

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques Mirande, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne,  
Ecole doctorale Carnot-Pasteur

THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Bourgogne  
Discipline : Chimie-Physique  
Spécialité : Sciences de la matière

par Arnaud Cacucci

**Croissance de multicouches périodiques métal/oxyde :  
relation structure / comportement électrique dans les  
systèmes à base de titane et de tungstène**

Soutenue le 27/02/2014

Jury :

Epicier Thierry, Directeur de Recherche au CNRS, INSA de Lyon (rapporteur)

Vaz Filipe, Associate Professor, Université de Minho (rapporteur)

Maglione Mario, Directeur de Recherche au CNRS, Université de Bordeaux (président)

Imhoff Luc, Professeur des Universités, Université de Bourgogne, Dijon (co-directeur de thèse)

Martin Nicolas, Professeur des Universités, ENSMM, Besançon (co-directeur de thèse)

Potin Valérie, Maître de Conférences, Université de Bourgogne, Dijon (co-encadrant de thèse)

*à Hugo & Elodie*

## Remerciements

Je tiens tout d'abord remercier mes rapporteurs de thèse ainsi que le président de mon jury pour les commentaires et conseils avisés qu'ils m'ont apporté. Je remercie la structure qui m'a permis d'en arriver jusqu'ici : l'Université de Bourgogne et l'UFR Sciences et Techniques de Dijon Mirande où j'ai passé les années les plus folles et les plus formatrices de ma vie ; ainsi que messieurs Gilles Bertrand et Alain Dereux pour m'avoir soutenu en tant que directeur de l'ICB et permis d'obtenir une bourse de thèse.

J'ai beaucoup appris des différentes rencontres durant ce long parcours et j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont croisé ma route et avec qui il faisait bon vivre et discuter tout au long de cette folle épopée. De mes ex-camarades trublions du Master Nano aux personnels techniques toujours disponibles, de mes collègues aux différents enseignants qui m'ont formé étant étudiant, je remercie tous ceux avec qui j'ai adoré perdre mon temps à refaire le monde, échanger et décompressé.

C'est aussi avec une grande honnêteté que je remercie les deux laboratoires qui m'ont accompagné durant ces années de thèse, car à l'ICB de Dijon et à l'institut FEMTO-ST de Besançon, les deux équipes respectives Nano-SIOM et MINAMAS sont vraiment très accueillantes. Les personnes s'y trouvant sont ouvertes d'esprit et toutes très sympathiques, ce qui a grandement facilité mon adaptation au monde de la recherche. De plus, la collaboration fructueuse lors de mes travaux de recherche entre ces deux équipes et laboratoires m'ont permis d'observer que la mixité et la confrontation des expériences et des savoirs étaient l'une des clefs d'une recherche aboutie et agréable à mener. Je remercie donc chaleureusement chaque membre de ces équipes, collègues, stagiaires et en passant bien sûr par mes secrétaires préférées à qui j'en ai fait (un peu) bavé. Je pense particulièrement à Agnès et sa volonté légendaire qui ne m'a jamais asséné un seul coup sur la tête malgré les déboires administratifs dans lesquels je l'entraînée. Merci d'avoir préservé mes neurones car j'en avais besoin (et j'en ai toujours besoin hein ;-).

Je remercie aussi mon trio de choc d'encadrant : Valérie, Nicolas et Luc. Car chanceux pour chanceux, il faut avouer que je ne pensais pas encore une fois aussi bien tomber. Coaché par vos soins, j'ai appris beaucoup de chacun de vous trois et j'ai vraiment aimé échanger, discuter et confronter des idées avec vous trois. Je vous dois beaucoup et si j'ai cette impression c'est peut-être dû à la belle complémentarité productive qu'il m'a été donné d'observer durant ces années en vous regardant travailler ensemble. Donc un grand merci à vous trois pour m'avoir porté et supporté et merci à vous d'être ce que vous êtes : de très belles personnes avant tout.

Sans transition, restons dans l'émotion. Je voudrais aussi remercier ma famille qui est pour beaucoup dans ce que je suis aujourd'hui. Particulièrement toi Elodie, qui m'a soutenu malgré les nombreux moments de doutes de ces années de thèse. Bien sûr, je te dois bien plus qu'un simple grade de docteur mais ça, je le garde pour moi. Il y a bien une chose dont je peux parler, c'est cette petite boule d'énergie qu'on a nommé Hugo. Un petit être qui aurait pu inventer l'échelle de Richter, mais qui avec toi m'a toujours insufflé l'envie de repousser mes limites et d'aller de l'avant. Je vous aime mes amours et merci pour tout.

*Arnaud*

## **Résumé :**

Les multicouches périodiques ont trouvé de nombreuses applications dans les domaines de l'optique, de la mécanique ou encore de l'électronique. Néanmoins, peu d'études se concentrent sur les réponses électriques des structures métal/oxyde périodiques vis-à-vis de la température. L'intérêt de ces travaux s'est porté sur la caractérisation des systèmes produits et l'étude de leurs propriétés électriques en température. Dans les systèmes TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et WO/W/WO/WO<sub>3</sub>, respectivement à base de titane et de tungstène élaborés par le procédé de gaz réactif pulsé, des modèles de structures sont établis grâce à la microscopie électronique en transmission pour des épaisseurs de sous-couches comprises entre 1,3 et 50,8 nm. Puis, cette étude met en lumière une modification des comportements électriques classiques des matériaux en température, ainsi que l'existence d'une relation empirique entre la variation de résistivité électrique et les structures multicouches périodiques métal/oxyde. Cette relation montre que la résistivité de ces structures multicouches métal/oxyde peut donc être prévue grâce à la corrélation entre les conditions opératoires et les structures produites. Une fois les limites de cette relation établies, ce manuscrit propose une ouverture vers une nouvelle nanostructuration périodique. Elle combine la technique de dépôt sous incidence oblique et la technique de gaz réactif pulsé afin de produire les premiers films composés de colonnes inclinées et d'alternances périodiques métal/oxyde.

**Mots clefs :** Multicouches métal/oxyde ; Pulvérisation cathodique à courant continu ; Microscopie électronique en Transmission ; Résistivité électrique ; Titane ; Tungstène.

## **Abstract:**

Periodic multilayers have found many applications in the fields of optics, mechanics or electronics. However, few studies focus on the electrical responses of the metal/oxide periodic structures versus temperature. The interest of this work was focused on the characterization of the multilayers and their electrical properties versus temperature. In TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> and WO/W/WO/WO<sub>3</sub> systems produced by the reactive gas pulsing process, sample structures were established by transmission electron microscopy for sublayers thicknesses between 1.3 and 50.8 nm. Then, this study highlights a modification of conventional electrical behavior versus temperature. An empirical relationship was established between the electrical resistivity variation and the metal/oxide periodic multilayer structures. The correlation between the operating conditions and the produced structure allows predicting the resistivity of these metal/oxide multilayer structures. Finally, this manuscript paves the way to a new periodic nanostructuration with the combined use of glancing angle deposition and gas reactive pulsing process to produce the first films composed by inclined columns and periodic metal/oxide alternations.

**Key words:** metal/oxide multilayers ; DC magnetron sputtering ; Transmission Electron Microscopy ; Electrical resistivity ; Titanium ; Tungsten.

Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux .....	xii
Table des acronymes et des abréviations utilisés .....	xiv
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Etat de l’art : la pulvérisation cathodique.....</b>	<b>4</b>
I. Elaboration de couches nanométriques .....	4
I.1. Approche de création .....	4
I.2. Structuration à l’échelle nanométrique .....	5
I.3. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	7
II. Méthode d’élaboration employée et prévision de structure.....	7
II.1. La pulvérisation cathodique DC magnétron réactive.....	7
II.2. Principe .....	8
II.2.1. Le plasma.....	8
II.2.2. L’atmosphère réactive .....	8
II.2.3. Réactions dans l’enceinte de dépôt.....	9
II.3. Croissance des couches.....	10
II.4. Modèles de structures .....	12
III. Les techniques de nanostructuration RGPP et GLAD.....	13
III.1. La technique RGPP.....	13
III.1.1. Principe.....	13
III.1.2. Architectures produites.....	16
III.2. La technique GLAD.....	17
III.2.1. Principe.....	17
III.2.2. Architectures possibles .....	19
III.2.3. Propriétés des films GLAD .....	20
IV. Conclusion.....	21
Bibliographie du chapitre I.....	22
<b>Chapitre II. Intérêt des structurations multicouches à l’échelle nanométrique .....</b>	<b>26</b>
I. Intérêt d’une nanostructuration multicouche .....	26
I.1. Multicouches : un concept général .....	26
I.2. Les propriétés fonctionnelles des multicouches périodiques .....	28
I.2.1. Propriétés électriques.....	28
I.2.2. Autres propriétés .....	30
II. Problématique.....	33
III. Description des matériaux utilisés .....	37

III.1.	Le couple Ti/TiO <sub>2</sub> .....	37
III.1.1.	Le titane métallique .....	37
III.1.2.	Les oxydes de titane .....	38
III.1.3.	Etat de l'art sur l'utilisation du couple Ti/TiO <sub>2</sub> (ou Ti/TiO/TiO <sub>2</sub> ).....	40
III.2.	Le couple W/WO <sub>3</sub> .....	41
III.2.1.	Le tungstène métallique.....	41
III.2.2.	Les oxydes de tungstène .....	41
III.2.3.	Etat de l'art sur l'utilisation du couple W/WO <sub>3</sub> .....	42
IV.	Conclusion .....	42
	Bibliographie du chapitre II .....	43
	<b>Chapitre III. Conditions opératoires d'élaboration et méthodes de caractérisation .....</b>	<b>48</b>
I.	Dispositif expérimental de dépôt de couches minces .....	48
I.1.	Appareillage DC magnétron et gaz pulsé .....	48
I.2.	Préparation des substrats.....	50
I.3.	Paramètres expérimentaux RGPP .....	51
I.4.	Paramètres expérimentaux GLAD.....	53
II.	Microscopie électronique en transmission.....	53
II.1.	Préparation des échantillons .....	54
II.2.	Description et principe du MET .....	55
II.3.	Mode imagerie conventionnelle.....	58
II.4.	Mode diffraction électronique en aire sélectionnée .....	59
II.5.	Mode microscopie haute résolution METHR .....	59
II.6.	Analyse dispersive en énergie EDX .....	60
II.7.	Dispositif d'imagerie filtrée GIF .....	61
II.8.	Microscopie électronique en transmission en mode balayage : STEM .....	64
III.	Mesures électriques .....	64
III.1.	Méthode de van der Pauw.....	64
III.2.	Méthode de mesure de résistivité en fonction de la température .....	66
III.3.	Méthode de mesure par effet Hall.....	66
III.4.	Méthode de détermination de la mobilité .....	69
IV.	Autres méthodes de caractérisations.....	69
IV.1.	Relevé des courbes de tension/pression.....	69
IV.2.	La profilométrie de spectroscopie de photoélectrons X.....	71
IV.3.	Diffraction des rayons X.....	72
IV.4.	Microscopie électronique à balayage.....	73

V. Conclusion.....	73
Bibliographie du chapitre III .....	74
<b>Chapitre IV. Structure des systèmes multicouches périodiques élaborés par RGPP.....</b>	<b>76</b>
I. Etude de la morphologie des systèmes multicouches produits par RGPP.....	76
I.1. Les analyses MEB .....	76
I.2. Etude systématique de la morphologie par MET.....	77
I.2.1. Influence de la période $\Lambda$ sur la morphologie .....	77
I.2.2. Mesure des paramètres caractéristiques des multicouches périodiques .....	79
II. Composition élémentaire .....	81
II.1. Etudes profilométriques XPS et EDX.....	81
II.1.1. Profils XPS des systèmes multicouches périodiques : cas du couple $\text{TiO}_x/\text{Ti}$ .....	81
II.1.2. Profils EDX des systèmes multicouches périodiques : cas du couple $\text{WO}_x/\text{W}$ .....	82
II.2. Etude spectrométrique dispersive en énergie des rayons X (EDX) .....	84
III. Structure cristalline du système $\text{WO}_3/\text{W}$ .....	87
III.1. Etude DRX.....	87
III.2. Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR).....	89
III.3. Analogie entre les systèmes $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ et $\text{WO}_3/\text{W}$ .....	91
IV. Structure cristalline des systèmes $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ .....	91
IV.1. Etude DRX.....	91
IV.2. Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR).....	94
IV.2.1. Domaines majoritaires A et B : amorphes et/ou faiblement cristallisés .....	95
IV.2.2. Domaines minoritaires et cristallins C, D et E .....	97
V. Discussion des résultats .....	101
V.1. Composition des couches métalliques .....	101
V.2. Modèle de structure et croissance .....	102
V.3. Les interfaces entre les couches métal/oxyde .....	104
V.3.1. Cas des systèmes multicouches à base de titane.....	104
V.3.2. Cas des systèmes multicouches à base de tungstène .....	106
VI. Conclusion.....	113
Bibliographie du chapitre IV .....	114
<b>Chapitre V. Comportement électrique et transport électronique des films périodiques RGPP .....</b>	<b>116</b>
I. Etude de la nature électrique et du comportement en température des systèmes multicouches périodiques $\text{TiO}/\text{Ti}/\text{TiO}/\text{TiO}_2$ et $\text{WO}/\text{W}/\text{WO}/\text{WO}_3$ .....	116
I.1. Gamme de résistivités produites .....	116
I.2. Effet Hall.....	117

I.3.	Evolution de la résistivité en température.....	118
I.3.1.	Les systèmes à base de titane .....	120
I.3.2.	Les systèmes à base de tungstène.....	121
II.	Influence des paramètres structuraux sur la résistivité des multicouches périodiques métal/oxyde . .....	122
II.1.	Notions préliminaires sur la conduction d'un métal .....	125
II.2.	Influence de l'épaisseur totale du film dans le cas de l'étude.....	126
II.3.	Le paramètre d'épaisseur de couche métallique $\lambda_{\text{met}}$ .....	127
II.4.	Le paramètre d'épaisseur de couche d'oxyde $\lambda_{\text{ox}}$ .....	128
II.5.	Le rapport d'épaisseur de couche métal/oxyde $\chi$ .....	129
II.6.	Le paramètre $\chi'$ .....	132
II.7.	Etablissement d'une loi de résistivité pour les systèmes multicouches périodiques métal/oxyde .....	135
III.	Discussion des résultats .....	136
III.1.	Discussion sur le comportement en température .....	136
III.1.1.	Evolution de $\chi'$ en fonction de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité.....	137
III.1.2.	Lien entre comportement électrique en température et concentration d'impuretés ionisées .....	138
III.1.3.	Etablissement des modèles de conduction.....	140
III.2.	Les limites de la dépendance structure/propriétés .....	144
III.2.1.	Le paramètre $\beta$ et ses composantes transversale et longitudinale.....	144
III.2.2.	La limite basse où $\lambda_{\text{ox}} = 0$ nm reliant la résistivité à celle du métal pur.....	145
III.2.3.	La limite haute où $\lambda_{\text{met}}$ est faible et $\epsilon_{\text{tot}}$ très grande .....	146
IV.	Conclusion.....	147
	Bibliographie du chapitre V .....	148
	<b>Chapitre VI. Structure multicouche périodique : ouverture sur une nanostructuration RGPP et GLAD .....</b>	<b>150</b>
I.	Variation des conditions opératoires RGPP .....	150
I.1.	Influence du débit en $\text{O}_2$ .....	151
I.2.	Influence du débit en Ar .....	154
II.	Variation de nanostructures : RGPP et GLAD .....	156
II.1.	Autres possibilités de nanostructurations multicouches périodiques.....	156
II.1.1.	Suppression des couches interstitielles TiO et WO .....	156
II.1.2.	Détermination précise d'épaisseurs critiques traversées par les porteurs de charge . .....	156

II.2. Nanostructuration colonnaire de multicouches périodiques : Combinaison RGPP et GLAD .....	157
II.2.1. Nanostructuration colonnaire 1D.....	157
II.2.2. Nanostructuration colonnaire 2D et 3D.....	161
III. Conclusion.....	162
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>163</b>

## Liste des figures

<i>Figure I.1. Exemples d'approche a) descendante : buste d'Albert Einstein sculpté sur glaise et b) ascendante : réplique du visage avec des briques de Lego®. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.3. Exemple de variation de composition chimique de films d'oxynitrides de titane élaborés par pulvérisation cathodique réactive [18]. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.4. Collisions entre un ion argon et la surface à pulvériser provoquant l'éjection d'un atome de la cible métallique [25]. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figure I.5. Énergie du germe en fonction des énergies de volume et de surface [26].....</i>	<i>11</i>
<i>Figure I.6. Modèles structuraux de couches en fonction de la température et de la pression d'argon d'après a) Movchan et Demchishin [29], b) Thornton [30]. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figure I.7. Schéma de principe de la pulsation d'un gaz réactif au cours du temps. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I.8. Les différents types de signaux applicables à la pulsation de gaz réactifs. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.9. Illustration des régimes de pulvérisation métallique et d'oxyde se déroulant au cours du temps par la technique RGPP. ....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.10. Clichés de microscopie électronique en transmission des multicouches : de Ti/TiO<sub>x</sub> à gauche, de W/WO<sub>x</sub> au centre et Ta/TaO<sub>x</sub> à droite, élaborées grâce à la technique RGPP. ....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I.11. Phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure I.12. Schéma de principe de la technique GLAD. ....</i>	<i>18</i>
<i>Figure I.13. Illustrations des trois architectures réalisées pendant ces travaux. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.14. Structures 3D : a) association de spirales et de colonnes verticales de silicium [59], b) demi-lunes de chrome [60], c) spirales carrées de silicium [61], d) variation périodique de section en TiO<sub>2</sub> [62], e) spires continues de MgF<sub>2</sub> [48], f) spires continues capées de MgF<sub>2</sub> [48].....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.1. Schémas des différentes structures multicouches utilisées. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figure II.2. Conductivité en température des multicouches périodiques CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de leurs sous-périodes [28]. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figure II.3. Conductivité DC en température et énergie d'activation pour différentes épaisseurs de couches à rapport d'épaisseurs TiO<sub>2</sub>/Ti constant [30]. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figure II.4. Premier résultat publié en 1987 sur les variations du module de Young d'un revêtement multicouche TiN/VN en fonction de la période <math>\Lambda</math> du super réseau [25]. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.5. Schéma d'un miroir multicouche optique. ....</i>	<i>31</i>

Figure II.6. Transmission optique des multicouches Ti/TiO <sub>x</sub> de période $\Lambda < 25$ nm élaborées par le procédé de gaz réactif pulsé (RGPP).....	32
Figure II.7. Réponses résistives classiques en température des matériaux encadrant les possibilités souhaitées de mélange des propriétés électriques par nanostructuration de multicouches périodiques.....	34
Figure II.8. a) Résistivité de différents métaux en fonction de la température et b) résistivité à différentes températures du cuivre en fonction de l'épaisseur de la couche déposée [52]. .....	34
Figure II.9. Schéma de principe du fonctionnement d'un capteur de gaz à détection conductimétrique dans le cas où la conduction du matériau est invariante en température.....	36
Figure II.10. Schéma de la structure hexagonale $\alpha$ -Ti avec l'annotation des positions atomiques du titane, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction $\langle 001 \rangle$ .....	38
Figure II.11. Schéma de la structure quadratique du rutile-TiO <sub>2</sub> avec l'annotation des positions atomiques du titane et de l'oxygène, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction $\langle 001 \rangle$ . .....	39
Figure II.12. Schéma de la structure cubique à faces centrées cfc-TiO avec l'annotation des positions atomiques du titane et de l'oxygène, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction $\langle 111 \rangle$ .....	40
Figure II.13. Schéma de la structure cubique à faces centrées $\beta$ -W avec l'annotation des positions atomiques du tungstène. ....	41
Figure III.1. Schéma du dispositif expérimental de pulvérisation DC magnétron.....	48
Figure III.2. Schéma de l'enceinte de dépôt. ....	49
Figure III.3. Schéma du porte échantillon contenant deux types de substrats.....	50
Figure III.4. Injection pulsée de l'oxygène en fonction du temps. ....	51
Figure III.5. Schéma représentant la variation des paramètres caractéristiques des multicouches périodiques en fonction du rapport cyclique $t_{on}/T$ .....	52
Figure III.6. (a) Schéma de l'insertion du sandwich dans le cylindre, (b) celui du sandwich inséré au centre du cylindre et (c) les zones d'observation correspondant aux bords du trou.....	55
Figure III.8. Schéma d'un dispositif MET.....	57
Figure III.9. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission. ....	58
Figure III.10. Spectres EDX obtenus via le détecteur JEOL 2300 EDT pour a) une période métallique de titane, b) une période d'oxyde TiO <sub>2</sub> ; et via le détecteur BRUKER Quantax XFlash® 5030T SDD pour c) une période métallique de tungstène et d) d'une période d'oxyde WO <sub>3</sub> . ....	61
Figure III.11. Schéma du système GIF fourni par GATAN [14].....	62
Figure III.12. Spectre EELS de référence GATAN pour le tungstène [14].....	63
Figure III.13. Résistances $R_A$ et $R_B$ et principe de mesure. ....	65

Figure III.14. Tension de Hall et force de Lorentz. ....	67
Figure III.15. Evolution du potentiel de la cible au cours d'une période d'impulsion d'oxygène pour des échantillons à base de tungstène [21]. ....	70
Figure III.16. Pression de pulvérisation en fonction du temps pour les impulsions rectangulaires de l'oxygène avec différents rapports cycliques pour des films de $TiO_xN_y$ [23]. ....	71
Figure IV.1. a) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon $WO_x/W$ de période $\Lambda = 14$ nm et b) Cliché MET haute résolution de l'interface substrat-dépôt d'un échantillon $TiO_x/Ti$ . ....	77
Figure IV.2. Images MET d'une coupe transverse des films multicouches déposés sur substrat $Si(100)$ pour différentes périodes $\Lambda$ a) $TiO_x/Ti$ b) $TiO_x/Ti$ en mode d'imagerie champ sombre et c)-d) $WO_x/W$ . ....	78
Figure IV.3. Profil XPS obtenu pour un échantillon $TiO_x/Ti$ de période $\Lambda = 34,6$ nm avec les fenêtres énergétiques de la raie $Ti_{2p}$ de spectres XPS sélectionnées a) sur une couche métallique et b) sur une couche oxydée. ....	81
Figure IV.4. Influence de la baisse de l'énergie des ions $Ar^+$ primaires avec le même angle d'émergence des électrons sur la résolution en profondeur d'un profil XPS pour un échantillon titane de période $\Lambda = 40,0$ nm. ....	82
Figure IV.5. Image STEM en champ sombre d'un échantillon tungstène de période $\Lambda = 71,5$ nm et profils élémentaires du tungstène et de l'oxygène extraits du spectre-ligne acquis le long de la flèche. ....	83
Figure IV.6. Mesures EDX effectuées sur les périodes métalliques ( $C_{met}$ ) des systèmes multicouches $TiO_x/Ti$ et $WO_x/W$ en fonction des épaisseurs $\lambda_{met}$ croissantes. ....	85
Figure IV.7. Diffractogrammes DRX de l'échantillon de référence $W_{pur}$ et des dépôts de $WO_3/W$ pour des périodes allant de 3,3 à 71,5 nm. ....	88
Figure IV.8. a) Image METHR de l'échantillon $WO_x/W$ de période $\Lambda = 26,5$ nm avec insertion d'un cliché de diffraction SAED, pointant les distances $d_{200}$ et $d_{210}$ des phases de structure cristalline identique $\beta-W$ et/ou $\beta-W_3O$ . Cet exemple est représentatif de l'ensemble des échantillons $WO_x/W$ pour $\lambda_{met} > 9,0$ nm, b) Un axe de zone $[001]$ de la phase $\beta-W$ ou $\beta-W_3O$ avec les distances interplanaires $d_{200}$ et $d_{210}$ . ....	89
Figure IV.9. Modèle de structure des échantillons $WO_3/W$ nanostructurés périodiquement par la technique de gaz réactif pulsé (RGPP). ....	90
Figure IV.10. Images MET en section transverse du système $TaO_x/Ta$ réalisées pour a) $\Lambda = 5,4$ nm b) $\Lambda = 78,6$ nm et c) cliché SAED des couches $Ta_2O_5/Ta$ (les tâches correspondant à $d_{100}$ de $\alpha-Ta$ sont entourées). ....	91
Figure IV.11. Diffractogrammes de rayons X des échantillons $TiO_x/Ti$ de périodes allant de 14,0 à 40,0 nm. $\star$ = substrat Si ; $\bullet$ = cfc- $TiO$ ; $\square$ $\alpha$ -Ti. ....	93

Figure IV.12. Image MET en section transverse d'une multicouche $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ de période $\Lambda = 50$ nm, a) à faible grandissement et b) à plus fort grandissement avec l'annotation des différents domaines (A à E).....	94
Figure IV.13. Cliché METHR des domaines faiblement cristallisés (A et B) avec l'indexation dans la direction de croissance des distances interréticulaires $d_{111} = 0,241$ nm du cfc-TiO puis $d_{100} = 0,255$ nm de la phase $\alpha$ -Ti. ....	95
Figure IV.14. Cliché METHR de l'interface des domaines faiblement cristallisés (A et B) et totalement cristallins (C, D et E) d'un échantillon de période $\Lambda = 30$ nm. ....	96
Figure IV.15. Cliché METHR d'une structure colonnaire cristalline avec succession le long de la direction de croissance des axes de zones notés $\Theta$ indexés respectivement comme [001] du $\text{TiO}_2$ rutile, [0-11] du cfc-TiO et [00-1] de la phase $\alpha$ -Ti.....	97
Figure IV.16. Transformées de Fourier obtenues d'un cliché METHR sur une cristallite de la phase a) hexagonale de titane, b) cubique face centré de monoxyde de titane et c) rutile de dioxyde de titane ; ainsi que leurs simulations respectives d), e) et f).....	98
Figure IV.17. Cliché SAED réalisé sur un domaine cristallin avec l'indexation des plans des composés titane parallèles aux interfaces.....	99
Figure IV.18. Modèle de structure des échantillons $a\text{-TiO}_2$ (rutile- $\text{TiO}_2$ )/cfc-TiO/ $\alpha$ -Ti nanostructurés périodiquement par la technique de gaz réactif pulsé (RGPP).....	100
Figure IV.19. Diagrammes de phases Ti-O a) calculé par Cancarevic et al. [11] et b) établi par Diebold [10].....	101
Figure IV.20. Relevés tension/pression durant le dépôt d'un échantillon $\text{TiO}_2/\text{TiO}/\text{Ti}$ de période $\Lambda = 40$ nm (courbe moyennée en bleu et « expérimentale » en pointillés). ....	104
Figure IV.21. Relevés des tensions non moyennées pour l'échantillon $\text{WO}_3/\text{W}$ avec gradient de période $\Lambda$ . ....	106
Figure IV.22. Clichés METHR avec zoom sur les interfaces $\text{W}/\text{WO}_3$ et $\text{WO}_3/\text{W}$ . ....	108
Figure IV.23. Tension de la cible en fonction du temps mise en relation avec le profil d'intensité d'une image DF-STEM mesuré sur une période métallique (avec I représentant les sous-couches interstitielles).....	109
Figure IV.24. Cartographies du centre de la gaussienne (b) et de sa largeur à mi-hauteur (c) superposées à l'image STEM en champ sombre pour un échantillon à base de tungstène ( $\Lambda = 71,5$ nm), spectres EELS extraits de l'image-spectre pour a) la couche W et d) la couche $\text{WO}_3$ . ....	110
Figure IV.25. Cartographie STEM-EELS réalisée dans les mêmes conditions que la figure IV.23 précédente pour un échantillon à gradient de période $\Lambda$ .....	111
Figure IV.26. Comparaison des modèles de structures des deux systèmes avec $\otimes$ les axes de zones des colonnes cristallines des multicouches à base de titane. En bleu, les cristallites ou réseaux cristallins, en blanc les distances interréticulaires. ....	112

<i>Figure V.1. Comparaison de l'évolution de la résistivité en fonction de la température des systèmes à base de a) titane et b) tungstène.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure V.2. Evolution de la résistivité en fonction de la température des multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et leurs valeurs de TCR établies pour <math>\rho_0</math> à 298 K.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure V.3. Evolution de la résistivité en fonction de la température des multicouches périodiques WO/W/WO/WO<sub>3</sub> et leurs valeurs de TCR établie pour <math>\rho_0</math> à 298 K.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure V.4. Résistivité à température ambiante (<math>\rho_0</math>) des systèmes a) TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et b) WO/W/WO/WO<sub>3</sub>, pour une variation croissante de l'épaisseur de couches <math>\lambda_{met}</math>.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure V.5. Evolution de la résistivité à température ambiante (<math>\rho_0</math>) des systèmes TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> (a et c) et WO/W/WO/WO<sub>3</sub> (b et d) pour une variation croissante de l'épaisseur de période <math>\Lambda</math> (a et b) et du rapport d'épaisseur de couches <math>\chi</math> (c et d). ....</i>	<i>131</i>
<i>Figure V.6. Schéma représentant l'application du paramètre <math>\chi'</math> avec <math>x</math> l'indice stœchiométrique (<math>0 &lt; x &lt; 0.5</math>).....</i>	<i>132</i>
<i>Figure V.7. Evolution de la résistivité à température ambiante (<math>\rho_0</math>) des systèmes a) TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et b) WO/W/WO/WO<sub>3</sub> en fonction du paramètre <math>\chi'</math>.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure V.8. Résistivité électrique DC <math>\rho</math> en fonction de la température mesurée sur les multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>. La valeur du rapport <math>e_{tot}/\chi'</math> est systématiquement annoté.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure V.9. Résistivité à température ambiante <math>\rho_0</math> en fonction du rapport <math>e_{tot}/\chi'</math> pour les systèmes métal/oxyde produits par RGPP. ....</i>	<i>136</i>
<i>Figure V.10. Évolution de la mobilité en fonction de la concentration en porteurs de charge de type <math>n</math> des multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> avec annotation de la variation de température et des paramètres <math>\chi'</math> et <math>N_{II}</math> qui sont respectivement le rapport modifié d'épaisseurs des couches métal/oxyde et la concentration d'impuretés ionisées. ....</i>	<i>139</i>
<i>Figure V.11. Proposition d'un modèle de conduction dans les structures multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure V.12. Proposition d'un modèle de conduction dans les structures multicouches périodiques WO/W/WO/WO<sub>3</sub>.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure VI.1. Variation de l'épaisseur d'oxyde déposée en fonction du débit d'oxygène injecté avec annotation des stœchiométries relevées par EDX.....</i>	<i>152</i>
<i>Figure VI.3. Relevés de la tension et la pression en fonction du temps et des débits d'argon et d'oxygène.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure VI.4. Clichés MEB en mode électrons secondaires a) de la surface et b) de la tranche d'un échantillon colonnaire W/WO<sub>x</sub>.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure VI.5. Clichés METHR d'un échantillon GLAD 1D multicouche périodique W/WO<sub>3</sub> imageant (a) toute l'épaisseur du dépôt, (b) l'interface substrat/dépôt, (c) la fin de la croissance et (d) les nano-colonnes constituées de cristaux de <math>\beta</math>-W et de WO<sub>3</sub> amorphe respectivement pour les couches métalliques et oxydées. ....</i>	<i>159</i>

*Figure VI.6. Cliché STEM a) en champ clair et b) en champ sombre des structures périodiques métal/oxyde (Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) colonnaires avec leurs représentations graphiques a) en 2D zigzag sur une période  $\Lambda = 52$  nm et b) en 3D pour une spire carrée sur une période  $\Lambda = 50$  nm. .... 161*

## Liste des tableaux

Tableau III.1. Récapitulatif des conditions opératoires d'élaboration.....	51
Tableau IV.1. Mesures d'épaisseur effectuées par MET sur les multicouches $TiO_x/Ti$ .....	80
Tableau IV.2. Mesures d'épaisseur effectuées par MET sur les multicouches $WO_x/W$ .....	80
Tableau V.1. Résumé des caractéristiques dimensionnelles, de composition et électriques des multicouches périodiques $TiO/Ti/TiO/TiO_2$ . $\Lambda$ = période complète $TiO/Ti/TiO/TiO_2$ , $e_{tot}$ = épaisseur totale du film, $\lambda_{met}$ = épaisseur des couches métalliques, $\lambda_{ox}$ = épaisseur des couches d'oxydes, $\chi = \lambda_{met}/\lambda_{ox}$ défini par l'équation (V.03), $C_{met}$ = concentration atomique ou fraction molaire relative de titane dans $\lambda_{met}$ , $\chi' = \chi \times C_{met}$ défini par l'équation (V.04), TCR défini par l'équation (V.01), $\rho_0$ la résistivité électrique DC à 298 K et $\rho_{473K}$ résistivité électrique DC à 473 K.....	123
Tableau V.2. Résumé des caractéristiques dimensionnelles, de composition et électriques des multicouches périodiques $WO/W/WO/WO_3$ . $\Lambda$ = période complète $TiO/Ti/TiO/TiO_2$ , $e_{tot}$ = épaisseur totale du film, $\lambda_{met}$ = épaisseur des couches métalliques, $\lambda_{ox}$ = épaisseur des couches d'oxydes, $\chi = \lambda_{met}/\lambda_{ox}$ défini par l'équation (V.03), $C_{met}$ = concentration atomique de tungstène dans $\lambda_{met}$ , $\chi' = \chi \times C_{met}$ défini par l'équation (V.04), TCR défini par l'équation (V.01), $\rho_0$ la résistivité électrique DC à 298 K et $\rho_{473K}$ résistivité électrique DC à 473 K.....	124
Tableau V.3. Résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) pour une variation croissante de l'épaisseur de couches $\lambda_{met}$ (système $TiO/Ti/TiO/TiO_2$ ).....	127
Tableau V.4. Résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) pour une variation croissante de l'épaisseur de couches $\lambda_{met}$ (système $WO/W/WO/WO_3$ ).....	127
Tableau V.5. Comparaison de l'évolution décroissante de $\rho_0$ des systèmes à base de titane en fonction de $\Lambda$ pour des rapports $\chi$ et des épaisseurs totales comparables.....	129
Tableau V.6. Comparaison de l'évolution décroissante de $\rho_0$ des systèmes à base de tungstène en fonction de $\Lambda$ pour des rapports $\chi$ et des épaisseurs totales comparables.....	130
Tableau V.7. Comparaison de l'évolution décroissante de $\rho_0$ des systèmes à base de titane en fonction des rapports $\chi$ pour des périodes $\Lambda$ et des épaisseurs totales comparables.....	130
Tableau V.8. Comparaison de l'évolution décroissante de $\rho_0$ des systèmes à base de tungstène en fonction des rapports $\chi$ pour des périodes $\Lambda$ et des épaisseurs totales comparables.....	130
Tableau V.9. Évolution décroissante de la résistivité à température ambiante $\rho_0$ des systèmes à base de titane en fonction du rapport $\chi'$ .....	133
Tableau V.10. Évolution décroissante de la résistivité à température ambiante $\rho_0$ des systèmes à base de tungstène en fonction du rapport $\chi'$ .....	134
Tableau V.11. Récapitulatif de la présence cristalline observée par MET dans les deux systèmes étudiés et des paramètres calculés dans l'équation V.05.....	144

*Tableau VI.1. Épaisseurs des couches d'oxydes  $\lambda_{ox}$  en fonction des débits d'argon et d'oxygène respectivement  $q_{Ar}$  et  $q_{O_2}$  ..... 154*

## Table des acronymes et des abréviations utilisés

PVD : Physical Vapor Deposition ou dépôt physique en phase vapeur

DC magnetron sputtering : pulvérisation cathodique à courant continu

RGPP : Reactive Gas Pulsing Process ou procédé de gaz réactif pulsé

GLAD : GLancing Angle Deposition ou dépôt sous incidence oblique

MET : Microscopie Electronique en Transmission

BF : Bright Field ou mode d'imagerie en champ clair (MET)

DF : Dark Field ou mode d'imagerie en champ sombre (MET)

METHR : Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution

SAED : Selected Area Electron Diffraction ou diffraction électronique en aire sélectionnée

EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy ou analyse dispersive en énergie des rayons X

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy ou spectroscopie dispersive en énergie (des rayons X)

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy ou microscopie électronique en transmission et à balayage

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy ou spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

GIF : Gatan Imaging filter ou dispositif d'imagerie filtrée GATAN

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy ou Spectroscopie de Photoelectrons X

DRX : Diffraction des Rayons X

vdP : van der Pauw

Me/Ox : Métal/oxyde

$e_{\text{tot}}$  : Épaisseur totale du dépôt ou du film multicouche

$\lambda_{\text{met}}$  : Épaisseur de la couche métallique

$\lambda_{\text{ox}}$  : Épaisseur de la couche d'oxyde

$\Lambda$  : Épaisseur de la période métal/oxyde ( $\lambda_{\text{met}} + \lambda_{\text{ox}} = \Lambda$ )

$\chi$  : Rapport d'épaisseurs métal/oxyde ( $\lambda_{\text{met}} / \lambda_{\text{ox}} = \chi$ )

$C_{\text{met}}$  : Fraction molaire relative de la concentration atomique en métal

$\chi'$  : Rapport d'épaisseurs métal/oxyde modifié ( $\lambda_{\text{met}} \times C_{\text{met}} / \lambda_{\text{ox}} = \chi'$ )

$t_{\text{on}}$  : Temps d'injection de l'oxygène

$t_{\text{off}}$  : Temps de coupure de l'introduction de l'oxygène

$T$  : Temps de la période d'une pulsation de l'oxygène ( $t_{\text{off}} + t_{\text{on}} = T$ )

- $\delta_{1 \text{ et } 3}$  : Domaines de pulvérisation représentatifs des couches métal/oxyde
- $\delta_{2 \text{ et } 4}$  : Domaines ou temps de pulvérisation représentatifs des sous-couches interstitielles
- $\Theta$  : Axe de zone des cristaux
- $\alpha$ -Me : Phase hexagonale métallique
- $\beta$ -Me : Phase cubique métallique
- cfc : Phase cubique à faces centrées
- a-Ox : Phase amorphe d'oxyde
- $\rho$  : Résistivité électrique
- $\rho_0$  : Résistivité électrique à température ambiante
- TCR : Temperature Coefficient of Resistance ou Coefficient Thermique de Résistance ( $\alpha_0$ )
- $\mu$  : Mobilité des porteurs de charge
- n : Concentration en porteurs de charge
- $e_c$  : Épaisseur critique du film traversée par les porteurs de charge
- $\gamma$  : Résistivité électrique de référence
- $\beta$  : Longueur réciproque
- $\Phi$  : Travail de sortie entre la bande de valence et de conduction d'un semi-conducteur

## *Introduction Générale*

---

L'étude de la matière a toujours été au cœur de la curiosité humaine. Les découvertes de l'Homme concernant les propriétés des matériaux ont débuté avant même que l'écriture soit inventée. Depuis, la langue internationale du symbolisme scientifique a permis de partager toutes ces connaissances acquises sur la matière. Dès lors, l'ère de l'hyper-communication a rendu possible de multiples collaborations scientifiques et découvertes sur la science des matériaux. De la métallurgie aux nanosciences, la recherche n'a eu de cesse d'essayer d'obtenir toujours plus de propriétés fonctionnelles d'un matériau. En effet, notre quotidien est dorénavant composé de multiples découvertes scientifiques et la recherche scientifique découvre et échange son savoir jour après jour. A l'instar de ce que la Terre représente dans l'Univers, les découvertes scientifiques d'aujourd'hui ne représentent que le croquis du plan des découvertes de demain. Cette thèse se propose alors de griffonner quelques dessins afin d'ajouter une particule à l'édifice de la recherche et de la connaissance sur le monde qui nous entoure.

Dans le domaine de l'infiniment petit, les propriétés connues d'un matériau peuvent être changées et à l'échelle nanométrique apparaît un bouleversement complet des lois physiques que nous connaissons. A l'échelle de l'atome, les propriétés des matériaux sont complètement modifiées (conductivité, point de fusion, réactivité, transparence ...). C'est pourquoi, la possibilité de créer une architecture nanométrique va permettre d'étudier des propriétés qu'un matériau ne possédait pas jusqu'alors. Si un matériau bien connu peut être encore développé et étudié aujourd'hui grâce à l'éventail des nanostructurations possibles, qu'en est-il de l'association de deux matériaux ? Cette thèse va tenter de répondre à une partie de cette question en se focalisant sur le couplage périodique d'un métal et de son (ses) oxyde(s) à l'échelle nanométrique.

Ces travaux se basent tout d'abord sur une technique d'élaboration et de structuration des films minces. En effet, les films minces, et en particulier les films PVD (dépôt physique en phase vapeur), ont connu un développement considérable ces dernières années. Leur utilisation s'est imposée dans tous les domaines, industriels et de recherche (mécanique, électrique, optique, médical, décoratif ...). Néanmoins, la compréhension de la croissance de ces objets et leur description physico-chimique exacte sont toutefois encore incomplètes, ce qui maintient un intérêt soutenu dans la communauté scientifique. En effet, une meilleure

connaissance de la formation des dépôts ainsi que le développement de caractérisations plus fines aboutiront à un meilleur contrôle des propriétés. De ce fait, les travaux présentés dans cette thèse s'intéresseront particulièrement aux relations qui peuvent exister entre les conditions opératoires des dépôts, la structure des films et leurs propriétés électriques.

Trois matériaux métalliques de base (titane, tungstène et tantale) très connus ont été étudiés lors de ces travaux. Cependant, du fait de ses similitudes avec le système à base de tungstène, les résultats obtenus pour le système à base de tantale seront simplement résumés pour ne pas surcharger ce manuscrit. L'association périodique des métaux avec leurs oxydes a été réalisée grâce à la technique de pulvérisation cathodique DC (courant continu) magnétron réactive avec l'injection d'oxygène pulsé au cours du temps. Ce procédé de croissance de films minces sera donc au cœur de cette thèse et a déjà prouvé qu'il permettait d'élaborer de larges gammes de compositions de films minces (carbures, nitrures, oxydes, métaux ...).

La caractérisation de la structure à l'échelle nanométrique de ces systèmes périodiques métal/oxyde a principalement été menée par microscopie électronique en transmission. En outre, ce manuscrit se concentre sur une investigation de la chimie élémentaire locale grâce à diverses techniques de spectroscopies et microscopies électroniques. L'intérêt s'est ensuite porté sur la détermination et la compréhension des comportements électriques en température de ces nanostructures périodiques. Des relations conditions opératoires / structures et structures / propriétés électriques sont alors proposées au cours des différents chapitres et cette thèse est donc majoritairement axée sur ces derniers points. Enfin, des modèles de structure et de conduction dans ces films périodiques sont aussi suggérés et présentés.

Le chapitre I décrit la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les diverses nanostructurations qu'il est possible d'obtenir grâce à elle. Ainsi, son principe de fonctionnement et les différents phénomènes ou modes de croissance associés sont abordés et décrits.

Puis, l'intérêt de la nanostructuration de multicouches périodiques des couples métal/oxyde est plus amplement décrit dans le chapitre II. Les apports d'une structure périodique comparée aux films minces et homogènes, en ce qui concerne les propriétés fonctionnelles d'un matériau et en particulier les comportements électriques, sont détaillés. Enfin, l'état de l'art de l'utilisation des couples métal/oxyde choisis pour cette thèse est précisé et positionné dans le contexte des autres recherches scientifiques.

Ensuite, le chapitre III est dédié aux détails techniques des conditions opératoires ainsi qu'aux diverses méthodes de caractérisation employées lors de cette thèse. En effet, les

moyens mis en œuvre afin d'obtenir des résultats étant au cœur de la véracité d'une étude, il convenait de décrire les méthodes utilisées pour caractériser les échantillons élaborés lors de ces travaux. Outre les conditions d'élaboration, ce chapitre est donc principalement axé sur la microscopie électronique en transmission et ses techniques spectroscopiques ainsi que sur les méthodes de mesures électriques en température employées.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation des structures multicouches périodiques métal/oxyde produites. Celui-ci s'attache à synthétiser l'ensemble des résultats obtenus afin d'ouvrir une discussion plus détaillée sur la structure de ces systèmes. La technique de la microscopie électronique est au cœur de ce chapitre et permet avec la combinaison d'études profilométriques de proposer une première relation empirique, schématisée par des modèles, entre les conditions opératoires et les structures des films périodiques métal/oxyde.

Puis, les comportements électriques en température des multicouches produites par la technique de gaz réactif pulsé font l'objet du chapitre V. Ce chapitre étudie particulièrement l'influence de la structure sur les comportements électriques des films périodiques métal/oxyde produits. Une relation est proposée entre les propriétés / comportements électriques à température ambiante et leurs structures périodiques métal/oxyde. Cette relation fait l'objet d'une discussion afin d'en cerner ses limites et des modèles de conduction dans ces systèmes sont aussi proposés.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit (chapitre VI) est consacrée aux possibles études complémentaires qui pourront être menées à la suite de ces travaux. En outre, une ouverture sur une nanostructuration plus complexe et originale est proposée et présentée afin de toujours accroître les potentielles propriétés fonctionnelles d'un matériau.

# Chapitre I. Etat de l'art : la pulvérisation cathodique

---

## I. Elaboration de couches nanométriques

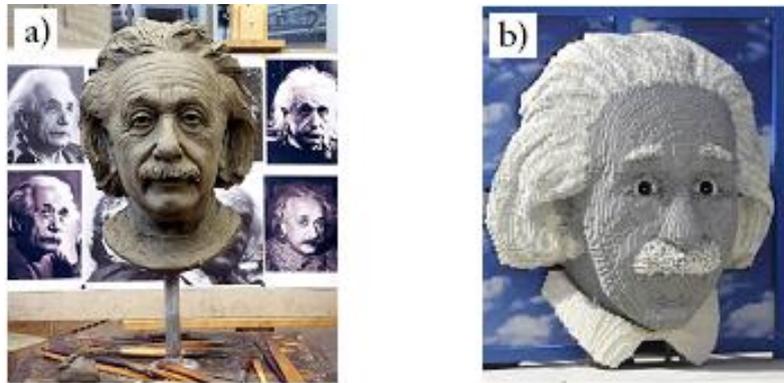
Ce premier chapitre est dédié aux bases de fabrication d'une couche mince. En effet, avant d'entrevoir l'élaboration d'un bi-matériau périodique, il est nécessaire de comprendre les mécanismes régissant le dépôt maîtrisé d'une couche mince. Dans un premier temps, des notions générales sont abordées pour cerner les conditions opératoires d'élaboration. La seconde partie s'attache à décrire les moyens technologiques nécessaires à la création d'une couche mince. Une description plus détaillée de la méthode choisie lors de ces travaux est présentée, ainsi qu'une brève revue des mécanismes mis en jeu lors d'une élaboration par pulvérisation réactive DC magnétron. Enfin, les moyens mis en œuvre pour concevoir des multicouches périodiques sont abordés et l'éventail des possibilités de nanostructuration est décrit.

### I.1. Approche de création

Il existe deux principales approches pour structurer la matière : l'approche « descendante » (« top-down ») et l'approche « ascendante » (« bottom-up ») [1]. Ces deux techniques d'élaboration fonctionnent de manière opposée. En effet, l'une façonne à partir d'une entité existante tandis que l'autre construit pas à pas afin d'obtenir les objets souhaités. A l'échelle nanométrique, ces approches de création se révèlent être d'un très grand intérêt afin d'accroître et/ou modifier les propriétés du matériau massif. Ainsi, la possibilité de structurer un objet à cette échelle permet entre autre, d'accroître sa surface spécifique et cette dernière est un des paramètres essentiels régissant la réactivité des matériaux. La figure I.1 présente un des nombreux exemples de ces deux approches de travail : « descendante » et « ascendante ».

L'approche descendante ou « top-down » utilise le principe d'enlèvement de matière. Le volume initial est travaillé afin d'aboutir à une forme ayant un volume final inférieur à celui de départ. La lithographie par électrons ou photo-UV est un exemple classique de cette approche. Cette dernière technique permet de structurer la matière à des dimensions micro et nanométriques, tout comme le serait la fabrication d'un buste à l'échelle métrique (Fig. I.1.a). L'approche ascendante ou « bottom-up » repose au contraire sur le principe de l'ajout de matière. Par un assemblage de briques élémentaires, des objets aux dimensions supérieures

sont obtenus. Les techniques de dépôt sous vide utilisent cette approche, ainsi que la construction illustrée Figure I.1.b.



*Figure I.1. Exemples d'approche a) descendante : buste d'Albert Einstein sculpté sur glaise et b) ascendante : réplique du visage avec des briques de Lego®.*

Au cours de cette thèse, l'utilisation de l'approche ascendante a constitué la stratégie de mise en œuvre pour nano-structurer des couches minces.

## ***1.2. Structuration à l'échelle nanométrique***

À l'échelle nanométrique, la matière présente des propriétés particulières. On peut citer les propriétés quantiques, mais aussi les effets de surface, de bord, ou encore de volume, qui sont au cœur de la réactivité des nano-matériaux. La connaissance de la structure d'un objet nanométrique est un des éléments nécessaires à la compréhension des mécanismes de réaction. C'est pourquoi ce manuscrit s'attachera plus particulièrement à décrire et tenter d'expliquer comment la structure d'un matériau nanométrique peut influencer ses propriétés de conduction électrique. La structure nanométrique d'un édifice est donc au centre des phénomènes de réactions. La complexité de ces architectures varie de la simple structure 1D à la structure maîtrisée dans les trois dimensions de l'espace. Il résulte de cette maîtrise de l'espace nanométrique une multitude de propriétés exacerbées par rapport aux matériaux massifs classiques. Les matériaux peuvent alors s'ouvrir à de nouveaux domaines d'applications [2, 3] suscitant ainsi toujours plus d'intérêt pour trouver de nouvelles techniques de synthèse et d'élaboration d'objets nanométriques [4]. Concernant la mise en œuvre de matériaux multicouches, de nombreuses méthodes sont actuellement envisageables :

- Atomic Layer Deposition (ALD) [5],
- dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organo-métalliques (MOCVD) [6],
- évaporation sous vide [7],
- dépôt chimique en phase vapeur thermique (CVD) [8],
- pulvérisation par faisceau d'ions [9],
- etc.

Quelle que soit l'approche envisagée, le vide est « l'élément » essentiel pour approcher une structuration submicronique [10]. Les techniques de dépôt sous vide sont répertoriées en deux catégories suivant la nature du processus de réaction mis en jeu (Fig. I.2) : les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D., Chemical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (P.V.D., Physical Vapor Deposition). La technique PVD a été utilisée lors de ces travaux et sera la seule détaillée par la suite.

