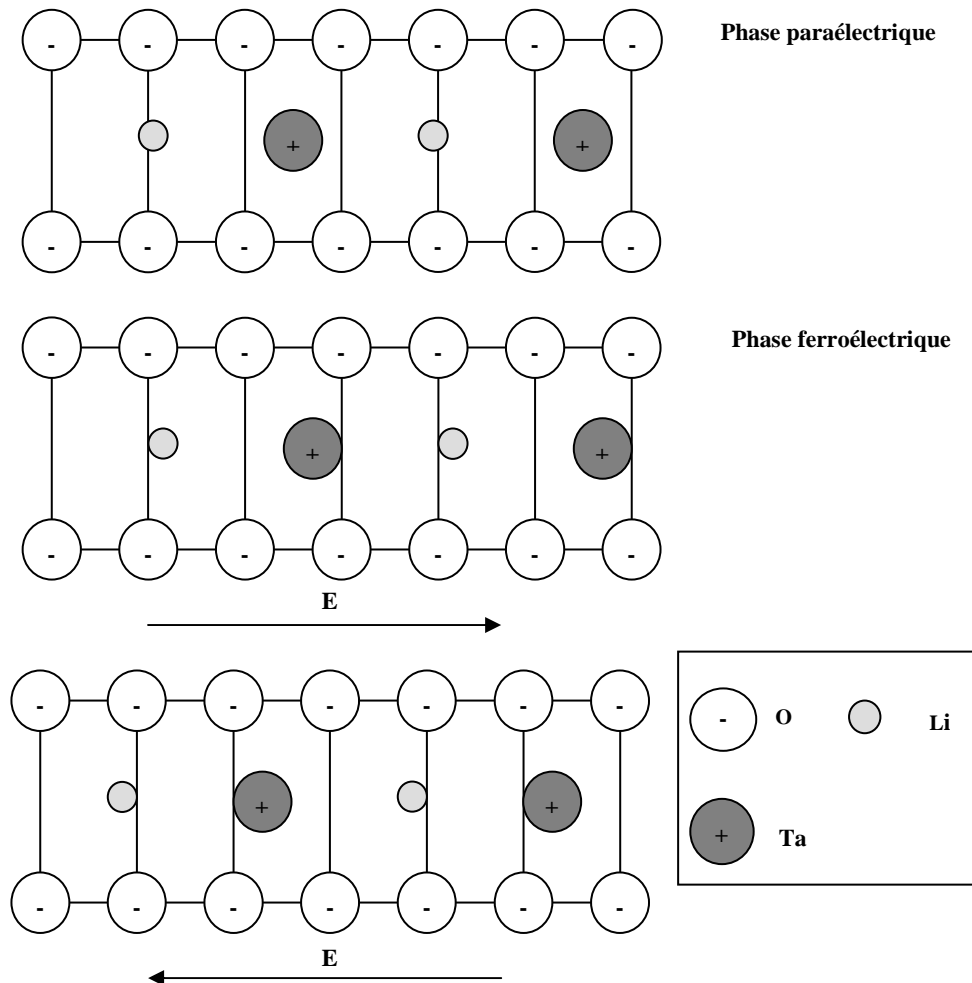


Figure II-6: Déplacement des ions vers les plans d'oxygène.

II.4.2 Permittivité en fonction de la température

Une autre grandeur permet de caractériser un matériau ferroélectrique, la permittivité ϵ . Les diélectriques sont caractérisés par un grand gap, ceux sont des matériaux à liaison

ionique ou covalente par conséquent les électrons sont fortement localisés. Ils sont caractérisés par deux grandeurs : la constante diélectrique relative ϵ_r et la susceptibilité diélectrique χ avec :

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (2.3).$$

où P est la polarisation (par définition ce terme englobe l'ensemble des polarisations comme la polarisation rémanente), E le champ électrique, et ϵ_0 la permittivité du vide. La susceptibilité diélectrique illustre la facilité ou non d'orienter les dipôles du matériau. La permittivité relative n'est rien d'autre que la mesure de la permittivité ramenée à celle du vide, elle dépend de la susceptibilité diélectrique : $\epsilon_r = 1 + \chi$ (2.4).

Dans le cas de LiTaO₃, la permittivité suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.5).$$

où T_0 la température de Curie-Weiss est égale à la température de Curie, C la constante de Curie est calculée à partir de la pente de la courbe $\epsilon(T)$, pour $T > T_C$. Les matériaux ferroélectriques sont répertoriés à partir de C. LiTaO₃ a une constante de Curie aux alentours de 10^5 K.

Au voisinage de la température de Curie T_C on observe un pic de la permittivité en fonction de la température (figure II.7). Des études ont prouvées que ce pic pouvait se décaler en température selon la composition du matériau utilisé, le plus souvent lié à des phases déficitaires en Li [15-17].

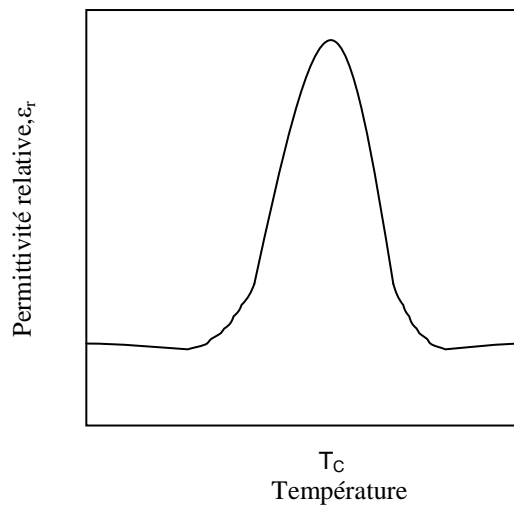


Figure II-7 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la température.

II.5 Autres propriétés

LiTaO₃ est idéal pour les systèmes d'optique intégrée à cause de ses propriétés d'optique non linéaire et de ses grands coefficients électro-optiques et piézoélectriques.

II.5.1 Propriétés électro-optiques

Les propriétés du cristal de LiTaO₃ sont bien connues. A l'heure actuelle, l'étude de ce matériau s'étend aux couches minces [14]. Le tableau II.5 regroupe quelques propriétés optiques de LiTaO₃. L'application d'un champ électrique extérieur sur un matériau électro-optique modifie sa polarisation optique. Sa réponse se décompose en deux parties, une composante d'optique linéaire, l'effet de Pockels, d'ordre 2 et la seconde composante d'optique non linéaire est une réponse quadratique, l'effet de Keer [11]. Elle est présente dans les matériaux centro-symétriques. Dans le cas de LiTaO₃, il faut qu'il soit en phase paraélectrique.

Physiquement, l'effet électro-optique se manifeste par une variation de la valeur de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique. Pour une longueur d'onde de 632,8 nm, les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire sont respectivement $n_e=2,1821$ (en mode transverse) et $n_o=2,1787$ (en mode longitudinal). L'apparition ou la modification de biréfringence associée à la perturbation l'indice optique permet de moduler la phase et l'amplitude de l'onde optique.

Coefficient transverse	valeurs	Coefficient surfacique	valeurs
r_{13}^T	8,4	r_{13}^S	7
r_{22}^T	-	r_{22}^S	1
r_{33}^T	30,5	r_{33}^S	30,3
r_{51}^T	-	r_{51}^S	20

Tableau II-5: Coefficients electro-optique r (10-12 mV) de LiTaO₃ à 632,8 nm [14].

Des modulateurs de guide d'onde électro-optique transverse, longitudinal, et de phase sont des applications fréquentes avec des matériaux comme le LiTaO₃ et le LiNbO₃. On peut également citer les générateurs de seconde harmonique qui peuvent contribuer à l'émission dans le THz.

II.5.2 Propriétés optiques non linéaires

Les dispositifs fabriqués à partir de cristaux de LiTaO₃ sont très attractifs, et tout particulièrement pour générer des lumières bleues (425 nm) pour les systèmes de stockage optique (tableau II.6) à partir d'une source primaire de 850 nm de longueur d'onde. Le cristal de LiTaO₃ est ainsi utilisé comme un multiplicateur de fréquence optique. Pour cela, on réalise des supers réseaux (à l'échelle du micron) de cristaux de LiTaO₃ sous forme de lamelles alternant domaine de polarisation positive et domaine de polarisation négative, la variation de phase de 180 ° d'un domaine à l'autre garantissant l'accord de phase [14].

Coefficients d'optique non linéaire	valeurs
$d_{22} / d_{36}^{\text{KDP}} $	4,4
$d_{31} / d_{36}^{\text{KDP}} $	-2,7
$d_{33} / d_{36}^{\text{KDP}} $	-4,1

Tableau II-6: Coefficients d'optique non linéaire à 106 μm (*d31=d15) [14].

Conclusion

Notre choix s'est orienté vers le tantalate de lithium pour plusieurs raisons. Premièrement, il présente une bonne figure de mérite (tableau II.4). En effet, sa faible permittivité ($\epsilon_r = 44$) compense son coefficient pyroélectrique moyen, $190 \mu\text{C}/\text{Km}^2$. De plus, sa faible capacité thermique fait de lui un bon candidat pour la détection IR.

Deuxièmement, le cristal de LiTaO₃ présente des défauts de structure à l'origine de ses propriétés pyroélectriques. Néanmoins la faiblesse de la force d'adhésion Li-O est à la fois un avantage et un inconvénient. En effet, elle peut être à l'origine d'un excès de défauts non désirés parasitant l'effet pyroélectrique. De plus la diffusivité des atomes de Li complexifie la fabrication de ce matériau. De nombreuses études sur le LiTaO₃ ou le LiNbO₃ tentent d'expliquer ce phénomène.

L'étude expérimentale présentée aux chapitres V, VI et VII met en avant l'influence des paramètres de dépôt de LiTaO₃ sur les propriétés structurales et pyroélectriques des couches minces.

Références

- [1] M.E. LINES, A.M. GLASS, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [2] J. VALASEK, Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, Phys. Rev., 1920, 17(4), pp 475-481.
- [3] T.N. BLANTON, D.K. CHATTERJEE, An X-ray diffraction study of epitaxial lithium tantalate films deposited on (0001) sapphire wafers using r.f. diode sputtering, Thin Solid films, 1992, 256 (1-2), pp 59-63.
- [4] V. HORNEBECQ, thèse : Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : la structure aux propriétés physiques, Université Bordeaux I, 2001.
- [5] M.C.KAO, H.Z. CHEN, C.M. WANG, et al, Pyroelectric properties of sol-gel derived lithium tantalite thin films, Physica B, 2003, 329-333, pp 1527-1528.
- [6] Y.KWON, Y.ROTH, Development of SH-SAW sensors for underwater measurement Ultrasonics, 2004, 42(1-9), pp 409-411.
- [7] M.FACCIO, G.FERRI, P.P. PONTI, Hydrogen chloride detection by LiTaO₃, Sensors and Actuators B : Chemical, 1992, 7(1-3), pp 677-681.
- [8] D.XUE, K.KITAMURA, Compositional dependence of cationic displacements in lithium niobate and lithium tantalate crystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2-4), pp 585-588.
- [9] D.A. POWELL, K.KALANTAR-ZADEH, W.WLODARSKI, Numerical calculation of SAW sensitivity: application to ZnO/LiTaO₃ transducers Sensors and Actuators A, 2004, 115(2-3), pp 456-461.
- [10] P. MURALT, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films, Rep. Prog. Phys., 2001, 64, pp 1339-1388.
- [11] I.HUET, Thèse : Elaboration et caractérisation de films minces de LiNbO₃ et LiTaO₃ en vue de la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface, Université Montpellier 2, 2001, n° 20112, 189 p.
- [12] S.B. LANG, Sourcebook of pyroelectricity, Gordon and Breach Science publishers, 1974, 584 p.
- [13] G. FERBLANTIER, Thèse : Etude et réalisation de capteurs d'humidité : Capteur à détection optique, capteur piézoélectrique à base de couche d'oxyde de zinc, Université Montpellier 2, 2004.

- [14] C.H. KOLHI, Thèse: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 1998, n° 1869.
- [15] D.XUE, S. ZHANG, The effect of stoichiometry on nonlinear optical properties of LiNbO₃, J. Phys. Condens. Matter, 1997, 9(36), p 7515.
- [16] D.XUE, K. BETZLER, H. HESSE, Dielectric properties of lithium niobate–tantalate crystals, Solid State Commun, 2000, 115(11), pp 581-585.
- [17] D.XUE, K. KITAMURA, Dielectric characterization of the defect concentration in lithium niobate single crystals, Solid State Commun, 2002, 122(10), pp 537-541.
- [18] A.M.GLASS, Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO₃, Physical review, 1968, 172 (2), pp 564-571.

Chapitre

III FABRICATION DU DISPOSITIF ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction

Il existe deux types de dispositifs permettant de caractériser électriquement les matériaux pyroélectriques : la structure avec électrodes inter-digitées et la structure «sandwich». La première structure est composée d'une paire de peignes inter-digités déposée sur la couche pyroélectrique par lift-off [1,2]. Ce système présente l'avantage de supprimer une étape de fabrication. En effet, la couche active est directement déposée sur un substrat. Néanmoins, les modèles électriques associés à ce système à géométrie complexe ne sont pas toujours en accord avec les mesures électriques [3,4].

La structure «sandwich» présente l'avantage d'une modélisation électrique simple de type capacité plane [5]. Le dispositif est un empilement de trois couches déposées successivement sur un substrat : l'électrode enterrée, la couche mince pyroélectrique de LiTaO_3 et l'électrode supérieure (figure III.1). La principale difficulté est l'adhérence des couches du système entre elles. L'électrode arrière doit supporter les contraintes mécaniques imposées par le substrat et la couche pyroélectrique. Elle doit également supporter les contraintes thermiques imposées par les paramètres de croissance et de recuit des couches. Ce dispositif reste néanmoins un système d'étude standard, facile à réaliser et dont les modélisations corroborent les caractérisations électriques. Pour ces raisons, nous avons préféré la structure «sandwich» au système avec électrodes inter-digitées.

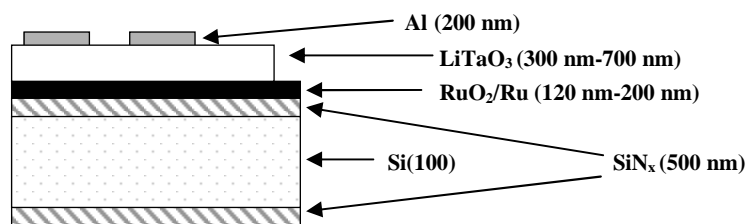


Figure III-1: Structure de type sandwich Al/LiTaO₃/RuO₂Ru déposée sur un substrat de SiN_x.

Ce chapitre est composé de deux parties. La première partie est une description des différentes étapes de fabrication de la structure sandwich (Al/LiTaO₃/RuO₂Ru). Les techniques de dépôt, les procédés de gravure et de masquage utilisés seront succinctement présentés. A la suite, certaines étapes telles que la fabrication de l'électrode arrière et de la couche pyroélectrique de LiTaO₃ feront l'objet de chapitres spécifiques (chapitres IV et V).

La seconde partie fait l'inventaire des outils mis à disposition pour caractériser les empilements. L'objectif de ces caractérisations étant d'appréhender le comportement des couches afin d'améliorer leur coefficient pyroélectrique. Nous décrirons les techniques usuellement employées : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), profilométrie, diffractométrie à RX. Les techniques de caractérisations électriques développées par le laboratoire seront traitées dans les chapitres consacrés aux résultats expérimentaux : mesures diélectriques, mesures du courant pyroélectrique en quasi-statique et en dynamique (chapitres VI et VII).

III.1 Fabrication du dispositif

Cette partie décrit, chronologiquement, les principales étapes de fabrication du dispositif (figure III.1). La première étape consiste à préparer le substrat avant un dépôt.

III.1.1 Substrat de nitrure de silicium, SiN_x

L'originalité de cette étude repose en partie sur le choix du substrat. En effet la plupart des études sur les couches minces de LiTaO_3 déposées par pulvérisation RF magnétron ont été menées sur substrat de saphir [6-8] ou de SiO_2 [9].

Les couches sont déposées sur un substrat de Si (100) dont les deux faces sont recouvertes d'une couche mince de nitrure de silicium SiN_x faiblement contraint, d'une épaisseur de 500 nm, obtenue par LPCVD (low pressure chemical vapor deposition).

Les applications visées ici à savoir les détecteurs infra rouges, ont motivé le choix du nitrure de silicium comme substrat. Pour ce type de capteur il faut minimiser les pertes thermiques (par conduction) entre le substrat et la couche active. Il faut également minimiser les pertes thermiques (par convection et conduction) entre le système et le milieu extérieur (figure III.2).

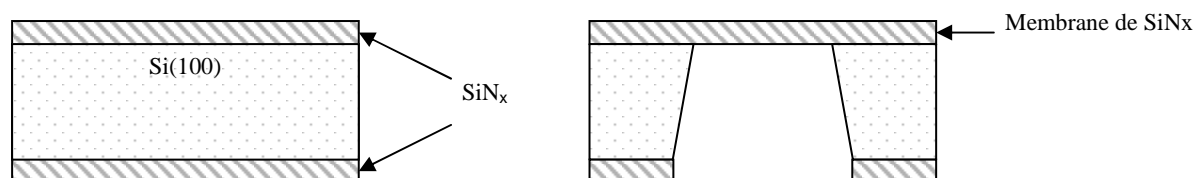


Figure III-2: Schéma du substrat, et d'une membrane en nitrure de silicium.

La couche supérieure de SiN_x du substrat peut donc servir de membrane supportant les couches minces [10] et isolant thermiquement la face arrière du système du milieu extérieur. SiN_x est un bon isolant thermique néanmoins sa capacité thermique est cinq fois plus grande que celle du Si.

Dans un premier temps, la chaleur (onde sphérique) se propage par conduction de la couche pyroélectrique vers le SiN_x . Ensuite le transfert de chaleur est anisotrope. Les pertes

thermiques par conduction entre le SiN_x et le Si, sont essentiellement situées sur les bords des membranes. Il ne suffit donc pas d'amincir la membrane pour limiter les pertes. De ce point de vue, les fils suspendus sont plus attrayants mais plus fragiles. Par conséquent, il faut faire un compromis entre l'isolation de la face arrière et les pertes thermiques à la frontière membrane substrat. Le processus de libération de la membrane est également exposé dans le dernier chapitre.

III.1.1.1 Nettoyage du substrat

Avant de déposer l'électrode enterrée par pulvérisation cathodique RF, le substrat est nettoyé. Il est dégraissé dans une solution de HNO_3 dissout à 10 % pour enlever les impuretés organiques. Ce bain de HNO_3 , est porté à 90 °C, sur une chaufferette munie d'un système de régulation thermique et d'un agitateur magnétique (200 tr/min). A cette température, pour augmenter la cinétique de la réaction, on rajoute de l'eau peroxydée. Les échantillons sont alors plongés dans le bain pendant 5 min, puis rincés à l'eau désionisée. Cette étape est suivie d'un bain d'acide fluorhydrique (HF), dissout à 1/20. Les échantillons sont immergés dans le bain de HF à température ambiante, pendant 1 min, puis rincés à l'eau désionisée. Cette attaque permet d'enlever la couche de SiO_2 natif et d'accroître la rugosité de surface afin d'améliorer l'accroche du futur dépôt [11].

L'étape suivante consiste à déposer le contact arrière. Parmi les nombreuses techniques de dépôt en couche mince répertoriées [12], l'équipe MITEA utilise plusieurs méthodes de dépôt par voie physique ou PVD (physical vapor deposition) : pulvérisation cathodique RF magnétron, pulvérisation cathodique RF, canon à électrons, évaporation sous vide.

III.1.2 Electrode arrière de Ru/ RuO_2 déposée par pulvérisation cathodique RF

III.1.2.1 Les oxydes conducteurs

La température de Curie du LiTaO_3 est élevée, 618 °C. Afin d'améliorer les propriétés pyroélectriques des couches de LiTaO_3 , nous sommes contraints de recuire l'empilement à

des températures de l'ordre de 600 °C. Par conséquent les électrodes enterrées doivent résister à ces températures élevées de recuit.

Au cours de ce type de recuit, les atomes d'oxygène des matériaux ferroélectriques, comme LiTaO_3 diffusent vers les couches inférieures de l'empilement. Les électrodes classiques en Pt ou en Or sont perméables à l'oxygène ; la grande diffusivité de ces atomes peut provoquer des réactions chimiques aux interfaces et induire le décollement de l'empilement. La robustesse du contact arrière, aux conditions de dépôt et de recuit de l'empilement est un problème majeur de la structure «sandwich». Des études sur les mémoires non volatiles à base de matériaux ferroélectriques ont montré que l'utilisation d'oxyde conducteur permettait de limiter les phénomènes de diffusion [13]. Le choix du contact arrière s'est donc porté sur un oxyde conducteur, stable en température [14], l'oxyde de ruthénium, RuO_2 (chapitre IV).

L'électrode arrière est un empilement Ru/RuO_2 déposé à partir d'une cible de Ru (99,999 %) par pulvérisation cathodique RF. L'étude matériau du contact arrière réalisée au cours de cette thèse, est présentée au chapitre IV. Nous nous contenterons dans cette partie de décrire brièvement le bâti de pulvérisation cathodique RF et son principe de fonctionnement.

III.1.2.2 La pulvérisation cathodique

En 1852, Sir William Robert Grove observe le phénomène de pulvérisation cathodique [6]. A l'heure actuelle, cette technique de dépôt est couramment utilisée, dans l'industrie, pour la fabrication de composants électroniques à base de couches minces.

III.1.2.2.1 Principe de la pulvérisation cathodique

Dans le bâti, une cible composée du matériau à déposer, dans notre cas du ruthénium, est placée face à un porte échantillon (figure III.3). L'enceinte est remplie d'un mélange gazeux d'argon et d'oxygène. La pression à l'intérieur de la chambre, est alors de l'ordre du millitorr à la dizaine de millitorrs (mTorr). Sous l'action d'une décharge électrique, des atomes d'argon et d'oxygène sont ionisés, ils forment un plasma lumineux. Les ions du plasma viennent frapper la surface de la cible et arracher de la matière. Les atomes ou groupement d'atomes expulsés se déposent sur le porte échantillon. Pour diriger ces ions et entretenir le plasma, la cible est connectée à une cathode portée à un potentiel négatif et le

porte substrat à une anode reliée à la masse. La collision d'électrons libres présents dans le plasma avec les atomes d'argon et d'oxygène permet de maintenir l'ionisation du mélange gazeux. La réactivité de ce système repose sur la différence de potentiel entre la cible et le porte substrat.

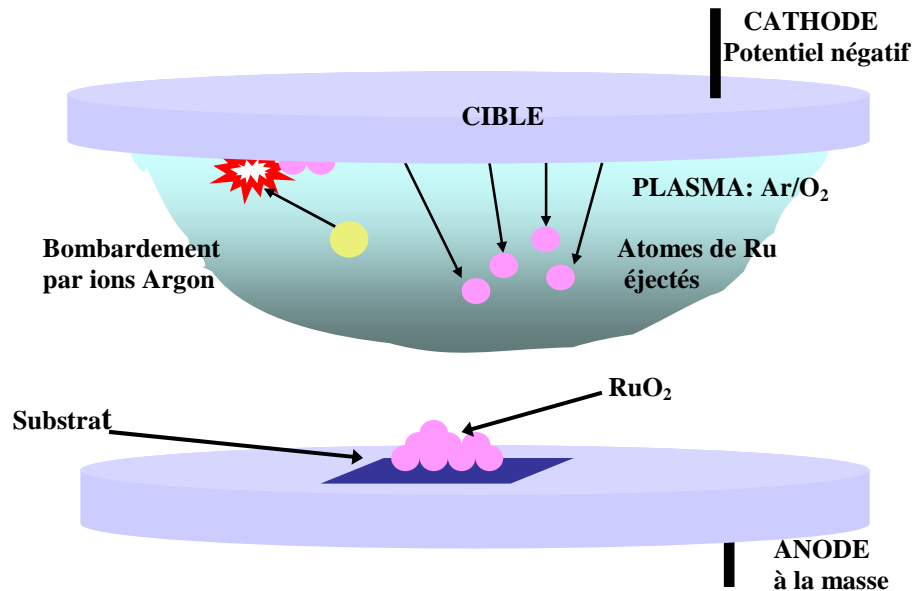


Figure III-3: Schéma du dispositif porte substrat-cible d'un bâti de pulvérisation cathodique RF.

III.1.2.2.2 La radio fréquence RF

Le dépôt de matériau conducteur ne pose aucun problème, les électrons accumulés à la surface du porte substrat sont évacués par l'anode. Pour un dépôt de diélectrique, il faut tenir compte de l'accumulation des électrons à la surface du porte échantillon. La charge négative générée par les électrons, repousse les ions chargés négativement empêchant le dépôt. Pour remédier à ce problème notre bâti de pulvérisation est équipé d'une alimentation RF. La polarisation appliquée est alternative à une fréquence très élevée, afin que les électrons soient les seuls à percevoir ces variations de polarisation entre la cible et le porte substrat. En résumé, le nuage d'électrons se déplace en oscillant entre la cathode et l'anode sous l'effet de la radio fréquence. Une autopolarisation négative se développe à la surface de la cible en contact avec le plasma, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons.

III.1.2.2.3 Avantages et inconvénients.

Cette technique de dépôt très énergétique, présente plusieurs avantages, comme celui de pouvoir s'affranchir de l'accord de maille entre le matériau déposé et le substrat choisi. Cela nous a permis de déposer de l'oxyde de ruthénium sur un substrat de nitrure de silicium. Elle présente également l'avantage d'un dépôt homogène en densité et en épaisseur, avec un assez bon rendement en comparaison avec l'épitaxie à jets moléculaires.

Néanmoins, une vitesse de dépôt trop élevée nuit à l'arrangement atomique des couches, et à une composition stoechiométrique du dépôt correcte. Le réajustement de paramètres de dépôt tels que la puissance, la distance, le pourcentage gazeux permet d'améliorer la qualité des couches.

III.1.3 Couche mince de LiTaO_3 déposée par pulvérisation RF magnétron

III.1.3.1 Couche mince pyroélectrique de LiTaO_3

La couche mince de LiTaO_3 est l'élément actif du capteur. Depuis une décennie, les matériaux ferroélectriques en couches minces comme le LiTaO_3 font l'objet de nombreuses études. Plusieurs techniques de dépôt comme la pulvérisation laser [15], le dépôt par sol-gel [16], la pulvérisation RF magnétron [7-9] ont déjà été utilisées pour fabriquer du LiTaO_3 . Aux vues des techniques disponibles au sein du laboratoire, la dernière méthode a été préférée aux précédentes. La pulvérisation magnétron est un procédé de dépôt physique, complémentaire de la pulvérisation cathodique RF. La différence majeure entre ces deux techniques est la présence d'un champ magnétique permanent situé au niveau de la cible, dans le bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron. De plus, cette technique est utilisée par les industriels [6].

III.1.3.2 La pulvérisation cathodique RF magnétron

Dans le bâti, une cible composée du matériau à déposer est placée face au porte-échantillon (figure III.4).

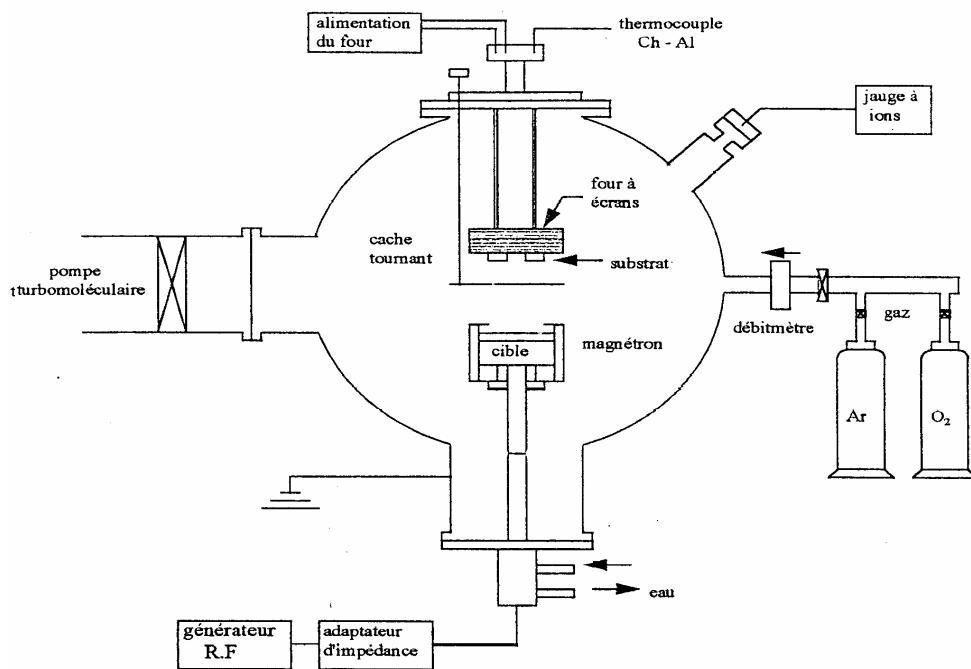


Figure III-4: Schéma d'un bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron [12].

Sous l'action d'un champ électrique, des ions argon qui forment une partie du plasma, viennent frapper la surface de la cible et arracher de la matière. Les adatoms expulsés se déposent sur le porte-échantillon. Sous l'action du champ magnétique, la trajectoire des électrons est hélicoïdale, ces derniers ionisent plus facilement les atomes d'argon.

L'épaisseur des couches minces de LiTaO_3 déposées oscille entre 300 nm et 700 nm. La croissance du LiTaO_3 en couches minces sera développée dans le chapitre V.

III.1.4 Recuit sous O_2 dans un four de recuit rapide (RTA)

Le processus de fabrication comprend deux recuits d'une minute à 600°C sous flux oxygène dans un four à recuit rapide (RTA) JIPELEC jet first 100.

III.1.4.1 Description du four de recuit rapide (RTA)

Le système Jet first 100 est composé d'une enceinte de recuit hermétique et d'un système de commande piloté par un logiciel spécifique. Le bâti comprend un porte-substrat en graphite recouvert de SiC de 4 pouces de diamètre, le contrôle de la température est réalisé au moyen d'un thermocouple placé sous le porte-substrat couplé à un pyromètre pour les températures supérieures à 400 °C. Le chauffage se fait par rayonnement de lampes halogènes, situées sous le capot du four. Le recuit peut être effectué sous oxygène, azote, vide ou à l'air. Le refroidissement des parois est assuré par une circulation d'eau. Le tableau III.1 ci-dessous regroupe les caractéristiques du four.

Caractéristiques du four RTA	
Domaine de température	Température ambiante à 1300 °C
Rampe maximale de montée en température à partir de la température ambiante	200 °C/s
Erreur de température	±2 °C
Reproductibilité de la température	±1 °C
Uniformité de la température (substrat de Ø=10 cm)	±1 °C à 1000 °C
Vitesse de refroidissement d'un substrat en Si de Ø=10 cm sans flux de gaz	75 °C/s à 1000 °C 50 °C/s à 800 °C 25 °C/s à 600 °C 4 °C/s à 400 °C
Température maximale en fonction du temps	T<500 °C pendant 10 h T<700 °C pendant 3 h T<1000 °C pendant 20 min T<1200 °C pendant 6 min T<1300 °C pendant 2 min

Tableau III-1: Caractéristiques du four RTA.

III.1.4.2 Recette du recuit

Les échantillons sont recuits sous un flux de 5 sc/min d'oxygène pendant 1 min à 600 °C. Pour la montée en température sous oxygène, on applique une rampe de 2 °C/s. Le refroidissement à température ambiante se fait sous gaz et prend une dizaine de minutes. Avant de recuire les échantillons, une étape préliminaire de purge comportant plusieurs cycles est effectuée. Les cycles sont composés d'un palier d'une minute sous vide à 100 °C suivi du même palier sous azote. La fonction de ces cycles est de diminuer le taux d'humidité dans la chambre, lors de la remise à l'air.

III.1.4.3 Recuit des couches

Après le dépôt, l'électrode arrière est recuite une première fois. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation de la couche et de la stabiliser thermiquement. Après le dépôt de la couche de LiTaO₃, l'ensemble du système est recuit une deuxième fois.

Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du tantalate de lithium. L'atmosphère oxydante limite la diffusion des atomes d'oxygène de la couche de pyroélectrique vers le contact arrière et le milieu extérieur [13].

III.1.5 Réalisation des électrodes avant

Les électrodes supérieures sont déposées sur la couche mince de LiTaO₃ par évaporation thermique d'aluminium, dans un creuset chauffé électriquement. L'évaporation thermique est faite à 200 °C, sous un vide résiduel 3.10^{-6} Torr. L'épaisseur d'aluminium déposée sur l'échantillon d'environ 200 nm, est contrôlée par une balance à quartz. Un masque en inox, posé sur les échantillons, permet de réaliser des plots circulaires 500 µm de diamètre.

La majeure partie de l'étude a été menée avec des plots supérieurs en Al. Nous avons également travaillé avec des plots en Pt pour étudier, l'influence du contact avant sur les mesures pyroélectriques (chapitre VII).

III.2 Techniques de caractérisations

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les propriétés pyroélectriques du cristal de LiTaO_3 sont associées à sa structure cristallographique. Les outils de caractérisations présentés ci-dessous, nous ont permis d'associer les propriétés morphologiques des couches minces de LiTaO_3 à leurs propriétés électriques.

L'épaisseur des couches est mesurée par profilométrie ou par ellipsométrie. La morphologie des couches est la plupart du temps réalisée par microscopie électronique à balayage. Des mesures des états de surfaces plus précises sont réalisées par microscopie à force atomique, dans une autre équipe du laboratoire. Des mesures par diffractométrie de rayons X, donnent l'orientation cristalline des couches. Les bancs de mesures électriques seront décrits dans les chapitres expérimentaux qui leurs sont consacrés (chapitres VI et VII).

III.2.1 Mesures d'épaisseur des couches

Avant le dépôt, une cale en pyrex est placée sur un bord de l'échantillon. Elle est maintenue par l'une des griffes qui plaque l'échantillon au porte-substrat. Après dépôt, la cale est retirée, afin de réaliser la mesure de l'épaisseur de la couche.

III.2.1.1 Profilométrie

Le profilomètre utilisé est un Dectak. Il peut mesurer des profils compris entre 50 nm et 1 μm pour une résolution de 20 nm. Le système est composé d'un porte-échantillon, d'une caméra, d'une lampe et d'une pointe en diamant (figure III.5). Un système de moteur commandé par ordinateur permet de poser et de déplacer linéairement la pointe sur la surface. Le positionnement de la pointe au-dessus de la marche se fait manuellement en x,y avec les molettes du porte-substrat.

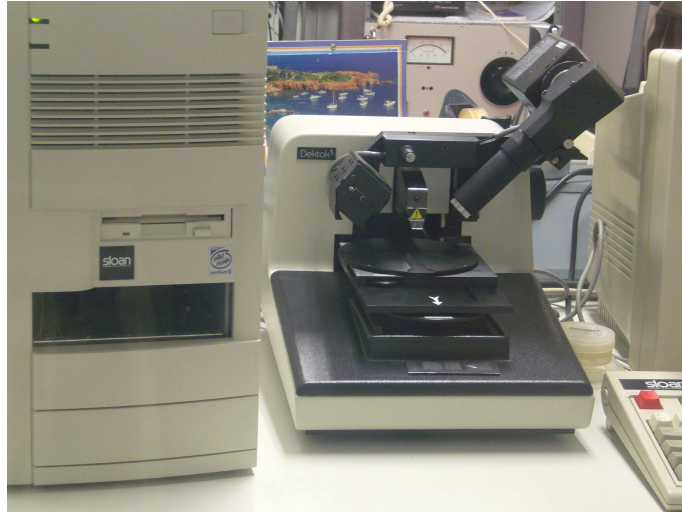


Figure III-5: Photographie du profilomètre Dektak.

III.2.1.2 Ellipsométrie

L'ellipsomètre utilisé est un PZ 2000 ellipsometer Horiba Jobin Yvon. Il peut mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches avec une résolution limitée par le critère Rayleigh. Le système est composé d'un logiciel d'acquisitions et de traitement des mesures, d'un laser, de filtre de polarisation de la lumière, d'un système de détection et d'un porte-substrat (figure III.6).

Les couches minces ont des indices de réfraction qui peuvent différer de la valeur de ceux du massif. Pour pouvoir réaliser les mesures, il faut indiquer à l'appareil, une fourchette de grandeur pour l'épaisseur et l'indice de réfraction, la nature de la couche (oxyde, métal...), ainsi que celle du substrat. Le faisceau laser polarisé incident tape la surface de l'échantillon. Le signal réfléchi est collecté par le détecteur et traité par le logiciel d'acquisition. Il nous donne la mesure de l'épaisseur et du coefficient de réfraction des couches. Les mesures d'épaisseur obtenues par ellipsométrie nous permettent de confirmer les valeurs obtenues avec le profilomètre.

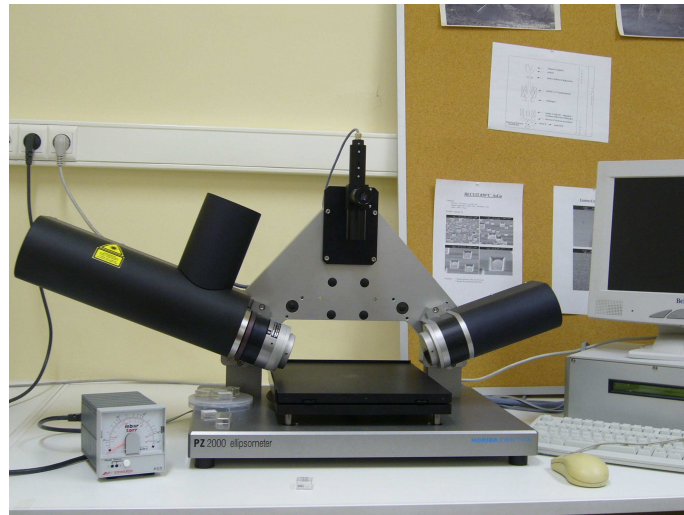


Figure III-6: Photographie de l'éllipsomètre.

III.2.2 Morphologie de surface

La microscopie électronique à balayage est devenue un outil standard pour la caractérisation microscopique des états de surface des couches minces. De son côté, la microscopie à force atomique permet d'avoir une caractérisation nanométrique de la surface des couches (taille de grain, joint de grain). Néanmoins, le MEB sera le principal outil de caractérisation morphologique. En effet, la réalisation d'une image AFM et des réglages qui vont de pair prennent beaucoup plus de temps que la réalisation d'images MEB.

III.2.2.1 Microscopie électronique à balayage.

Pour cette étude, nous avons utilisé quotidiennement un MEB Cambridge S200. La microscopie à balayage électronique permet de réaliser rapidement des images de surface sur une échelle comprise entre 500 nm et 1 mm. Cette caractérisation se fait sous un vide primaire (pompe à palette) de l'ordre de 10^{-3} Torr, atteint en une dizaine de minute. Un filament en tungstène dont les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 30 kV sert de source à électrons (figure III.7). (Le vide isole thermiquement le filament et limite son échauffement.) Pour prolonger sa durée de vie nous travaillons avec des tensions d'alimentation du filament de l'ordre de 15 kV, afin de limiter le courant qui le traverse.

Un faisceau incident d'électrons primaires balaie la surface de l'échantillon. Le signal réfléchi d'électrons secondaires est récupéré par un photo-scintillateur. Les chocs inélastiques

entre les atomes à la surface de l'échantillon (quelques nanomètres d'épaisseur) et les électrons primaires ionisent des atomes du réseau et libèrent des électrons secondaires (énergie cinétique inférieure à 50 eV). Le photo-scintillateur est muni d'une grille portée à un potentiel positif pour attirer ces électrons de faible énergie. Le détecteur convertit les chocs des électrons secondaires, collectés en signal électrique. Ce signal est amplifié et module le signal d'un tube cathodique synchronisé sur le balayage du faisceau d'électrons primaires.

Le grandissement correspond au rapport de la longueur de balayage effectuée sur l'écran du tube avec celle effectuée sur l'échantillon (10 à 100 000). Nous avons choisi d'associer systématiquement un grossissement à une échelle, pour pouvoir comparer les images entre elles (par exemple : le grossissement 50 000 à l'échelle 500 nm).

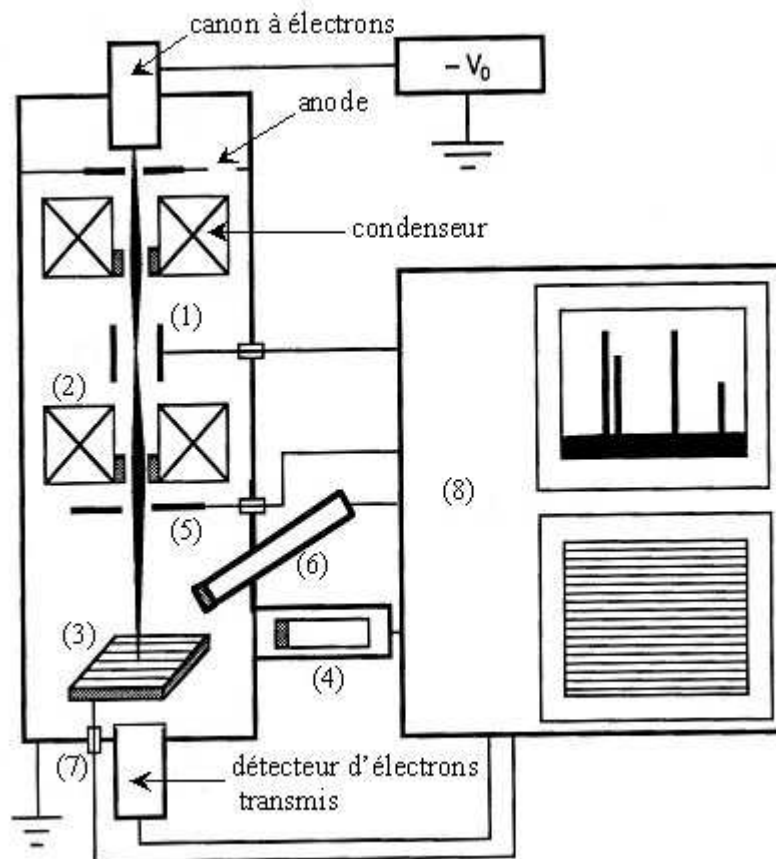


Figure III-7: Schéma de fonctionnement d'un MEB.

Le MEB nous permet d'imager des surfaces conductrices, électrodes, mais également des surfaces isolantes, comme LiTaO_3 . Afin d'évacuer les charges, on place la griffe de maintien au contact de l'électrode arrière (la partie qui n'est pas recouverte par la couche isolante). Ces images sont un peu plus difficiles à réaliser car la charge de la surface isolante génère des instabilités. On peut également réaliser des images de tranche d'échantillon. Elles

nous apportent des informations sur la croissance des couches (colonnaires), les états d'interfaces des différentes couches. Pour ce modèle de microscope, la réalisation de tranches de couches minces s'avère quasiment impossible. La microscopie électronique à balayage, nous permet d'avoir une idée globale (de l'ordre de la dizaine de micromètres carrée) de la rugosité de surface. Un peu plus loin nous verrons que la rugosité joue un rôle essentiel sur les propriétés pyroélectriques des couches.

III.2.2.2 Microscopie à force atomique

Pour cette caractérisation nous avons utilisé un microscope autoprobe cp, Park Scientific instrument. La microscopie à force atomique permet de s'affranchir du critère de Rayleigh. Mise au point en 1986 créée par G.Binnig, C.Quate et C.Gerber, elle permet d'établir la topographie des surfaces isolantes, conductrices, ou moles, avec une résolution proche de l'atome. Cette technique fait partie des microscopies à sonde locale. Elle repose sur les forces d'interaction atomiques entre la sonde et la surface.

La sonde est constituée d'un levier muni d'une pointe en silicium dont l'apex est constitué de quelques atomes. Elle balaie la surface de l'échantillon. Les atomes de l'apex sont attirés par ceux à la surface de l'échantillon. Cette interaction pointe surface modifie le rayon de courbure du levier.

Les variations de position du levier sont prises en compte par un système optoélectronique : laser, photodiodes. Un faisceau laser incident est positionné sur la tête du levier et réfléchi sur un système de photodiodes à deux cadrans A et B ou quatre cadrans selon le modèle du microscope (figure III.8).

Loin de la surface, le levier ne subit aucune interaction, le système est à l'équilibre. Les photodiodes sont alors réglées de façon à détecter le maximum d'intensité. La différence de signaux entre les deux cadrans est nulle et leur somme est maximale. En pratique le signal A+B vaut trois volts et le signal A-B est compris entre la dizaine et la centaine de millivolts. Une fois les réglages faits, il ne faut plus toucher au signal des photodiodes afin de conserver une certaine cohérence dans les mesures.

En s'approchant de la surface, la force d'interaction varie, le levier fléchit et le signal détecté par les photodiodes s'en voit modifié. Une différence de signaux A-B est mesurée. Cette variation de signal optique est transformée en variation de signal électrique. Ce signal est traité par le logiciel d'acquisition du microscope, PSI.

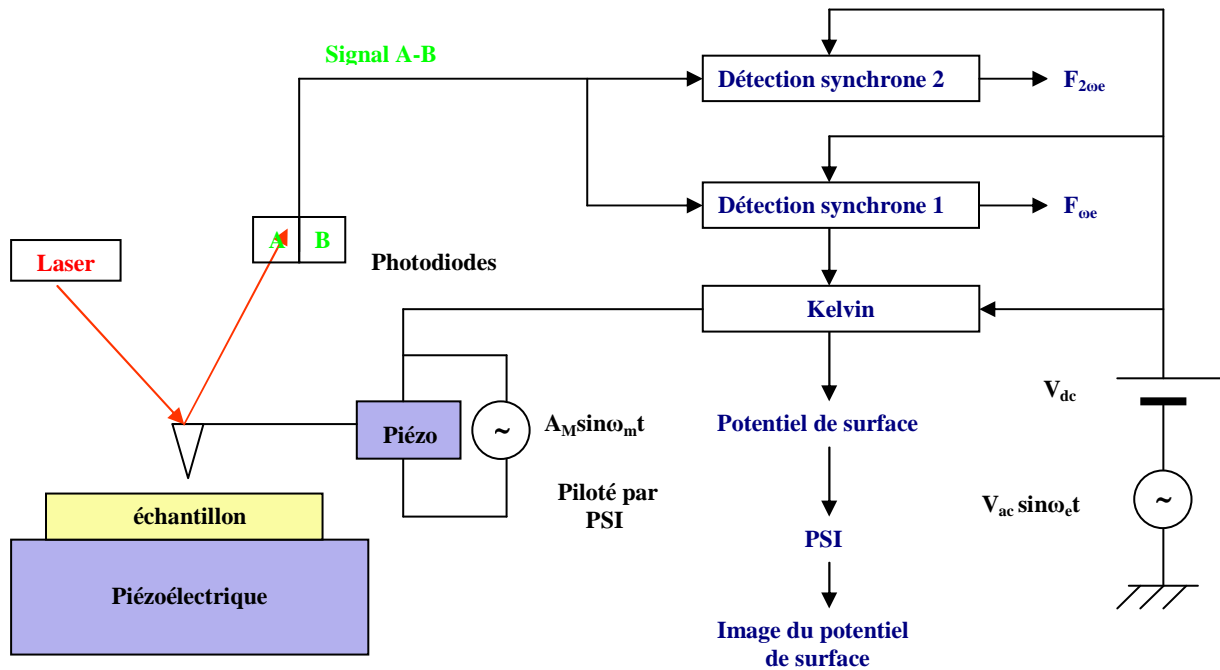


Figure III-8: Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force électrostatique.

Le logiciel du microscope réalise des images de topologies et de phase. Un système d'asservissement assure les connections entre les différents organes du dispositif.

L'échantillon est posé sur un porte-échantillon aimanté. C'est un piézoélectrique placé sous le porte-échantillon qui assure le positionnement de la surface sous la pointe.

Il existe trois modes de fonctionnement : contact, oscillant, tapping. L'utilisation d'un mode plutôt qu'un autre dépend de la nature de l'étude. Afin de préserver la pointe, les images topographiques se feront en mode tapping. En effet le mode contact présente une meilleure résolution mais également une usure rapide de la pointe.

III.2.2.3 Diffraction par RX

La diffraction des RX sur les plans cristallins est décrite par la loi de Bragg. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philipps X-PERT. Les rayons X sont générés dans un tube. La source utilisée pour cette étude est une anode en cuivre, elle émet des RX dont la longueur d'onde est de 0,154 nm. Un détecteur, placé en face de la source, se déplace d'un angle θ de

façon symétrique par rapport à la source. Pour chaque valeur de θ , le détecteur mesure l'intensité du rayonnement diffracté (en nombre d'impacts).

Cette mesure est qualitative. En effet, le diamètre du spot est de l'ordre du millimètre et s'élargit pour les incidences rasantes. De plus, le positionnement des échantillons dans le plan de référence se fait de façon manuelle (un porte échantillon en pyrex, de la pâte à fixer).

Dans le cas des couches minces, le faisceau de RX pénètre dans l'échantillon jusqu'au substrat. La cristallisation des différentes couches est visible sur les diffractogrammes. Les intensités des pics du substrat sont plus importantes que les autres car il est beaucoup plus épais et mieux cristallisé. Nous nous servons du pic $2\theta = 69,202^\circ$ du Si (001) comme pic de référence de nos couches. Cette méthode permet d'identifier les différentes phases cristallines du dépôt par comparaison avec le spectre de diffraction du matériau sous forme de poudre répertorié sous forme de fiches ASTM. Elle permet également d'estimer la taille des grains et les contraintes de la couche (tension compression) en mesurant la largeur des pics à mi hauteur (chapitre V).

Conclusion

Les outils de caractérisation présentés ci-dessus sont fréquemment utilisés pour la caractérisation de système à base de couches minces (voir chapitres IV, V et VI). La structure «sandwich» est la structure classiquement employée pour la réalisation de détecteur IR. Dans notre cas, les températures élevées qu'impose la fabrication de la couche de LiTaO_3 , génèrent de nombreuses difficultés comme la diffusion et l'évaporation du Li pendant le dépôt. Une grande partie de ce travail a eu pour objet, la réalisation d'une électrode arrière résistant aux contraintes thermiques imposées par le tantalate de lithium et présentant de bonnes propriétés électriques. Cet aspect est développé dans le chapitre suivant.

Références

- [1] K. REIMER, C. KOHLER, T. LISEC, et al, Fabrication of electrode arrays in the quarter micron regime for biotechnological applications, *Sensors and Actuators A*, 1995, 46-47(1-3), pp 66-70.
- [2] D.BAO, L. ZHANG, X. YAO, Preparation and Structure of $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{PbTiO}_3$ Multilayer Thin Films on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Substrates, *Journal of materials science letters*, 1999, 18(1), pp 21-23.
- [3] Y. WANG, N. CHONG, Y.L. CHENG, et al, Dependence of capacitance on electrode configuration for ferroelectric films with interdigital electrode, *Microelectronic Engineering*, 2003, 66(1-4), pp 880-886.
- [4] M. PAESCHKE, U. WOLLENBERGER, C. KOHLER, et al, Properties of interdigital electrode arrays with different geometries, *Analytica Chimica Acta*, 1995, 305 (1-3), pp 126-136.
- [5] H. MATHIEU, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, édition DUNOD, .
- [6] T.N. BLANTON, D.K. CHATTERJEE, An X-ray diffraction study of epitaxial lithium tantalate films deposited on (0001) sapphire wafers using r.f. diode sputtering, *Thin Solid films*, 1992, 256 (1-2), pp 59-63.
- [7] Y.SAITO, T.SHIOSAKI, Heteroepitaxial Growth of LiTaO_3 Single-Crystal Films by RF Magnetron Sputtering, *Jnp.J.Appl.Phys.*, 1991, 30(9B), pp 2204-2207.
- [8] T. KANATA, T. KOBAYASHI, K. KUBOTA, Epitaxial growth of LiNbO_3 - LiTaO_3 thin films on Al_2O_3 , *J. App. Phys*, 1987, 62(7), pp 2989-2993.
- [9] C.H. KOHLI, Thèse: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO_3 , Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne 1998, n° 1889.
- [10] S.D. CHENG, Y. ZHOU, C.H. KAM, et al, LiTaO_3 films with c-axis preferred orientation prepared on $\text{Si}(111)$ substrate by sol-gel method, *Mater. Lett.*, 2000, 44(3-4), pp125-129.
- [11] L. PAWLOWSKI, *Dépôts physiques Techniques, microstructures et propriétés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [12] G. FERBANTIER, Thèse : Etude et réalisation de capteurs d'humidité : Capteur à détection optique, capteur piézoélectrique à base de couche d'oxyde de zinc, Université Montpellier 2, 2004.

- [13] A.Z. SIMOES, M.A. ZAGHETE, B.D. STOJANOVIC, Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO_3 thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6), pp 1607-1613.
- [14] J.H. AHN, W.J. LEE, H.G. KIM, Oxygen diffusion through RuO_2 bottom electrode of integrated ferroelectric capacitors, *Mater.Lett.*, 1999, 38(4), pp 250-253.
- [15] AGOSTINELLI, G.H. BRAUNSTEIN, T.N. BLANTON, Epitaxial LiTaO_3 thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63 (2), pp 123-125.
- [16] M.C.KAO, H.Z.CHEN,C.M. WANG, Pyroelectric properties of sol-gel derived lithium tantalite thin films, *Physica B*, 2003, 329-333, pp 527-1528.
- [17] Alfa A Johnson Matthey Company : Métaux et produits chimiques pour la recherche 1997-98.

PARTIE II

*Etudes matériaux et électrique de
l'électrode arrière et de LiTaO_3*



Chapitre

IV ETUDE DU CONTACT ARRIERE

Introduction

Le dispositif d'étude présenté au chapitre III, est constitué d'une couche pyroélectrique de tantalate de lithium LiTaO_3 prise entre deux électrodes : un contact avant en aluminium et une électrode arrière. Ce travail ayant pour finalité le développement d'un détecteur thermique ; la qualité de l'interface entre la couche pyroélectrique et l'électrode enterrée est essentielle. C'est pourquoi, l'étude de l'électrode arrière n'a pu se faire qu'en interaction avec l'étude matériau du tantalate de lithium. En effet, les propriétés de l'électrode doivent être satisfaisantes pour permettre une bonne mesure de l'effet pyroélectrique (chapitre VII).

Elle doit résister aux conditions de dépôt de la couche mince de LiTaO_3 (présence d'oxygène) ainsi qu'à une température de recuit élevée, 600 °C.

Il nous a donc fallu développer un contact arrière répondant à tous ces critères :

- stabilité en température,
- résistance aux contraintes mécaniques imposées par la couche de LiTaO_3 ,
- bonne conductivité électrique,
- faible rugosité de surface.

Certains oxydes conducteurs comme l'oxyde de ruthénium répondent à ces critères. Ce chapitre portera essentiellement sur le choix et le développement d'un contact arrière réalisé en dioxyde de ruthénium RuO_2 ou RuO_2/Ru .

Des couches minces de RuO_2 et de RuO_2/Ru ont été déposées par pulvérisation cathodique RF sur un substrat de nitrure de silicium faiblement contraint. Elles ont été caractérisées, morphologiquement, structurellement, électriquement pour différentes conditions de dépôt.

IV.1 Choix de l'électrode arrière

De nombreuses études montrent que les propriétés des matériaux pyroélectriques et ferroélectriques sont fortement influencées par l'électrode enterrée. On distingue deux groupes d'électrodes. Le premier groupe est constitué de métaux nobles tels que le platine Pt, l'iridium Ir, le ruthénium Ru ; le second groupe des oxydes conducteurs, les rutilés comme RuO_2 et IrO_2 [1].

Le groupe des métaux nobles possède la propriété de présenter un contact Schottky avec de nombreux pyroélectriques. Ce type de contact induit des courants de fuite inférieurs à ceux des oxydes conducteurs. Cependant, avec ces matériaux, la présence d'une zone de déplétion joue un rôle prépondérant quand l'épaisseur du diélectrique diminue vers des valeurs critiques de l'ordre de 100 nm [1]. Il en résulte une diminution de la constante diélectrique effective et une limitation des niveaux d'intégration. Pour exemple, le Pt est le matériau le plus utilisé pour les électrodes enterrées parce qu'il résiste aux hautes températures et aux conditions d'oxydation ; cependant au cours d'un dépôt et d'un recuit, les atomes d'oxygène diffusent aisément à travers une couche de Pt, pouvant oxyder sa couche d'accroche (Ti, Cr, l'équipe MITEA utilise cette dernière comme couche d'accroche), au détriment des performances du système [1].

Le second groupe, les oxydes conducteurs ne forment pas de contact électrique bloquant avec de nombreux ferroélectriques. Ils ne réduisent pas la constante diélectrique du système capacitif, même pour des épaisseurs limites du système pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètre.

Le dioxyde de ruthénium RuO_2 appartient à ce deuxième groupe, c'est l'un des oxydes les plus conducteurs, il a une faible résistivité comprise entre $30\text{-}100\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [2-4]. Cet oxyde est stable thermiquement aux hautes températures et résiste à la corrosion. Il constitue également une excellente barrière anti-diffusion de l'oxygène. Ce matériau est l'un des mieux adaptés pour remplir le rôle d'électrode pour les ferroélectriques dans le cadre des mémoires non volatiles et des capacités à haute densité [5]. En particulier, le RuO_2 est considéré comme une alternative aux métaux nobles, grâce à ses excellentes propriétés de fatigue (évolution des propriétés électriques de l'électrode en fonction du nombre de cycle de mesure), quand il est utilisé comme électrode pour les couches ferroélectriques [6-7].

Le RuO_2 a donc été choisi pour ses relatives bonnes propriétés électriques et pour limiter les problèmes de diffusion de l'oxygène à l'interface avec le substrat. Nous nous

sommes appuyés sur les résultats des nombreuses études matériaux existant sur l'oxyde de ruthénium pour réaliser ce contact arrière.

IV.2 Electrodes arrière en RuO₂

La plupart du temps, les couches minces de RuO₂ sont préparées par pulvérisation cathodique Radio Fréquence sur SiO₂ et Si [8-12]. Les caractéristiques électriques, optiques, micro-structurelles et les contraintes des couches de RuO₂ ont fait l'objet de nombreuses études [13-19].

IV.2.1 Conditions de dépôt

La technique de pulvérisation RF étant disponible au laboratoire et les références bibliographiques étant nombreuses, nous avons choisi de déposer du RuO₂ par cette méthode. Les dépôts ont été réalisés avec une cible en ruthénium, d'une pureté de 99,99 % et d'un diamètre de deux pouces. Les conditions de croissance sont données dans le tableau IV.1. Les couches sont déposées sur du silicium (100) recouvert de part et d'autre d'une couche de nitrure de silicium (500 nm) faiblement contraint, déposé à basse pression par dépôt chimique en phase vapeur (Wafer International). La préparation des substrats avant dépôt est décrite au chapitre précédent. Les substrats sont recuits à 400 °C sous vide in situ avant le dépôt. Le but de cette opération est d'éliminer les résidus organiques avant le dépôt de RuO₂ [20]. Après une pré-pulvérisation de la cible sous Ar, le RuO₂ est déposé pendant deux heures. Après dépôt les couches de RuO₂ sont recuites à 600 °C pendant une minute sous flux d'oxygène dans un four à recuit rapide Jipelec. Le recuit thermique favorise la cristallisation et stabilise la couche avant le dépôt de la couche de LiTaO₃.

L'épaisseur des couches a été mesurée avec un profilomètre Decktac et/ou un ellipsomètre. La cristallinité des couches est caractérisée par diffractométrie de rayon X (X-Pert Philips). La morphologie est observée par microscopie électronique à balayage (MEB Cambridge S200) et par microscopie à force atomique (AFM, autoprobe cp, Park Scientific instrument). La méthode des quatre pointes a permis de mesurer la résistivité des couches de RuO₂.

Conditions de dépôt	
Composition de la cible	Ru (99.99 % at)
Pression de travail	2,5-10 mTorr
Composition en O₂ du plasma	O ₂ %: 10-50
Puissance RF	50 W
Température du substrat	200-400 °C
Vitesse de dépôt	20-40 nm/h

Tableau IV-1: Conditions de croissance des couches minces de RuO₂ déposées par pulvérisation cathodique RF.

IV.2.2 Etude morphologique en fonction du recuit

IV.2.2.1 Choix du gaz de recuit

Le RuO₂ est réputé pour être un oxyde stable en température. Certaines études présentent après recuit des valeurs de résistivité constantes jusqu'à 700 °C [21]. Les propriétés électriques des couches dépendent de la température et du temps de recuit, mais également de la nature du gaz lors du traitement thermique. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier l'influence de la nature du gaz de recuit, en fonction des paramètres de dépôt. La température de recuit est fixée à 640 °C, cette température est supérieure à la température de Curie de LiTaO₃ et dans la gamme maximale des températures de dépôt de LiTaO₃ par pulvérisation cathodique RF magnétron.

Les couches minces de RuO₂ sont de couleur bleu nuit. Après traitement thermique, la couleur est inchangée et les couches ne se décollent pas (test d'adhérence). Après ce recuit dans le RTA, et de même que P. Gopal Ganesan et al [22], nous avons observé une augmentation de l'épaisseur de la couche (d'environ 20 %) et un changement de la structure microscopique des grains en fonction du pourcentage d'oxygène composant le plasma lors du dépôt, du temps et de la nature du gaz de recuit. Les images MEB des couches recuites à 640 °C sous flux d'oxygène et d'azote sont présentées à la figure IV.1a,1b, 1c, 1d. Les couches ont été déposées à 400 °C pour différents pourcentages d'oxygène compris entre 20 % et 50 %. Elles sont de type granulaire, leur porosité diminue quand la couche est recuite sous oxygène (figure IV.1a, 1c). La présence de trous est accentuée par le recuit sous flux de N₂.

En effet, ce phénomène peut être expliqué par la désorption en oxygène lors du recuit. Des observations faites sur des couches de RuO_2 déposées sous différentes pressions partielles de O_2 ont confirmé ces résultats (figure IV.1b, 1d).

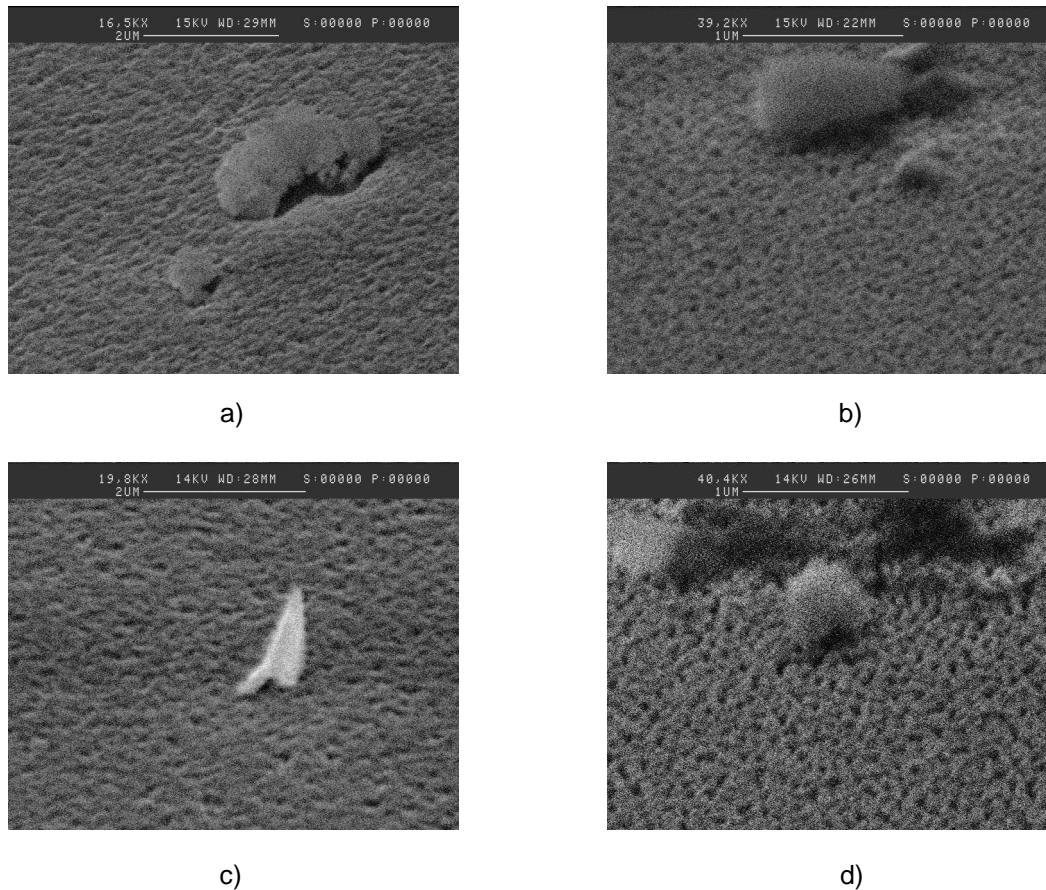


Figure IV-1: Image MEB de couches minces de RuO_2 déposées par pulvérisation cathodique RF à 10 mTorr et 400°C , dans un plasma composé de 50 % de O_2 a) recuit sous oxygène b) recuit sous azote b), dans un plasma composé de 20 % de O_2 c) recuit sous oxygène d) recuit sous azote.

Au cours du dépôt, la probabilité d'incorporer des défauts augmente avec la pression partielle en O_2 (figure IV.1) [23]. Avant recuit, quel que soit le pourcentage de O_2 lors du dépôt (50 % ou 20 %), les valeurs des résistivités sont élevées. Il est connu que la phase solide stable du ruthénium oxydé est RuO_2 . Les défauts générés par des excès en oxygène peuvent être distribués le long des joints de grain. Ces excès en O_2 sont évaporés lors du recuit sous forme de RuO_3 et RuO_4 [24-25] ; ce sont des phases gazeuses volatiles de Ru oxydé. Ceci explique le fait que RuO_2 présente un taux de pulvérisation élevé dans un plasma d'oxygène [26]. Cette évaporation sous forme de RuO_3 et de RuO_4 génère l'apparition de trous à la surface de la couche (photo MEB, AFM). Ce phénomène a déjà été observé par Oh et al [3].

Les images AFM (figure IV.2) révèlent des microstructures à la surface des échantillons, de formes sphériques et de tailles variables. A pourcentage constant en O_2 lors du dépôt, les couches recuites sous flux d'oxygène ont des tailles de grain supérieures à celles recuites sous flux d'azote, comme on peut le constater sur la figure IV.2a, et 2b. La taille moyenne des grains observés à 2 μm est respectivement de 120 nm et 140 nm pour une épaisseur moyenne de couche de l'ordre de 120 nm. Pour les mêmes conditions de dépôt ($T=400\text{ }^\circ C$, O_2/Ar : 20-80 %, recuit à $640\text{ }^\circ C$ sous O_2) nous avons constaté que la taille des grains augmentait de 95 nm à 130 nm quand la pression totale passait de 2,5 mTorr à 10 mTorr.

A 10 mTorr, la taille des grains mesurée à 2 μm décroît quand le pourcentage en O_2 passe de 20 % à 50 %. On mesure respectivement des tailles moyennes de grain de 95 nm et 85 nm, ces résultats sont en accord avec les observations de WT Lim et al [27].

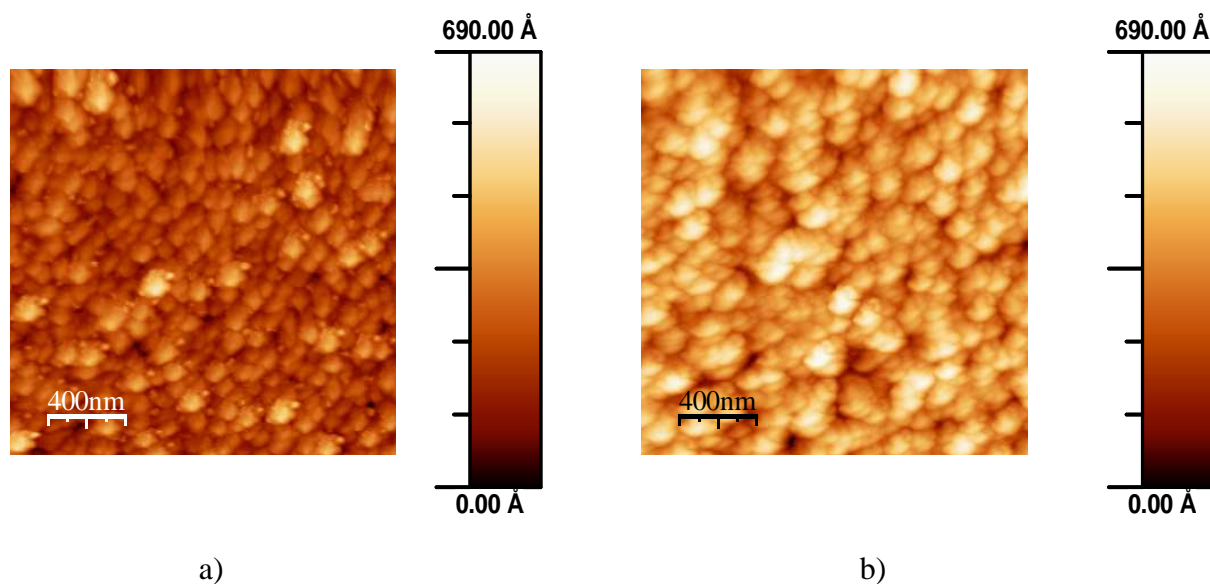


Figure IV-2: Images AFM de couches minces de RuO_2 déposées à 10 mTorr, $400\text{ }^\circ C$, sous un mélange de 20 % de O_2 , a) recuit sous N_2 , b) recuit sous O_2 .

Au vu de ces résultats, le choix du gaz de recuit s'est porté sur l'oxygène plutôt que sur l'azote.

IV.2.2.2 Influence du temps de recuit

Nous avons également constaté que l'allongement du temps de recuit accentuait la désorption en oxygène (figure IV.3a, 3b, 3c). Différentes conditions de recuit testées sont données à la figure IV.4. Plus le temps et la rampe du recuit sont importants et plus la morphologie des couches est perturbée, générant des trous au niveau des joints de grain. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un recuit d'une minute à 640 °C, comme on peut le constater à la figure IV.3c.

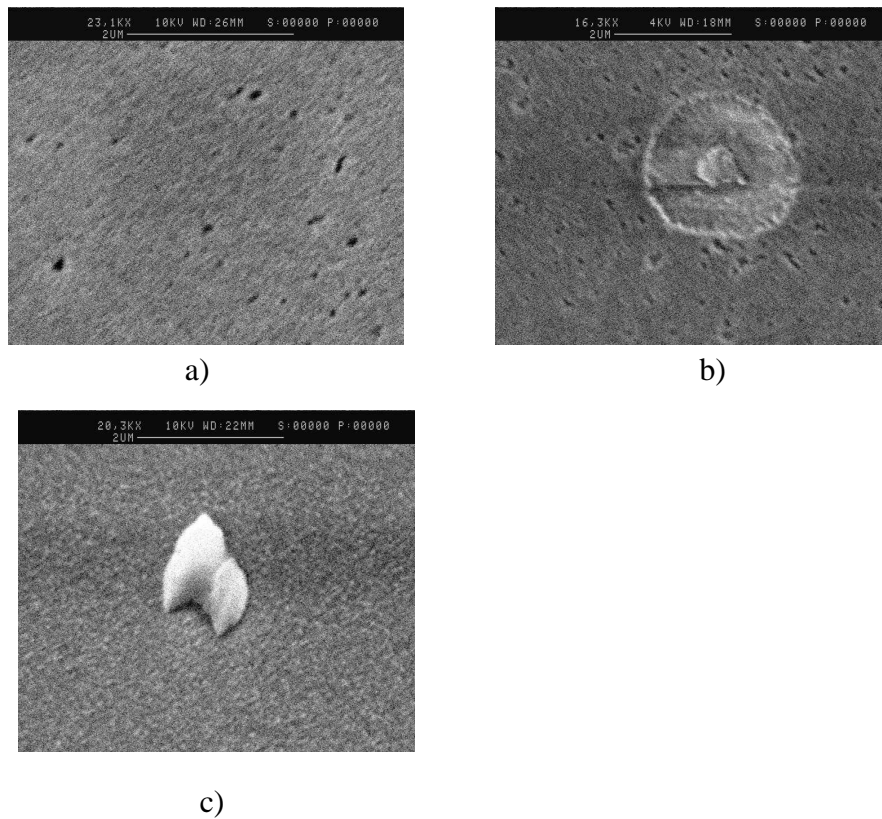


Figure IV-3: Image MEB de couches de RuO₂ après différents recuits sous oxygène a) 5 min sous O₂ à 640 °C, b) 5 min sous O₂ à 640 °C suivi d'une lente descente en température, c) 1 min sous O₂ à 640°C.

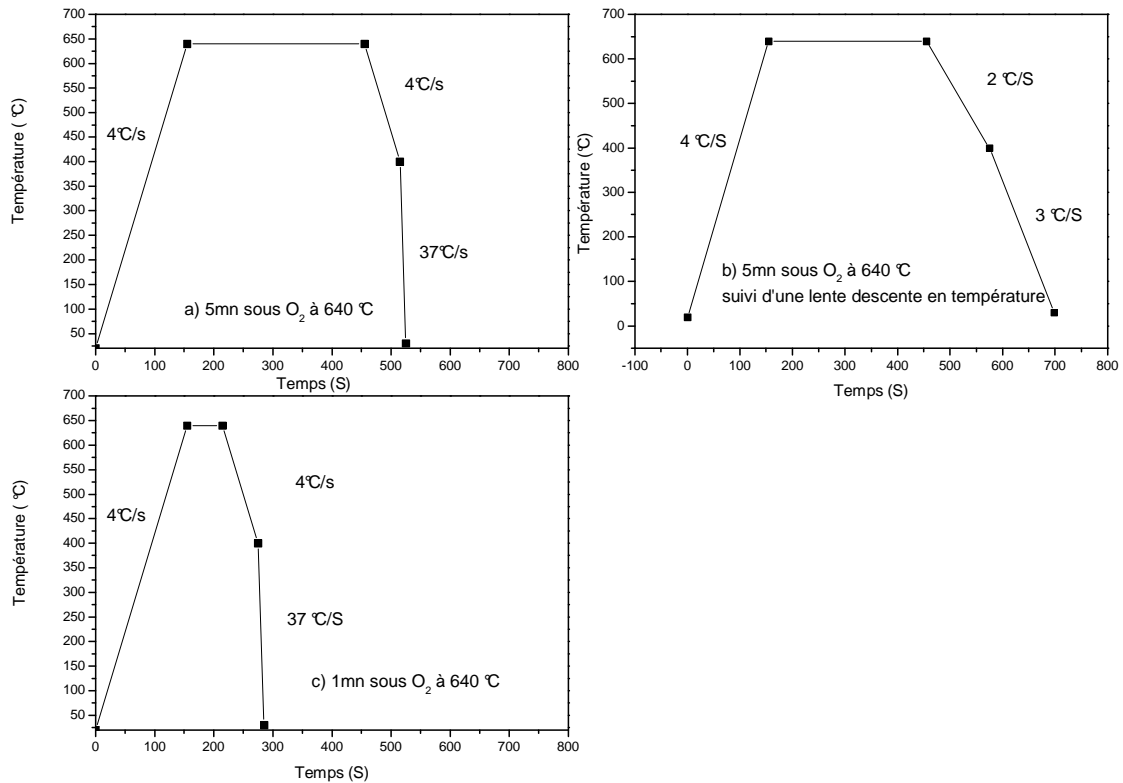


Figure IV-4 : Différentes conditions de recuit sous O₂.

IV.2.2.3 Choix de la température de recuit

L'étude des électrodes a été menée en parallèle avec celle du LiTaO₃. La plupart des empilements de LiTaO₃/RuO₂ se décollait après un recuit à 640 °C. Trois possibilités furent envisagées :

- Diminuer l'épaisseur du contact arrière, afin de favoriser l'adhésion de la couche au substrat.
- Diminuer l'épaisseur de la couche de LiTaO₃, pour limiter les contraintes mécaniques et thermiques de la couche sur le contact et favoriser l'adhésion de l'empilement.
- Baisser à 600 °C la température de recuit, afin de limiter les contraintes thermiques et de limiter la diffusivité des espèces chimiques (Li, O).

L'épaisseur du contact arrière a d'abord été fixée à 100 nm de RuO₂. Cette épaisseur est dans les ordres de grandeur standards des électrodes enterrées.

Nous avons fait varier le temps de dépôt de la couche de LiTaO_3 afin de modifier son épaisseur. Pour limiter les phénomènes de diffusion lors du dépôt, nous avons travaillé à faible température, $100\text{ }^\circ\text{C}$. Les couches d'épaisseur supérieure à 800 nm se décollaient systématiquement. Nous avons choisi de travailler autour d'une valeur moyenne de 500 nm d'épaisseur et d'une durée de dépôt de 6 heures.

Le dernier paramètre que nous pouvions adapter était la température de recuit. Nous avons choisi une température proche de la température de Curie et suffisamment élevée afin de permettre la cristallisation des couches de tantalate : $600\text{ }^\circ\text{C}$. La modification de ce dernier paramètre a amélioré la morphologie de surface de l'électrode enterrée de RuO_2 (voir figure IV.5. a) et IV.5.b)).

En comparaison avec les morphologies des figures IV.1, et IV.2, les couches présentent des surfaces plus homogènes, et moins rugueuses.

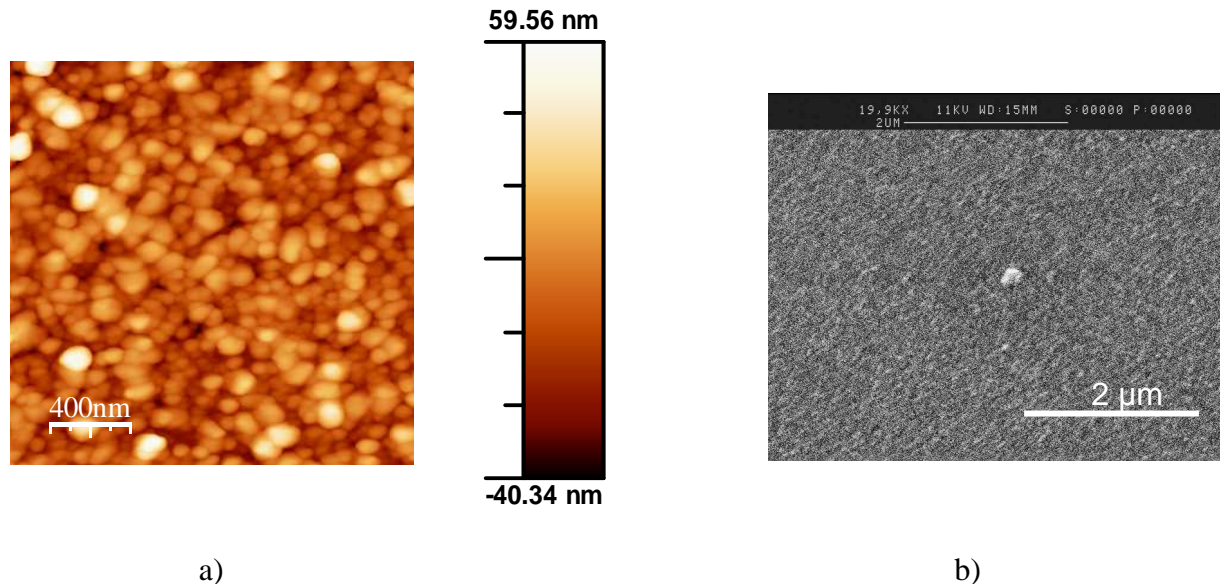


Figure IV-5: Topographie de couches de RuO_2 déposées à 10 mTorr , $400\text{ }^\circ\text{C}$, dans un mélange de 20% de O_2 , et après recuit sous O_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$: a) image AFM $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$, b) image MEB à $5\text{ }\mu\text{m}$.

IV.2.3 Etude cristallographique

Un diffractogramme typique du RuO_2 est présenté à la figure IV.5. Les couches déposées à différentes températures de croissance et recuites à $640\text{ }^\circ\text{C}$ sous O_2 , sont polycristallines avec pour orientations préférentielles, les plans (110), (101). Pour des couches déposées à une pression partielle de $1 : 4$ de O_2/Ar l'orientation selon le plan (110) du RuO_2 est favorisée [28] alors que celles élaborées à $1 : 1$ O_2/Ar ont pour orientation préférentielle le

plan (101). Ces résultats ont déjà été mentionnés par plusieurs auteurs [24, 28-30]. En effet, le RuO₂ massif stœchiométrique présente l'orientation préférentielle selon le plan (110), alors que pour des couches minces saturées en oxygène, l'orientation préférentielle est selon le plan (101).

On peut également noter la présence de pics de Ru pour la couche de RuO₂ déposée à 20 % d'oxygène (figure IV.6). On attribue la présence de pic de Ru à une oxydation incomplète de la couche de RuO₂ lors du dépôt.

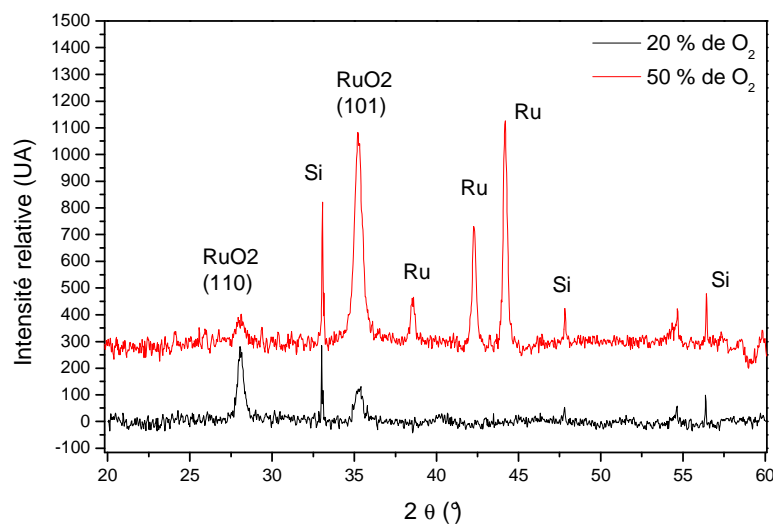


Figure IV-6: Diffractogramme de rayon X de couches minces RuO₂ en fonction du pourcentage de O₂.

IV.2.4 Etude de la résistivité

La conductivité électrique des couches de RuO₂ est liée à la structure des grains et des joints de grains. D'après Mayadas [31], quand la taille des grains est plus grande que le libre parcours moyen des électrons, la contribution de la résistivité des joints de grain est faible. Néanmoins, la contribution des joints de grain ne peut être négligée, lorsque la dimension des grains est moindre. De plus, les effets de dispersion au niveau des joints de grains sont négligeables, par rapport à la taille des grains. Lorsque les joints de grain deviennent suffisamment petits par rapport au libre parcours moyen des porteurs [31].

Avant recuit, la mesure de la résistivité des couches déposées à 50 % de O₂ diminue quand la température de dépôt augmente ; tandis que pour des couches déposées à 20 % de O₂

la mesure reste constante (figure IV.7). En effet, l'augmentation de la température de dépôt génère une augmentation de la taille des grains et par conséquent une diminution de la résistivité. Pour les dépôts à 50 % de O₂, les résultats sont conformes au modèle de Mayadas cité plus haut. Ceci n'est pas le cas des couches déposées à 20 % de O₂. Il faut donc tenir compte de ces résultats. Pour ces conditions de dépôt (20 % de O₂), nous suggérons que la taille moyenne des grains est proche du libre parcours moyen des porteurs, par conséquent la contribution des joints sur la mesure de résistivité n'est pas négligeable [32]. L'influence des joints de grain est donc cruciale. La dispersion au niveau des joints de grain est liée à un excès en oxygène qui contribue aux valeurs élevées de résistivité. Des températures de dépôt élevées favorisent la désorption d'oxygène dans la couche [30], les défauts comme RuO₃ et RuO₄ au niveau des joints de grain tendent à diminuer. Ces résultats sont en accord avec L. Krusin-Elbaum *et al* [8] qui explique que le phénomène de dispersion au niveau des joints de grain est lié à un excès d'oxygène dans ces régions. En accord avec Lee *et al* [23], la résistivité diminue quand la température de dépôt passe de 200 °C à 400 °C, (figure IV.7). La taille des grains augmente avec la température de dépôt, induisant une diminution de la résistivité [28]. L'augmentation de la résistivité avec la température de dépôt a déjà été observée pour des couches déposées sur substrats de SiO₂ ou Si [33], et a été interprétée en terme d'effet de joints de grain [16-20]. La résistivité varie également avec le temps, la rampe et la nature du gaz du recuit. Ces valeurs sont généralement plus faibles après recuit et tendent vers des valeurs de l'ordre de 110-120 μΩ.cm, pour une épaisseur de couche de l'ordre de 100 nm (figure IV.7).