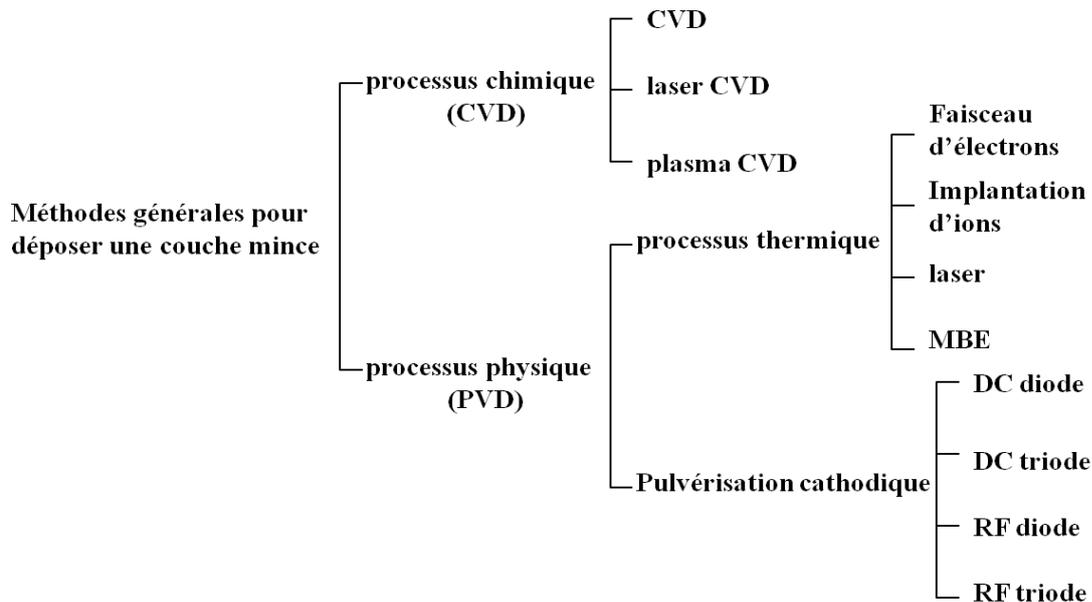


Figure I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.

### ***I.3. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)***

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur permettent de travailler sous pression réduite. Ceci a le double avantage de contrôler la composition de l'atmosphère et d'augmenter la directivité du flux d'atomes. Il existe de nombreuses techniques de dépôt physique en phase vapeur. Quel que soit le moyen utilisé, le principe général reste le même et peut se décomposer en trois étapes :

- 1/ la production de la vapeur des espèces à déposer,
- 2/ le transport et la réaction des espèces dans l'enceinte,
- 3/ la condensation de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

La technique utilisée lors de ces travaux est la pulvérisation cathodique réactive DC magnétron (PVD), notamment couplée à deux dispositifs dénommés : procédé de gaz réactif pulsé (RGPP) et dépôt sous angle d'incidence oblique (GLAD). Les prochains paragraphes s'attacheront à détailler cette méthode d'élaboration et à expliquer son principe de fonctionnement.

## **II. Méthode d'élaboration employée et prévision de structure**

### ***II.1. La pulvérisation cathodique DC magnétron réactive***

Le procédé de pulvérisation cathodique permet de déposer de nombreux matériaux de différentes natures : métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs ou isolants, avec une relative bonne maîtrise de la stœchiométrie des composés et de la composition chimique des alliages. Il existe différents types de pulvérisation cathodique. Celle employée pour cette étude est la pulvérisation diode à courant continu, assistée d'un effet magnétron. Elle permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes sur de grandes surfaces. Une atmosphère réactive module la composition des couches déposées. Dans le cadre de ce travail, le procédé de pulvérisation cathodique a été choisi pour l'élaboration des couches minces « monocouche » témoins, et de matériaux multicouches, constitués de la superposition d'oxydes métalliques et de métal. En effet, ce procédé permet de déposer en continu les couches de métal et d'oxyde par modification de la composition du gaz (argon pur ou mélange réactif argon/oxygène) dans l'enceinte. Après une description du principe de pulvérisation cathodique, la première étape de cette étude sera exposée. Il s'agit de l'optimisation des paramètres d'élaboration, afin

d'obtenir des couches minces de structure multicouche, de composition chimique et d'épaisseur contrôlées.

## ***II.2. Principe***

### **II.2.1. Le plasma**

Pour créer le plasma, un vide secondaire est produit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation cathodique. Après obtention du vide secondaire, un gaz plasmagène, tel que l'argon, est introduit dans l'enceinte et une tension continue est appliquée. Une décharge électrique se produit alors, conduisant à l'ionisation du gaz et donc à la création du plasma. Les caractéristiques du plasma ont une grande influence sur les propriétés des films obtenus par dépôt sous vide. Les espèces gazeuses contenues dans le plasma peuvent réagir avec les matériaux pulvérisés (par exemple pour la formation d'oxydes [11], de nitrures [12, 13], de carbures [14], ou tout autre composé [15, 16]). L'énergie et le moment cinétique des ions du plasma ont aussi une influence sur la structure cristalline, ainsi que sur les propriétés intrinsèques (dureté, densité, etc.) de la couche [17].

### **II.2.2. L'atmosphère réactive**

La pulvérisation cathodique réactive est une technique dans laquelle une des espèces du composé souhaité pour la composition de la couche mince est utilisée en tant que gaz plasmagène. Ainsi des couches minces d'oxyde métallique peuvent être élaborées à l'aide d'un plasma constitué d'oxygène (ou d'un mélange d'oxygène et d'argon) et d'une cible de métal. Lorsque les ions frappent la cible métallique, l'oxygène réagit avec le métal (Me) pour former un composé Me-oxyde.

L'intérêt de la pulvérisation cathodique réactive réside en la possibilité de déposer des couches minces de composition variable selon le pourcentage de gaz réactif introduit dans le plasma (Fig. I.3).

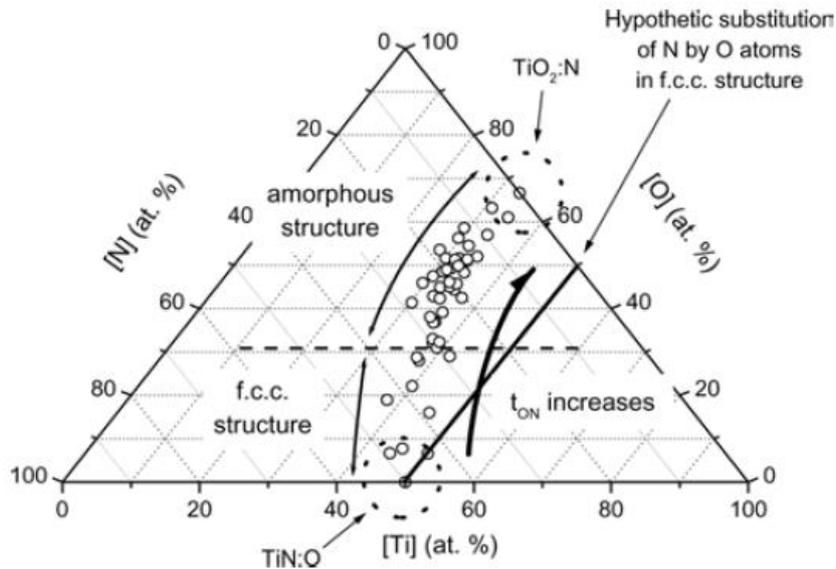


Figure I.3. Exemple de variation de composition chimique de films d'oxynitrides de titane élaborés par pulvérisation cathodique réactive [18].

Toutefois, la pulvérisation cathodique réactive présente l'inconvénient d'être relativement complexe, en raison de la présence du gaz réactif [19-23]. Les réactions induites vont alors influencer la structure, la composition chimique, la vitesse de croissance ainsi que la température de la couche élaborée. Outre la distance cible/substrat, les paramètres d'élaboration importants sont la puissance du plasma, la pression partielle de gaz réactif et la pression totale de gaz dans l'enceinte. Ces différents paramètres, qui influent sur l'énergie des particules incidentes et donc sur le rendement de pulvérisation, engendrent une modification des caractéristiques microstructurales des couches, tant en ce qui concerne les mécanismes de croissance que la composition chimique des couches [24].

### II.2.3. Réactions dans l'enceinte de dépôt

La pulvérisation repose sur le principe d'éjection de matière. Cette technique consiste à obtenir de la vapeur sous l'effet de chocs entre les ions et le matériau à déposer. La mise en phase vapeur se fait alors suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés (Fig. I.4).

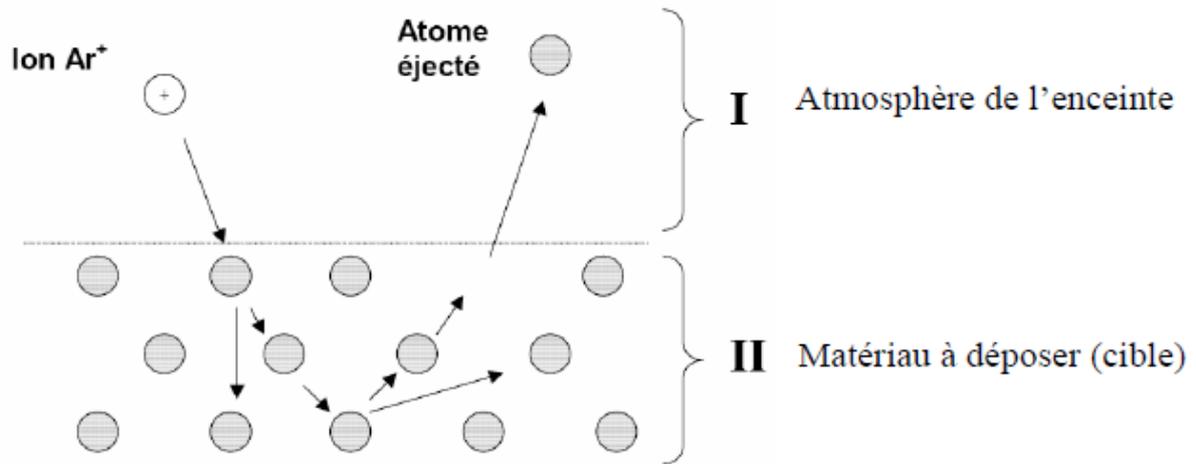


Figure I.4. Collisions entre un ion argon et la surface à pulvériser provoquant l'éjection d'un atome de la cible métallique [25].

Le nuage de matière ainsi créé se déplace dans l'enceinte jusqu'à atteindre une surface où il peut se condenser (paroi de l'enceinte et substrat). Avant de se déposer, la matière pulvérisée traverse le plasma en réagissant avec lui. Il existe un grand nombre de réactions chimiques possibles lors du passage de la matière dans le plasma [26]. En effet, les réactifs chimiques à l'intérieur d'un plasma ne sont pas à l'équilibre et réagissent de façon complexe, ce qui amène à confondre les descriptions thermodynamique et cinétique [26].

### II.3. Croissance des couches

Les atomes, lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, vont s'agglomérer pour former des germes de croissance. C'est à partir de ces germes que se forme la structure des couches. L'énergie du germe possède deux contributions principales : l'énergie de volume et l'énergie de surface. L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille du germe, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille du germe. Pour continuer à croître, le germe tend à minimiser son énergie. De ce fait, il doit dépasser une taille limite à partir de laquelle la contribution volumique est plus importante que la contribution surfacique (Fig. I.5).

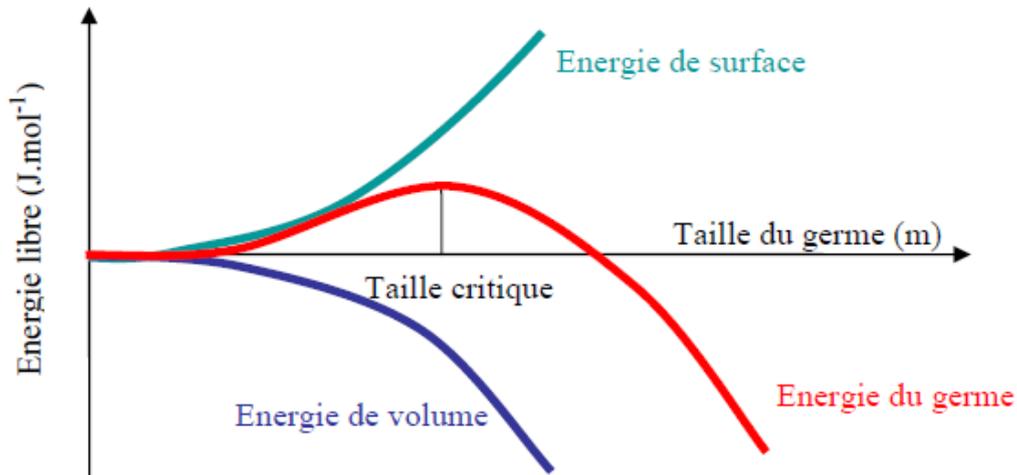


Figure I.5. Énergie du germe en fonction des énergies de volume et de surface [26].

L'énergie de surface tend à augmenter l'énergie libre ou enthalpie libre du germe, alors que celle du volume tend à la diminuer. Lors des premiers stades de croissance d'un germe, la surface augmente plus vite que son volume. Un germe qui ne reçoit pas suffisamment d'atomes pour arriver à la taille critique où l'énergie de volume deviendra prépondérante face à l'énergie de surface, ne pourra pas continuer à croître et sera recouvert par des germes plus « performants ». C'est ainsi que l'on pourra observer dans les premiers nanomètres d'épaisseur d'une couche, des colonnes avortées [27].

De cette approche, on peut déterminer différents modes de croissance du film [28] :

- Croissance par îlots (modèle Volmer – Weber). Les atomes se déplacent sur le substrat jusqu'à rencontrer un autre atome ou groupes d'atomes. Ces îlots grandissent dans toutes les directions. Quand l'étalement horizontal n'est plus possible, la direction verticale devient prépondérante. On assiste alors à la formation de colonnes.

- Croissance couche par couche (modèle Frank - van der Merwe). Les atomes ont une très grande mobilité et les interactions entre les atomes du substrat et ceux du dépôt sont supérieures à celles des atomes du dépôt entre eux. De ce fait, la croissance se fait par monocouche atomique.

- Croissance par îlots sur une monocouche (modèle Stranski – Krastanov). Une première monocouche se forme, suivie par une croissance sous forme d'îlots.

Cependant, ces modèles, plutôt descriptifs de la couche initiale, ne permettent pas de prédire la structure finale en fonction des paramètres de dépôt.

## II.4. Modèles de structures

Il existe deux modèles prédisant la structure de films. Ils sont couramment utilisés en raison des paramètres expérimentaux simples qu'ils font intervenir. Le modèle de Movchan et Demchishin [29] a été proposé à l'origine pour l'évaporation alors que celui de Thornton concerne plus particulièrement la pulvérisation [30].

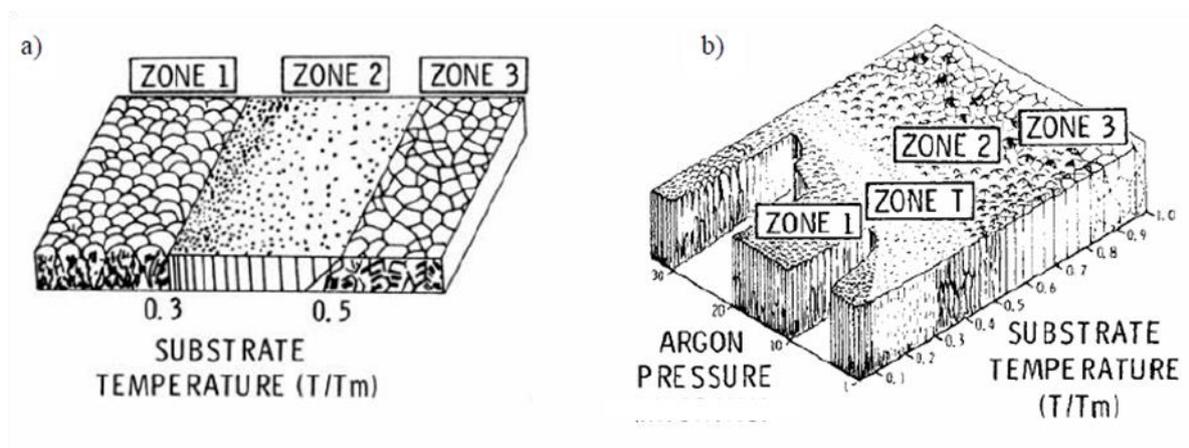


Figure I.6. Modèles structuraux de couches en fonction de la température et de la pression d'argon d'après a) Movchan et Demchishin [29], b) Thornton [30].

Cependant, les mécanismes de croissance étant assez proches quelle que soit la technique de dépôt choisie, les similitudes sont fortes. Dans les deux modèles, les matériaux concernés sont cristallisés puisqu'avec un matériau amorphe, aucune organisation ne peut être observée. Les paramètres extérieurs considérés comme permettant potentiellement de modifier l'équilibre dans l'enceinte de dépôt sont la pression de travail et la température du substrat. Dans ces modèles, en fonction du couple pression/température, différentes structures, allant de gros grains à de fines colonnes, peuvent donc être obtenues (Fig. I.6). Dans le modèle de Thornton, la pression d'élaboration s'exprime en microTorr et l'échelle de température correspond au rapport entre la température d'élaboration ( $T$ ) et celle de fusion ( $T_m$ ) du matériau utilisé. La zone 1 correspond à une structure colonnaire fine. La zone T est une zone de transition où la croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre grains. La zone 2 est formée de colonnes épaisses alors que la troisième zone est constituée de gros grains équiaxes. D'autres équipes ont travaillé sur ces zones structurales pour les affiner [31, 32]. Par exemple, les travaux d'Anders [33] tiennent compte, en outre, de l'énergie des atomes qui remplace la pression dans le modèle de Thornton. Tous ces modèles relient les mécanismes de croissance aux conditions de dépôt pour aboutir aux différentes

zones structurales. Ainsi, conscients des paramètres clefs influençant la nature finale de la matière déposée par méthode physique en phase vapeur, nous pouvons nous pencher plus particulièrement sur les techniques utilisées lors de ces travaux pour structurer et organiser des films à l'échelle nanométrique : les techniques RGPP et GLAD.

### III. Les techniques de nanostructuration RGPP et GLAD

#### III.1. La technique RGPP

Comme énoncée dans le précédent paragraphe, les techniques de dépôts sont nombreuses. La plupart permettent de déposer des multicouches à la condition d'avoir plusieurs sources de matière. Une technique de dépôt en phase vapeur développée à l'institut FEMTO-ST de Besançon en 2008 [34] a été utilisée pour réaliser des multicouches périodiques. Cette dernière possède la capacité de moduler la composition des couches déposées au cours du temps, le tout avec une seule source de matière solide. C'est la technique de gaz réactif pulsé appliquée en pulvérisation cathodique DC magnétron : la technique RGPP (Reactive Gas Pulsing Process).

##### III.1.1. Principe

La technique de gaz pulsé permet une pulvérisation continue d'un matériau de base (métal) et l'obtention d'une structure multicouche par l'injection pulsée d'un gaz réactif (Fig. I.7). Cette technique est appliquée à la méthode de dépôt de pulvérisation cathodique réactive décrite dans le §. II.2.2.

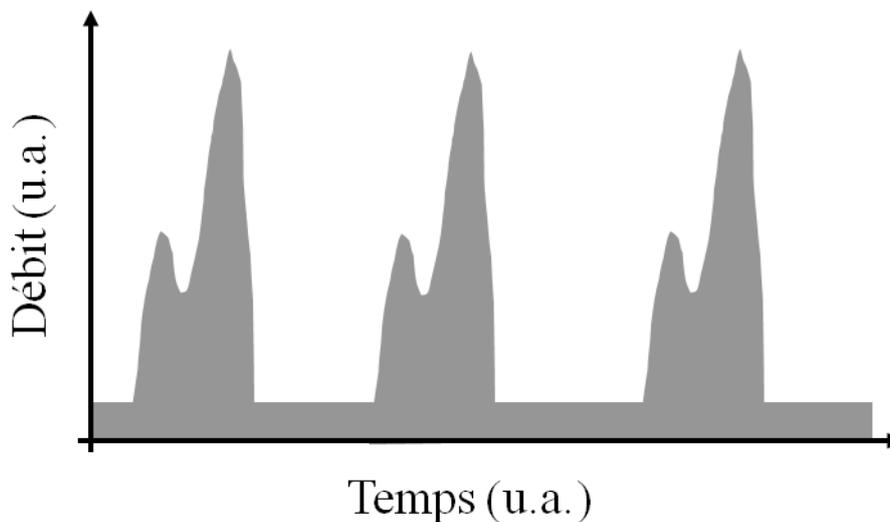


Figure I.7. Schéma de principe de la pulsation d'un gaz réactif au cours du temps.

La pulvérisation cathodique en atmosphère réactive génère souvent des phénomènes non linéaires des paramètres du procédé (hystérésis des pressions partielles de gaz réactifs, de la vitesse de dépôt, des caractéristiques électriques du plasma ...). Afin d'éviter ces instabilités, des dispositifs particuliers de contrôle de rétroaction et des systèmes de vitesses de pompage élevées ont été développés [35-39]. Le procédé RGPP permet de générer différents types de signaux périodiques appliqués au débit massique d'un ou de plusieurs gaz réactifs (Fig. I.8).

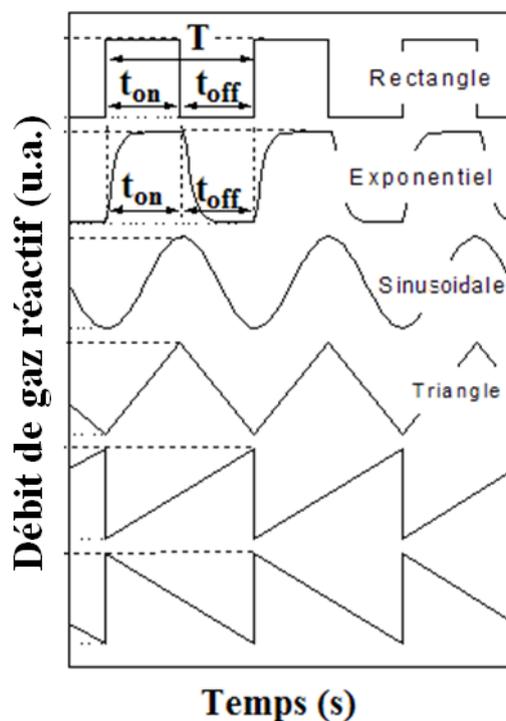


Figure I.8. Les différents types de signaux applicables à la pulsation de gaz réactifs.

Cette approche peut conduire à l'élaboration de nitrures, d'oxydes, de carbures, d'oxynitrures et de carbonitrures de métaux présentant des compositions variables en métalloïdes, et par conséquent une gamme étendue de propriétés par rapport aux films minces produits par des procédés réactifs conventionnels [40-42].

En ce qui concerne ces travaux, la capacité de passer rapidement d'un régime de pulvérisation métallique à celui d'un composé permet l'élaboration reproductible de multicouches périodiques à l'échelle nanométrique. La période de pulsation T, les temps

d'injection et de non injection du gaz réactif  $O_2$ , respectivement  $t_{on}$  et  $t_{off}$ , sont les paramètres importants à retenir. En effet, le moment où il n'y a pas d'injection d'oxygène dans la chambre correspond en première approximation, au régime de dépôt des couches métalliques durant  $t_{off}$  (Fig. I.9). Les conditions sont alors celles d'une pulvérisation cathodique DC magnétron classique avec une atmosphère d'argon de pression constante. En revanche, l'injection d'oxygène durant le temps  $t_{on}$  correspond au régime de dépôt des couches d'oxydes et la méthode est alors comparable à celle d'un dépôt en atmosphère réactive.

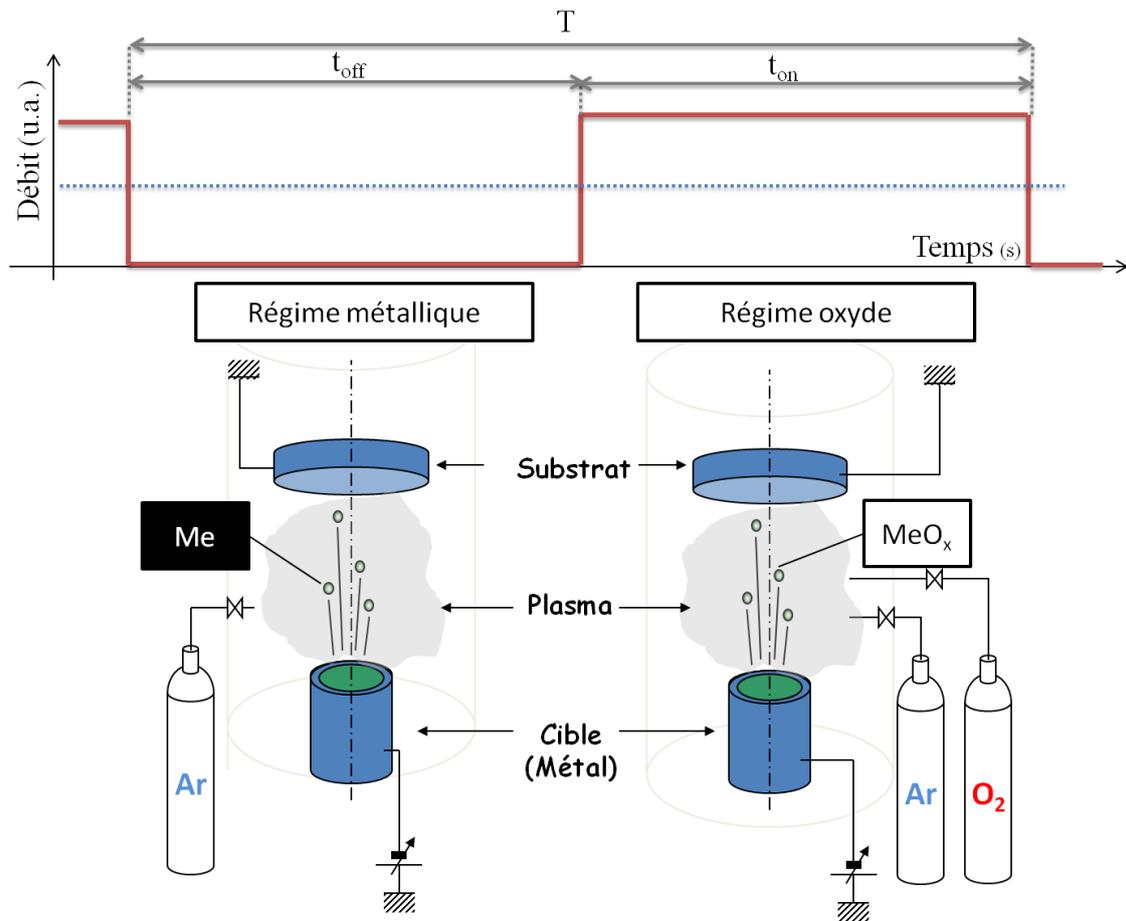


Figure I.9. Illustration des régimes de pulvérisation métallique et d'oxyde se déroulant au cours du temps par la technique RGPP.

Dans ces conditions d'élaboration, la nature du matériau déposé est fonction de la pression résiduelle dans l'enceinte et de l'énergie apportée aux particules qui vont se déposer sur le substrat (cf. §. II.2.2). En effet, le flux de courant traversant la cible métallique, la différence de potentiel entre cette dernière et le substrat ou encore la température d'élaboration sont autant de paramètres influençant la composition finale de la couche déposée.

### III.1.2. Architectures produites

Cette technique de gaz pulsé nous a permis de réaliser des dépôts multicouches à l'échelle nanométrique à partir de trois cibles métalliques : titane, tungstène et tantale (Fig. I.10).

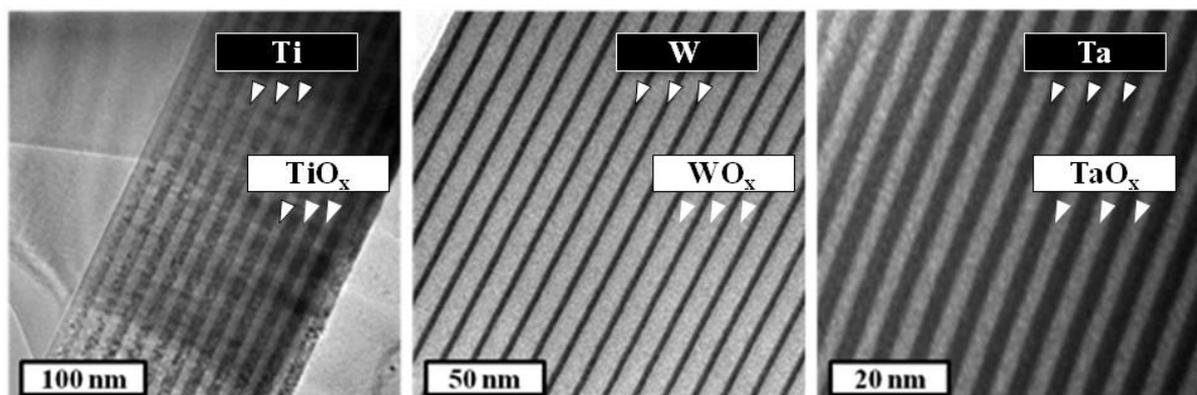


Figure I.10. Clichés de microscopie électronique en transmission des multicouches : de Ti/TiO<sub>x</sub> à gauche, de W/WO<sub>x</sub> au centre et Ta/TaO<sub>x</sub> à droite, élaborées grâce à la technique RGPP.

L'étude de la structure des multicouches élaborées via cette technique est l'objet du chapitre IV et celle de leur propriétés électriques, du chapitre V. La croissance étant totalement couvrante, une seule des directions de l'espace est à maîtriser, celle de l'épaisseur (direction z). Le contrôle de ce paramètre à l'échelle nanométrique est rendu possible par le contrôle des temps très courts d'injection ( $t_{on}$ ) et de non injection ( $t_{off}$ ). En outre, il est possible de maîtriser les deux autres directions de l'espace (x, y) en combinant la technique RGPP et la technique GLAD (GLancing Angle Deposition). Cette tentative de combinaison n'avait jusqu'à présent jamais été réalisée. Outre le fait d'être les pionniers pour réaliser une nanostructuration multicouche maîtrisée dans les 3 directions spatiales, le but s'inscrit dans la problématique de recherche de ce travail. En effet, la technique GLAD permettant l'obtention de structures colonnaires, la surface spécifique du matériau sera accrue et sa réactivité sera à *fortiori* augmentée. Cette partie des travaux fera l'objet du chapitre VI : ouverture sur une autre nanostructuration RGPP et GLAD.

### III.2. La technique GLAD

Depuis les premières études expérimentales [29] jusqu'aux plus récentes [33], la grande majorité des travaux portant sur les dépôts PVD concerne le lien entre les conditions opératoires et les microstructures obtenues sous incidence normale. Toutefois, dès 1959, Young et Kowal [43] ainsi que Smith [44] ont montré l'intérêt que présente l'architecture des films. Depuis, des travaux ont vu le jour dans la littérature scientifique portant sur l'étude de l'influence de l'angle d'incidence du flux sur la microstructure [45-48]. Mais il faut attendre 1997, avec les travaux de Robbie et Brett [49] pour que naisse le terme de GLAD (GLancing Angle Deposition), et que l'élaboration de films sous incidence oblique et sur substrat fixe ou mobile prenne toute son ampleur. Depuis quelques années, l'intérêt des milieux académiques et industriels pour ces films aux propriétés originales n'a été que croissant.

#### III.2.1. Principe

La technique GLAD repose sur le contrôle de la position relative entre la source de matière et le substrat dans la configuration où le flux de vapeur incident est directif. Lorsque les atomes atteignent le substrat, ils s'agglomèrent pour former des germes de croissance selon les processus présentés précédemment. Cependant, avec l'augmentation de la taille de ces germes, un autre processus domine : le phénomène d'ombrage à l'échelle atomique (Fig. I.11).

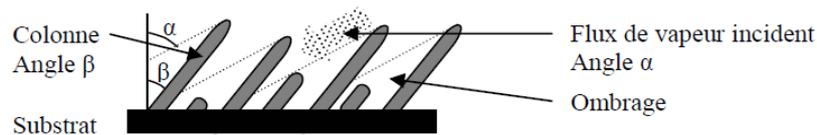


Figure I.11. Phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident.

Le flux incident de matière éjectée est intercepté par les aspérités et crée des zones exemptes de particules. Dans le cas d'une croissance colonnaire, on assiste à une compétition entre les structures aux premiers stades du dépôt [27]. Un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête. Une des conséquences majeures de l'effet d'ombrage est la diminution de la densité des films. Avec la technique GLAD, on va chercher à contrôler les différentes orientations du substrat par rapport au flux incident, et par

conséquent à architecturer les couches minces afin d'obtenir de nouvelles propriétés. Le principe général de la technique GLAD repose sur l'orientation dans l'espace du substrat alors que la source reste fixe. Le centre du substrat est généralement aligné avec le centre de la source ce qui permet de contrôler facilement l'orientation. Deux rotations sont possibles (Fig. I.12).

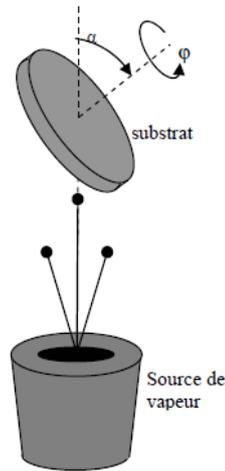


Figure I.12. Schéma de principe de la technique GLAD.

La rotation  $\alpha$  dans le plan de la normale, peut prendre des valeurs comprises entre  $-90$  et  $90^\circ$ . Elle correspond en première approximation à l'angle d'incidence des atomes. Le substrat possède aussi une rotation  $\varphi$  autour de son axe normal. Cette rotation prend des valeurs comprises entre  $0$  et  $360^\circ$ . Elle correspond à l'angle azimutal qui, s'il ne modifie pas directement la position du substrat par rapport à la source, permet de contrôler l'aspect tridimensionnel des architectures. L'effet d'ombrage, la diffusion de surface, ainsi que la répartition angulaire des atomes dans le flux conduisent les colonnes à croître selon un angle  $\beta$  par rapport à la normale du substrat différent de l'angle  $\alpha$  d'incidence. Nieuwenhuizen et Haanstra [45] établirent une règle empirique reliant ces deux angles, connue sous le nom de « règle des tangentes ». Cependant, cette première règle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence  $\alpha$  inférieurs à  $50-60^\circ$  [50]. Par la suite, à partir de considérations géométriques bidimensionnelles, Tait et al. [48] ont proposé une loi plus pertinente (I.01).

$$\beta = \alpha - \sin^{-1} \frac{(1 - \cos \alpha)}{2} \quad (\text{I.01})$$

De nombreux paramètres expérimentaux conduisent à des désaccords avec ces relations. La pression de travail, la contamination de surface, la diffusion des atomes, la vitesse de

dépôt, la température, la nature des matériaux ou encore la polarisation du substrat en cours de dépôt sont autant de facteurs agissant sur la structure de la couche. Cette liste non exhaustive est une illustration de la complexité du problème de la prédiction des angles d'inclinaison des colonnes. La connaissance des paramètres les plus influents, ainsi que la réalisation d'une série d'échantillons tests, permettent dans la pratique d'avoir une bonne appréciation des angles obtenus et donc des relations entre  $\alpha$  et  $\beta$  pour des conditions opératoires données.

### III.2.2. Architectures possibles

La mobilité du substrat par rapport à la source ainsi que les nombreux procédés disponibles permettent de réaliser une variété d'architectures presque infinie. Par commodité, elles sont classées selon trois types (Fig. I.13):

- 1D : structure monodimensionnelle ( $\alpha$  fixe et  $\varphi$  fixe),
- 2D : structure bidimensionnelle, ( $\alpha$  fixe et  $\varphi$  égale à  $\pm \pi$ ),
- 3D : structure tridimensionnelle. ( $\alpha$  fixe et  $\varphi$  variant).

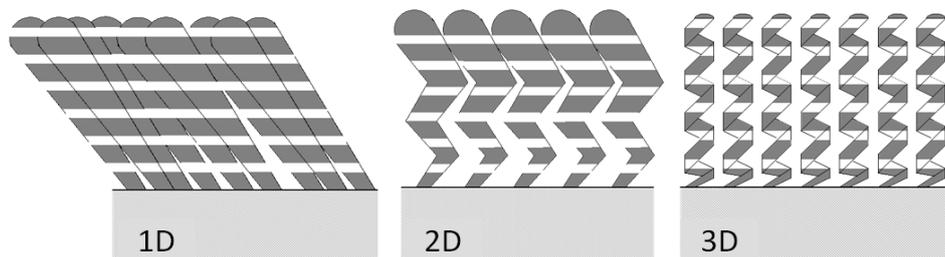


Figure I.13. Illustrations des trois architectures réalisées pendant ces travaux.

Les structures 1D sont les plus simples et les plus immédiates à obtenir. Tous les films ayant une structure colonnaire avec un angle non nul par rapport à la normale au substrat rentrent dans cette catégorie.

Une des manières d'obtention de ce genre de structure est statique et consiste à maintenir un angle  $\alpha$  constant entre un substrat et une source fixe. L'effet d'ombrage se produit dans une seule direction ce qui provoque un accroissement de la taille des colonnes dans la direction perpendiculaire au flux de particules. Ce type de structures obliques, quelle que soit la méthode utilisée, a été obtenue avec de nombreux matériaux :

- des éléments purs : fer [47, 51], germanium [52], chrome [53], silicium [54], nickel [55],
- des oxydes :  $\text{WO}_3$  [56],  $\text{TiO}_2$  [57],  $\text{ZnO}_2$  [58].

La figure I.14 est une illustration du panel de structures 3D qui peut être obtenu par la technique GLAD. On peut remarquer que plus les structures sont complexes et plus la surface spécifique est accrue. En ce qui concerne nos travaux, seules les structures 1D, 2D zigzag et 3D spiralée ont été réalisées en combinant les techniques GLAD et RGPP.

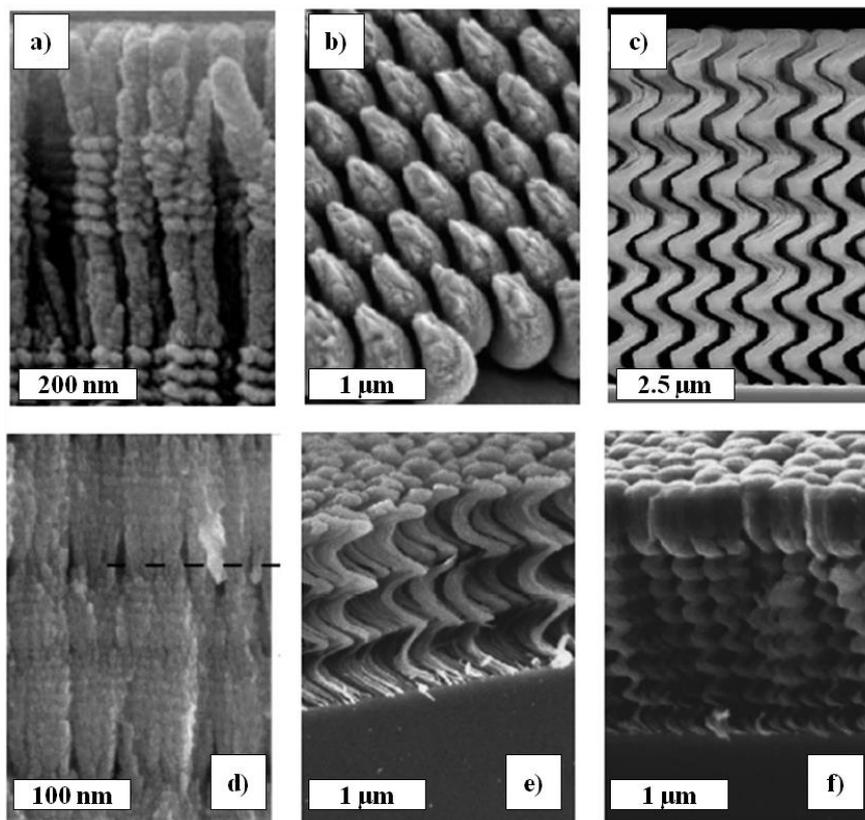


Figure I.14. Structures 3D : a) association de spirales et de colonnes verticales de silicium [59], b) demi-lunes de chrome [60], c) spirales carrées de silicium [61], d) variation périodique de section en  $\text{TiO}_2$  [62], e) spires continues de  $\text{MgF}_2$  [48], f) spires continues capées de  $\text{MgF}_2$  [48].

### III.2.3. Propriétés des films GLAD

La majorité des films déposés par évaporation ou pulvérisation classique possède des densités élevées (entre 80 et 95 % du matériau massif) et ce quelle que soit leur nature.

Cependant, avec la technique GLAD, il est possible de diminuer cette densité. A partir d'angles d'incidence  $\alpha$  supérieurs à  $70^\circ$ , la densité chute fortement. Pour  $\alpha = 87^\circ$ , Robbie *et al.* rapportent des valeurs de densité de l'ordre de 10 % du massif pour des couches de  $\text{CaF}_2$  élaborées par évaporation [63]. Des couches minces ayant un si fort taux de porosité permettent d'augmenter la surface de matière en contact avec l'atmosphère extérieure et trouvent donc des applications dans le domaine des capteurs de gaz et d'humidité [64]. Cette porosité importante est par exemple utilisée pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques [65]. La porosité des structures spiralées de dioxyde de titane est ainsi remplie d'un électrolyte améliorant le rendement de la cellule. L'angle d'incidence peut aussi avoir des répercussions sur l'aspect de surface, les propriétés optiques et mécaniques ainsi que la cristallographie des systèmes. La conductivité des films dépendant de leur structure, l'anisotropie des couches réalisées pourra alors aussi influencer les propriétés électriques [66-68].

## IV. Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'aborder quelques notions générales sur les approches de création de couches minces ainsi que sur l'intérêt de structurer la matière à l'échelle nanométrique. Une brève description du procédé employé pour l'élaboration de couches nanométriques a tout d'abord permis d'entrevoir la nature de la matière qu'il est possible de déposer par cette technique.

Le principe de la pulvérisation cathodique DC magnétron réactive a été davantage décrit afin d'étudier l'influence de la création de vapeur sur le matériau à déposer, ainsi que la possibilité de modulation de sa composition sous atmosphère réactive. Puis, les différents modes de croissance contrôlés par l'énergie des germes ont été énoncés et quelques modèles structuraux ont été abordés.

Nous avons donc pu constater que la nature et la structure d'un matériau déposé sous vide découlent des conditions expérimentales utilisées et que la structure peut être maîtrisée dans plusieurs directions de l'espace. Ainsi, les techniques RGPP et GLAD ont été décrites afin d'entrevoir l'éventail des possibilités de structuration à l'échelle nanométrique. L'étude de l'influence de ces structures sur les propriétés fonctionnelles des matériaux montre une multitude d'applications envisageables et ce, pour un matériau monocouche. Le second chapitre, quant à lui, s'intéressera d'avantage à l'intérêt d'une structuration multicouche périodique à l'échelle nanométrique.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] B. Bhushan *et al.*, « Springer Handbook of Nanotechnology », Springer Edition, 3<sup>ème</sup> édition, (2007), p467.
- [2] S. Sparks *et al.*, « Nanotechnology: Business Applications and Commercialization », CRC press, (2012), p141.
- [3] T.E. Cloete *et al.*, « Nanotechnology in Water Treatment Applications », Caister Academic Press, (2010), p10.
- [4] A. Biswas, S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Advances in Colloid and Interface Science*, 170, (2012), p2.
- [5] E. Lindahl, M. Ottosson, J. Carlsson, *Surface and Coatings Technology*, 205, (2010), p710.
- [6] F. Fabreguette *et al.*, *Thin Solid Films*, 400, (2001), p125.
- [7] X. Zhu, X. Liu, F. Zeng, F. Pan, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, (2010), p110.
- [8] C. Bjormander, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2006), p4032.
- [9] L.D. Wang *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 135, (1998), p397.
- [10] A. Richardt, « La technique du vide », Paris, In Fine ed., (1998), p8.
- [11] M. Patel, K. Kim, M. Ivill, J.D. Budai, D.P. Norton, *Thin Solid Films*, 468 (2005), p1.
- [12] S.R. Pulugurtha, D.G. Bhat, M.H. Gordon, J. Shultz, *Surface and Coatings Technology*, 202, (2007), p775.
- [13] W.D. Sproul, *Surface and Coatings Technology*, 86, (1996), p170.
- [14] R.D. Evans, G.L. Doll, W.J. Meng, F. Mei, J.T. Glass, *Thin Solid Films*, 515, (2007), p5403.
- [15] N. Martin, R. Sanjinès, J. Takadoum, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 142, (2001), p615.
- [16] S. Seeger, R. Mientus, J. Röhrich, E. Strub, W. Bohne, K. Ellmer, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2005), p218.
- [17] A.D. Glew, R. Saha, J.S. Kim, M.A. Cappelli, *Surface and Coatings Technology*, 114, (1999), p224.
- [18] N. Martin *et al.*, *International Journal of Materials and Product Technology*, 39, (2010), p159.

- [19] J.E. Sundgren, B.O. Johansson, S.E. Karlsson, *Thin Solid Films*, 105, (1983), p353.
- [20] J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, *Thin Solid Films*, 105, (1983), p367.
- [21] J.E. Sundgren, B.O. Johansson, H.T.G. Hentzell, S.E. Karlsson, *Thin Solid Films*, 105, (1983), p385.
- [22] T. Serikawa, A. Okamoto, *Thin Solid Films*, 101, (1983), p1.
- [23] E. Janczak-Bienk, H. Jensen, G. Sørensen, *Materials Science and Engineering: A*, 140, (1991), p696.
- [24] A. Galerie *et al.*, « Traitements de surfaces en phase vapeur », Hermès Science publications, (2002), p102.
- [25] N. Martin, K. Robbie, L. Carpentier, « Nanomatériaux et fonctionnalisation des surfaces », Hermès, (2010), p1.
- [26] M. Ohring, « Materials and science of thin films: Deposition & structure », Academic Press., (2001), p157.
- [27] A. Brevet, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, FRANCE, « *Etude des premiers instants de la croissance de couches minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation de l'interface couche-substrat par des techniques d'analyse de surfaces* », (2006).
- [28] P. Müller *et al.*, « Les Surfaces solides : concepts et méthodes », CNRS Editions et EDP Sciences, (2005), p425.
- [29] B.A. Movchan, A.V. Demichishin, *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 28, (1969), p653.
- [30] J.A. Thornton, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 11, (1974), p666.
- [31] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films*, 317, (1998), p27.
- [32] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2, (1984), p500.
- [33] A. Anders, *Thin Solid Films*, 518, (2010), p4087.
- [34] N. Martin *et al.*, « Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant », French Patent n°2905124, (2008).
- [35] W.D. Sproul, *Surface and Coatings Technology*, 33, (1987), p73.
- [36] W.D. Sproul, P.J. Rudnik, C.A. Gogol, R.A. Mueller, *Surface and Coatings Technology*, 39-40, (1989), p499.
- [37] A.F. Hmiel, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 3, (1985), p592.
- [38] T. Serikawa, A. Okamoto, *Thin Solid Films*, 101, (1983), p1.
- [39] J. Danroc, A. Aubert, R. Gillet, *Surface and Coatings Technology*, 33, (1987), p83.

- [40] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7720.
- [41] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7727.
- [42] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7733.
- [43] N.O. Young, J. Kowal, *Nature*, 183, (1959), p104.
- [44] D.O. Smith, *Journal of Applied Physics*, 30, (1959), p264.
- [45] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra, *Philips Technical Review*, 27, (1966), p87.
- [46] H.J. Leamy, A.G. Dirks, *Journal of Applied Physics*, 49, (1978), p3430.
- [47] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, *Thin Solid Films*, 163, (1988), p397.
- [48] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, *Thin Solid Films*, 226, (1993), p196.
- [49] K. Robbie, M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15, (1997), p1460.
- [50] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, R. Salut, *Materials Science and Engineering*, 12, (2010), p12015.
- [51] K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, *Thin Solid Films*, 129, (1985), p299.
- [52] D.K. Pandya, A.C. Rastogi, K.L. Chopra, *Journal of Applied Physics*, 46, (1975), p2966.
- [53] D. Vick *et al.*, *Thin Solid Films*, 339, (1999), p88.
- [54] G. Beydaghyan, C. Buzea, Y. Cui, C. Elliott, K. Robbie, *Applied Physics Letters*, 85, (2005), p1531.
- [55] K. Kuwahara, S. Shinzato, *Thin Solid Films*, 164, (1988), p164.
- [56] D. Deniz, D.J. Frankel, R.J. Lad, *Thin Solid Films*, 518, (2010), p4095.
- [57] Z. Li, Y. Zhu, Q. Zhou, J. Ni, Z. Zhang, *Applied Surface Science*, 258, (2012), p2766.
- [58] S. Wang *et al.*, *Thin Solid Films*, 515, (2007), p8780.
- [59] Y.P. Zhao, D.X. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, *Nanotubes and Nanowires*, 5219, (2003), p59.
- [60] S.V. Kesapragada, D. Gall, *Thin Solid Films*, 494, (2006), p234.
- [61] M.A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, M.J. Brett, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 7, (2009), p76.
- [62] K.V. Tabunshchyk, M.M. Hawkeye, A. Kovalenko, M.J. Brett, *Journal Physics D : Applied Physics*, 40, (2007), p4936.
- [63] K. Robbie, Thèse de doctorat à l'Université de l'Alberta, CANADA, « *Glancing angle deposition* », (1998).
- [64] Y.J. Jen, M.J. Lin, J.H. Chao, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 149, (2010), p67.
- [65] M.S. Wong, M.F. Lee, C.L. Chen, C.H. Huang, *Thin Solid Films*, (2010), p37.

[66] K. Kuwahara, H. Hirota, *Japanese Journal of Applied Physics*, 13, (1974), p1093.

[67] D. Vick, M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 24, (2006), p1331.

[68] J. Lintymer, J. Gavaille, N. Martin, J. Takadoum, *Surface and Coatings Technology*, 181, (2003), p316.

## Chapitre II. Intérêt des structurations multicouches à l'échelle nanométrique

---

Ce second chapitre présente l'intérêt de structurer des films minces sous forme de multicouches à l'échelle nanométrique. Une description générale du concept de couches multiples est abordée. Une fois le cadre de ces travaux énoncé, l'influence de la structuration périodique sur les propriétés fonctionnelles des matériaux est présentée. Enfin, les couples de matériaux utilisés lors de ces travaux et leurs propriétés sont détaillés dans la dernière partie.

### I. Intérêt d'une nanostructuration multicouche

Depuis quelques années, les revêtements nanostructurés suscitent de plus en plus d'intérêt, autant dans le domaine académique que dans le domaine industriel. Ajuster les paramètres de la structure des revêtements à l'échelle nanométrique permet d'obtenir d'excellentes propriétés fonctionnelles. Il est intéressant de pouvoir combiner des matériaux présentant des comportements différents et ayant des utilisations limitées sous forme de monocouches. Des revêtements multicouches peuvent être agencés pour des applications très diverses et peuvent posséder de nouvelles propriétés ou montrer un comportement amélioré par rapport aux revêtements monocouches. Leurs applications vont de l'optique, du magnétisme, de l'électronique à la corrosion, ou à la tribologie [1-14]. Par exemple, Albert Fert a reçu en 2007 le prix Nobel de physique pour avoir réalisé des multicouches avec des matériaux ferromagnétiques Fe/Cr qui ont la propriété de présenter une magnéto-résistance géante. Les multicouches sont étudiées et utilisées dans de nombreux domaines, c'est pourquoi, ce chapitre se concentrera sur une catégorie spécifique de multicouches : les multicouches périodiques.

#### *I.1. Multicouches : un concept général*

Le terme « multi » provenant du latin *multus* signifiant nombreux, est utilisé aussi bien pour un système bi-couches que pour l'empilement d'un nombre plus important de couches. Dans ce travail, il correspond à une multitude de couches composées de couples de matériaux reproduits tout au long d'un dépôt. Mais le terme multicouche n'implique pas nécessairement la périodicité puisque l'on peut distinguer plusieurs formes et structurations internes différentes dans l'appellation « multicouches » (Fig. II.1).