Une augmentation de la taille des grains et une diminution des défauts au niveau des joints de grains peuvent expliquer ces résultats [31]. De plus, après recuit sous flux de O₂, nous avons pu observer que la résistivité finale est quasi constante et indépendante du pourcentage de O₂ lors du dépôt. Néanmoins, pour des recuits trop longs, supérieurs à 15 min, les contraintes thermiques sont trop importantes et les couches d'oxyde conducteur se décollent. Nous avons également constaté que la valeur de la résistivité mesurée après recuit sous flux d'azote est beaucoup plus faible que celle mesurée post recuit sous flux d'oxygène. Ces variations de résistivité sont certainement liées au changement de structure du RuO₂ observé au cours de l'étude morphologique (modification de la taille des grains et des joints de grain). Les couches recuites sous N₂ ne sont pas stables dans le temps et se décollent partiellement lors du dépôt de LiTaO₃.

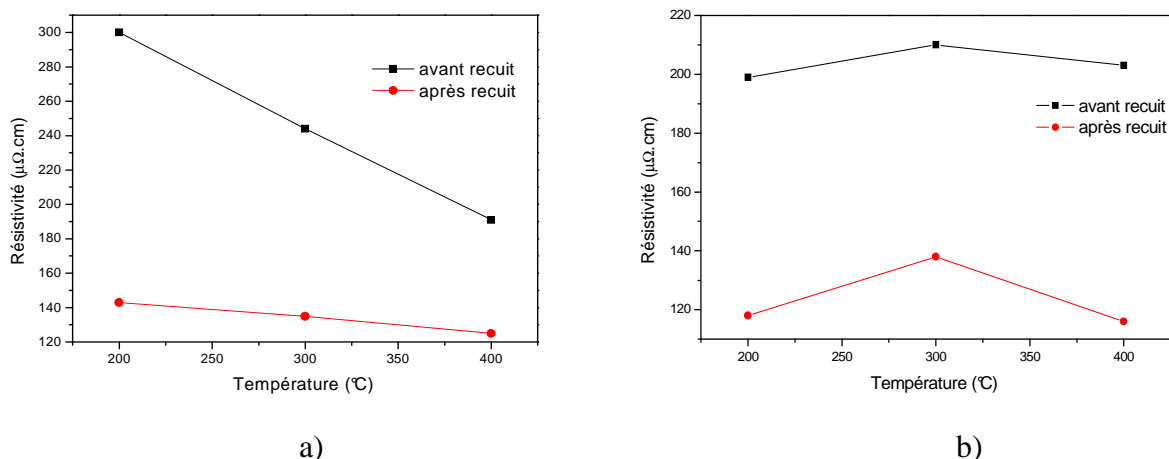


Figure IV-7: Résistivité des couches de RuO₂ en fonction de la température de dépôt avant et après recuit: a) 50 % de O₂, b) 20 % de O₂.

IV.2.5 Choix des paramètres de dépôt de la couche de RuO₂

A partir des résultats de l'étude présentée précédemment, nous avons retenu les conditions de dépôt de l'électrode en RuO₂ présentant la plus faible résistivité (110 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) et une faible rugosité de surface. Nous avons choisi de fixer la température de recuit au RTA à 600 $^{\circ}\text{C}$ sous flux d'oxygène pendant une minute.

Paramètre de croissance de RuO₂ par pulvérisation cathodique RF :

- 10 mTorr,
- 400 $^{\circ}\text{C}$,
- 50 W,
- sous 20 % de O₂.

Nous avons donc choisi de faire varier les conditions de dépôt du LiTaO₃ sur cette électrode type. Il s'est avéré que pour certaines conditions de LiTaO₃ l'empilement se décollait. Nous avons décidé d'améliorer le contact arrière en rajoutant une couche d'accroche en Ru entre le substrat et la couche de RuO₂.

IV.3 Electrodes enterrées en Ru/RuO₂

Dans l'optique de fabriquer un bon contact arrière, présentant une faible rugosité de surface, stable en température et de faible résistivité, nous avons déposé une couche de Ru à l'interface SiN_x/RuO₂. Ce film sert de couche d'accroche et de barrière d'anti-diffusion aux atomes d'oxygène, en limitant la formation d'oxyde de silicium à l'interface avec SiN_x [34]. Les résultats de cette étude sont présentés ici.

L'adhésion de l'empilement RuO₂ (400 °C, [O₂/Ar] = 1 : 4) /LiTaO₃ a été testé en faisant varier les conditions de croissance du tantalate de lithium (cible stœchiométrique de Li₂O₂/Ta₂O₅). La couche mince de LiTaO₃ se décolle pour les conditions de dépôt suivantes : 100 °C, 10 mTorr, 5 cm, 50 W, 50 % d'oxygène. Dans ce cas les contraintes internes imposées par la couche de LiTaO₃ sont trop fortes (chapitre V modèle de Movchan Demchishin).

IV.3.1 Conditions de dépôt

Des études menées sur l'empilement de Ru/RuO₂ ont montré que la qualité de ce dernier dépendait du rapport d'épaisseur entre Ru et RuO₂ [21-35]. D'après ces travaux, des mesures réalisées au SIMS (secondary ions mass spectrometry) ont montré que la couche de métal s'oxydait pendant le recuit au contact de la couche d'oxyde. Le degré d'oxydation dépendait de la température de recuit, du temps de recuit, et des épaisseurs déposées.

Dans notre cas, le premier objectif était de développer une électrode résistant aux conditions de dépôt de LiTaO₃ et stable en température. Nous avons fixé les conditions de dépôt de LiTaO₃ (100 °C, 5 cm, 50 W, 5 mTorr, sous un mélange de 50 % de O₂) et fait varier les paramètres de dépôt de l'électrode enterrée. Nous avons tenu compte des rapports d'épaisseurs donnés dans la littérature et fixé notre ratio : épaisseur de Ru / épaisseur de RuO₂ à 0,45 et 0,3. Quelque soit les conditions de dépôt, les empilements se décollent après le recuit de la couche de LiTaO₃. L'adhérence du système ne se limite donc pas à un simple rapport d'épaisseur. En effet, l'oxydation de la couche de Ru au cours des différentes étapes de recuit et de dépôt de LiTaO₃ modifie le ratio d'épaisseur métal/oxyde, entraînant un décollement du système électrode/LiTaO₃. L'adhérence des couches dépend d'une épaisseur minimale de Ru

afin que la couche ne soit pas entièrement oxydée après les différentes étapes de fabrication du système.

Par la suite, nous avons choisi de travailler avec les conditions de dépôt de RuO₂ donnant les meilleures propriétés électriques (faible résistivité) et morphologiques (faible rugosité de surface), en fixant les conditions de dépôt de la couche d'oxyde à 10 mTorr, 400 °C, 50 W, sous 20 % de O₂. Les conditions de dépôt de Ru ont été fixées à 400 °C, 10 mTorr, 50 W afin d'homogénéiser les paramètres de croissance des deux couches. Nous nous sommes intéressés à l'évolution du rapport d'épaisseurs en fonction des épaisseurs des deux couches. Le ratio est compris entre 0,1 et 0,45, les épaisseurs de Ru varient entre 15 et 60 nm et celles de RuO₂ entre 100 et 170 nm.

Nous avons constaté qu'une épaisseur minimale de 60 nm de Ru est nécessaire pour maintenir l'adhérence de l'empilement. Pour cette épaisseur minimale de Ru, le rapport d'épaisseur Ru/RuO₂ vérifie bien les valeurs de la littérature : 0,45. Nous avons donc fixé l'épaisseur de Ru à 60 nm et celle de RuO₂ entre 100 et 120 nm et étudié les caractéristiques de l'empilement.

IV.3.2 Etude morphologique

En comparaison avec les électrodes en RuO₂, les grains des électrodes de RuO₂/Ru sont beaucoup plus petits (voir figure IV.8 et IV.9). Leur taille varie entre 30 nm à 50 nm de diamètres contre 70 nm de diamètre pour les grains de RuO₂ sur SiN_x. La taille des grains est attribuée à la présence ou non de la couche de Ru. Les paramètres de maille de Ru sont inférieurs à ceux de RuO₂. En effet, Ru présente une structure dans le plan (001) (de maille 2,343 Å [010] et 2,706 Å [100]) tandis que RuO₂ a une structure dans le plan (100) (de maille 3,107 Å [001] et 4,499 Å [010]) [35-36]. Les premières couches de RuO₂ prennent le paramètre de maille de la couche sur laquelle elles sont déposées [37]. La diminution des tailles de grains est liée à la diminution de la rugosité de surface et par conséquent favorise une meilleure interface entre les couches de LiTaO₃ et de RuO₂.

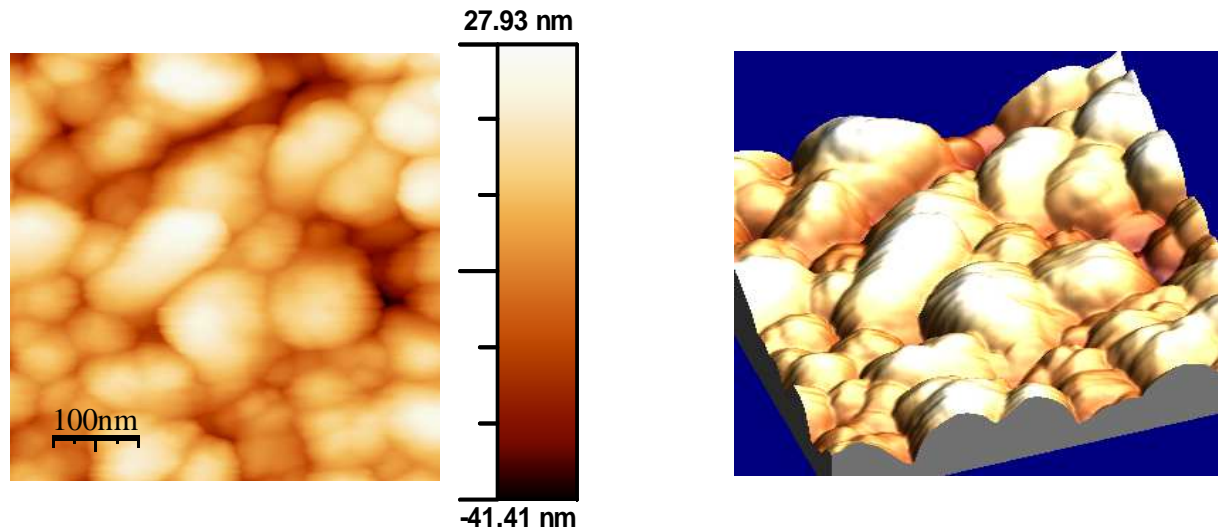


Figure IV-8: Topographie par AFM (500 μm x 500 μm) et représentation 3D d'une couche mince de RuO_2 (400 $^\circ\text{C}$, 10 mTorr, 40 W).

Néanmoins sur les images de AFM présentées sur la figure IV.9 on note la présence de grosses cristallites de RuO_2 sur les empilements de Ru/RuO_2 [35-36]. Elles sont à l'origine d'une forte augmentation de la rugosité de surface des contacts arrière. Elles peuvent générer des courts-circuits au sein de la structure «sandwich». Ces cristallites croissent uniquement sur des sites de nucléation préférentiel de Ru à la surface de la couche de RuO_2 . Leur taille comprise entre 170 nm et 230 nm de diamètre (voir figure IV.9-IV.10), dépend de la pression et de la température de dépôt de la couche de RuO_2 [38]. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température de dépôt (voir figure IV.9-IV.10). La taille des joints de grain dépend de la pression, elle diminue quand la pression augmente. Pour des pressions de l'ordre de 15 mTorr, les atomes de ruthénium diffusent difficilement au niveau des joints de grain de la couche de RuO_2 . L'oxydation de la couche de Ru peut être atténuée en diminuant la température de dépôt de RuO_2 . Cela permet de restreindre les phénomènes de diffusion des atomes d'oxygène et de Ru conduisant dans les cas limites au décollement des couches.

L'augmentation de ces deux paramètres (pression et température) modifie également la taille des grains. Le diamètre des grains augmente passant de 30 nm à 45 nm. Dans ce cas on peut également diminuer la température de dépôt afin de diminuer la mobilité des adatoms en surface (chapitre V) pour limiter la dilatation thermique des grains.

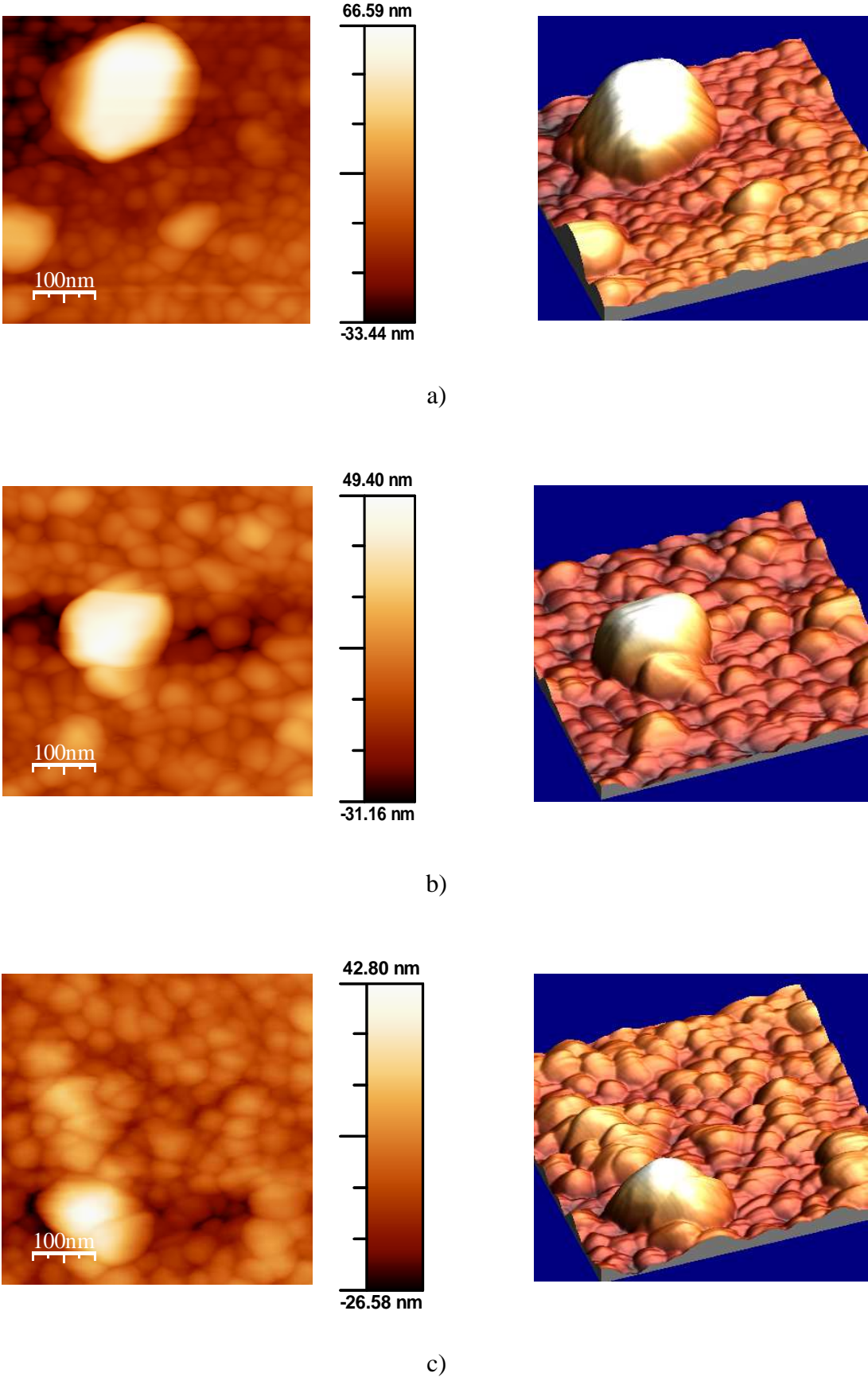


Figure IV-9: Topographie par AFM (500 μm x 500 μm) et représentation 3D d'un empilement de Ru /RuO₂ en fonction de la pression de dépôt de RuO₂ : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 15 mTorr.

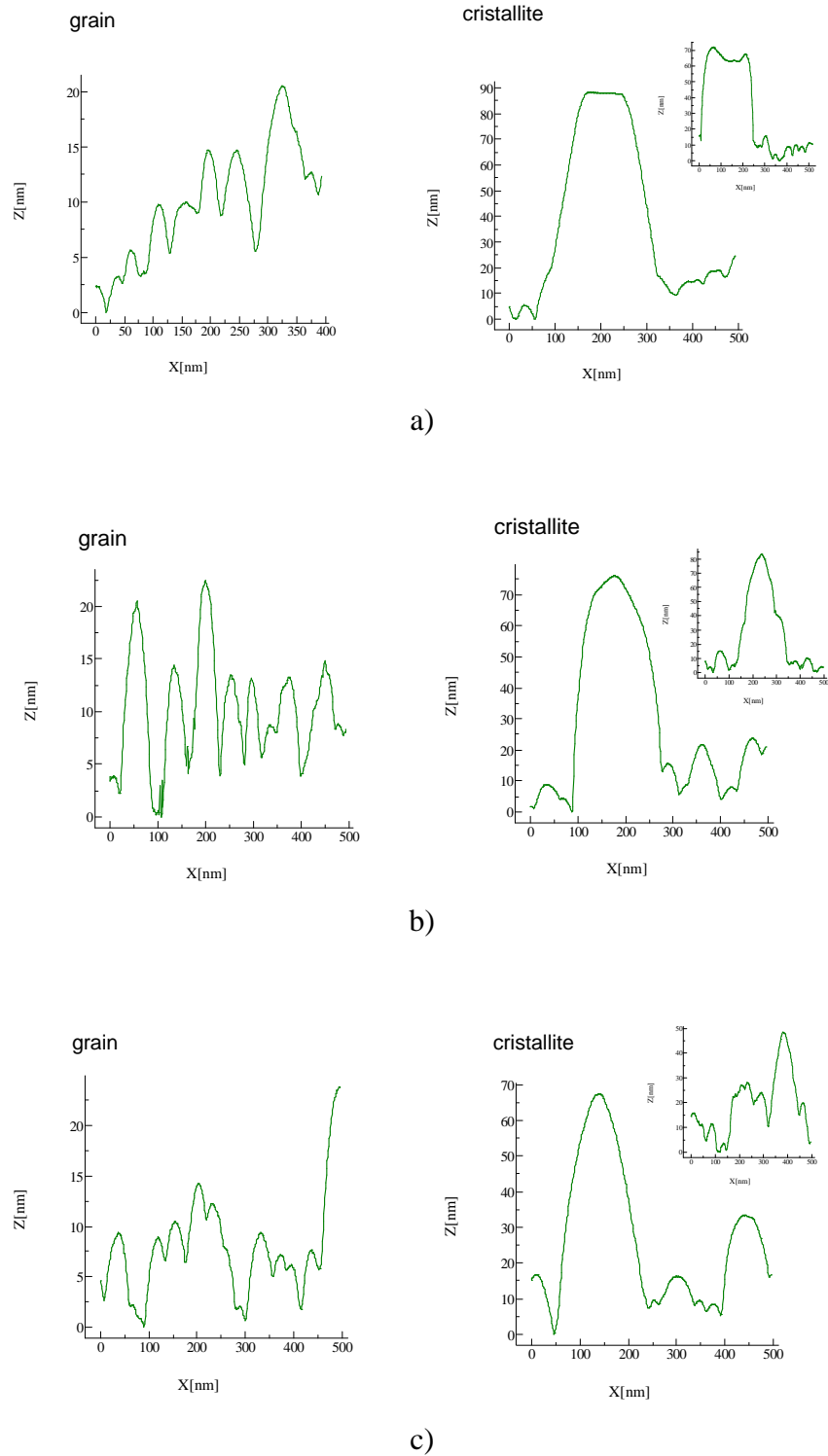


Figure IV-10: Profil AFM des grains et des cristallites en fonction de la pression ; a) 5mTorr diamètre moyen des grains 33 nm, diamètre moyen des cristallites 228 nm ; b) 10 mTorr diamètre moyen des grains 50 nm, diamètre moyen des cristallites 178 nm ; c) 15 mTorr diamètre moyen des grains 60 nm, diamètre moyen des cristallites 160 nm.

Les couches de RuO₂/Ru présentent alors une faible rugosité de surface nécessaire à une bonne interface avec LiTaO₃ (figure IV.11).

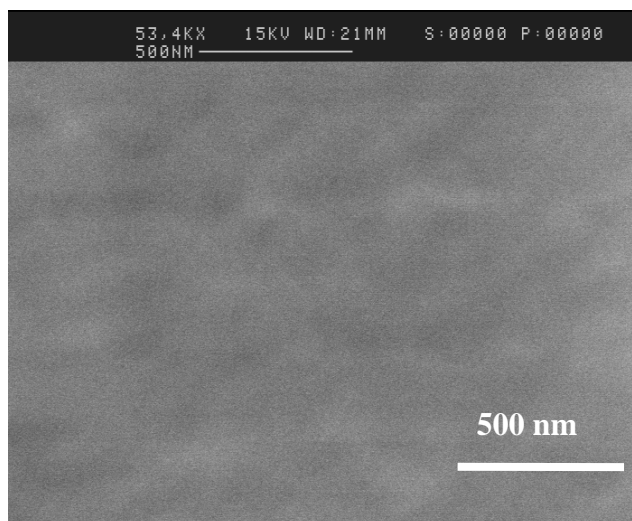


Figure IV-11: Image MEB de l'électrode de Ru/RuO₂ présentant une faible rugosité de surface.

Une modification technique opérée sur le venelt du bâti de pulvérisation cathodique RF ayant généré une modification de la puissance surfacique, à l'origine des cristallites, nous avons donc été obligés de réajuster les paramètres de dépôt de l'électrode arrière. Finalement les conditions de croissance optimales pour l'empilement de Ru/RuO₂ sont les suivantes :

- **Ru : 40 W, 10 mTorr, 400 °C.**
- **RuO₂ : 40 W, 15 mTorr, 300 °C, 20 % de O₂.**

IV.3.3 Etude cristallographique

Un diffractogramme typique de l'empilement de Ru/RuO₂ est présenté sur la figure IV.12. L'empilement de Ru/RuO₂ est polycristallin. Les couches de RuO₂ déposées sur une couche de Ru sont préférentiellement orientées selon le plan (101) et ce quelque soit la pression de travail et la puissance. Pour les mêmes conditions de croissance, les couches de RuO₂ déposées sur SiN_x, ont pour orientation préférentielle le plan (110). Ces résultats montrent que la nature du substrat prédispose l'orientation de la couche déposée. On note également la présence de pics de Ru selon les plans (002) et (101), confirmant la présence

d'une couche de Ru à l'interface avec le substrat de SiN_x . La qualité cristalline des couches montre que les conditions de dépôt sont correctes.

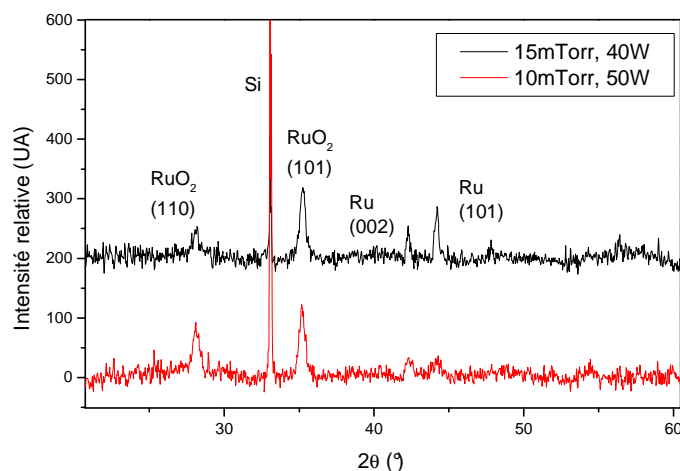


Figure IV-4: Diffractogramme de rayon X d'une couche mince de Ru/RuO₂ déposée à 10 mTorr, 400 °C, 40 W / 400 °C, sous 20 % de O₂ et recuite à 600 °C pendant 1 min en fonction de la pression et de la puissance.

IV.3.4 Etude de la résistivité d'un empilement de Ru/RuO₂

La présence de Ru a également amélioré la résistivité moyenne de l'électrode arrière qui est passée de 110 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'oxyde de ruthénium seul à 35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'empilement. A titre comparatif, cette résistivité est comprise entre la résistivité du RuO₂ massif 40 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et celle du Ru massif 27 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [39]. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2.

	RuO₂ 3 h	Ru 15 min, RuO₂ 3 h	Ru 20 min, RuO₂ 3 h
Résistivité avant recuit ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	134	43	40
Résistivité après recuit ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	103	35	36

Tableau IV-2: Mesures de résistivité des couches avant et après recuit pour différentes durées de dépôt.

Conclusion

La rugosité de surface et les propriétés électriques de l'empilement de Ru/RuO₂ ont été étudiées et sont meilleures que celles de l'électrode en RuO₂. Néanmoins pour la suite de l'étude, nous avons choisi de déposer le LiTaO₃ sur les deux types d'électrodes afin d'apprécier l'influence de ces couches sur la qualité du dépôt des couches pyroélectriques.

Les conditions optimales de fabrication des électrodes sont les suivantes :

- Pour RuO₂ : 10 mTorr, 400 °C, 50 W, sous 20 % de O₂.
- Pour Ru/RuO₂ : 40 W, 10 mTorr, 400 °C / 40 W, 15 mTorr, 300 °C, 20 % de O₂.

Dans le chapitre suivant, nous avons choisi de travailler avec deux types de cible en Li₂O₂/ Ta₂O₅, une cible stoechiométrique et une cible enrichie en Li. Cette dernière nous a permis de déposer la couche pyroélectrique de LiTaO₃ à des températures supérieures à 600 °C. La stabilité en température de l'électrode enterrée et son influence sur les propriétés morphologiques des couches de LiTaO₃ y seront présentées.

Références

- [1] C.A. PAZ De ARAUJO, J.F. SCOTT, G.W. TAYLOR, *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, Gordon and Breach, Amsterdam, 1996, p 193.
- [2] D.P. VIJAY, S.B. DESU, Electrodes for $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ferroelectric thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (9), pp 2640-2645.
- [3] Y.-J. OH, S.H. MOON, C.-H. CHUNG, Thermodynamic stability of RuO_2 bottom electrodes and their effect on the Ba-Sr-Ti oxide film quality, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148 (4), pp 56-62.
- [4] A. GRIL, D. BEACH, C. SMART, et al, in: E.R. Meyers, B.A. Tuttle, S.B. Besu, P.K. Larsen (Eds.), *Ferroelectric thin films III*, San Fransisco, U.S.A., 13–16 April, 1993, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 310, 1993, p. 189.
- [5] D.S. YOON, J.S. ROH, A thin RuO_2 oxidized layer effect for a sputtered TiN barrier performance in high density capacitors, *Semicond. Sci. Technol.*, 2002, 17(6), p 599.
- [6] H.N. AL-SHAREEF, A.I. KINGON, X. CHEN, et al, *J. Mater. Res.*, 1994, 9, p 2968.
- [7] H.N. AL-SHAREEF, O. AUCIELLO, A.I. KINGON, Electrical properties of ferroelectric thin-film capacitors with hybrid (Pt,RuO_2) electrodes for nonvolatile memory applications, *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(5), p 2146-2154.
- [8] L. KRUSIN- ELBAUM, *Thin Solid Films* 169 (1989) 17.
- [9] E. KOLAWA, F.C.T. SO, E.T.S. PAN, et al, Reactively sputtered RuO_2 diffusion barriers, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50(13), pp 854-855.
- [10] E. KOLAWA, F.C.T. SO, W. FLICK, et al, Reactive sputtering of RuO_2 films, *Thin Solid Films*, 1989, 173, pp 217-224.
- [11] K. SAKIYAMA, S. ONISHI, K. ISHIHARA, et al, Deposition and properties of reactively sputtered ruthenium dioxide films, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (3), pp 834-839.
- [12] C.W. LAW, K.Y. TONG, J.H. LI, et al, Effect of oxygen content and thickness of sputtered RuO_2 electrodes on the ferroelectric and fatigue properties of sol-gel PZT thin films, *Thin Solid Films*, 1999, 354(1-2), pp 162-168.
- [13] M.L. GREEN, M.E. GROSS, L.E. PAPA, et al, Chemical vapour deposition of ruthenium dioxide films, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (11), pp 2677-2685.
- [14] K.C. SMITH, Y.M. SUN, N.R. METTLACH, et al, Evaluation of precursors for chemical vapour deposition of ruthenium, *Thin Solid Films*, 2000, 376 (1-2), pp 73-81.

- [15] L. KRUSIN-ELBAUM, M. WITTMER, D.S. YEE, Characterization of reactively sputtered ruthenium dioxide for very large scale integrated metallization, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 50(26) pp 1879-1881.
- [16] A. BELKIND, Z. ORBAN, J.L. VOSSEN, et al, Optical properties of RuO₂ films deposited by reactive sputtering, *Thin Solid Films*, 1992, 207(1-2), pp 242-247.
- [17] E. KOLAWA, C.W. NIEH, F.C.T. SO, et al, Microstructure of reactively sputtered oxide diffusion barriers, *J. Electron. Mater.*, 1998, 17(5), p 425.
- [18] S.K. HONG, H.J. KIM, H.G. YANG, Stress measurements of radio-frequency reactively sputtered RuO₂ thin films, *J. Appl. Phys.*, 1996, 80 (2), pp 822-826.
- [19] S.B. DESU, D.P. VIJAY, S. RAMANATHAN, et al, Stresses in sputtered RuO₂ thin films, *Thin Solid Films*, 1999, 350(1-2), pp 21-29.
- [20] L. PAWLOWSKI, *Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés* Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [21] Y.S. YOON, J.H. KIM, A.M. SCHIMIDT, et al, RuO₂/Ru electrode on Si₃N₄/Si substrate for microelectromechanical systems devices based on PB(ZR1-XTIX)O₃ film and surface micromachining, *J. mater. sci., Mater. Electron.*, 1998, 9 (6), pp 465-471.
- [22] P. GOPAL GANESAN, M. EIZENBERG, Modifications of CVD-RuO_x films induced by various processes, *Microelectron. Eng.*, 2002, 64, pp 449-456.
- [23] J.-G. LEE, S.-K. MIN, S.H. CHOH, Deposition and properties of reactively sputtered ruthenium dioxide thin films as an electrode for ferroelectric capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33, pp 7080-7085.
- [24] J.G. LEE, Y.T. KIM, S. MIN, et al, *J. Appl. Phys.*, Effects of excess oxygen on the properties of reactively sputtered RuO_x thin films, 1995, 77 (10), pp 5473-5475.
- [25] J.A. RARD, Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species, *Chem. Rev.*, 1985, 85 (1), pp 1-39.
- [26] D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT, et al, Crystal chemistry of metal dioxides with rutile related structures, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, pp 841-849.
- [27] J. BABOROWSKI, P. MURALT, N. LEDERMAN, et al, Etching of RuO₂ and Pt thin films with ECR/RF reactor, *Vacuum*, 2000, 56 (1), pp 51-56.
- [28] W.T. LIM, K.R. CHO, C.H. LEE, Structural and electrical properties of rf sputtered RuO₂ films having different conditions of preparation, *Thin Solid Films*, 1999, 348(1-2), pp 56-62.
- [29] Y. MATSUI, M. HIRATANI, S. KIMURA, Thermal stability of a RuO₂ electrode prepared by DC reactive sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39, pp 256-263

- [30] J.H. HUANG, J.S. CHEN, Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO₂ thin films Thin Solid Films, 2001, 382, pp 139-145.
- [31] A.F. MAYADAS, M. SHARTZKES, Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, Phys. Rev.B, 1970, 1, pp 1382-1389.
- [32] Y. MAR, J.S. LIANG, C.Y. SUN, et al, Grain boundary scattering in ruthenium dioxide thin films, Thin Solid Films, 1994, 238, pp 158-162.
- [33] S. PIZZINI, G. BUZZANCA, C. MARI, et al, Preparation, structure and electrical properties of thick ruthenium dioxide films, Mater. Res. Bull., 1972, 7(5), pp 449-462.
- [34] A. BOTTCHEER, H. NIEHUS, Formation of subsurface oxygen at Ru(0001), J Chem Phys, 1999, 110(6), pp 3186-3195.
- [35] S. HO OH, C. GYUNG PARK, C. PARK, Thermal stability of RuO₂/Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere, Thin Solid Films, 2000, 359, pp 118-123.
- [36] Y. ABE, M. KAWAMURA, K. SASAKI, Highly textured (100) RuO₂/(001) Ru multilayers prepared by sputteing, Jpn J Appl. Phys, 2002, 41(11B), pp 6857-6861.
- [37] A.RICHARD, Le vide : les couches minces, les couches dures, Paris : In Fine, 1994.
- [38] B.A. MOVCHAN, A.V. DEMCHISHIN, Investigation of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates. Phys. Mat. Matallogr., 1969, 28(4), pp 83-90.
- [39] S.M. GASSER, E. KOLAWA, M. A. NICOLET, Reactively sputtered Ru-Si-O films, Journal of Applied Physics, 1999, 86 (4), pp 1974-1981.



Chapitre

V ELABORATION DE COUCHES MINCES DE LiTaO_3 PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON

Introduction

La réalisation de détecteur IR à base de couche mince pyroélectrique nécessite en amont une étude du matériau actif. Dans ce processus, il est important de pouvoir fabriquer et caractériser les propriétés des couches minces.

Le LiTaO_3 en couches minces a déjà fait l'objet de plusieurs études. Différentes techniques de dépôt ont été utilisées : le dépôt par sol-gel [1], la pulvérisation laser [2], la pulvérisation cathodique RF magnétron [3, 4, 5, 6]....

La dernière méthode a été retenue parce qu'elle présente un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme au centre du porte-substrat (chapitre III). De plus, sa vitesse de dépôt est relativement élevée en comparaison avec d'autres méthodes de dépôt telles que la pulvérisation cathodique par diode [3]. Ce choix conditionne les propriétés des couches déposées (pyroélectricité, homogénéité de surface et d'épaisseur).

Au cours de cette étude, nous avons fait varier plusieurs paramètres de dépôt (température, pression, puissance...) et étudié les propriétés morphologiques et structurales des couches. Nous avons utilisé deux types de cible : la première de composition stœchiométrique et la seconde enrichie en Li. La composition de la cible est un paramètre majeur. La cible est en quelque sorte l'image de la couche déposée. L'étude matériau des deux cibles est présentée dans les deux dernières parties de ce chapitre. Le modèle de Movchan Demchishin présenté dans la première partie, nous a permis de relier les conditions de croissance à la morphologie des couches. Les outils de caractérisations utilisés ont été

présentés dans le chapitre III: microscope électronique à balayage, microscope à force atomique, diffractomètre à RX...

V.1 Modèle de Movchan Demchishin

Le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique RF magnétron a été décrit dans le précédent chapitre. Les espèces pulvérisées par les ions Ar^+ accélérés par un champ électrique se dirigent vers le porte-échantillon. Par collision avec la surface du substrat, leur énergie cinétique est transmise au réseau cristallin du substrat sous forme d'énergie thermique. Les espèces pulvérisées sont appelées alors adatoms en surface. Les liaisons formées par ces adatoms avec ceux du substrat peuvent être cassées par d'autres chocs provenant d'atomes incidents. Les adatoms diffusent à la surface de l'échantillon. Ils échangent de l'énergie avec le réseau et les autres espèces expulsées. Ils peuvent être soit expulsés de la surface par rétro-pulvérisation, soit piégés dans des sites à bas niveau d'énergie. Au cours du processus, les espèces qui croissent sur des sites de nucléations distincts tendent à se rejoindre. La surface du dépôt est alors plus homogène. Les atomes se réarrangent également sur l'épaisseur de la couche par diffusion massive. Le modèle de Movchan Demchishin répertorie les états de surface et de structure des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique [7].

V.1.1 Présentation du modèle de Movchan Demchishin

Ce modèle définit quatre zones de croissance en fonction de la pression d'argon et du rapport de la température de dépôt sur la température de fusion du matériau déposé, T/T_f (figureV.1).

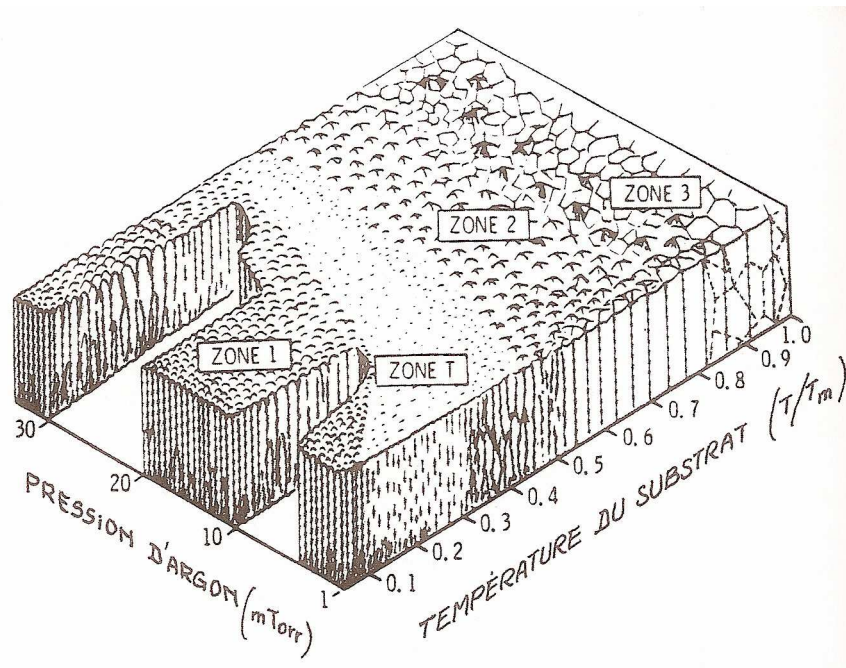


Figure V-1: Diagramme de zone de Movchan Demchishin en fonction de la pression et du ratio T/T_f [8].

Zone 1 :

Les couches présentent une croissance en îlot. L'îlot peut être décrit comme une structure colonnaire, dont la base est plus large que son sommet. Le haut de la colonne est un dôme arrondi. Les joints de grains sont mal définis. Par conséquent, de nombreux défauts de structure et des espaces vides s'insinuent entre les grains faiblement liés.

Cette structure est attribuée à une croissance préférentielle générée par des conditions de dépôt : faible température et pression élevée couplées à des sites de nucléation préférentiels associés aux défauts et à la rugosité du substrat. Les faibles températures de dépôt diminuent la diffusivité des adatoms en surface. En effet, la mobilité des espèces augmente avec la température.

Zone T de transition :

Les couches sont composées de petits grains et de joints de grains compacts. Elles présentent une rugosité de surface presque nulle. La densité des joints de grains assure à la couche des propriétés mécaniques convenables. La structure est la même que celle de la zone 1, avec de petits cristaux difficiles à différencier au MEB.

Zone 2 :

Les couches sont composées de grains colonnaires et de joints de grains denses, bien définis. La hauteur des colonnes correspond à l'épaisseur du dépôt. Le haut des colonnes se termine par un dôme anguleux. La structure des couches est organisée et cristallisée. Dans cette zone, la diffusion en surface des adatoms est le phénomène prépondérant pour la croissance des couches.

Zone 3 :

La structure est composée de grains équiaxiaux. La croissance est gouvernée par la diffusion massique, la recristallisation dépend des contraintes dans la couche.

V.1.2 Limites du modèle de Movchan Demchishin

Ce modèle n'est valable qu'en l'absence de bombardement ionique. Il prend en compte deux paramètres : la température et la pression partielle d'argon. Néanmoins dans le cas de notre étude, il faudra tenir compte du pourcentage d'oxygène et également de la cinétique des espèces pulvérisées liée aux deux paramètres suivants :

- La distance cible-substrat,
- la puissance.

V.1.3 Le choix de la température de dépôt

Point de fusion :

La structure de la couche (îlot, grain, cristallite) dépend du rapport entre la température de dépôt T et la température de fusion du matériau, T_f . Le LiTaO₃ possède une température de fusion très élevée de 1650 °C. La température de dépôt de notre bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron est limitée par le courant d'alimentation du four, de plus au dessus de 700 °C les substrats à base de Si évoluent. Cette condition contraindra la croissance à deux zones décrites par le modèle de Movchan Demchishin : la zone 1 et la zone T de transition.

Choix du substrat :

L'homogénéité du dépôt dépend également de l'état de surface du substrat. Il faut travailler avec des substrats propres, plans et qui n'évoluent pas avec la température. En conséquent, nous avons développé une électrode de faible rugosité et stable en température (chapitre IV).

Contraintes internes, espèces volatiles :

La pulvérisation cathodique force l'arrangement atomique des espèces déposées. Les couches présentent des contraintes thermiques liées à la différence des coefficients d'expansion thermique du substrat et des espèces déposées.

Elles présentent également des contraintes intrinsèques associées aux forces atomiques des atomes hors de portée des champs de force inter-atomique. En général, dans les couches minces inférieures à 500 nm, ces contraintes sont constantes sur l'épaisseur. Pour les dépôts par pulvérisation cathodique, elles sont souvent compressives. Elles peuvent conduire à la rupture ou au décollement de la couche.

Le dépôt à haute température des matériaux à faible température de fusion réduit les contraintes pendant la croissance. Les contraintes thermiques prédominent dans ce type de matériaux.

Les matériaux dont le point de fusion est élevé, présentent un faible ratio T/T_f . Les contraintes intrinsèques sont donc supérieures aux contraintes thermiques.

La cristallisation des couches augmente avec la température du substrat. Néanmoins à des températures de dépôt élevées, les couches peuvent présenter des déficiences en espèces volatiles. Dans ce cas, on utilise des cibles enrichies en élément volatile pour compenser le phénomène d'évaporation.

L'étude de la croissance de LiTaO_3 s'articulera selon deux axes. Dans un premier temps, les couches seront déposées à faibles températures ($< 450\text{ °C}$) à partir d'une cible stœchiométrique de $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Le second axe consiste à déposer LiTaO_3 à des températures supérieures à 500 °C . LiTaO_3 étant composé de lithium volatile, la cible utilisée sera enrichie en Li : $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (55-45 % at).

V.2 Cible stœchiométrique : Li₂O₂-Ta₂O₅ (50 : 50 % at)

V.2.1 Conditions de dépôt

Le dispositif d'étude est composé de trois couches déposées sur substrat de nitrure de silicium.

La première étape consiste à réaliser le contact arrière en Ru/RuO₂ par pulvérisation cathodique RF dont les conditions de croissance ont déjà fait l'objet du chapitre IV. En conséquence, les paramètres de dépôt du Ru/RuO₂ ont été fixés respectivement à : 10 mTorr, 50 W, 400 °C, 100 % d'Ar et 10 mTorr, 50 W, 400 °C dans un mélange Ar/O₂ = 4/1. L'épaisseur moyenne de l'électrode arrière est comprise entre 120 nm et 140 nm.

L'étape suivante consiste à déposer la couche pyroélectrique de LiTaO₃ par RF magnétron. Nous avons fait varier les paramètres suivants : la pression, la puissance et la température. Les valeurs des paramètres sont données dans le tableau V.1.

Conditions de dépôt	
Cible de LiTaO₃	Li ₂ O ₂ -Ta ₂ O ₅ (50 %-50 %) pressé
Distance cible substrat	5 cm
Mélange Ar-O₂	50 %-50 %
Puissance	25 W-75 W
Pression	5 mTorr-20 mTorr
Température	100 °C-400 °C

Tableau V-1: Conditions de dépôt du LiTaO₃ par pulvérisation cathodique RF magnétron.

Cette étape est suivie d'un recuit de 1 min à 600 °C dans un four de recuit rapide sous flux d'oxygène. Ce recuit permet de stabiliser et d'améliorer la cristallisation de la couche de LiTaO₃, il prévient « l'évaporation » du lithium sous forme de Li₂O [9].

La dernière étape consiste à déposer le contact avant qui est constitué de plots d'aluminium évaporés thermiquement (500 μm de diamètre et de 200 nm d'épaisseur).

V.2.2 Morphologie

V.2.2.1 Morphologie en fonction de la puissance magnétron

Les conditions de dépôt du LiTaO_3 ont été fixées à 100 °C, 10 mTorr, $\text{Ar/O}_2 = 50\% - 50\%$, la seule variable étant la puissance. Cette étude a été réalisée à épaisseur constante égale à 500 nm. Dans ces conditions, la croissance se présente sous forme d'îlots [10] comme on peut le voir sur la figure V.2.a et V.2.b. La taille et la densité des îlots augmentent avec la puissance de 25 W à 50 W. En effet la densité de sites de nucléation est proportionnelle au flux d'espèces pulvérisées et à leur mobilité [11]. A 75 W le dépôt est très énergétique, l'énergie cinétique des espèces arrivant à la surface du substrat est trop importante pour permettre leur adhésion au niveau des sites de nucléation. Les espèces en atteignant la surface du substrat pulvérisent la matière déjà déposée. Cet effet de repulvérisation est caractérisé morphologiquement sur la figure V.2.c par une surface lisse avec des traces d'impact attestant du phénomène d'érosion. Pour des puissances comprises entre 25 W-50 W, la croissance en îlot génère de nombreux défauts: trous, canaux, inhomogénéité de la taille et de la densité des îlots. La qualité de la couche dépend de l'homogénéité des grains, des joints de grains et de sa rugosité [9].

Pour homogénéiser le dépôt à basse température (100 °C) il faut augmenter le taux de saturation de vapeur en jouant sur la pression saturante [10].

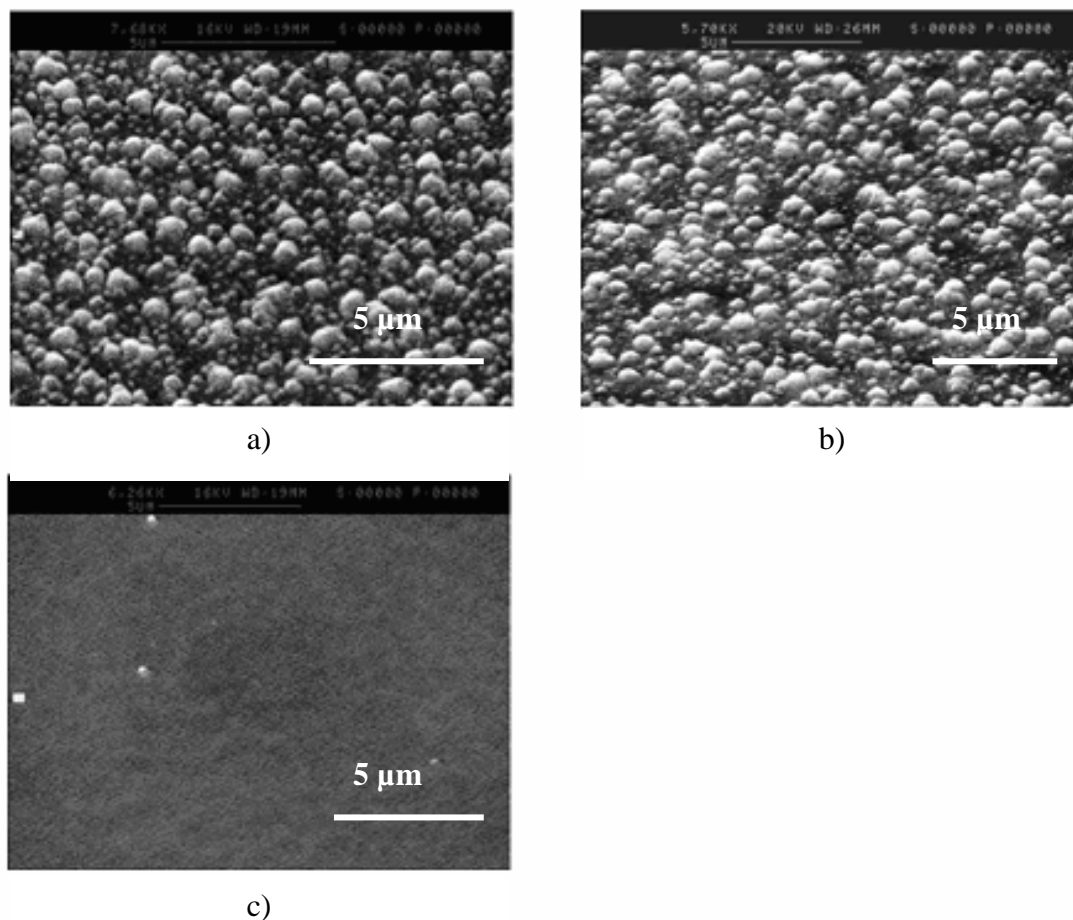


Figure V-2 : Influence de la puissance sur la morphologie 100 °C, 10 mTorr, $\text{Ar}/\text{O}_2 = 50/50$: a) 25 W ; b) 50 W, c) 75 W.

V.2.2.2 Morphologie en fonction de la pression

En fixant la puissance à 50 W et pour les mêmes conditions de dépôt $T = 100\text{ °C}$, $\text{Ar}/\text{O}_2 = 50\% - 50\%$, la pression de travail varie de 5 mTorr à 20 mTorr (figure V.3). La croissance se présente toujours en îlots. La densité de grains en surface augmente avec la pression de travail, ainsi que le taux de vapeur saturante [11]. A 20 mTorr les îlots se rejoignent pour former une couche compacte et homogène en taille de grain. Pour des pressions inférieures à 20 mTorr, le taux de saturation n'est pas suffisant pour garantir une concentration élevée des sites de nucléation, les couches présentent de nombreux défauts et une dispersion de taille de grains importante.

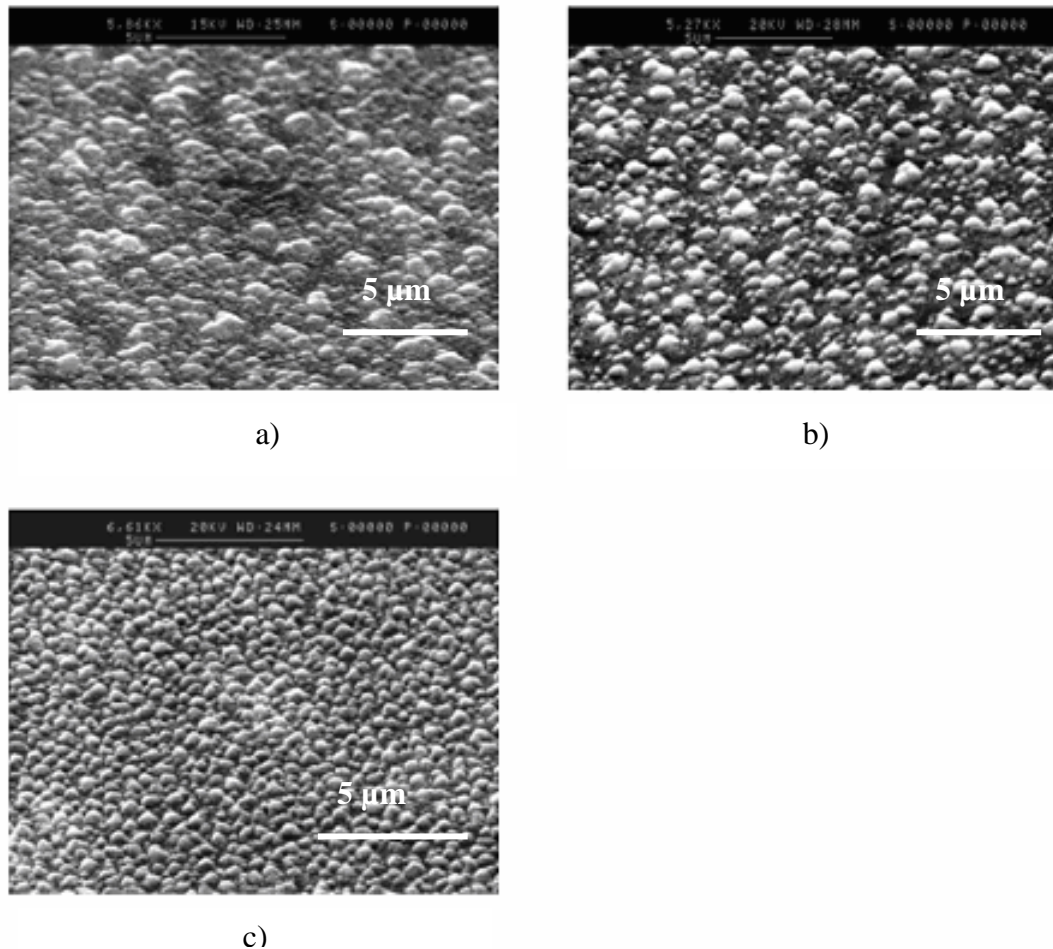


Figure V-3: Effet de la pression sur la croissance à 100 °C, 50 W : a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, c) 20 mTorr.

Ces études morphologiques de la variation de la puissance et de la pression confirment les résultats de la littérature quand au rôle de ses paramètres sur la croissance des couches minces de tantalate de lithium. En effet, la puissance et la pression ont une influence sur la vitesse et la densité du dépôt.

V.2.2.3 Morphologie en fonction de la température

L'étude en fonction de la température de dépôt est la plus intéressante en ce qui concerne la morphologie et les mesures pyroélectriques (Figure V.4). Comme on peut le voir, de 100 °C à 200 °C (figure V.4.a, V.4.b) et également à 300 °C, une croissance en îlots est observée. La taille des îlots croît avec la température de dépôt. En effet le taux de saturation de vapeur diminue avec l'augmentation de la température alors que la mobilité des adatoms

augmente, favorisant leurs déplacements vers les sites de nucléations [11]. A 400 °C, la couche devient lisse (Figure V.4.c). On observe également une réduction d'épaisseur du dépôt de 500 à 400 nm.

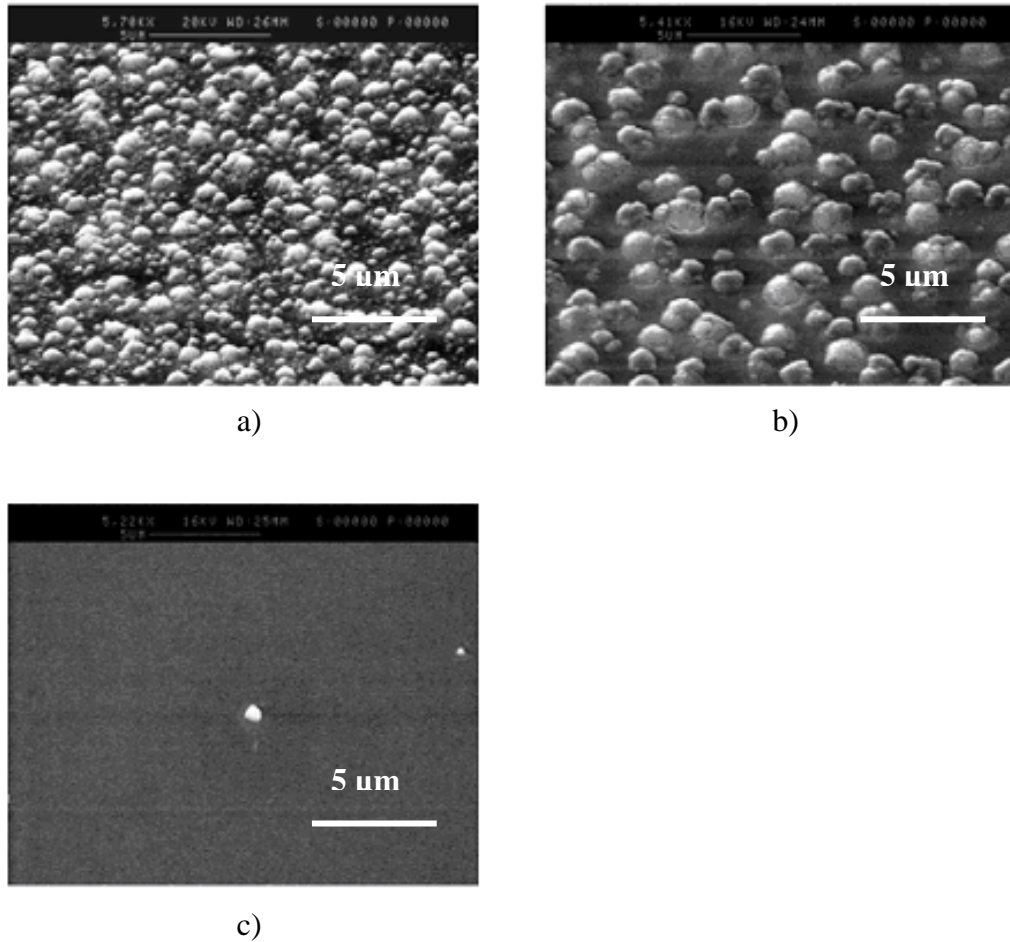


Figure V-4: Influence de la température sur la morphologie : a) 100 °C, b) 200 °C, c) 400 °C.

Ce changement de structure peut être expliqué par l'association de plusieurs phénomènes. Premièrement, la thermalisation d'espèces dans le plasma, après un certain nombre de collisions, l'énergie cinétique des espèces est égale à l'énergie de thermalisation :

$$\frac{3}{2}k_B T_p \quad (5.1)$$

où k_B est la constante de Boltzman et T_p la température du plasma. Leur déplacement est alors diffusif. Par conséquent au contact du substrat les espèces diffusent vers des sites de nucléations, au lieu de rebondir à cause d'un excédent d'énergie cinétique.

Deuxièmement, dans le plasma, la présence d' O_2 permet d'alourdir le lithium en l'oxydant pour former des groupements LiO_2 ou Li_2O_5 , réduisant ainsi la mobilité du lithium et par la même, son libre parcours moyen et sa diffusivité à la surface du substrat [12].

Enfin, à la surface du substrat, pour permettre l'arrangement et la diffusion des espèces vers les sites de nucléations, ces dernières doivent posséder une certaine mobilité. Par conséquent, l'augmentation de la température de dépôt permet de compenser la perte de diffusivité engendrée par l'oxydation du Li, en augmentant la mobilité des espèces.

Une autre explication peut être avancée, à partir du modèle de zones de structures élaboré par Movchan-Demchishin [7] : en fonction de la pression saturante et du rapport de la température de dépôt T sur la température de fusion T_f du LiTaO_3 . A 400°C , 10 mTorr , 50 W , le rapport $T/T_f = 0,35$. Ceci correspond à la zone T de transition, ne présentant pas de grains. Pour les deux autres conditions, on se situe dans la zone 1 qui correspond à une croissance en îlots que l'on retrouve également (cf paragraphe V.1).

Cette étude se limite à l'observation morphologique des couches. Une étude structurale par diffractométrie RX permet de mieux comprendre l'influence de la température sur les propriétés cristallines de la couche.

V.2.3 Propriétés cristallines

La figure V.5, ci-dessous, présente les diffractogrammes de couches de LiTaO_3 synthétisées à 10 mTorr , 50 W , dans un mélange Ar/O_2 à $50\% - 50\%$, pour différentes températures de dépôt (100°C à 400°C).

Après un recuit à 600°C , les échantillons, dont la température de dépôt est inférieure à 400°C , sont cristallisés. Leur diffractogramme est celui d'une couche polycristalline de LiTaO_3 orientée préférentiellement selon le plan (012). L'intensité de ce pic diminue lorsque la température de dépôt augmente. La cristallisation de l'électrode enterrée de Ru/RuO_2 est également visible.

Les couches déposées à 400°C , ne laissent apparaître que les pics relatifs au Ru et RuO_2 . Il est possible que les couches déposées à 400°C soient amorphes [13] ou que leur

structure cristalline soit de taille suffisamment fine (nanométrique) pour que le diffractomètre à RX ne puisse pas la détecter, ceci a déjà été mentionné par Lyahoviskaya et al.[14].

Ce changement de structure, et par là même d'échelle, est intéressant à étudier d'un point de vue électrique, le comportement de ce type de couche étant encore peu étudié.

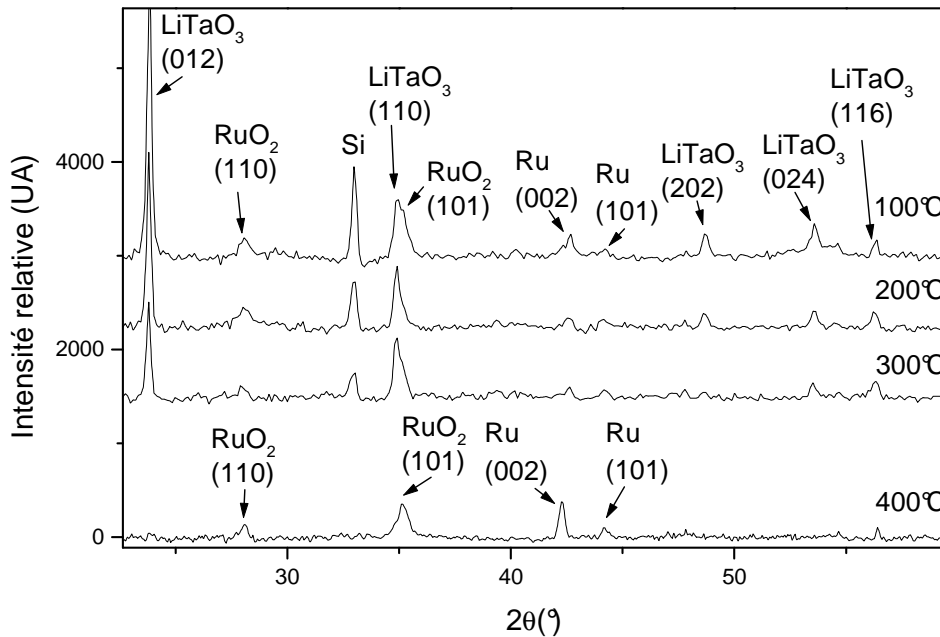


Figure V-5: Diffractogrammes RX de couches minces de LiTaO_3 déposées à différentes températures de croissance : 100 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C (après un recuit à 600 °C).

La variation des paramètres de dépôt de LiTaO_3 déposé en couche mince par RF magnétron a permis de mettre en évidence, deux modes de croissance. La transition d'une structure en îlots de 100 °C à 300 °C, à une structure de grains fins obtenue à 400 °C, est en corrélation avec la présence ou l'absence de cristallinité des films. Au chapitre VII nous ferons le lien entre l'effet pyroélectrique, la morphologie et la structure des couches.

Les études de croissance en couches minces sur LiNbO_3 sont réalisées à des températures de dépôt beaucoup plus hautes, de l'ordre de 600 °C [15]. La cristallisation des couches est ainsi favorisée, néanmoins des phénomènes de diffusion à l'interface avec le contact arrière sont générés. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons l'étude de LiTaO_3 pour des températures de dépôt plus élevées.

V.3 Cible enrichie en Lithium $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (55 : 45 % at)

L'étude préliminaire a été menée sur LiTaO_3 par pulvérisation RF magnétron à partir d'une cible de $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (50:50). LiTaO_3 est un ferroélectrique possédant une température de Curie élevée, 618 °C [6]. La présence d'un petit atome comme le Lithium (par sa masse atomique) dans de tels matériaux favorise les phénomènes de diffusion à haute température. En effet, les couches déposées au-dessus de 400 °C avec la cible stœchiométrique, sont composées en partie d'oxyde de tantale. Ces observations ont été réalisées par diffractométrie RX, elles sont la conséquence d'un déficit en Li des couches de LiTaO_3 (figure V.6).

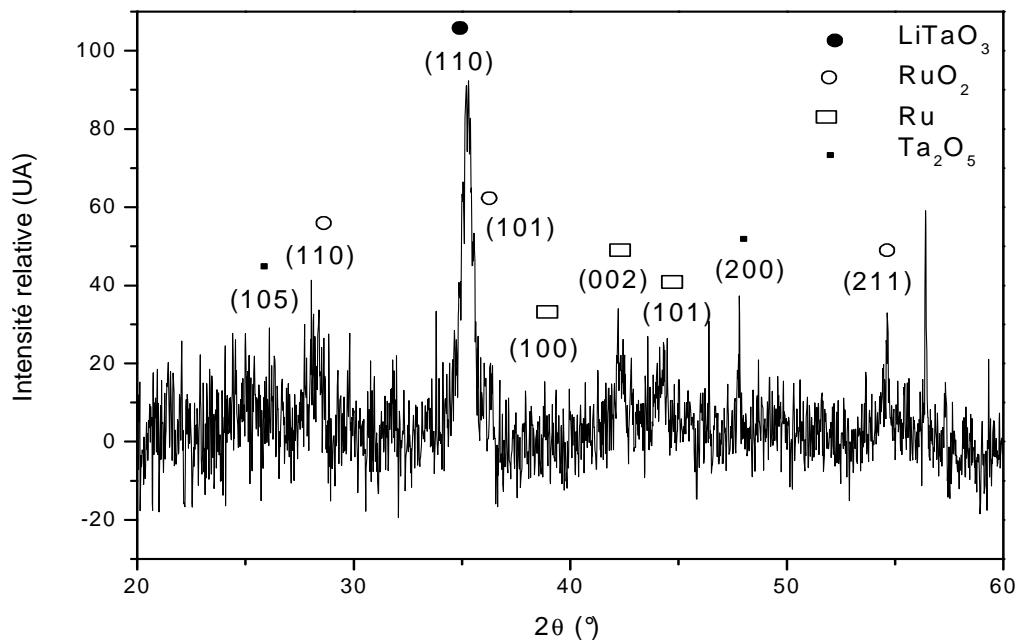


Figure V-6 : Diffractogrammes RX de couches minces de LiTaO_3 déposées à 600 °C avec une cible stœchiométrique (après un recuit à 600 °C).

Notre objectif étant l'optimisation du coefficient pyroélectrique et d'après les études menées sur LiNbO_3 [13,16] à partir de cible enrichie en Li, nous avons choisi de travailler également avec une cible de $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (55:45 % at). Dans la littérature, pour des températures de dépôt supérieure à 550 °C, une partie des atomes de Li se dissocient du LiNbO_3 [16] engendrant des phases déficitaires. En effet, les liaisons du Li sont ioniques et plus faibles que les liaisons covalentes du Nb [16]. Il en est de même pour les liaisons Li-O et Ta-O (chapitre II). Aux hautes températures de dépôt, pour remédier à une carence en Li, il est donc préférable d'utiliser des cibles enrichies en Li.

V.3.1 Conditions de dépôt

Le processus de fabrication du dispositif est le même que celui utilisé pour l'étude avec la cible stœchiométrique. Nous avons fixé nos conditions de dépôt en tenant compte des études menées sur LiNbO₃ [13, 16]. Les conditions de dépôt balayées sont données dans le tableau V.2 ci-dessous.

Conditions de dépôt	
Cible de LiTaO₃	Li ₂ O ₂ -Ta ₂ O ₅ (55 %-45 %) pressé
Mélange Ar-O₂	90 %-10 % à 50 %-50 %
Puissance	25 W-75 W
Pression	2,5 mTorr-10 mTorr
Température	400 °C-650 °C

Tableau V-2: Conditions de dépôt du LiTaO₃ par pulvérisation magnétron RF.

Notre objectif est de développer une structure en grain (zone T) la plus plane possible avec le moins d'îlot possible.

V.3.2 Morphologie

V.3.2.1 Influence des paramètres de dépôt

La structure cristallographique de LiNbO₃ est la même que celle de LiTaO₃. L'atome de Nb est remplacé par un atome de Ta. Des études sur LiNbO₃ ont montré que les couches minces présentant de faibles rugosités de surface avaient de meilleures propriétés physiques (pyroélectrique, acoustique), que les couches présentant une forte densité de défauts [17]. En effet, les surfaces homogènes et lisses améliorent considérablement les interfaces avec l'électrode enterrée et l'électrode avant [17]. La morphologie des couches minces de LiTaO₃ dépend principalement de deux éléments : l'électrode enterrée (Ru/RuO₂) et les conditions de dépôt de LiTaO₃. Dans ce paragraphe, en accord avec les travaux menés sur LiNbO₃ à partir

de cible enrichie en Li [13, 17] nous avons étudié l'influence de certains paramètres de dépôt tels que la température et le pourcentage d'oxygène sur les propriétés morphologiques des couches minces de LiTaO_3 .

La pression, la puissance et la distance sont respectivement fixées à 5 mTorr ou 10 mTorr, 50 W, 6 cm. Pour des ratios T/T_f supérieur à 0,3 et en accord avec le modèle de Movchan Demchishin [7], nous obtenons des couches présentant de faibles rugosités de surface. Rappelons que le point de fusion de LiTaO_3 est donné à 1650 °C, par conséquent quand la température de croissance est fixée à 600 °C, la valeur du ratio des températures est de 0,45. Cette valeur du ratio est associée à une zone de transition où la croissance est une croissance en grain présentant de faible rugosité de surface et des joints de grains compacts.

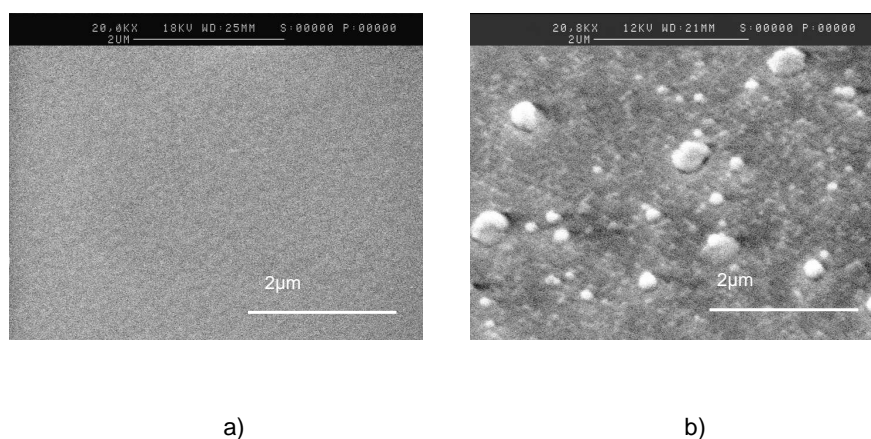


Figure V-7: Images MEB d'une couche mince de LiTaO_3 déposée sur RuO_2/Ru : a) température 400 °C, pression 5 mTorr, mélange Ar/O_2 10 : 90 %, à une distance de 6 cm ; b) température 600 °C, pression 10 mTorr, mélange Ar/O_2 10 : 90 %, à une distance de 6 cm.

Etant limité par l'appareillage du bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron à des températures inférieures à 700 °C, la croissance est confinée à la zone de transition. Les couches présentent donc des morphologies similaires. Elles sont composées de grains très fins, d'environ 60 nm de diamètre (figure V.7.a). La rugosité de surface est faible. Néanmoins, certaines couches présentent une densité plus élevée de clusters (figure V.7.b).

L'étude morphologique montre que la taille et la densité de ces clusters augmentent avec la pression et la température de croissance (Figure V.7.b). En fait, la densité des sites de

nucléation est proportionnelle au flux d'espèces pulvérisées et à leurs mobilités [11]. Au cours du dépôt, des clusters se forment et croissent pour devenir des îlots. Ce phénomène est généré par l'absorption de clusters et d'adatoms. A long terme les îlots se rejoignent par coalescence pour former une couche homogène en densité de dépôt. La densité des clusters augmente avec la pression de dépôt, proportionnellement au taux de vapeur saturante [11]. Nous verrons un peu plus loin que les propriétés électriques des couches présentant une trop grande densité de clusters sont affectées, les couches peuvent même être court-circuitées.

Dans le plasma, la pression partielle en oxygène modifie sa composition en ions Li et en oxyde de Li (LiO_2 or Li_2O_5). L'alourdissement de ce "petit" atome (en masse) permet de réduire sa mobilité et par conséquent son libre parcours moyen et sa diffusivité [12]. La température de dépôt élevée permet de compenser la perte de diffusivité (cf paragraphe V.2.2.3). D'un point de vue morphologique nous avons noté que la densité de clusters est inchangée quelque soit la composition en O_2 du plasma figure V.8.

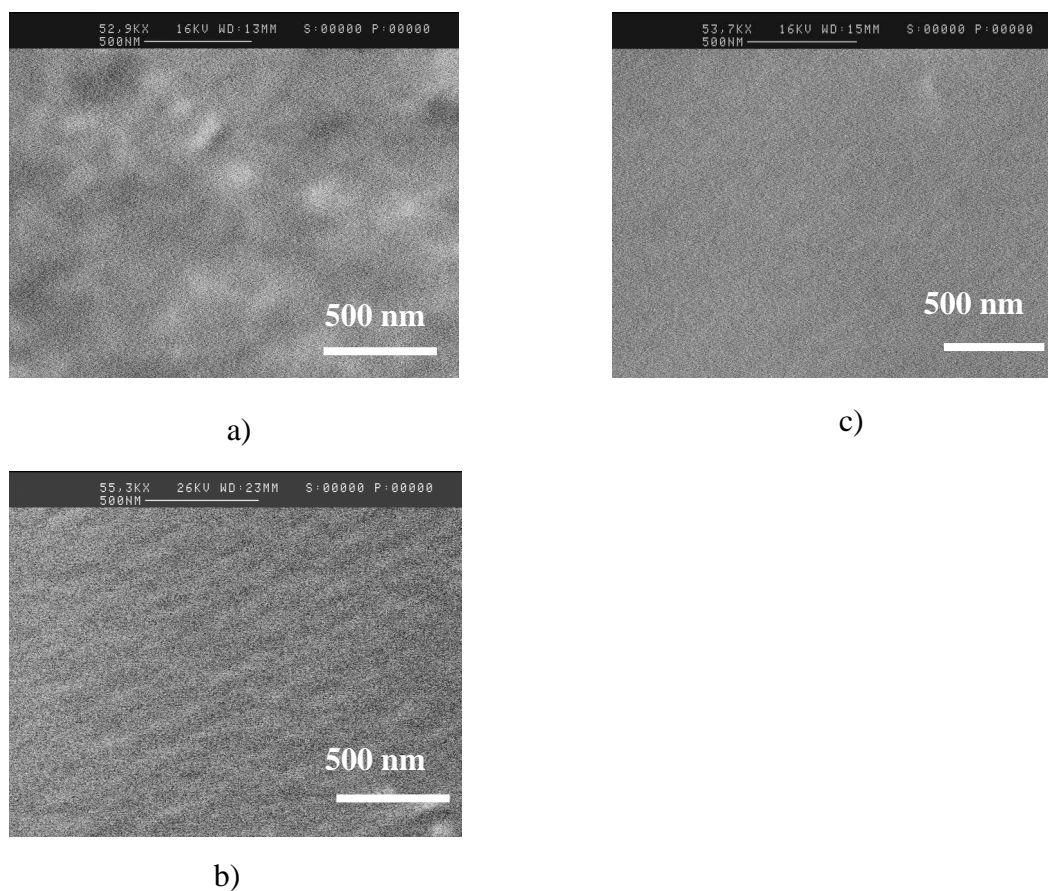


Figure V-8: Images MEB de couches minces de LiTaO_3 déposées à 600 °C en fonction du pourcentage d'oxygène : a) 10 % ; b) 20 % ; c) 50 %.

Ces résultats corroborent le modèle de Movchan Demchishin. Ils dépendent du flux d'espèces pulvérisées et de leurs mobilités. La puissance incidente à la surface de la cible étant inchangée, le flux d'espèces reste constant. L'augmentation de la température de dépôt favorise la mobilité des adatoms à la surface du substrat, générant une augmentation de la taille des grains [11]. De plus, cette approche selon la croissance de type Volwer-Weber est corroborée par les structures du modèle de croissance de Movchan-Demchishin [7].

Pour des températures de dépôt comprises entre 600 °C et 650 °C, la valeur du ratio T/T_f correspond toujours à la zone de transition du modèle de Movchan-Demchishin, des couches minces composées de grains fins avec de faible rugosité de surface. Les températures de dépôt élevées favorisent les phénomènes de diffusion à l'interface avec l'électrode arrière. L'intensité du phénomène dépend de la durée du dépôt et de sa température. Pour les hautes températures de dépôt, la nature, la rugosité de surface et la stabilité en température deviennent des paramètres essentiels. La croissance en cluster est générée par la morphologie de surface du contact arrière et amplifiée selon les paramètres de dépôt de LiTaO_3 [17].

V.3.2.2 Influence du contact arrière

La présence des clusters est associée aux paramètres de dépôt de LiTaO_3 mais également à la nature du contact arrière. En effet, les couches déposées sur RuO_2 croissent de façon désordonnée sans cluster tandis que la structure des couches déposées sur RuO_2/Ru est composée de grains fins et compacts, présentant des clusters. La présence de cluster est attribuée, entre autre, à des sites préférentiels de nucléation sur le RuO_2/Ru . En effet, l'électrode arrière comprend des cristallites après le recuit de la couche à 600 °C (chapitre IV). Une modification des paramètres de dépôt du contact arrière a permis de diminuer la densité de cristallites, on a pu également observer une diminution de la densité de clusters sur les couches de LiTaO_3 .

Pour les températures de croissance supérieures à 600 °C et durant les six heures de dépôt de LiTaO_3 , des atomes de Ru et d'oxygène peuvent diffuser respectivement à travers les joints de grains de la couche de RuO_2 vers les interfaces électrode- LiTaO_3 et électrode-substrat [18]. La couche de Ru est ainsi oxydée. On observe une dégradation des propriétés électriques des couches. Elle est amplifiée par la présence de Ru à la surface de l'électrode générant des sites préférentiels de nucléation pour les cristallites. Une diminution de la température de dépôt de l'électrode à 300 °C permet de limiter l'oxydation de la couche de Ru

et la diffusion des atomes de Ru avant la croissance de LiTaO_3 pendant 6h au-dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [18].

V.3.3 Propriétés cristallines

V.3.3.1 Influence du pourcentage d'oxygène

La figure V.9 présente des diffractogrammes de couches de LiTaO_3 synthétisées à 5 mTorr, 50 W, $600\text{ }^\circ\text{C}$, sous différents mélanges Ar / O_2 (90 %-10 %, 80 %-20 %, 50 %-50 %), déposées sur des électrodes en RuO_2 et Ru/ RuO_2 .

Les échantillons dont le ratio Ar/ O_2 est 50 %-50 %, présentent un diffractogramme polycristallin de LiTaO_3 dont l'orientation préférentielle est selon le plan (110). L'intensité de ce pic diminue avec la diminution du pourcentage d'oxygène du plasma tandis que l'orientation selon le plan (012) croît.

Les couches déposées dans un plasma Ar/ O_2 de 90 %-10 %, ont pour orientation préférentielle le plan (012).

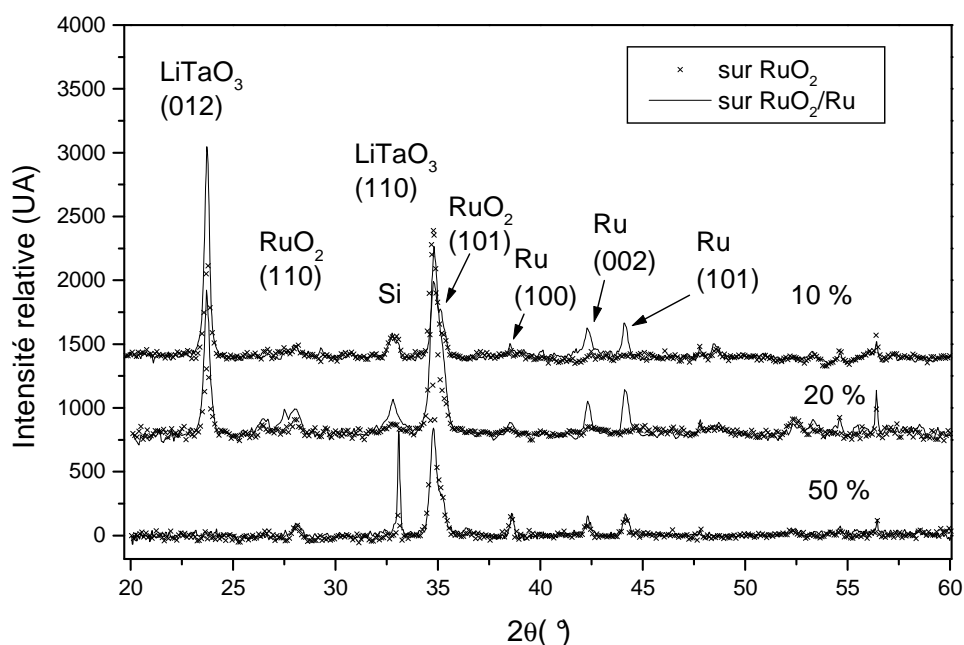


Figure V-9: Diffractogrammes RX de couches minces de LiTaO_3 (5 mTorr, 50 W, 6 cm, $600\text{ }^\circ\text{C}$) déposées sur RuO_2 ou RuO_2/Ru pour différents pourcentages d'oxygène.

L'orientation préférentielle est inchangée quelque soit le type de contact arrière, en Ru/RuO_2 ou RuO_2 . La cristallisation des électrodes enterrées est également visible, nous pouvons noter la présence de pic de ruthénium en plus des pics de RuO_2 pour l'électrode en Ru/RuO_2 . Ceci dénote la présence d'une couche de ruthénium non oxydée après le dépôt de la couche de LiTaO_3 à 600°C .

Ce changement de structure, en fonction du pourcentage d'oxygène est notable. Il sera intéressant de pouvoir comparer ces résultats avec une mesure du coefficient pyroélectrique des couches.

V.3.3.2 Influence de la température

Afin d'améliorer la cristallinité des couches minces de LiTaO_3 , la température de dépôt a été augmentée. La figure V.10 présente des diffractogrammes de couches de LiTaO_3 synthétisées à 5 mTorr, 50 W, sous un mélange Ar/O_2 90 %-10 %, pour différentes températures de dépôt comprises entre 600°C et 650°C .

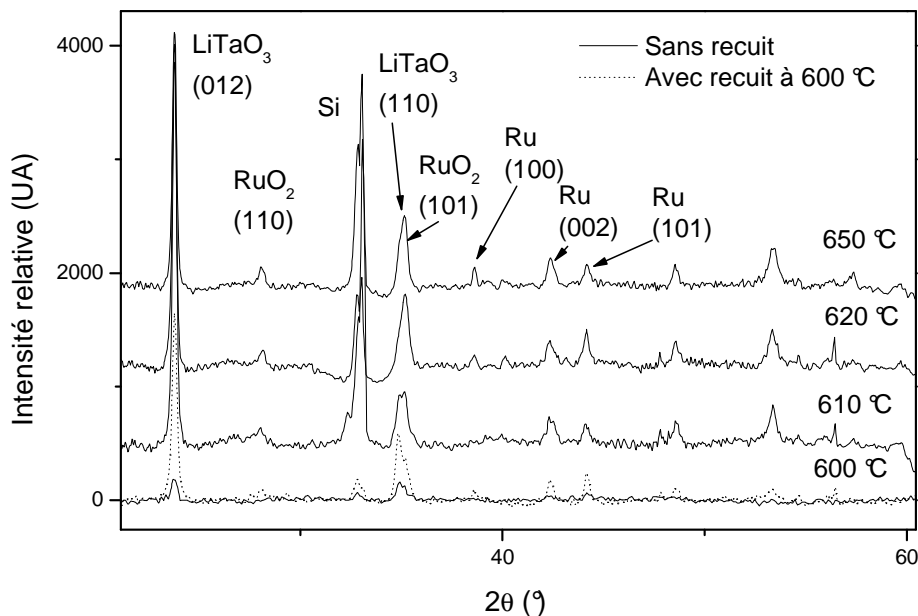


Figure V-10: Diffractogrammes RX de couches minces de LiTaO_3 (5 mTorr, 50 W, 6 cm, 90 %-10 %) déposées sur RuO_2/Ru à différentes températures.

Ces couches n'ont pas été recuites après leur dépôt. Seuls, les diffractogrammes de couches déposées à 600 °C sont présentées avant et après recuit à 600 °C. La qualité cristalline des couches déposées à 600 °C est très inférieure aux autres (tableau V.3). Le tableau V.3 présente l'évolution de la cristallinité des couches selon le plan (012) et la taille moyenne des grains en fonction de la température de dépôt.

Température (°C)	Intensité relative du pic (012) (U.A.)	Largeur à mi-hauteur du pic (012) (°)	Diamètre de grain (nm)
600 (et après un recuit à 600 °C)	1520	0,2701	56
610	3424	0,218	69
620	2655	0,2386	63
650	2155	0,2324	65

Tableau V-3: Cristallinité des couches de LiTaO₃ en fonction de la température de dépôt.