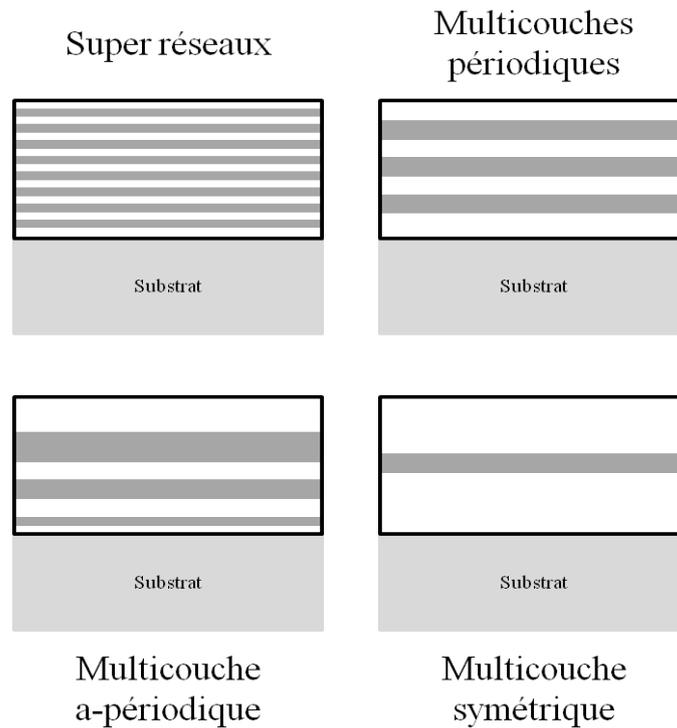


Figure II.1. Schémas des différentes structures multicouches utilisées.

Cependant l'empilement des multicouches ne relève pas simplement de la juxtaposition de grosses briques les unes sur les autres. En effet, il est tout d'abord nécessaire de maîtriser le mode de croissance de chaque monocouche (cf. chapitre I), ainsi que d'envisager la façon dont les couches vont croître les unes par-dessus les autres. Deux classes de revêtements multicouches se distinguent : les multicouches isostructurales et non-isostructurales [15]. Ces deux classes permettent la distinction entre les super réseaux périodiques à croissance épitaxiée et les multicouches périodiques. Comme mentionné dans le chapitre précédent, il existe de nombreuses techniques de dépôts sous vide pour fabriquer des multicouches. Dans notre cas, la technique RGPP permet d'élaborer différentes structures multicouches (GLAD ou non) à périodicité variable. C'est pourquoi, ces travaux portent sur l'agencement des trois couples Ti/TiO<sub>x</sub>, W/WO<sub>x</sub> et Ta/TaO<sub>x</sub> sous la forme d'empilements nanométriques de multicouches périodiques.

Un grand nombre d'études sur les propriétés optiques et mécaniques ont été menées sur les multicouches périodiques. Mais peu d'études se sont concentrées sur les phénomènes électriques engendrés par cette configuration périodique des couples métal/oxyde [16]. C'est l'envie d'explorer ce domaine qui a motivé les travaux présentés dans le chapitre V.

## ***I.2. Les propriétés fonctionnelles des multicouches périodiques***

Ce paragraphe s'attache à décrire les propriétés des films périodiques, ainsi qu'à détailler les conditions nécessaires à l'obtention de propriétés exacerbées, originales ou nouvelles engendrées par des structurations périodiques de couples de matériaux. Bien qu'un effet mécanique ne puisse être comparé à un effet optique, des pistes de recherche émergent aussi de ces domaines.

### **I.2.1. Propriétés électriques**

En ce qui concerne l'étude des propriétés électriques, la configuration symétrique est la plus employée. Les conceptions de diverses couches externes sont connues et l'influence de l'ajout d'une couche centrale a été étudiée [17,18]. De plus, ces propriétés des matériaux multicouches ont été particulièrement étudiées pour les systèmes Métal/Oxyde/Semi-conducteur (M.O.S.) [19,20] très largement utilisés dans le domaine de l'électronique.

Ces systèmes étant non périodiques, les conclusions apportées par leur étude sont difficilement applicables à notre configuration périodique. Toutefois, la conduction dans les bi-couches a été théorisée [21]. Depuis, des études ont été menées sur les propriétés de conduction des multicouches périodiques [22-25]. Sata *et al.* [26], puis Guo *et al.* [27] se sont particulièrement attachés à déterminer et étudier l'influence que l'épaisseur des sous-périodes peut avoir sur la conduction en température des systèmes périodiques  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ . La figure II.2 montre que l'association de deux composés  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  sous forme de multicouches périodiques possède des valeurs de conduction différentes comparées à celles des monocouches de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  mesurées distinctement. De plus, il faut noter que la conduction des multicouches augmente avec la réduction d'épaisseur des sous périodes et que celles-ci peuvent conduire jusqu'à trente fois plus que le matériau monocouche  $\text{CaF}_2$ .

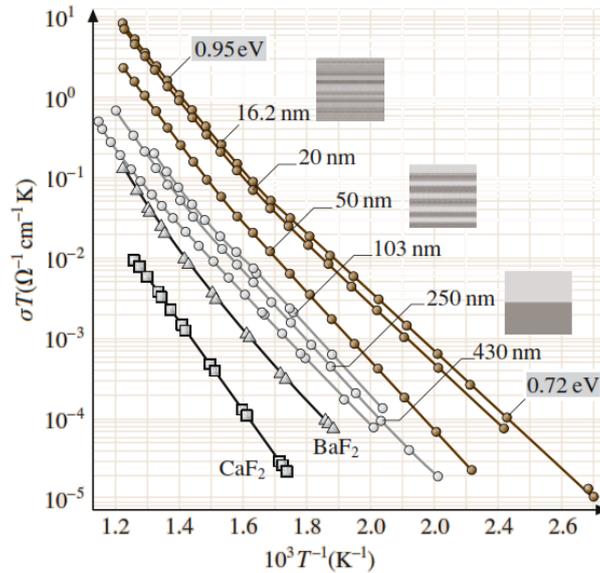


Figure II.2. Conductivité en température des multicouches périodiques  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  en fonction de l'épaisseur de leurs sous-périodes [28].

Fert *et al.* [29] montrent que la configuration périodique de couches ferromagnétiques séparées par un film ultra-mince (environ 1 nanomètre) de métal non ferromagnétique (Fe/Cr/Fe) engendre un phénomène appelé la magnétorésistance géante. Celle-ci a été observée pour la première fois dans une configuration multicouche, et la recherche concernait principalement des empilements de dix couches ou plus. Une étude de Springer *et al.* [30] montre que la réponse électrique en température d'un matériau multicouche  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  peut être liée au rapport d'épaisseurs de sous-couches  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  et que la conduction augmente avec l'épaisseur des sous-périodes (Fig. II.3).

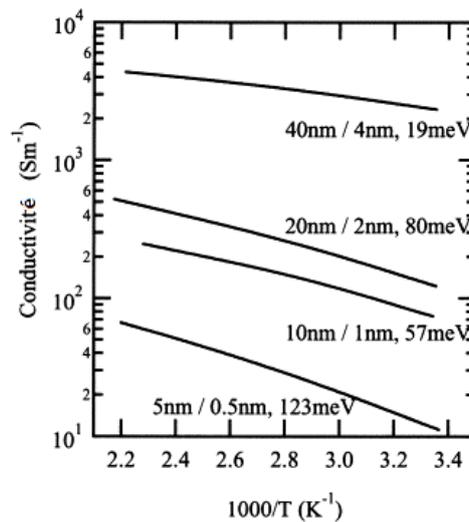


Figure II.3. Conductivité DC en température et énergie d'activation pour différentes épaisseurs de couches à rapport d'épaisseurs  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  constant [30].

Sur la figure II.3, on peut remarquer que la conduction en température de ces couches est dépendante du rapport d'épaisseur de chaque sous-couche. Ainsi, avec le même rapport épaisseur d'oxyde sur épaisseur de métal, il y a variation de conduction avec une épaisseur totale constante. Toutefois, Springer *et al.* notent que l'épaisseur de la période influence la valeur d'énergie d'activation des systèmes périodiques TiO<sub>2</sub>/Ti. On peut donc remarquer que le caractère périodique des couches joue un rôle dans le domaine de la conduction électrique.

## I.2.2. Autres propriétés

### a) Propriétés mécaniques

Koehler [31] figure parmi les premiers en 1970 à évoquer des agencements périodiques pour des revêtements durs. Il répertorie les conditions nécessaires à la réalisation d'un tel revêtement multicouche composé de deux matériaux A et B. Parmi ces conditions, A et B doivent être non miscibles, posséder des modules d'élasticité différents et être de préférence empilés de façon épitaxiée afin d'éviter des contraintes localisées aux interfaces. Différentes études sur les multicouches montrent que même si le revêtement multicouche n'est pas constitué de couches épitaxiées, ses propriétés fonctionnelles comme la dureté, l'adhérence ou la tenue à l'usure vont être fortement dépendantes de la période  $\Lambda$  de la nanostructuration [32-46] (Fig. II.4).

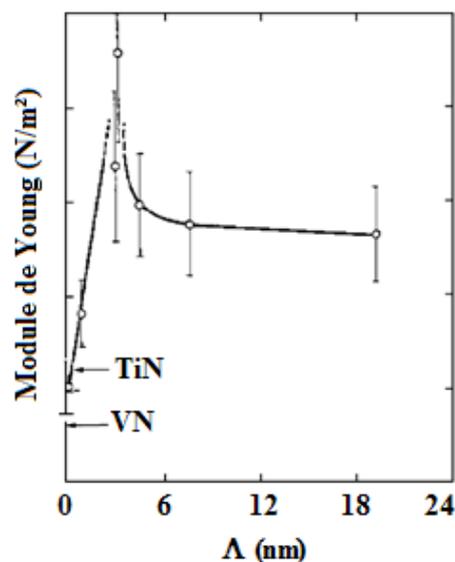


Figure II.4. Premier résultat publié en 1987 sur les variations du module de Young d'un revêtement multicouche TiN/VN en fonction de la période  $\Lambda$  du super réseau [25].

Le paramètre influençant donc le plus les propriétés mécaniques telles que le module de Young ou encore la dureté est la période  $\Lambda$  du super réseau. Généralement, cette période doit être comprise entre 5 et 10 nm pour pouvoir observer des propriétés mécaniques exacerbées.

### b) Propriétés optiques

De nombreux travaux concernent les propriétés optiques de multicouches de couples métal/oxyde [47-51]. La période a aussi son importance sur l'influence de la réflexion et/ou de la transmission optique. L'exemple type des ondes réfléchies par un miroir multicouche est décrit par l'interférence constructive des réflexions sur toutes les interfaces. Une structure multicouche possède un maximum de réflectivité quand les réflexions sont en phase pour chaque alternance de couche et donc interfèrent constructivement. Cela revient à satisfaire la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.01})$$

Avec  $d$  la période de la multicouche,  $\theta$  l'angle de Bragg,  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement. Pour un angle de Bragg donné, on fabrique une structure multicouche avec une période  $d$  de manière à sélectionner la longueur d'onde souhaitée. La figure II.5 représente une coupe schématique d'une structure multicouche.

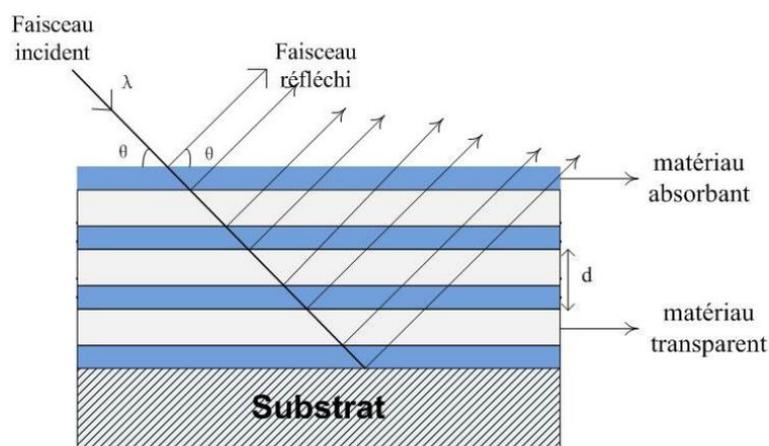


Figure II.5. Schéma d'un miroir multicouche optique.

Si on tient compte des effets de réfraction aux interfaces, la loi de Bragg devient :

$$2d \sin \theta \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta}} = n\lambda \quad (\text{II.02})$$

Où  $\delta$  est le décrément à l'unité de l'indice optique moyenné sur une période :

$$\delta = \Gamma \delta_{\text{lourd}} + (1 - \Gamma) \delta_{\text{léger}} \quad (\text{II.03})$$

Où  $\Gamma$  est le rapport des épaisseurs des couches contenant l'élément lourd sur la période du miroir multicouche.

$$\Gamma = \frac{d_{\text{lourd}}}{d_{\text{lourd}} + d_{\text{léger}}} \quad (\text{II.04})$$

Avec ce simple exemple, on remarque que la condition de réflexion est régie tout d'abord par le type de matériaux utilisés mais aussi par un rapport d'épaisseurs de chacune des couches. Ainsi, une simple différence d'épaisseur de couche ( $\lambda$ ) nous a amené à observer des différences de propriétés optiques pour  $\lambda < 10$  nm (Fig. II.6).

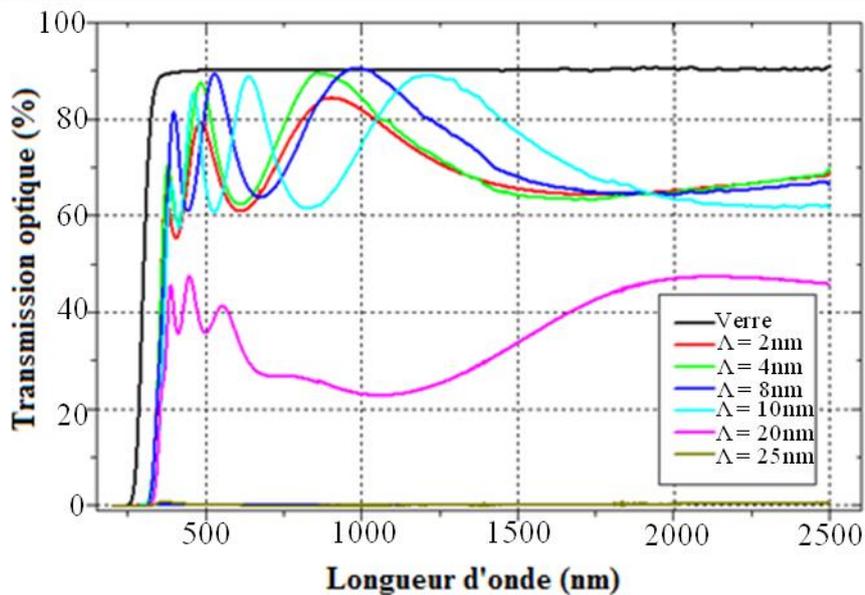


Figure II.6. Transmission optique des multicouches  $Ti/TiO_x$  de période  $\Lambda < 25$  nm élaborées par le procédé de gaz réactif pulsé (RGPP).

Les structures les plus généralement utilisées pour l'étude des propriétés des multicouches ont été présentées. Ainsi, il est à noter que différents paramètres tels que la composition, la structure cristalline, l'épaisseur, le nombre d'interfaces et l'agencement des couches influencent les propriétés finales du matériau élaboré. En conclusion, la nature des matériaux, les différentes interfaces (A/B, B/A, joints de grains ...), et l'agencement périodique et nanométrique de chacune des couches sont autant de paramètres à maîtriser afin de modifier les propriétés des matériaux multicouches périodiques. L'influence de l'épaisseur totale, de la période ou encore du rapport d'épaisseurs des couches a été montrée pour diverses propriétés. La suite de ce manuscrit s'attachera à mettre en relation la structure périodique des films et leurs propriétés électriques.

## II. Problématique

La conductivité des matériaux est bien connue pour les matériaux monocouches. En effet, il existe trois grandes classes de matériaux :

- les conducteurs,
- les isolants,
- les semi-conducteurs.

Les matériaux conducteurs sont généralement métalliques et les deux autres classes comprennent une multitude de composés dont les oxydes métalliques. Le semi-conducteur (SC) est à l'interface des propriétés des métaux et des isolants. Le but de ces travaux est d'étudier la possibilité de produire un matériau au comportement de conduction hybride entre un semi-conducteur et un métal (Fig. II.7), tout en se concentrant sur les relations qu'il pourrait y avoir entre la structure des films périodiques et leurs propriétés électriques. Ces travaux concernent des couples métal/oxyde, respectivement conducteurs (titane, tungstène, tantale) et semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). L'ordre de grandeur de la résistivité de ces matériaux étant voisin de  $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  pour les métaux et supérieur à  $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$  pour les conducteurs déficients en oxygène proches des semi-conducteurs, une grande gamme de résistivités est à exploiter entre un métal et son oxyde.

En outre, cette différence de conductivité est due (entre autre) à la concentration en porteurs de charges présents dans la matière. En effet, ces porteurs peuvent être des électrons ou des trous dans les semi-conducteurs, ce qui engendre une nette différence dans la quantité de flux de courant transmise par le matériau.

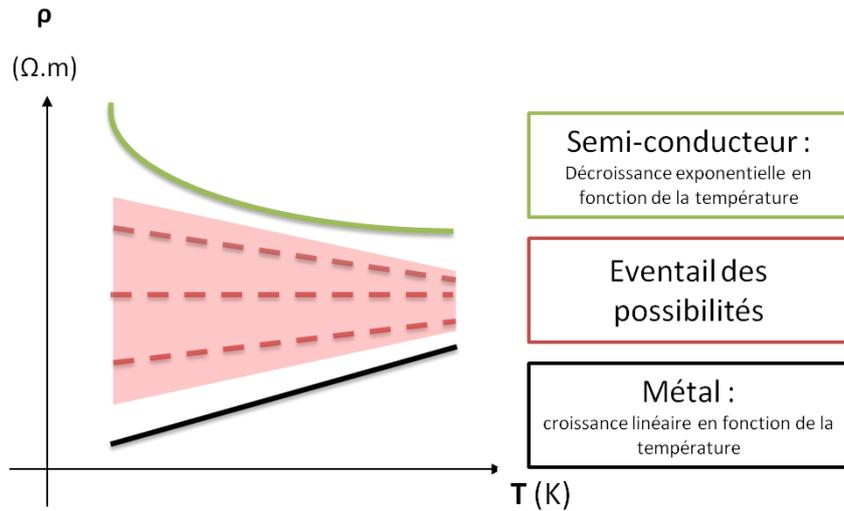


Figure II.7. Réponses résistives classiques en température des matériaux encadrant les possibilités souhaitées de mélange des propriétés électriques par nanostructuration de multicouches périodiques.

Le flux de courant pouvant traverser un matériau diffère selon sa nature et sa composition. Un métal présente une réponse résistive linéaire en fonction de la température (Fig. II.8.a) et cette conduction augmente avec l'épaisseur totale du dépôt jusqu'à une épaisseur critique [52].

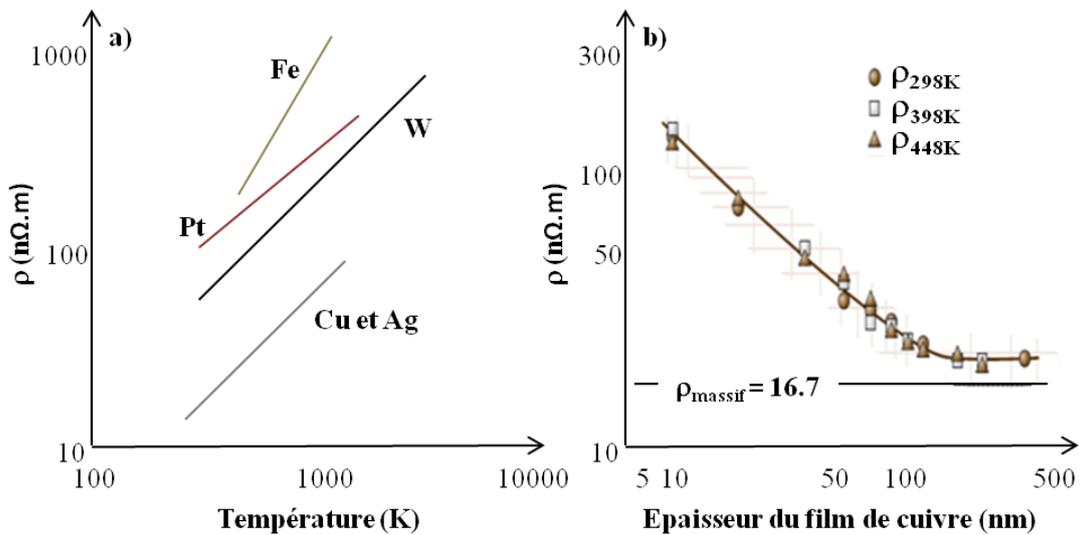


Figure II.8. a) Résistivité de différents métaux en fonction de la température et b) résistivité à différentes températures du cuivre en fonction de l'épaisseur de la couche déposée [52].

En effet, dans le cas du cuivre, pour des épaisseurs nanométriques, les dépôts métalliques sont plus résistifs et tendent vers un maximum de conduction pour des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres (Fig. II.8.b).

L'idée directrice de ces travaux est donc de réguler la conduction d'un métal par l'ajout de couches de semi-conducteur et/ou inversement. Une étude menée sur des mélanges métal/oxyde montre que le comportement électrique des semi-conducteurs comme les composés  $Al_yO_x$  [53] peut être grandement modifié avec une faible incorporation de particules métalliques. D'autres études démontrent l'influence des interfaces et des joints de grains sur la conduction électrique en température de multicouches [54-59]. Dans ces études, il est à noter que la résistivité mesurée se situe entre les valeurs de conduction du métal et du semi-conducteur. De plus, la réponse semble être toujours linéaire en fonction de la température, mettant en évidence une conduction de type plutôt métallique caractérisée par l'équation suivante :

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_0(T - T_0)] \quad (II.05)$$

Où  $\rho_0$  est la résistivité mesurée à  $T_0 = 300$  K et  $\alpha_0$  est le coefficient thermique de résistance TCR ( $K^{-1}$ ) défini par la relation suivante :

$$\alpha_0 = TCR = \frac{1}{\rho_0} \left[ \frac{d\rho}{dT} \right]_{T=T_0} \quad (II.06)$$

Les TCR métalliques sont généralement positifs comme mentionné ci-dessus, mais parfois cette réponse peut être décroissante en fonction de la température. Cet effet est principalement attribué au libre parcours moyen des électrons par rapport à la taille des grains [60]. Ce dernier point montre donc que la réponse de la conduction dans un matériau métallique peut être modifiée par la structure cristalline.

L'objectif de ces travaux est non seulement d'associer un semi-conducteur avec un métal de manière à influencer cette réponse, mais aussi de produire des matériaux à TCR nul. Ce comportement invariant en température a déjà été réalisé pour des couches d'oxynitride de titane élaborées par RGPP [61]. Mais les nitrures surtout utilisés pour leur grande dureté n'ont pas la gamme étendue des propriétés de conduction que peuvent posséder les oxydes. Or, la

résistivité de ces derniers est très fluctuante surtout à température ambiante (semi-conducteur). Ainsi, maîtriser la réponse électrique en température d'un oxyde serait déjà une première avancée. De plus, la conductivité des oxydes peut être sensible à la présence de certains gaz. Ce contrôle de la réponse électrique permettrait alors une détection plus fine des gaz adsorbés à la surface de ce type de matériau sensible [17]. De plus, si la réponse électrique du matériau sensible est invariante en température (Fig. II.9), il serait alors possible de s'affranchir de l'ajout de composants électroniques de compensation engendrant des surcoûts de fabrication.

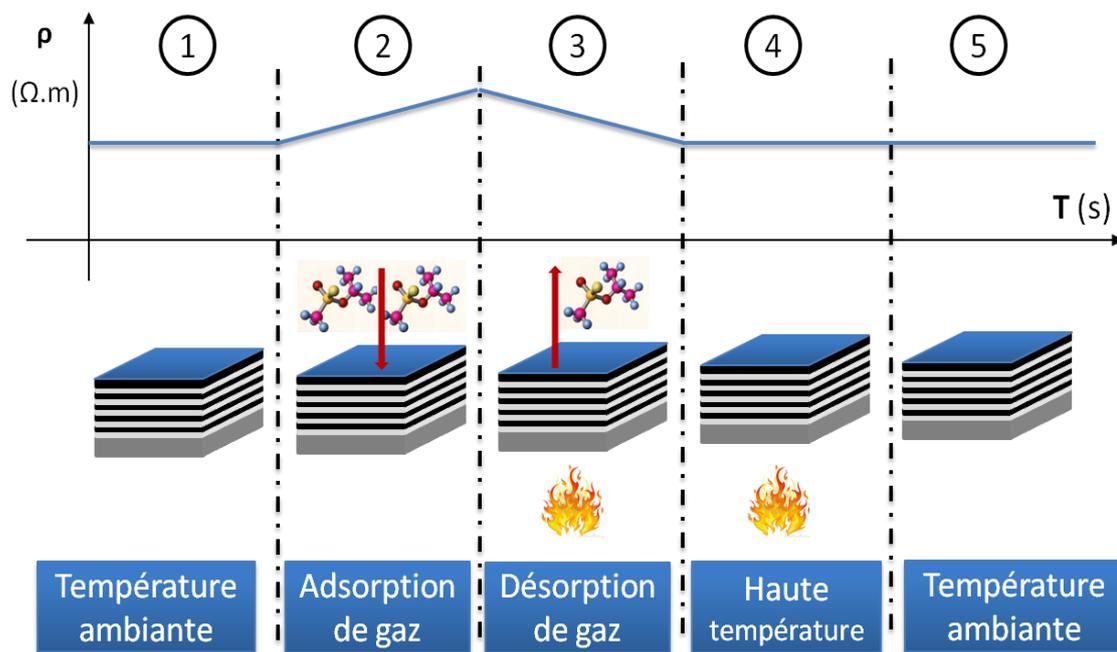


Figure II.9. Schéma de principe du fonctionnement d'un capteur de gaz à détection conductimétrique dans le cas où la conduction du matériau est invariante en température.

L'exemple d'une application possible de cette structuration métal/oxyde multicouche est donné par la figure II.9. Cette dernière représente l'évolution de la résistivité d'un matériau sensible sous forme de structures multicouches périodiques lors de la détection d'un gaz. On peut noter cinq étapes de fonctionnement du capteur si la résistivité est invariante en fonction de la température :

- étape 1 : la résistivité mesurée est celle du système multicouche à température ambiante,
- étape 2 : un gaz s'adsorbe sur la surface du matériau sensible (dernière couche composée d'oxyde) et la résistivité mesurée sera celle du système multicouche + gaz. La variation de résistivité sera fonction de la quantité de gaz adsorbé,

- étape 3 : afin de pouvoir reconduire une détection, le système est chauffé pour enlever le gaz adsorbé. La résistivité tend à retourner à la valeur du système multicouche seul,
- étape 4 : plus aucune molécule de gaz n'est présente à la surface du capteur et le chauffage peut être stoppé,
- étape 5 : le système retourne à température ambiante (étape 1). La « réaction » entre le matériau sensible et le gaz est réversible et la résistivité mesurée est celle du système multicouche d'origine.

Une fois ce concept décrit, il est à noter que le système devient un composant électronique comparable à un interrupteur logique « 0 – 1 » simple de fonctionnement et d'utilisation. La problématique de ces travaux énoncée, il faut maintenant décrire le type de couple métal/oxyde choisi pour répondre aux attentes présentées ci-dessus.

### **III. Description des matériaux utilisés**

Les couples de matériaux présentés ont fait l'objet d'élaborations systématiques d'échantillons par la technique RGPP. Le couple Ta/TaO<sub>x</sub> ne sera pas présenté en détails par souci de clarté (les résultats obtenus sur ce dernier seront présentés pour l'analyse structurale dans le chapitre IV. §.III.3. et comme perspectives dans le chapitre VI). Le choix de produire des multicouches métal/oxyde via la technique RGPP plutôt que d'autres types de composés a été effectué en fonction de deux paramètres : la connaissance existante de ces systèmes à base d'oxydes au sein des deux laboratoires ; et du fait de leur large éventail de propriétés fonctionnelles comparé à tout autre type de composé.

#### ***III.1. Le couple Ti/TiO<sub>2</sub>***

##### **III.1.1. Le titane métallique**

C'est un métal de transition léger, d'un aspect blanc métallique. Les propriétés industriellement intéressantes du titane sont sa résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, sa biocompatibilité, mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) [62]. Une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 900 °C peut avoir lieu pour le titane pur. En dessous de cette température, la structure est hexagonale pseudo-compacte ( $a = 0,295$  nm ;  $c = 0,468$  nm :  $c/a = 1,633$ ) et est appelée  $\alpha$ -Ti (groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc) [63, 64]. Au-dessus de cette température la structure

est cubique centrée ( $a = 0,332 \text{ nm}$ ) et est appelée  $\beta$ -Ti. La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal. A température ambiante, le titane ne pourra être observé que sous la forme  $\alpha$ -Ti (Fig. II.10). Dans cette étude, la conduction électrique à température ambiante de la phase  $\alpha$  du titane déposé par pulvérisation cathodique a été mesurée et est égale à  $5,8 \times 10^{-7} \Omega.m$ . Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature [65].

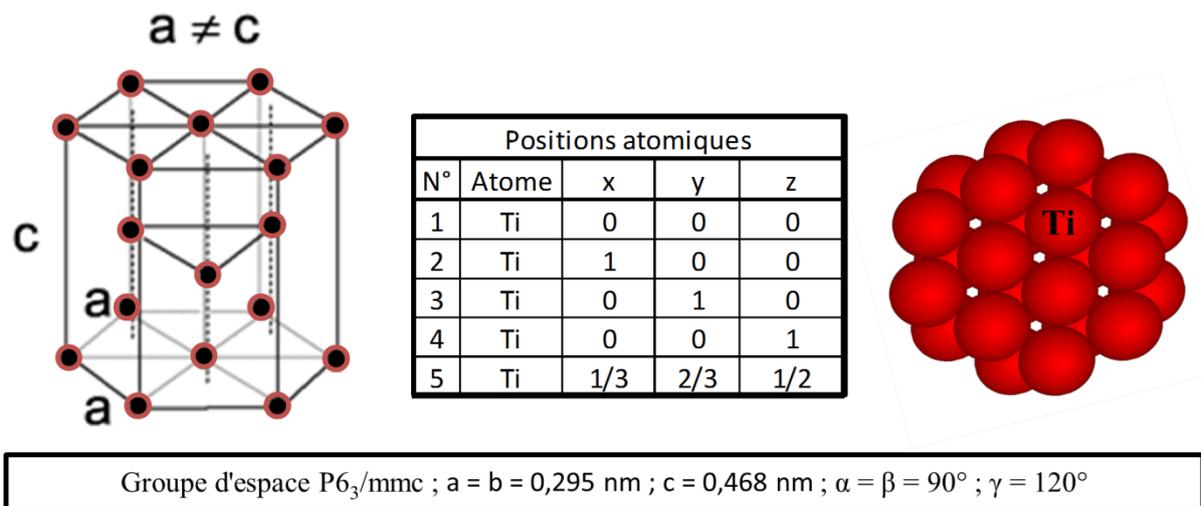


Figure II.10. Schéma de la structure hexagonale  $\alpha$ -Ti avec l'annotation des positions atomiques du titane, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction  $\langle 001 \rangle$ .

### III.1.2. Les oxydes de titane

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un des systèmes cristallins les plus étudiés en science des surfaces. Il est utilisé dans des domaines nombreux et variés du fait de ses propriétés remarquables. Par exemple,  $\text{TiO}_2$  est un photocatalyseur reconnu qui est notamment utilisé dans les tissus [66] et les bétons [67] autonettoyants. Il résiste très bien à la corrosion [68, 69] et sa biocompatibilité en fait aussi un atout pour les implants chirurgicaux [70]. Etant un isolant à température ambiante mais un semi-conducteur de type n à plus haute température, sa conductivité est modifiée par l'adsorption d'un gaz à sa surface, ce qui en fait un très bon capteur de gaz [71].

Le dioxyde de titane cristallise sous de nombreuses formes notamment, l'anatase, la brookite et le rutile à l'état naturel. La brookite cristallise dans le système orthorhombique

( $a = 0,546 \text{ nm}$ ,  $b = 0,918 \text{ nm}$ ,  $c = 0,514 \text{ nm}$ ) [72]. L'anatase est de structure quadratique ( $a = 0,379 \text{ nm}$  et  $c = 0,951 \text{ nm}$ ) [73]. Elle peut notamment être transformée en rutile lorsqu'elle est chauffée à une température d'environ  $800^\circ\text{C}$  (cette température est fonction de la taille des grains). La figure II.11 montre que le rutile (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ) possède également une structure quadratique ( $a = 0,459 \text{ nm}$ ,  $c = 0,296 \text{ nm}$ ) [74].

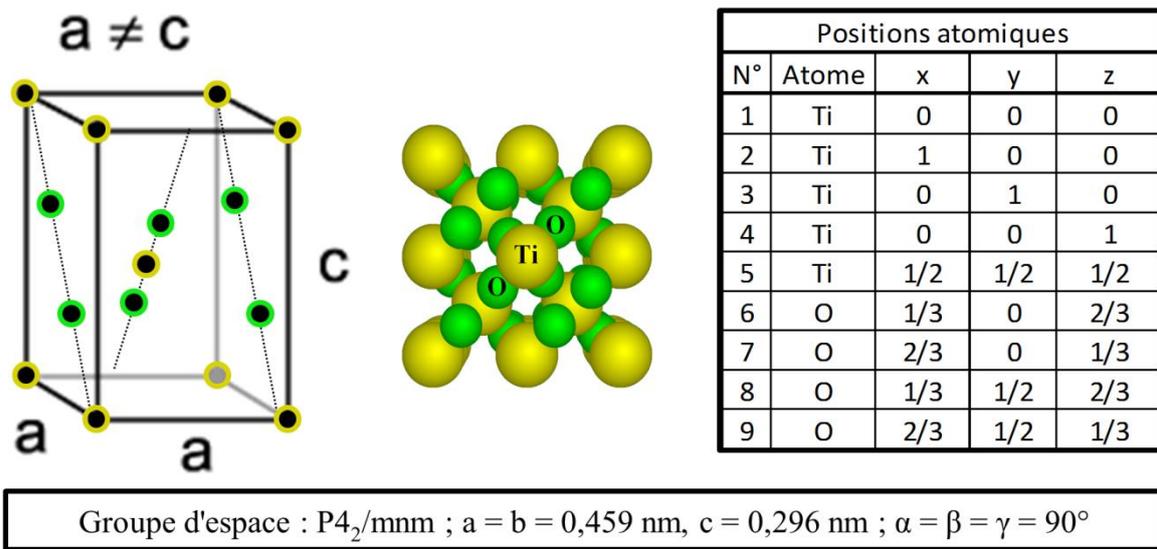


Figure II.11. Schéma de la structure quadratique du rutile- $\text{TiO}_2$  avec l'annotation des positions atomiques du titane et de l'oxygène, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction  $\langle 001 \rangle$ .

Un autre oxyde de titane a aussi été élaboré durant ces travaux : le monoxyde de titane de formule  $\text{TiO}$ . Il s'agit d'un solide non stœchiométrique de composition comprise entre  $\text{TiO}_{0,7}$  et  $\text{TiO}_{1,3}$  [75-77] en raison de lacunes présentes à la fois dans les sous-réseaux de titane et d'oxygène ; 15 % des sites de titane et d'oxygène sont en effet vacants dans le  $\text{TiO}$  pur. Un recuit ménagé peut résorber ces lacunes et conduire à un cristal monoclinique avec cinq unités  $\text{TiO}$  dans la maille cristalline présentant une résistivité plus élevée [78]. A haute température, la maille cristalline du  $\text{TiO}$  prend la forme d'un prisme droit à base triangulaire [79]. Lors de ces travaux, le monoxyde de titane a été observé (Fig. II.12) dans la structure cubique à faces centrées ( $a = 0,418 \text{ nm}$  ; groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$ ) [80, 81]. De plus, il faut noter l'existence outre ces phases conventionnelles, de nombreuses phases intermédiaires  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  [82].

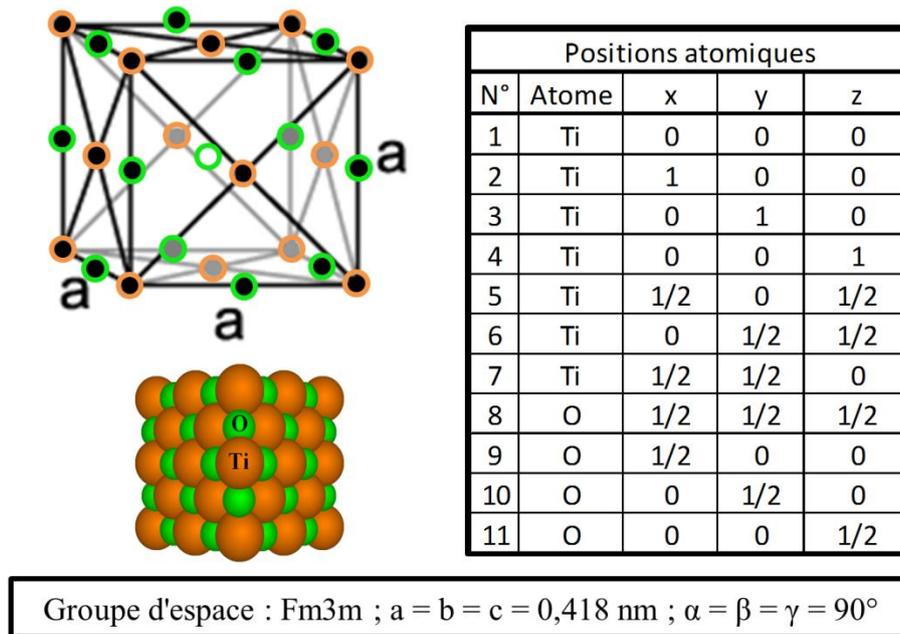


Figure II.12. Schéma de la structure cubique à faces centrées cfc-TiO avec l'annotation des positions atomiques du titane et de l'oxygène, ainsi qu'une projection 3D sur 4 mailles dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .

### III.1.3. Etat de l'art sur l'utilisation du couple Ti/TiO<sub>2</sub> (ou Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>)

Les voies de synthèse et/ou d'élaboration de ces composés pris séparément sont très nombreuses. Toutefois, peu de travaux se sont concentrés sur le couple Ti/TiO<sub>2</sub> sous forme de multicouche. En 2002, Springer *et al.* [30] se sont intéressés à ce couple de matériau et ont utilisé la méthode de pulvérisation cathodique DC en atmosphère réactive pour l'élaboration sous forme périodique. Il ressort de cette étude une très nette modification des réponses électriques (résistivité) avec l'utilisation de ce couple Ti/TiO<sub>2</sub> comparées à celles obtenues pour les composés pris séparément. Il existe d'autres études ayant utilisé ce couple de matériaux dans une structure multicouche, mais soit elles ne sont pas périodiques, soit le couple est associé à un ou plusieurs autres matériaux ou alors l'étude est concentrée sur d'autres propriétés. Dans ce dernier cas, Drogowska *et al.* [49] ont montré l'effet de l'utilisation de ce couple Ti/TiO<sub>2</sub> sur les propriétés optiques des films multicouches. D'autres études ont toutefois étudié les propriétés de ces matériaux mais pris séparément [83-85]. On peut remarquer encore une fois le caractère exploratoire de ces travaux.

## III.2. Le couple W/WO<sub>3</sub>

### III.2.1. Le tungstène métallique

Le tungstène pur est un métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd qui est reconnu pour ses multiples propriétés [86]. Sous sa forme pure, il est principalement utilisé dans des applications électriques sous forme de composés ou d'alliages, il possède de nombreuses applications, comme la réalisation d'outils nécessitant une grande dureté (forets, poudres abrasives ...). La phase observée lors de ces travaux (Fig. II.13) est la phase cubique à faces centrées :  $\beta$ -W ( $a = 0,504$  nm ; groupe d'espace Fm3m) [87-90]. La conduction électrique de cette phase est d'un ordre de grandeur supérieur au titane (comme pour le tantale) et sa résistivité à température ambiante est de  $5,5 \times 10^{-8} \Omega.m$ . Ce composé conduit alors très bien le courant et permet de comparer avec le cas du titane l'effet de l'ajout d'un oxyde sur sa conduction.

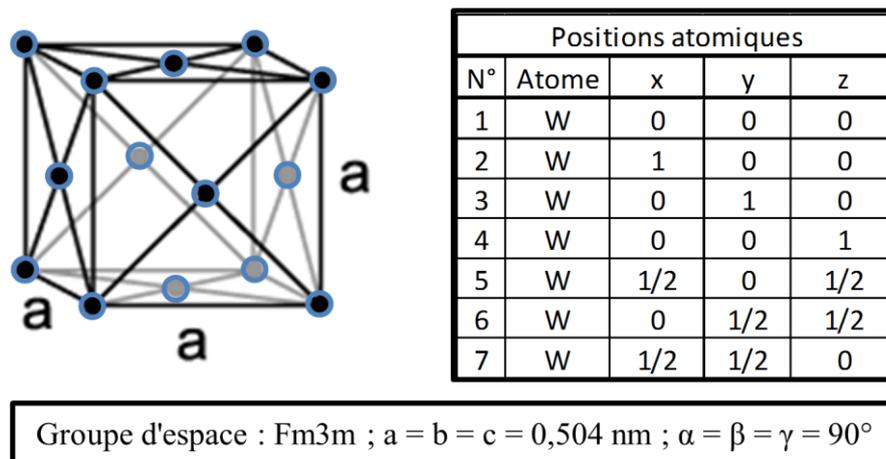


Figure II.13. Schéma de la structure cubique à faces centrées  $\beta$ -W avec l'annotation des positions atomiques du tungstène.

### III.2.2. Les oxydes de tungstène

Les composés à base d'oxyde de tungstène ont un grand intérêt technologique, notamment en raison de leurs performances optiques et électriques [91-94]. L'oxyde de tungstène focalise de nombreux intérêts en raison du potentiel d'applications dans les dispositifs électrochromes et les capteurs de gaz [95-103]. Il existe différentes structures cristallographiques de WO<sub>3</sub> (toutes sauf la structure rhomboédrique) [95]. Ces dernières sont stables dans des domaines de températures bien définis et se transforment de façon

renversible l'une en l'autre. La phase  $\text{WO}_3$  produite dans les systèmes multicouches de ces travaux ayant été caractérisée comme étant amorphe, il ne semble pas judicieux de détailler davantage les différentes structures cristallographiques de ce composé.

### **III.2.3. Etat de l'art sur l'utilisation du couple W/ $\text{WO}_3$**

Comme pour le couple  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , on dénombre peu de travaux utilisant les couples  $\text{W}/\text{WO}_3$  sous forme de multicouches périodiques. Maillé *et al.* [104] en 2005 puis Parreira *et al.* [105] en 2007 (équipe coauteur du brevet sur le RGPP) ont élaboré ces couples grâce à la méthode de pulvérisation cathodique. De ces études ressort une légère variation de la dureté des films multicouches. Nous allons donc explorer avec ces travaux les propriétés électriques du couple  $\text{W}/\text{WO}_3$  structuré à l'échelle nanométrique.

## **IV. Conclusion.**

Ce chapitre s'est concentré sur l'intérêt d'une nanostructuration périodique. La problématique de recherche ayant été énoncée, nous avons vu que les multicouches peuvent désigner une multitude de conformations, et que la structuration périodique peut permettre aux matériaux de posséder des propriétés exacerbées dues à la multiplicité des couches. De plus, les paramètres structuraux spécifiques aux multicouches (périodes  $\Lambda$ , rapport d'épaisseur de couches ...) semblent être la clef pour maîtriser les propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Enfin, nous avons noté que les paramètres influençant les propriétés peuvent être maîtrisés par la technique innovante d'élaboration employée (RGPP). Conscient de l'enjeu et du travail à accomplir pour réaliser le but fixé, une procédure d'élaboration et de caractérisation systématique s'est révélée être inévitable pour ce travail.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] J.H. Lee, S.H. Lee, C.K. Hwangbo, *Journal of the Korean Physical Society*, 44, (2004), p750.
- [2] J.J. Finley, *Society of Vacuum Coaters*, 66, (2001), p21.
- [3] A. Kloppel, B. Meyer, J. Trube, *Thin Solid Films*, 392, (2001), p311.
- [4] P.H. Berning, *Applied Optics*, 22, (1983), p4127.
- [5] H. Ohsaki, Y. Kokubu, *Thin Solid Films*, 351, (1999), p1.
- [6] F. Petroff, Thèse de doctorat à l'Université de Paris 11, Orsay, FRANCE, « *Multicouches magnétiques Fe/Ag, Fe/Cr, Co/Cu, Fe/Cu: de l'élaboration aux propriétés magnétiques et électroniques* », (1992).
- [7] R. Bayon *et al.*, *Tribology International*, 42, (2009), p591.
- [8] J. Stockemer, A.R. Winand, P. Vanden Brande, *Surface and Coatings Technology*, 115, (1999), p230.
- [9] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35, (2002), p1880.
- [10] S. Kaciulis *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2006), p313.
- [11] M. Kot, W.A. Rakowski, L. Major, R. Major, J. Morgiel, *Surface and Coatings Technology*, 202, (2008), p3501.
- [12] D.M.A.M. Cardona, J.J.O. Florez, *Dyna*, 168, (2011), p53.
- [13] R. Hubler, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, (1999), p1116.
- [14] A. Leyland, A. Mathews, *Surface and Coatings Technology*, 70, (1994), p19.
- [15] P.C. Yashar, W.D. Sproul, *Vacuum*, 55, (1999), p179.
- [16] M. Abazari *et al.*, *Thin Solid Films*, 519, (2011), p3196.
- [17] G. Di Francia, B. Alfano, V. Ferrara, *Journal of Sensors*, 9, (2009), p1.
- [18] Z. Qiu, R. Murakami, D. Yonekura, J. Ueno, *Thin Solid Films*, 515, (2007), p7259.
- [19] M. Bendahan, K. Aguir, J.L. Seguin, H. Carchano, *Sensors and Actuators, A : Physical*, 74, (1999), p242.
- [20] P. Rossel, *Microelectronics Reliability*, 24, (1984), p339.
- [21] O. Wiener, *Akademie der Wissenschaften Mathematisch-Physikalische*, 32, (1912), p509.
- [22] C.C. Liang, *Journal of The Electrochemical Society*, 120, (1973), p1289.
- [23] J. Maier, *Progress in Solid State Chemistry*, 23, (1995), p171.

- [24] Y.M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller, J.Y. Ying, *Journal of Electroceramics*, 1, (1997), p7.
- [25] U. Helmersson *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 62, (1987), p481.
- [26] H. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature*, 408, (2000), p946.
- [27] X.X. Guo, I. Matei, J.-S. Lee, J. Maier, *Applied Physics Letters*, 91, (2007), p4.
- [28] S. Kasap *et al.*, « Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials », Springer Edition, (2006), p221.
- [29] A. Fert, A. Barthélémy, F. Petroff, *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, 1, (2007), p153.
- [30] S.G. Springer, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 151–152, (2002), p51.
- [31] J.S. Koehler, *Physical Review B*, 2, (1970), p547.
- [32] D.G. Kim, T.Y. Seong, Y.J. Baik, *Surface and Coatings Technology*, 153, (2002), p79.
- [33] J.W. Lim, S.H. Lee, J.J. Lee, *Surface and Coatings Technology*, 169-170, (2003), p460.
- [34] S.H. Yao, *Surface and Coatings Technology*, 197, (2005), p351.
- [35] J.K. Park, Y.J. Baik, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2005), p1519.
- [36] P. Yashar *et al.*, *Applied Physics Letters*, 72, (1998), p987.
- [37] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology*, 106, (1998), p234.
- [38] H. Holleck, H. Schulz, *Thin Solid Films*, 153, (1987), p11.
- [39] K.K. Shih, D.B. Dove, *Applied Physics Letters*, 61, (1992), p654.
- [40] M. Flores, S. Muhl, L. Huerta, E. Andrade, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2005), p1315.
- [41] W.H. Soe, R. Yamamoto, *Materials Chemistry and Physics*, 50, (1997), p176.
- [42] J. An, Q.Y. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2005), p2451.
- [43] C. Mendibide, Thèse de doctorat de l'INSA - Lyon , FRANCE, « *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement* », (2003).
- [44] S. Logothetidis, N. Kalfagiannis, K. Sarakinos, P. Patsalas, *Surface and Coatings Technology*, 22-23, (2006), p6176.
- [45] J.K. Park, Y.J. Baik, *Surface and Coatings Technology*, 200, (2005), p1519.
- [46] E. Martinez, R. Sanjinés, A. Karimi, J. Esteve, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 180–181, (2004), p570.
- [47] L. Cattina *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117, (2013), p103.

- [48] J. Zhou, Z. Wu, Z. Liu, *Rare Metals*, 27, (2008), p457.
- [49] K. Drogowska *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 47, (2012), p296.
- [50] Z. Wanga, X. Caia, Q. Chena, P.K. Chub, *Thin Solid Films*, 515, (2007), p3146.
- [51] M. Hussaina *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 139, (2013), p17.
- [52] S. Kasap *et al.*, « Handbook Springer of Electronic and Photonic Materials », Springer Edition, (2006), p19.
- [53] X. Lia *et al.*, *Journal of Power Sources*, 166, (2007), p47.
- [54] I. Goldfarb *et al.*, *Applied Physics A*, 107, (2012), p1.
- [55] T. Minami, *Thin Solid Films*, 516, (2008), p5822.
- [56] J.W.Y. Seto, *Journal of Applied Physics*, 46, (1975), p5247.
- [57] D.C. Look, « Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices », Wiley ed., (1989), p77.
- [58] O. Banakh *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 151, (2002), p273.
- [59] D.S. McLachlan, *Physical Review B*, 24, (1982), p2285.
- [60] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffman, *Physical Review Letters*, 19, (1986), p2100.
- [61] J.M. Chappé *et al.*, *Applied Surface Science*, 253, (2007), p5312.
- [62] M.J. Donachie, « Titanium: A Technical Guide », ISBN 0-87170-686-5, (2000).
- [63] R. Sailer, G. McCarthy, *ICDD Grant in Aid* (1993), 7440-32-6.
- [64] H. Clark, *J. Met*, 1, (1949), p588.
- [65] W.R.G. Kemp, P.G. Klemens, G.K. White, *Australian Journal of Physics*, 9, (1955), p180.
- [66] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, (2006), p160.
- [67] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, (2003), p205.
- [68] G.X. Shen, Y.C. Chen, L. Lin, *Electrochimica Acta*, 50, (2005), p5083.
- [69] G.X. Shen, Y.C. Chen, L. Lin, *Thin Solid Films*, 489, (2005), p130.
- [70] E.S. Sanzana, M. Navarro, F. Macule, S. Suso, *Acta Bio-materialia*, 4, (2008), p1924.
- [71] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 67, (2000), p282.
- [72] E.P. Meagher, G.A. Lager, *Can. Mineral.*, 17, (1979), p77.
- [73] *Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr.*, 7, (1969), p82.
- [74] P. Ballirano, R. Caminiti, *J. Appl. Crystallogr.*, 34, (2001), p757.