Pour cette condition de dépôt, un recuit est donc nécessaire afin d'améliorer la cristallisation et les propriétés pyroélectriques des couches.

L'orientation préférentielle selon le plan (012), est inchangée quelque soit la température de dépôt. Les couches déposées à 610 °C présente la plus faible largeur de pic à mi-hauteur.

La qualité cristalline des couches diminue légèrement au-dessus de 610 °C. Ces résultats corroborent ceux de l'étude morphologique. Les phénomènes de diffusion, pendant le dépôt à hautes températures, dégradent les propriétés physiques de la couche, cristallinité et pyroélectricité (chapitre VII).

On utilise la relation suivante pour déterminer le diamètre des grains, D :

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (6.2)$$

où k est le facteur de forme des grain (0,9), λ est la longueur d'onde de la source de RX (0,154 nm), et $\Delta\theta$ est la largeur du pic à mi hauteur en degré.

Le diamètre moyen des grains est de 60 nm (tableau V.3) ces résultats sont en accord avec les mesures réalisées par AFM sur des couches de LiTaO_3 (figure V.11).

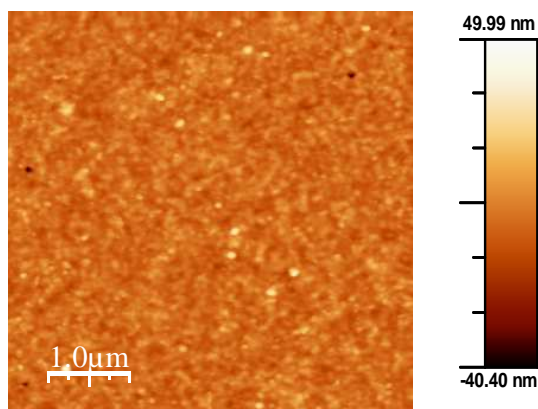


Figure V-11 : Image AFM d'une couche mince de LiTaO_3 déposée à 600 °C après un recuit.

Conclusion

Une étude détaillée des propriétés morphologiques et cristallines des films minces de LiTaO₃ a été réalisée en utilisant deux types de cible pressée : une cible stœchiométrique en Li₂O₂-Ta₂O₅ (50-50 % at) et une cible enrichie en Li₂O₂-Ta₂O₅ (55-45 % at).

Cette dernière a permis de limiter l'évaporation des atomes de lithium et d'élaborer des couches à plus haute température, au-delà de 600 °C en évitant le recuit final.

Les conditions optimales d'utilisation des deux cibles pour les paramètres étudiés sont les suivantes :

	<u>Cible stœchiométrique :</u>	<u>Cible enrichie en Li :</u>
Température :	400 °C	620 °C
Puissance :	50 W	50 W
Pression :	10 mTorr	5 mTorr
Distance :	5 cm	6 cm
Recuit RTA :	600 °C, 1min	×

Nous avons observé que les propriétés morphologiques et structurelles des couches minces pyroélectriques de LiTaO₃ dépendent en grande partie de l'état de surface du substrat et de leurs conditions de dépôt. Au cours de cette étude, notre objectif était de déposer des couches présentant de bonnes propriétés pyroélectriques. Des études ont démontré que les interfaces, avec les contacts arrière et avant, étaient meilleures pour les couches à faible rugosité de surface.

Cette étude a été menée en parallèle avec les caractérisations diélectriques et pyroélectriques. Les chapitres suivants présenteront les propriétés diélectriques et pyroélectriques des couches minces de LiTaO₃, déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron.

Références

- [1] M.C.KAO, H.Z.CHEN, C.M. WANG, et al, Pyroelectric properties of sol gel derived lithium tantalite thin films, *Physica B*, 2003, 329-333, pp 1527-1528.
- [2] J.A. AGOSTINELLI, G. H. BRAUNSTEIN, Epitaxial LiTaO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(2), pp 123-125.
- [3] T.N.BLATON, D.K. CHATTERJEE, An X-ray diffraction study of epitaxial lithium tantalite films deposited on (001) sapphire wafers using r.f. diode sputtering, *Thin Solid Films* 1999, 256, pp 59-63.
- [4] Y.SAITO, T.SHIOSAKI, Heteroepitaxial Growth of LiTaO₃ Single-Crystal Films by RF Magnetron Sputtering, *Jnp.J.Appl.Phys.*, 1991, 30, p 2204-2207.
- [5] T.KANATA, T.YOSHIKAWA, K. KUBOTA, Grain-size effects on dielectric phase transition of BaTiO₃ ceramics, *J. App. Phys*, 1987, 62(11), pp 765-767.
- [6] C.H. KOHLI, Thèse: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃, Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse, 1998.
- [7] B.A. MOVCHAN, A.V. DEMCHISHIN, Investigation of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates. *Phys. Mat. Matallogr.*,1969, 28(4), pp 83-90.
- [8] A. RICHARDT, *Le vide : les couches minces, les couches dures*, Paris in fines 1994.
- [9] A.Z. SIMOES, M.A. ZAGHETE, B.D. STOJANOVIC, Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO₃ thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6), pp 1607-1613.
- [10] J.E.GREENE, *Handbook of deposition Technologies for films and coatings*, R.F.Bunshah (editor), Noyes, Park Ridge, New Jersey, USA,1994, p 681.
- [11] J.S.HORWITZ, J.A.SPRAGUE, *Pulsed laser deposition of thin films*, D.B.Chrisey, G.K.Hubber (editor) Wiley, New York, USA, 1994, p 229.
- [12] S.K. PARK, M.S. BAEK, S.C. BAE, S.Y. KWUN, K.T. KIM, K.W. KIM, Properties of LiNbO₃ thin film prepared from ceramic Li-Nb-K-O target, *Solid State Communications*, 1999, 111(6), pp 347 -352.
- [13] N. SYAM PRASAD, K B R. VARMA, Evolution of ferroelectric LiNbO₃ phase in a reactive glass matrix (LiBO₂-Nb₂O₅), *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 2005, 351, pp 1455-1465.
- [14] V. LYAHOVITSKAYA, I. ZON, Y. FELDMAN,et al, Non-crystalline pyroelectric BaTiO₃ thin films, *Materials Science and Engineering B*, 2004, 109, pp 167-169.

- [15] X. LANSIAUX, Thèse, Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation cathodique R.F magnétron. Caractérisation optiques et électriques, Université de Valenciennes, 2001.
- [16] V. BORNAND, I. HUET, P.PAPET, E. PHILIPPOT, LiNbO_3 and LiTaO_3 thin films deposited by chemical and/or physical processes, *Annales de Chimie Science des Matériaux* 2001, 26(1), pp 49-54.
- [17] Y. ABE, M. KAWAMURA, K. SASAKI, Highly textured (100) RuO_2 /(001) Ru multilayers prepared by sputteing, *Jpn J Appl. Phys*, 2002, 41(11B), pp 6857-6861.
- [18] S. HO OH, C. GYUNG PARK, C. PARK, Thermal stability of RuO_2 /Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere, *Thin Solid Films*, 2000, 359, pp 118-123.

Chapitre

VI MESURES DIELECTRIQUES

Introduction

En plus d'avoir un coefficient pyroélectrique élevé, le LiTaO_3 possède également des propriétés ferroélectriques intéressantes. Les matériaux ferroélectriques sont utilisés dans les mémoires non volatiles. Les travaux des frères Curie ont démontré que ces propriétés physiques dépendent de la structure du matériau. Nous avons donc effectué des mesures diélectriques sur les couches minces de LiTaO_3 afin de compléter l'étude structurale préalablement menée par diffractométrie RX (chapitre V). Les études sur le cristal de LiTaO_3 ont servi de références [1-2].

Un diélectrique peut être caractérisé par sa permittivité relative (issue de la mesure capacitive) et de ses pertes diélectriques, ces grandeurs sont associées à la structure même du matériau [1-3], mais également à la répartition et au déplacement des charges dans le diélectrique et aux états d'interfaces avec les électrodes. Les déplacements des charges dépendent de la fréquence de mesure et de la température dans le matériau [3]. Ces études ont donné lieu à de nombreux modèles et représentations [4]... Les matériaux diélectriques y sont représentés par une capacité plane associée en parallèle à une résistance liée aux pertes dans le diélectrique [5]. En général, la modélisation des systèmes à base de couches minces est plus complexe. Il faut tenir compte des défauts de structure, des joints de grains, des grains, des interfaces avec les électrodes... Certains modèles diélectriques complexes représentent les grains par des cubes de dimension et de répartition isotrope en tenant compte de l'ensemble des paramètres cités précédemment [5].

Les ferroélectriques sont également caractérisés par un cycle d'hystérésis dont les grandeurs caractéristiques sont la polarisation rémanente et le champ coercitif. Ces grandeurs représentent et quantifient la capacité d'un matériau ferroélectrique à inverser sa polarisation (chapitre II). Pour les couches minces ferroélectriques, il est très difficile d'atteindre la polarisation de saturation au cours d'un cycle d'hystérésis. La saturation est écartée par la présence de charges dans le diélectrique et aux interfaces avec les électrodes [6-8].

Les défauts étant plus nombreux aux interfaces (changement de structure), on comprend leurs rôles prépondérants sur les propriétés diélectriques des couches minces [6-8]. Elles diffèrent de celles du matériau massif pour lequel on peut s'affranchir du substrat. Il est donc nécessaire de pouvoir les caractériser électriquement afin de comparer leurs propriétés diélectriques à celles du matériau massif.

Pour commencer, nous décrirons les bancs de mesures diélectrique et ferroélectrique utilisés puis nous poursuivrons par la présentation des résultats obtenus à partir de la cible stœchiométrique et de la cible enrichie en lithium.

VI.1 Bancs de mesures

Dans un premier temps, nous avons étudié l'homogénéité des propriétés diélectriques sur un échantillon, pour cela nous avons déposé des plots d'Al de 500 μm de diamètre sur la totalité de la surface de la couche mince de LiTaO_3 . Par la suite, nous avons mesuré la réponse du diélectrique en fréquence, à température ambiante, ainsi que la variation de la permittivité en fonction de la température. Les mesures diélectriques ont été réalisées avec un analyseur d'impédance Hewlett-Packard, modèle 4192A piloté par des programmes développés sous le logiciel Labiew.

Les cycles d'hystérésis sont réalisés avec un Easy check 300 Aix Act, comprenant un logiciel d'exploitation et d'acquisition intégré.

VI.1.1 Banc de mesure à fréquence fixe

La mesure de la capacité et des pertes est réalisée au moyen d'un analyseur d'impédance connecté à l'échantillon par deux pointes en or. L'une des pointes est posée sur

l'électrode arrière en RuO₂ ou RuO₂/Ru et l'autre sur un des plots en Al de la face avant (figure VI.1). L'ensemble des mesures est réalisé sous une tension 0,1 V et une fréquence de 10 kHz.

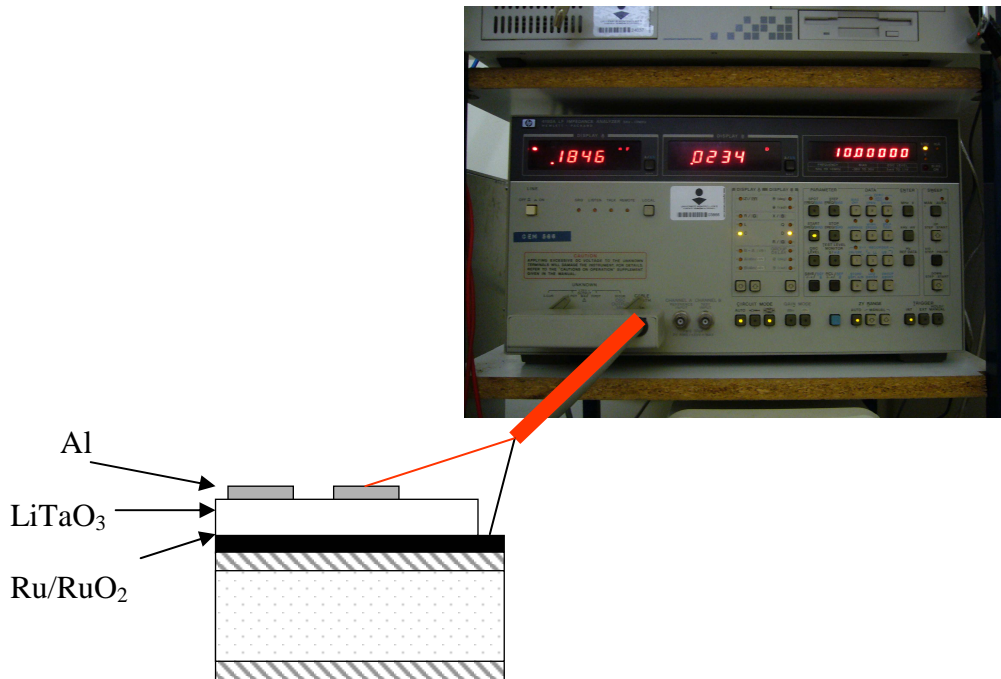


Figure VI-1 : Photographie du banc de mesure d'impédance.

Les impédances mesurées sont composées d'une partie réelle Z' et d'une partie imaginaire Z'' on la note :

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (6.1).$$

La permittivité complexe s'écrit sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (6.2).$$

La permittivité réelle permet de définir la permittivité relative ϵ_r :

$$\epsilon' = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (6.3).$$

La permittivité relative est déterminée à partir de la mesure de la capacité C , de l'épaisseur d , et de la relation :

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{S\epsilon_0} \quad (6.4)$$

où S l'aire du plot d'Al et ϵ_0 la permittivité du vide. Les pertes diélectriques notées $\tan\delta$

représentent la conduction dans un matériau. Plus leurs valeurs sont faibles et plus le diélectrique est isolant. On note δ la phase de l'impédance complexe Z^* représentée sur la figure VI.2.

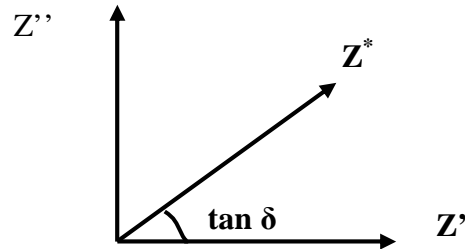


Figure VI-2 : Représentation complexe de l'impédance en fonction des pertes en $\tan \delta$.

Elles vérifient la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.5).$$

Pour la mesure de la permittivité en fonction de la température, on utilise un four commandé en courant. La température est contrôlée par un thermocouple, placé à la surface du four.

VI.1.2 Banc de mesure pour un balayage en fréquence

Pour cette caractérisation, la fréquence de mesure de l'analyseur varie entre 100 Hz et 1 MHz, sous une tension de 0,1 V. Les mesures avec l'analyseur d'impédance Hewlett-Packard sont limitées en fréquence à 13 MHz. De plus, au-dessus de 1 MHz les mesures sont fortement liées aux valeurs des résistances de contact [5].

VI.2 Résultats et discussions

VI.2.1 Cible stœchiométrique

VI.2.1.1 Mesures diélectriques à fréquence fixe

La mesure des propriétés diélectriques de couches minces est un critère de qualité du dépôt. Un bon diélectrique déposé en couche mince possède une constante diélectrique et des pertes proches des valeurs du matériau massif. Dans la littérature, la permittivité relative de LiTaO_3 massif a été mesurée à 44-47 [1, 2, 5, 9] et ses pertes sont inférieures à 0,01 [1, 2, 9].

La caractérisation diélectrique donne également des renseignements sur l'homogénéité de la couche, il suffit de calculer, l'écart type des mesures de capacité et de perte, sur l'ensemble des plots.

Le nombre de plots court-circuités donne une première indication sur la qualité du système avant la mesure du coefficient pyroélectrique et sur l'homogénéité des couches. Les valeurs de la permittivité de LiTaO_3 en couche mince (10 mTorr, 100 °C, 5 cm, 50 %-50 %) obtenues pour différentes électrodes ont été comparées à la valeur du massif, ($\epsilon_r = 44$) (tableau VI.1 et tableau VI.2). Elles sont proches de la permittivité du massif à ± 12 pour les mesures les plus éloignées.

Dans le tableau VI.1, nous avons rassemblé les propriétés diélectriques de LiTaO_3 en fonction des conditions de dépôt de l'électrode arrière en RuO_2 . Ces résultats corroborent les résultats obtenus pendant le développement du contact arrière et développé au chapitre IV. Les valeurs de permittivités les plus proches de celle du matériau massif sont obtenues sur une électrode en RuO_2 déposée à 400 °C sous 20 % d'oxygène.

Conditions de dépôt de l'électrode arrière en RuO₂				
Mélange Ar/O₂ (%)	50 %-50 %		80 %-20 %	
Température (°C)	400 °C	200 °C	400 °C	200 °C
Capacité C (pF)	118	130	166	127
Pertes tanδ	0,07	0,09	0,19	0,08
Permittivité ε_r	50	33	49	33

Tableau VI-1: Mesures des propriétés diélectriques de LiTaO₃ déposé à 100°C, 10 mTorr, 5 cm, 50 %-50 % en fonction de l'électrode arrière en RuO₂.

Ces résultats mettent en évidence, l'influence du contact arrière sur les propriétés diélectriques du matériau. On constate également que les pertes diminuent lorsqu'on ajoute une couche de Ru (tableau VI.2) vérifiant les proportions d'épaisseur de Ru/RuO₂ déterminées au chapitre IV (0,45). Ces résultats sont en accord avec les mesures de résistivité du contact arrière (chapitre IV). Les pertes les plus faibles et la valeur de la permittivité la plus proche de celle du massif correspondent à des couches de LiTaO₃ déposées sur l'électrode arrière présentant de bonnes propriétés électriques et une faible rugosité de surface (chapitre IV).

Ratio de l'épaisseur de Ru/RuO₂	0,2	0,4	0,45	0,5
Capacité C (pF)	94	136	160	140
Pertes tanδ	0,102	0,051	0,055	0,11
Permittivité ε_r	32,4	35,2	41	36,2

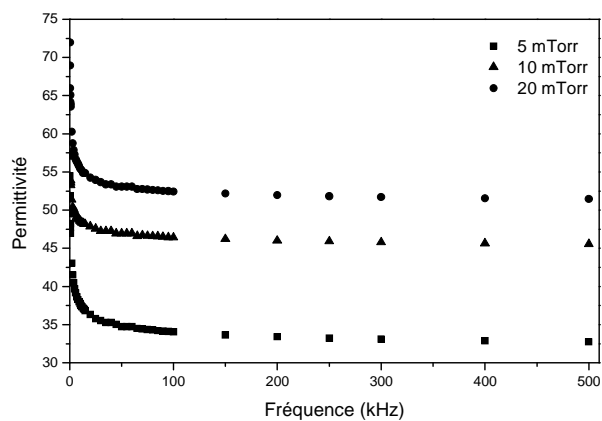
Tableau VI-2: Mesures des propriétés diélectriques de LiTaO₃ déposé à 100°C, 10 mTorr, 5 cm, 50 %-50 % en fonction du ratio de l'épaisseur de Ru/RuO₂ de l'électrode arrière.

VI.2.1.2 Mesures diélectriques en fonction de la fréquence

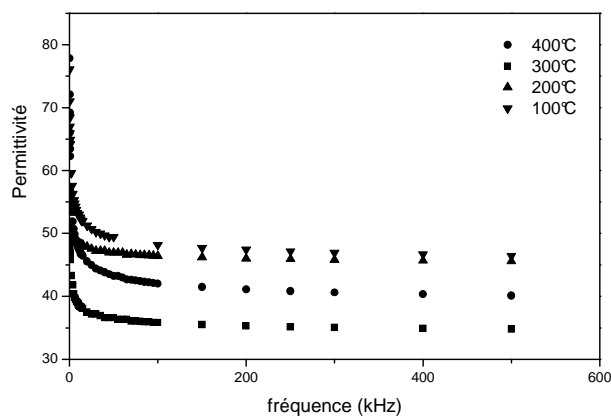
Il est opportun de savoir que la permittivité et le facteur de dissipation ($\tan \delta$) dépendent de nombreux paramètres tels que le recuit, les conditions de dépôt, le type d'électrode, la structure et la composition du matériau diélectrique [6-7]. Dans cette partie, nous avons fixé deux de ces paramètres : le contact arrière (électrode de RuO_2/Ru) et la température de recuit (à 600 °C). Nous avons étudié les propriétés diélectriques des couches de LiTaO_3 en fonction de la pression et de la température de dépôt.

La figure VI.3.a représente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes pressions de travail. La constante diélectrique décroît de façon abrupte entre 0 et 20 kHz, puis se stabilise avec l'augmentation de la fréquence. La permittivité relative ϵ_r tend vers une valeur limite à 500 kHz. Cette grandeur dépend de la pression de dépôt, à 5 mTorr $\epsilon_r = 32,8$, à 10 mTorr : $\epsilon_r = 45,5$, et à 20 mTorr : $\epsilon_r = 51,56$. La valeur de la permittivité augmente avec la pression de travail, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour 20 mTorr. Néanmoins, la valeur de la permittivité qui se rapproche le plus de celle du LiTaO_3 massif, a été mesurée pour une pression de travail de 10 mTorr : $\epsilon_r = 45,5$. Ces résultats confirment les résultats de l'étude morphologique du chapitre V. Les couches minces de LiTaO_3 déposées à 10 mTorr présentent une faible densité de défauts et par conséquent de bonnes propriétés diélectriques.

Un paramètre, comme la température, influence considérablement les propriétés morphologiques et cristallines des couches minces de LiTaO_3 . Il en est de même pour les propriétés diélectriques. La figure VI.3.b présente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes températures de dépôt. Les résultats obtenus corroborent l'étude morphologique. En effet, les valeurs des constantes diélectriques les plus faibles sont mesurées pour des couches déposées à 200 °C et 300 °C, présentant de nombreux défauts. Les couches déposées à 100 °C et 400 °C ont respectivement des permittivités de $\epsilon_r = 45,63$ et $\epsilon_r = 46,8$. Ces grandeurs sont proches de celle du massif et cohérentes avec la morphologie des couches.



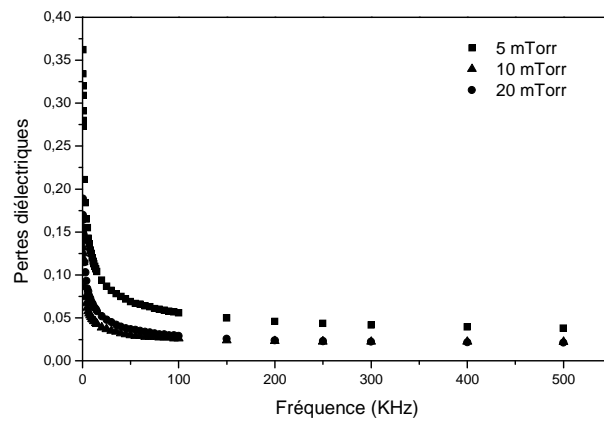
a)



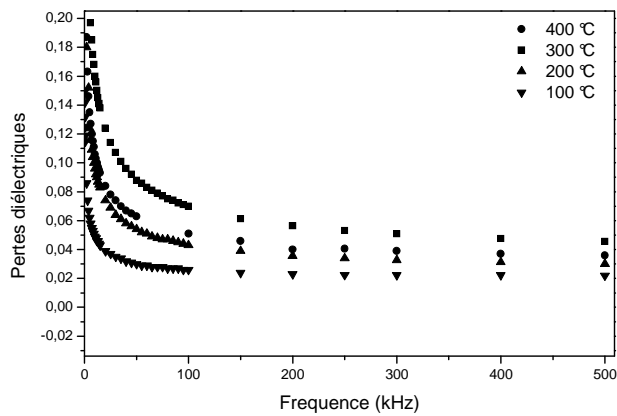
b)

Figure VI-3 : Mesure de la constante diélectrique en fonction de la fréquence a) pour différentes pressions de dépôt de LiTaO_3 , b) pour différentes températures de dépôt de LiTaO_3 .

Les figures VI.4.a et VI.4.b représentent la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes pressions et températures de dépôt. Leurs valeurs décroissent exponentiellement avec la fréquence. Elles tendent vers une grandeur limite comprise entre 0,02 et 0,05, à 500 kHz.



a)



b)

Figure VI-4: Mesure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence a) pour différentes pressions de dépôt de LiTaO_3 , b) pour différentes températures de dépôt de LiTaO_3 .

Ce comportement est en accord avec les résultats de la littérature [6-7]. L'empilement: $\text{Al}/\text{LiTaO}_3/\text{RuO}_2/\text{Ru}$, est bien assimilable à une capacité plane. LiTaO_3 n'étant pas un diélectrique parfait, la présence de charges mobiles (ions, électrons) à l'origine des pertes génèrent des pseudo-dipôles et un courant de conduction, en se déplaçant sous l'action du champ électrique. L'augmentation de la fréquence induit une diminution des pertes. En effet, la mobilité des charges étant restreinte à partir d'une certaine fréquence, les dipôles sont alors figés [4].

VI.2.2 Cible enrichie en Li

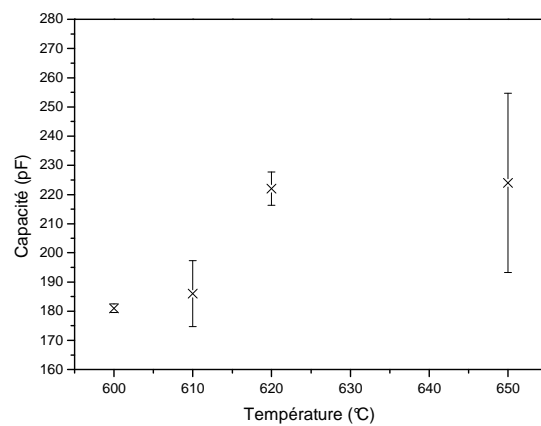
A partir des résultats obtenus dans le paragraphe VI.2.1.1, nous avons choisi de travailler avec un contact arrière en RuO_2/Ru . Nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt tels que la température et le pourcentage d'oxygène sur les propriétés diélectriques des couches de LiTaO_3 . La structure de la couche étant fortement influencée par l'épaisseur du dépôt, nous avons également étudié ce paramètre [7,10].

VI.2.2.1 Mesure diélectrique à fréquence fixe

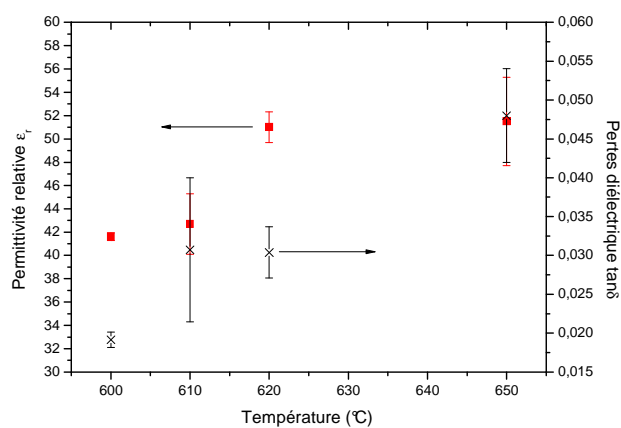
VI.2.2.1.1 Influence de la température de croissance

La figure VI.5 présente l'évolution des propriétés diélectriques (capacité, pertes permittivité, ainsi que leur écart type) des couches de LiTaO_3 en fonction de la température de dépôt. L'épaisseur moyenne de ces couches étant de 400 nm, la valeur moyenne de leurs capacités sera supérieure à celle des couches déposées avec la cible stœchiométrique dont l'épaisseur moyenne varie autour de 600 nm.

A épaisseur constante, on constate que la capacité des couches et par conséquent, leur permittivité augmentent avec la température de dépôt. Ces variations capacitatives sont associées à des phénomènes de dispersion [5]. Ces derniers sont liés à la modification des états d'interface entre le contact arrière et la couche de LiTaO_3 lors des dépôts à haute température. Ces résultats corroborent les mesures par diffractométrie RX, en effet au dessus de 620 °C les propriétés cristallines de la couche de LiTaO_3 et de l'électrode arrière se dégradent. La valeur expérimentale de la permittivité s'écarte de celle du matériau massif avec l'augmentation de la température. Par la suite, on pourra constater que ce phénomène est accentué par la durée du dépôt. Il en est de même pour les pertes diélectriques, elles augmentent avec la température. Néanmoins, il est intéressant de constater que la valeur expérimentale des pertes pour les échantillons déposés avec une cible enrichie en Li est en moyenne deux fois plus faible que celle mesurée pour les échantillons élaborés avec la cible stœchiométrique.



a)



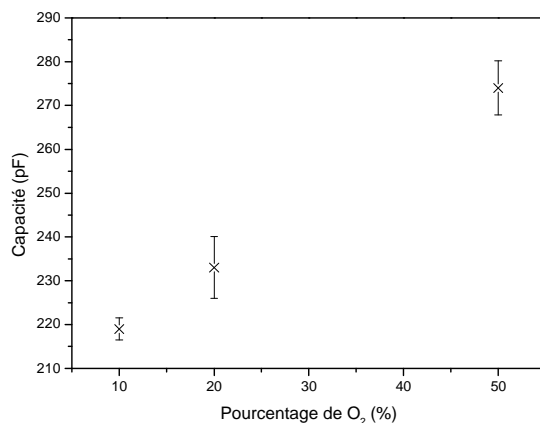
b)

Figure VI-5: Mesures statiques des propriétés diélectriques en fonction de la température de dépôt de la couche de LiTaO_3 : a) capacité, b) permittivité relative et pertes diélectriques.

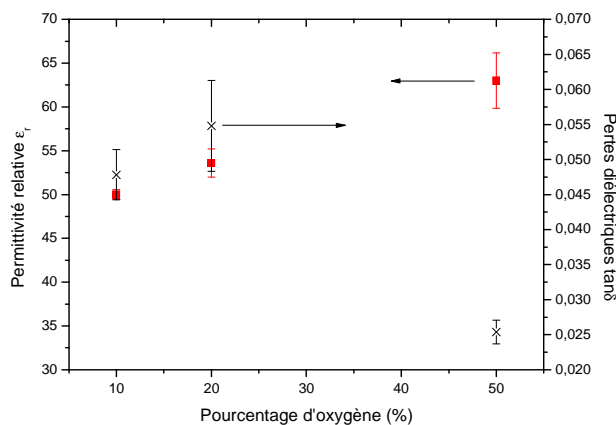
VI.2.2.1.2 Influence du pourcentage de O_2

La figure VI.6 présente l'évolution des propriétés diélectriques (capacité, pertes, permittivité) en fonction du pourcentage d'oxygène. La valeur de la capacité augmente avec le pourcentage de O_2 . La valeur de la permittivité relative la plus proche de celle du matériau massif est obtenue à 10 % de O_2 et vaut 50. D'un autre côté, les pertes diélectriques diminuent avec le pourcentage d'oxygène. Ces deux résultats semblent a priori contradictoires. En effet, on considère qu'une couche mince possède de bonnes propriétés diélectriques, si sa

permittivité moyenne est proche de celle du massif et que ces pertes sont les plus faibles possibles. Néanmoins nous cherchons à développer une couche pouvant générer un courant pyroélectrique. Il est donc nécessaire que ce diélectrique présente quelques défauts de structure permettant le passage d'un courant de conduction. Par conséquent, ces résultats ne sont pas incompatibles avec la représentation électrique des couches par un circuit RC en parallèle.



a)



b)

Figure VI-6: Mesures statiques des propriétés diélectriques en fonction du pourcentage d'oxygène du plasma : a) capacité, b) permittivité relative et pertes diélectriques.

Ces variations de valeurs peuvent donc être associées à des charges électriques piégées dans la couche lors du dépôt. La composition en O₂ du plasma modifie l'énergie cinétique des espèces arrivant à la surface de l'échantillon [10]. De plus, dans les oxydes, les atomes

d'oxygène représentent des pièges potentiels de charge [6-7]. D'un point de vue morphologique, les couches présentent toutes une structure similaire en grain (chapitre V). Il sera intéressant de comparer ces résultats avec ceux des caractérisations en dynamique et des caractérisations pyroélectriques.

VI.2.2.1.3 Influence de l'épaisseur

L'étude la plus significative à ce stade de caractérisation est celle en fonction de l'épaisseur. La figure VI.7 présente les mesures diélectriques (permittivité et pertes) et leurs écarts types en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3 . La figure VI.8 représente l'évolution théorique de la capacité en fonction de l'épaisseur selon la relation (6.4) pour des permittivités données. Dans un premier temps, nous pouvons constater que la valeur expérimentale de la capacité diminue quand l'épaisseur augmente (figure VI.7). Néanmoins si nous comparons les valeurs mesurées aux valeurs théoriques présentées sur la figure VI.8, nous pouvons constater que la décroissance ne vérifie pas la relation (6.1).

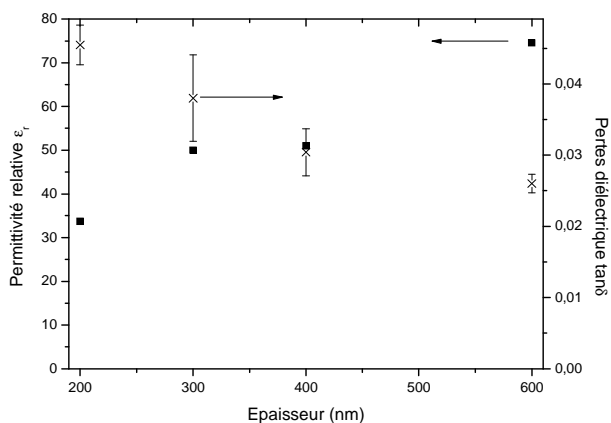


Figure VI-7: Mesure statique des propriétés diélectriques en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3 .

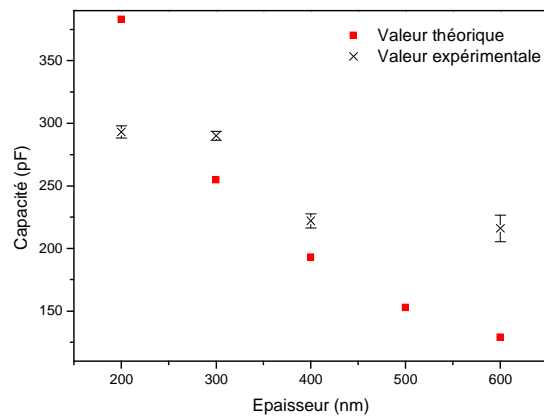


Figure VI-8: Evolution de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO₃.

Les mesures diélectriques qui se rapprochent de celle du matériau massif (soit $\epsilon_r = 44$) sont réalisées à 300 nm et 400 nm. On peut associer l'évolution expérimentale de la capacité et de la permittivité à la nature du substrat et à la présence d'une couche d'interface entre le diélectrique et l'électrode arrière qui croît avec la température de dépôt de LiTaO₃. L'influence de la rugosité du substrat sur la structure de la couche diminue avec l'augmentation de son épaisseur. A partir d'une certaine épaisseur ici 300 nm, les propriétés diélectriques de la couche tendent vers celles du matériau massif. Ces résultats sont corroborés par les mesures de pertes, qui diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. Néanmoins, dans ces conditions de dépôt (des températures de 620 °C pendant 8 h), 600 nm est une épaisseur critique de couche dont la valeur de la permittivité 74,5 s'éloigne considérablement de celle du matériau massif. Ce résultat est lié à l'évolution de l'interface entre les couches de RuO₂/Ru et de LiTaO₃. En effet à haute température, l'allongement du temps de dépôt engendre un épaissement de la couche d'interface. Par conséquent, l'épaisseur réelle de la couche de LiTaO₃ déposée ne correspond pas exactement à l'épaisseur de la couche mesurée après dépôt. Ceci justifie les valeurs de permittivité des couches minces supérieures à celle du matériau massif. Cette interprétation sera confirmée par la suite par les mesures obtenues en dynamique et les mesures du courant pyroélectrique du chapitre VII.

Pour l'ensemble des mesures précédentes (figure VI.7, VI.8), les écarts types sont faibles et confirment l'homogénéité des propriétés diélectriques des couches. Ces résultats sont intéressants en vue des applications capteurs, en effet, il est nécessaire dans un système matriciel de détection que la sensibilité soit homogène en tout point du dispositif.

VI.2.2.2 Mesures diélectriques en fonction de la fréquence

La mesure dynamique permet d'observer les différentes espèces responsables de la conduction au sein du diélectrique (électron, trou, ion). En effet, les charges électriques suivent les variations du champ électrique. Quand la fréquence de rotation du champ est trop importante pour le dipôle, ce dernier se fige. Cette fréquence dépend de la mobilité des espèces, en théorie, aux hautes fréquences, nous sommes sensés observer la relaxation des électrons. En pratique, ces mesures sont parasitées par le bruit associé aux connectiques. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques pour une gamme de fréquences inférieures au mégahertz, en effet pour les applications capteurs, la fréquence de travail est souvent inférieure à 10 kHz.

VI.2.2.2.1 En fonction de la température

La figure VI.9 présente l'évolution en fréquence des propriétés diélectriques des couches minces de LiTaO_3 en fonction de la température de dépôt.

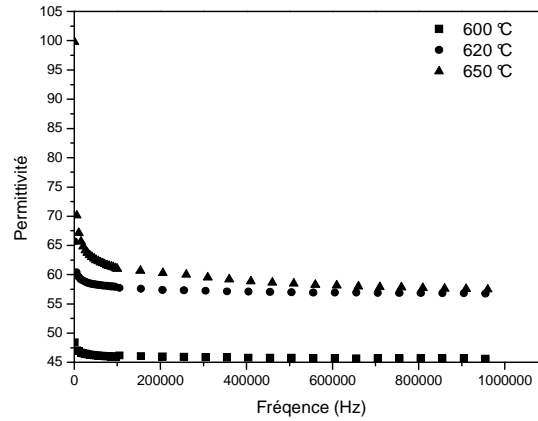
On constate une augmentation de la valeur de la permittivité diélectrique avec la température de dépôt. Cette valeur s'éloigne de la valeur de référence du cristal de LiTaO_3 : 44 quand la température de dépôt augmente. Ce phénomène peut être associé à des modifications des états d'interfaces aux hautes températures de dépôt. L'augmentation de la température favorise les interactions des espèces composant l'électrode arrière avec les espèces composant la couche diélectrique :

- diffusion du lithium à travers le contact arrière, formation de vacances en Li,
- diffusion des atomes d'oxygène, libération d'électrons et création de vacances en oxygène [6-8]...

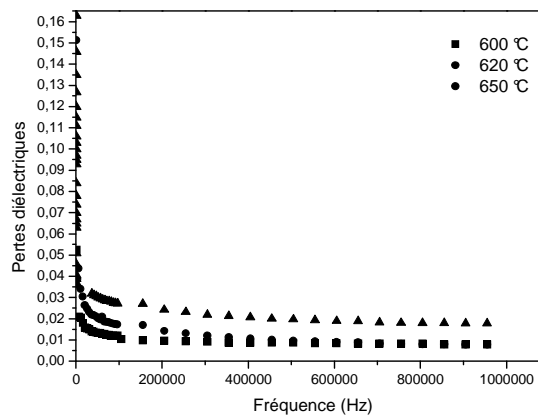
Cette modification des charges au sein du diélectrique et plus précisément à l'interface avec l'électrode enterrée modifie les propriétés diélectriques du matériau (figure VI.9 a)). Ces effets de charges influencent considérablement les propriétés pyroélectriques des couches déposées à hautes températures (chapitre VII).

Cet effet peut être un avantage comme un inconvénient. Pour des températures de dépôt trop élevées 650 °C, on observe une dégradation diélectrique de la couche qui se traduit par une augmentation des pertes dans le diélectrique de l'ordre de 0,03 au lieu de 0,02 et 0,01 pour les couches déposées respectivement à 620 °C et 600 °C (figure VI.9.b).

Ces caractérisations diélectriques confirment les résultats obtenus par diffractométrie RX. Les propriétés cristallographiques des couches déposées à haute température 650 °C sont altérées (voir chapitre V).



a)



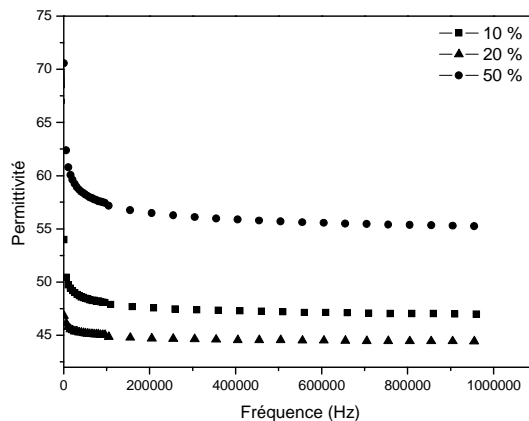
b)

Figure VI-9: Mesures diélectriques en fonction de la fréquence obtenues pour LiTaO_3 à différentes températures de dépôt, a) constante diélectrique, b) pertes diélectriques.

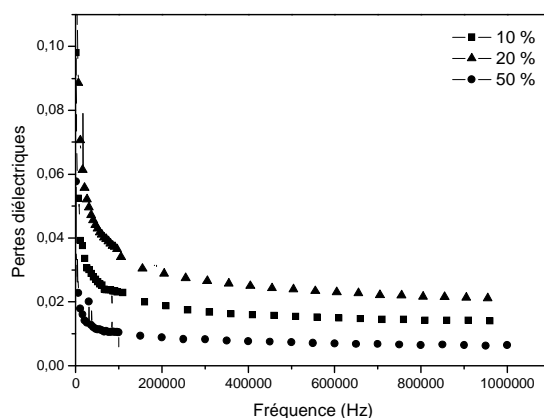
La figure VI.10 présente l'évolution en fréquence des propriétés diélectriques des couches minces de LiTaO_3 en fonction du pourcentage d'oxygène.

On observe de grandes variations de la valeur de la constante diélectrique (figure VI.10.a) selon le pourcentage d' O_2 par rapport à la permittivité du cristal de LiTaO_3 . Les

permittivités relatives pour des couches de LiTaO_3 déposées à 10 %, 20 %, 50 % tendent respectivement vers des valeurs limites : 47 ; 44,5 et 55.



a)



b)

Figure VI-10 : Mesures diélectriques en fonction de la fréquence pour différents pourcentages de O₂ : a) permittivité, b) pertes diélectriques.