- [75] A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 108–109, (1998), p166.
- [76] D.S. McLachlan, *Physical Review B*, 25, (1982), p2285.
- [77] F. Lapostolle, A. Billard, J. Von Stebut, *Surface and Coatings Technology*, 135, (2000), p1.
- [78] M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss, *Physical Review B*, (1982), p245.
- [79] N. Norman, N. Greenwood, A. Earnshaw, « Chemistry of the Elements », Butterworth-Heinemann 2<sup>nd</sup> edition, (1997).
- [80] A.J. Strauss, T.B. Reed, M.D. Banus, *Physical Review B*, 5, (1972), p2775.
- [81] A. Paretzkin, *ICDD Grant in Aid*, (1956), 5220-21-3.
- [82] Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net>
- [83] F. Fabreguette *et al.*, *Applied Surface Science*, 175, (2001), p685.
- [84] T. Xie, S. Mao, C. Yu, S. Wang, Z. Song, *Vacuum*, 86, (2012), p1553.
- [85] M. Cwil, P. Konarski, J. Ciosek, *International Journal of Mass Spectrometry*, 63, (2007), p54.
- [86] E. Lassne *et al.*, « Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys and chemicals compounds ». Plenum Publisher, (1999).
- [87] H. Hartmann *et al.*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 198, (1931), p116.
- [88] A. Katagiri, M. Suzuki, Z. Takehara, *Journal of The Electrochemical Society*, 138, (1991), p767.
- [89] G. Haegg, N. Schoenberg, *Acta Crystallographica*, 7, (1954), p351.
- [90] P. Petroff *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 44, (1973), p2545.
- [91] H. Zheng *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 21, (2011), p2175.
- [92] J.Z. Ou *et al.*, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 166-167, (2012), p1.
- [93] P.S. Patil *et al.*, *Applied Surface Science* 252, (2005), p1643.
- [94] I. Castro-Hurtado *et al.*, *Applied Surface Science*, 276, (2013), p229.
- [95] H. Zheng *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 21, (2011), p2175.
- [96] L.F. Zhu *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry C*, 36, (2010), p15504.
- [97] H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Leeb, C.C. Yang, *Sensors and Actuators B, Chemical*, 22 (1994), p63.
- [98] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60, (2003), p201.

- [99] I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *Journal of Physics and Chemistry C*, 42, (1993), p11067.
- [100] P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solid Films*, 251, (1994), p72.
- [101] K. Aguir, C. Lemire, D.B.B. Lollman, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 84, (2002), p1.
- [102] C. Lemire, D.B.B. Lollman, A.A. Mohammad, E. Gillet, K. Aguir, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 84, (2002), p43.
- [103] M. Bendahan, R. Boulmani, J.-L. Seguin, K. Aguir, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 100, (2004), p320.
- [104] L. Maillé, C. Sant, P. Aubert, P. Garnier, *Thin Solid Films*, 479, (2005), p201.
- [105] N.M.G. Parreira, T. Polcar, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p5481.

# Chapitre III. Conditions opératoires d'élaboration et méthodes de caractérisation

Ce chapitre se concentre sur les points techniques et détails expérimentaux mis en œuvre au cours de ces travaux de thèse. En effet, de l'élaboration à la caractérisation, une systématique de travail a été employée. Ainsi, après avoir précisé les conditions opératoires d'élaboration nécessaires à la reproductibilité de ces travaux, ce chapitre se focalise majoritairement sur la caractérisation par microscopie électronique en transmission et les mesures de résistivité (van der Pauw) en température.

## I. Dispositif expérimental de dépôt de couches minces

### I.1. Appareillage DC magnétron et gaz pulsé

Au cours de ces travaux, un appareillage conçu à l'institut FEMTO-ST a été utilisé pour le dépôt des multicouches métal/oxyde périodiques. L'appareil de pulvérisation cathodique comprend différents éléments (Fig. III.1).

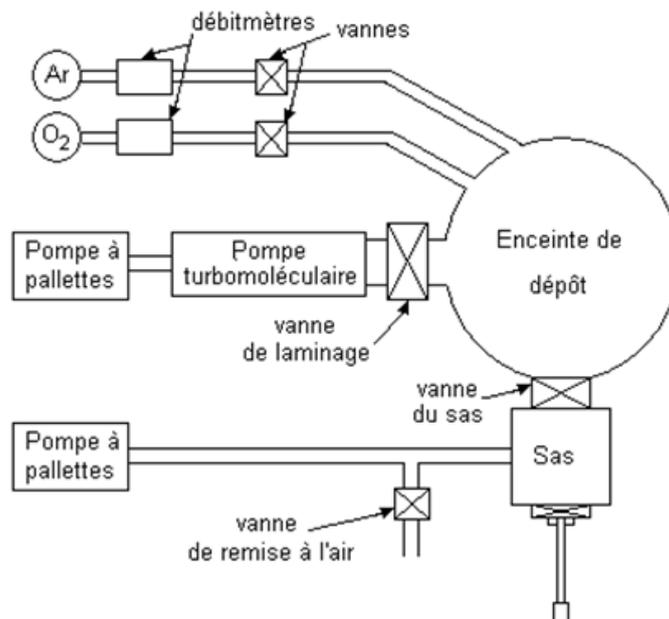


Figure III.1. Schéma du dispositif expérimental de pulvérisation DC magnétron.

L'enceinte d'un volume de 40 litres contient la cible et le porte-substrat chauffant. Elle est thermostatée au moyen de fils thermorésistifs pour la rendre indépendante des fluctuations

de la température extérieure. Le groupe de pompage est composé d'une pompe à palettes (pompe primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire). Il est relié à l'enceinte par une vanne de laminage et permet d'obtenir un vide limite de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Un sas permet d'introduire les substrats sans remettre l'enceinte à la pression atmosphérique. Le sas comporte une vanne permettant de l'isoler de l'enceinte, une vanne microfuite pour le remettre à la pression atmosphérique, et une pompe à palettes conduisant à un vide limite de  $10^{-3}$  mbar. L'injection des gaz Ar et O<sub>2</sub> dans l'enceinte est contrôlée par des débitmètres. Ils sont pilotés et permettent donc d'introduire les gaz selon les profils particuliers décrits dans le chapitre I (créneaux, dents de scie, exponentiels, en continu, etc.).

La pression résiduelle de l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar et l'injection des gaz permet de travailler à une pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mbar. L'appareillage comprend aussi des générateurs DC pour le chauffage et la génération du plasma, un contrôleur de débit des gaz, trois jauges de pression (Pirani et Penning) et le poste de contrôle du groupe de pompage de l'enceinte (Fig. III.1).

Pour les trois matériaux utilisés (Ti, W et Ta), la cible est constituée d'un disque de métal pur (99,6 % at.) de 50 mm de diamètre, refroidie à l'eau. L'échantillon est placé sur le porte-substrat (Fig. III.2), à la verticale de la cible et à une distance de 65 mm. Un cache tournant permet de contrôler la durée du dépôt. Le porte-substrat chauffant permet de déposer sur une plage de températures de l'ambiante à 600°C. Tous les dépôts effectués lors de ces travaux ont été réalisés à température ambiante, sans chauffage externe du porte-substrat.

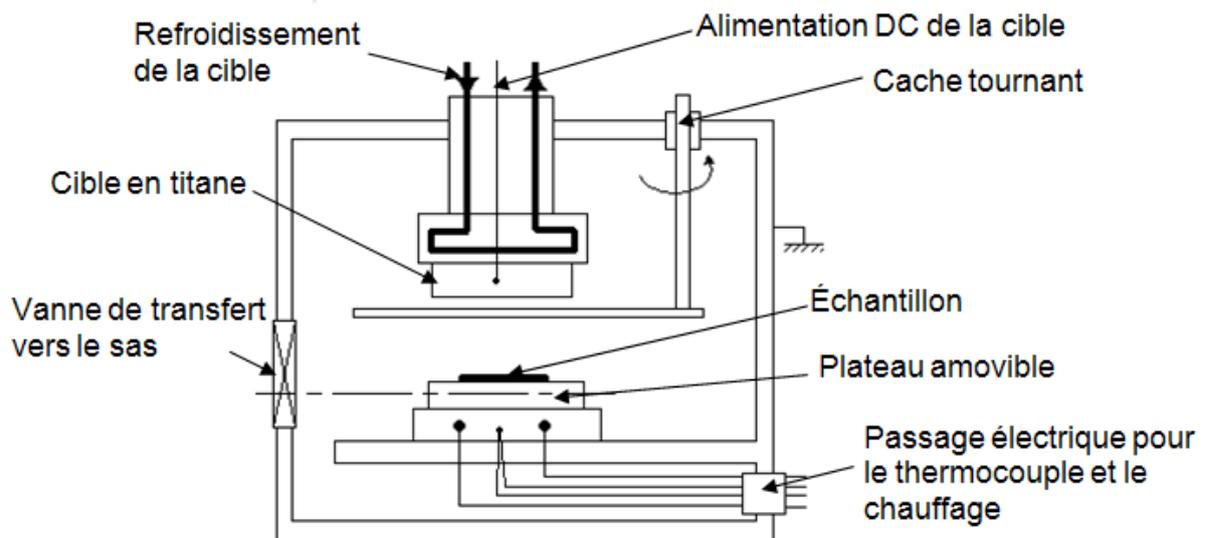
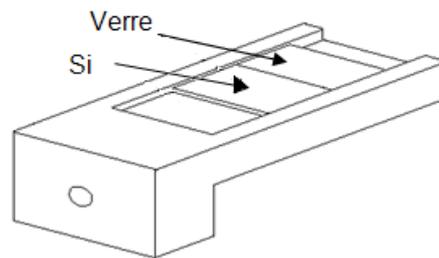


Figure III.2. Schéma de l'enceinte de dépôt.

## ***1.2. Préparation des substrats***

Différents types de substrats (possédant tous la même géométrie  $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ) ont été utilisés pour différents types de caractérisation. Les substrats sous forme de lames de verre sont utilisés pour une caractérisation des dépôts par mesure de résistivité et d'effet Hall permettant de s'affranchir de la contribution de conduction du substrat. Les substrats de silicium, provenant d'un wafer monocristallin (100), sont utilisés pour toutes les autres techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique à balayage et en transmission). Les substrats verre et silicium ont été placés simultanément sur le porte substrat (Fig. III.3) afin d'assurer une correspondance exacte entre les mesure dites « physiques » (électriques) et « chimiques » (structurales). Placés au centre, les substrats présentent alors des dimensions équivalentes au rayon de la cible métallique. Ce constat géométrique permet d'assurer une homogénéité de dépôt entre les deux types de substrats (Si et verre).



*Figure III.3. Schéma du porte échantillon contenant deux types de substrats.*

Les substrats subissent un passage aux ultrasons dans un bain d'acétone. Ils sont ensuite rincés à l'acétone, puis séchés à l'air chaud. L'opération se répète avec de l'éthanol. Puis le substrat ainsi nettoyé, est stocké dans une boîte propre, fermée, et référencée. La manipulation des substrats se fait toujours à l'aide de pinces propres en plastique et de gants afin de limiter toute contamination. Les échantillons sont ensuite placés sur le porte-substrat (Fig. III.3), puis introduits dans l'enceinte jusqu'à obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Avant chaque dépôt, le plasma d'argon est allumé pendant un minimum de cinq minutes pour nettoyer la surface de la cible. Au cours de cette période, un cache est intercalé entre la cible et les substrats afin d'éviter que des particules se déposent sur le substrat.

### I.3. Paramètres expérimentaux RGPP

La pression partielle d'argon est réglée dans l'enceinte avec l'ouverture de la vanne de laminage et le débit d'argon. Les pressions et débits d'argon et d'oxygène sont référencés dans le tableau III.1 pour une vitesse de pompage de  $13 \text{ L.s}^{-1}$ . Le courant appliqué pour la création et l'entretien du plasma est fonction du matériau utilisé (Tab. III.1).

	Courant (mA)	Débit Ar (sccm)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Pression ( $\times 10^{-3}$ mbar)	Tension relevée (V)
Titane	200	10		2,6	330
Oxyde de titane			20	8,2	400
Tungstène	50	12		2,9	305
Oxyde de tungstène			10	4,9	425
Tantale	100	10		2,6	330
Oxyde de tantale			8	4,1	460

Tableau III.1. Récapitulatif des conditions opératoires d'élaboration.

Dans ces conditions, la tension de la cible est donc variable suivant les matériaux mais aussi suivant le débit d'O<sub>2</sub> injecté. Comme expliqué dans le chapitre I §. III.1.1, l'oxygène est introduit en pulsant son débit en fonction du temps (Fig. III.4).

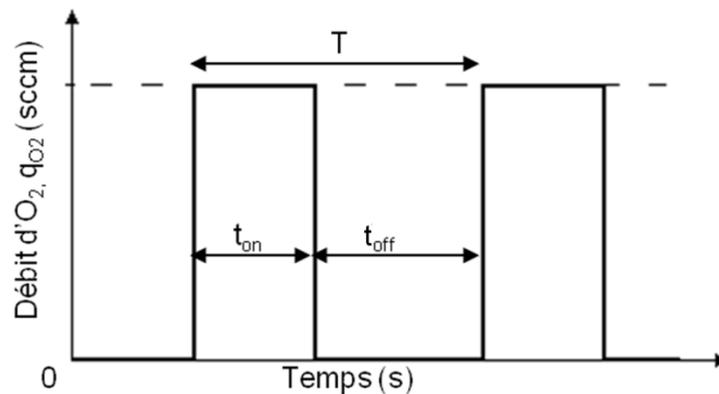


Figure III.4. Injection pulsée de l'oxygène en fonction du temps.

Un profil rectangulaire d'O<sub>2</sub> pulsé a été utilisé pour toutes les systématiques d'élaboration d'échantillons. La période des pulses est T,  $t_{on}$  est le temps d'injection de l'oxygène,  $t_{off}$  est le temps de coupure. On définit « le rapport cyclique » par  $t_{on}/T$ . Les systématiques d'échantillons réalisés via la technique RGPP ont pour la plupart un rapport

cyclique et une épaisseur totale ( $e_{tot}$ ) théorique constants. Seule la période  $T$  varie d'un échantillon à l'autre pour cette systématique d'élaboration. Ceci a pour conséquence de changer l'épaisseur d'une période  $\Lambda$  (Fig. III.5) et le nombre de périodes à travers toute la couche. Toutes les multicouches déposées par RGPP commencent par une couche d'oxyde pour finir par une couche métallique.

Certains échantillons ont subi une variation du rapport cyclique pour une période de pulsation  $T$  et une épaisseur totale du film  $e_{tot}$  constantes afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la structure finale des multicouches (Fig. III.5). Pour les multicouches  $Ti/TiO_x$ , la valeur du rapport cyclique a varié de 0,53 à 0,91 tandis que cette dernière valeur est comprise entre 0,15 et 0,42 pour les systèmes tungstène. Cette différence s'explique par la différence de taux de pulvérisation entre le métal et son oxyde pour les deux couples de matériaux utilisés. Il convient de noter que la cible métallique de tungstène est exposée moins longtemps à l'oxygène que celle de titane puisque le  $WO_x$  se dépose quatre à cinq fois plus vite que le  $TiO_x$ . Toutefois, les deux systèmes possèdent des paramètres structuraux équivalents (Fig. III.5). En effet, pour certains échantillons, ces différences de rapport cyclique ont été imposées afin d'engendrer des rapports d'épaisseurs de couches différents ( $\lambda_{met}/\lambda_{ox}$ ) tout en gardant une épaisseur du film ( $e_{tot}$ ) et une période ( $\Lambda$  ou  $T$ ) constantes. Enfin, d'autres échantillons ont été élaborés avec des gradients de période permettant la vérification de la reproductibilité des films déposés par cette méthode. Ces derniers échantillons comprennent toutes les périodes des systématiques ce qui correspond à une variation de rapport cyclique au cours du dépôt.

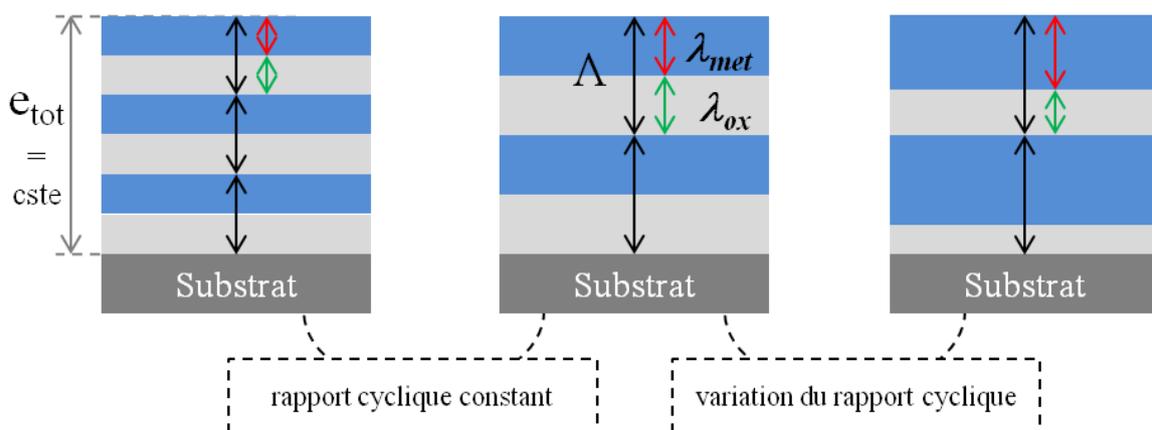


Figure III.5. Schéma représentant la variation des paramètres caractéristiques des multicouches périodiques en fonction du rapport cyclique  $t_{on}/T$ .

En résumé, les paramètres expérimentaux de la technique RGPP peuvent donc être reliés en première approximation aux dimensions caractéristiques des multicouches périodiques par la relation suivante :  $t_{\text{on}} + t_{\text{off}} = T$  correspondant respectivement à  $\lambda_{\text{ox}} + \lambda_{\text{met}} = \Lambda$ .

#### ***1.4. Paramètres expérimentaux GLAD***

Les tests en configuration GLAD ont été réalisés pour les échantillons à base de tungstène et de tantale. Le titane n'a pas été utilisé car la configuration GLAD engendre un faible taux de dépôt (de l'ordre de  $0,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un angle d'incidence  $\alpha = 80^\circ$ ) au cours du temps. En effet, pour déposer une couche d'environ 300 nm, il faut environ quatre à cinq heures pour les deux matériaux utilisés (W et Ta). En fonction du rapport cyclique, les multicouches de titane se déposant quatre fois plus lentement en moyenne que les autres ; il était donc difficile d'entreprendre une systématique avec ce matériau. Dans un premier temps, l'étude de l'influence de l'angle d'incidence  $\alpha$  par rapport au substrat sur la croissance a été étudiée (décrit dans le chapitre I §. III.2.1). Partant d'une multicouche aux dimensions caractéristiques connues et d'études préliminaires sur le taux de pulvérisation dans la configuration GLAD, les valeurs de l'angle d'incidence  $\alpha$  ont varié selon les valeurs suivantes :  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $80^\circ$ .

Suite aux structures 1D, la croissance sous forme de zigzags (2D) a été la seconde étape. Appliquant toujours un angle d'incidence de  $80^\circ$ , le substrat était tourné au cours du temps de  $180^\circ$  (angle  $\varphi$ ). Cette rotation était appliquée à chaque fin de période  $\Lambda$ , repartant donc toujours d'une couche d'oxyde pour finir avec une couche métallique. Enfin dans les mêmes conditions opératoires, des structures 3D en spires carrées (rotation de  $\varphi$  de  $90^\circ$  pour chaque  $\Lambda$ ) ont été élaborées.

## **II. Microscopie électronique en transmission**

Le microscope électronique en transmission (MET) a été un outil essentiel de caractérisation des échantillons. En effet, il est un des seuls outils permettant l'observation précise de multicouches à l'échelle nanométrique. Associé à différents modules additionnels, il permet une caractérisation structurale et chimique quasi complète des échantillons :

- morphologie (MET en champ clair et sombre),
- structure cristalline (MET haute résolution et diffraction électronique en aire sélectionnée),
- composition élémentaire de chaque couche (EDX),
- composition chimique (EELS).

Le principal inconvénient de cette technique est le temps de préparation des échantillons afin d'être dans les conditions (en particulier d'épaisseur) permettant de réaliser toutes ces analyses. En prenant en compte toutes les étapes, un échantillon nécessite environ douze heures de préparation avant d'être étudié.

### ***II.1. Préparation des échantillons***

Dans le cadre de cette étude, une préparation systématique des échantillons pour une observation en section transverse a été effectuée. Cette technique permet d'observer non seulement l'interface entre le substrat et le dépôt mais aussi les multicouches métalliques et oxydées. La préparation en coupe transverse, familièrement appelée « technique du sandwich », est une préparation préalable à l'observation MET qui permet d'obtenir des zones suffisamment amincies, propices à la transmission des électrons [1]. Pour que la lame mince soit transparente aux électrons, l'épaisseur de celle-ci ne doit pas excéder quelques centaines de nanomètres dans les zones de l'échantillon à observer. Celle-ci doit même être inférieure à 50 nm pour travailler en mode haute résolution ou effectuer des analyses EELS. Cette technique permet aussi de quadrupler le nombre de zones observables pour une même lame mince en réalisant un empilement d'au moins deux plaquettes d'échantillons collées face contre face par une résine polymère. Il est à noter que chaque étape de préparation est déterminante quant à la qualité de la future observation.

Tout d'abord, l'échantillon est soigneusement nettoyé dans des bains successifs de solvants adaptés aux spécificités du matériau. L'échantillon est découpé en deux lamelles ( $10 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ) amincies mécaniquement avec une polisseuse à disque diamanté jusqu'à obtenir une épaisseur de 0,25 mm pour chaque plaquette. Puis, l'empilement constitué des deux plaquettes est enrobé de colle et inséré dans un cylindre en laiton évidé au milieu. Ce montage est glissé dans un autre cylindre creux de 3 mm de diamètre et de 10 mm de long, puis placé dans un four au minimum pendant six heures pour polymériser la colle. La colle doit être très dure après polymérisation pour résister au polissage mécanique et au

bombardement ionique. Ensuite, une découpe de rondelle de 500 à 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est effectuée avec une scie à fil diamanté. Un polissage suivi d'un amincissement mécanique spécifique par une technique de meulage concave permet d'atteindre dans les zones à étudier une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ . Finalement, une dernière étape de bombardement ionique permet d'obtenir un trou au centre de la rondelle, les bords du trou étant les zones minces à étudier (Fig. III.6).

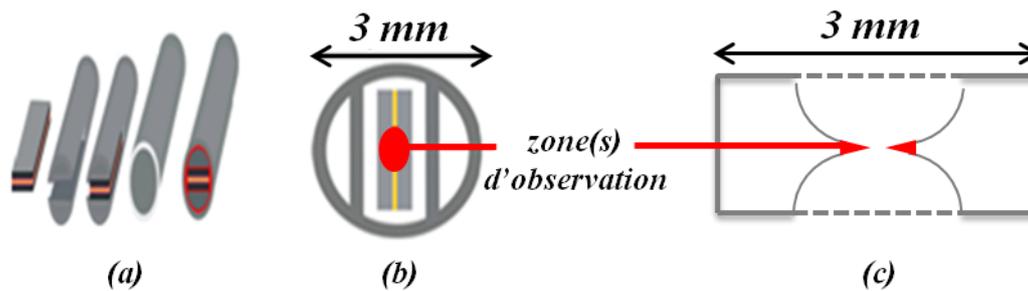


Figure III.6. (a) Schéma de l'insertion du sandwich dans le cylindre, (b) celui du sandwich inséré au centre du cylindre et (c) les zones d'observation correspondant aux bords du trou.

Dans cette dernière étape, l'énergie des ions, leur angle d'incidence et la vitesse de rotation de l'échantillon lors du bombardement sont autant de paramètres à maîtriser afin d'éviter un trop fort échauffement local et la possible amorphisation de la zone observable. De ce long et rigoureux processus de préparation découlera la qualité des observations réalisables par la technique de microscopie électronique en transmission.

## II.2. Description et principe du MET

Les caractérisations réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées à Dijon sur des microscopes regroupés au sein de la plateforme Applications, Recherche, Caractérisation à l'Echelle Nanométrique (ARCEN) de l'Université de Bourgogne. Les microscopes électroniques en transmission (MET) utilisés durant cette thèse sont d'une part un microscope JEOL 2100 LaB<sub>6</sub> muni d'un spectromètre dispersif en énergie (EDS) et de deux caméras permettant de visualiser et d'enregistrer les clichés de diffraction et les images haute résolution et d'autre part un microscope JEOL 2100 FEG muni d'un EDS, d'un dispositif d'imagerie filtrée Gatan (GIF Tridiem) et de deux équipements STEM (MET par balayage).

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie très puissante où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince

(Fig. III.7). Le microscope électronique en transmission donne naissance, suite aux effets d'interaction entre les électrons et la matière, à une image fortement agrandie de l'échantillon (plus d'un million de fois).

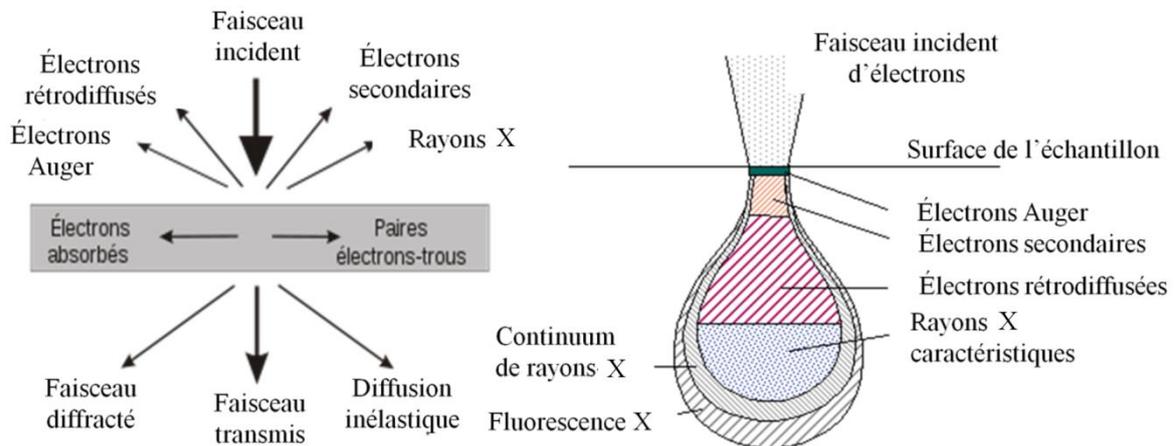


Figure. III.7. Interaction électron-matière pour un échantillon mince à gauche et pour un échantillon épais à droite.

De nombreux ouvrages décrivent le principe du fonctionnement de ce microscope [2-6]. L'interprétation des images obtenues peut être complexe et nécessite souvent l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir combiner l'imagerie haute résolution avec les informations de l'espace réciproque contenues dans un cliché de diffraction. De plus, il est aussi possible de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

Toutefois, avant toute observation, il est nécessaire de savoir régler et aligner les différents éléments de la colonne du microscope (Fig. III.8). En effet, la microscopie électronique est soumise aux mêmes contraintes que la microscopie optique (aberrations sphérique et chromatique, artefacts, astigmatisme, défocalisation, etc). Il est alors nécessaire de comprendre qu'à chaque mode d'observation se rapporte un réglage spécifique afin d'être dans des conditions d'observations de qualité.

La colonne sous vide (Fig. III.8) d'un microscope est constituée d'une source d'électrons, de lentilles condenseurs, d'un porte-échantillon, d'une lentille objectif, de plusieurs lentilles intermédiaires et de projection, ainsi que de différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés.

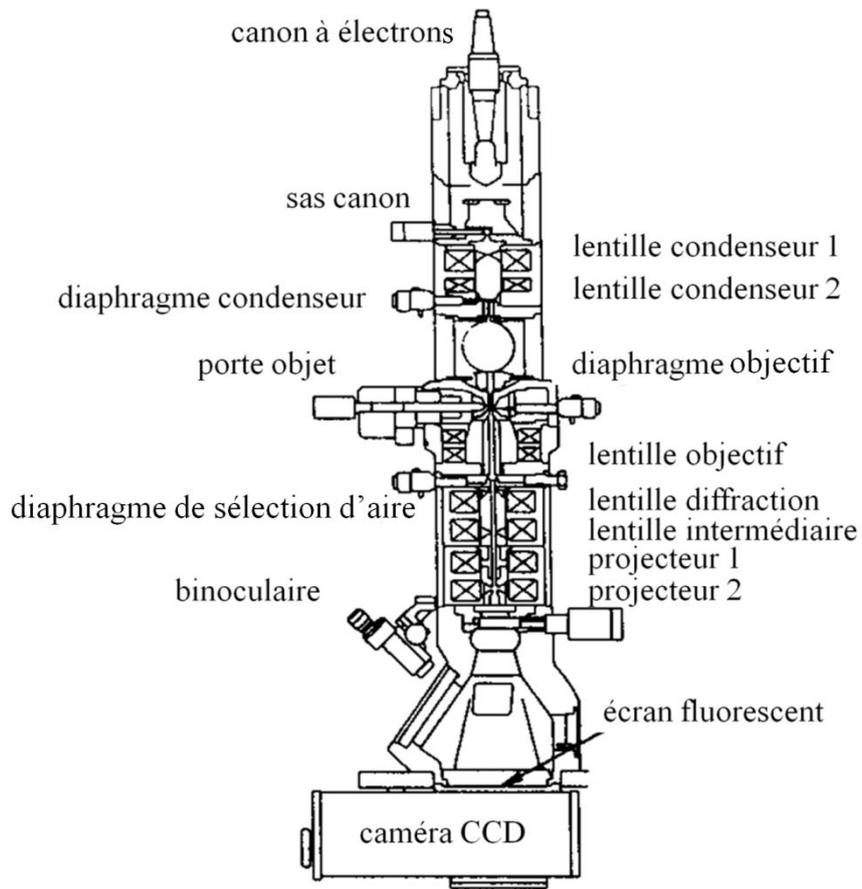


Figure III.8. Schéma d'un dispositif MET.

Dans le cas du microscope JEOL 2100 LaB<sub>6</sub>, un faisceau d'électrons est extrait par chauffage d'un filament d'hexaborure de lanthane LaB<sub>6</sub>, alors que le JEOL 2100 FEG possède un canon à effet de champ caractérisé par une meilleure brillance et une source plus ponctuelle. Dans les deux cas, les électrons émis sont accélérés au niveau du canon par une haute tension (200 kV). Les lentilles condenseurs focalisent le faisceau et la lentille objectif permet de former une première image de l'objet. Les lentilles intermédiaires agrandissent cette première image et les lentilles projectrices projettent l'image agrandie de l'objet sur l'écran fluorescent. Une caméra grand-angle GATAN CCD Erlangshen (Charge-Coupled Device, dispositif à transfert de charges) et une caméra GATAN CCD Ultrascan permettent ensuite d'enregistrer les images obtenues. Quel que soit le microscope utilisé, l'enregistrement et le traitement des clichés sont réalisés avec le logiciel Digital Micrograph de la société GATAN. La résolution ponctuelle du microscope LaB<sub>6</sub> utilisé est de 0,25 nm et celle du FEG est de 0,19 nm alors que l'information limite est de 0,14 nm pour le LaB<sub>6</sub> et de 0,10 nm pour le FEG. La limite de résolution « R » est donnée par la formule générale :

$$R = 0,65(C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (\text{III.01})$$

Avec  $C_s$  le coefficient d'aberration sphérique et  $\lambda$  la longueur d'onde.

### II.3. Mode imagerie conventionnelle

Un diaphragme objectif est placé dans le plan focal image de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis et à arrêter les faisceaux diffractés (Fig. III.9). Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui forment l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent alors plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau incident est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom : champ clair (Bright Field ou BF).

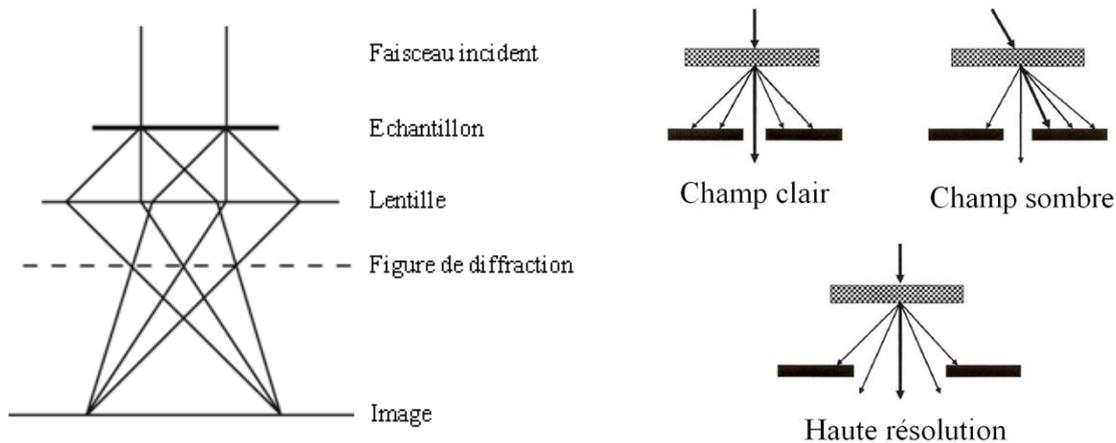


Figure III.9. Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

Il existe aussi un mode champ sombre où le diaphragme sélectionne un faisceau diffracté et un mode champ clair sans diaphragme (multi-faisceaux). Dans ce dernier cas, tous les faisceaux transmis et diffractés sont utilisés pour former l'image. Le contraste dépend alors du numéro atomique des constituants de l'échantillon. En effet, les électrons traversant l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques et être déviés avec de grands angles. Ils ne sont alors pas détectés. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique ( $Z$ ) des constituants de l'échantillon et l'épaisseur de l'échantillon. Les éléments lourds apparaissent donc plus sombres et les éléments légers plus clairs. De même, les zones de l'échantillon les plus épaisses apparaissent plus sombres et les zones minces plus claires. Les modes champ clair et multi-faisceaux ont été utilisés pour déterminer l'épaisseur des dépôts, des couches métal/oxyde et leurs morphologies. Le mode champ sombre permet de

révéler la présence de cristaux dans la couche, mais la diffraction électronique fut plus utilisée pour identifier ces derniers.

#### ***II.4. Mode diffraction électronique en aire sélectionnée***

Les courants dans les lentilles intermédiaires peuvent être modifiés de façon à ce que le plan de l'échantillon ne soit plus conjugué au plan image. Il est alors possible d'observer une figure de diffraction dans le plan focal de la lentille. De nombreux ouvrages [7, 8] décrivent le principe de la diffraction électronique et ses conditions d'obtention dans les réseaux direct et réciproque (conditions de Laue, Bragg, sphère d'Ewald ...). Grâce au diaphragme de sélection d'aire, il est possible d'opérer en aire sélectionnée (SAED Selected Area Electron Diffraction). Cette technique permet de sélectionner une zone de l'échantillon où les faisceaux diffractés observés ne proviennent plus que de la zone sélectionnée et apparaissent sur le cliché de diffraction sous forme de réflexions ponctuelles. Cette technique est très utile pour étudier les multicouches et permet de discriminer la contribution de diffraction d'une couche à l'autre (pour les plus grandes périodicités produites).

#### ***II.5. Mode microscopie haute résolution METHR***

Ce mode d'imagerie permet d'observer la matière cristallisée à l'échelle atomique [4, 9]. Si l'on introduit un diaphragme objectif sélectionnant simultanément le faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés orientés en axe de zone, on recueille sur l'écran d'observation une figure d'interférences entre ces différents faisceaux. Pour une zone suffisamment mince, le contraste de l'image haute résolution est directement corrélé à la projection des colonnes atomiques de l'échantillon. Suivant la défocalisation et l'épaisseur de l'échantillon, cette corrélation change et une simulation de la figure d'interférences est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue. Cette simulation est réalisée à l'aide du logiciel JEMS (Java Electron Microscopy Software [10]). Ces images nous permettent après traitement d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent, comme les joints de grains, dislocations, etc. En outre, le procédé de filtrage de Fourier a été appliqué sur les images en haute résolution. Ce procédé consiste à sélectionner une partie de l'image souhaitée (cristallite, couche ...) et à procéder à une transformée de Fourier rapide (FFT) de l'aire sélectionnée pour obtenir une figure proportionnelle à l'intensité des faisceaux diffractés avec les informations associées (structure, détermination de phases ...). La haute résolution est

l'outil clef pour la détermination des structures produites par RGPP. Combinée à la simulation, elle permet l'identification des différentes phases cristallines présentes dans les systèmes multicouches. L'observation d'axes de zones (orientation de haute symétrie) dans les cristaux est décisive et permet une détermination précise du réseau cristallin dans lequel s'est organisée la matière après dépôt.

## ***II.6. Analyse dispersive en énergie EDX***

Les détecteurs utilisés lors de ces travaux sont un détecteur JEOL 2300 EDT installé sur le microscope JEOL 2100 LaB<sub>6</sub> et un détecteur BRUKER Quantax XFlash® 5030T SDD installé sur le MET JEOL 2100 FEG. L'analyse dispersive en énergie consiste à étudier les rayonnements X émis par les atomes constituant l'échantillon. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes, et ces derniers émettent des rayons X lors de leurs désexcitations [11]. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet donc d'effectuer une analyse élémentaire. On peut procéder à une quantification à travers certains modèles (Cliff-Lorimer) et grâce à l'utilisation d'étalons permettant de connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée. Dans notre cas, une méthode de qualitatif comparé a été utilisée pour les analyses EDX. En effet, la quantification via la méthode Cliff-Lorimer est dépendante de plusieurs paramètres (épaisseur traversée, densité, nombre de coups analysés ...) [12, 13]. Afin de s'affranchir d'une cartographie d'épaisseur pour chaque zone étudiée, les analyses ont été réalisées sur les zones les plus amincies des échantillons, s'assurant ainsi de rester dans les mêmes ordres de grandeur d'épaisseurs traversées (< 50 nm pour l'imagerie haute résolution). De plus, pour chaque matériau, l'acquisition était stoppée quand la raie d'émission la plus intense (K ou L en fonction du matériau) atteignait une valeur seuil et arbitraire constante. Le fait de posséder le même nombre de coups sur le pic principal et caractéristique du matériau de base (titane, tungstène et tantale) a permis de comparer l'évolution du pic d'oxygène entre chaque dépôt. De ce fait, en plus des étalons, on peut clairement comparer la quantification de chacune des couches analysées. Afin d'accroître la précision des mesures, la quantification n'est prise en compte que si l'acquisition est effectuée dans un temps imparti constant. Le temps et le nombre de coups lors de l'acquisition étant fixés, la vérification de ces deux conditions lors des mesures permet de vérifier que l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau est du même ordre de grandeur. Dans ces conditions, les résultats de composition élémentaire

obtenus par EDX peuvent donc être considérés comme semi-quantitatifs et comparables d'un échantillon à l'autre (Fig. III.10).

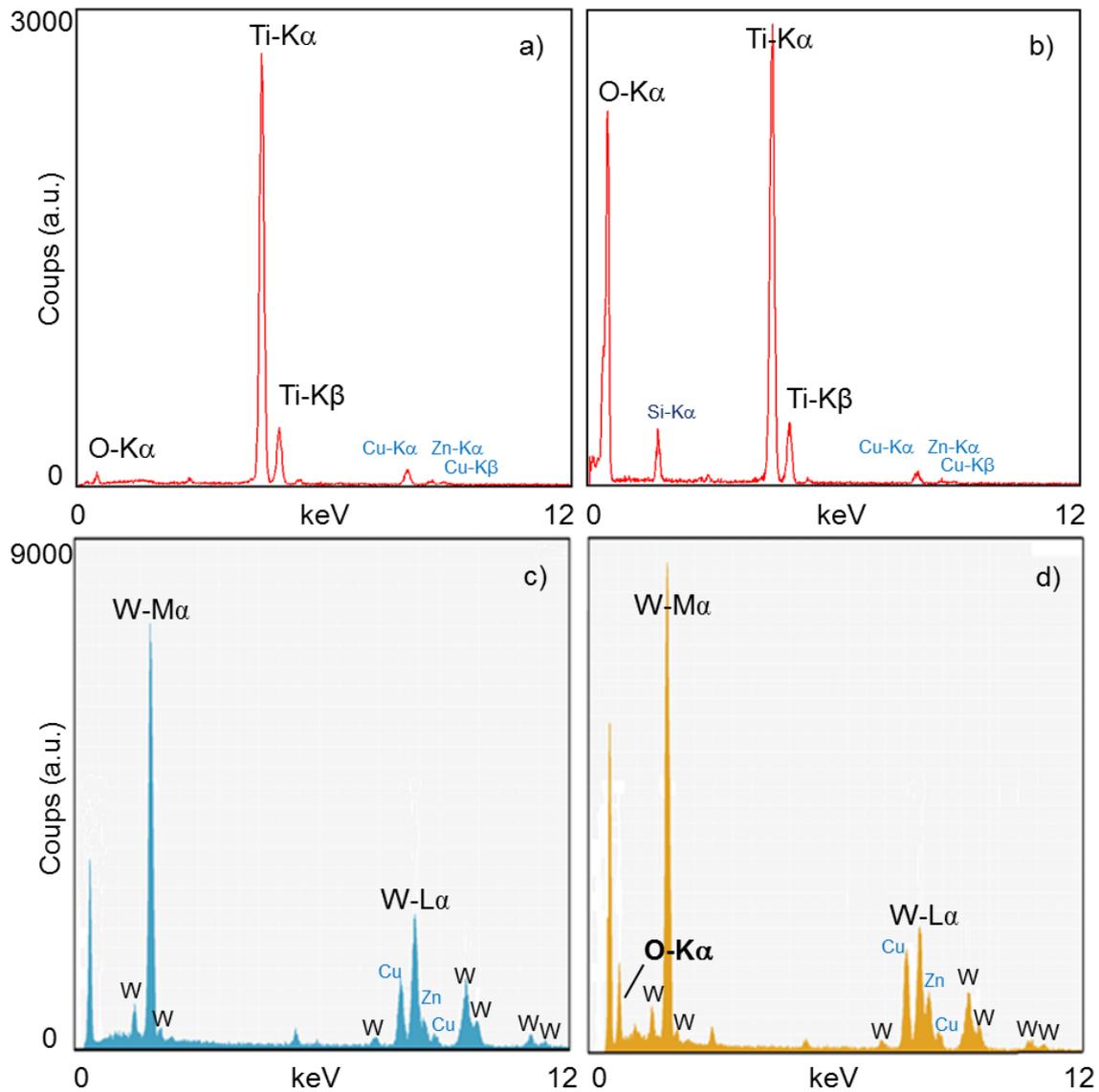


Figure III.10. Spectres EDX obtenus via le détecteur JEOL 2300 EDT pour a) une période métallique de titane, b) une période d'oxyde TiO<sub>2</sub> ; et via le détecteur BRUKER Quantax XFlash® 5030T SDD pour c) une période métallique de tungstène et d) d'une période d'oxyde WO<sub>3</sub>.

## II.7. Dispositif d'imagerie filtrée GIF

Le dispositif d'imagerie filtrée GATAN (GIF) est basé sur l'étude de la diffusion inélastique des électrons (Fig. III.11). L'étude de la perte d'énergie subie par les électrons lors

de leur traversée de l'échantillon permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de celui-ci [10]. Le GIF possède deux modes de fonctionnement :

- Le mode imagerie filtrée EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) : Le principe du GIF est de filtrer en énergie les électrons transmis afin d'obtenir des cartographies élémentaires comparables aux cartographies X. La particularité du mode EFTEM est de pouvoir aussi canaliser les électrons diffusés élastiquement afin d'augmenter les performances de contraste.

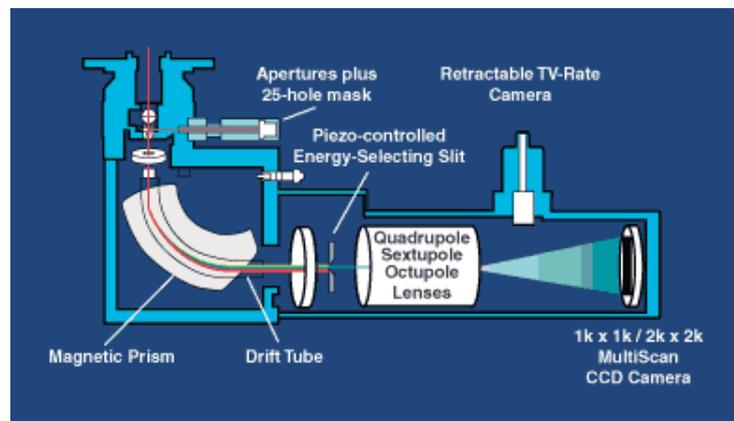


Figure III.11. Schéma du système GIF fourni par GATAN [14].

- Le mode de spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy ou spectroscopie de pertes d'énergie des électrons). Dans le cas de la diffusion inélastique, les électrons incidents transmettent une partie de leur énergie aux électrons des atomes. Cette perte d'énergie des électrons incidents est caractéristique de l'atome et donc du matériau considéré. La spectroscopie EELS consiste à disperser en énergie le faisceau d'électrons transmis à l'aide d'un secteur magnétique et à analyser les informations contenues dans le spectre ainsi obtenu (composition chimique élémentaire qualitative et quantitative, degré d'oxydation d'un élément, étude de son environnement chimique ...).

Un spectre EELS est généralement divisé en trois parties (Fig. III.12). Le pic très intense de « pertes nulles » correspond aux électrons transmis élastiquement ou avec des pertes d'énergie très faibles (résolution énergétique de 0,7 eV). La région des pertes faibles (inférieures à 50 eV) correspond à des excitations individuelles inter- et/ou intra-bandes ainsi qu'à une excitation collective des électrons de valence communément appelée plasmon. Les

pics « plasmons » sont caractéristiques des éléments composant l'échantillon. Enfin, dans la région des pertes élevées (supérieures à 50 eV), les signaux détectés correspondent aux excitations individuelles d'électrons de cœur des atomes du matériau irradié.

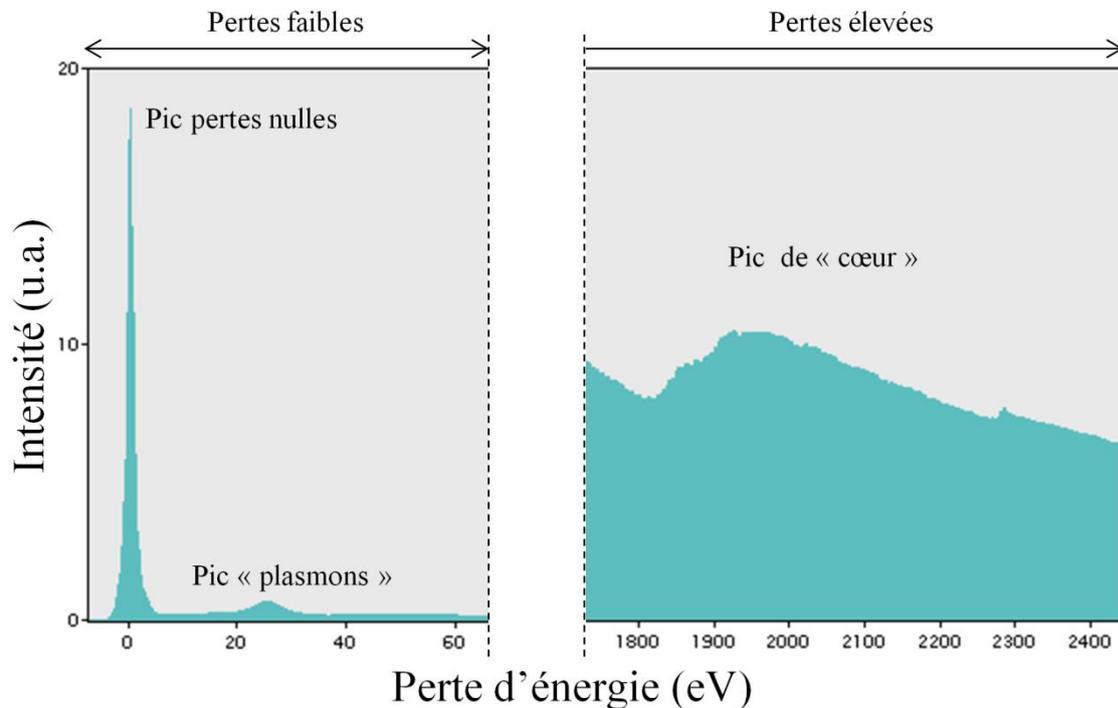


Figure III.12. Spectre EELS de référence GATAN pour le tungstène [14].

La spectroscopie EELS permet donc l'obtention d'un spectre caractéristique des éléments composant les multicouches avec un temps d'acquisition très court (inférieur à quelques secondes) et une taille de sonde électronique de l'ordre de 1 nm. Cette technique a été utilisée afin d'étudier les pics de pertes faibles des composés métalliques et oxydés des systèmes multicouches périodiques à base de tungstène. De plus, il convient de souligner que ces résultats EELS présentés dans le chapitre suivant (§. IV.3.2.b) ne sont qu'une prémisse à une étude plus systématique et ce point sera développé dans les perspectives de cette thèse. Toutefois, il est à noter que des études complémentaires ont été menées parallèlement à ces travaux de thèse pour les systèmes à base de titane sur les seuils K de l'oxygène et  $L_{2,3}$  du titane [15].

## ***II.8. Microscopie électronique en transmission en mode balayage : STEM***

Un module STEM est un équipement supplémentaire du MET inséré au niveau de la colonne. Les électrons traversent l'échantillon, mais, comme en microscopie électronique à balayage, des lentilles défectrices focalisent les électrons dans une très fine sonde convergente (taille comprise entre 0,2 et 2 nm) qui effectue un balayage d'une zone choisie de l'échantillon. De plus, en utilisant le STEM et un angle de détection élevé, il est possible de former des images de résolution atomique, où le contraste est directement lié au numéro atomique [16]. En combinant le STEM avec les techniques d'analyses chimiques (EDX et EELS) il est aussi possible d'obtenir des cartographies EELS ou X ainsi que des spectres en lignes (linescans). Ces signaux peuvent être obtenus simultanément, ce qui permet des corrélations directes d'images et de données quantitatives.

## **III. Mesures électriques**

Les mesures électriques réalisées sur les échantillons élaborés par RGPP ont pour but de déterminer le comportement en température des films. La résistivité ne devant pas varier en fonction de la température, le but est aussi de connaître la nature électrique des films déposés (métaux, isolants ...) ainsi que de comprendre comment et pourquoi les films peuvent n'avoir aucune évolution résistive. Tous les films élaborés lors de ces travaux ont été systématiquement caractérisés via la technique de van der Pauw en suivant la procédure « NIST » [17, 18] (National Institute of Standards and Technology).

### ***III.1. Méthode de van der Pauw***

L'objectif est la mesure de la résistivité de la couche mince afin de déterminer la résistance équivalente de feuille  $R_S$  ( $\Omega$ ), caractérisée par deux résistances caractéristiques  $R_A$  ( $\Omega$ ) et  $R_B$  ( $\Omega$ ) (Fig. III.13). Le lien entre ces trois résistances est établi grâce à l'équation :

$$e^{(-\pi R_A/R_S)} + e^{(-\pi R_B/R_S)} = 1 \quad (\text{III.02})$$

La résistivité électrique  $\rho$  ( $\Omega.m$ ) peut alors être calculée connaissant l'épaisseur  $e_{tot}$  (en mètre) du film en utilisant la formule suivante :

$$\rho = R_S \times e_{tot} \quad (\text{III.03})$$

Pour obtenir les deux résistances caractéristiques ( $R_A$  et  $R_B$ ), un courant continu  $I$  ( $I < (200.R)^{-1/2}$ ,  $R$  la résistance mesurée de l'échantillon) est appliqué entre les points 1 et 2 (puis 3 et 4, etc.) et la tension  $V_{43}$  (puis  $V_{12}$ , etc.) est mesurée entre les points 4 et 3 (puis 1 et 2, etc.) (Fig. III.12).