On constate que c'est la couche déposée avec 50 % de O₂ qui présente la valeur de la constante diélectrique la plus éloignée de celle du cristal de LiTaO_3 . Ces résultats peuvent être comparés avec les mesures réalisées par diffractométrie RX sur ces échantillons (chapitre V). Les échantillons déposés avec 50 % de O₂ présentent un changement d'orientation (110) par rapport aux échantillons déposés avec 10% ou 20% de O₂ dont l'orientation préférentielle est

selon le plan (012). Par analogie avec la mesure de la constante diélectrique, on constate que ce changement cristallographique correspond également à un changement des propriétés diélectriques des couches. Ces résultats corroborent de nombreuses études qui associent les propriétés diélectriques des matériaux à leur structure cristallographique [6-8].

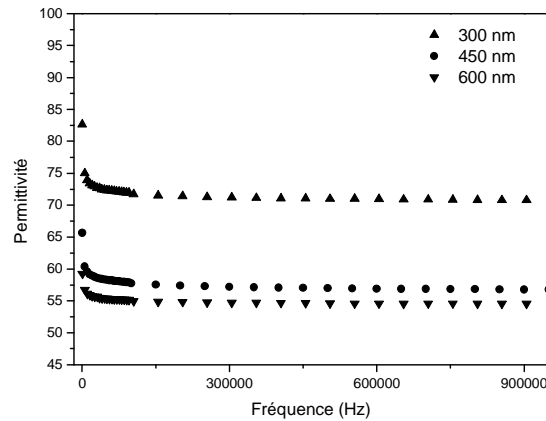
Quelque soit le pourcentage d'oxygène, les pertes diélectriques sont faibles. Leurs valeurs oscillent entre 0,01 et 0,04 (figure VI.10.b).

VI.2.2.2.2 En fonction de l'épaisseur

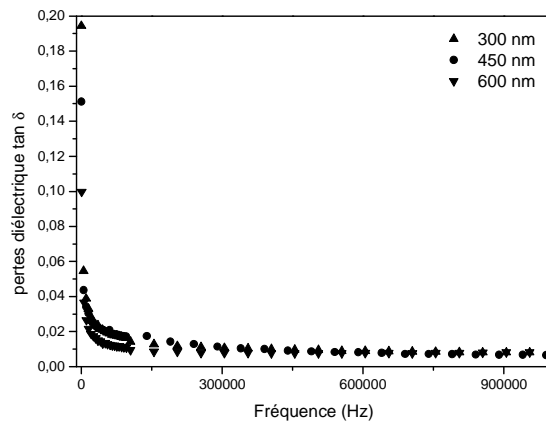
La figure VI.11 présente l'évolution en fréquence des propriétés diélectriques des couches minces de LiTaO_3 en fonction de leur épaisseur.

Les couches de plus faible épaisseur (300 nm) présentent les valeurs de constantes diélectriques les plus éloignées de la valeur de référence du cristal de LiTaO_3 . Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par Simoes [7], ils mettent en évidence la présence d'une couche limite, au-dessous de laquelle, les propriétés structurales et électriques du matériau déposé sont dominées par les états d'interface avec le substrat. Les mesures de permittivité dont la valeur est supérieure à celle du matériau massif sont associées à la valeur de l'épaisseur de LiTaO_3 pour le calcul qui est composée de l'épaisseur réelle du diélectrique et de l'épaisseur de la couche d'interface (LiTaO_3 /électrode arrière).

Dans l'ensemble, les films présentent de très faibles pertes diélectriques autour de 0,01 (voir figure VI.11.b).



a)



b)

Figure VI-11: Mesures diélectriques en fréquence en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3 : a) permittivité, b) pertes diélectriques.

VI.2.3 Caractérisation des propriétés ferroélectriques (cible enrichie en Li)

VI.2.3.1 Cycle d'hystérésis

Les matériaux ferroélectriques déposés en couches minces sont le plus souvent employés pour la fabrication de mémoires non volatiles [6-8]. L'étude de leur permittivité, en fonction de la température et la mesure de cycle d'hystérésis permet de caractériser leurs

propriétés ferroélectriques. La plupart des mesures ferroélectriques sont réalisées avec des électrodes de Platine [6-8]. Elles présentent plusieurs inconvénients. Elles sont instables thermiquement en présence d'oxyde (ne résistent pas aux hautes températures de dépôt et de recuit), des études ont montrées qu'au-dessus de 400 °C le Pt forme des îlots à l'origine de courts-circuits [11]. L'utilisation de systèmes à base d'électrodes inter-digitées permet de limiter cette contrainte [11]. Les résultats obtenus avec ce type d'électrodes sont difficiles à interpréter et nécessitent la mise en œuvre de modèles spécifiques. Pour notre étude, nous avons donc conservé l'empilement «sandwich» avec des électrodes en Ru/RuO₂.

La figure VI.12 présente des cycles d'hystérésis d'une couche mince de LiTaO₃ déposée à 620 °C, avec la cible enrichie en Li, pour différentes tensions de polarisation. La polarisation rémanente et le champ coercitif mesurés sont respectivement de 0,3 μC/cm² et 31 kV/cm. La mesure de la polarisation rémanente est très inférieure à celle du massif 50 μC/cm². Le champ coercitif quant à lui, est très supérieur à la valeur mesurée dans le matériau massif. On constate également que le cycle d'hystérésis ne sature pas.

Ceci est en partie lié, aux propriétés ferroélectriques du matériau, les études sur le matériau massif ont montré qu'il fallait appliquer un champ électrique de l'ordre de 21 kV/mm pour inverser la polarisation. Pour les couches minces, certains cycles d'hystérésis ont été réalisés sous un champ équivalent (ce qui correspond à une tension de 10 V), sans que la saturation ne soit atteinte. Il semblerait que le champ électrique appliqué de part et d'autre des extrémités des couches minces de LiTaO₃ soit écranté. En effet, il est impossible d'appliquer des tensions supérieures à 20 V sans craindre de claquer les couches minces. Cet effet est associé à une accumulation de charges à l'interface entre le film et l'électrode. A l'interface, la couche présente une faible permittivité en comparaison avec celle du volume. Ces problèmes sont attribués à la présence de vacances en O₂ et Li près des interfaces avec les électrodes. Ils contribuent également à la valeur peu élevée de la polarisation rémanente [6-7].

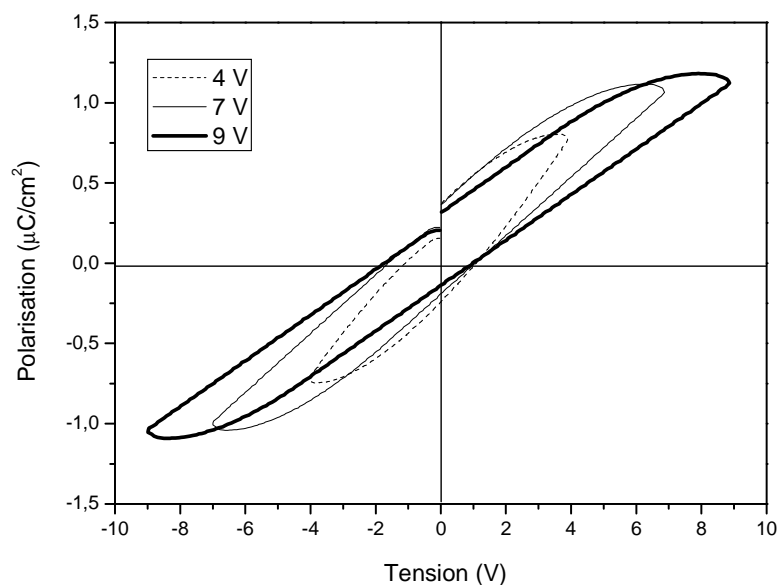


Figure VI-12 : Cycle d'hystérésis d'une couche mince de LiTaO_3 déposée à $620\text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la tension de polarisation. Conditions expérimentales : température ambiante, 10 kHz.

Les fortes concentrations de défauts dans les couches sont la principale source des changements de forme du cycle d'hystérésis [8]. La forme irrégulière de ces boucles d'hystérésis peut être associée à la présence de pièges de charge (O_2^{2-}) localisés dans les joints de grains et aux interfaces avec les électrodes. Ils peuvent être générés par des déformations locales du réseau stœchiométrique. Les vacances en O_2 associées à d'autres défauts comme les vacances en Li créent des dipôles pouvant également influencer la forme de l'hystérésis.

La figure VI.13 présente l'évolution du cycle d'hystérésis sous une tension de polarisation de 5 V en fonction de la température de mesure. On constate que les valeurs de la polarisation rémanente et du champ coercitif augmentent avec la température. L'élévation de température diminue la résistivité du matériau [5]. Ce paramètre couplé à l'élévation de la tension accélère la migration de charges au sein du diélectrique et par conséquent les accumulations de charges aux interfaces avec les électrodes [6-8]. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler sous une faible tension 5 V afin d'éviter le claquage.

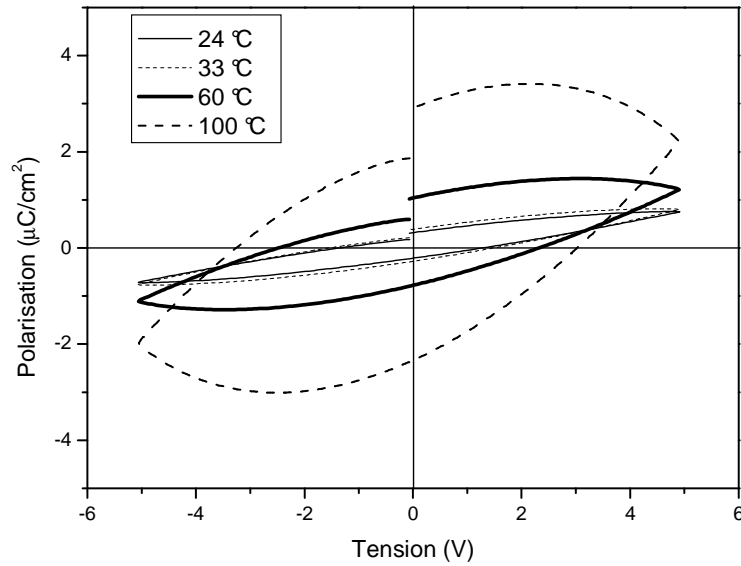


Figure VI-13 : Cycle d'hystérésis d'une couche mince de LiTaO₃ déposée à 620 °C, en fonction de la température. Conditions expérimentale : 5 V, sous vide, 10 kHz.

L'effet ferroélectrique étant masqué par des effets de charges, nous ne sommes pas en mesure d'interpréter les résultats obtenus par la mesure des cycles d'hystérésis. La mesure de la permittivité en fonction de la température permet d'y remédier (voir chapitre II).

VI.2.3.2 Mesure de la permittivité en fonction de la température

Cette partie présente la dépendance en température de la permittivité. La figure VI.14 présente l'évolution de la permittivité réelle, en fonction de la température, pour différentes fréquences : 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz. On constate que celle-ci vérifie bien la relation :

$$\epsilon' = \frac{Y'' d}{\omega \epsilon_0 S} \quad (6.6)$$

avec Y'' la partie imaginaire de l'impédance complexe du diélectrique, ω la pulsation de la tension de mesure, ϵ_0 la permittivité du vide, d l'épaisseur de la couche et S la surface d'un plot de mesure.

La figure VI.14 montre l'évolution de la permittivité réelle d'une couche mince de LiTaO_3 déposée à $620\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la température. Cette méthode étant destructrice pour les échantillons, nous avons restreint le nombre de nos mesures.

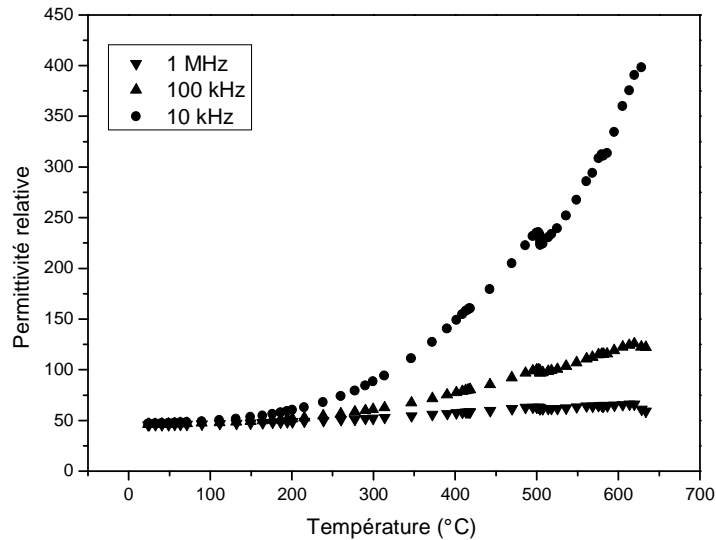


Figure VI-14: Mesure de la permittivité de LiTaO_3 déposée à $620\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la température, pour différentes fréquences de travail, 10 kHz, 100 KHz, 1 MHz.

On peut noter la présence d'un pic de permittivité à la température de Curie caractéristique des matériaux ferroélectriques (voir chapitre II).

Pour le cristal de LiTaO_3 la température de Curie a été mesurée à $618\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 9]. En comparaison, on constate que le point de Curie des couches minces se situe autour de $620\text{ }^\circ\text{C}$. Néanmoins, les conditions expérimentales ne permettent pas de garantir une précision de l'ordre du $^\circ\text{C}$ pour la valeur de la température. En effet, l'acquisition se fait à l'aide d'un thermocouple positionné entre les céramiques du four. Généralement pour une mesure correcte de la température, il faut placer le thermocouple au contact direct avec la surface de l'échantillon. Il nous est donc impossible d'affirmer que l'échantillon présente des pertes en Li [10], néanmoins la mesure de température est suffisamment précise pour valider la présence d'un pic de permittivité autour de la température de Curie du cristal de LiTaO_3 attestant du changement d'état de la phase ferroélectrique à la phase para-électrique des couches minces de LiTaO_3 . De plus, la permittivité vérifie bien la relation (6.6), on constate que sa valeur diminue avec l'augmentation de la fréquence de mesure.

Conclusion

La spectroscopie d'impédance a permis de caractériser les propriétés diélectriques des couches minces de LiTaO_3 déposées avec la cible enrichie en Li et la cible stœchiométrique : capacité, pertes diélectriques, permittivité. Les valeurs de la capacité et de la permittivité sont proches de celles mesurées dans le cristal de LiTaO_3 ($\epsilon_r = 44$). Les pertes diélectriques sont relativement faibles de l'ordre de 0,09 pour les échantillons déposés avec la cible stœchiométrique et autour de 0,03 pour ceux déposés avec la cible enrichie en Li. La diminution des pertes diélectriques pour les couches déposées avec la cible enrichie en Li met en évidence la qualité supérieure des propriétés diélectriques de ces couches par rapport à celles déposées avec la cible stœchiométrique.

Ces résultats corroborent ceux de l'étude morphologique et structurale présentée au chapitre V.

Couplés à la mesure du cycle d'hystérésis, ces résultats ont permis de confirmer la présence de charges parasites dans le diélectrique et aux interfaces avec les électrodes. Les propriétés ferroélectriques des couches sont écrantées par ces charges lors de la mesure du cycle d'hystérésis. Par conséquent, une interprétation correcte de l'effet ferroélectrique à partir de cette mesure ne peut être fournie. La mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température intervient en complément de celle du cycle d'hystérésis pour mettre en évidence la présence d'activité ferroélectrique dans les échantillons. Conformément à la relation (6.6) et au paragraphe sur l'évolution de la permittivité en fonction de la température du chapitre II, la présence d'un pic de permittivité autour de la température de Curie est caractéristique du changement de phase des matériaux ferroélectriques, passant de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique.

Au chapitre VII, nous présenterons l'influence des effets de charge sur les propriétés pyroélectriques des couches minces de LiTaO_3 par la méthode du courant thermo-stimulé.

Références

- [1] Y. KIM, S.S. KIM, et al, Scattered and recoiled ion fractions from LiTaO₃ (100) surface with different electrical properties, Journal of chemical physics, 1999,111, p 2720.
- [2] J. BALLAMAN, H.J. LEVINSTEIN, C.D. CAPIO, et al, J. Am. Cera. Soc., 1997, 50, p 657.
- [3] H. MATHIEU, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 2001, Dunod, pp 95-107.
- [4] V. HORNEBECQ, Thèse : Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : la structure aux propriétés physiques, Université Bordeaux I, 2000.
- [5] C.H. KOLHI, Thèse: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃, Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse,1998.
- [6] A.Z. SIMOES, M.A. ZAGHETE, B.D. STOJANOVIC, Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO₃ thin films, Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6), pp 1607-1613.
- [7] A.Z. SIMOES, M.P. CRUZ, et al, Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth titanate thin films growth on different bottom electrodes by soft chemical solution and microwave annealing, Materials Research Bulletin, 2007, 42, pp 975-981.
- [8] V.BORNAND, P. PAPET, Reliability and effectiveness of LiNbO₃ ferroelectric films sputtered on ITO-based conductive electrode, Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(2-3), pp 424-430.
- [9] P. MURALTS, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films Reports on Progress in Physics,2001, 64, p 1339.
- [10] X. LANSIAUX : thèse, Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation cathodique R.F magnétron. Caractérisations optiques et électriques, Université de Valenciennes, 2001.



PARTIE III

Etude de la réponse pyroélectrique



Chapitre

VII CARACTERISATIONS PYROELECTRIQUES

Introduction

Le courant pyroélectrique est généré par des variations de température plus ou moins rapides. Il peut être déterminé à partir de mesures en régime quasi-statique et dynamique. La seconde technique associée à la caractérisation et au fonctionnement du détecteur IR sera présentée dans le dernier chapitre. La première méthode fait l'objet de ce chapitre. Nous étudions la réponse en courant des couches minces de LiTaO_3 au cours de lentes variations de température. L'application visée est un détecteur pyroélectrique IR, pour cela il est nécessaire que les couches minces utilisées présentent de bonnes propriétés pyroélectriques. Nous nous sommes donc intéressés à la réponse pyroélectrique en fonction des paramètres de dépôt de LiTaO_3 tels que la pression, la température, la puissance... Nous avons utilisé le coefficient pyroélectrique et l'allure des courbes pyroélectriques comme «outils» d'analyses.

Dans un premier temps nous faisons une présentation du banc de mesure et de son principe de fonctionnement. Un inventaire des effets pouvant se superposer à l'effet pyroélectrique et des outils de caractérisation seront également présentés dans la première partie. Puis, nous exposerons successivement les résultats obtenus avec la cible stœchiométrique et avec la cible enrichie en Li. Nous finirons par l'étude des propriétés pyroélectriques des couches après un polling in situ.

VII.1 Mesure en régime quasi-statique

VII.1.1 Banc de mesure en régime quasi-statique

La méthode quasi-statique consiste à appliquer de lentes variations de température et à mesurer la réponse en courant du système [1,2,3]. Il est nécessaire de rappeler que le courant pyroélectrique peut s'écrire sous la forme :

$$i_p = pA \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7.1),$$

A étant l'aire du contact avant, T la température, t le temps et p le coefficient pyroélectrique [1]. Ce dernier est déterminé à partir de la mesure du courant. Il permet de quantifier et de comparer l'effet pyroélectrique des couches minces de LiTaO₃. En théorie, l'allure de la courbe du courant pyroélectrique est la même que celle de la dérivée de la température par rapport au temps. Par conséquent, le banc de mesure doit comporter un système de commande de cycle de température dans le temps et un système d'acquisition de la température constitué d'un thermocouple posé sur la surface de la couche pyroélectrique. Un multimètre (Keithley 2000) permet de relever les variations de température détectées par le thermocouple. Les variations de température sont générées par un module Peltier placé sous l'échantillon. Pour cette étude, on a fixé l'amplitude du cycle en température autour de celle des êtres vivants : 20 °C et 40 °C. Elle est contrôlée en courant par un Keithley 2400 source meter (cycle de chauffe 0,4 mA et de refroidissement 0 mA sur une période de 50 s).

La mesure du courant pyroélectrique est réalisée avec deux pointes en or connectées à un électromètre (Keithley 6514). Elles sont respectivement posées sur l'électrode arrière et sur un plot supérieur d'Al. Le système est isolé du bruit par une enceinte métallique reliée à la masse (figure VII.1). Les appareils sont commandés par un programme sous Labview. L'acquisition des données est également gérée par ce programme.

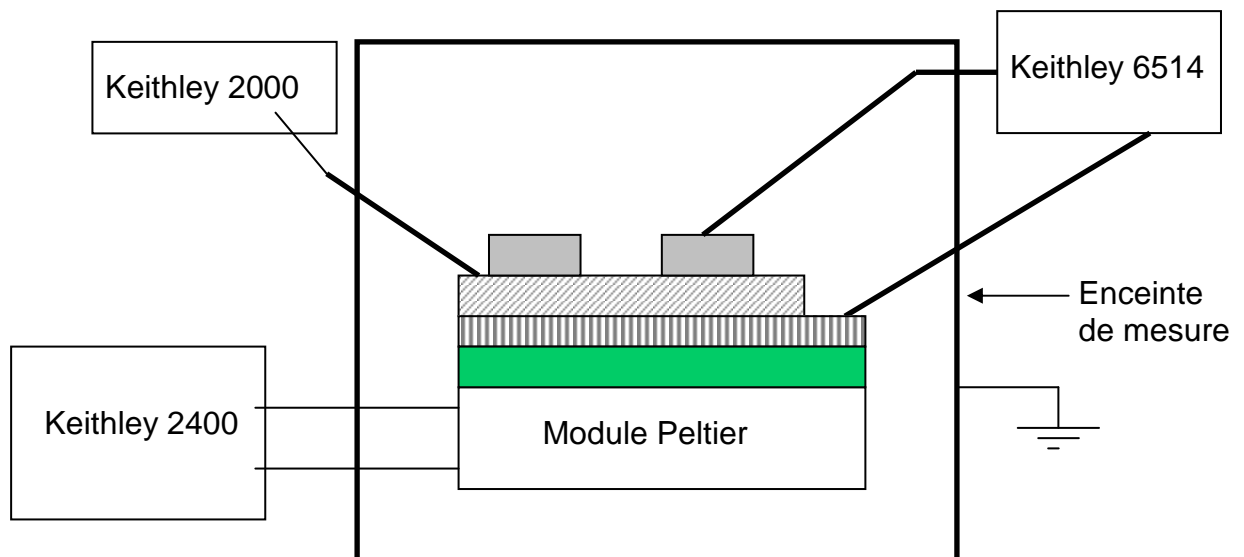


Figure VII-1: Banc de mesure du courant pyroélectrique en régime quasi-statique.

L'interprétation des courbes nécessite de s'intéresser aux charges contenues dans le diélectrique. En effet, certains matériaux comme les diélectriques peuvent piéger des charges parasitant ou se superposant à la réponse pyroélectrique.

VII.1.2 Définition des électrets

Un électret est un diélectrique présentant une polarisation quasi-permanente (au sens où le temps de décharge est supérieur au temps de caractérisation du matériau). Le terme d'électret a été proposé par Olivier Heaviside en 1885, par analogie avec les aimants permanents. Les charges qui constituent les électrets sont des charges réelles de surface ou d'espace, des charges dipolaires, ou une combinaison des deux (figure VII.2).

En général, la polarisation des dipôles est figée dans une direction donnée, alors que les charges réelles contenues dans la couche et responsables de cet effet quasi-permanent sont piégées à proximité des interfaces avec les électrodes.

Les charges d'électret sont associées à des déplacements de porteur : molécule ou domaine de structure, ressemblant à une vraie polarisation de dipôle.

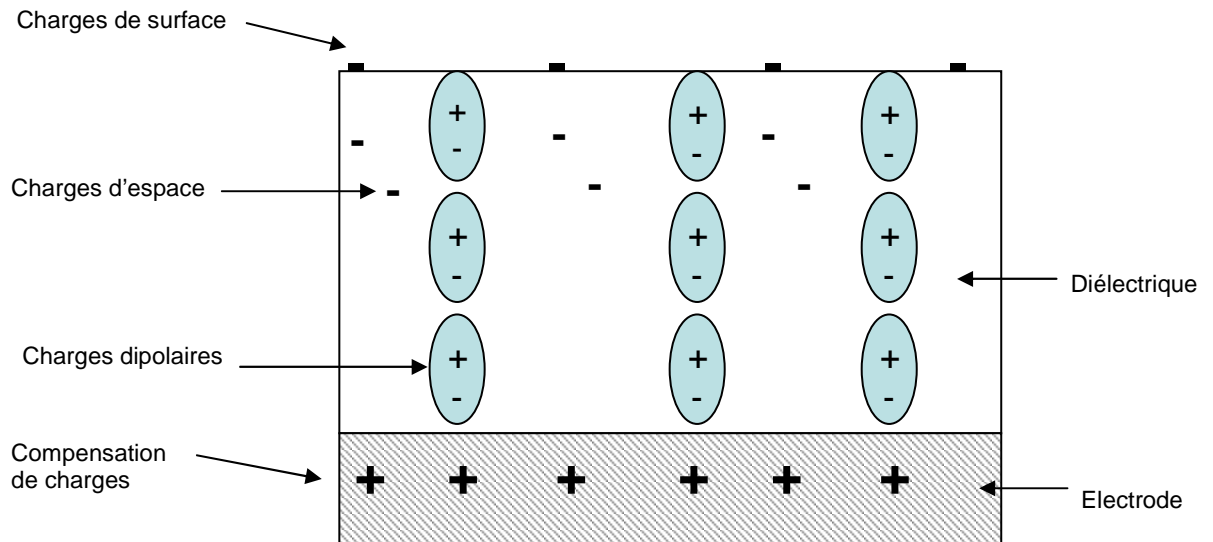


Figure VII-2: Composition des charges d'un électret.

Aux interfaces avec les contacts métalliques, il y a une compensation de la charge sur les électrodes. La plupart du temps, la charge nette d'un électret est nulle ou quasi nulle. L'existence d'un champ électrique est liée à la séparation des charges dans l'espace indépendamment de la charge nette. Un électret qui n'est pas recouvert d'électrode produit un champ électrique extérieur quand il possède une polarisation spontanée, ses charges réelles ne sont pas compensées par d'autres charges dans le diélectrique.

Ce phénomène peut être observé dans les matériaux dipolaires, comme les ferroélectriques, l'une des polarisations est permanente. La seconde polarisation est associée à un déplacement de charge quasi-permanent, le courant thermo-stimulé [4-5].

VII.1.3 Définition de la décharge du courant thermostimulé (TSC) dans les électrets

Le courant TSC représente le dépiégeage et l'évacuation au cours du temps des charges libres, dans les électrets. La principale ligne d'étude concerne l'affaiblissement de la charge du TSC en appliquant une rampe constante de température dans le temps.

La mesure du TSC est un outil pour identifier et évaluer les processus de réorientations des dipôles ou de dépiégeages et les niveaux de recombinaison. La connaissance des processus de piégeage et de transport de charges au sein de matériaux tels que les électrets est

primordiale pour l'interprétation de certains phénomènes physiques comme la pyroélectricité. La compréhension et la mesure du TSC regroupent plusieurs domaines : les performances de l'équipement pour mesurer les variations du courant TSC, les mécanismes fondamentaux de thermo-accélération de l'affaiblissement, les modèles et la théorie physique utilisés pour décrire le phénomène d'affaiblissement, les interprétations et analyse mathématique des données TSC pour optimiser les résultats [5-6] (annexe I)....

VII.2 Evolution des propriétés pyroélectriques des couches élaborées avec la cible stœchiométrie de $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (50-50 % at)

D'après le modèle de Movchan-Demshin [10], les paramètres de dépôt de la cible stœchiométrique offrent deux types de croissance : en îlot ou en grains (chapitre V). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la valeur du coefficient pyroélectrique des couches en fonction de leur morphologie. La seconde partie présente une interprétation de la réponse pyroélectrique en courant et une étude temporelle de sa stabilité.

VII.2.1 Etude en fonction de la morphologie des couches

Le LiTaO_3 massif a un coefficient pyroélectrique de $180 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ [1-3]. Les propriétés pyroélectriques des couches minces sont différentes de celles du massif. Elles dépendent des conditions de dépôt de la couche pyroélectrique (Figure VII.3, VII.4). Nous avons étudié ici l'influence de la morphologie des couches de LiTaO_3 sur la qualité de leurs propriétés pyroélectriques. La figure VII.3 présente l'évolution du coefficient pyroélectrique en fonction de la pression de dépôt pour des couches minces déposées à 100°C et recuites à 600°C sous O_2 .

Les coefficients pyroélectriques des couches déposées à 100°C oscillent autour de $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, ces couches minces présentent une croissance en îlot. La rugosité de surface des couches pyroélectriques limite la qualité de l'interface avec le contact avant en Al.

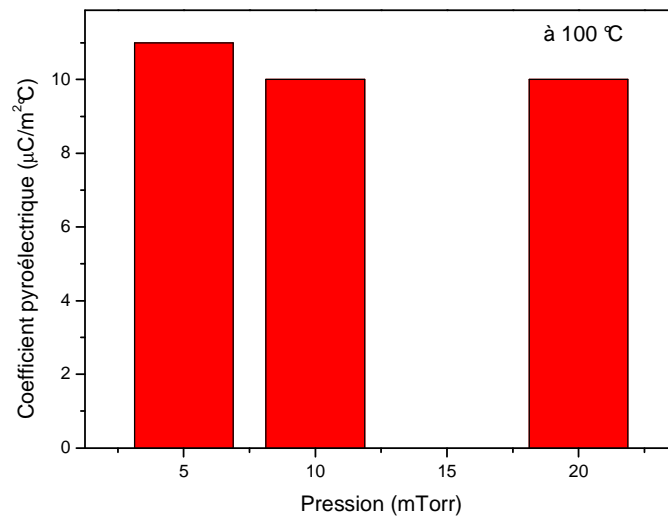


Figure VII-3: Mesure du coefficient pyroélectrique en fonction de la pression de dépôt, à 100 °C.

Au chapitre V, l'étude morphologique a montré que la température de dépôt influence considérablement la topographie de surface des couches et par la même sa structure [10]. La figure VII.4 présente l'évolution du coefficient pyroélectrique en fonction de la température de dépôt.

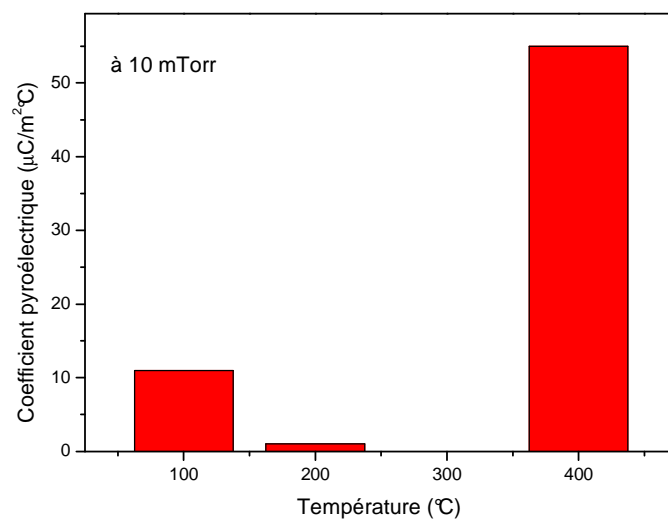


Figure VII-4: Mesures du coefficient pyroélectrique en fonction de la température de dépôt de LiTaO_3 , à 10 mTorr.

A 100 °C, le coefficient pyroélectrique est faible. On retrouve les résultats de la figure VII.3.

A 200 °C, la croissance présente également des îlots, mais les clusters sont fissurés à leur base. Ces défauts de structure, expliquent l'absence d'effet pyroélectrique dans ce matériau.

A 400 °C, on observe un changement radical de la morphologie des couches qui se répercute sur leurs propriétés pyroélectriques. Cette augmentation du coefficient pyroélectrique peut être associée à la morphologie, à la structure des couches, à l'interface avec les électrodes et tout particulièrement avec l'électrode enterrée [11, 12].

La qualité pyroélectrique de ces couches peut être en partie attribuée à la diminution de la vitesse de dépôt : 66,6 nm/h à 400 °C. En effet, à 100 °C la vitesse de dépôt est de 91,6 nm/h. Les couches minces, déposées à faible vitesse, présentent moins de défauts et de meilleures propriétés pyroélectriques [12, 13]. Ces résultats corroborent les caractérisations morphologiques chapitre V et diélectriques au chapitre VI.

De plus, la température de dépôt relativement basse (400 °C) réduit considérablement les phénomènes de diffusion des atomes d'oxygène et de Lithium aux interfaces [11-12,14] ainsi que l'évaporation du Li_2O [15].

Néanmoins, l'allure de la courbe du courant pyroélectrique peut apporter des éléments complémentaires, pour la compréhension et l'interprétation de l'effet pyroélectrique mesuré.

VII.2.2 Nature du courant pyroélectrique

La figure VII.5 présente l'évolution du courant pyroélectrique et la dérivée de la température, au cours d'un cycle en température, pour un échantillon élaboré à 400 °C. Les courbes des échantillons déposés à basse température suivent bien l'allure de la dérivée de la température par rapport au temps (cf relation (7.1)).

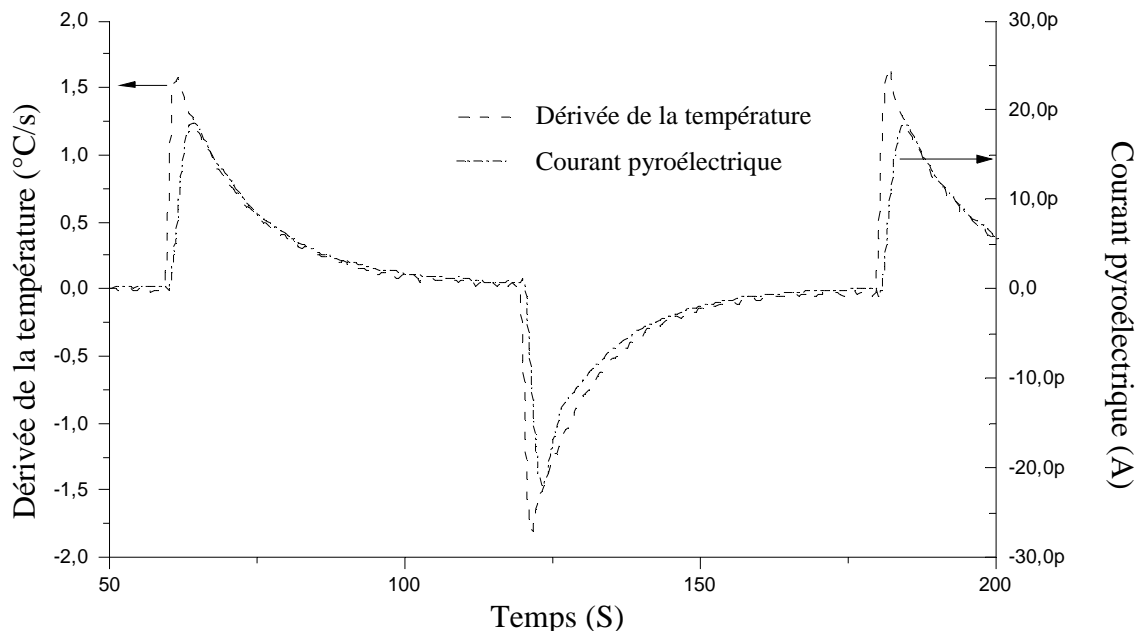


Figure VII-5: Mesure du courant pyroélectrique en régime quasi statique et de la dérivée de la température.

Néanmoins, elles présentent un arrondi du pic au passage de la phase de chauffe à la phase de refroidissement, dans le cycle de température. On suppose que cet effet est lié à une libération de charges piégées dans le diélectrique lors de la montée en température. Il semble donc que l'on mesure ici un courant TSC superposé à l'effet pyroélectrique.

De plus, la réponse en courant des échantillons déposés à 400 °C présente à la montée un certain retard pic à pic par rapport à la courbe de la dérivée de la température : 2,63 s visible sur la figure VII.5. Afin de faciliter la comparaison, la courbe de la dérivée de la température en pointillés a été superposée à celle du courant. On constate également, un retard de la courbe du courant pyroélectrique par rapport à la dérivée, sur le front descendant au changement de phase dans le cycle de température (chauffe refroidissement) : 1,31 s. Ce phénomène est également attribué à la libération et au déplacement de charges. Cet effet est moins important lors du cycle de refroidissement puisque le dépiégeage de charges (énergie d'activation) et la mobilité des charges sont fonction de la température. Ceci sera développé dans la prochaine partie [5].

VII.2.3 Etude de la stabilité de l'effet pyroélectrique

Nous avons réitéré au cours du temps (plusieurs mois), la mesure du coefficient pyroélectrique des couches déposées à 100 °C et à 400 °C. Le coefficient pyroélectrique des couches déposées à 100 °C semble stable dans le temps : $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. Dans ce cas la dynamique de libération des charges est compensée par celle de piègeage. Les charges libérées pendant le cycle de chauffe sont repiégées lors du refroidissement ; le phénomène est quasi-statique.

A 400 °C, nous avons observé une baisse de la valeur du coefficient pyroélectrique avec le temps (figure VII.6). L'effet pyroélectrique est non permanent. Une fois déchargé, le matériau pyroélectrique tend vers une valeur limite du coefficient pyroélectrique, qui est la valeur moyenne du coefficient pyroélectrique pour la cible stœchiométrique, $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$.

Plusieurs hypothèses doivent être envisagées quand à la présence de charges parasites dans le diélectrique :

- Les interfaces $\text{LiTaO}_3/\text{contact arri\`ere}$ sont de type Schottky. La montée en température favorise l'injection de charges dans le diélectrique.
- Les charges sont libérées par des pièges lors de la montée en température.
- Aux interfaces, les défauts structuraux sont nombreux. Les atomes d'oxygène libèrent deux électrons libres. Les vacances en oxygène sont alors des pièges potentiels, chargées positivement.
- Une répartition hétérogène de la charge est à l'origine d'un courant de diffusion favorisé par la mobilité des charges lors de l'augmentation de la température.
- Un diélectrique quasi-amorphe, comprend des phases amorphes dans sa structure responsables de concentrations inhabituelles autour de ces agrégats.

Sheller associe l'ensemble de ces effets de charges aux électrets [5] (cf VII.1.2). Les charges peuvent être libérées et recombinaées...Il considère que cet effet est un effet pyroélectrique quasi-stable, pour le maintenir, il suffit de réinjecter des charges régulièrement dans le matériau. Néanmoins, l'application visée, nécessite une certaine stabilité dans le temps. L'étude du courant TSC permet de connaître la durée de vie des électrets. Dans notre cas, la mesure n'est pas nécessaire puisque après trois mois, la valeur du coefficient pyroélectrique s'est stabilisée autour de $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. Cette constante de temps (t_1) a été établie après une interpolation des points de mesure selon la relation donnée dans l'encadré de la figure VII.6.

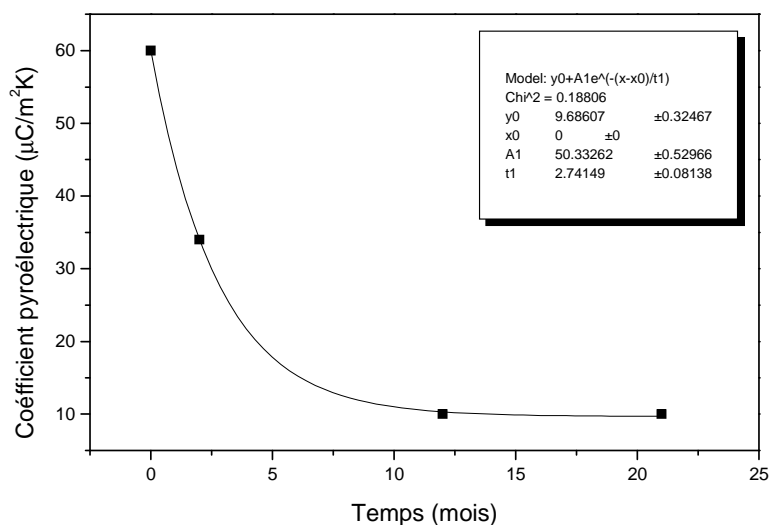


Figure VII-6: Evolution de la valeur du coefficient pyroélectrique en fonction du temps.

Enfin l'effet pyroélectrique non permanent est lié à la morphologie, à la structure des couches, ainsi qu'aux états d'interfaces avec le contact arrière (partie VII.1.4).

Des travaux sur des couches minces LiNbO_3 présentent des finesses de grains similaires pour des températures de dépôt beaucoup plus hautes, de l'ordre de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [12], générant des problèmes de diffusion aux interfaces. A l'heure actuelle, du LiTaO_3 en couche mince n'avait encore jamais été déposé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ avec une électrode enterrée de RuO_2/Ru sur substrat de SiN_x . Les coefficients pyroélectriques mesurés sont six fois plus grands que ceux de la littérature [2]. Notre objectif étant de réaliser des couches présentant de bons coefficients pyroélectriques, stables dans le temps, nous avons donc décidé de poursuivre l'étude avec une cible enrichie en Li.

VII.3 Evolution des propriétés pyroélectriques des couches élaborées avec une cible enrichie en Li, $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (55:45 at %)

La qualité des états d'interfaces entre le contact arrière et la couche de LiTaO_3 est primordiale [11,12]. En plus de l'étude du coefficient pyroélectrique en fonction des paramètres de dépôt, nous avons donc mené ici, une étude en fonction de la nature du contact arrière et de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3 . En effet, dans le cas de la cible enrichie en

Li, les dépôts se font à des températures supérieures à 600 °C. L'évolution du contact arrière lors du dépôt de LiTaO₃ est donc un facteur clé de l'étude.

VII.3.1 Etude des propriétés pyroélectriques en fonction de la morphologie des couches

La mesure du coefficient pyroélectrique reste le premier indicateur de la qualité du système [1-3]. Elle dépend des conditions de dépôt de la couche pyroélectrique.

VII.3.1.1 Effet du pourcentage d'oxygène

La figure VII.7 présente, l'évolution du coefficient pyroélectrique en fonction du pourcentage d'oxygène du plasma, pour des couches déposées à 600 °C. On constate que la valeur du coefficient pyroélectrique augmente quand la pression partielle d'oxygène diminue. Des variations de 1 $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ de la valeur du coefficient pyroélectrique doivent être considérées pour notre étude [1-3].

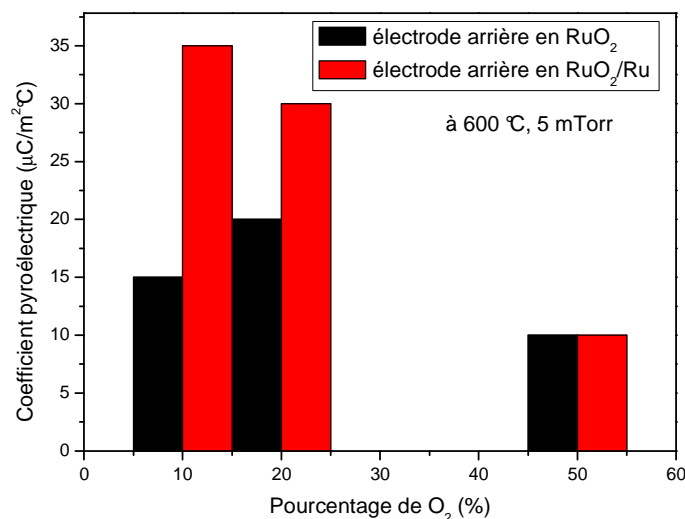


Figure VII-7: Mesure du coefficient pyroélectrique pour différentes conditions de LiTaO₃ déposé sur RuO₂ ou RuO₂/Ru.

Pour la cible enrichie en Li, le pourcentage d'oxygène est avec la température de dépôt, un des paramètres qui influence le plus la valeur du coefficient pyroélectrique. Ces

résultats corroborent les différences de cristallisations observées par diffractométrie RX. La qualité pyroélectrique d'une couche peut donc être associée à sa cristallinité mais également à sa morphologie.

En effet, les coefficients pyroélectriques des couches présentant une forte densité de clusters sont faibles et oscillent autour de $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. C'est le cas des couches déposées à 10 mTorr, à une distance de 5 cm ou 6 cm, quelque soit le pourcentage d'oxygène. Nous avons vu au cours de l'étude morphologique que la croissance des clusters était favorisée par l'augmentation de la pression de dépôt, couplée à l'augmentation de la température de dépôt. Rappelons que les clusters résultent de la formation de cristallites à la surface de l'électrode arrière. Ces cristallites sont des sites de nucléations préférentiels sur lesquels croissent les clusters. Leur densité dépend également de la qualité du contact arrière. Un réajustement des conditions de dépôt de ce dernier (chapitre IV), nous a permis de diminuer la formation de clusters pendant le dépôt de LiTaO_3 au-dessus de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

VII.3.1.2 Effet de la température de croissance

Les températures de dépôt élevées ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) favorisent considérablement les phénomènes de diffusion des atomes d'oxygène et de lithium aux interfaces [12] ainsi que les phénomènes d'évaporation des espèces volatiles comme Li_2O [12]. Une fois les problèmes d'interactions des électrodes avec les hautes températures de dépôt de LiTaO_3 limités, nous avons fait varier la température de dépôt de LiTaO_3 de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Les autres paramètres de dépôt ont été fixés à 5 mTorr, 6 cm, 10 % de O_2 , 50 W. Les valeurs des coefficients pyroélectriques en fonction de la température de dépôt sont données dans la figure VII.8.

Le meilleur coefficient pyroélectrique obtenu à $620 \text{ }^\circ\text{C}$, sur une électrode en Ru/RuO_2 est de $40 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. La valeur moyenne des coefficients est de $20 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ pour les couches déposées à des températures inférieures à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ne présentant pas de clusters.

A $650 \text{ }^\circ\text{C}$, les phénomènes de diffusion aux interfaces deviennent prépondérants, ils sont amplifiés par la durée du dépôt (6h). D'un point de vue cristallographique, on observe une diminution de l'intensité relative des pics qui traduit une dégradation des propriétés cristallographiques de l'empilement. D'un point de vue pyroélectrique ceci se répercute sur la valeur du coefficient pyroélectrique qui chute de $5 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$.

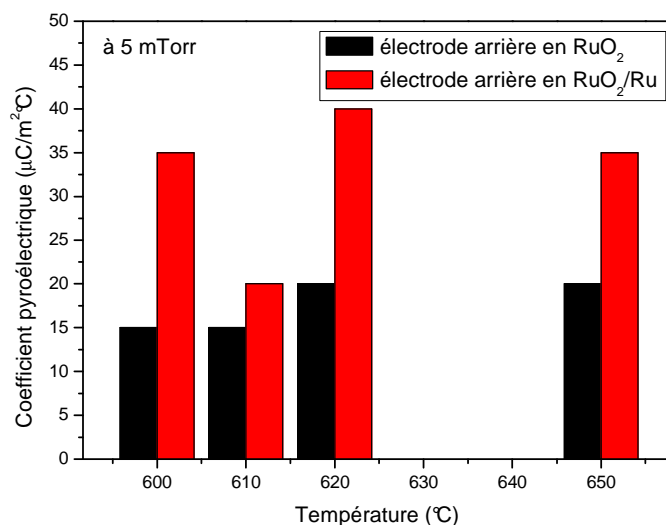


Figure VII-8: Mesure du coefficient pyroélectrique de LiTaO₃ déposé à 5 mTorr, 6 cm, 10 % de O₂, 50 W sur des électrodes de RuO₂ ou RuO₂/Ru en fonction de la température.

En général et plus spécifiquement pour les températures de dépôt élevées, la valeur du coefficient pyroélectrique, peut être associée à la structure des couches minces mais également aux états d'interfaces entre la couche de LiTaO₃ et l'électrode enterrée [5, 9,12,16].

VII.3.2 Etude des propriétés pyroélectriques en fonction du contact arrière

Le courant pyroélectrique dépend également de la nature du contact arrière (voir figures VII.7, VII.8 et VII.9). L'interface électrode/LiTaO₃ est une zone présentant des défauts de croissance à l'origine de pièges de porteurs de charges. Ces charges représentent des phénomènes parasites pouvant se superposer aux charges pyroélectriques [5]. Des courbes du courant pyroélectrique et de la dérivée de la température en fonction du temps et du pourcentage d'oxygène, sont présentées sur la figure VII.9. Quelque soit le pourcentage d'oxygène, le courant pyroélectrique des couches déposées sur RuO₂ est dominé par des effets de charges parasites (l'arrondi du pic sur le front montant et l'atténuation de la pente sur le front descendant voir partie VII.2.2). On associe cet effet à la nature de l'électrode arrière, qui est un contact bloquant [9]. Le courant TSC est amplifié quand on augmente le pourcentage d'oxygène. En accord avec la théorie (cf équation 7.1), pour des compositions en oxygène

inférieures à 50 %, la courbe du courant avec des électrodes de RuO₂/Ru et la courbe de la dérivé de la température sont superposables.

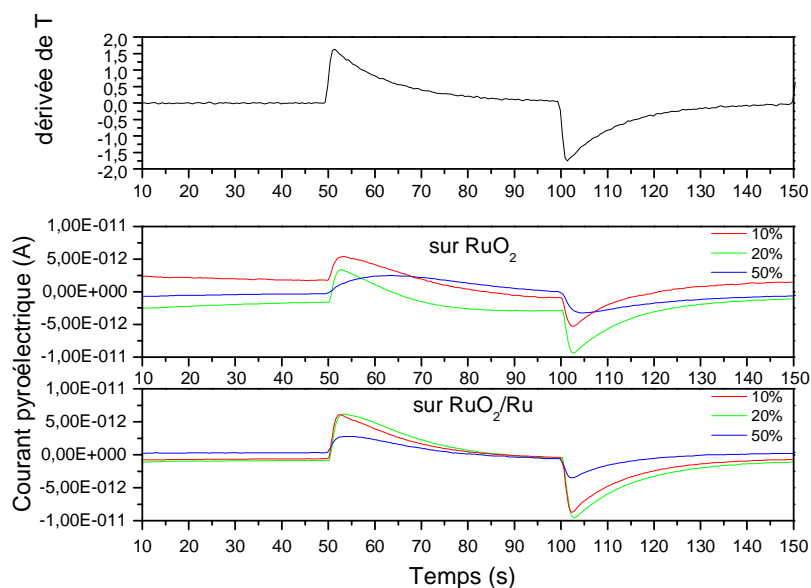


Figure VII-9: Mesure du courant pyroélectrique de couches minces de LiTaO₃ déposées sur RuO₂ ou RuO₂/Ru pour différents pourcentages d'oxygène.

Le courant TSC dépend donc à la fois du contact arrière et des paramètres de croissance de la couche de LiTaO₃.

Nous avons amélioré de 50 %, la valeur du coefficient pyroélectrique en déposant une couche mince de Platine (Pt 120nm d'épaisseur) à l'interface entre RuO₂/Ru et LiTaO₃. La présence d'un métal noble couplé à un oxyde conducteur est compatible avec les conditions de fabrication des matériaux ferroélectriques. Ce n'est pas le cas des empilements ferroélectrique/Pt [16] pour lesquels on observe la formation d'îlots de platine dans la couche ferroélectrique, générant de nombreux courts-circuits. Dans notre cas au contraire, les couches présentent de faibles rugosités de surface.

Un peu plus loin, nous verrons une autre méthode pour améliorer la valeur du coefficient pyroélectrique : le polling. Cette technique permet de forcer l'alignement des moments dipolaires, sous l'action d'un champ électrique. Pour la suite de l'étude et en fonction des résultats obtenus, nous avons fixé les paramètres de dépôt de la couche de LiTaO₃ à 5 mTorr, 10 % de O₂, 50 W, 620 °C et 6 cm.

VII.3.3 Etude des propriétés pyroélectriques en fonction de l'épaisseur de la couche de LiTaO_3

Les états d'interfaces et la structure de la couche mince évoluent avec l'épaisseur du matériau. Nous étudions ici, le comportement des couches minces de LiTaO_3 , en fonction de leur épaisseur. Les conditions de dépôt ont été fixées à 5 mTorr, 6 cm, 10 % de O_2 , 50 W et 620 °C. Les valeurs des coefficients pyroélectriques en fonction de l'épaisseur du dépôt sont données dans la figure VII.10.

Pour les valeurs inférieures à 400 nm, la valeur du coefficient pyroélectrique croît avec l'épaississement des couches. Ces résultats sont en accord avec la théorie. En effet, les propriétés pyroélectriques d'une couche sont fonction de sa polarisation spontanée (chapitre I). Par définition, cette grandeur est proportionnelle à la somme des moments dipolaires contenus dans la couche. Par conséquent, la valeur du coefficient pyroélectrique doit augmenter avec l'épaisseur de la couche si on suppose que la densité de dipôles est isotrope.

On peut également supposer que pour des dépôts inférieurs ou égaux 200 nm, l'épaisseur des couches soit limite. La couche ferroélectrique est perturbée à l'interface avec l'électrode arrière. Sur les premiers nanomètres, les propriétés pyroélectriques du matériau sont modifiées.

Pour des épaisseurs de 600 nm, on observe une chute de $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ de la valeur du coefficient pyroélectrique. Ces résultats en désaccord avec la théorie peuvent être expliqués par la durée du dépôt 8h à 620 °C. Les états d'interface, entre la couche de LiTaO_3 et l'électrode enterrée, évoluent avec la température et l'allongement du temps de dépôt. Les phénomènes de diffusion deviennent alors prépondérants par rapport à l'effet de l'épaisseur. Aux vues de ces résultats, nous avons fixé l'épaisseur de la couche à 400 nm

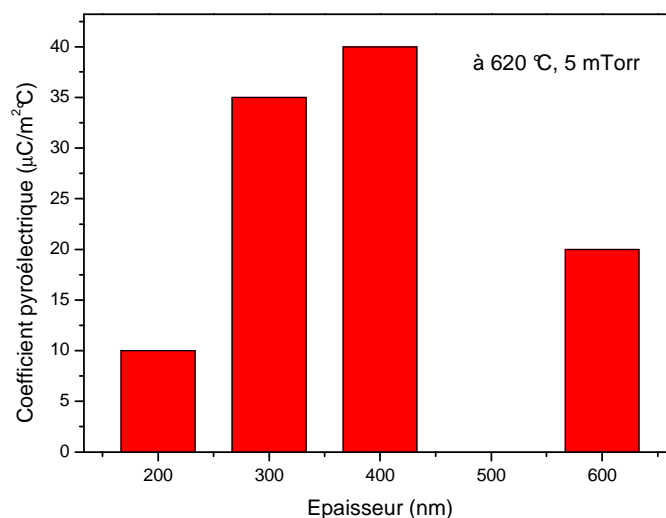


Figure VII-10: Mesure du coefficient pyroélectrique de LiTaO_3 déposé à 5 mTorr, 6 cm, 10 % de O_2 , 50 W, 620 °C sur des électrodes de RuO_2 ou RuO_2/Ru en fonction de l'épaisseur.

VII.3.4 Etude de la stabilité de l'effet pyroélectrique

Plusieurs mécanismes sont responsables de la présence de charges dans un diélectrique : dipôles permanents, piégeage de charges par des défauts de structure, centres d'impuretés, accumulation de charges près des hétérogénéités de structure en particulier aux interfaces LiTaO_3 -électrodes et les joints de grains dans les matériaux polycristallins [5]... Dans ces matériaux, à température ambiante, la mesure du courant de décharge prend du temps. A basse température, les dipôles et les charges restent virtuellement immobiles. La mobilité des charges et des dipôles augmente avec la température proportionnellement à T^5 [9]. La thermo-stimulation des charges est parfois trop rapide, pour être prise en compte.

Dans le cas de la cible stœchiométrique, à température ambiante, il a fallu un peu plus d'un an pour que les couches déposées à 400 °C se déchargent (figure VII.6). Pour la cible enrichie en Li, la valeur du coefficient pyroélectrique est encore inchangée, deux mois après la fabrication d'échantillon. En comparaison, au cours de cette période, le coefficient pyroélectrique avait presque diminué de moitié pour la cible stœchiométrique. Les mécanismes de génération de charges ne sont donc pas les mêmes.

La durée de la constante de décharge des échantillons fabriqués avec la cible enrichie étant plus longue, nous avons décidé d'accélérer le phénomène de dépiégeage en chauffant les échantillons.

Au cours de la décharge thermique, le diélectrique connecté à deux électrodes génère un courant présentant un certain nombre de pics en fonction de la température. La forme et la localisation de ces pics sont caractéristiques des mécanismes de stockage des charges. L'analyse de la distribution de ces pics, nous informe sur les dipôles permanents (densité, temps de relaxation, énergie d'activation) et les paramètres des pièges (énergie, concentration, et section de piégeage) [5].

Dans notre cas, cette technique est intéressante, elle permet d'évacuer les charges des pièges profonds, limitant les effets de courant thermo-stimulé pendant les cycles de température de la mesure pyroélectrique en quasi-statique. Elle permet également de connaître la durée de vie de ces électrets. Ces charges font partie de l'effet pyroélectrique [5]. C'est alors un effet quasi-stable : plus sa constante de décharge est importante et plus le champ des applications s'élargit. En effet, les contraintes ne sont pas les mêmes selon l'application développée et la durée d'utilisation de l'objet.

VII.3.4.1 Principe de la méthode

L'échantillon est un empilement de trois couches, un diélectrique placé entre deux électrodes. A une température constante de 60 °C, on lui applique un champ électrique de 17,5 V/ μm pendant 15 min, qui est maintenu lors du refroidissement de l'échantillon à température ambiante.

Ensuite, on court-circuite l'échantillon et on lui applique une rampe linéaire de température de 0,52 °C/s, le courant de décharge ainsi généré devient mesurable avec un électromètre et tracé en fonction de la température par un programme sous Labview.

En plus des pics de courant, dus à l'orientation des dipôles ou au remplissage des pièges, on peut observer une augmentation conséquente du courant de conduction aux hautes températures. Il est important de savoir comment s'établissent les fortes conductions dans un électret. En effet, l'intensité du phénomène peut parfois empêcher le passage du courant TSC de plus parfois les charges stockées sont trop rapides pour être visualisées [5].

VII.3.4.2 Résultats

La figure VII.11 présente une mesure de courant en fonction de la température après une polarisation sous vide de l'échantillon de 17,5 V/μm pendant 15 min à 60 °C. La courbe montre deux pics de courant indiquant qu'il existe au moins deux énergies d'activation.

La figure VII.12 présente le logarithme népérien du courant en fonction de l'inverse de la température. D'après la relation (7.2), les pentes issues de ces courbes sont proportionnelles au rapport de l'énergie d'activation E_A sur la constante de Boltzmann k_B :

$$I_{TSC} = Ae^{\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)} \quad (7.2).$$

Où A est une constante et I_{TSC} le courant thermo-stimulé.

La figure VII.12 présente deux pentes différentes correspondant aux pics de courant observés à la figure VII.11.

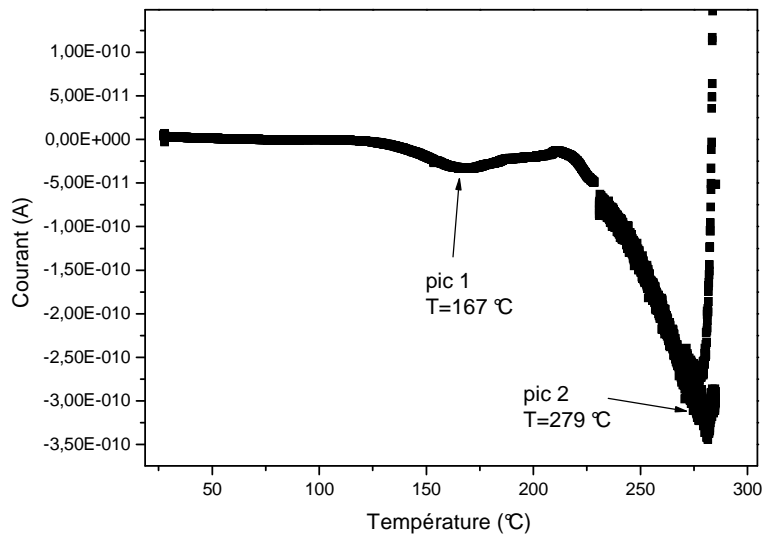


Figure VII-11: Mesure du courant après une polarisation de l'échantillon ($E=17,5$ V/μm, pendant 15 min à 60 °C, rampe de montée en température : 0,52°C/s).

Les énergies d'activation obtenues sont respectivement égales à 0,28 eV et 0,75 eV.

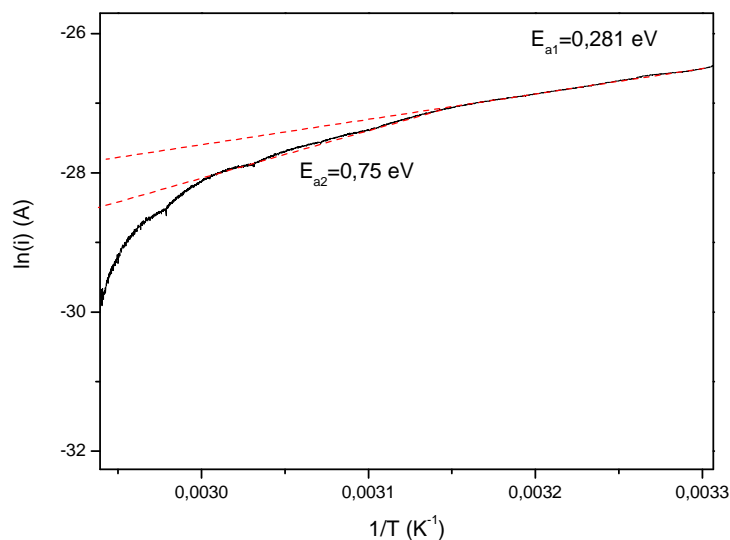


Figure VII-12: Mesure de $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température.

VII.4 Mesures du courant après un polling

Le polling est une méthode couramment employée permettant d'augmenter la valeur du coefficient pyroélectrique. Elle consiste à appliquer un champ électrique entre l'électrode arrière et avant du système afin de forcer l'alignement des dipôles du matériau pyroélectrique. Pour limiter les phénomènes de claquage dans le diélectrique, on utilise un champ pulsé (créneaux de tension variant entre le champ de polarisation et zéro) [2]. L'opération se fait en chauffant afin de favoriser la mobilité des charges. Nous avons décidé de réaliser cette opération directement dans le bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron à la suite du dépôt de la couche de LiTaO_3 .

VII.4.1 La méthode

Le bâti est composé d'une cible polarisée négativement et d'un porte-substrat mis à un potentiel flottant, imposé par le plasma. Après le dépôt, on ferme le cache et on baisse la pression de travail à 2,5mTorr afin de limiter les phénomènes de repulvérisation (ions Ar). On coupe le chauffage et on applique un potentiel négatif continu au porte échantillon. On peut

diminuer, ou inverser la valeur du champ électrique préexistant entre la cible et le porte-substrat. Le cache est alors au potentiel flottant du plasma. Lorsqu'on mesure le courant électrique à la surface du porte-échantillon, on peut constater que le flux d'espèces arrivant à la surface diminue avec la température. On peut également constater que cette étape est similaire à la fabrication d'électrets (voir VII.3.4)...

VII.4.2 Les résultats

Nous avons fait varier la tension de polarisation entre 0 V et -100 V et observé l'évolution du coefficient pyroélectrique (figure VII.13). Nous avons constaté un maximum du coefficient pyroélectrique à -75 V qui équivaut à une augmentation de 25 % par rapport à sa valeur sans la polarisation.

Nous avons réitéré l'opération, en appliquant une polarisation de +75 V. On a constaté que la valeur du coefficient pyroélectrique était inchangée par rapport à celle mesurée sans polling. Une inversion du champ électrique est donc nécessaire afin d'orienter les moments dipolaires, dans le bon sens. On peut supposer que pour des tensions trop faibles, l'inversion électrique, n'est pas suffisante pour permettre l'orientation des moments dipolaires. Pour des valeurs trop importantes du potentiel électrique, les phénomènes de repulvérisation sont alors prépondérants, dégradant les couches déposées.

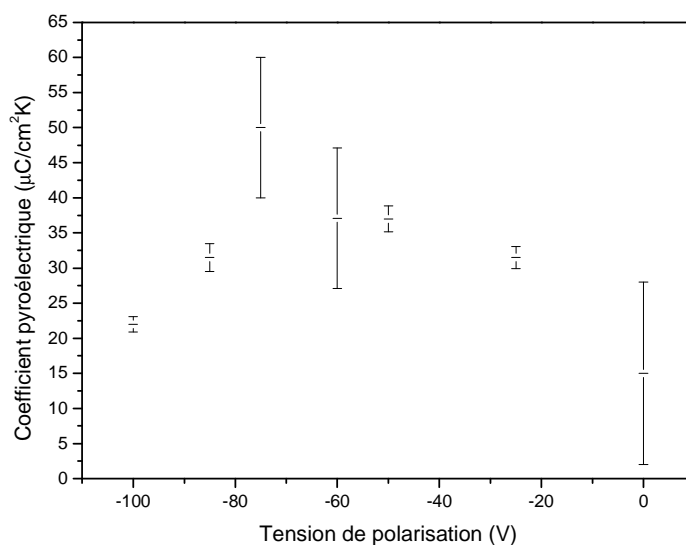


Figure VII-13: Mesure du coefficient pyroélectrique en fonction de la tension de polarisation.

La polarisation in situ modifie le flux d'espèces arrivant à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une polarisation normale du plasma, le flux d'électrons est majoritaire. Son effet est limité par la présence de la radio fréquence. Dans le cas du polling négatif, des espèces positives lourdes arrivent à la surface du dépôt.

Il est intéressant et nécessaire d'observer l'évolution de l'effet pyroélectrique dans le temps. En effet, cette technique de polarisation est similaire à celle utilisée pour fabriquer des électrets.

VII.4.3 La stabilité dans le temps

Nous avons pris comme référence de temps de décharge celui des échantillons déposés à 400 °C avec la cible stœchiométrique (voir figure VII.2.4). Après cinq mois, la valeur du coefficient pyroélectrique des couches polarisées à -75 V est inchangé (figure VII .14).

En comparaison avec la cible stœchiométrique, on note une réelle amélioration des propriétés pyroélectriques avec la cible enrichie. On constate également avec cette dernière, une amélioration du coefficient lors qu'on passe d'une polarisation en flottant à une polarisation à -75 V. Cette tendance doit être confirmée par une période d'observation prolongée des échantillons testes.

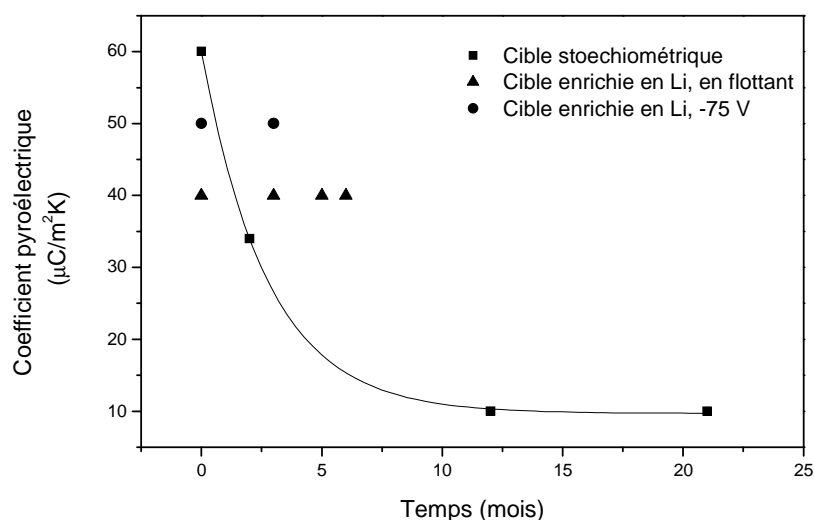


Figure VII-14: Mesure du coefficient pyroélectrique dans le temps pour deux cibles (stœchiométrique et enrichie en Li) et en fonction de la tension de polarisation in situ.

Conclusion

Les performances d'un capteur IR à base de couches minces pyroélectriques de LiTaO_3 dépendront de leurs propriétés pyroélectriques. Ces propriétés peuvent être associées à la morphologie des couches actives et à leur état d'interface avec l'électrode arrière.

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'influence réelle des paramètres de dépôt sur les propriétés pyroélectriques des couches minces de LiTaO_3 déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron à partir d'une cible stœchiométrique et d'une cible enrichie en Li. Dans un premier temps, nous avons constaté qu'une partie de l'effet pyroélectrique des couches déposées avec la cible stœchiométrique est temporaire (il passe de $60 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ à $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ au bout de trois mois).

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés pyroélectriques des couches déposées à partir d'une cible enrichie en Li. La valeur maximale du coefficient pyroélectrique obtenue sans polling est six fois plus grande que les valeurs présentées dans la littérature [2]. Avec polling, on atteint le tiers de la valeur du coefficient pyroélectrique de LiTaO_3 massif ($55 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$). De plus, la durée de vie des electrets déposés avec la cible enrichie Li est suffisante pour garantir une stabilité temporelle du système à l'échelle de son application. Dans le prochain et dernier chapitre, nous présenterons et caractériserons les détecteurs IR réalisés à partir des couches minces présentant les meilleures caractéristiques.

Références

- [1] S.B. LANG, Sourcebook of pyroelectricity, 1974, Gordon and Breach Science publishers.
- [2] C.H. KOHLI, Thèses: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃, Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse, 1998, n°1869.
- [3] P. MURALT, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films, Reports on Progress in Physics, 2001, 64, p1339.
- [4] M. HTABOU, thèse: Caractérisation des électrets formés à partir de dioxyde de silicium, University Montpellier 2, France, 1993, n°49672.
- [5] G.M. SESSLER, Electrets, New York, 1980, Springer.
- [6] S. ÖZDEMİR, R.A. SULEYMANOV, Thermally stimulated current in layered semiconductor TlInS₂ with incommensurate phase, Solid State Communications, 1996, 98(5), pp 385-390.
- [7] N.F. MOTT, E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 1971, Clarendon Press, Oxford.
- [8] H. SCHER, E.W. MONTROLL, Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids, Phys. Rev.B, 1975, 12, pp 2455-2477.
- [9] H. MATHIEU, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 2001 (quatrième édition), Dunod, pp 95-107.
- [10] B.A MOVCHAN, A.V DEMCHISHIN, Investigation of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates. Physics of metals and metallography, 1969, 28(4), p 83.
- [11] V. BORNAND, P. PAPET, Reliability and effectiveness of LiNbO₃ ferroelectric films sputtered on ITO-based conductive electrode, Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(2-3), pp 424-430.
- [12] X. LANSIAUX, Thèse : Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation cathodique R.F magnétron. Caractérisations optiques et électriques. Université de Valenciennes, 2001.
- [13] S.K. PARK, M.S. BAEK, S.C. BAE, S.Y. KWUN, K.T. KIM, K.W. KIM, Properties of LiNbO₃ thin film prepared from ceramic Li-Nb-K-O target, Solid State Communications, 1999, 111(6), pp 347 -352.

- [14] S.B. REN, C. J. LU, H.M SHEN, Y.N WANG, In-situ study of the evolution of domain structure in polycrystalline PbTiO_3 thin films under external stress, *Physical review B*, 1997, 55 (6), pp 3485-3489.
- [15] A.Z. SIMOES, M.A. ZAGHETE, B.D. STOJANOVIC, Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO_3 thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6), pp 1607-1613.
- [16] H.N. Al SHAREEF, O. AUCIELLO, A.I. KINGON, Electrical properties of ferroelectric thin film capacitors with hybrid (Pt, RuO_2) electrodes for non-volatile memory applications, *J. Appl. Phys.*, 1995, 77, pp 2146-2154.

Chapitre

VIII DETECTEUR INFRA ROUGE

Introduction

Des capteurs IR à base de couches minces de LiTaO_3 ont déjà été développés dans le passé [1]. L'application présentée ici n'a en soit rien d'innovant. Néanmoins, à l'heure actuelle, nous sommes les seuls à réaliser ce type de dispositif sur une membrane de nitrure de silicium totalement libérée d'épaisseur 500 nm, avec une électrode enterrée en Ru/RuO_2 résistant aux conditions de dépôt de la couche de LiTaO_3 . Cette dernière présente de très bonnes propriétés pyroélectriques, en comparaison avec les résultats de la littérature [2]. Ces paramètres contribuent au bon fonctionnement du détecteur présenté, notamment en réduisant les pertes thermiques (chapitre I). Cette réalisation ouvre le champ à d'autres applications tels que les détecteurs de gaz, les anémomètres, et des capteurs inertiels... Pour ces systèmes, la présence d'une couche mince pyroélectrique améliorerait la sensibilité de détection, permettant d'atteindre des variations de température de l'ordre de $0,2 \mu\text{K}$ [3].

Dans ce chapitre, les différentes étapes technologiques nécessaires à la fabrication d'un détecteur IR, sont développées dans une première partie. La compatibilité technologique avec les différents matériaux composant le système y sont abordées. Pour finir, nous présenterons les premières caractéristiques obtenues avec les détecteurs IR par la méthode dynamique : temps de réponse et largeur de bande passante.

VIII.1 Description des étapes technologiques

Ces étapes ont été réalisées au Centre de Technologie Microélectronique de l'UMII (Salle blanche). Elles comportent trois aspects : dégagement de la membrane de SiN_x , gravure des plots et pistes de Ru/RuO_2 , dépôt et gravure des électrodes supérieures. La réalisation de ces étapes requiert l'adaptation des conditions de gravure à l'empilement utilisé pour cette étude. Le CTM possède une tournette Spin Coater Delta 10BM AK 200. 262, un aligneur double face EVG 620 et un bâti de RIE CORIAL (Reactive Ion Etching) qui permet de graver les pistes du dispositif.

La réalisation d'un détecteur prend au minimum quatre jours. Afin de limiter ce délai, nous avons réduit le nombre d'étapes technologiques, en ne gravant pas les couches de LiTaO_3 . Lors du dépôt de LiTaO_3 , nous avons protégé avec des cales en pyrex, certaines parties de l'échantillon. Le LiTaO_3 est déposé sur la partie centrale de l'échantillon à l'emplacement des membranes.

VIII.1.1 Libération de la membrane de SiN_x

La couche supérieure de SiN_x sur le substrat de Si sert d'isolation thermique au détecteur. En effet, la conductivité thermique du nitrure de silicium (29 W/m.K) est cinq fois inférieure à celle du silicium (149 W/m.K) [7]. Deux approches technologiques ont été testées : le dégagement de membranes avant ou après le dépôt de LiTaO_3 .

VIII.1.1.1 Libération de la membrane de SiN_x avant dépôt des couches minces

La première étape pour libérer la membrane supérieure, consiste à attaquer la couche arrière en SiN_x recouvrant le substrat de silicium (figure VIII.1.a). En premier lieu un masquage par lithographie permet de définir la taille et l'espacement des futures membranes. Le nitrure de silicium est gravé par gravure sèche (bâti CORIAL avec une résine négative). Cette technique est une attaque physico-chimique de la couche de SiN_x par un plasma d'ions réactifs (figure VIII.1.a). Le mélange gazeux est composé de 100 sccm CF_3 et de 35 sccm O_2 ,

la pression de travail est de 10 mTorr pour des puissances de 800 W LF et de 20 W RF. La vitesse de gravure est de 10 nm/min.

La deuxième étape consiste à graver la couche de silicium (figure VIII.1.b) par gravure humide au KOH. Les échantillons sont placés dans un bain de KOH (440 g/l) à 85 °C. La température du bain conditionne en grande partie la vitesse de gravure du Si. Dans notre cas, elle est de 1 µm/min.

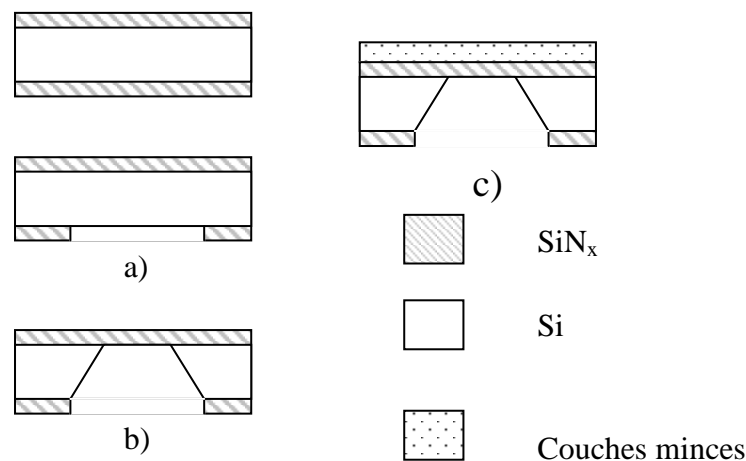


Figure VIII-1: Processus de libération de la membrane avant le dépôt: a) gravure sèche de la couche arrière de SiNx ; b) gravure humide du substrat de Si ; c) dépôt de l'empilement.

La dernière étape (figure VIII.1.c) consiste à déposer l'empilement directement sur les membranes. La figure VIII.2 montre une image MEB d'un empilement de LiTaO₃/RuO₂/Ru déposé avant recuit rapide. On distingue nettement les zones du dépôt sur membrane en relief par rapport à celles sur substrat. Ce relief caractéristique est attribué à la contrainte exercée par les couches déposées sur les membranes.

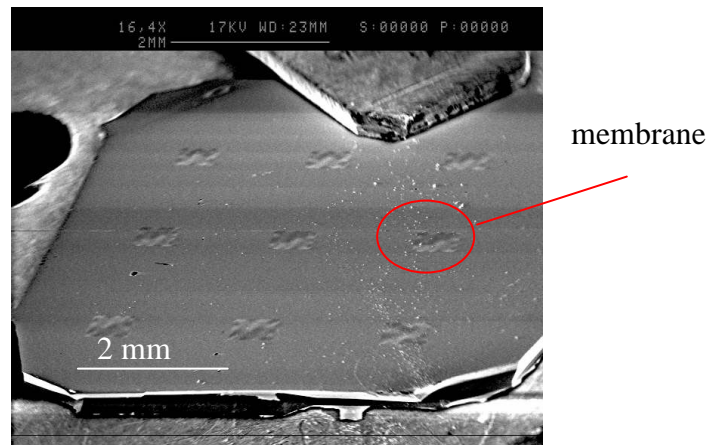


Figure VIII-2: Image MEB d'un empilement $\text{LiTaO}_3/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ sur membrane avant le recuit final.

Les masques pour la lithographie du dispositif ont été réalisés avec le logiciel Corel Draw. Ceux utilisés pour réaliser les membranes du détecteur IR sont composés de cinq fenêtres de $1051 \mu\text{m}$ de côté, espacées entre elles, de $200 \mu\text{m}$. La figure VIII.3.a est un dessin du masque utilisé. Sur la photographie VIII.3.b, réalisée avec un microscope optique, on peut voir les membranes de SiN_x libérées de $500 \mu\text{m}$, de côté. Lors de la réalisation des masques il faut tenir compte de l'épaisseur de Si à enlever ($390 \mu\text{m}$) et de l'angle d'attaque du KOH, dans notre cas $54,74^\circ$. Il faut donc graver $1051 \mu\text{m}^2$ de SiN_x en face arrière pour obtenir une membrane de SiN_x de $500 \mu\text{m}^2$ en face avant.

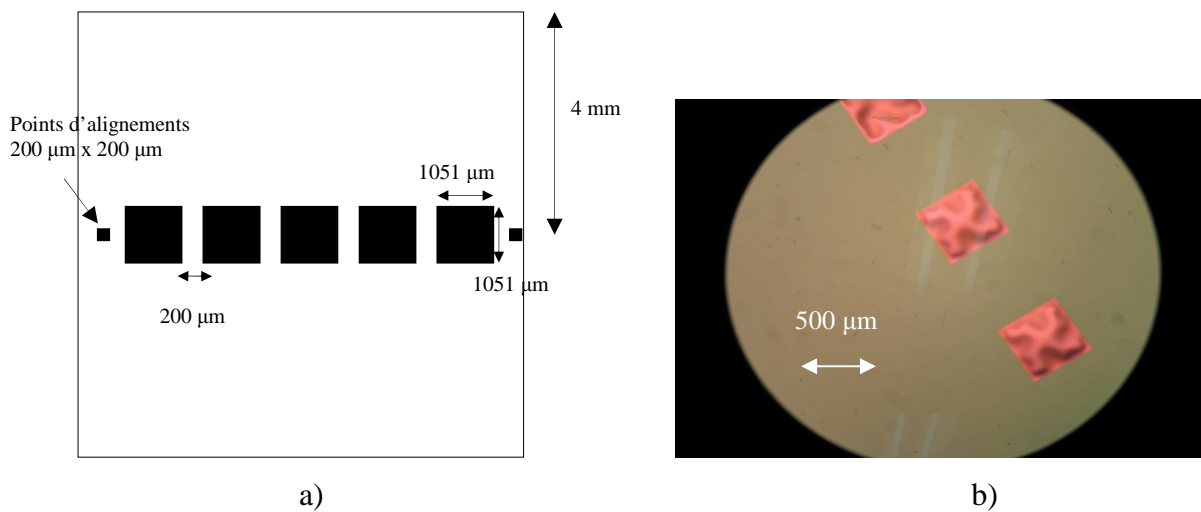
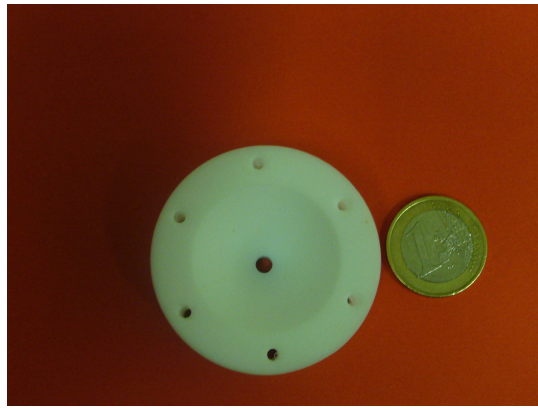


Figure VIII-3: Image a) Masque utilisé pour réaliser les membranes, b) Membranes de SiN_x libérées.

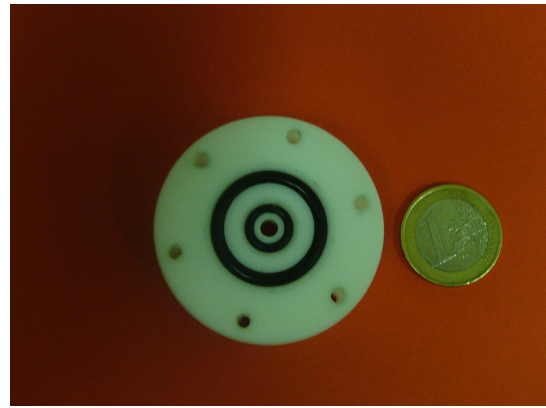
Un dégraissage RCA, suivi d'une attaque HF, sont préconisés avant le dépôt des couches pour limiter la densité d'impuretés et de défauts amenés au cours du procédé de dégagement de la membrane. En plus des défauts générés par le procédé, l'inconvénient majeur d'une libération de membrane antérieure au dépôt des couches, est qu'il fragilise le système pour la suite des étapes de fabrication et de caractérisation. Néanmoins, une libération après dépôt, augmente le risque de décollement et de modification de la composition des couches par des infiltrations de KOH sur les tranches du dispositif.

VIII.1.1.2 Libération de la membrane de SiN_x après dépôt des couches minces

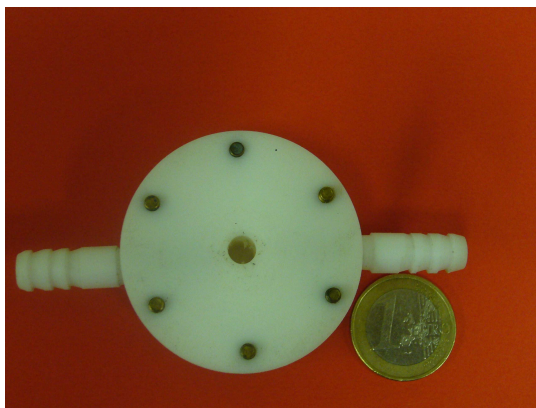
Pour libérer les membranes après le dépôt des couches, on utilise une cellule en téflon, composée de deux parties (figure VIII.4). La face à graver de l'échantillon voit le KOH qui est versé dans la cavité de la cellule prévue à cet effet. Un joint d'étanchéité, sur la partie de la cellule en contact avec l'échantillon, prévient des infiltrations de KOH. On introduit de l'eau dans la cellule, du côté de la face déposée de l'échantillon, afin d'équilibrer la pression de part et d'autre de la membrane. L'eau sert également à chauffer la solution de KOH par convection et conduction par l'intermédiaire de l'échantillon. Elle est portée à 90 °C. Le téflon absorbe une partie de la chaleur utilisée pour chauffer le KOH. Ces pertes thermiques sont en partie responsables de la diminution de la vitesse d'attaque. Le temps d'attaque pour enlever 380 µm de Si est doublé par rapport à celui d'une attaque sur un échantillon placé directement dans un bain de KOH à 85 °C.