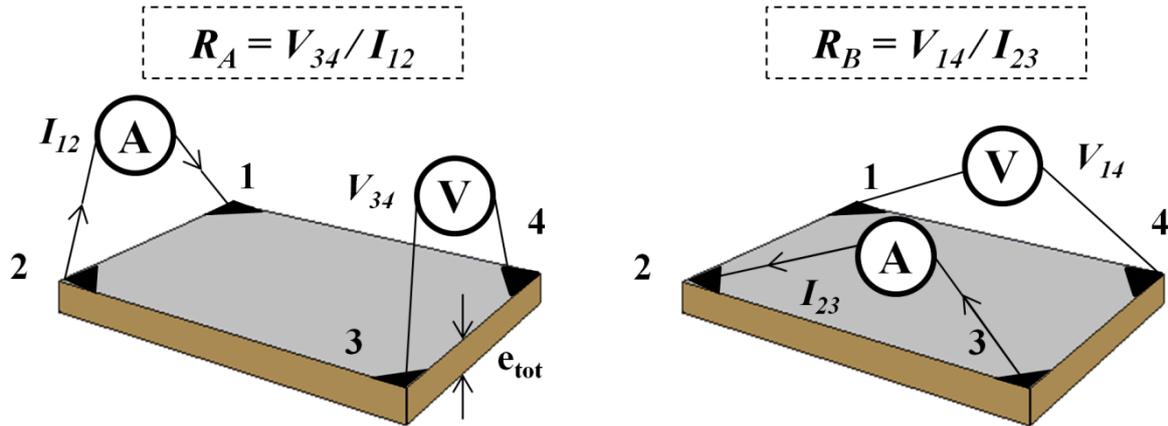


Figure III.13. Résistances  $R_A$  et  $R_B$  et principe de mesure.

Ensuite, le courant continu  $I$  est appliqué entre les points 2 et 3 et la tension  $V_{14}$  entre les points 1 et 4 est mesurée.  $R_A$  et  $R_B$  peuvent alors être déterminées à l'aide des expressions suivantes :

$$R_A = V_{34}/I_{12} \text{ et } R_B = V_{14}/I_{23} \quad (\text{III.04})$$

On procède ainsi pour les différentes combinaisons de points possibles, puis on détermine la valeur de  $R_s$  définie par ;

$$R_s = \frac{\rho}{e_{\text{tot}}} \quad (\text{III.05})$$

Pour cela, on détermine à partir de  $R_A$  et  $R_B$  la valeur de  $f$  (facteur de correction de van der Pauw [19]) avec :

$$f = 1 - \left( \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2 \times \left( \frac{\ln(2)}{2} - \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^4 \times \left( \frac{\ln(2)^2}{4} - \frac{\ln(2)^3}{12} \right) \quad (\text{III.06})$$

Et on obtient finalement,

$$\rho = \left( \frac{\pi \times e_{tot}}{\ln(2)} \right) \times \left( \frac{R_A + R_B}{2} \right) \times f \quad (III.07)$$

La valeur de  $e_{tot}$  étant estimée puis corrigée après mesure, la valeur de  $\rho$  est ainsi obtenue et on en déduit  $R_s$  associée à l'échantillon étudié.

Dans notre cas, la zone analysée est de forme carrée (25 mm<sup>2</sup>) et les échantillons relativement isotropes, alors  $R_A \approx R_B$ , et la résistivité peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\rho = \frac{\pi e_{tot}}{\ln(2)} R \quad (III.08)$$

Si dans la théorie il y a deux mesures de tension à faire, en pratique il en faut huit pour s'affranchir des tensions parasites, notamment d'origine thermoélectrique, qui peuvent être relativement importantes pour les semi-conducteurs et les conducteurs.

### ***III.2. Méthode de mesure de résistivité en fonction de la température***

Chaque échantillon a été caractérisé par la méthode de van der Pauw avec deux cycles de mesure. Les films minces ont été déposés sur substrat de verre. Le cycle commence à température ambiante, puis, le substrat est chauffé jusqu'à 200 °C en utilisant une rampe de 2 °C.min<sup>-1</sup>. Un plateau de 10 min est fixé à 200 °C avant de revenir à la température ambiante suivant la même rampe. Un autre plateau de 10 min est fixé à température ambiante puis le cycle est alors répété une seconde fois. Ces cycles de mesure sont pilotés par le logiciel LabView. Ce dernier permet aussi de calculer les erreurs relatives de mesures pour toutes les données acquises. En effet, le peu d'artefacts de mesure ne vérifiant pas la loi d'Ohm ( $r^2 < 99\%$ ) n'ont pas été pris en compte dans les mesures de résistivité.

### ***III.3. Méthode de mesure par effet Hall***

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall : « *un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique engendre une tension perpendiculaire à ceux-ci* ». Le principe de l'effet Hall est utilisé pour mesurer une tension Hall afin d'obtenir des informations sur la mobilité en porteurs de l'échantillon analysé. De

ces informations découlent la connaissance sur la nature du matériau caractérisé (métallique, semi-conducteur ...)

Lorsqu'un courant traverse un barreau en matériau semi-conducteur (ou conducteur), et si un champ magnétique d'induction  $\vec{B}$  est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant, une tension, appelée tension Hall ( $V_H$ ), proportionnelle au champ magnétique et un courant apparaissent sur les faces latérales du barreau (Fig. III.14) [20].

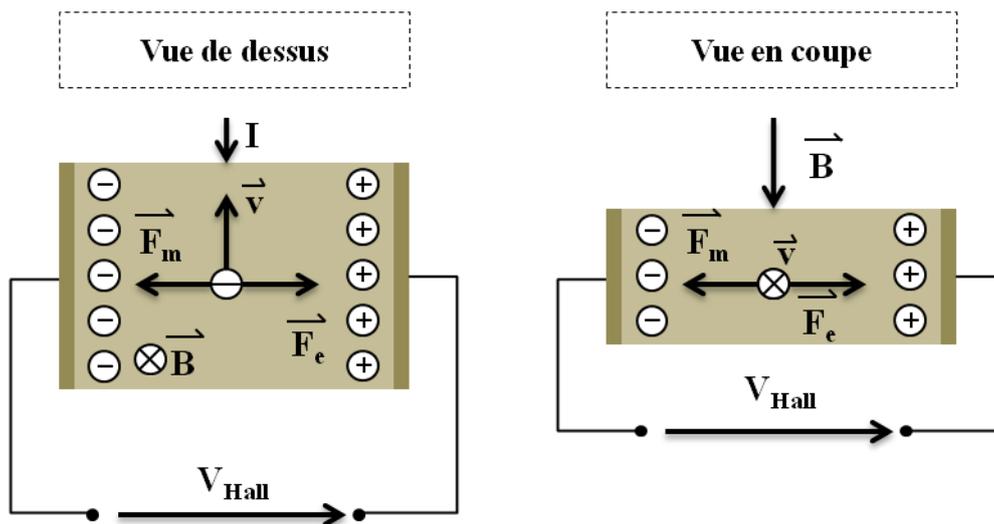


Figure III.14. Tension de Hall et force de Lorentz.

Cette tension est proportionnelle à la vitesse de déplacement des porteurs de charge qui est généralement plus grande dans les matériaux semi-conducteurs que dans les conducteurs métalliques [20]. On sait qu'un champ magnétique agit sur les charges en mouvement. Le courant qui traverse le matériau conducteur est produit par des charges (les électrons libres) qui se déplacent avec une vitesse que l'on notera  $\vec{v}$ . Ces électrons sont donc soumis à une force de Lorentz :

$$F_m = -e \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{III.09})$$

où  $e$  correspond à la charge d'un électron ( $1,6 \times 10^{-19}$  A.s).

Il en découle un déplacement d'électrons et une concentration de charges sur l'un des côtés du matériau ainsi qu'un déficit de charges du côté opposé. Cette distribution de charges donne naissance à la tension Hall  $V_{Hall}$  ( $V_H$ ) ainsi qu'à un champ électrique  $E_H$  (Fig. III.14)

Dans notre cas, on cherche à déterminer la densité en porteurs de charge  $p_s$  ou  $n_s$  ( $m^{-3}$ ). Pour obtenir cette donnée, la formule suivante est utilisée :

$$p_s = n_s = \left| \frac{(8 \times 10^{-8} \times I \times B)}{(e \times |V_H|)} \right| \text{ (en } cm^{-3}) \quad (III.10)$$

I et B étant fixés par les conditions expérimentales ( $I < (200.R)^{-1/2}$ ), e étant la charge d'un électron ( $1,6.10^{-19}$  C), il est donc nécessaire de déterminer la somme des tensions de Hall ( $\Sigma V_i$ ) obtenues par le procédé expérimental suivant.

- Un champ magnétique B, fixé arbitrairement et dont la valeur est relevée, est appliqué (champ généré par un électroaimant, l'échantillon étant placé dans son entrefer).
- Un courant  $I_{13}$  entre 1 et 3 est appliqué et la tension  $V_{24P}$  est mesurée.
- De même, un courant  $I_{31}$  entre 3 et 1 est appliqué et la tension  $V_{42P}$  est mesurée.
- Le même type de mesure est réalisé pour obtenir  $V_{13P}$  et  $V_{31P}$  avec  $I_{42}$  et  $I_{24}$  respectivement.
- Le champ magnétique est ensuite inversé (-B).
- Comme précédemment,  $V_{24N}$ ,  $V_{42N}$ ,  $V_{13N}$ ,  $V_{31N}$  sont mesurées ainsi que  $I_{13}$ ,  $I_{31}$ ,  $I_{42}$ ,  $I_{24}$  respectivement.

Finalement, à partir des valeurs des huit tensions  $V_{xyN}$  (ou P), les valeurs de  $V_C$ ,  $V_D$ ,  $V_E$  et  $V_F$  sont déterminées comme suit :

$$V_C = V_{24P} - V_{24N}, \quad V_D = V_{42P} - V_{42N}, \quad V_E = V_{13P} - V_{13N} \text{ et } V_F = V_{31P} - V_{31N}.$$

Le type d'échantillon (n ou p) est déterminé suivant le signe de la somme de ces quatre tensions. Si la somme est positive (négative), l'échantillon est de type p (type n). Cette somme correspond à la tension de Hall  $V_H$ , où  $V_H = \Sigma V_i$ .

La densité de porteurs de charge  $p_s$  (si la tension  $V_H$  est positive) ou  $n_s$  (si la tension  $V_H$  est négative) peut alors être calculée à l'aide de la formule citée précédemment.

### ***III.4. Méthode de détermination de la mobilité***

Une fois les séries d'essais par effet Hall et van der Pauw réalisées, les valeurs de  $R_s$  et  $n_s$  du matériau analysé sont connues (ainsi que le type de porteurs de charge  $p$  ou  $n$ , respectivement trous ou électrons, dominant dans l'échantillon testé). On aura bien sûr veillé à travailler avec la même température et le même courant  $I$  pour les séries de tests (Hall et van der Pauw).

La valeur de la mobilité  $\mu$  ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) du matériau est alors déterminée par la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{q \times n \times \rho} \quad (III.11)$$

Ayant effectué les mêmes cycles de montée et de descente en température que pour les mesures de van der Pauw, tous ces termes peuvent être écrits en fonction de la température. Dès lors la nature du matériau peut être déterminée.

## **IV. Autres méthodes de caractérisations**

### ***IV.1. Relevé des courbes de tension/pression***

Les premiers outils permettant une analyse des échantillons sont les courbes de tension/pression relevées au cours du temps de pulvérisation. Le temps de pré-pulvérisation, ou nettoyage de la cible, influe sur la différence de potentiel mesurée entre la cible et le substrat. En effet, la valeur de cette dernière mesure doit atteindre une limite basse pour que le régime de pulvérisation soit considéré comme métallique pur. Une fois cette valeur atteinte, la cible étant débarrassée de toutes impuretés, le dépôt peut commencer et toutes les multicouches seront alors déposées dans les mêmes conditions. De plus, ces relevés renseignent sur la quantité d'énergie apportée au système et donc sur la nature de l'espèce déposée et sur son taux de pulvérisation. On pourra alors constater des vitesses de dépôt différentes en fonction du rapport cyclique imposé et de la période totale  $T$  du cycle de dépôt.

Ces relevés sont quasi-systématiques lors d'élaboration d'échantillons via la technique RGPP [21-24]. Basé sur la connaissance de l'évolution du potentiel de la cible avec le débit

d'oxygène, le cycle de pulsation peut être divisé en quatre parties, comme indiqué dans la figure III.15. Le point A est le début de l'injection d'oxygène, ce qui augmente alors le potentiel de la cible jusqu'au maximum (point B). Pour atteindre l'équilibre (point C), il faut attendre que le surplus d'O<sub>2</sub> injecté soit consommé par la pulvérisation de la cible. Au point D le débit d'oxygène est arrêté et, par conséquent, le mode de pulvérisation métallique est renouvelé après une courte période de nettoyage de la cible et de dégazage de l'oxygène présent dans la chambre.

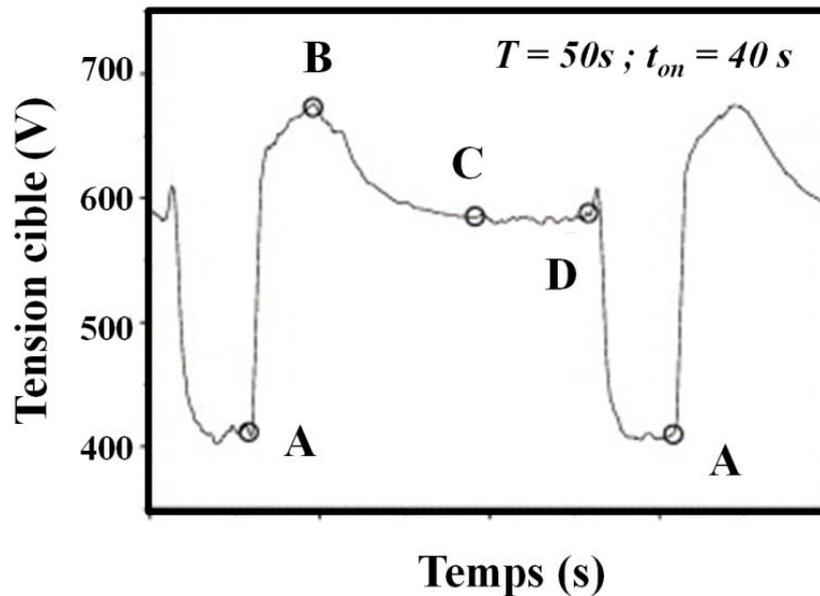


Figure III.15. Evolution du potentiel de la cible au cours d'une période d'impulsion d'oxygène pour des échantillons à base de tungstène [21].

Les mesures de tension/pression sont aussi utiles pour étudier les interfaces entre chaque couche. La figure III.16 met en évidence par exemple un temps intermédiaire pour passer d'un régime à un autre. Ce temps, en fonction du taux de pulvérisation de la cible, peut (à titre indicatif) renseigner sur la présence ou non d'interfaces intermédiaires. Enfin, il convient de noter que chaque matériau possède des allures de courbes tension/pression légèrement différentes.

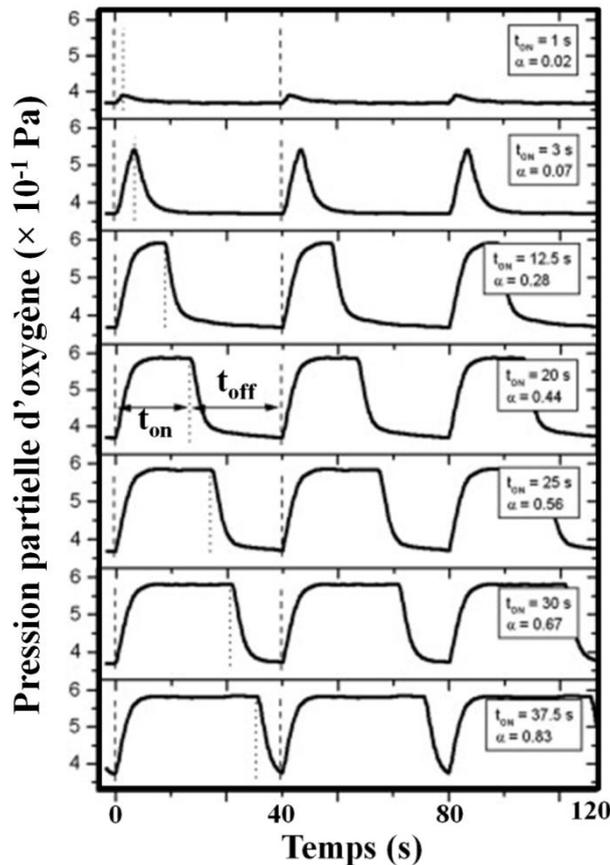


Figure III.16. Pression de pulvérisation en fonction du temps pour les impulsions rectangulaires de l'oxygène avec différents rapports cycliques pour des films de  $TiO_xN_y$  [23].

#### IV.2. La profilométrie de spectroscopie de photoélectrons X

L'XPS n'a pas été utilisé dans son mode classique d'acquisition du signal consistant à irradier par des rayons X monochromatiques un échantillon, et à provoquer l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. En effet, ce dernier type d'analyse étant restreint à l'obtention de données provenant de l'extrême surface de l'échantillon ( $< 10$  nm), seule la dernière couche déposée aurait pu être analysée. Ceci a conduit à avoir recours à la technique de profilométrie XPS [25]. Cette méthode d'analyse combine une pulvérisation ionique afin de traverser la couche entière et une analyse de type XPS de la surface pulvérisée au cours du temps. C'est une technique qui découle de la méthode de spectrométrie de masse d'ions secondaires nommée SIMS. Les analyses sont réalisées sur une machine de chez PHI de type Versaprobe 5000. Les mesures XPS sont obtenues en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  monochromatée de l'aluminium pour l'excitation (énergie de 1486,7 eV et puissance de 50 W). Pour l'acquisition, un mode instantané (pas de balayage en énergie) a été utilisé. La pulvérisation est réalisée par bombardement ionique avec des ions  $Ar^+$ .

Cette technique permet donc de quantifier la composition des couches métal/oxyde à base de titane et de tungstène, en suivant respectivement les fenêtres énergétiques des pics Ti  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  ainsi que celle du pic W 4f au cours du temps. La fenêtre énergétique pour le pic de l'oxygène O 1s est utilisée pour la quantification de couches oxydées. On sait que  $TiO_2$  est constamment réduit sous l'effet de la pulvérisation [26], et donc que les mesures quantitatives seront faussées par ce phénomène de pulvérisation préférentielle. Si les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions, elles pourront toutefois être comparées entre elles et il sera possible de dégager des tendances d'évolution de composition entre chaque échantillon : c'est la méthode du qualitatif comparé.

Cette technique rapide d'acquisition permet aussi de vérifier s'il y a une homogénéité de composition des couches métal/oxyde à travers tout le dépôt, mais surtout, d'observer sans préparation préalable la présence ou non d'interfaces, et donc de mettre en lumière la structuration périodique du dépôt.

### ***IV.3. Diffraction des rayons X***

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse utilisée pour caractériser la matière cristallisée [27]. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques dixièmes de nanomètre), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Les distances interréticulaires dans lesquelles les interférences sont constructives, correspondant aux « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \times \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.12})$$

$d$  = distance interréticulaire (nm),

$\theta$  = demi-angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),

$n$  = ordre de réflexion,

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X (nm).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Tous les échantillons n'ont pas été systématiquement analysés par diffraction des rayons X. Cependant, pour chaque

matériau, les échantillons possédant les plus petites sous-périodes ainsi que les plus grandes ont été analysés. Seuls quelques échantillons caractérisés par des épaisseurs de couches ( $\lambda$ ) intermédiaires n'ont pas été analysés. Les mesures ont été effectuées avec un rayonnement monochromaté ( $K\alpha_1$ ) de cuivre ou de cobalt dans la configuration  $\theta/2\theta$ . Les diffractogrammes ont été obtenus avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $20$  et  $80^\circ$ . Les analyses DRX permettent une étude globale de la structure cristalline des films, complétant ainsi l'analyse locale METHR.

#### ***IV.4. Microscopie électronique à balayage***

En microscopie électronique à balayage (MEB), les interactions électron-matière sont similaires à celles de la microscopie électronique en transmission. La différence réside dans l'absorption de tous les électrons provenant du faisceau par le matériau très épais (Fig. III.7). Le MEB permet l'analyse des différents groupes d'électrons ou de rayons X produits par l'interaction du matériau avec le faisceau d'électrons [11]. Dans cette étude, le JEOL 7200 FEG a été utilisé pour l'imagerie d'électrons rétrodiffusés (contraste fonction du numéro atomique moyen) et d'électrons secondaires (morphologie).

Le MEB a été l'une des premières techniques de caractérisation utilisée après chaque élaboration. Cela a tout d'abord permis d'imager en mode électrons rétrodiffusés la présence d'interfaces multiples et périodiques des premiers échantillons élaborés par RGPP. Puis, la croissance colonnaire des échantillons élaborés en combinaison avec la configuration GLAD a été observée. La sonde EDX a permis l'analyse de la composition élémentaire du système substrat et dépôt, ainsi que celle du dépôt seul en ajustant l'énergie incidente des électrons (microsonde de Castaing) [11]. Toutefois, il a été difficile de réunir les conditions d'obtention d'une image à la résolution nanométrique permettant la définition distincte des interfaces pour les mesures des plus petites épaisseurs de couches ( $\lambda$ ).

## **V. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à la description des méthodes utilisées pour produire et caractériser les échantillons multicouches élaborés durant ces travaux. Les matériels ainsi que les notions de base sur les principes utilisés pour caractériser ces systèmes ont été décrits. Toutefois, les outils systématiques d'analyses ont été étudiés de façon plus détaillée afin d'aborder en toute clarté les chapitres suivants concernant les résultats obtenus durant cette thèse.

## Bibliographie du chapitre III

- [1] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, « Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission », Publications de l'Université de Saint-Étienne, (2007).
- [2] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.B. Pashley, M.J. Whelan, « Electron Microscopy of thin crystals », Robert E. Krieger Publishing Co., (1977).
- [3] D.B. Williams, C.B. Carter, « Transmission Electron Microscopy », Plenum (1996).
- [4] J.C.H. Spence, « High Resolution Electron Microscopy ». 3<sup>ème</sup> éditions, Oxford Science Publications, (1980).
- [5] C. Esnouf, « Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par des rayonnements X et électronique », Presse polytechnique et universitaire romande, (2011).
- [6] M. Karlik, B. Jouffrey, « Etude des métaux par microscopie en transmission », Techniques de l'ingénieur, (2008), M4134.
- [7] L. Reimer *et al.*, « Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation », 5<sup>ème</sup> éditions, Springer Editions, (2008), p329.
- [8] L.M. Peng *et al.*, « High Energy Electron Diffraction and Microscopy », Oxford University press, (2005), p8.
- [9] R.F. Egerton, « Physical Principles of Electron Microscopy », Springer Edition, (2005).
- [10] P.A. Stadelmann, *Ultramicroscopy*, 21, (1987), p131.
- [11] J. Ruste, « Microanalyse X par sonde électronique », Techniques de l'ingénieur, (2009), P885v2.
- [12] P.E. Champness, G. Cliff, G.W. Lorimer, *Journal of Microscopy*, 108, (1976), p 231.
- [13] M. Watanabe, D.B. Williams, *Journal of Microscopy*, 221, (2006), p89.
- [14] EELS Atlas, C.C. Ahn, O.L. Krivanek, available from GATAN Inc.
- [15] V. Potin, « Caractérisation structurale et chimique de nitrures et d'oxydes nanostructurés », Habilitation à Diriger des Recherches consultable en ligne [icb.u-bourgogne.fr/Nano/siom/personnel/potin/HDR\\_Potin.pdf](http://icb.u-bourgogne.fr/Nano/siom/personnel/potin/HDR_Potin.pdf)
- [16] N.D. Browning, M.S. Chisholm, S.J. Pennycook, *Nature*, 366, (1993), p143.
- [17] L.J. van der Pauw, *Philips Technical Review*, 20, (1958), p220.
- [18] National Institute of Standards and Technology (NIST), Website of NIST (30/10/2013), [http://www.nist.gov/pml/div683/hall\\_resistivity.cfm](http://www.nist.gov/pml/div683/hall_resistivity.cfm).

- [19] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, « Springer Handbook of Materials Measurement Methods », Springer Edition, (2006), p457.
- [20] C.L. Chien, C.R. Westgate, « The Hall effect and its applications », Plenum Press, (1980).
- [21] N.M.G. Parreira, T. Polcar, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p5481.
- [22] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7720.
- [23] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7727.
- [24] N. Martin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p7733.
- [25] F. Fabreguette *et al.*, *Applied Surface Science*, 175, (2001), p685.
- [26] J.M. Park, J.Y. Lee, H. Young, J.B. Park, *Transactions on electrical and electronic materials*, 11, (2010), p266.
- [27] W. Freidrich, P. Knipping, M. Von Laue, *Proceeding in Bavarian Academic Science*, (1912) Reprinted in *Naturewissenschaften*, 39, (1952), p367.

# Chapitre IV. Structure des systèmes multicouches périodiques élaborés par RGPP

---

Ce chapitre se concentre sur la caractérisation des structures produites par le procédé de pulvérisation cathodique DC magnétron en mode gaz réactif pulsé (RGPP). Tout d'abord, la morphologie est étudiée ainsi que la composition des films produits. Ces deux points importants sont détaillés en comparant les systèmes les uns aux autres. Ainsi, des modèles de structures sont présentés séparément pour chaque matériau. Ces résultats sont ensuite discutés avec des interprétations sur les modes de croissance de ces couples métal/oxyde périodiques. Enfin, il convient de noter que les structures multicouches sont toutes présentées dans ce chapitre en respectant la direction de croissance des films (Ox/Me).

## I. Etude de la morphologie des systèmes multicouches produits par RGPP

### *I.1. Les analyses MEB*

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée en premier lieu comme technique de caractérisation des films produits par RGPP. Cette technique a mis en évidence la présence de multicouches ainsi que la planéité des dépôts (Fig. IV.1a). Des analyses complémentaires réalisées par microscopie à force atomique ont permis de mesurer une rugosité de surface moyenne assez faible de l'ordre de 0,67 nm. Malheureusement, les systèmes périodiques possédant des épaisseurs de couches ( $\lambda$ ) nanométriques, il convient de souligner que la mesure de ces dernières avec un MEB peut posséder un écart type du même ordre de grandeur que la valeur mesurée. Le microscope électronique en transmission (MET) s'est alors imposé comme l'outil indispensable à la caractérisation systématique de nos échantillons.

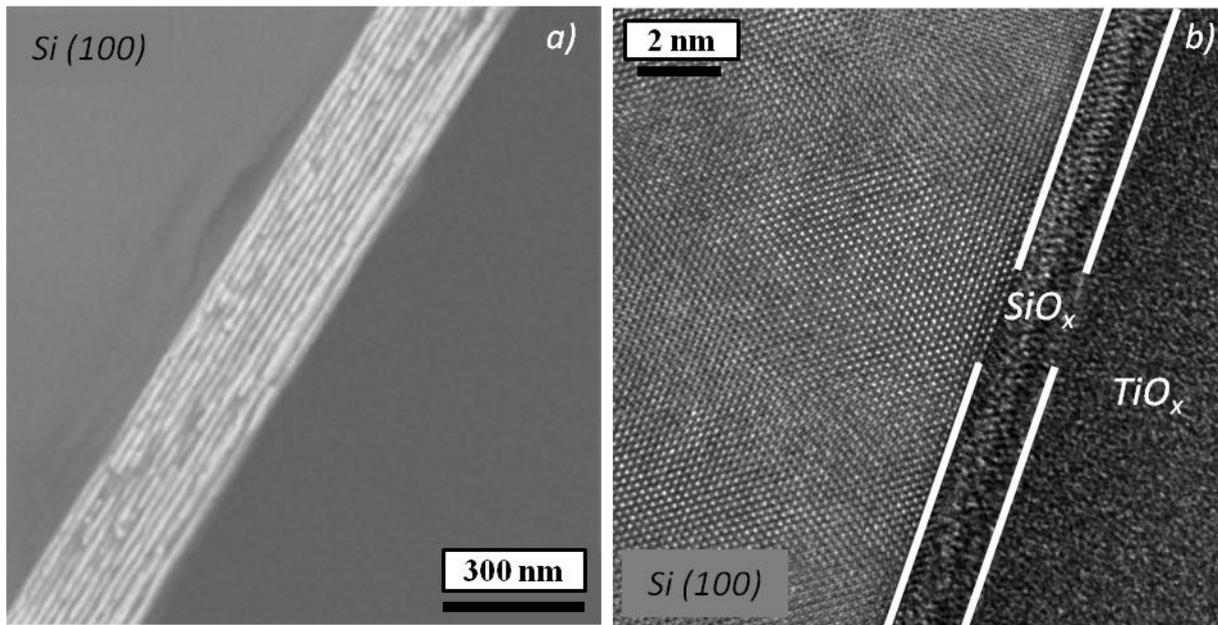


Figure IV.1. a) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon  $WO_x/W$  de période  $\Lambda = 14 \text{ nm}$  et b) Cliché MET haute résolution de l'interface substrat-dépôt d'un échantillon  $TiO_x/Ti$ .

## I.2. Etude systématique de la morphologie par MET

Avant d'entamer la description des systèmes multicouches, il faut noter que chaque échantillon possède une couche d'oxyde natif  $SiO_x$  à l'interface substrat-dépôt de l'ordre de  $2,5 \pm 0,5 \text{ nm}$  (Fig. IV.1b). La présence d'une couche amorphe de  $SiO_x$  pour tous les échantillons montre qu'il n'y a pas de possibilité pour les premières couches de croître en épitaxie avec le substrat de silicium (100). Cette couche n'est pas prise en compte dans la mesure d'épaisseur totale des dépôts et les conclusions qui seront énoncées par la suite sont équivalentes quelle que soit la nature du substrat (silicium ou verre).

### I.2.1. Influence de la période $\Lambda$ sur la morphologie

La systématique d'observations MET en section transverse des différents échantillons indique que les structures sont périodiques et régulières avec une alternance clairement visible entre les couches metal/oxyde (Fig. IV.2). Il convient de remarquer que les plus petits systèmes périodiques présentent les couches les plus déformées, surtout pour celles de  $TiO_x/Ti$  (Fig. IV.2.a). Cependant, malgré cette déformation locale, les épaisseurs respectives de ces couches riches en métal ( $\lambda_{met}$ ) et en oxygène ( $\lambda_{ox}$ ) sont constantes le long du dépôt.

Ainsi, l'alternance périodique est respectée à travers la couche entière. Comparées aux couches élaborées à base de titane (Fig. IV.2.a et b), les multicouches  $WO_x/W$  (Fig. IV.2.c et d) possèdent des couches métal/oxyde présentant des différences de contraste beaucoup plus marquées, dues à la différence de numéro atomique  $Z$  plus importante. Enfin, quel que soit le matériau observé, il faut noter que plus  $\Lambda$  augmente et plus les interfaces entre les couches deviennent nettes.

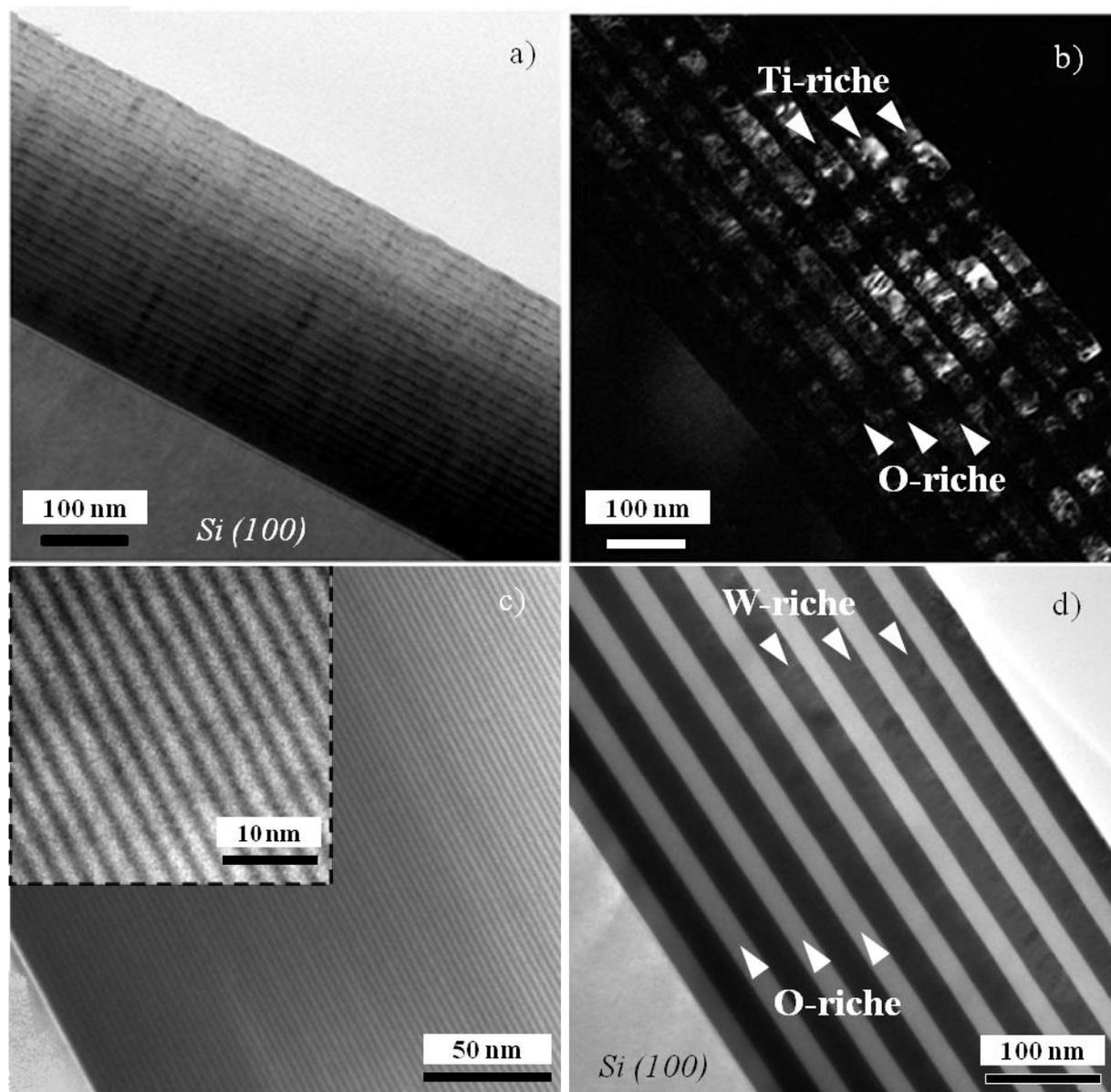


Figure IV.2. Images MET d'une coupe transverse des films multicouches déposés sur substrat  $Si(100)$  pour différentes périodes  $\Lambda$  a)  $TiO_x/Ti$  b)  $TiO_x/Ti$  en mode d'imagerie champ sombre et c)-d)  $WO_x/W$ .

En mode multi-faisceaux, les bandes claires et sombres correspondent respectivement aux couches d'oxyde et de métal. En mode champ sombre (Dark Field : DF), le contraste est inversé (Fig. IV.2.b) et la différence de cristallinité entre les couches métalliques et oxydées est mise en évidence. Pour les systèmes titane, la présence de petits domaines cristallins apparaissant brillants dans les images MET en mode DF indique que la structure est partiellement nanocristalline et que les couches de Ti métallique sont plus cristallisées que celles de l'oxyde (Fig. IV.2.b). En outre, une structure colonnaire est également soulignée dans la figure en mode DF, ainsi que la présence de nombreux défauts proches de la partie cristalline. En conséquence, la cristallisation ne semble pas être homogène à travers la structure multicouche périodique  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$ . En revanche, pour les systèmes à base de tungstène, les images MET dévoilent une meilleure homogénéité de chaque couche et laissent entrevoir (en imagerie haute résolution) une cristallinité accrue avec l'augmentation de la taille de la période  $\Lambda$ .

### **I.2.2. Mesure des paramètres caractéristiques des multicouches périodiques**

La mesure systématique de ces paramètres sera une des clefs de la mise en évidence de l'influence de la structure périodique sur les propriétés électriques (*Chapitre V*). L'épaisseur totale ( $e_{\text{tot}}$ ) des films de titane est comprise entre 345 et 405 nm, tandis que l'intervalle pour le tungstène se situe entre 300 et 560 nm (avec une exception à 720 nm, échantillon de la figure IV.2.c). Pour tous les échantillons, les épaisseurs des couches métalliques ( $\lambda_{\text{met}}$ ) et d'oxydes ( $\lambda_{\text{ox}}$ ) ainsi que la période totale ( $\Lambda = \lambda_{\text{met}} + \lambda_{\text{ox}}$ ) ont été systématiquement mesurées avec précision ( $\pm 0,1$  nm) et sont indiquées dans les tableaux IV.1 et IV.2. Ces observations MET indiquent que la dimension des périodes  $\Lambda$  est contrôlée avec précision lors de l'élaboration et reste constante de l'interface substrat/film jusqu'à l'interface film/air. Pour les matériaux tungstène (Fig. IV.2.c) et tantale, nous avons réussi à atteindre des tailles de périodes métalliques ( $\lambda_{\text{met}}$ ) inférieures à 1,5 nm alors que les multicouches de  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  perdent leur structure périodique pour des valeurs de  $\lambda_{\text{met}}$  inférieures à 5 nm. Cette différence s'explique par la grande affinité du titane envers l'oxygène [1], et par un plus faible taux de pulvérisation, engendrant une cinétique de dépôt beaucoup plus longue pour l'oxyde de titane. Ce point important sera discuté en fin de chapitre.

Nom des échantillons	$\lambda_{\text{met}}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\lambda_{\text{ox}}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$e_{\text{tot}}$ ( $\pm 2$ nm)
T <sub>1</sub>	6,0	8,0	14,0	345
T <sub>2</sub>	13,0	28,5	41,4	330
T <sub>3</sub>	6,3	10,3	16,5	350
T <sub>4</sub>	15,3	19,3	34,6	325
T <sub>5</sub>	7,5	10,5	18,0	350
T <sub>6</sub>	16,7	24,8	41,5	330
T <sub>7</sub>	16,5	24,0	40,5	325
T <sub>8</sub>	24,0	21,0	45,0	355
T <sub>9</sub>	20,0	22,5	42,5	335
T <sub>10</sub>	17,0	14,0	31,0	410
T <sub>11</sub>	22,5	17,5	40,0	435
T <sub>12</sub>	20,5	19,5	40,0	320
T <sub>13</sub>	29,5	17,8	47,3	375
T <sub>14</sub>	35,0	15,0	50,0	405
T <sub>15</sub>	25,2	16,0	41,2	330
T <sub>16</sub>	28,8	12,0	40,8	325
T <sub>pur</sub>	-	-	-	300

Tableau IV.1. Mesures d'épaisseur effectuées par MET sur les multicouches TiO<sub>x</sub>/Ti.

Nom des échantillon	$\lambda_{\text{met}}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\lambda_{\text{ox}}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$e_{\text{tot}}$ ( $\pm 2$ nm)
W <sub>1</sub>	1,3	2,0	3,3	720
W <sub>2</sub>	10,2	14,9	25,1	350
W <sub>3</sub>	2,2	2,0	4,2	365
W <sub>4</sub>	4,8	3,9	8,7	375
W <sub>5</sub>	12,3	12,9	25,2	350
W <sub>6</sub>	14,0	11,5	26,5	500
W <sub>7</sub>	9,9	7,5	17,4	380
W <sub>8</sub>	41,0	30,5	71,5	560
W <sub>9</sub>	20,2	15,3	35,5	395
W <sub>10</sub>	14,8	11,0	25,8	360
W <sub>11</sub>	24,8	18,7	43,5	300
W <sub>12</sub>	17,5	9,7	27,2	380
W <sub>13</sub>	30,0	22,7	52,7	310
W <sub>14</sub>	20,0	7,6	27,6	385
W <sub>pure</sub>	-	-	-	300

Tableau IV.2. Mesures d'épaisseur effectuées par MET sur les multicouches WO<sub>x</sub>/W.

## II. Composition élémentaire

### II.1. Etudes profilométriques XPS et EDX

#### II.1.1. Profils XPS des systèmes multicouches périodiques : cas du couple $\text{TiO}_x/\text{Ti}$

Ces études profilométriques ont été utiles pour analyser la composition chimique et/ou élémentaire sur l'épaisseur totale d'une couche ( $\lambda$ ). En effet, dans le cas du titane (Fig. IV.3), les spectres XPS issus du profil mettent en évidence pour la partie oxyde des liaisons chimiques Ti-O typiques d'un composé  $\text{TiO}_2$ . Ces analyses révèlent pour chaque matériau une stoechiométrie restant majoritairement stable à travers les couches  $\lambda_{\text{ox}}$  ( $\pm 2\%$  at.).

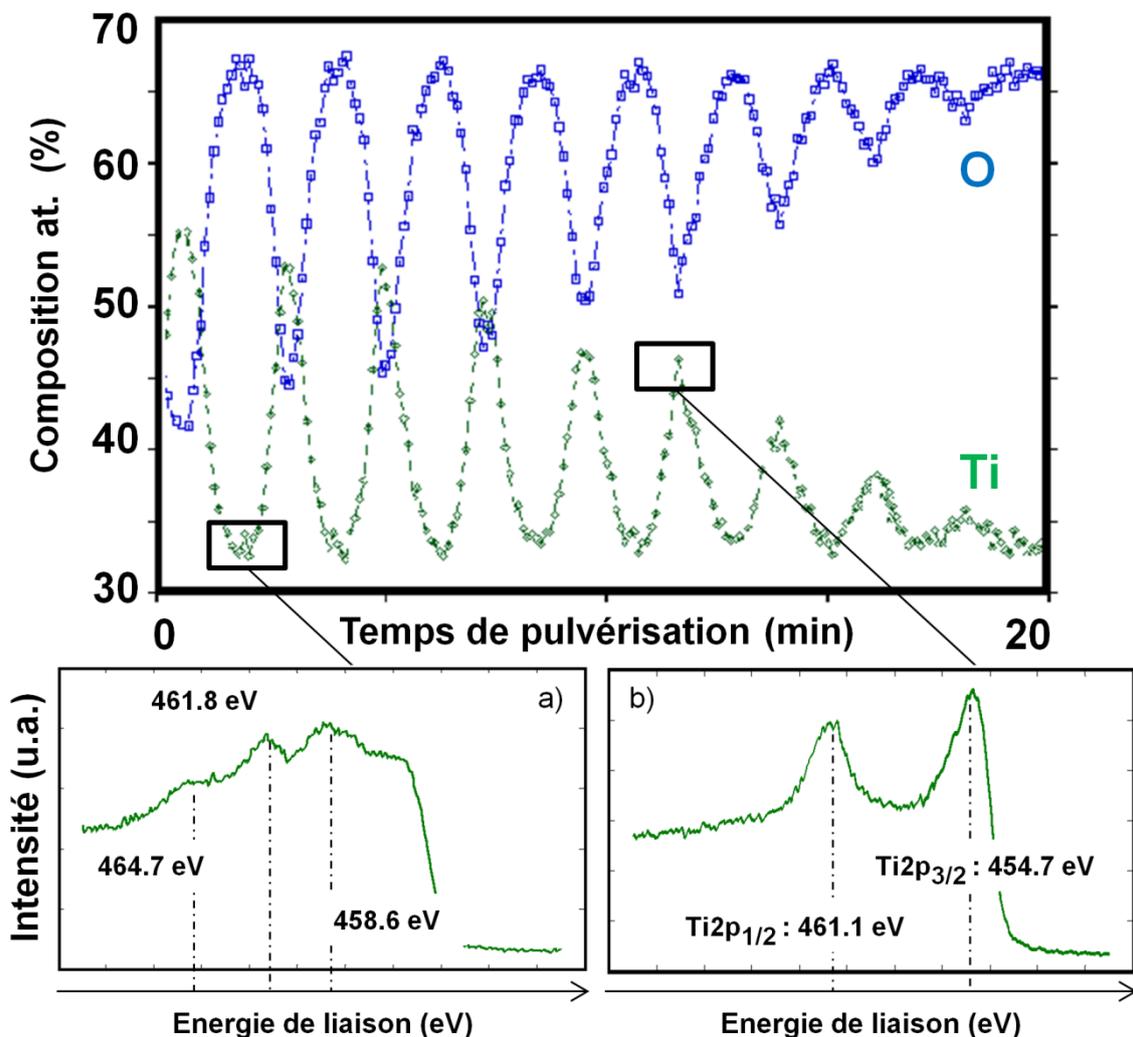


Figure IV.3. Profil XPS obtenu pour un échantillon  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  de période  $\Lambda = 34,6$  nm avec les fenêtres énergétiques de la raie  $\text{Ti}_{2p}$  de spectres XPS sélectionnées a) sur une couche métallique et b) sur une couche oxydée.

Il convient de noter qu'avec une épaisseur de couche équivalente ( $\lambda_{\text{met}} = \lambda_{\text{ox}}$ ), la pulvérisation d'une couche métallique est plus rapide. Cette cinétique accentuée pour les couches métalliques engendre des difficultés de quantification pour les couches d'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  trop faible. En effet, lors de l'acquisition d'un profil XPS, la vitesse avec laquelle une couche est traversée dépend de sa densité, sa composition chimique et de l'énergie des ions incidents (Fig. IV.4). De plus, on peut constater une réduction de la quantité de titane dans les couches métalliques au cours de l'analyse effectuée depuis la surface du dépôt jusqu'à atteindre le substrat (Fig. IV.2 et IV.3). Cette diminution de la résolution en profondeur s'explique par la distance entre le détecteur et l'information obtenue depuis les couches plus profondes et par une énergie d'ions incidents inadaptée. Sans adapter l'énergie incidente des ions  $\text{Ar}^+$ , seule la quantification de la composition de la première couche de métal est possible. Bien qu'il ne soit pas possible de comparer directement la composition des sous-couches entre elles tout au long du dépôt, cette technique met en évidence la périodicité des multicouches élaborées par pulvérisation réactive cathodique DC magnétron.

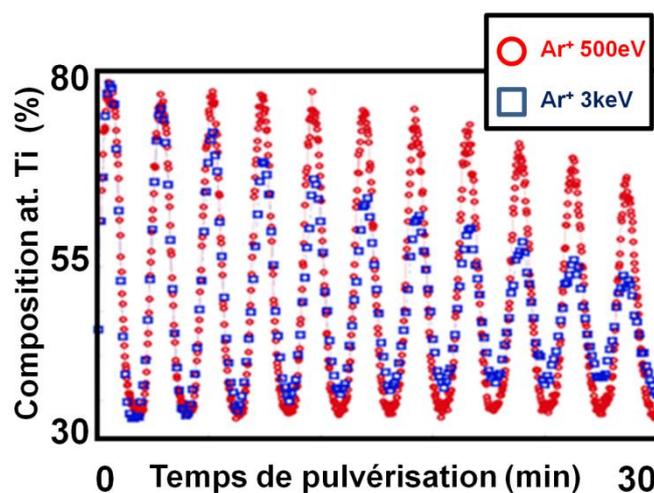
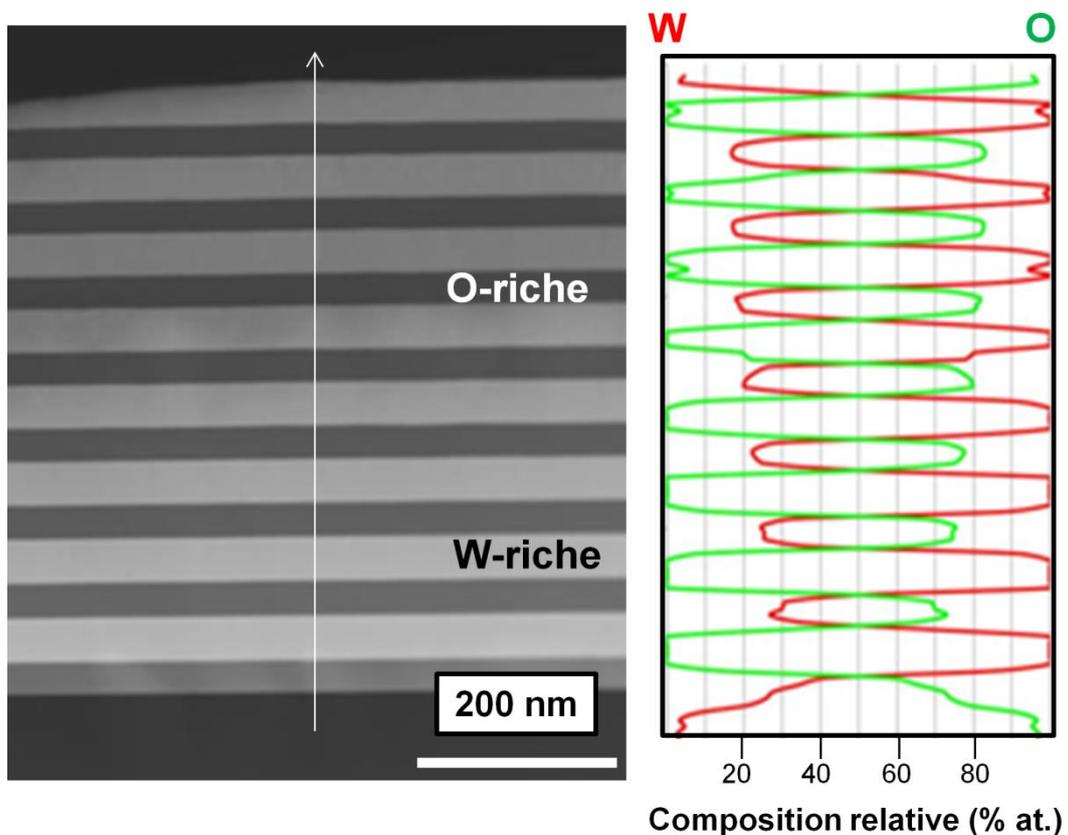


Figure IV.4. Influence de la baisse de l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  primaires avec le même angle d'émergence des électrons sur la résolution en profondeur d'un profil XPS pour un échantillon titane de période  $\Lambda = 40,0 \text{ nm}$ .

### II.1.2. Profils EDX des systèmes multicouches périodiques : cas du couple $\text{WO}_x/\text{W}$

L'étude de la composition élémentaire menée grâce aux profils EDX est rendue possible par le module STEM (Chap. III. §. II.8.). Le balayage du faisceau électronique par le module STEM permet l'acquisition des spectres EDX le long d'une ligne (Fig. IV.5)

ainsi que l'obtention de l'image STEM en champ sombre (DF-STEM). Dans ce mode DF-STEM, les couches riches en métal apparaissent plus claires que celles riches en oxygène puisque le contraste est fonction du numéro atomique moyen de l'élément ou du composé traversé par le faisceau d'électrons. Avec cette technique, une petite différence de stoechiométrie peut alors être mise en lumière sur l'image. Ainsi, les clichés DF-STEM laissent apparaître une nette homogénéité de composition entre chaque couche de même nature. En effet, si on tient compte de la contribution de l'épaisseur sur le contraste de ce mode d'imagerie, l'exemple d'un cliché DF-STEM effectué sur une multicouche  $WO_x/W$  montre que toutes les sous-périodes possèdent un contraste comparable (Fig. IV.5).



*Figure IV.5. Image STEM en champ sombre d'un échantillon tungstène de période  $A = 71,5 \text{ nm}$  et profils élémentaires du tungstène et de l'oxygène extraits du spectre-ligne acquis le long de la flèche.*

Il convient de souligner qu'avec cette technique, les mesures d'épaisseur des couches métal/oxyde sont en accord avec celles effectuées en mode conventionnel (Fig. IV.5 et Tab. IV.3). De plus, les mesures EDX mettent respectivement en lumière, une composition de tungstène pur dans toutes les couches riches en métal ( $\lambda_{\text{met}}$ ) et voisine de  $WO_3$  dans celles

riches en oxygène. Par contre, l'échantillon étant moins aminci à mesure que l'on s'approche du substrat de silicium, l'augmentation de l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons va influencer les mesures de composition élémentaire réalisées sur les couches d'oxydes. Il convient alors de noter qu'avec cette technique profilométrique, la composition en oxygène des couches  $\lambda_{\text{ox}}$  diminue en se rapprochant du substrat de silicium. En effet, pour le cas du tungstène, la différence de numéro atomique entre les couches  $\lambda_{\text{met}}$  et  $\lambda_{\text{ox}}$  engendre une désexcitation préférentielle du matériau le plus lourd (W), surtout pour les plus grandes épaisseurs traversées par le faisceau d'électrons. Cependant, dans les zones d'égale épaisseur, les profils EDX révèlent pour chaque matériau une stœchiométrie restant majoritairement stable ( $\pm 2\%$  at.) à travers l'épaisseur de chaque couche ( $\lambda_{\text{met}}$  et  $\lambda_{\text{ox}}$ ).

Ces deux types d'analyses profilométriques ayant démontré l'homogénéité de composition des couches métal/oxyde élaborées par pulvérisation cathodique DC magnétron, une analyse plus fine (point par point) pouvait être réalisée au centre des épaisseurs des couches ( $\lambda$ ) afin de s'affranchir de la contribution des interfaces (en cas de dérive de l'échantillon) sur la quantification.

## ***II.2. Etude spectrométrique dispersive en énergie des rayons X (EDX)***

Comme indiqué dans le chapitre III, les matériaux ont subi une étude systématique par EDS avec deux modules EDX différents. Pour mémoire, des pointés EDX ont été réalisés dans des conditions expérimentales permettant une comparaison semi-quantitative des résultats obtenus pour les différents échantillons (Chap. III. §. II.6.). Avec cette double étude, les analyses révèlent une très grande stabilité de composition élémentaire pour les couches d'oxydes. En effet, les couches riches en oxydes sont composées par leur phase d'oxyde métallique la plus stable thermodynamiquement [2].

Les études EDX indiquent clairement que la stœchiométrie de ces couches correspond systématiquement à  $\text{TiO}_2$  pour le titane, à  $\text{WO}_3$  pour le tungstène et à  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pour le tantale. Ici, nous ne détaillerons donc que les deux premiers matériaux puisque que les conclusions qui vont suivre sont similaires pour le tungstène et le tantale. En ce qui concerne les couches métalliques du titane et du tungstène, l'étude EDX confirme que chaque couche métallique d'un échantillon est composée élémentairement de la même proportion en métal sur

l'ensemble de la couche. Cette conclusion est valable pour chaque échantillon et démontre l'homogénéité dans la périodicité des dépôts multicouches élaborés par RGPP.

Cependant, il apparaît que la composition des couches métalliques ( $C_{\text{met}}^1$ ) est variable d'un échantillon à un autre. Par conséquent, sa détermination a fait l'objet de plus grandes et longues investigations contrairement aux couches d'oxydes stœchiométriquement stables. Ces valeurs mesurées pour les différentes épaisseurs  $\lambda_{\text{met}}$  sont données dans la table IV.3. L'étude des données de composition élémentaire met en évidence différents comportements. Tout d'abord, le titane est composé de couches riches en métal majoritairement plus oxydées que celles du tungstène à période  $\lambda_{\text{met}}$  comparable (Fig. IV.6).

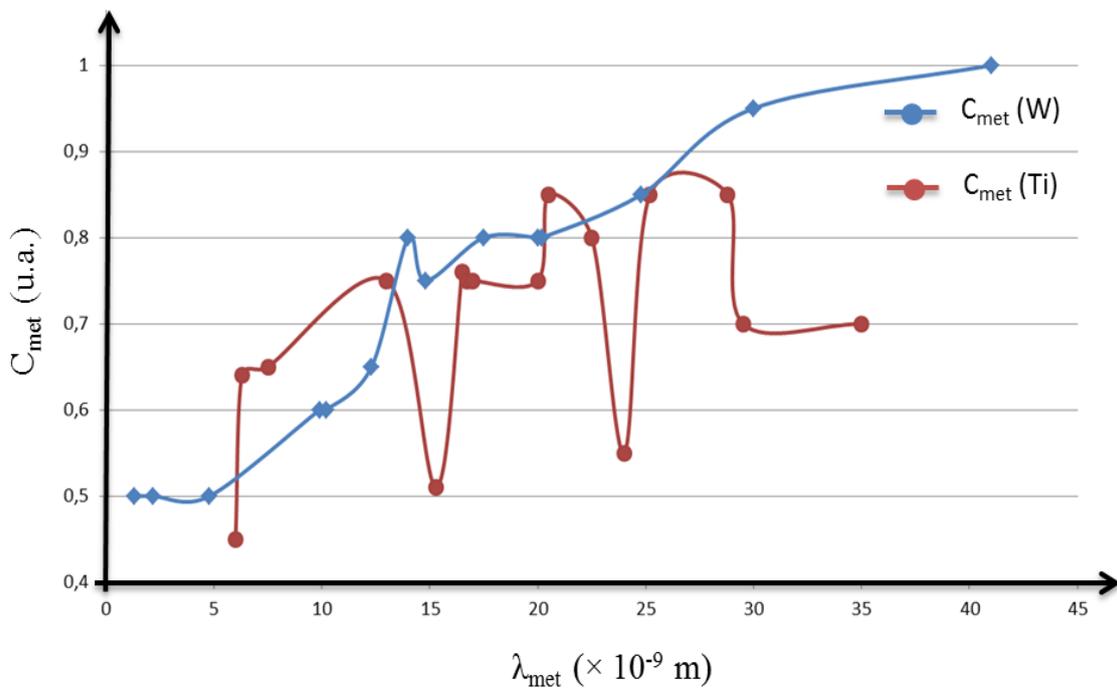


Figure IV.6. Mesures EDX effectuées sur les périodes métalliques ( $C_{\text{met}}$ ) des systèmes multicouches  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  et  $\text{WO}_x/\text{W}$  en fonction des épaisseurs  $\lambda_{\text{met}}$  croissantes.

Ainsi, même pour des périodes  $\lambda_{\text{met}}$  de plus de 24 nm d'épaisseur, le titane n'est présent qu'à hauteur de 85 % at. au maximum, alors que la teneur en tungstène peut atteindre celle de la cible métallique utilisée (99,6 % at.). De plus, il convient de noter que la composition

<sup>1</sup>  $C_{\text{met}}$  n'est pas exprimée en tant que composition élémentaire relative (% at.) mais en tant que fraction molaire relative comprise entre 0 et 1.

élémentaire des couches riches en métal semble dépendre de l'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  pour le tungstène alors que pour le titane, les analyses EDX révèlent des exceptions (en particulier les échantillons T<sub>4</sub> et T<sub>8</sub> ayant pour valeur d'épaisseur métallique respective : 15,3 et 24,0 nm). En effet, il n'existe pas de relation linéaire entre la proportion atomique de Ti et l'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  (Tab. IV.3). Ces variations de compositions sont dues à la forte affinité que possède le titane envers l'oxygène comparée au tungstène. Toutefois, ces différences seront expliquées et mises en relation avec les conditions opératoires dans la discussion de fin de chapitre (§. V.3).

Bien que plus précise que les techniques profilométriques, l'analyse semi-quantitative réalisée par pointés EDX est sensible à la contribution des interfaces sur la quantification élémentaire ; en particulier, pour les plus petites couches analysées ( $\lambda < 2$  nm). L'épaisseur de ces nano-couches étant du même ordre de grandeur que la taille de la sonde nécessaire à l'obtention d'un nombre de coups suffisant pour une quantification précise, une contribution des interfaces et/ou des couches voisines ne peut être exclue. Toutefois, ces données étant toutes obtenues dans les mêmes conditions (Chap. III. §. II.6.), elles peuvent être comparées entre elles et sont toutes relevées dans le tableau IV.3.

Les différentes analyses chimiques et élémentaires mettent donc en évidence une stabilité de composition pour chaque couche métallique et oxydée d'un même échantillon. De plus, les stœchiométries des couches  $\lambda_{\text{ox}}$  sont stables alors que les mesures  $C_{\text{met}}$  effectuées sur les couches métalliques révèlent une variation de composition élémentaire d'un échantillon à un autre.

Identifier les phases présentes dans les systèmes périodiques produits par RGPP constitue l'étape suivante de cette étude et sera un des points développés dans l'étude par microscopie électronique en transmission haute résolution. Pour une plus grande clarté, bien que les couches métalliques soient parfois oxydées, ces dernières seront annotées dans la suite comme étant des métaux purs (Ti et W) afin d'éviter toute confusion avec les couches  $\lambda_{\text{met}}$  et  $\lambda_{\text{ox}}$ .

Nom des échantillons	$\lambda_{met}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$C_{met}$ ( $\pm 0,02$ )	Nom des échantillons	$\lambda_{met}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$C_{met}$ ( $\pm 0,02$ )
T <sub>1</sub>	6,0	14,0	0,45	W <sub>1</sub>	1,3	3,3	0,50
T <sub>3</sub>	6,3	16,5	0,64	W <sub>3</sub>	2,2	4,2	0,50
T <sub>5</sub>	7,5	18,0	0,65	W <sub>4</sub>	4,8	8,7	0,50
T <sub>2</sub>	13,0	41,4	0,75	W <sub>7</sub>	9,9	17,4	0,60
T <sub>4</sub>	15,3	34,6	0,51	W <sub>2</sub>	10,2	25,1	0,60
T <sub>7</sub>	16,5	40,5	0,76	W <sub>5</sub>	12,3	25,2	0,65
T <sub>6</sub>	16,7	41,5	0,75	W <sub>6</sub>	14,0	26,5	0,80
T <sub>10</sub>	17,0	31,0	0,75	W <sub>10</sub>	14,8	25,8	0,75
T <sub>9</sub>	20,0	42,5	0,75	W <sub>12</sub>	17,5	27,2	0,80
T <sub>12</sub>	20,5	40,0	0,85	W <sub>14</sub>	20,0	27,6	0,80
T <sub>11</sub>	22,5	40,0	0,80	W <sub>9</sub>	20,2	35,5	0,80
T <sub>8</sub>	24,0	45,0	0,55	W <sub>11</sub>	24,8	43,5	0,85
T <sub>15</sub>	25,2	41,2	0,85	W <sub>13</sub>	30,0	52,7	0,95
T <sub>16</sub>	28,8	40,8	0,85	W <sub>8</sub>	41,0	71,5	1,00
T <sub>13</sub>	29,5	47,3	0,70	W <sub>pur</sub>	-	-	1,00
T <sub>14</sub>	35,0	50,0	0,70				
T <sub>pur</sub>	-	-	1,00				

Tableau IV.3. Résumé des mesures d'épaisseur effectuées par MET et résultats d'analyses EDX sur les multicouches TiO<sub>x</sub>/Ti et WO<sub>x</sub>/W rangées par taille croissante de  $\lambda_{met}$ .

### III. Structure cristalline du système WO<sub>3</sub>/W

#### III.1. Etude DRX

La figure IV.7 présente les diffractogrammes DRX obtenus à partir d'une série d'échantillons de multicouches de WO<sub>3</sub>/W déposées sur un substrat de silicium (100). Cette série d'échantillons est caractérisée par la variation des périodes  $\Lambda$  comprise entre 3,3 et 71,5 nm. Les deux plus grands pics correspondent au substrat silicium. Bien qu'avec l'analyse en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , le silicium soit le matériau le plus sondé au vu des épaisseurs déposées, ces diffractogrammes montrent que les multicouches WO<sub>3</sub>/W sont faiblement cristallisées (élargissement des bandes), ou constitués de cristaux de taille nanométrique. En effet, il n'y a pas de cristallisation pour des multicouches présentant une épaisseur totale  $\Lambda$  inférieure à 15 nm.

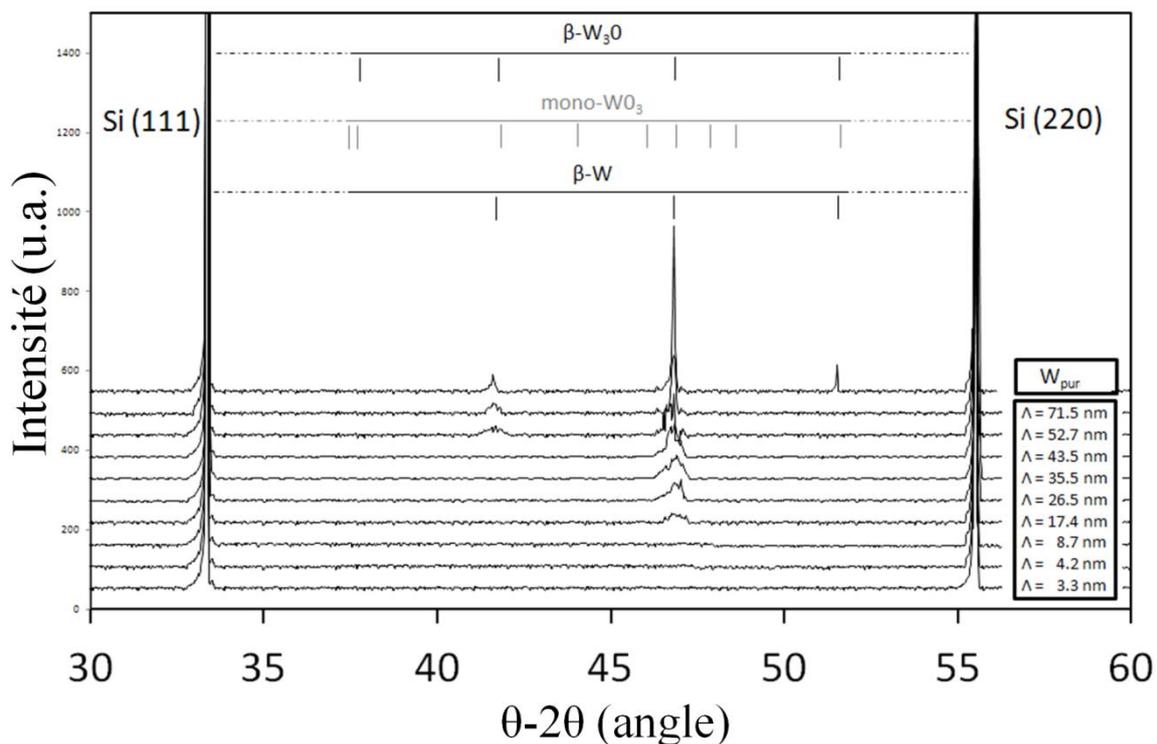


Figure IV.7. Diffractogrammes DRX de l'échantillon de référence  $W_{pur}$  et des dépôts de  $WO_3/W$  pour des périodes allant de 3,3 à 71,5 nm.

Ensuite, cette analyse DRX souligne clairement l'augmentation de la présence de cristaux avec la période  $\Lambda$  totale. Un pic principal apparaît à  $2\theta = 46,8^\circ$  pour  $17 < \Lambda < 44$  nm, correspondant à trois composés différents de tungstène :  $\beta$ -W,  $\beta$ - $W_3O$  et la phase monoclinique  $WO_3$ . Pour  $\Lambda > 45$  nm, un second pic à  $2\theta = 41,7^\circ$  apparaît, correspondant aux deux composés métalliques  $\beta$ -W et  $\beta$ - $W_3O$  [3-5]. Au regard des diffractogrammes, la phase monoclinique de  $WO_3$  peut être écartée. En effet, l'intensité relative des pics ne peut correspondre à cette dernière phase [6, 7]. En revanche, il est difficile de trancher pour la prédominance de l'une ou l'autre des deux phases  $\beta$ -W ou  $\beta$ - $W_3O$  puisqu'un mélange de ces deux dernières est possible. En effet, Petroff *et al.* [8] ont montré que la phase  $\beta$ -W est un composé  $A_3B$ , qui peut être stabilisé par la présence de petites quantités d'oxygène. De plus, les phases  $\beta$ -W et  $\beta$ - $W_3O$  possèdent une structure cristalline et des paramètres de maille identiques, ce qui rend difficile la détermination de la phase cristalline présente dans les couches métalliques  $\lambda_{met}$ .

### III.2. Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)

Les clichés haute résolution mettent en évidence le caractère complètement amorphe des couches de  $\text{WO}_3$  et ne laissent apparaître aucun début d'organisation (Fig. IV.8).

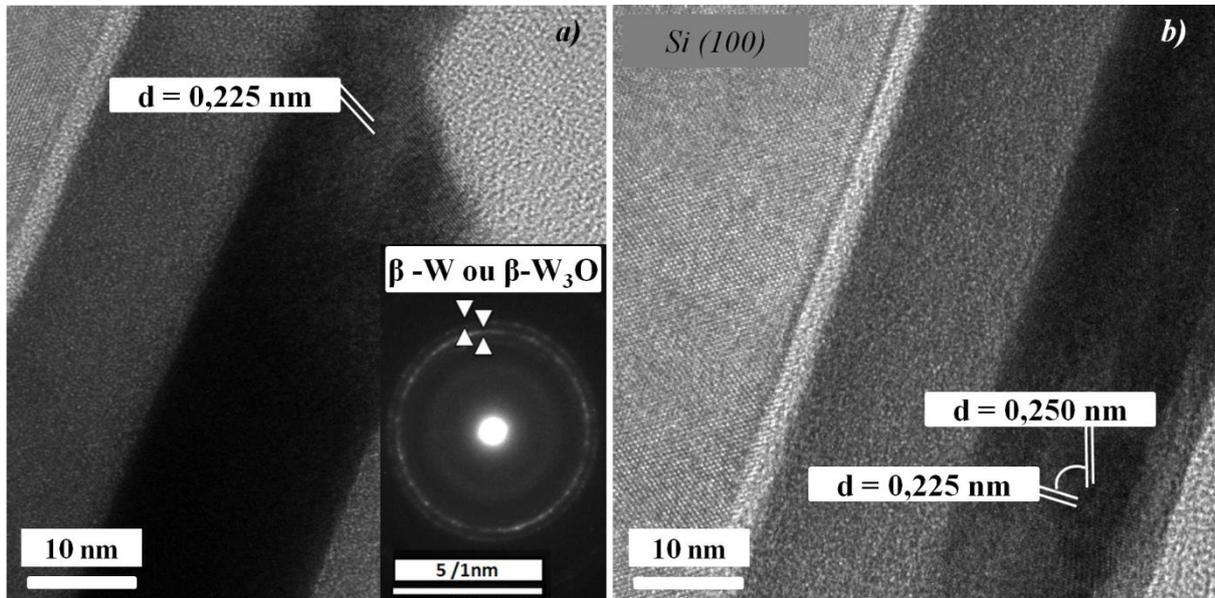


Figure IV.8. a) Image METHR de l'échantillon  $\text{WO}_x/\text{W}$  de période  $\Lambda = 26,5 \text{ nm}$  avec insertion d'un cliché de diffraction SAED, pointant les distances  $d_{200}$  et  $d_{210}$  des phases de structure cristalline identique  $\beta\text{-W}$  et/ou  $\beta\text{-W}_3\text{O}$ . Cet exemple est représentatif de l'ensemble des échantillons  $\text{WO}_x/\text{W}$  pour  $\lambda_{\text{met}} > 9,0 \text{ nm}$ , b) Un axe de zone  $[001]$  de la phase  $\beta\text{-W}$  ou  $\beta\text{-W}_3\text{O}$  avec les distances interplanaires  $d_{200}$  et  $d_{210}$ .

Les seuls plans observés se trouvent dans les couches riches en métal. L'association des images METHR et des clichés de diffraction permet l'observation de certaines phases cristallines éventuelles. En comparant les clichés expérimentaux et simulés (logiciel JEMS [9]), la détermination et l'identification de la structure des cristaux peuvent être effectuées.

Ainsi, l'étude systématique METHR révèle que la cristallisation débute avec des nanocrystallites (3 à 5 nm) à partir de  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 9,0 nm et se termine par une polycristallisation partielle contenant de plus grosses cristallites (25 à 35 nm) pour les plus grandes périodes ( $\lambda_{\text{met}} = 41,0 \text{ nm}$ ). Ceci est confirmé par des expériences de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) qui souligne la présence d'une structure

polycristalline en imageant des anneaux de diffraction autour du faisceau transmis (Fig. IV.8.a). Après indexation, ils correspondent aux distances  $d_{200} = 0,2525$  nm et  $d_{210} = 0,2258$  nm des deux phases  $\beta$ -W et  $\beta$ -W<sub>3</sub>O présentant une structure cristallographique identique. De plus, en METHR, quelques axes de zone ont été observés (Fig. IV.8.b) avec les mêmes distances interréticulaires identifiées ( $d = 0,252$  et  $0,225$  nm). Comme les paramètres de mailles et le groupe d'espace cubique de  $\beta$ -WO<sub>3</sub> et  $\beta$ -W sont semblables, et que la majorité des distances mesurées sont toutes proches de 0,22 nm, il n'est pas possible de trancher sur la prédominance d'un de ces composés par rapport à l'autre.

Il apparaît de la confrontation des données DRX et METHR que les échantillons avec une période totale  $\Lambda$  inférieure à 15 nm sont amorphes et que la taille et la quantité de cristaux métalliques augmentent avec l'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$ . L'étude en haute résolution permet de conclure que les multicouches déposées par pulvérisation cathodique magnétron DC sont composées par des couches périodiques amorphes a-WO<sub>3</sub>/a-W avec la présence d'inclusions cristallisées de  $\beta$ -W<sub>3</sub>O et/ou de  $\beta$ -W pour  $\lambda_{\text{met}}$  comprise entre 9,0 et 41,0 nm. Grâce à toutes les données de caractérisation obtenues à travers les différentes techniques utilisées, un modèle de structure des multicouches périodiques WO<sub>3</sub>/W élaborées en phase vapeur peut être proposé (Fig. IV.9).

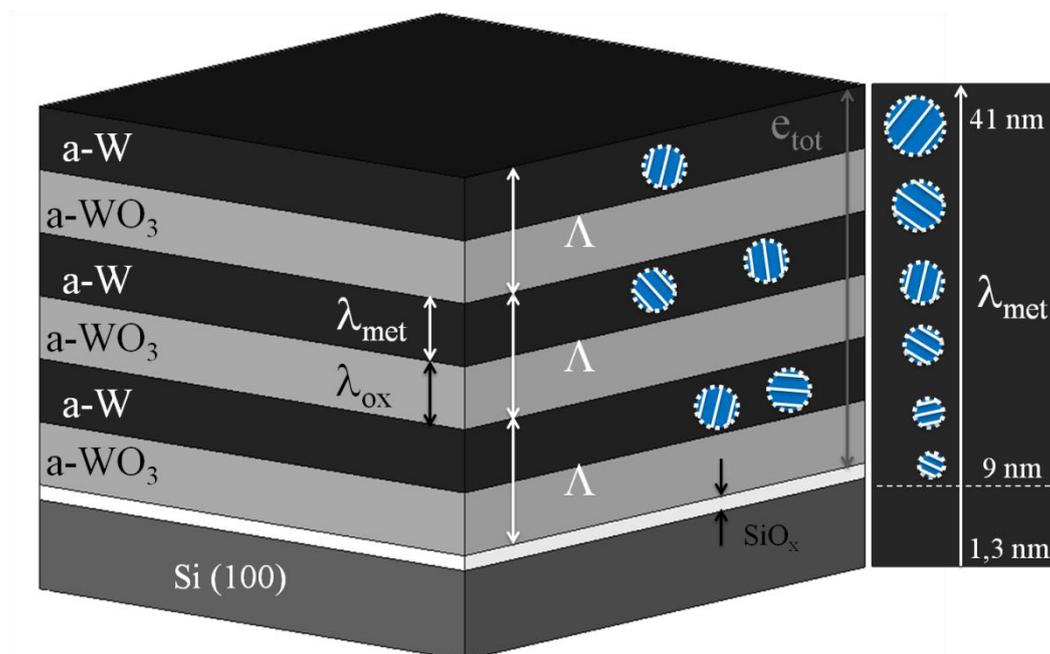


Figure IV.9. Modèle de structure des échantillons WO<sub>3</sub>/W nanostructurés périodiquement par la technique de gaz réactif pulsé (RGPP).

### III.3. Analogie entre les systèmes $Ta_2O_5/Ta$ et $WO_3/W$

Avant d'aborder le cas du titane, il est intéressant de brièvement présenter quelques résultats de nanostructuration périodique pour le matériau tantale (Fig. IV.10).

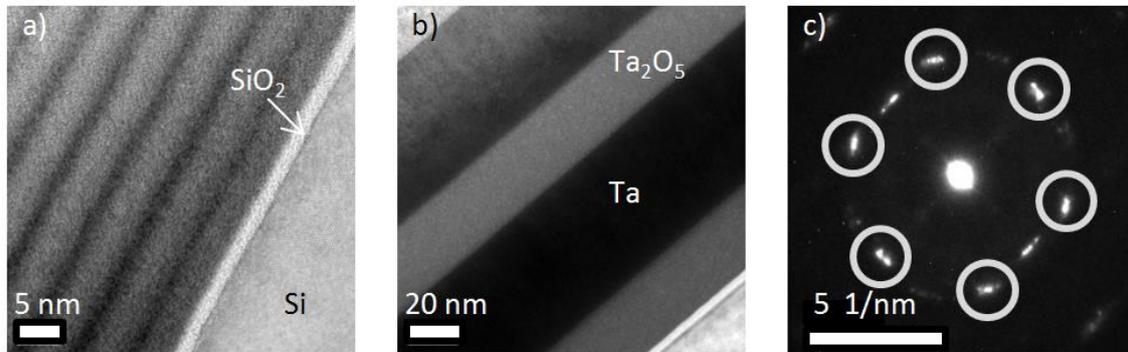


Figure IV.10. Images MET en section transverse du système  $TaO_x/Ta$  réalisées pour a)  $\Lambda = 5,4 \text{ nm}$  b)  $\Lambda = 78,6 \text{ nm}$  et c) cliché SAED des couches  $Ta_2O_5/Ta$  (les tâches correspondant à  $d_{100}$  de  $\alpha$ -Ta sont entourées).

Les multicouches présentent des caractéristiques similaires à celles du système tungstène (Fig. IV.10.b). En effet, l'oxyde est aussi amorphe de stœchiométrie  $Ta_2O_5$  et la présence de cristallites est détectée à partir de  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 10 nm. La seule différence entre ces deux systèmes (W et Ta) est que les plus gros grains de  $\alpha$ -Ta sont orientés selon une orientation préférentielle de croissance (Fig. IV.10.c), avec les plans (100) de  $\alpha$ -Ta perpendiculaires aux interfaces. A contrario, ce dernier point est l'élément commun que possèdent les systèmes tantale et titane. L'étude METHR permet de conclure à une structure périodique composée de  $a$ - $Ta_2O_5/a$ -Ta avec présence de grains de  $\alpha$ -Ta pour les plus grandes périodes métalliques.

## IV. Structure cristalline des systèmes $TiO_2/Ti$

### IV.1. Etude DRX

Pour tous les diffractogrammes (Fig. IV.11), deux pics principaux sont enregistrés à  $2\theta = 33,3^\circ$  et  $55,5^\circ$  et attribués respectivement aux plans (111) et (311) du silicium. Deux autres pics significatifs correspondant au dépôt sont également détectés pour  $2\theta = 40,98^\circ$  et  $43,25^\circ$ , mais ces derniers ne peuvent être reliés à la même phase cristallographique. Pour le premier pic ( $2\theta = 40,98^\circ$ ), l'angle est relié à une distance

interréticulaire  $d = 0,255$  nm qui correspond aux plans (100) de la phase hexagonale du titane métallique tandis que pour le second, la distance  $d$  est de  $0,241$  nm. Cette dernière est due aux plans (111) de la phase cfc-TiO. Il convient de souligner qu'aucune phase cristalline de TiO<sub>2</sub> ne peut correspondre à ces pics.

Pour la période la plus faible  $\Lambda = 14,0$  nm, aucun signal diffracté n'est détecté. La taille des domaines cristallins est certainement inférieure à quelques nanomètres. En effet, la cristallisation étant présente majoritairement dans la couche métallique, cet échantillon possédant un faible ratio  $\lambda_{\text{met}}/\lambda_{\text{ox}}$  ne peut être composé de grands cristaux. L'apparition de pics est observée avec l'épaisseur de période  $\Lambda = 16,5$  nm. Une augmentation de l'intensité du pic situé à  $2\theta = 40,98^\circ$  est clairement observée alors que la période  $\Lambda$  augmente de  $14,0$  à  $40,0$  nm. Cette étude montre que la phase hexagonale du titane métallique ( $\alpha$ -Ti) devient prépondérante devant la phase cubique TiO (cfc-TiO) avec l'augmentation de l'épaisseur des couches (sauf pour l'échantillon T<sub>4</sub>,  $\Lambda = 34,6$  nm dont le cas sera discuté par la suite). De plus, la présence de ces seuls pics souligne une direction préférentielle de croissance.

En première conclusion, les analyses DRX révèlent pour chacun des échantillons, une structure cristalline pauvre ou plutôt désorganisée. En outre, la cristallinité des couches métalliques est plus importante que celle des sous-périodes riches en oxydes. Pour aller plus loin dans la description de la microstructure, des analyses METHR ont été réalisées afin de révéler l'organisation des phases cristallines et amorphes.

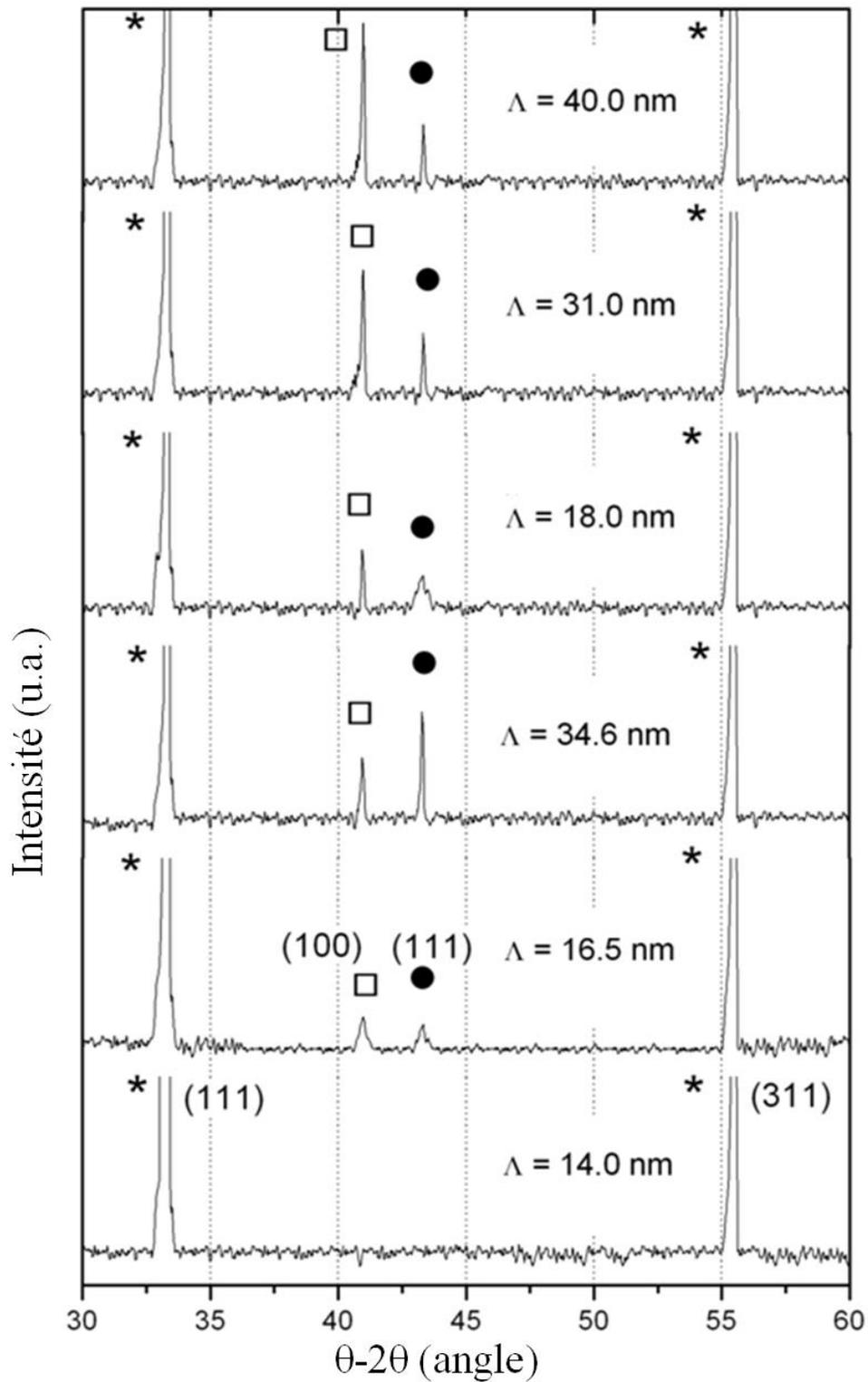
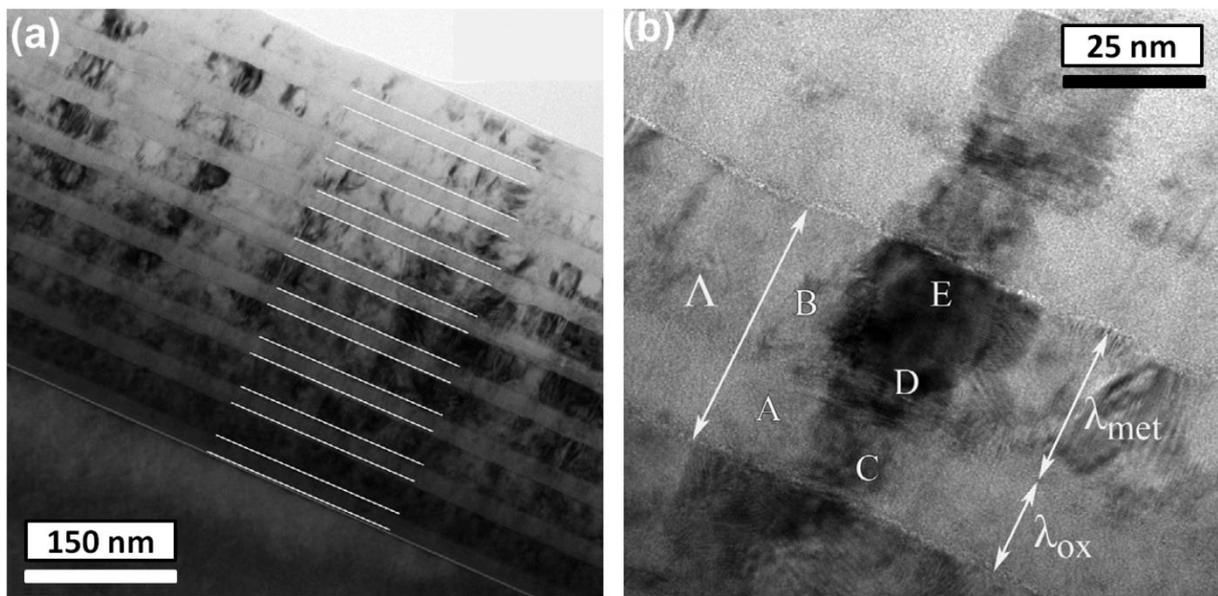


Figure IV.11. Diffractogrammes de rayons X des échantillons  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  de périodes allant de 14,0 à 40,0 nm. \* = substrat Si ; • = cfc-TiO ; □  $\alpha$ -Ti.

## ***IV.2. Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)***

La structure du système à base de titane est plus complexe à décrire que celles à base de tungstène et tantale. Les observations METHR indiquent que la structure périodique métal/oxyde est tout aussi régulière que pour le tungstène à travers toute l'épaisseur du dépôt. L'épaisseur d'une couche ( $\lambda$ ) ne change pas au cours du processus de croissance pour chaque période  $\Lambda$  (Fig. IV.12.a) mais des défauts sont présents. En outre, une croissance colonnaire est mise en évidence. Une zone agrandie permet une visualisation plus détaillée d'une colonne cristallisée traversant la couche complète (Fig. IV.12.b). Cette croissance cristalline se poursuit donc en dépit du processus de pulsation (RGPP) tout au long du dépôt. Une étude de la nanostructure des couches à base de titane sera décrite plus en détail dans les paragraphes suivants, détaillant chaque phase et chaque couche selon des domaines arbitraires (notés de A à E). Les zones observées majoritairement dans les échantillons  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  sont les domaines A et B. Ces derniers, suivant les échantillons, représentent de 65 à 85 % des zones observées par microscopie électronique.



*Figure IV.12. Image MET en section transverse d'une multicouche  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  de période  $\Lambda = 50 \text{ nm}$ , a) à faible grandissement et b) à plus fort grandissement avec l'annotation des différents domaines (A à E).*

#### IV.2.1. Domaines majoritaires A et B : amorphes et/ou faiblement cristallisés

Comme décrit précédemment à partir des données MET et EDX, l'empilement et la cristallinité sont homogènes à travers l'épaisseur du dépôt. Dans un premier temps, la croissance commence avec une couche de dioxyde de titane qui est complètement amorphe (domaine A) et se poursuit par une couche métallique (domaine B). Cette dernière est majoritairement cristallisée mais présente une plus faible teneur en grains cristallisés que les parties D et E présentées dans le prochain paragraphe. Ainsi, dans la partie B, l'étude METHR révèle uniquement la présence de plans cristallographiques parallèles aux interfaces et non de cristaux clairement définis. Ces plans alignés soulignent l'existence d'une direction préférentielle de la croissance (Fig. IV.13).

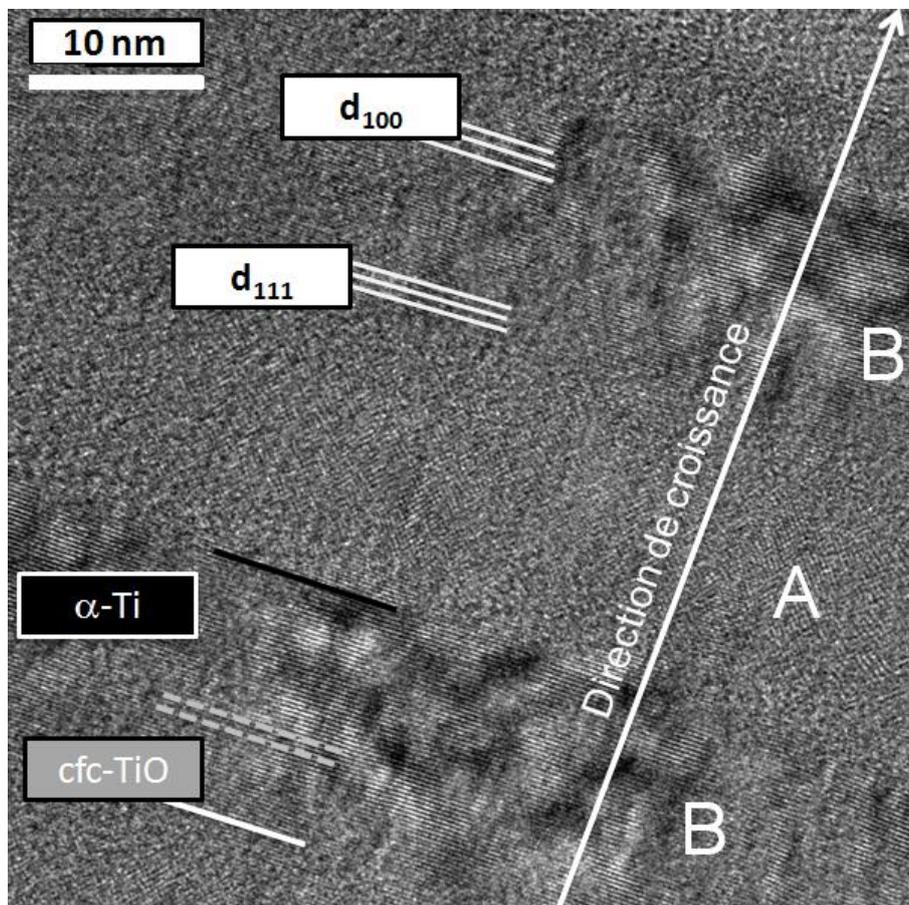


Figure IV.13. Cliché METHR des domaines faiblement cristallisés (A et B) avec l'indexation dans la direction de croissance des distances interréticulaires  $d_{111} = 0,241$  nm du cfc-TiO puis  $d_{100} = 0,255$  nm de la phase  $\alpha$ -Ti.

Seules deux distances apparaissent successivement à travers  $\lambda_{\text{met}}$  dans la direction de croissance. Une distance interréticulaire  $d = 0,240$  nm est tout d'abord mesurée, suivie d'une autre à  $d = 0,255$  nm, qui sont respectivement proches de la phase cfc-TiO ( $d_{111} = 0,241$  nm) et de la phase hexagonale  $\alpha$ -Ti ( $d_{100} = 0,255$  nm) (Fig. IV.13). Les défauts présents dans cette zone empêchent de localiser avec précision l'interface TiO/Ti. Toutefois, dans la plupart des cas, l'épaisseur des grains de la phase cfc-TiO est de  $4,0 \pm 0,5$  nm et ils présentent une orientation (111). Il convient de noter deux exceptions : les échantillons  $T_4$  et  $T_8$  de périodes  $\Lambda = 34,6$  et  $45,0$  nm qui possèdent des épaisseurs de grains TiO supérieures aux autres (environ 50 % de  $\lambda_{\text{met}}$ ). L'explication sur cette différence sera donnée dans la discussion des résultats. Enfin, dans la partie B, les grains de titane avec  $d_{100} = 0,255$  nm ( $\alpha$ -Ti) sont majoritairement présents pour les échantillons dont l'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  est supérieure à 8,0 nm. Ces dernières conclusions montrent l'accord entre les données obtenues par DRX et METHR. Ces résultats ont pu être confirmés avec les analyses METHR des domaines minoritaires mais mieux cristallisés : C, D et E (Fig. IV.14).

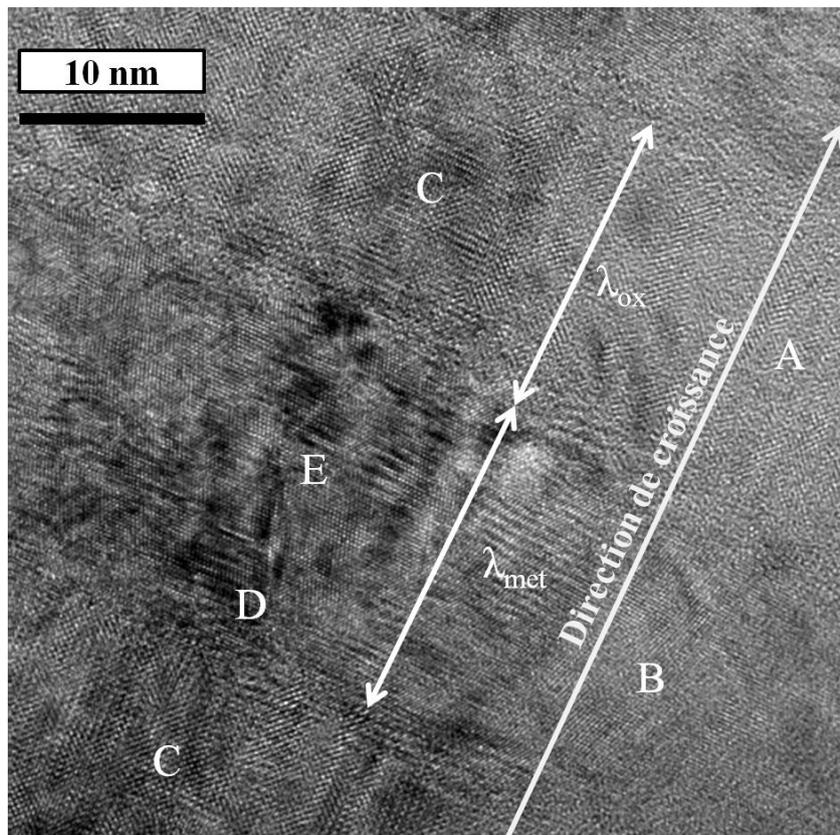


Figure IV.14. Cliché METHR de l'interface des domaines faiblement cristallisés (A et B) et totalement cristallins (C, D et E) d'un échantillon de période  $\Lambda = 30$  nm.

#### IV.2.2. Domaines minoritaires et cristallins C, D et E

Les domaines cristallisés C, D et E sont identifiés comme une structure colonnaire cristalline se propageant tout au long du dépôt avec une largeur de colonne pouvant atteindre 25 nm. Le domaine C fait face au domaine A décrit précédemment ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>), tandis que les domaines D et E d'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  font face au domaine B (Fig. IV.14). Suivre une colonne à travers les différentes couches périodiques permet de détailler les différentes phases qui apparaissent lors la croissance. Dans le domaine C, la présence de cristaux de phase rutile TiO<sub>2</sub> est mise en évidence grâce à l'indexation d'axes de zone [001]. L'étude systématique METHR démontre que les zones colonnaires cristallines des domaines C sont toujours composées de la phase TiO<sub>2</sub> rutile et toujours orientées dans la même direction ; les plans (200) séparés par une distance de 0,232 nm étant parallèles aux interfaces (Fig. IV.15).

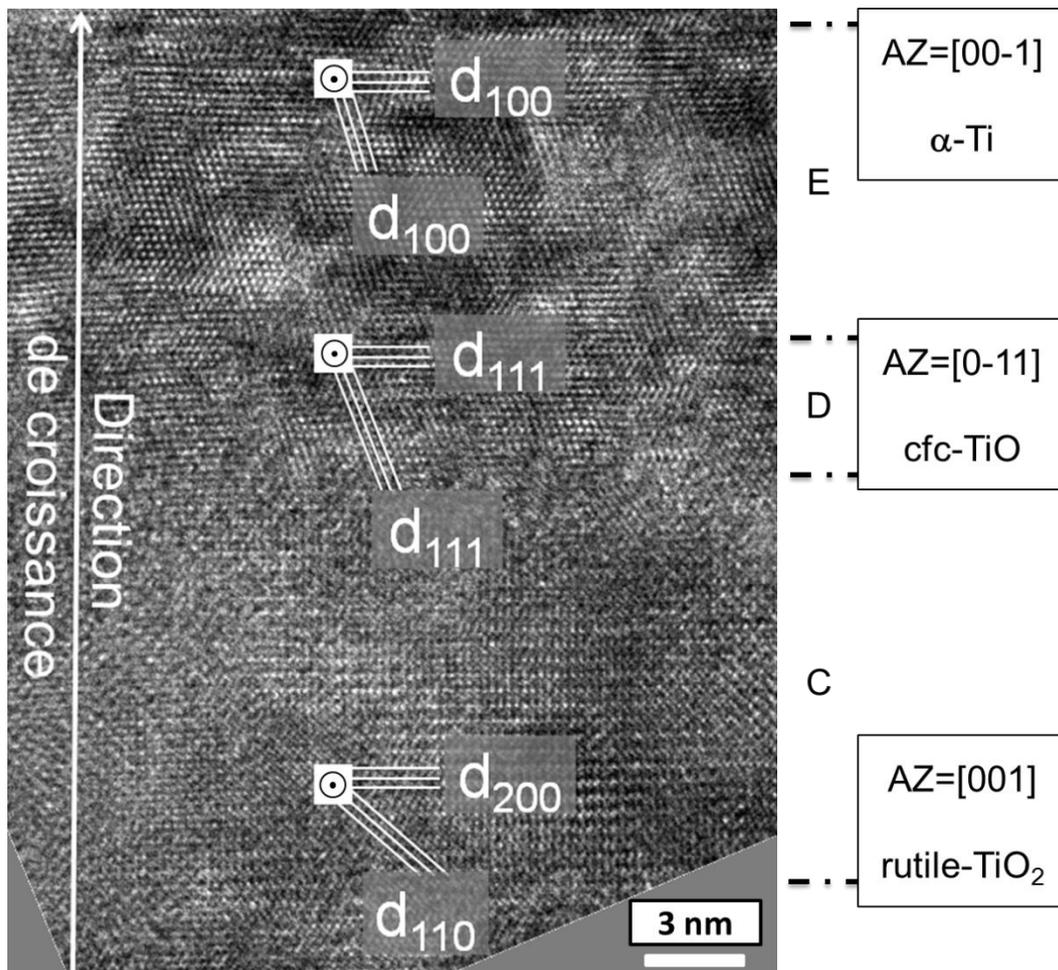


Figure IV.15. Cliché METHR d'une structure colonnaire cristalline avec succession le long de la direction de croissance des axes de zones notés  $\odot$  indexés respectivement comme [001] du TiO<sub>2</sub> rutile, [0-11] du cfc-TiO et [00-1] de la phase  $\alpha$ -Ti.

Après la phase de  $\text{TiO}_2$  rutile, deux autres phases cristallisées sont observées par METHR correspondant aux domaines D et E. En suivant la direction de croissance, les axes de zone  $[0-11]$  de la phase cubique à faces centrées cfc-TiO et  $[00-1]$  de la phase hexagonale  $\alpha$ -Ti sont respectivement observés dans les domaines D et E (Fig. IV.15).

L'identification de ces phases peut être confirmée avec l'utilisation de transformées de Fourier rapide (FFT) dans les domaines C, D et E (Fig. IV.16). En effet, les angles mesurés sur les FFT entre chaque spot sont caractéristiques des systèmes cristallins mentionnés précédemment (hexagonal, cubique à faces centrées et quadratique respectivement observés dans les phases de Ti, TiO et rutile- $\text{TiO}_2$ ).