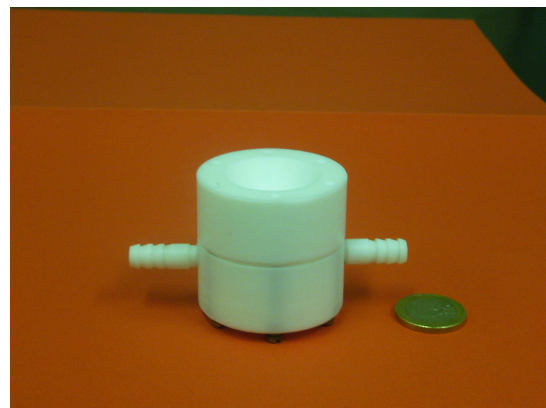
a)



b)



c)



d)

Figure VIII-4: Photographies de la cellule en téflon : a) et b) élément supérieur de la cellule, c) élément inférieur de la cellule, d) vue d'ensemble.

La méthode présente un inconvénient : la face déposée est exposée à un flux d'eau porté à 90 °C pendant 3 h, ce qui conduit au décollement de la couche. Cette face de l'échantillon est donc protégée avec un polymère ou une résine. Le choix de la couche protectrice est important, elle doit être :

- étanche à un flux d'eau chaude à 90 °C,
- s'enlever sans ultra son avec un développeur,
- ne pas interagir avec le dépôt.

Les essais avec une couche protectrice en résine telles que la picéine et la résine négative n'ont pas été concluants. Après deux heures sous flux d'eau chaude, l'ensemble couche protectrice et dépôt se décolle.

L'utilisation d'une couche de polymère composée de silicone comme couche protectrice est mieux adaptée.

Néanmoins cette technique présente un autre inconvénient : l'attaque est anisotrope, les membranes placées au centre de l'ouverture de la cavité contenant le KOH sont plus rapidement attaquées que celles situées en périphérie.

La première méthode a donc été préférée à la seconde, en effet cette dernière présente plus d'inconvénients que d'avantages :

- Dépôt d'une couche supplémentaire (la couche protectrice).
- Diminution de la cinétique d'attaque.
- Attaque anisotrope (pertes d'une partie des membranes).

Ces problèmes pourraient être atténués en utilisant : une plus grande ouverture du cône, un système de chauffage direct de la solution de KOH ce qui permettrait de travailler sans flux d'eau chaude.

Le dégagement de la membrane fragilisant le système, les caractérisations morphologiques, structurelles, et électriques (mesures diélectriques et mesure du courant pyroélectrique en quasi statique) sont d'abord réalisées avec des structures «sandwich» sur substrat. Le système sur membrane n'est utilisé que pour les mesures de courant en dynamique.

VIII.1.2 Gravure de l'électrode arrière de Ru/RuO₂.

Cette étape intervient après le dépôt de l'électrode arrière par pulvérisation cathodique RF sur les membranes de SiN_x. Les masques utilisés sont présentés sur la figure VIII.5.a. Ils sont composés de deux plots de 500 µm de diamètres reliés entre eux par une piste de 2,5 mm de longueur et de 200 µm de largeur permettant de déporter le contact arrière de la membrane sur la partie pleine du substrat. La résine utilisée est une résine positive, les parties insolées seront enlevées. Au révélateur, seule la résine correspondant aux parties sombres du masque reste. Les couches sont ensuite gravées par gravure sèche ECR dans 80 sccm de O₂ pour des puissances de 100 W RF et de 800 W LF. La vitesse de gravure de la résine (1,3 µm/min) est très supérieure à celle du RuO₂ (20 nm/min). Pour assurer, la protection de la couche durant cette étape, il faut déposer une épaisseur de résine conséquente d'environ 12 µm. Une fois l'attaque effectuée, la résine protégeant les pistes est enlevée, en plongeant l'échantillon dans de l'acétone toute une nuit, puis il est rincé à l'acétone et à l'eau désionisée. La figure VIII.5.b

est une photographie du dispositif après la gravure du contact arrière. Comme on peut le constater, la résine négative est difficile à enlever sur le Ru/RuO₂ (figure VIII.5.b).

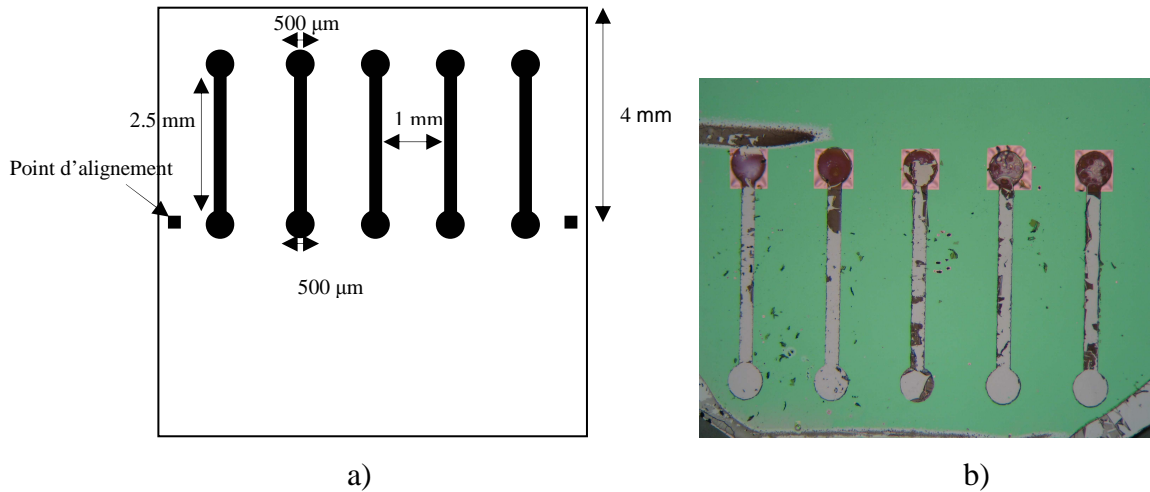


Figure VIII-5: a) Masque flash servant à la gravure du contact arrière, b) Photographie des pistes des contacts arrière gravés en Ru/RuO₂.

Les résidus noirs à la surface du SiN_x et sur les pistes de RuO₂/Ru sont un exemple des difficultés rencontrées, au cours du procédé technologique. Ces résidus sont des restes de résine. L'adhérence inhabituelle de la résine a été attribuée à un mauvais contact thermique avec le porte-substrat du bâti de RIE et des paramètres d'attaque du plasma trop agressifs. A la suite de cette constatation, le contact thermique avec le porte-substrat a été amélioré à l'aide de graisse à vide, et le temps d'attaque doublé en diminuant la puissance de RIE.

Le durcissement de la résine a également généré des contraintes inhabituelles sur la membrane (voir figure VIII 3), occasionnant un taux de casse (3 membranes sur 5) supérieur à la moyenne. En effet, ce phénomène dépend de la nature de la résine utilisée et de sa résistance en température, l'amélioration du contact thermique avec le porte-échantillon favorise l'évacuation du flux de chaleur et la diminution de la puissance de la RIE permet de diminuer la température de la résine lors de la gravure et de limiter le durcissement de celle-ci [8]. Dans ces conditions, le pourcentage de casse des membranes est passé de 60 % à 20 %.

VIII.1.3 Dépôt du contact avant déporté

Cette étape intervient après le dépôt de la couche de LiTaO_3 . Lors de ce dépôt, on a pris soin de protéger, avec des cales en pyrex, les parties de l'échantillon placées de part et d'autre des membranes.

Le masque utilisé est le même que celui du contact arrière (figure VIII.5.a)), il est placé symétriquement, par rapport à l'axe des membranes, du côté opposé aux contacts arrières déportés (figure VIII.6)). La résine utilisée est une résine négative, les parties insolées restent recouvertes de résine après le passage au développeur (pendant 50 s) (cette étape est précédée par une insolation UV de 4 s et d'un recuit d'inversion à 110 °C pendant 40 s). Les électrodes avant sont ensuite déposées par évaporation thermique quand le contact est en Aluminium (120 nm d'épaisseur) et par pulvérisation cathodique RF quand le contact est en Cr/Pt (20 nm/100 nm d'épaisseur). Après le dépôt, la résine est enlevée en plongeant l'échantillon dans un bain d'acétone, puis celui-ci est rincé à l'eau.

Les électrodes avant en CrPt n'adhèrent pas totalement à la couche de LiTaO_3 , on observe la création de rouleaux en Cr/Pt sur les bords de pistes. Nous avons choisi de remédier à ce problème, en déposant des pistes d'aluminium compatibles avec le LiTaO_3 . En effet, la plupart des caractérisations électriques sur le substrat plein ont été faites avec des plots d'aluminium. Néanmoins, l'absorption thermique est améliorée par le dépôt d'une couche de noir d'or ou d'une électrode thermiquement absorbante telle que le nickel ou le chrome-nickel. L'or noir est déposé par évaporation thermique sous atmosphère azotée. Pour une bonne absorption, l'épaisseur de la couche doit être de l'ordre de 1-2 μm [3]. Cependant, cette couche très épaisse, comparée à celle de LiTaO_3 , présente une grande capacité thermique pouvant masquer la réponse pyroélectrique. Ce n'est pas l'idéal pour la réponse en tension ou en courant à hautes fréquences.

L'utilisation d'une couche mince transparente de Ni ou de Cr-Ni, comme électrode absorbante, semble plus appropriée. L'absorption dépend des indices de réfraction de part et d'autre de l'électrode avant. Cette méthode permet de réduire d'environ 20 fois l'épaisseur de la couche déposée par rapport à celle du noir d'or [3]. Finalement, nous avons déposé des électrodes de NiCr par pulvérisation cathodique RF (cible 80:20 at %, 3 10^{-2} mBar, 130 W RF). De plus le dépôt (120 nm) adhère parfaitement aux couches de LiTaO_3 .

Par la suite, la micro-soudure de fils d'aluminium reliant les électrodes aux pistes de cuivre du circuit électronique est réalisée sur les pistes de NiCr afin de tester le capteur.

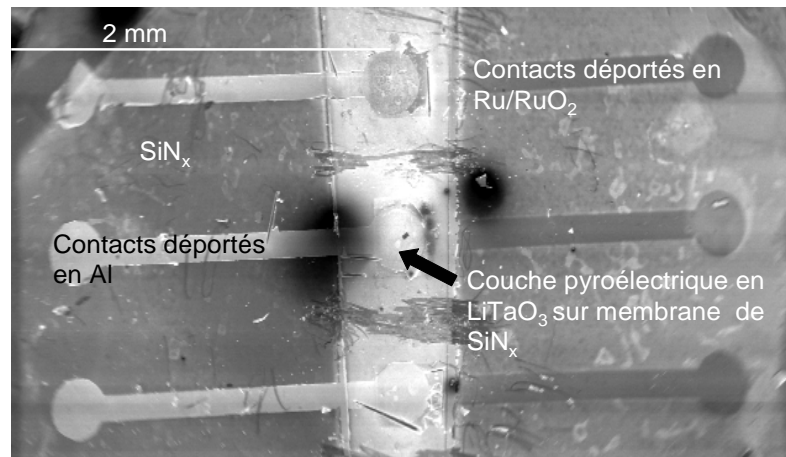


Figure VIII-6: Photographie du dispositif avec le contact avant en aluminium gravé.

VIII.2 Caractérisation du capteur IR

VIII.2.1 Banc de mesure de la réponse pyroélectrique en dynamique

La méthode dynamique, dérivée de la méthode de Chynoweth, permet de mesurer un courant pyroélectrique à partir d'un laser de classe II de longueur d'onde : 635-680 nm [3]. Le laser est placé face au détecteur à 20 cm de distance. La puissance surfacique est équivalente à 1 mW/mm^2 . En l'absence d'un laser modulé en fréquence (signal sinusoïdal), on utilise un disque perforé commandé en fréquence, permettant de moduler le signal continu du laser en créneaux de fréquences comprises entre 0 Hz et 800 Hz. On modifie ainsi la température à la surface de l'échantillon. La réponse pyroélectrique en courant est amplifiée par un amplificateur opérationnel et d'une résistance de contre réaction (de forte valeur). Un convertisseur courant/tension permet de récupérer la réponse en courant. Le signal incident du laser pulsé et la réponse en courant sont visualisés sur un oscilloscope (figure VIII.7).

La mesure réalisée à partir de cette méthode est relative, elle nécessite la connaissance du coefficient d'absorption des couches par la méthode quasi-statique [2].

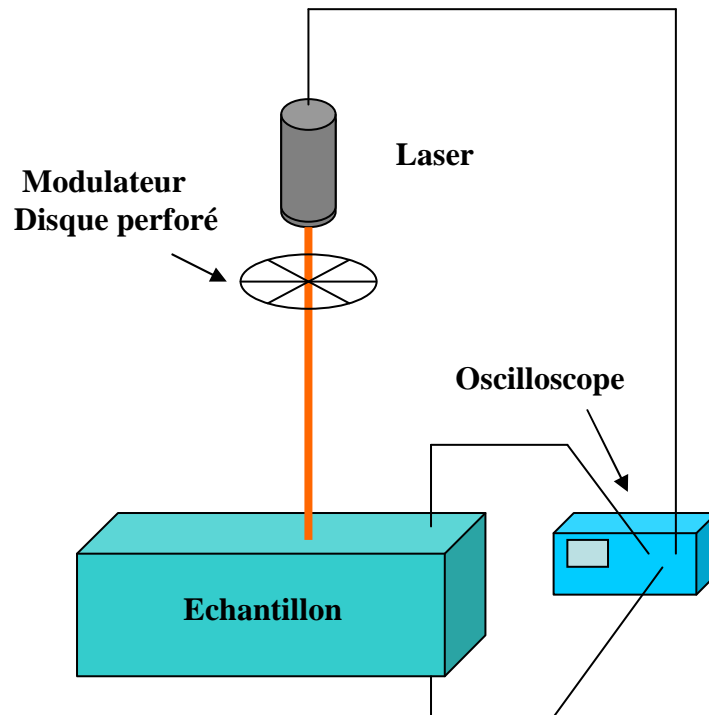


Figure VIII-7 : Schéma du banc de mesure de la réponse pyroélectrique en dynamique.

VIII.2.2 Intégration du dispositif à un boîtier électronique

L'échantillon est collé sur une plaque de circuit imprimé comprenant des pistes de cuivre (figure VIII.8).

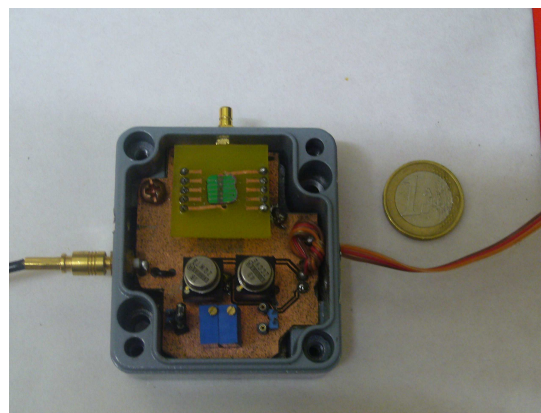


Figure VIII-8 : Electronique associée du détecteur IR.

Des fils relient le contact arrière au plan de masse et les contacts avant au circuit de la contre-réaction. L'ensemble est placé dans un boîtier constitué d'un circuit comportant une résistance de gain montée sur la contre réaction de l'amplificateur opérationnel. Pour limiter le bruit, il faut que ces connections soient les plus courtes possibles.

L'étage d'amplification est une partie cruciale du circuit. En général, pour la réponse en tension, on utilise un amplificateur opérationnel (figure VIII.8) monté en source commune. Il présente un niveau de bruit inférieur au MOFSET aux basses fréquences. La résistance effective R_{pa} montée en parallèle doit être plus petite que la résistance interne de l'amplificateur opérationnel, de l'ordre de $10^{11}\Omega$. La résistance de la couche mince pyroélectrique R_p est bien souvent inférieure à celle de la résistance externe R_{pa} qui peut être négligée [3].

Pour la détection thermique, la mesure de la réponse en courant est plus avantageuse. En effet, la réponse en tension décroît en $1/\omega$ dans la gamme de fréquences qui nous intéresse, alors que le courant est stable. La réponse en courant est mesurée avec un amplificateur opérationnel et une résistance de contre réaction. Elle permet de calibrer la mesure du courant pyroélectrique $V_s=R_f \cdot i_p$ et de s'affranchir des courants parasites associés à la capacité de contre-réaction. Elle doit être suffisamment grande pour amplifier le signal et à la fois pas trop élevée pour que la fréquence de coupure $1/(2\pi R_f C_f)$ soit supérieure aux fréquences à mesurer [3]. C_f représente la capacité inhérente à l'air (entre les bornes de la résistance de gain R_f).

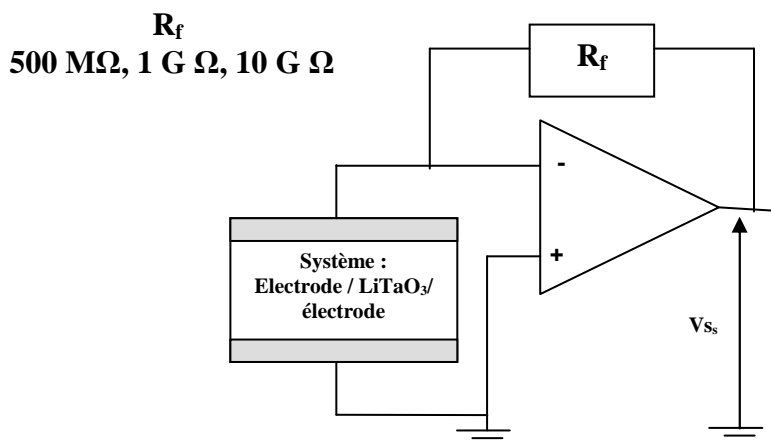


Figure VIII-9 : Schéma de l'étage d'amplification de la réponse pyroélectrique.

VIII.2.3 Mesures en dynamique de la réponse en courant

Cette partie présente l'évolution de la réponse pyroélectrique en dynamique. Le banc de mesure est présenté dans le paragraphe VIII.2.1. Nous avons étudié, l'influence de la géométrie du système, sur la réponse en courant.

La figure VIII. 10. présente l'influence de la résistance de gain sur la bande passante du système. Les bandes passantes mesurées sont :

- BP [150-au dessus de 800Hz], 0,1 G Ω
- BP [32-725 Hz], 0,5 G Ω
- BP [19-414 Hz], 1 G Ω

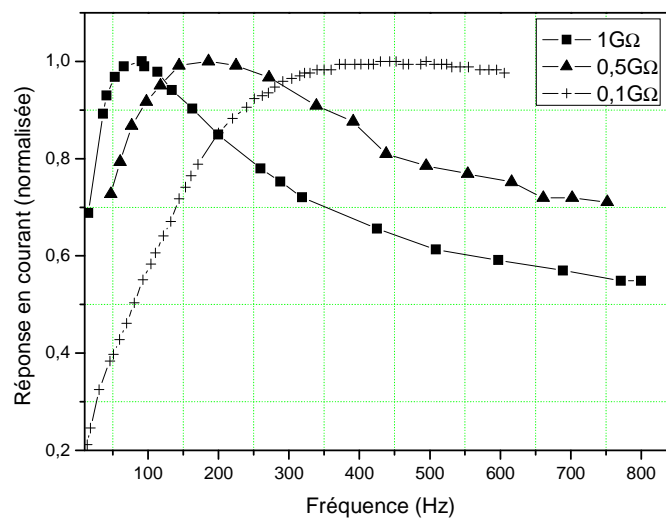


Figure VIII-10: Réponse en courant en fonction de la résistance de gain.

En accord avec la théorie, la bande passante du détecteur diminue quand on augmente la résistance de gain. En effet, la réponse en courant est un filtre passe haut limité par la

fréquence de coupure électrique :

$$f_{Ce} = \frac{1}{2\pi R_f C_A} \quad (8.1).$$

Les fréquences de coupure sont proportionnelles à C_A , sa valeur est calculée, ici elle est égale à 0,45 pF. D'après la relation (8.1), le calcul de la fréquence de coupure du dispositif pour une résistance de gain de 0,1 G Ω est de 3,5 kHz. Cette valeur n'a pas pu être validée par la mesure, en effet expérimentalement le signal peut être modulé en fréquence jusqu'à

800 Hz. Néanmoins la réponse en courant avec une résistance de gain de $0,1 \text{ G}\Omega$ présente une valeur constante dans sa bande passante pour les fréquences inférieures à 800 Hz. Nous avons choisi de réaliser les mesures en courant avec cette résistance de gain.

Les pertes thermiques sont la principale source de bruit des détecteurs IR [3]. Afin de diminuer ces pertes, nous avons travaillé avec des couches minces déposées sur des membranes de nitrure de silicium pour limiter la capacité calorifique du système. Nous avons étudié l'influence réelle de la présence ou non d'une membrane sur la réponse en courant. Nous avons également étudié l'influence des pertes thermiques dans les contacts arrière. La figure VIII.11 présente les quatre dispositifs utilisés au cours de cette étude.

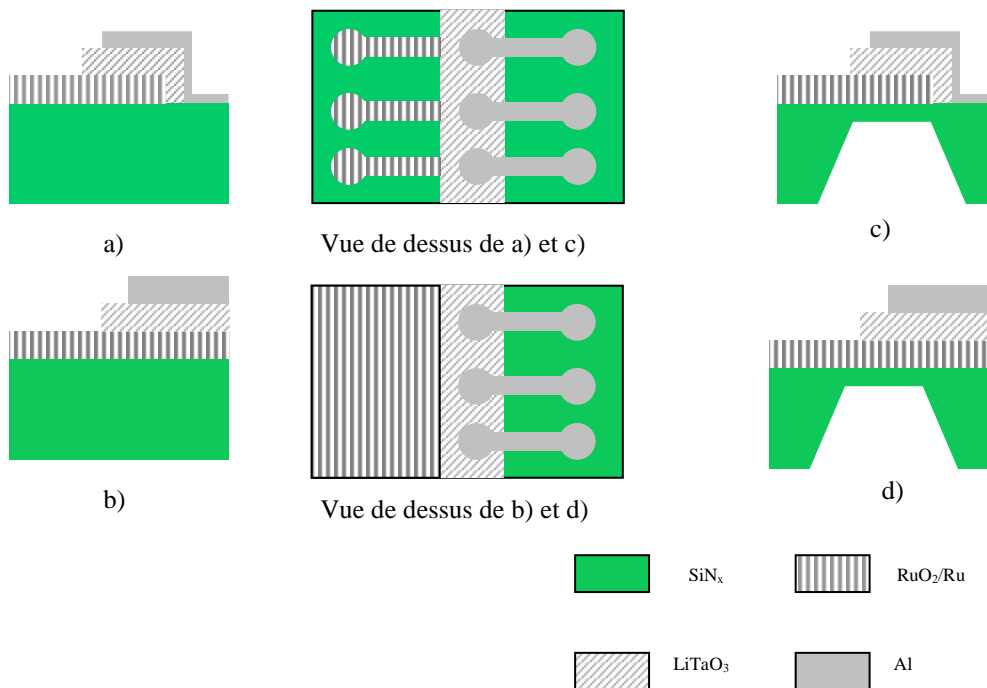


Figure VIII-11: Dispositif d'étude, sur substrat de SiN_x a) et b) et sur membrane de SiN_x c) et d).

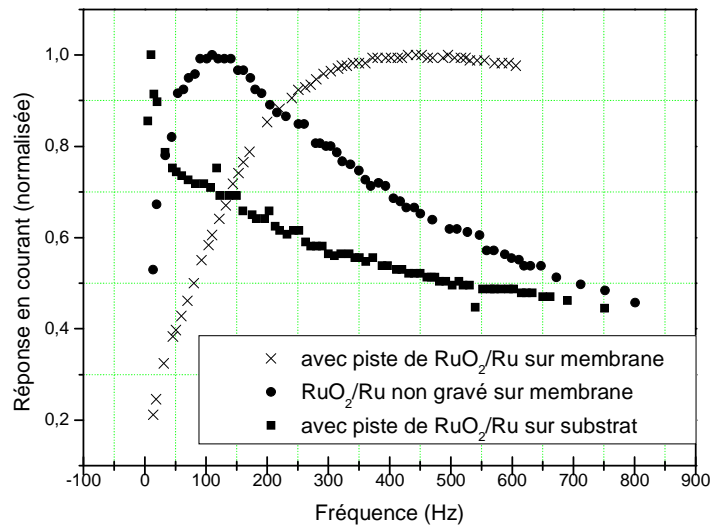


Figure VIII-12 : Mesure de la réponse en courant en fonction du dispositif.

La figure VIII.12 présente la réponse en courant de trois de ces quatre dispositifs. On constate que les systèmes déposés sur membrane sont plus performants que ceux déposés sur substrat plein. Le système déposé sur substrat sans gravure de l'électrode enterrée (figure VIII.12.b) ne présente pas de signal pyroélectrique. On peut également constater que l'usinage des pistes du contact arrière améliore la réponse [1,3].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes technologiques nécessaires à la fabrication d'un détecteur IR. Ces étapes nécessitent un temps d'élaboration important : choix des paramètres de gravure des électrodes, choix de la résine, fabrication des masques...

Nous avons constaté que certains types de matériaux ne convenaient pas pour la fabrication du contact avant : les électrodes en CrPt n'adhèrent pas à la couche de LiTaO_3 .

Au cours de la caractérisation de la réponse en dynamique, nous avons vérifié les résultats déjà existants [1], à savoir que la qualité de la réponse dépend en partie de la configuration géométrique du système d'étude. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une électrode avant en NiCr, la couche de LiTaO_3 est déposée sur des pistes de RuO_2/Ru sur membrane de nitrure de silicium.

A l'heure actuelle, nous sommes les seuls à développer des détecteurs IR à partir de couches minces de LiTaO_3 sur membrane de SiN_x par pulvérisation cathodique RF magnétron. Des détecteurs pyroélectriques performants à base de matériau massif sont déjà industrialisés, néanmoins dans quelques années, les systèmes à base de couches minces ouvriront des perspectives sur des applications embarqués.

Cette étude peut être étendue à d'autres capteurs thermiques développés au sein de l'équipe MITEA, comme les anémomètres, ou d'autres capteurs inertiels [4-6].

Références

- [1] J. SOO KO, W. LIU, W. ZHU, Substrate effects on the properties of the pyroelectric thin film IR detectors, *Sensors and Actuators A*, 2001, 93, pp 117-122.
- [2] C.H. KOHLI, Thèse: Optimisation de couches minces pyroélectriques de LiTaO₃, Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse, 1998, n°1869.
- [3] P. MURALT, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films, *Reports on Progress in Physics*, 2001, 64, p 1339.
- [4] F. MAILLY, A. MARTINEZ, A. GIANI et al, Effect of gas pressure on the sensitivity of a micromachined thermal accelerometer, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, 109 (1-2), pp 88-94.
- [5] F. MAILLY, A. MARTINEZ, A. GIANI et al, Design of a micromachined thermal accelerometer: thermal simulation and experimental results, *Microelectronics Journal*, 2003, 34 (4), pp 275-280.
- [6] F. MAILLY, A. GIANI, A. MARTINEZ et al, Micromachined thermal accelerometer, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, 103(3), pp 359-363.
- [7] Alfa A Johnson Matthey Company, 1997-1998.
- [8] Wikipédia fr.wikipedia.org.



Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique de recherche de l'équipe MITEA de l'IES visant le développement de micro-capteurs thermiques à base de matériaux pyroélectriques. Dans ce but, la fabrication et la caractérisation de couches minces pyroélectriques de bonne qualité étaient le principal objectif de cette thèse. Nous avons choisi d'étudier le tantalate de lithium (LiTaO_3) dont les propriétés physiques du cristal sont relativement bien connues et particulièrement adaptées à la réalisation de détecteur pyroélectrique infra-rouge. Le potentiel d'applications basées sur ce matériau justifiait la mise en place de moyen humain et matériel afin d'élaborer le LiTaO_3 en couche mince. De plus, pour ce type d'application, il est important de maîtriser l'électrode arrière ainsi que les différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation du micro-capteur.

Le fil conducteur de mon travail a donc été la réalisation d'un micro-capteur IR à base de couches minces de LiTaO_3 déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron.

A cet effet, une étude matériau de LiTaO_3 a été menée en parallèle avec celle de l'électrode arrière en oxyde de ruthénium déposée par pulvérisation cathodique RF afin d'optimiser les paramètres de croissance de l'empilement complet. Pour cela, nous avons fait varier de nombreux paramètres de croissance : la composition de la cible, la puissance RF, le pourcentage d'oxygène, la pression des gaz, la température... Nous nous sommes intéressés aux propriétés morphologiques, cristallographiques et diélectriques des couches de LiTaO_3 . Par la suite, nous avons étudié les propriétés pyroélectriques en quasi-statique et en dynamique du système.

La clef de ce travail reposait sur la qualité de l'électrode arrière qui détermine la qualité et la rugosité du reste de l'empilement. Afin d'améliorer également l'interface avec le contact avant (plot d'aluminium), nous avons aussi optimisé la qualité du LiTaO_3 de manière à limiter la rugosité de surface. Pour cela et à partir du modèle de Movchan Demchishin, les couches de LiTaO_3 doivent être déposées à des températures supérieures ou égales à 400 °C. Nous avons donc développé un contact arrière qui soit stable en température jusqu'à 650 °C pendant 7h, durée totale de dépôt du LiTaO_3 . Dans ces conditions, la cristallinité optimale du tantalate de lithium est obtenue pour une température de croissance de 610 °C avec une cible enrichie en lithium : $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, 55 %-45 %.

Cette étude nous a également permis de montrer que l'orientation préférentielle le LiTaO_3 élaboré avec une cible enrichie en Li dépendait fortement de la composition en oxygène du plasma.

Les caractérisations diélectriques ont permis de recouper et comparer les résultats obtenus à partir des caractérisations morphologiques et structurales. Néanmoins, les mesures pyroélectriques restent le principal critère de qualité du système. Elles ont mis en évidence la présence de charges parasites se superposant à l'effet pyroélectrique. Pour les échantillons déposés avec la cible stœchiométrique, la valeur du coefficient pyroélectrique p diminue dans le temps ($60 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ à $10 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$) tandis qu'avec la cible enrichie en Li, la valeur de p est constante de l'ordre de $20 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ (à 400°C).

Pour l'application capteur, il s'est avéré nécessaire de développer des couches présentant des propriétés pyroélectriques stables dans le temps, nous avons donc poursuivi l'étude avec la cible enrichie en Li. Le coefficient pyroélectrique moyen est dans ce cas de $40 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, il a été obtenu de manière reproductible pour les conditions de dépôt suivantes :

- Température du substrat : 620°C .
- Mélange gazeux : 10 % O_2 - 90 % Ar.
- Puissance RF injectée : 50 W.
- Distance Cible-substrat : 5 cm.
- Pression de travail : 5 mTorr.

Afin d'améliorer les propriétés pyroélectriques de ces couches, nous avons réalisé un polling tout de suite après le dépôt, dans le bâti du magnétron : la valeur du coefficient pyroélectrique a augmenté de 20 %, soit une valeur moyenne de $50 \mu\text{C}/\text{K}\text{m}^2$.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la réalisation d'un détecteur IR. Nous avons ainsi réalisé plusieurs dispositifs avec notamment des membranes dégagées de $\text{LiTaO}_3/\text{RuO}_2/\text{Ru}/\text{SiN}_x$. Les premiers résultats obtenus ont montré l'influence de la géométrie du système sur ses performances et ont permis la mesure de leur bande passante. La valeur de cette bande passante est comprise entre 32 Hz et 795 Hz.

Même si le détecteur doit être encore amélioré, le travail accompli permet cependant d'apprécier tout l'intérêt de ces couches minces intégrées dans des micro-systèmes en utilisant les techniques classiques de la microélectronique.

Les objectifs que nous nous étions fixés au début de ce travail ont été majoritairement atteints à savoir: la croissance, l'optimisation des propriétés pyroélectriques de couches minces de LiTaO_3 sur des membranes de nitrure de silicium (500 nm d'épaisseur) et enfin la réalisation de détecteur IR pyroélectrique.

Les perspectives de ce travail à court terme ont pour but l'optimisation du détecteur IR, elles portent en particulier sur:

- l'optimisation du contact arrière entre autre en ajoutant une couche de platine afin d'améliorer la conductivité de l'électrode arrière,
- l'amélioration des différentes étapes technologiques dans la perspective d'obtenir le matériau actif sur des ponts suspendus, afin de restreindre les pertes thermiques avec le substrat de SiN_x et d'étendre le domaine d'applications des couches minces pyroélectriques aux micro-capteurs inertiels.
- en optimisant l'électronique de mesure et le banc de caractérisation (en utilisant un laser modulé en fréquence, une lentille pour focaliser le signal à la surface du plot de mesure).

A plus long terme, l'introduction de couches actives de LiTaO_3 est envisagée dans les capteurs inertiels déjà développés dans le groupe MITEA notamment les anémomètres. La valeur de la sensibilité en température de l'ordre de 10^{-6} K pour le LiTaO_3 comparée à celle des résistances de platine (environ 10^{-3} K), en fait, un excellent candidat pour la détection thermique du déplacement d'une bulle d'air chaud dans une cavité en silicium.



ANNEXE I

LES MECANISMES RESPONSABLES DU COURANT THERMOSTIMULE (TSD)

Dans les électrets de type polaire, la désorientation dipolaire est l'un des mécanismes responsables du courant TSC. Cette désorientation tend à détruire la polarisation permanente par une redistribution aléatoire des dipôles. Une rotation couplée des paires de charges positives-négatives est à l'origine de ce mécanisme. Elle requiert une certaine énergie, qui dans le solide peut s'élever à quelques électrons volt par dipôle.

Ce phénomène est facilité par l'augmentation de la température, les charges se déplacent alors plus facilement dans le réseau cristallin du matériau. La décharge par désorientation d'un dipôle est donc thermiquement active et peut être accélérée par le chauffage. L'énergie de désorientation ou énergie d'activation est spécifique à un type de dipôle.

La courbe du courant en fonction de la température est associée à l'énergie d'activation selon la relation :

$$\ln(I_{TSC}) = \ln(A) \left(\frac{-E_A}{k_B T} \right) \quad \text{A.1}$$

La courbe présente une série de pics, chacun de ces pics correspondant à une énergie d'activation spécifique. Les dipôles dont l'énergie d'activation est faible sont désorientés à basses températures tandis que les dipôles présentant de grandes énergies d'activation sont désorientés à des températures plus élevées.

Pour un spectre d'énergie d'activation peu étendu il est approprié de supposer une distribution continue d'énergie d'activation où les pics fusionnent et se chevauchent pour donner un pic plus large. Les pics larges sont souvent le résultat de désorientation de groupe polaire à basse température. Une autre cause possible de cette différence apparente de largeur de pic est une différence de masse rationnelle du dipôle. Le dipôle est désorienté par le mouvement de déplacement de sa chaîne. Ce phénomène est spécifique aux polymères.

En plus des dipôles, les électrets contiennent souvent des charges d'espace immobiles. Ces charges ne sont pas uniformément stockées et souvent placées près des électrodes.

Pendant le chauffage, elles seront mobiles et neutralisées par l'une ou l'autre des électrodes, ou recombinaison dans le volume avec une charge de signe opposée. Le flux de charge est de deux types : de la conduction, les charges dérivent dans le champ électrique local et de la diffusion associée à un gradient de concentration. En général, le champ électrique est contrôlé.

Les pics de charge d'espace apparaissent à plus haute température que les pics associés à la désorientation de dipôle. La désorientation des dipôles requiert des rotations locales tandis que la neutralisation des charges d'espace nécessite un déplacement supérieur à quelques distances atomiques [1].

A hautes températures, le propre mouvement des charges d'espace est accompagné par un second mécanisme de neutralisation nommé : recombinaison avec génération thermique de porteurs. Des porteurs sont générés uniformément dans l'intégralité de l'échantillon par dissociation d'entité neutre. Elles sont responsables de la conductivité du matériel. La conductivité peut être de type électronique ou ionique, il est connu que les ions contribuent en grande partie à la conduction ohmique. Les pertes de charges d'espace en dehors de la recombinaison avec les porteurs ne sont pas souvent apparentes. Dans les électrets avec des courants TSC rapides, le phénomène passe complètement inaperçu. La conduction nette du courant devient nulle parce qu'il n'y a pas de tension à travers l'échantillon.

Une augmentation conséquente du nombre de porteurs libres et quelques fois de la conductivité peut aussi être induite par de la lumière ou des radiations nucléaires. Les matériaux dont la conductivité change appréciablement quand ils sont illuminés, sont appelés photoconducteurs. Des électrets peuvent ainsi être fabriqués par bombardements d'électrons. On observe une production localisée de paire électron-trou sur la partie de l'échantillon absorbant les radiations.

Les charges d'espace peuvent être décrites de deux façons [1]. Si les charges d'espace sont des ions, elles sont généralement considérées comme étant libres de se déplacer avec l'activation thermique de la mobilité. Ceci peut être visualisé comme un saut d'une vacance vers une autre dont la barrière de potentiel est égal à l'énergie d'activation.

Si cependant les charges sont des électrons ou des trous, il est très approprié de les visualiser comme étant immobilisées, dans des pièges locaux. Le chauffage fait passer leurs niveaux énergétiques dans des bandes d'énergie permises, ils peuvent alors se déplacer librement dans le matériau, en direction des électrodes. Si les porteurs électroniques sont piégés à un niveau énergétique simple, la courbe du courant TSC présente un pic. En général

il y a plus d'un pic indiquant que les porteurs occupent plusieurs niveaux d'énergies. Pour les cristaux solides, la plupart du temps, le dépiégeage de porteurs électroniques est analysé avec les bandes d'énergies et le gap. Néanmoins, de nombreux électrets sont amorphes ou partiellement cristallins. La désorganisation structurelle de ces matériaux génère, dans de nombreuses régions localisées, des bandes d'énergies interdites. Ces niveaux de pièges diffèrent en nombre et en profondeur. Les énergies de gap sont donc remplacées par des pseudo groupes pour qui la densité d'état reste finie. Il est alors difficile d'associer à un porteur partiellement localisé une énergie. Mott *et al* ont proposé de baser la définition du transport de bandes dans les matériaux amorphes sur la mobilité des porteurs [1].

La neutralisation du courant TSC dépend en partie de la nature des électrodes. Il faut faire la distinction entre électrodes neutre, ohmiques et bloquées. Les électrodes neutres ne gèrent pas la neutralisation de la charge arrivant sur l'échantillon avec le courant TSC. Les électrodes ohmiques injectent des porteurs de signes opposés à la charge de l'échantillon. Les électrodes bloquantes d'un autre coté préviennent l'injection et la neutralisation de charges.

[1] G.M. SESSLER, Electrets, App. Phys.,1980, 33, pp 81-201.

RESUME : Cette thèse décrit les différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un détecteur IR pyroélectrique en couches minces de LiTaO_3 , depuis l'étude matériau aux procédés de la microélectronique. Le premier chapitre reprend le principe de l'effet pyroélectrique dans les détecteurs IR. Les propriétés physiques et chimiques du cristal de LiTaO_3 sont données dans le second chapitre. Le troisième chapitre fait l'inventaire des outils et des techniques de dépôts utilisés pour réaliser l'empilement de base du détecteur IR (contact avant/ couche pyroélectrique / contact arrière). Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux. Le quatrième et le cinquième chapitres présentent respectivement l'étude matériau des couches minces de dioxyde de ruthénium qui servent de contact arrière et l'étude matériau des couches minces pyroélectriques de LiTaO_3 . La pulvérisation cathodique RF et la pulvérisation cathodique RF magnétron sont les deux méthodes de dépôt utilisées. L'électrode supérieure est déposée par évaporation thermique pour les plots d'aluminium ou par pulvérisation cathodique RF pour les pistes en NiCr. Les caractérisations diélectriques présentées dans le sixième chapitre ont montré que la présence d'une couche d'accroche de Ru à l'interface substrat électrode enterrée diminue de moitié les pertes dans le diélectrique. Ces caractérisations ont également permis de mettre en évidence l'influence des conditions de dépôt des couches de LiTaO_3 sur leurs propriétés diélectriques. Ces tendances sont confortées par les résultats obtenus par des mesures du coefficient pyroélectrique présentées dans le septième chapitre. Ce chapitre met en avant le rôle du contact arrière quant à la présence de charges parasites pouvant se superposer à l'effet pyroélectrique permanent. Pour une cible enrichie en Li, les couches peuvent présenter des coefficients pyroélectriques de $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ ($180 \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ pour le cristal massif de LiTaO_3). Le dernier chapitre est consacré à la réalisation du détecteur pyroélectrique IR (micro-usinage, électronique associée) et à sa réponse en courant.

TITLE : Realisation and characterisation of LiTaO_3 pyroelectric thin films by RF magnetron sputtering for IR detector's applications

ABSTRACT : This thesis relates different steps for manufacturing IR pyroelectric detector with LiTaO_3 thin films. The first chapter treats pyroelectric effect in IR detectors. LiTaO_3 crystal's chemical and physical properties are shown in second chapter. The characterisation tools and technicals of deposition used to realise the study system (top electrode / pyroelectric film / back electrode) are presented in the third chapter. The fourth and the fifth chapters respectively present the material study of ruthenium oxide thin films deposited by RF sputtering which are used as back contact and the material study of the pyroelectric LiTaO_3 thin films elaborated by RF magnetron sputtering. The top electrode is deposited by thermal evaporation of Al or by RF sputtering for NiCr contacts. In the sixth chapter, dielectric characterisations showed that Ru film presence at interface between RuO_2 film and substrate decreases the dielectrics loses. These characterisations also showed the influence of LiTaO_3 growth conditions on their dielectric properties. These results are in agreement with measurements of pyroelectric coefficients presented in the seventh chapter. In addition, this chapter examines the effect of parasite charges on the pyroelectric current. In part, the effect is attributed to interface between LiTaO_3 and back electrode. For Li enriched target, the thin films can present pyroelectric coefficient equal to $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ (LiTaO_3 bulk crystal is $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$). The last chapter is devoted to IR pyroelectric detector realisation (micro using, associated electronic) and current reponsivity.

DISCIPLINE : Electronique, optronique et systèmes

MOTS-CLES :

Tantalate de lithium

Détecteur pyroélectrique IR

Pulvérisation cathodique RF magnétron

Dioxyde de ruthénium

Pyroélectricité

Couches minces

Membrane

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Institut d'Electronique du Sud (IES)

Université des Sciences et techniques du Languedoc Montpellier II

Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier, Cedex 5, France