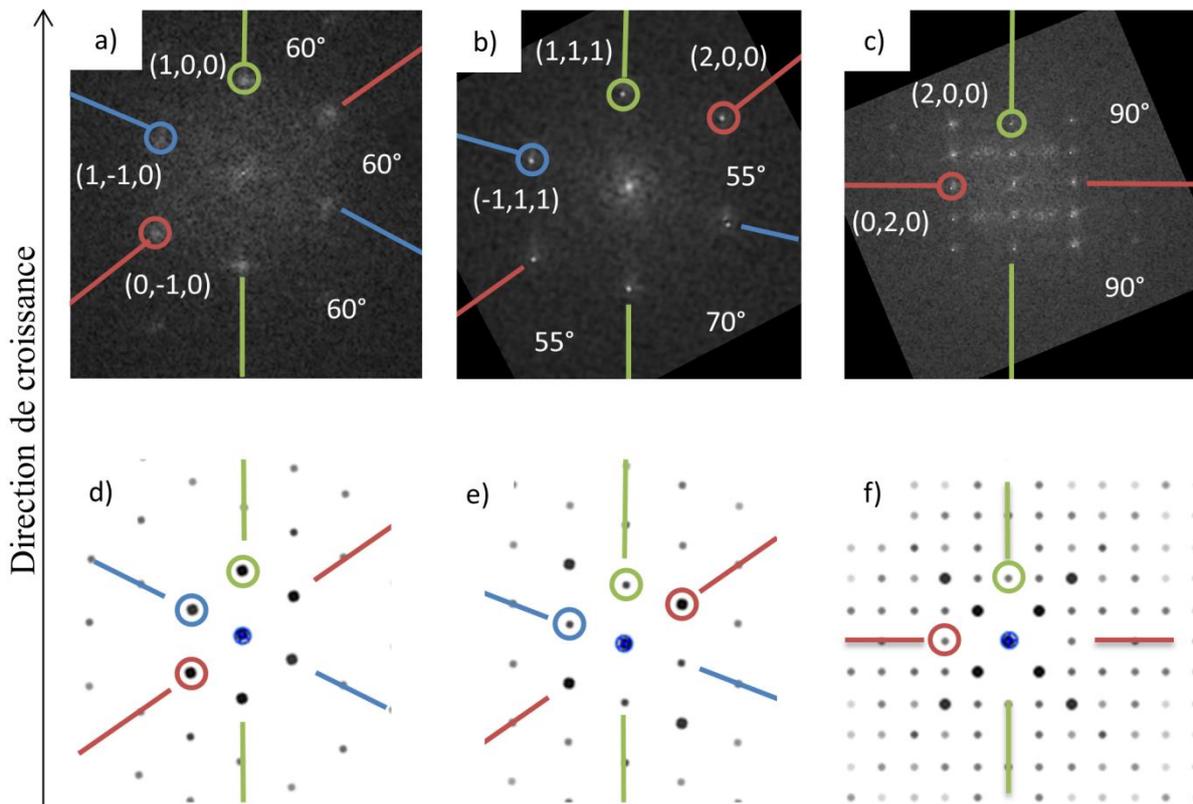


Figure IV.16. Transformées de Fourier obtenues d'un cliché METHR sur une cristallite de la phase a) hexagonale de titane, b) cubique face centré de monoxyde de titane et c) rutile de dioxyde de titane ; ainsi que leurs simulations respectives d), e) et f).

L'épaisseur de la phase cfc-TiO (domaine D) est proche de 4 nm pour la majorité des échantillons (excepté pour les deux échantillons  $T_4$  et  $T_8$ ). Comme l'épaisseur restante

correspond à la phase hexagonale du titane, l'étude METHR met en évidence que la phase  $\alpha$ -Ti (domaine E) est toujours prédominante pour  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 8 nm.

Les distance interréticulaires  $d_{100}$  et  $d_{111}$ , respectivement des phases  $\alpha$ -Ti et cfc-TiO, présentent également une orientation préférentielle parallèle à la surface du substrat (Fig. IV.15). De plus, les clichés de diffraction électronique acquis dans les zones colonnaires cristallines confirment que trois familles de plans croissent en suivant des directions parallèles les unes aux autres (Fig. IV.17). Ceux-ci sont donc perpendiculaires à la direction de croissance et sont indexés comme étant respectivement les plans (200) du TiO<sub>2</sub> rutile, (111) du cfc-TiO et (100) du  $\alpha$ -Ti.

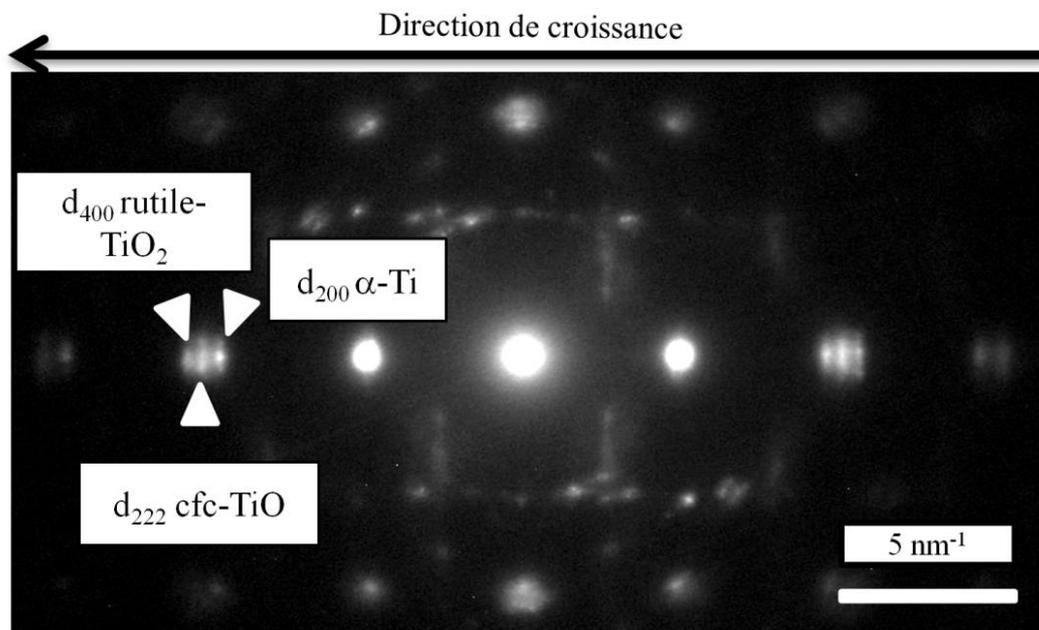


Figure IV.17. Cliché SAED réalisé sur un domaine cristallin avec l'indexation des plans des composés titane parallèles aux interfaces.

En conclusion, l'étude METHR permet de statuer sur la structure multicouche de ce matériau à base de titane. Cette structure est composée d'alternances périodiques de  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (rutile-TiO<sub>2</sub>), cfc-TiO et  $\alpha$ -Ti. En conséquence, un modèle de structure est présenté afin de synthétiser le mode de croissance des structures périodiques  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (rutile-TiO<sub>2</sub>)/cfc-TiO/ $\alpha$ -Ti (Fig. IV.18).

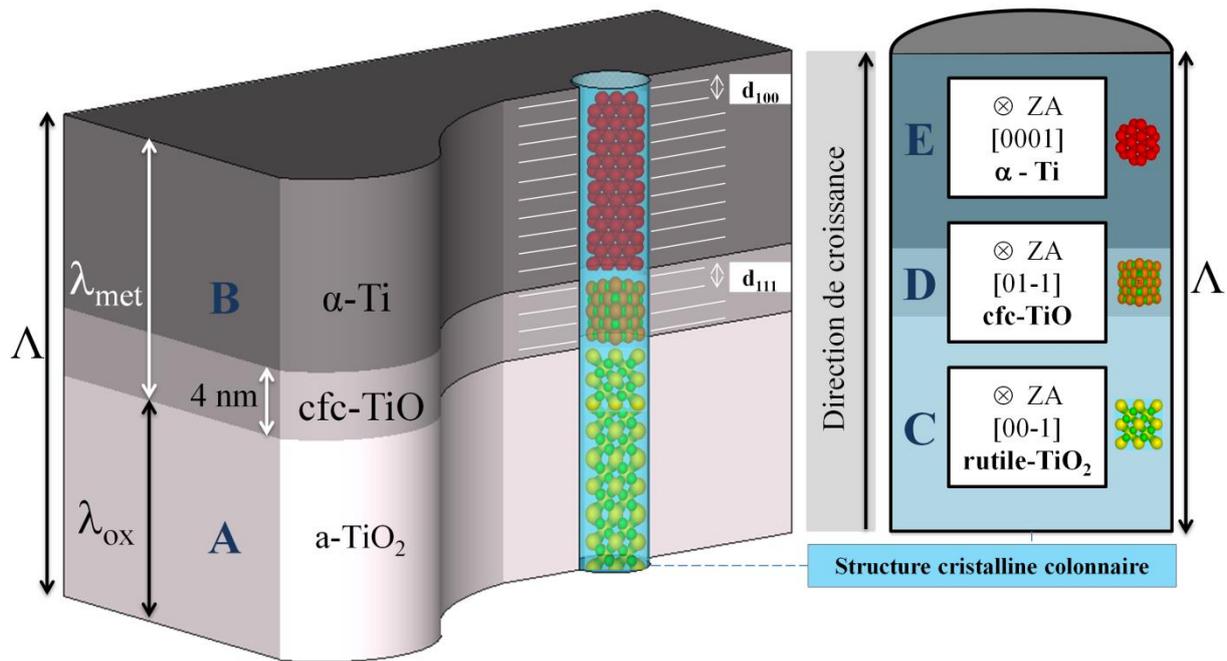


Figure IV.18. Modèle de structure des échantillons  $a\text{-TiO}_2$  (rutile- $\text{TiO}_2$ )/ $cfc\text{-TiO}/\alpha\text{-Ti}$  nanostructurés périodiquement par la technique de gaz réactif pulsé (RGPP).

Le modèle proposé se base sur le fait qu'il y a toujours des colonnes cristallines et ne prend pas en compte la variation de leurs diamètres<sup>2</sup>. En effet, le diamètre de ces colonnes est défini dans la période d'oxyde<sup>3</sup> et il peut varier en fonction de la dimension de la période  $\Lambda$  (§. I.2.1.). Ce modèle est alors valide pour des périodes  $\Lambda$  comprises entre 16 et 50 nm. De plus, la densité de présence de ces colonnes est aussi reliée à la période puisque qu'elles représentent de 15 à 35 % des zones analysées pour les valeurs de  $\Lambda$  définissant les limites de validité de ce modèle. Enfin, dans un même échantillon, le diamètre est supérieur dans la partie métallique (jusqu'à 20 % d'augmentation, cf. Fig. IV.14) mais retrouve sa dimension dans la période d'oxyde. En effet, dans la période métallique, le diamètre est quasiment équivalent à  $\lambda_{\text{met}}$  alors qu'il n'y a pas de relation entre la période d'oxyde et le diamètre réduit des colonnes cristallines. Ce point sera discuté par la suite afin de comprendre l'apparition de ce système colonnaire cristallin.

<sup>2</sup> La structure des colonnes cristallines est considérée comme étant un cylindre puisque les cristallites sont elles considérées comme sphériques et prolongées dans la direction de croissance.

<sup>3</sup> Interfaces plus nettes entre les cristaux et l'amorphe  $\text{TiO}_2$ .

## V. Discussion des résultats

### V.1. Composition des couches métalliques

Les trois phases identifiées dans le système à base de titane sont présentes dans le diagramme de phases Ti-O (Fig. IV.19.a) : la phase hexagonale de titane métallique existe jusqu'à 33 % d'oxygène ; la phase  $\text{TiO}_2$ , le plus souvent rutile, pour une teneur de plus de 66 % en oxygène. L'étude menée par Diebold [10] (Fig. IV.19.b) indique que la zone de 33 à 60 % d'oxygène n'est pas vraiment définissable à température ambiante.

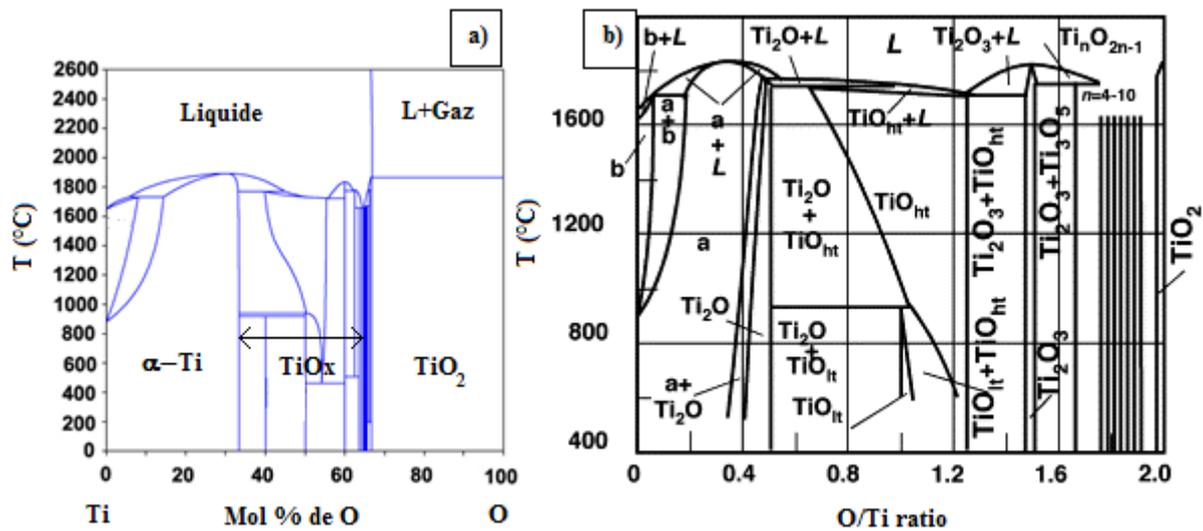


Figure IV.19. Diagrammes de phases Ti-O a) calculé par Cancarevic et al. [11] et b) établi par Diebold [10].

Il convient de noter que ces diagrammes de phases Ti-O peuvent varier d'une étude à l'autre [11-15]. De plus, les réactions dans les plasmas étant le plus souvent des réactions hors équilibre [16], le fait qu'il existe une phase cubique à faces centrées de TiO dans les premiers stades de la croissance des couches métalliques est alors compréhensible. De plus, d'autres travaux montrent que dans le cas de la phase cfc-TiO métallique, des lacunes d'oxygène peuvent exister pour une large gamme de compositions chimiques [17-19]. Ce point explique qu'il devient alors possible de mesurer une quantité d'oxygène significative par EDX dans les couches riches en titane alors qu'une phase hexagonale  $\alpha$ -Ti majoritaire est identifiée pour les épaisseurs de couches  $\lambda_{\text{met}}$  supérieures à 8 nm. De plus, la présence de la phase cfc-TiO qui ne respecte pas forcément la stœchiométrie 50-50, peut donc aussi grandement influencer les mesures effectuées par spectroscopie dispersive en énergie.

En ce qui concerne la quantification élémentaire des couches métalliques de tungstène, l'impossibilité de différencier la phase  $\beta$ -W de la phase  $\beta$ -W<sub>3</sub>O ne permet pas le même raisonnement. Toutefois, ce point sera clarifié dans la partie relative aux interfaces présentes dans les systèmes multicouches périodiques de ce même chapitre.

## ***V.2. Modèle de structure et croissance***

Nous avons constaté que les modes de croissance des différents systèmes sont différents. Le modèle structural de Thornton [20] permet de prévoir la structure des couches en fonction de la pression d'argon et du rapport température de dépôt sur température de fusion du solide déposé (Chap. I. §. II.4.). La température de fusion ( $T_f$ ) du titane est de 1941 K, celle du tungstène de 3795 K et celle du tantale de 3292 K. En considérant une pression d'argon de 2,25 mTorr (0,3 Pa), on obtient deux zones différentes de croissance : la zone 1 et la zone T. D'après ce modèle, les échantillons à base de tantale et tungstène devraient donc posséder des structures internes semblables (très fines colonnes) alors que la croissance des échantillons à base de titane serait soumise à une forte compétition entre grains lors du régime de pulvérisation métallique. Grâce à ce modèle, on comprend mieux pourquoi les systèmes tungstène et tantale sont quasiment identiques et différents de celui du titane. Cependant, il ne tient pas compte de la croissance des couches d'oxydes qui sont majoritairement amorphes. Là encore, le titane se distingue par la présence de colonnes cristallisées traversant tout le dépôt. Cette différence ne peut être due à des sites de nucléation préférentiels potentiellement présents sur les substrats de silicium puisque que ces derniers ont tous subi les mêmes conditions de préparation avant dépôt (Chap. III. §. I.3.).

Cependant, les oxydes sont des systèmes beaucoup plus complexes que les métaux. En effet, avec une plus grande énergie fournie lors du dépôt pour la couche d'oxyde comparée à celle fournie pour la couche métallique (Chap. III. §. I.3.), on remarque que les couches métalliques (systèmes simples) ont le temps de se réorganiser (zones les plus cristallines) alors que les oxydes sont majoritairement amorphes en étant pourtant les composés les plus stables thermodynamiquement. La cinétique de dépôt laisse à penser que les oxydes n'ont pas le temps de se réorganiser sous une forme cristalline, et pourtant, il y a bien présence de cristaux d'oxyde métallique pour le cas du titane. Une des hypothèses est que ces colonnes cristallines pourraient avoir accès à une petite différence d'énergie par rapport au reste de la

couche. Ces colonnes se retrouveraient sous l'incidence de particules possédant une énergie (surement cinétique) supérieure aux autres particules. La seule différence d'énergie incidente dans le système pourrait être due aux lignes de champs magnétiques engendrées par la méthode de dépôt utilisé (DC magnétron). Mais ce dernier point n'est pas valable puisque contrairement aux lignes de champs, les systèmes colonnaires cristallins sont aléatoirement répartis dans les couches d'oxydes produites. Quelle que soit sa provenance, cet apport d'énergie permettrait donc aux atomes d'oxygène de se relaxer plus rapidement ou alors d'activer l'énergie nécessaire à cette réorganisation locale. De plus, pour les systèmes tantale et tungstène, l'apparition dans les couches métalliques de cristaux à partir d'une certaine épaisseur ( $\lambda_{\text{met}} < 9 \text{ nm}$ ), ainsi que l'accroissement de leur taille avec celui de l'épaisseur de la couche ( $\lambda_{\text{met}}$ ) montrent clairement que l'organisation cristalline dans les couches produites par RGPP sont principalement fonction de la cinétique de dépôt.

Cependant, une autre hypothèse peut être émise. Le diamètre des colonnes étant plus important dans les périodes métalliques (§. IV.2.2.), la présence de colonnes cristallines composées de rutile-TiO<sub>2</sub> pourrait être due à la relaxation de contraintes mécaniques occurrentes dans la couche  $\lambda_{\text{met}}$ . En effet, bien que les méthodes d'élaboration à base de plasma engendrent des réactions hors équilibre (Chap. I. §. II.2.3.), ce n'est pas la phase rutile qui apparaît classiquement lors d'un dépôt de TiO<sub>2</sub> à température ambiante. Ainsi, de nombreux travaux rapportent une prédominance de la phase anatase sur celle du rutile quand des films minces de TiO<sub>2</sub> sont élaborés à température ambiante [21-23]. Dans notre cas, la présence de la phase rutile pourrait être engendrée par la relaxation de contraintes mécaniques dans des cristaux métalliques  $\alpha$ -Ti et cfc-TiO de tailles plus importantes. Dans ce cas, cela sous-entendrait un accord épitaxial possible entre le rutile-TiO<sub>2</sub> et les deux autres phases observées. Ce point mériterait donc une étude METHR plus approfondie ; les premiers résultats obtenus (§. IV.2.2.) étant en accord avec cette hypothèse. Cependant, la présence de nombreux défauts cristallins aux interfaces diminuerait la possibilité d'émettre une conclusion sur tous les systèmes élaborés à base de titane.

### V.3. Les interfaces entre les couches métal/oxyde

#### V.3.1. Cas des systèmes multicouches à base de titane

L'étude des courbes tension/pression mesurées tout au long de la pulvérisation révèle plusieurs points intéressants. Tout d'abord, les relevés de pression semblent être beaucoup plus stables que ceux de la tension et leurs transitions d'un mode de pulvérisation à un autre s'effectuent en moins de cinq secondes et ce, pour les trois systèmes multicouches produits par RGPP. Ensuite, les courbes de tension montrent que la différence de potentiel (ddp) n'est pas constante durant un même régime de pulvérisation. En effet, la tension augmente faiblement (moyenne) au cours du temps pendant l'injection d'oxygène alors qu'elle diminue linéairement durant la pulvérisation métallique. Toutefois, en prenant l'exemple du système titane (Fig. IV.20), cette dernière variation est faible car elle oscille de  $\pm 6$  V ( $|X_{\delta 1}|$ ) autour d'une moyenne de 394 V ( $X_{\delta 1}$ ) durant le temps d'injection d'O<sub>2</sub> ( $t_{on} \Leftrightarrow \delta_4 + \delta_1$ ) et de  $\pm 10$  V ( $|X_{\delta 3}|$ ) autour de 340 V pendant la pulvérisation métallique ( $t_{off} \Leftrightarrow \delta_2 + \delta_3$ ).

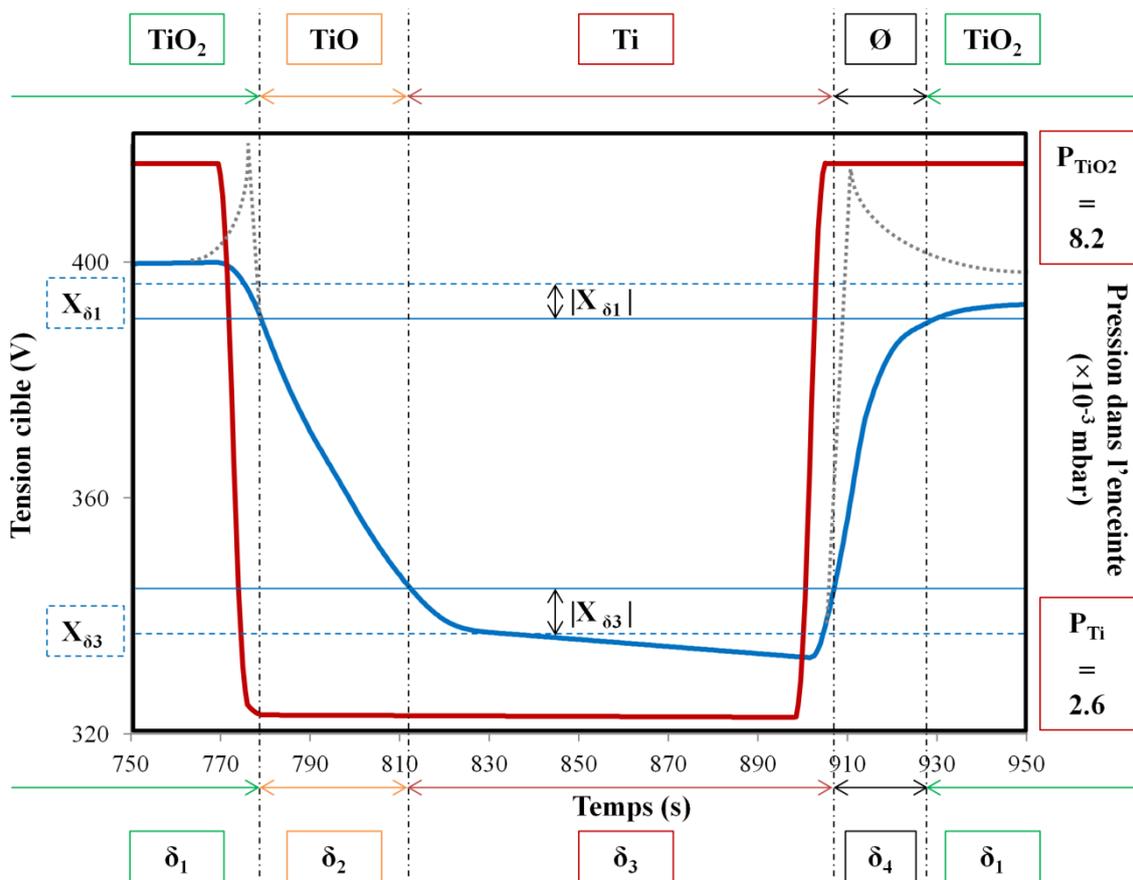


Figure IV.20. Relevés tension/pression durant le dépôt d'un échantillon TiO<sub>2</sub>/TiO/Ti de période  $\Lambda = 40$  nm (courbe moyennée en bleu et « expérimentale » en pointillés).

Cette étude montre donc qu'il existe non pas deux mais quatre domaines de pulvérisation différents ( $\delta_1; \delta_2; \delta_3; \delta_4$ ). Ces domaines sont déterminés selon des contours mathématiques arbitraires :  $\delta_1$  débute et se termine quand la ddp atteint la valeur de  $X_{\delta_1} - |X_{\delta_1}|$  et  $\delta_3$  voit ses limites dessinées par la valeur  $X_{\delta_3} + |X_{\delta_3}|$ . Les deux autres domaines ( $\delta_2$  et  $\delta_4$ ) sont donc déterminés par les temps restants pour passer d'un domaine à l'autre ( $\delta_1 \rightleftharpoons \delta_3$ ).

De ces quatre domaines, l'étude METHR en a identifié trois :  $\delta_1$  correspond sans ambiguïté à  $\text{TiO}_2$ ,  $\delta_3$  à Ti et le domaine  $\delta_2$  devrait donc correspondre à l'interface entre les couches  $\text{TiO}_2$  et Ti représentée par la phase cfc-TiO. Ce dernier domaine faisant partie du temps  $t_{\text{off}}$ , la pression dans l'enceinte est alors celle d'une pulvérisation métallique. Si on considère la vitesse de dépôt moyenne obtenue pour les couches de Ti ( $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), l'épaisseur de l'interface correspondant au domaine  $\delta_2$  serait alors d'une valeur d'environ 5 nm. On peut constater que le domaine  $\delta_2$  symbolise alors la phase cfc-TiO observée par DRX et mesurée par METHR avec une épaisseur moyenne de 4 à 5 nm.

Dans le paragraphe IV.2.1, il a été noté que deux échantillons ( $T_4$  et  $T_8$ ) présentent une épaisseur moyenne de cfc-TiO supérieure à 4 nm. En outre, ces échantillons possèdent une composition élémentaire en titane plus faible, comparés aux autres échantillons (Tab. IV.1). Or, ils avaient été réalisés dans des conditions de pression légèrement différentes des autres. En effet, quand on ne laisse pas le temps au système de pompage d'atteindre le même vide résiduel obtenu pour les autres échantillons (sans insertion de gaz Ar ou  $\text{O}_2$ ) parce que plusieurs élaborations ont été enchaînées dans la même journée, il apparaît que la petite différence de vide partiel (avec insertion des gaz) engendre alors une ddp moyenne différente (+ 15 V). Cette différence de tension mesurée rallonge alors la durée nécessaire à la cible pour se débarrasser de l'oxygène à sa surface (domaine  $\delta_2$ ) et de ce fait augmente l'épaisseur de la sous-couche de TiO déposée et en conséquence diminue la proportion de titane détecté par EDX.

De même, si on applique au domaine  $\delta_4$  le même postulat énoncé pour le domaine  $\delta_2$  concernant la vitesse de dépôt, à savoir que cette sous-couche interstitielle ( $\text{Ti-}\emptyset\text{-TiO}_2$ ) se déposerait à une vitesse de  $1,7 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , alors cette interface aurait une épaisseur sub-nanométrique d'environ 0,65 nm représentant 2 ou 3 couches atomiques selon le composé d'oxyde de titane (TiO). Les interfaces observées par METHR sont plutôt proches du

nanomètre mais la présence de nombreux défauts à ce niveau complique la caractérisation et l'identification de cette phase.

### V.3.2. Cas des systèmes multicouches à base de tungstène

#### a) Etude des courbes de tension cible

L'étude METHR n'a pas mis en lumière la présence de sous-couches entre les couches des systèmes  $WO_3/W$ . De ce fait, l'étude des conditions opératoires liées aux structures produites semble pertinente à appliquer pour les composés à base de tungstène. Les différents domaines de pulvérisation ayant déjà été présentés, cette étude sera menée sur un échantillon à gradient de période ( $\Lambda$  augmente au cours du temps) représentant dans un échantillon unique une palette des différents échantillons  $WO_3/W$  produits par RGPP (Fig. IV.21).

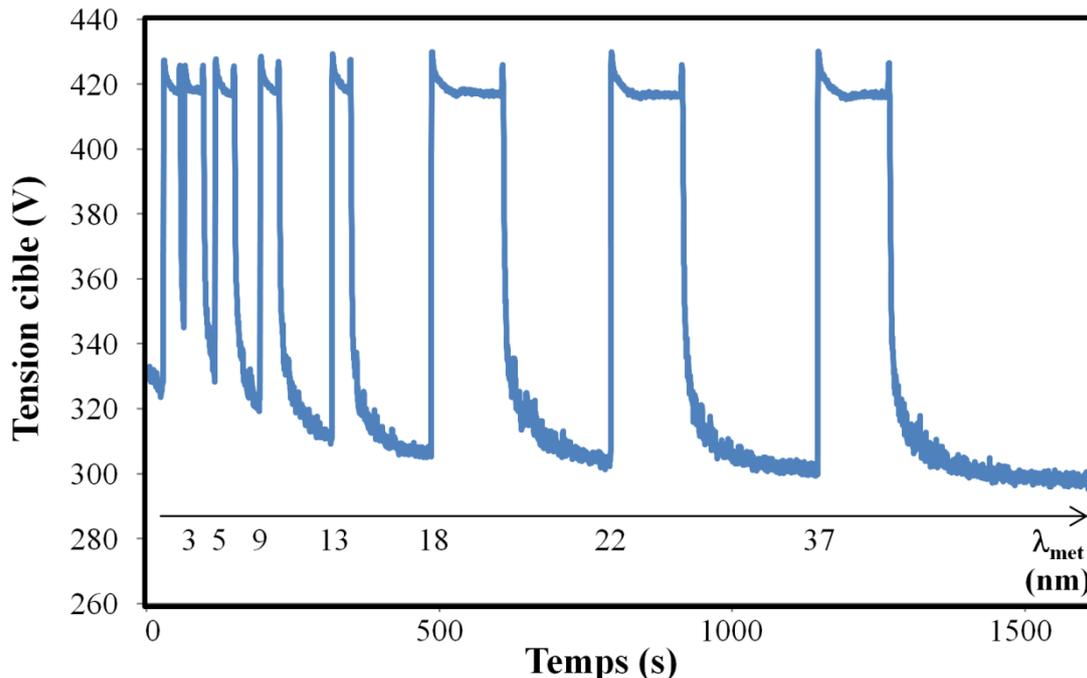


Figure IV.21. Relevés des tensions non moyennées pour l'échantillon  $WO_3/W$  avec gradient de période  $\Lambda$ .

Premièrement, il faut noter la différence des vitesses de dépôt pour l'oxyde de tungstène ( $14,8 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) comparée à celle du  $TiO_2$  ( $1,7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). L'exposition de la cible métallique à l'oxygène est donc plus longue pour le titane que pour les autres matériaux pour produire la même épaisseur de couche (7 à 8 fois). Couplée à l'effet Getter [1], on comprend mieux l'apparition de l'interface cfc-TiO pour les systèmes à base de titane alors que les deux autres

systèmes W et Ta, ne laissent pas apparaître de sous-couches aux interfaces selon l'étude METHR.

Ensuite on peut noter les similitudes de ces courbes avec d'autres travaux menés sur l'élaboration RGPP des systèmes multicouches  $WO_x/W$  [24]. En effet, même si l'énergie appliquée est différente, le signal produit au cours des travaux de cette thèse est semblable à cette étude et respecte les mêmes domaines décrits précédemment. De plus, cette étude montre que si le temps  $t_{off}$  est très court, comme pour nos plus petites multicouches, la tension cible ne redescend pas à la valeur du domaine de pulvérisation métallique ( $X_{\delta_3} = 310$  V).

En effet, dans notre cas, il convient de noter que la valeur de tension, dans le mode de pulvérisation métallique, n'atteint pas sa valeur moyenne (inférieure à 310 V) pour les plus petites couches  $\lambda_{met}$  (Fig. IV.21). Ceci indiquerait que pour ces plus petites périodes métalliques, ce n'est pas du tungstène pur qui est déposé mais du tungstène avec de l'oxygène. Ainsi, si la valeur de la tension cible peut être reliée à la composition des couches pulvérisées, ce point expliquerait pourquoi les analyses EDX mesurent une valeur de 50 % at. en W pour les plus petites couches analysées ( $\lambda_{met} < 4$  nm). Il est évident que dans ces mesures, une contribution des couches d'oxydes voisines sur cette quantification ne peut être exclue. Toutefois, si on tient compte uniquement des relevés de tension, et que l'on considère que du WO est pulvérisé pour des périodes  $\lambda_{met}$  inférieure à 4 nm, alors les valeurs moyennes de tension en mode de pulvérisation métallique indiquerait qu'une couche stœchiométrique de  $W_3O$  serait atteinte pour des périodes  $\lambda_{met}$  de  $12 \pm 5$  nm et qu'au-delà de  $\lambda_{met}$  supérieure à 30 nm, le RGPP produirait des couches de tungstène proches du niveau de pureté de la cible utilisée.

Enfin, si on applique le même postulat énoncé dans le cas du titane sur la création de deux sous-couches aux interfaces avec les deux nouveaux domaines de pulvérisation ( $\delta_2$  et  $\delta_4$ ), la transition de la couche métallique à celle oxydée (domaine  $\delta_4$ ) s'effectue en environ dix secondes, laissant le temps de croître une sous-couche intermédiaire d'environ 1,2 nm. Concernant le domaine  $\delta_2$ , correspondant au temps de nettoyage de la cible polluée en oxygène, il apparaît que s'il y avait une sous-couche à l'interface oxyde/métal, celle-ci serait de l'ordre de 2,5 nm. Or, l'étude systématique METHR ne révèle pas cette

présence (Fig. IV.22). En effet, l'interface  $WO_3/W$  apparaît moins nette que celle du passage de  $W$  à  $WO_3$ , mais aucune sous-couche interstitielle ne peut être distinguée.

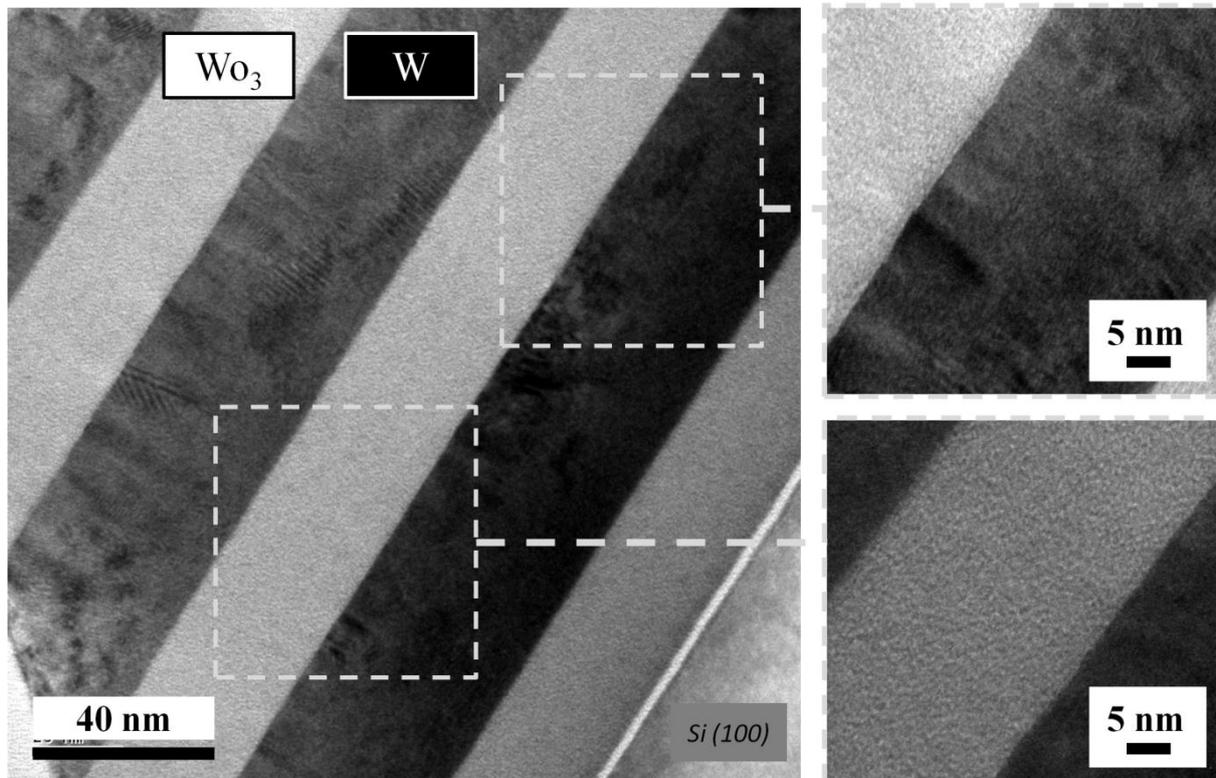


Figure IV.22. Clichés METHR avec zoom sur les interfaces  $W/WO_3$  et  $WO_3/W$ .

Cependant, au regard des profils d'intensité obtenus à partir des images DF-STEM (Fig. IV.23) et METHR, les domaines  $\delta_2$  et  $\delta_4$  peuvent être révélés. En effet, les mesures d'épaisseurs de couches  $\lambda$  étant réalisées entre chaque largeur à mi-hauteur d'un profil d'intensité, les sous-couches intermédiaires non visibles sur la figure IV.22 pourraient être décrites par les pentes qui existent entre les fortes intensités (couches  $\lambda_{met}$ ) et les plus faibles (couches  $\lambda_{ox}$ ) mesurées sur un cliché DF-STEM (Fig. IV.23). Cette étude révèle que les sous-couches aux interfaces mesurent 2,75 nm et 1,65 nm respectivement pour les domaines  $\delta_2$  et  $\delta_4$ . Qualitativement, on obtient le même ordre de grandeur d'épaisseur de sous-couches intermédiaires (notés « I ») comparée à celles calculées avec les courbes de tension (Fig. IV.23). Toutefois, il convient de noter que cette étude est en cours de développement et que la précision de la mesure peut être affectée par la taille importante de la sonde (1,5 nm). Les résultats obtenus à partir d'une image METHR indiquent que les sous-couches interstitielles varient entre 1,5 et 2,5 nm pour  $\delta_2$  et entre 0,7 et 1,5 nm pour  $\delta_4$ .

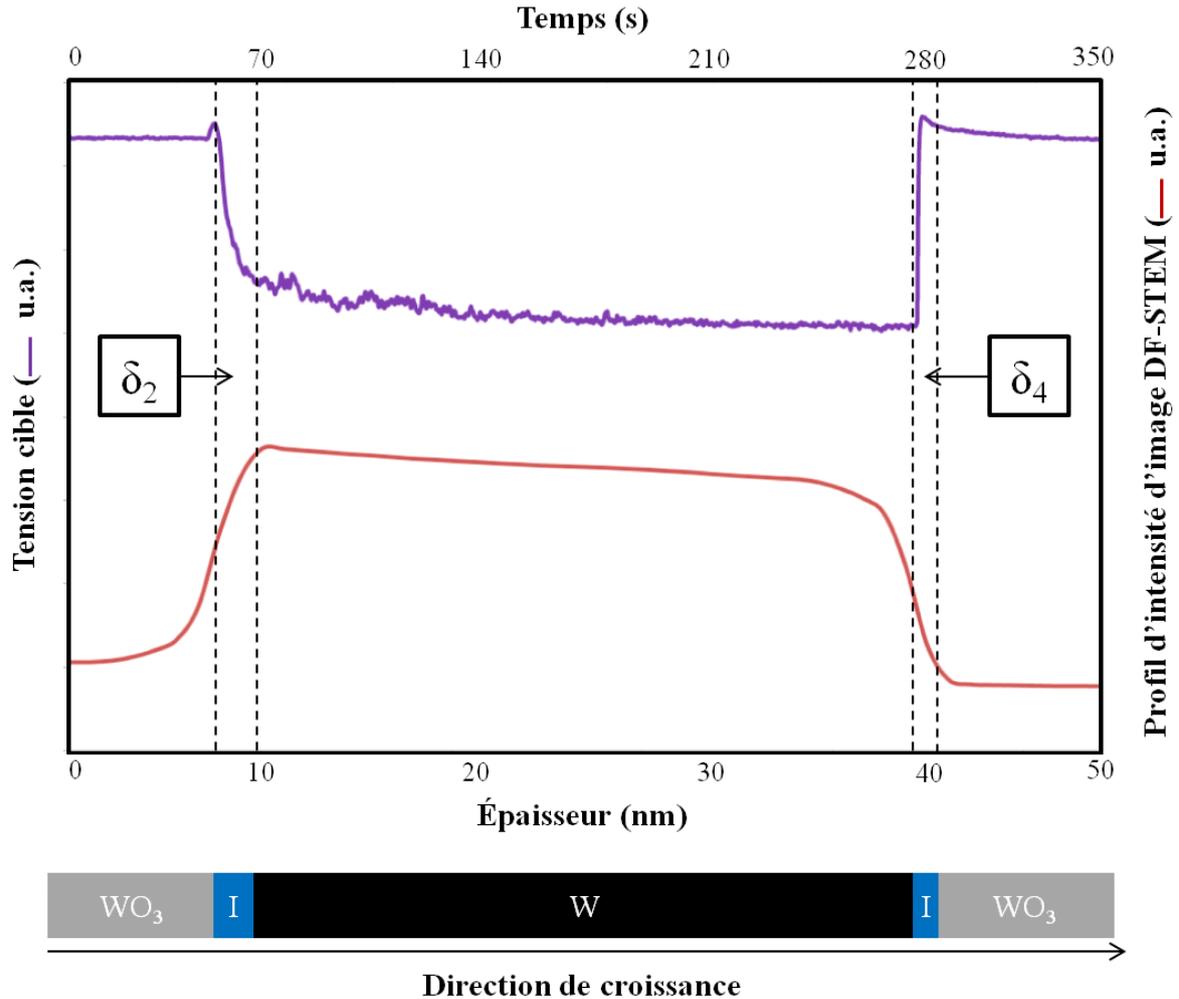


Figure IV.23. Tension de la cible en fonction du temps mise en relation avec le profil d'intensité d'une image DF-STEM mesuré sur une période métallique (avec I représentant les sous-couches interstitielles).

#### b) Etude par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

Cette étude préliminaire a pour but de confirmer la présence d'interfaces détectées en microscopie haute résolution. Parmi les différents domaines présents dans un spectre EELS, le choix s'est porté sur la région des pertes faibles (inférieures à 50 eV). En effet, la raie  $M_{4,5}$  du tungstène présentant un faible signal dans le domaine des pertes élevées (1800-1900 eV), son étude aurait nécessité un temps d'acquisition trop long ne permettant pas l'acquisition de cartographies sans dérive de l'échantillon (Fig. III.11). En revanche, le temps d'acquisition d'un spectre dans le domaine des pertes faibles est inférieur à 1 ms. Une cartographie image-spectre a donc été réalisée en mode STEM-EELS (Fig. IV.24) dont sont extraits deux spectres correspondant aux deux couches.

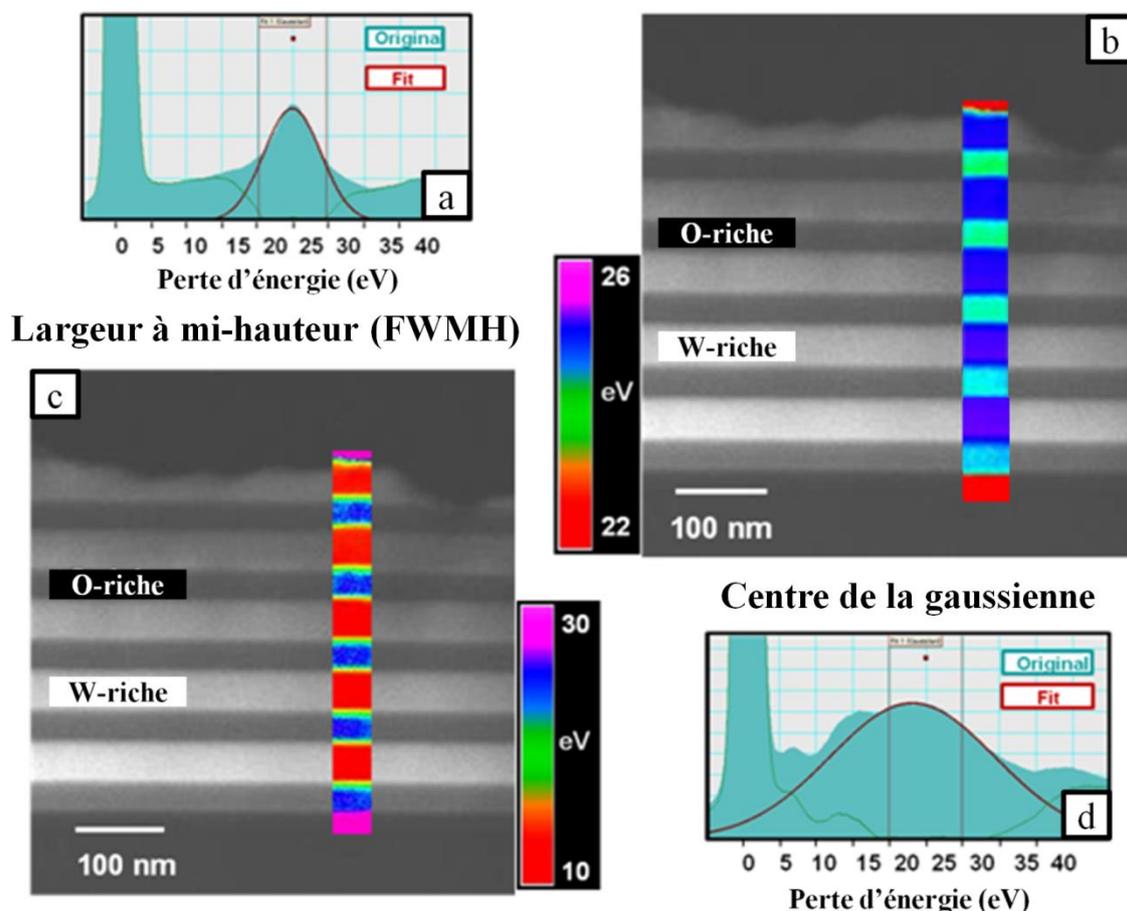
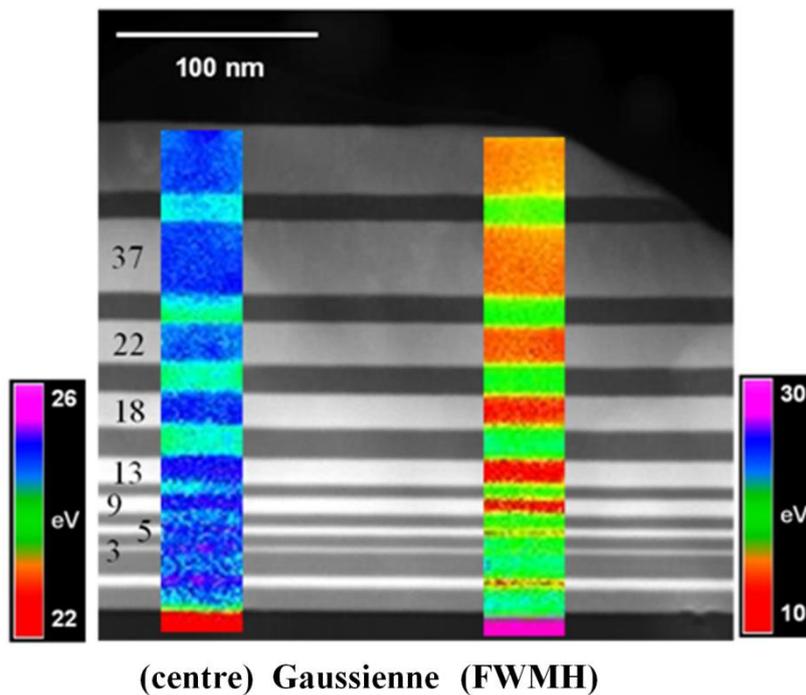


Figure IV.24. Cartographies du centre de la gaussienne (b) et de sa largeur à mi-hauteur (c) superposées à l'image STEM en champ sombre pour un échantillon à base de tungstène ( $\lambda = 71,5 \text{ nm}$ ), spectres EELS extraits de l'image-spectre pour a) la couche W et d) la couche  $\text{WO}_3$ .

Le pic principal apparaissant dans une gamme d'énergies comprises entre 20 et 30 eV est modélisé par une fonction gaussienne. Les données correspondant au centre de la gaussienne et à sa largeur à mi-hauteur sont représentées par les deux cartographies en couleur superposées à l'image STEM. On note un déplacement en énergie du pic « plasmon » obtenu entre le métal et l'oxyde (de 24,4 eV à 23,6 eV). En outre, une différence plus marquée est mise en évidence dans le cas de la largeur à mi-hauteur (de 9 à 25 eV, respectivement). La cartographie de la largeur à mi-hauteur met clairement en lumière la présence d'interfaces étendues entre les couches. Il est à noter qu'il n'y a pas eu de dérive de l'échantillon durant la mesure. Cette étude spectroscopique indique que l'interface entre  $\text{WO}_3$  et W (domaine  $\delta_2$ ) est plus large que celle se situant entre les couches W et  $\text{WO}_3$  (domaine

$\delta_4$ ). Ceci laisse à penser que ces interfaces pourraient correspondre aux domaines  $\delta_2$  et  $\delta_4$  révélés par les courbes de tension et les profils d'intensité des images DF-STEM et METHR.

Si cette même étude est effectuée (Fig. IV.25) sur l'échantillon à gradient de période décrit précédemment, il résulte de ces analyses que les plus petites couches d'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  produites semblent être chimiquement comparables aux composés présents aux interfaces (qui correspondrait alors à WO) alors que le pic « plasmon » correspond à celui du métal pour  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 9 nm.



*Figure IV.25. Cartographie STEM-EELS réalisée dans les mêmes conditions que la figure IV.23 précédente pour un échantillon à gradient de période  $\Lambda$ .*

Bien que les études STEM-EELS soient en cours de développement, ces dernières mettent en lumière la présence de sous-couches interstitielles entre chaque couche  $\lambda_{\text{ox}}$  et  $\lambda_{\text{met}}$ . Elles permettent alors d'affiner qualitativement les modèles de structures développés précédemment (Fig. IV.26). En effet, ces modèles de structures proposent une représentation plus réaliste que les précédents puisqu'ils prennent en compte les sous-couches interstitielles de WO et TiO aux interfaces respectives de  $\text{WO}_3/\text{W}$  et  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Cependant, s'ils doivent encore être affinés par des études complémentaires, ils permettent de mieux appréhender la suite des travaux à effectuer ainsi que de conclure sur la structure des systèmes multicouches périodiques produits par RGPP.

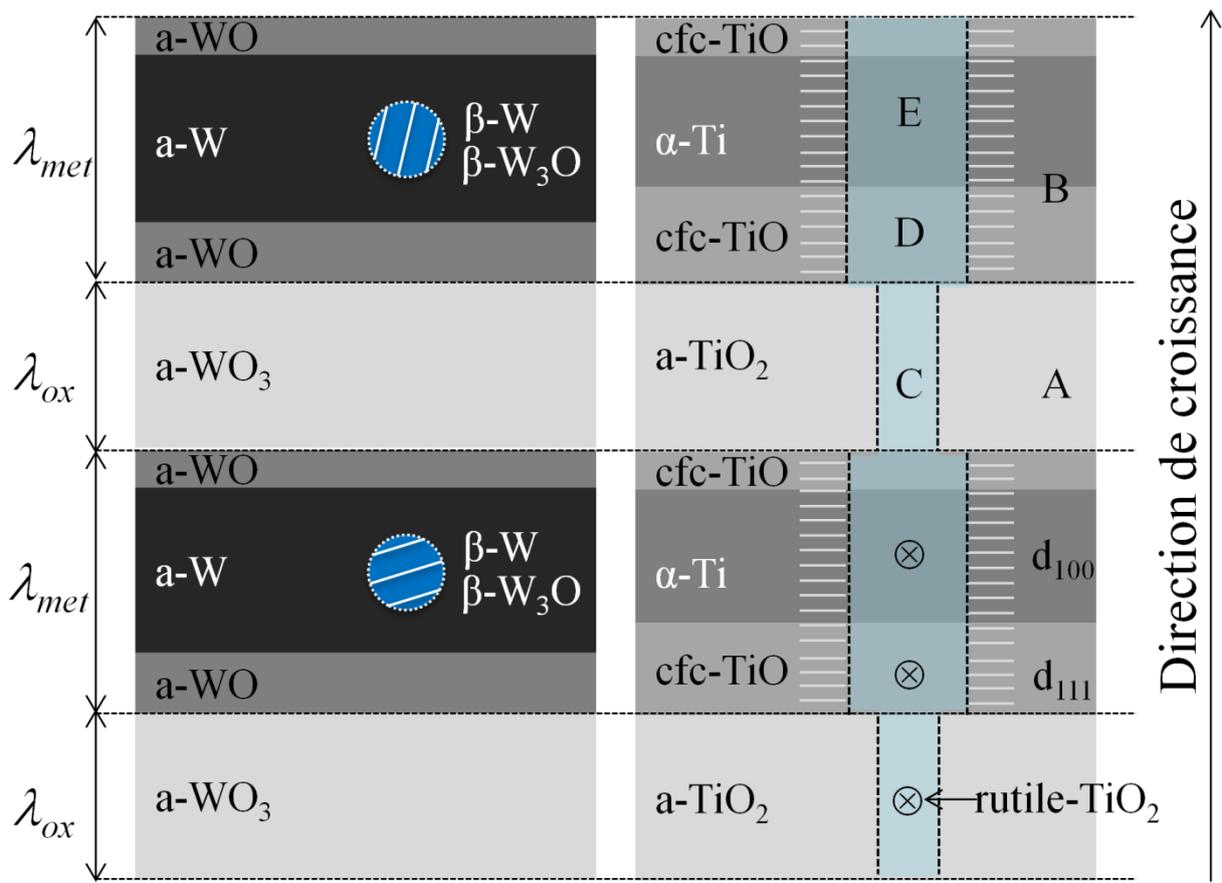


Figure IV.26. Comparaison des modèles de structures des deux systèmes avec  $\otimes$  les axes de zones des colonnes cristallines des multicouches à base de titane. En bleu, les cristallites ou réseaux cristallins, en blanc les distances interréticulaires.

En effet, les multicouches périodiques métal/oxydes possèdent des structures similaires. Quel que soit le matériau utilisé, la taille des cristallites métalliques augmente avec la l'épaisseur de la couche  $\lambda_{met}$ . Les couches d'oxydes sont majoritairement amorphes et la cinétique de dépôt engendre la présence de sous-couches interstitielles. Les multicouches périodiques de Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ayant une cinétique de dépôt semblable aux systèmes à base de tungstène, l'épaisseur de leurs sous-couches interstitielles devrait être du même ordre que celles de la phase WO. Cependant celles-ci contiennent des cristaux orientés préférentiellement et la configuration cristalline ressemblerait plus aux multicouches périodiques cfc-TiO/ $\alpha$ -Ti/cfc-TiO avec une couche d'oxyde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> complètement amorphe. La technique RGPP permet donc d'effectuer des dépôts de multicouches périodiques avec des structures semblables entre elles et pour trois matériaux de base différents.

## VI. Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation, et en particulier la microscopie électronique en transmission ont permis d'établir des modèles de structures pour chaque couple de matériaux périodiques déposés par RGPP. Ainsi, pour le couple à base de tungstène, il a été mis en évidence une structure périodique amorphe composée de couches  $\alpha$ -WO<sub>3</sub>/WO/a-W/WO avec la présence d'inclusions cristallisées de  $\beta$ -W<sub>3</sub>O et/ou de  $\beta$ -W pour  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 9,0 nm. Le même constat de structure périodique et d'apparition de cristaux a pu être établi pour le couple Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta à la différence d'une orientation cristalline préférentielle.

Une orientation préférentielle a aussi été observée pour le système périodique TiO<sub>x</sub>/Ti avec la succession des phases  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>/cfc-TiO/ $\alpha$ -Ti/TiO et une croissance colonnaire cristallisée rutile-TiO<sub>2</sub>/cfc-TiO/ $\alpha$ -Ti/TiO traversant tout le dépôt multicouche.

De plus, la discussion des résultats a amené à mettre en relation les conditions opératoires de dépôt et la croissance des couches. Ainsi, il a pu être montré que l'apparition de couches d'interfaces telles que celle de TiO est due aux conditions d'élaboration et à la cinétique de dépôt dans l'enceinte de pulvérisation réactive DC magnétron. De plus, ces interfaces possèdent une épaisseur constante car intrinsèquement liées au matériau utilisé lors du dépôt. Enfin la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons a mis en évidence la présence d'interfaces de l'ordre du nanomètre et a permis de mieux identifier les composés en présence dans les couches métalliques de tungstène.

Enfin, si l'ensemble de ces résultats est confirmé par des analyses complémentaires<sup>4</sup>, il serait alors possible d'effectuer un contrôle quasiment en temps réel de la nature et structure des multicouches périodiques métal/oxyde durant la croissance à partir des relevés tension/pression.

---

<sup>4</sup> Détaillées dans le Chapitre VI.

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] W.C. Welch, « Vacuum and Hermetic Packaging of MEMS Using Solder », Proquest LLC, (2008), p173.
- [2] R.C. Weast *et al.*, « Handbook of chemistry and physics », CRC Press, 57<sup>ème</sup> édition, (1976-1977), F-17.
- [3] H. Hartmann *et al.*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 198, (1931), p116.
- [4] A. Katagiri, M. Suzuki, Z. Takehara, *Journal of The Electrochemical Society*, 138, (1991), p767.
- [5] G. Haegg, N. Schoenberg, *Acta Crystallographica*, 7, (1954), p351.
- [6] R. Ueda, J. Kobayashi, *Physical Review*, 91, (1953), p1565.
- [7] B.O. Loopstra, H.M. Rietveld, *Acta Crystallographica*, 25, (1969), p1420.
- [8] P. Petroff *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 44, (1973), p2545.
- [9] P.A. Stadelmann, *Ultramicroscopy*, 21, (1987), p 131.
- [10] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48, (2003), p53.
- [11] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger, *CALPHAD*, 31, (2007), p330.
- [12] P. Waldner, G. Eriksson, *CALPHAD*, 23, (1999), p189.
- [13] H. Onodera, T. Yokokawa, *Scripta Materialia*, 24, (1990), p1119.
- [14] J.L. Murray, H.A. Wriedt, *ASM international, Metals park, Ohio*, (1987), p211.
- [15] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32, (2011), p473.
- [16] M. Ohring, « Materials and science of thin films : Deposition & structure », Academic Press, (2001), p157.
- [17] A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 108–109, (1998), p166.
- [18] D.S. McLachlan, *Physical Review B*, 25, (1982), p2285.
- [19] F. Lapostolle, A. Billard, J. Von Stebut, *Surface and Coatings Technology*, 135, (2000), p1.
- [20] J.A. Thornton, *Journal of Vacuum Science Technology*, 11, (1974), p666.
- [21] A. Brevet, Thèse de doctorat à l'Université de bourgogne, FRANCE, « *Etude des premiers instants de la croissance de couches minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation de l'interface couche-substrat par des techniques d'analyse de surfaces* », (2006).

- [22] D.J. Won, C.H. Wang, H.K. Jang, D.J. Choi, *Journal of Applied Physics A*, 73 (2001), p595.
- [23] A. Brevet *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 152, (2002), p36.
- [24] N.M.G. Parreira, T. Polcar, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2007), p5481.

# Chapitre V. Comportement électrique et transport électronique des films périodiques RGPP

---

Ce chapitre se focalise sur la mise en évidence d'une relation entre les propriétés électriques des multicouches et leurs structures nanométriques. Tout d'abord, l'étude de la nature électrique de ces structures périodiques est présentée et le comportement électrique en fonction de la température de chaque système est détaillé. Ensuite, l'approche sur la mise en relation des propriétés en fonction des paramètres structuraux est décrite pas à pas afin de comprendre la démarche utilisée. De plus, une discussion sur le mode de conduction électrique dans les systèmes multicouches périodiques est proposée. Enfin, bien que la stœchiométrie des sous-couches interstitielles reste à confirmer, ce chapitre dénommera les systèmes à base de titane et de tungstène respectivement comme des multicouches périodiques  $\text{TiO/Ti/TiO/TiO}_2$  et  $\text{WO/W/WO/WO}_3$ .

## **I. Etude de la nature électrique et du comportement en température des systèmes multicouches périodiques $\text{TiO/Ti/TiO/TiO}_2$ et $\text{WO/W/WO/WO}_3$**

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. La conductivité électrique est étroitement liée à la mobilité du matériau et au nombre de porteurs présents dans le matériau [1]. Dans un semi-conducteur, ces caractéristiques sont différentes et peuvent varier fortement avec la température. L'étude du comportement électrique en température d'un matériau, du type des porteurs de charges, de leur nombre et de leur mobilité permet donc de définir la nature électrique de ce dernier. La détermination de ces paramètres va être déterminante pour la connaissance du mode de conduction des structures multicouches périodiques métal/oxyde.

### ***I.1. Gamme de résistivités produites***

Avant d'étudier les propriétés électriques des systèmes multicouches, il est nécessaire de réaliser des études préliminaires sur des échantillons de référence. Les structures multicouches décrites dans le précédent chapitre étant composées d'alternances de couches

oxydées et métalliques, les propriétés électriques de couches minces et homogènes composées respectivement de Ti et W purs ont été étudiées. Les mesures par la méthode de van der Pauw révèlent qu'il existe un écart de résistivité d'un ordre de grandeur entre les échantillons métalliques de référence de ces deux systèmes. Le titane pur est le matériau le moins conducteur avec une valeur moyenne de résistivité à température ambiante  $\rho_{295K} = 5,8 \times 10^{-7} \Omega.m$  tandis que celle du tungstène est de  $5,4 \times 10^{-8} \Omega.m$ . La valeur de conduction de ces métaux peut varier d'une étude à l'autre, mais les résistivités mesurées au cours de ces travaux sont en accord avec les valeurs moyennes trouvées dans la littérature [2].

Les résistivités à température ambiante des systèmes multicouches périodiques peuvent prendre des valeurs comprises entre  $10^{-5} \Omega.m$  et  $10^{-7} \Omega.m$ . Ces valeurs de résistivité électrique sont typiques de celles de métaux, même si la qualification de métal ne peut être définie uniquement avec ce simple paramètre. En effet, le comportement en température, la densité et la mobilité des porteurs de charge sont aussi des points permettant de définir la nature du composé étudié et seront présentés par la suite.

## 1.2. Effet Hall

Grâce à la mesure en température de la tension Hall induite par l'action d'un champ magnétique, on peut remonter à la densité de porteurs de charge ( $n$ ) et à leur mobilité ( $\mu$ ). Ces deux valeurs sont caractéristiques de la nature électrique du matériau analysé. De manière générale, les métaux et les semi-conducteurs se différencient par la différence d'ordre de grandeur dans leur valeurs de mobilité et de concentration en porteurs de charge [3, 4]. Ces deux catégories de conducteurs électriques peuvent donc être classées de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} \text{Métaux : } n_s \sim 10^{20} \text{ à } 10^{22} \text{ cm}^{-3} & \text{Semi conducteurs : } n_s \sim 10^{16} \text{ à } 10^{20} \text{ cm}^{-3} \\ \mu \sim 10^0 \text{ à } 10^2 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1} & \mu \sim 10^{-1} \text{ à } 10^4 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1} \end{array}$$

Dans notre cas, les mesures d'effet Hall révèlent pour chaque matériau, des porteurs de charge de type n, soit des électrons. Cette étude met en évidence, que les multicouches possèdent une densité volumique de porteurs de charge équivalente entre les deux systèmes, avec des valeurs comprise entre  $5 \times 10^{21}$  et  $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  en fonction de la température. Ce nombre de porteurs par unité de volume est typiquement métallique pour les matériaux titane

et tungstène. La seule différence entre les deux matériaux réside dans leur valeur maximale de mobilité. En effet, les systèmes tungstène peuvent atteindre  $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  alors que ceux à base de titane n'atteignent que  $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### I.3. Evolution de la résistivité en température

La figure V.1 présente les comportements électriques en température qu'il a été possible d'observer sur les échantillons à base de titane et de tungstène.

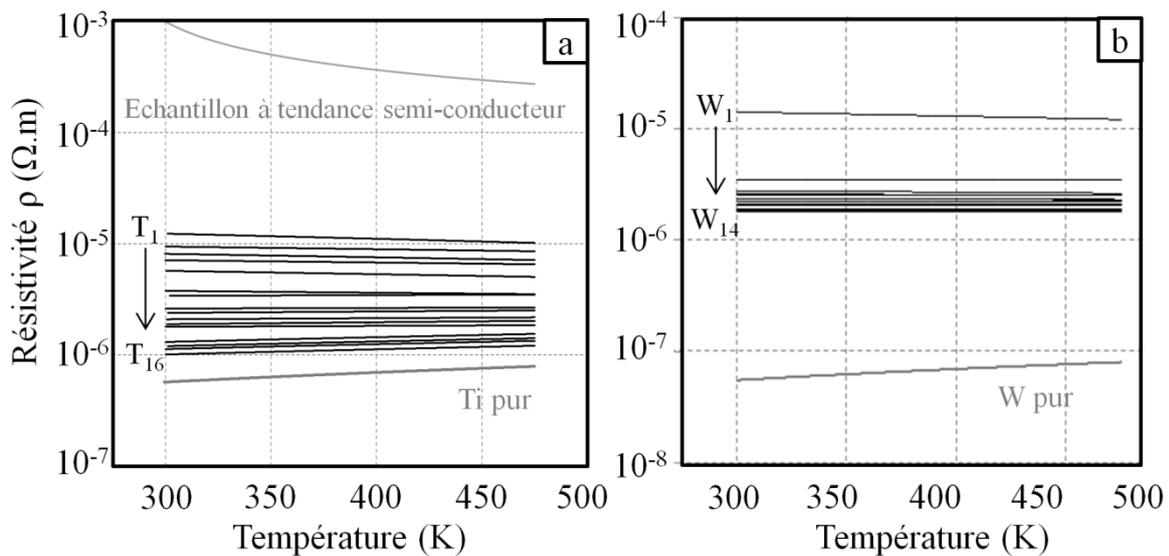


Figure V.1. Comparaison de l'évolution de la résistivité en fonction de la température des systèmes à base de a) titane et b) tungstène.

Il apparaît qu'aucune multicouche W/ $\text{WO}_3$  ne révèle de comportement semi-conducteur. En revanche, certains échantillons élaborés à base de titane ayant théoriquement des épaisseurs  $\lambda_{\text{met}} = \lambda_{\text{ox}}$  inférieures à 4 nm, présentent une décroissance exponentielle de la résistivité en température selon une loi d'Arrhénius. Ces échantillons particuliers ne présentent pas de structure multicouche car celle-ci est perdue lorsque l'on souhaite élaborer un échantillon avec une épaisseur de couche métallique inférieure à 6 nm. La différence de comportement observée entre les deux systèmes pourrait donc s'expliquer en premier lieu par le fait que des monocouches ont été produites par RGPP uniquement dans le cas du titane. D'autre part, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) étant plus isolant que l'oxyde tungstène ( $\text{WO}_3$ ) à température ambiante [5, 6] et le titane métallique moins conducteur que le tungstène pur, ces couches homogènes d'oxydes de titane déposées vont alors tendre plus facilement vers un

comportement semi-conducteur que les systèmes multicouches à base de tungstène. Puisque ces dernières couches à base d'oxyde de titane sont des structures à caractère plus homogène et sans structure multicouche, elles ne seront pas davantage décrites et ne seront pas prises en compte dans l'établissement d'une relation entre les propriétés électriques des films élaborés par RGPP et leur structure multicouche.

Au regard des mesures de résistivité en température, tous les systèmes multicouches produits par RGPP possèdent un comportement électrique linéaire en température. La variation de résistivité des métaux en fonction de la température est linéaire et spécifique à chaque métal. Ce comportement dépend entre autres des vibrations des atomes du réseau pour un métal massif. Un coefficient appelé TCR (« Coefficient Thermique de Résistance ») est utilisé pour caractériser la résistivité des métaux à une température donnée (Chap. II. §. II). Il est défini par l'équation (V.01) :

$$TCR = \alpha_0 = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dT} \quad (V.01)$$

Pour les métaux massifs, ce coefficient à 293 K est de l'ordre de quelques  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , alors que pour les couches minces, les différentes perturbations du transport des électrons réduisent le TCR à des valeurs proches de  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , voire inférieures [7-11] ou encore négatives [1, 12]. Ainsi, on peut qualifier de comportement métallique, pour la zone de température étudiée, toute variation linéaire de la résistivité en fonction de la température. Comme le révèle la figure V.1, les multicouches produites par RGPP ont donc bien une conduction à caractère métallique.

Avant d'entamer l'étude détaillée de chaque matériau, il faut noter que les multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> possèdent des valeurs de TCR qui atteignent  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  alors qu'ils peuvent descendre jusqu'à  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour les systèmes tungstène. Les multicouches de WO/W/WO/WO<sub>3</sub> possèdent donc les comportements de conduction les moins fluctuants en fonction de la température. Les causes potentielles de cette quasi-invariance avec la température seront discutées par la suite.

### I.3.1. Les systèmes à base de titane

Tous les échantillons ont été nommés avec la première lettre du matériau de base (T pour Ti) et le nombre entier n en indice, incrémenté en fonction de la résistivité à température ambiante, partant du plus résistif pour finir avec l'échantillon le plus conducteur. La figure V.2 montre plus en détails l'évolution de la résistivité en température de toutes les multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> produites.

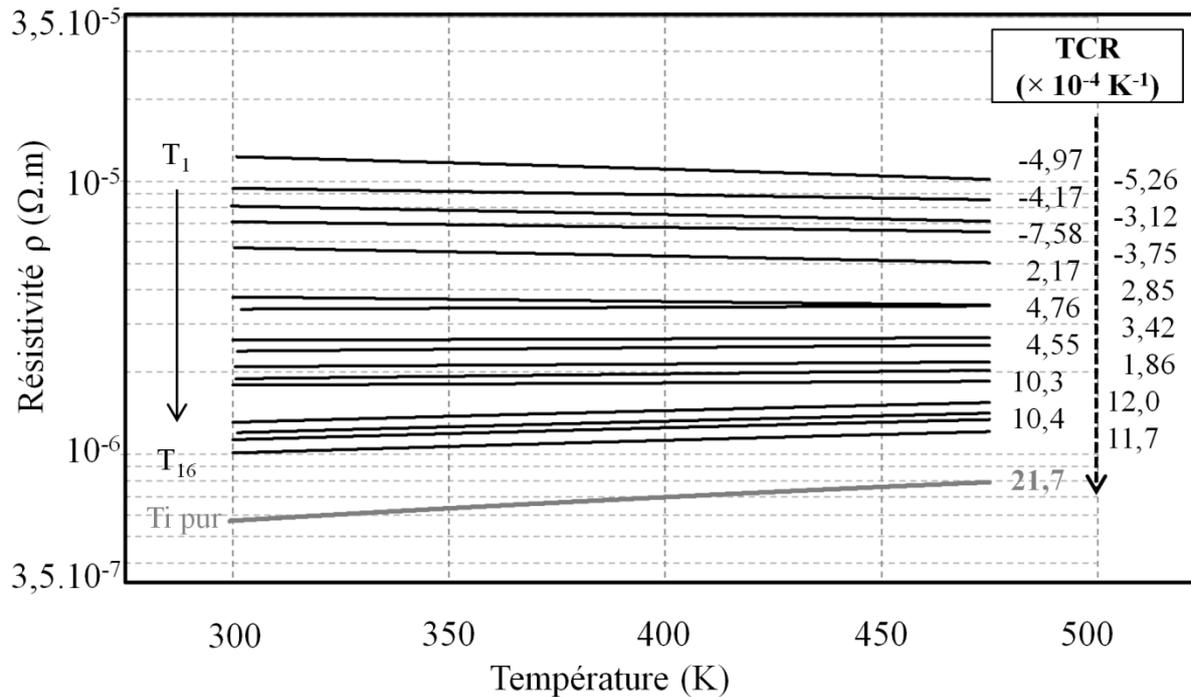


Figure V.2. Evolution de la résistivité en fonction de la température des multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et leurs valeurs de TCR établies pour  $\rho_0$  à 298 K.

Tout d'abord, il faut noter qu'il n'y a pas de relation directe entre le TCR et les différentes résistivités à température ambiante. Toutefois, une tendance se dégage avec des TCR négatifs de T<sub>1</sub> à T<sub>5</sub> puis positifs de T<sub>6</sub> à T<sub>16</sub> jusqu'à tendre vers la valeur de l'échantillon de métal pur de référence calculée à  $2,17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Ces résultats laissent donc apparaître une relation possible entre la conduction du métal pur et celle des multicouches correspondantes. Ceci peut s'expliquer par le fait que la conduction est principalement due aux couches métalliques puisque les mesures d'effet Hall effectuées révèlent une concentration en porteurs de charge typiquement métallique (§. I.2).

### I.3.2. Les systèmes à base de tungstène

La figure V.3 représente la résistivité en fonction de la température des échantillons  $W_2$  à  $W_{14}$ . Pour des raisons de clarté, les TCR des échantillons  $W_1$  et  $W_{\text{pur}}$  ne sont pas représentés sur la figure, mais leurs valeurs respectives sont de  $-81,6$  et  $260 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Cependant, les échantillons  $WO/W/WO/WO_3$  possèdent quasiment tous un TCR négatif. L'échantillon faisant exception est le  $W_{13}$  qui possède en valeur absolue une des plus petites valeurs de TCR. En outre, l'échantillon  $W_8$ , difficilement dissociable graphiquement du  $W_7$  (Fig. V.3), est l'échantillon dont la résistivité en fonction de la température varie le moins parmi tous les systèmes confondus. Pour de telles valeurs de TCR, la variation est négligeable sur un intervalle de 200 K (valeur modifiée de 1 %).

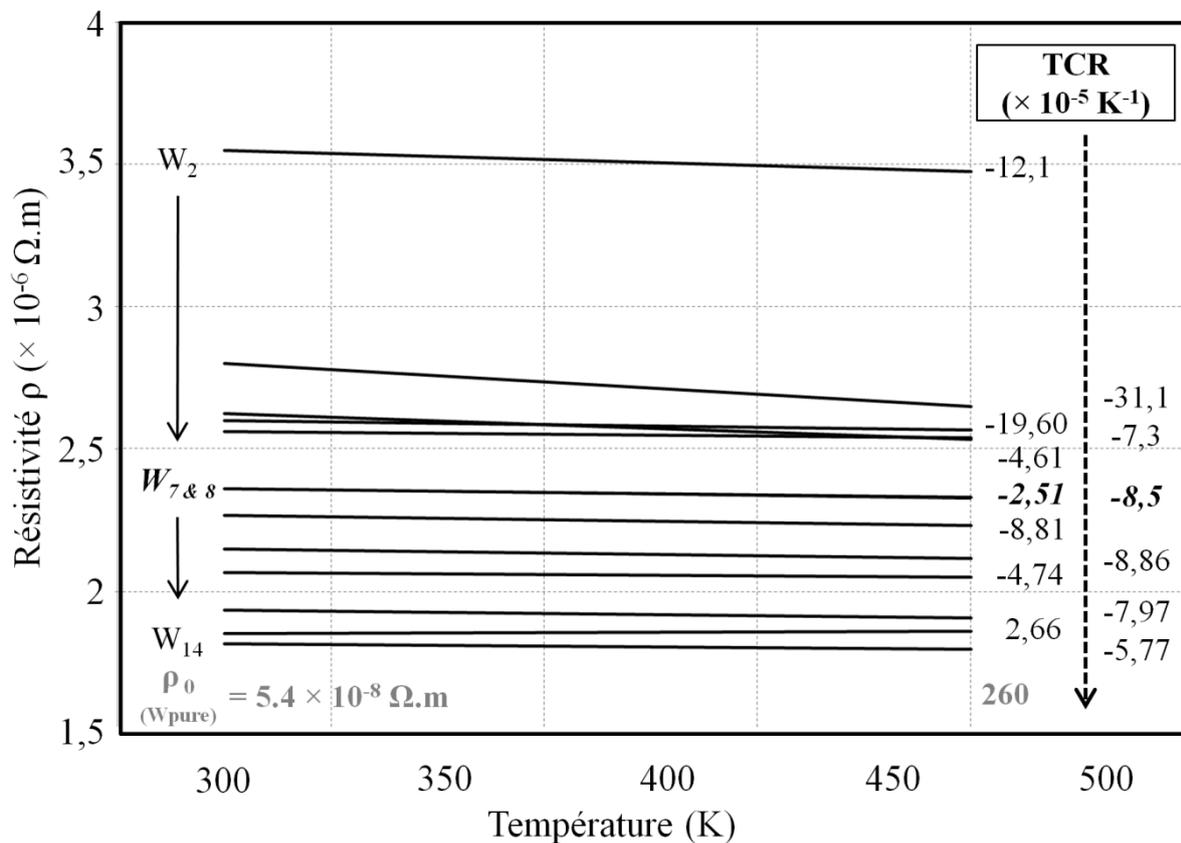


Figure V.3. Evolution de la résistivité en fonction de la température des multicouches périodiques  $WO/W/WO/WO_3$  et leurs valeurs de TCR établie pour  $\rho_0$  à 298 K.

Toutefois, la figure V.3 ne révèle pas de tendance des TCR pour ces systèmes en fonction de la résistivité à température ambiante. En effet, pour la même valeur de résistivité, il existe plusieurs comportements différents en température qui peuvent être dus à la présence

de grains dans les couches métalliques [13-18]. Ce point sera développé par la suite. De plus, au regard de la grande différence de TCR entre l'échantillon de métal pur et les systèmes multicouches WO/W/WO/WO<sub>3</sub>, il ne semble pas qu'il puisse y avoir une relation entre ces échantillons et la résistivité du tungstène à l'état pur.

Il ressort de ces études en température, une similitude de conduction métallique entre les deux systèmes avec quelques différences. Les systèmes à base de tungstène possèdent les comportements les plus stables en température, ainsi que la gamme de résistivités la moins étendue. En effet, si on néglige l'échantillon W<sub>1</sub> de la série (cet échantillon mesure 720 nm d'épaisseur et son TCR est très élevé et négatif d'une valeur de  $-8,17 \times 10^{-4}$  K), alors la résistivité de ces systèmes varie de seulement  $2,5 \times 10^{-6}$  Ω.m pour une variation d'épaisseur de couche métallique  $\lambda_{\text{met}}$  comprise entre 2,2 et 41 nm. La résistivité du titane quant à elle est proche de  $1,05 \times 10^{-5}$  Ω.m pour  $6 < \lambda_{\text{met}} < 35$  nm. Si le comportement souhaité, dans le but d'une application capteur de gaz [19, 20], est celui de posséder une invariance de la résistivité en température (Chap. II. §. II.), alors tous les systèmes (tantale compris) peuvent le satisfaire mais les multicouches WO/W/WO/WO<sub>3</sub> semblent être alors les plus appropriées.

## **II. Influence des paramètres structuraux sur la résistivité des multicouches périodiques métal/oxyde**

Même si le but d'obtenir des multicouches nanométriques possédant un comportement métallique invariant en température a été atteint, il est nécessaire de pouvoir comprendre la dépendance qu'il peut y avoir entre la structure multicouche des films et leurs propriétés de conduction. De ce fait, il sera alors possible de discuter du mode de conduction dans de tels systèmes périodiques. Avant d'aller plus loin, il serait souhaitable de rappeler les divers paramètres mesurés au cours de ces travaux, pouvant potentiellement avoir une influence sur la résistivité des multicouches élaborées par pulvérisation DC magnétron réactive (Tab. V.1 et V.2).

Échantillons	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$e_{tot}$ ( $\pm 5$ nm)	$\lambda_{met}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\lambda_{ox}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\chi$ (u.a.)	$C_{met}$ ( $\pm 0,02$ )	$\chi'$ (u.a.)	$e_{tot}/\chi'$ ( $\times 10^{-7}$ m)	$\rho_0$ ( $\times 10^{-6}$ $\Omega$ .m)	TCR ( $\times 10^{-4}$ K $^{-1}$ )	$\rho_{473K}$ ( $\times 10^{-6}$ $\Omega$ .m)
<b>T<sub>1</sub></b>	14,0	345	6,0	8,0	0,75	0,45	0,34	10,20	<b>11,50</b>	-4,97	10,50
<b>T<sub>2</sub></b>	41,4	330	13,0	28,5	0,46	0,75	0,35	9,56	<b>9,43</b>	-5,26	8,56
<b>T<sub>3</sub></b>	16,5	350	6,3	10,3	0,61	0,64	0,39	8,97	<b>7,82</b>	-4,17	7,25
<b>T<sub>4</sub></b>	34,6	325	15,3	19,3	0,79	0,51	0,40	8,04	<b>6,88</b>	-3,12	6,50
<b>T<sub>5</sub></b>	18,0	350	7,5	10,5	0,71	0,65	0,46	7,54	<b>5,88</b>	-7,58	5,10
<b>T<sub>6</sub></b>	41,5	330	16,7	24,8	0,67	0,75	0,50	6,56	<b>3,77</b>	-3,75	3,52
<b>T<sub>7</sub></b>	40,5	325	16,5	24,0	0,69	0,76	0,52	6,21	<b>3,28</b>	2,17	3,40
<b>T<sub>8</sub></b>	45,0	355	24,0	21,0	1,14	0,55	0,63	5,64	<b>2,62</b>	2,85	2,75
<b>T<sub>9</sub></b>	42,5	335	20,0	22,5	0,89	0,75	0,67	5,02	<b>2,34</b>	4,76	2,53
<b>T<sub>10</sub></b>	31,0	410	17,0	14,0	1,21	0,75	0,91	4,50	<b>2,05</b>	3,42	2,17
<b>T<sub>11</sub></b>	40,0	435	22,5	17,5	1,29	0,80	1,03	4,22	<b>1,87</b>	4,55	2,02
<b>T<sub>12</sub></b>	40,0	320	20,5	19,5	1,05	0,85	0,89	3,58	<b>1,79</b>	1,86	1,85
<b>T<sub>13</sub></b>	47,3	375	29,5	17,8	1,66	0,70	1,16	3,22	<b>1,31</b>	10,30	1,55
<b>T<sub>14</sub></b>	50,0	405	35,0	15,0	2,33	0,70	1,63	2,48	<b>1,20</b>	12,00	1,45
<b>T<sub>15</sub></b>	41,2	330	25,2	16,0	1,58	0,85	1,34	2,46	<b>1,13</b>	10,40	1,34
<b>T<sub>16</sub></b>	40,8	325	28,8	12,0	2,40	0,85	2,04	1,59	<b>1,01</b>	11,70	1,21

Tableau V.1. Résumé des caractéristiques dimensionnelles, de composition et électriques des multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>.

$\Lambda$  = période complète TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>,  $e_{tot}$  = épaisseur totale du film,  $\lambda_{met}$  = épaisseur des couches métalliques,  $\lambda_{ox}$  = épaisseur des couches d'oxydes,  $\chi = \lambda_{met}/\lambda_{ox}$  défini par l'équation (V.03),  $C_{met}$  = concentration atomique ou fraction molaire relative de titane dans  $\lambda_{met}$ ,  $\chi' = \chi \times C_{met}$  défini par l'équation (V.04), TCR défini par l'équation (V.01),  $\rho_0$  la résistivité électrique DC à 298 K et  $\rho_{473K}$  résistivité électrique DC à 473 K.

Échantillons	$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	$e_{ot}$ ( $\pm 2$ nm)	$\lambda_{met}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\lambda_{ox}$ ( $\pm 0,1$ nm)	$\chi$ (u.a.)	$C_{met}$ ( $\pm 0.02$ )	$\chi'$ (u.a.)	$t_{tot}/\chi'$ ( $\times 10^{-07}$ m)	$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	TCR ( $\times 10^{-05}$ $K^{-1}$ )	$\rho_{473K}$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )
<b>W<sub>1</sub></b>	3,3	720	1,3	2.0	0,65	0,50	0,33	22,1	<b>14,3</b>	-81,6	12,30
<b>W<sub>2</sub></b>	25,1	350	10,2	14,9	0,68	0,60	0,41	8,52	<b>3,55</b>	-12,1	3,48
<b>W<sub>3</sub></b>	4,2	365	2,2	2.0	1,10	0,50	0,55	6,63	<b>2,81</b>	-31,1	2,65
<b>W<sub>4</sub></b>	8,7	375	4,8	3,9	1,23	0,50	0,62	6,09	<b>2,62</b>	-19,6	2,53
<b>W<sub>5</sub></b>	25,2	350	12,3	12,9	0,95	0,66	0,63	5,56	<b>2,60</b>	-7,30	2,57
<b>W<sub>6</sub></b>	26,5	500	14,0	11,5	1,22	0,80	0,97	5,22	<b>2,56</b>	-4,58	2,54
<b>W<sub>7</sub></b>	17,4	380	9,9	7,5	1,32	0,60	0,79	4,79	<b>2,36</b>	-8,50	2,32
<b>W<sub>8</sub></b>	71,5	560	41,0	30,5	1,34	1.00	1,34	4,16	<b>2,34</b>	-2,51	2,33
<b>W<sub>9</sub></b>	35,5	395	20,2	15,3	1,32	0,80	1,06	3,73	<b>2,27</b>	-8,83	2,23
<b>W<sub>10</sub></b>	25,8	360	14,8	11.0	1,35	0,75	1,01	3,56	<b>2,15</b>	-8,86	2,12
<b>W<sub>11</sub></b>	43,5	300	24,8	18,7	1,33	0,85	1,13	2,66	<b>2,07</b>	-4,74	2,05
<b>W<sub>12</sub></b>	27,2	380	17,5	9,7	1,80	0,80	1,44	2,63	<b>1,94</b>	-7,97	1,91
<b>W<sub>13</sub></b>	52,7	310	30,1	22,7	1,32	0,95	1,26	2,46	<b>1,85</b>	2,66	1,86
<b>W<sub>14</sub></b>	27,6	385	20,0	7,6	2,63	0,80	2,11	1,82	<b>1,82</b>	-5,77	1,80

Tableau V.2. Résumé des caractéristiques dimensionnelles, de composition et électriques des multicouches périodiques WO/W/WO/WO<sub>3</sub>.

$\Lambda$  = période complète TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>,  $e_{tot}$  = épaisseur totale du film,  $\lambda_{met}$  = épaisseur des couches métalliques,  $\lambda_{ox}$  = épaisseur des couches d'oxydes,  $\chi = \lambda_{met}/\lambda_{ox}$  défini par l'équation (V.03),  $C_{met}$  = concentration atomique de tungstène dans  $\lambda_{met}$ ,  $\chi' = \chi \times C_{met}$  défini par l'équation (V.04), TCR défini par l'équation (V.01),  $\rho_0$  la résistivité électrique DC à 298 K et  $\rho_{473K}$  résistivité électrique DC à 473 K.

## ***II.1. Notions préliminaires sur la conduction d'un métal***

La conduction des systèmes multicouches se révélant plus proche de celle d'un métal que de celle d'un semi-conducteur, quelques notions préliminaires sur la conduction métallique sont alors à prendre en compte. En effet, les propriétés électriques des couches d'oxydes déposées étant référencées comme isolantes et semi-conductrices [21-24], la conduction dans les systèmes multicouches devrait être régie majoritairement par les couches métalliques. De manière générale, un métal conduit mieux qu'un semi-conducteur puisqu'il contient un plus grand nombre de porteurs de charge. De plus, ces deux types de matériaux ne sont pas régis par les mêmes phénomènes de conduction.

Les matériaux métalliques sont généralement constitués à l'état solide de grains cristallisés. La jonction entre deux grains forme une barrière importante pour le transport des électrons. La résistivité électrique est donc due essentiellement à deux phénomènes :

- la vibration des atomes du réseau, variant avec la température,
- la dispersion des électrons due aux défauts du réseau, aux impuretés ou grains, peu dépendante de la température.

La loi de Matthiessen (V.02) exprime la résistivité totale ( $\rho_{\text{totale}}$ ) comme étant la somme entre la contribution idéale (vibrations du réseau  $\Leftrightarrow \rho_i$ ) et la contribution résiduelle (grains  $\Leftrightarrow \rho_r$ ).

$$\rho_{\text{totale}} = \rho_i + \rho_r \quad (\text{V.02})$$

Dans les mesures de résistivité électrique utilisant la méthode de van der Pauw, la résistance de surface est mesurée et la résistivité est calculée en fonction de l'épaisseur totale du dépôt. La résistivité peut alors être définie comme étant la résistance par unité de volume, ce qui laisse place à une forte dépendance de la conduction envers l'épaisseur totale d'un dépôt. La conduction des films minces peut être définie sur une gamme très étendue d'épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Trois catégories peuvent alors se distinguer.

- Les films très fins (quelques nanomètres), constitués d'îlots séparés répartis à la surface du substrat. Ce type de films n'étant pas continu, les théories classiques ne s'appliquent plus.
- A partir d'une certaine épaisseur, (20 nm environ), la couche est continue et formée d'une multitude de grains. La résistivité résiduelle est largement supérieure à la résistivité idéale. Autrement dit, la contribution de la microstructure des films au comportement électrique est dominante par rapport aux vibrations du réseau cristallin.
- Quand l'épaisseur dépasse 300 nm, la surface occupée par les joints de grains devient inférieure au volume occupé par le réseau. La contribution idéale est donc majoritaire par rapport à celle due à la microstructure. Le comportement va se rapprocher progressivement de celui du massif.

## ***II.2. Influence de l'épaisseur totale du film dans le cas de l'étude***

Dans cette étude, les systèmes multicouches possèdent des épaisseurs de couches  $\Lambda$  comprises entre 3,3 et 71,5 nm pour des épaisseurs totales oscillant de 300 à 560 nm (avec une exception à 720 nm). La conduction dans les systèmes multicouches nanométriques étant plutôt métallique, elle pourrait donc être à la fois influencée par la contribution résiduelle de la structure des films (grains, défauts, interfaces ...) et par la contribution idéale (vibrations du réseau cristallin) du massif. De nombreux modèles classiques de conduction dans les couches métalliques sont répertoriés dans la littérature [25-34]. Nous verrons par la suite s'il est possible d'interpréter les résultats de ces travaux avec ces modèles. Toutefois, les systématiques d'élaboration et de caractérisations électriques laisseront apparaître des relations entre la structure et les propriétés électriques des multicouches déposées par RGPP.

L'épaisseur totale du dépôt est donc un paramètre influençant directement la valeur de la résistivité d'un film mince. Comme expliqué ci-dessus, le mode de conduction est différent en fonction de ce paramètre. En effet, la méthode de caractérisation de van der Pauw (vdP) est basée sur la mesure précise de  $e_{tot}$  afin de pouvoir calculer la résistivité du film (équation III.09). De plus, ce paramètre est intrinsèquement lié à la conduction, puisque le flux de courant qui peut être transmis à travers une couche mince par les porteurs de charge est dépendant de la quantité de ces derniers présents dans le volume. Pour une couche métallique, mince et homogène, cette quantité est alors fonction du volume déposé et/ou analysé et donc relative à l'épaisseur de couche déposée.

Toutefois, les tableaux V.1 et V.2 montrent qu'il n'y a pas de relation directe entre la résistivité et l'épaisseur totale des films périodiques métal/oxyde. Ces multicouches à caractère métallique ne suivent donc pas l'évolution linéaire de résistivité que peut décrire un métal pur selon son épaisseur totale [2]. Cette variation s'arrête quand une épaisseur limite est atteinte. Elle est appelée conduction du système massif. La question est alors de savoir si le transport des charges électroniques s'effectue à travers tout le dépôt multicouche.

### II.3. Le paramètre d'épaisseur de couche métallique $\lambda_{met}$

Bien que les couches d'oxydes déposées ( $TiO_2$ ,  $WO_3$  et  $Ta_2O_5$ ) soient des semi-conducteurs à l'état massif, il se pourrait que ces couches limitent la conduction à travers l'épaisseur du dépôt, voire la confine à la première couche de métal. Au regard des résistivités obtenues à température ambiante (Tab V.3 et V.4), la valeur de ces dernières, bien que d'ordre de grandeur métallique, n'est pas reliée directement avec l'épaisseur de la première couche de métal analysée.

$\lambda_{met}$ (nm)	6	6	7	<b>13</b>	<b>15</b>	17	17	17	<b>20</b>	21	23	<b>24</b>	25	29	<b>30</b>	<b>35</b>
$\rho_0$ ( $\mu\Omega.m$ )	12	7,8	5,9	<b>9,5</b>	<b>6,9</b>	3,3	3,8	2,1	<b>2,3</b>	1,8	1,9	<b>2,6</b>	1,1	1	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>

Tableau V.3. Résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) pour une variation croissante de l'épaisseur de couches  $\lambda_{met}$  (système  $TiO/Ti/TiO/TiO_2$ ).

$\lambda_{met}$ (nm)	1	2	5	10	<b>10</b>	12	14	15	18	20	<b>20</b>	<b>25</b>	30	<b>41</b>
$\rho_0$ ( $\mu\Omega.m$ )	14	2,8	2,6	2,4	<b>3,6</b>	2,6	2,6	2,2	1,9	1,8	<b>2,3</b>	<b>2,1</b>	1,9	<b>2,3</b>

Tableau V.4. Résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) pour une variation croissante de l'épaisseur de couches  $\lambda_{met}$  (système  $WO/W/WO/WO_3$ ).

Il faut tout de même noter les tendances de  $\rho_0$  en fonction de  $\lambda_{met}$ . Bien que ce soit majoritairement les échantillons possédant les plus grandes couches métalliques qui conduisent le mieux (Fig. V.4), il n'y a pas de relation directe entre la valeur de cette conduction métallique et l'épaisseur de la première et/ou de toutes les couche(s) de métal d'un échantillon. Comme expliqué dans le paragraphe II.1, si la conduction n'est due qu'à la première couche de métal (celle en contact avec les 4 pointes), alors le mode de conduction devient celui d'un métal relié directement à son épaisseur totale et dans ce cas,  $e_{tot}$  serait égale

à  $\lambda_{\text{met}}$ . Ce premier constat amène à penser que la couche d'oxyde ne fait alors pas barrage aux électrons devant circuler d'une électrode à l'autre. Le flux de courant traverse donc au moins plusieurs couches de matériaux sinon la relation linéaire reliant la conduction d'un métal à son épaisseur déposée serait vérifiée [2]. Il est donc nécessaire de prendre en compte la contribution de la couche d'oxyde semi-conducteur.

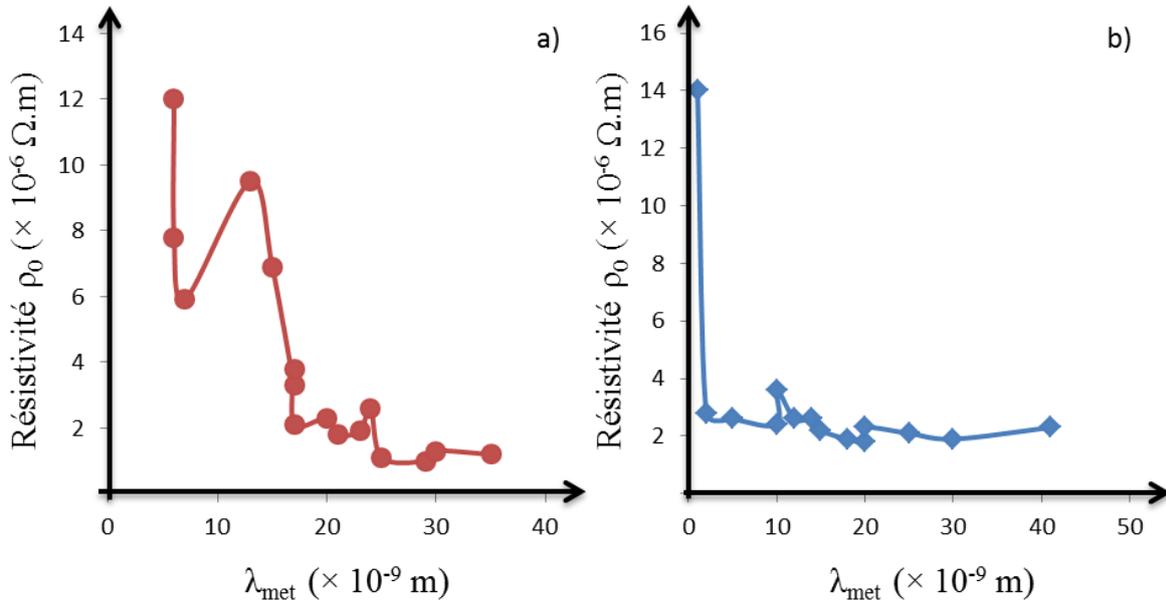


Figure V.4. Résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) des systèmes a) TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et b) WO/W/WO/WO<sub>3</sub>, pour une variation croissante de l'épaisseur de couches  $\lambda_{\text{met}}$ .

#### II.4. Le paramètre d'épaisseur de couche d'oxyde $\lambda_{\text{ox}}$

Les échantillons à base de titane qui n'ont pas de structure multicouche due au mélange des couches riches en titane et de celles riches en oxygène, présentent clairement un comportement semi-conducteur. Leur valeur de résistivité à température ambiante peut dépasser les  $10^2 \Omega \cdot \text{m}$ . Les couches  $\lambda_{\text{ox}}$  dans les systèmes multicouches présentent toutes une composition stable (cf. Chap. IV. §. II.). Si la conduction d'un système plus homogène et forcément plus riche en métal se comporte comme un semi-conducteur, alors ces couches ( $\lambda_{\text{ox}}$ ) devraient posséder ce même comportement.

La conduction des matériaux semi-conducteurs peut être caractérisée par les modèles de Drude [35], Sommerfeld [36] ou encore par les structures de bandes [37]. Dans les technologies MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), un métal est

séparé d'un semi-conducteur par un isolant électrique et il y a conduction à travers les couches de semi-conducteurs si la tension seuil du transistor est atteinte. L'apparition d'un canal de conduction est alors dépendante de la différence de potentiel existante entre les différents contacts métalliques. De façon analogue, pour les valeurs de courant/tension imposées lors des mesures de résistivité par la méthode de van der Pauw, l'énergie d'activation nécessaire à la conduction des couches  $\lambda_{ox}$  de semi-conducteurs séparées par les couches métalliques devrait être atteinte. De plus, l'étude de la nature électrique des multicouches par effet Hall, montre un comportement de type n de la totalité de la couche. Ainsi, les couches semi-conductrices entourées de métal pourrait donc être considérées comme dopées n, ce qui rapprocherait le niveau de Fermi ( $E_F$ ) de la bande de conduction, facilitant ainsi le transport des porteurs de charge négatifs : les électrons. Même si le parcours de l'électron dans les couches  $\lambda_{ox}$  n'est pas semblable à celui ayant lieu dans les couches métalliques, la couche d'oxyde aura donc une contribution sur la conduction électrique dans les systèmes multicouches périodiques Me/Ox. Pour tenir compte de cette contribution, le paramètre  $\chi$  est introduit par l'équation suivante :

$$\chi = \frac{\lambda_{met}}{\lambda_{ox}} \quad (V.03)$$

## II.5. Le rapport d'épaisseur de couche métal/oxyde $\chi$

Springer *et al.* [38] a déjà introduit ce paramètre  $\chi$  de rapport d'épaisseur de couche métal/oxyde pour décrire la conduction des systèmes multicouches périodiques Ti/TiO<sub>x</sub>. Pour une épaisseur totale et un rapport  $\chi$  constants, il décrit un abaissement de l'énergie d'activation de 123 à 19 meV avec l'augmentation de la période  $\Lambda$  comprise entre 5,5 et 44 nm. Les multicouches deviennent alors plus conductrices avec l'augmentation du paramètre  $\Lambda$ . Dans le cas de notre étude, il n'y a pas de lien entre la variation de la résistivité  $\rho_0$  et celle de  $\Lambda$  pour des rapports  $\chi$  équivalents (Tab. V.5 et V.6)

Échantillons	T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>
$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	14	16,5	<b>34,6</b>	<b>18</b>	41,5	40,5
$\chi$ (u.a.)	0,75	0,61	<b>0,79</b>	<b>0,71</b>	0,67	0,69
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	11,5	7,82	<b>6,88</b>	<b>5,88</b>	3,77	3,28

Tableau V.5. Comparaison de l'évolution décroissante de  $\rho_0$  des systèmes à base de titane en fonction de  $\Lambda$  pour des rapports  $\chi$  et des épaisseurs totales comparables.

Échantillons	W <sub>7</sub>	W <sub>9</sub>	W <sub>10</sub>	W <sub>11</sub>	W <sub>13</sub>
$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	17,4	<b>35,5</b>	<b>25,8</b>	43,5	52,7
$\chi$ (u.a.)	1,32	<b>1,32</b>	<b>1,35</b>	1,33	1,32
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	2,36	<b>2,27</b>	<b>2,15</b>	2,07	1,85

Tableau V.6. Comparaison de l'évolution décroissante de  $\rho_0$  des systèmes à base de tungstène en fonction de  $\Lambda$  pour des rapports  $\chi$  et des épaisseurs totales comparables.

Il faut noter qu'il y a discontinuité dans la tendance que pourrait avoir  $\rho_0$  en fonction de  $\Lambda$  à cause des deux paires d'échantillons T<sub>4</sub>/T<sub>5</sub> et W<sub>9</sub>/W<sub>10</sub>. Dans le chapitre précédent (Chap. IV. §. V.3.1.), il est noté que l'échantillon T<sub>4</sub> possède une épaisseur de sous-couche cfc-TiO plus importante que les autres échantillons ce qui pourrait influencer sa valeur de conduction. En ce qui concerne le couple W<sub>9</sub>/W<sub>10</sub>, leur différence d'épaisseur totale de 35 nm (8,9 %) et de proportion métallique ou rapport  $\chi$  (2,3 %) pourrait expliquer la variation de résistivité qu'il existe entre ces deux échantillons (5,3 % de variation entre W<sub>9</sub> et W<sub>10</sub>).

Toutefois, si on considère maintenant la variation de  $\rho_0$  en fonction du rapport  $\chi$  pour des périodes  $\Lambda$  constantes, il se dégage alors une tendance que l'on peut observer dans les Tableaux V.7 et V.8 pour les deux systèmes.

Échantillons	T <sub>2</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>9</sub>	T <sub>12</sub>	T <sub>15</sub>	T <sub>16</sub>
$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	41,4	41,5	40,5	42,5	40,0	41,2	40,8
$\chi$ (u.a.)	0,46	0,67	0,69	0,89	1,05	1,575	2,4
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	9,43	3,77	3,28	2,34	1,79	1,13	1,01

Tableau V.7. Comparaison de l'évolution décroissante de  $\rho_0$  des systèmes à base de titane en fonction des rapports  $\chi$  pour des périodes  $\Lambda$  et des épaisseurs totales comparables.

Échantillons	W <sub>2</sub>	W <sub>5</sub>	W <sub>10</sub>	W <sub>12</sub>	W <sub>14</sub>
$\Lambda$ ( $\pm 0,1$ nm)	25,1	25,2	25,8	27,2	27,6
$\chi$ (u.a.)	0,68	0,95	1,35	1,80	2,63
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	3,55	2,6	2,15	1,94	1,82

Tableau V.8. Comparaison de l'évolution décroissante de  $\rho_0$  des systèmes à base de tungstène en fonction des rapports  $\chi$  pour des périodes  $\Lambda$  et des épaisseurs totales comparables.

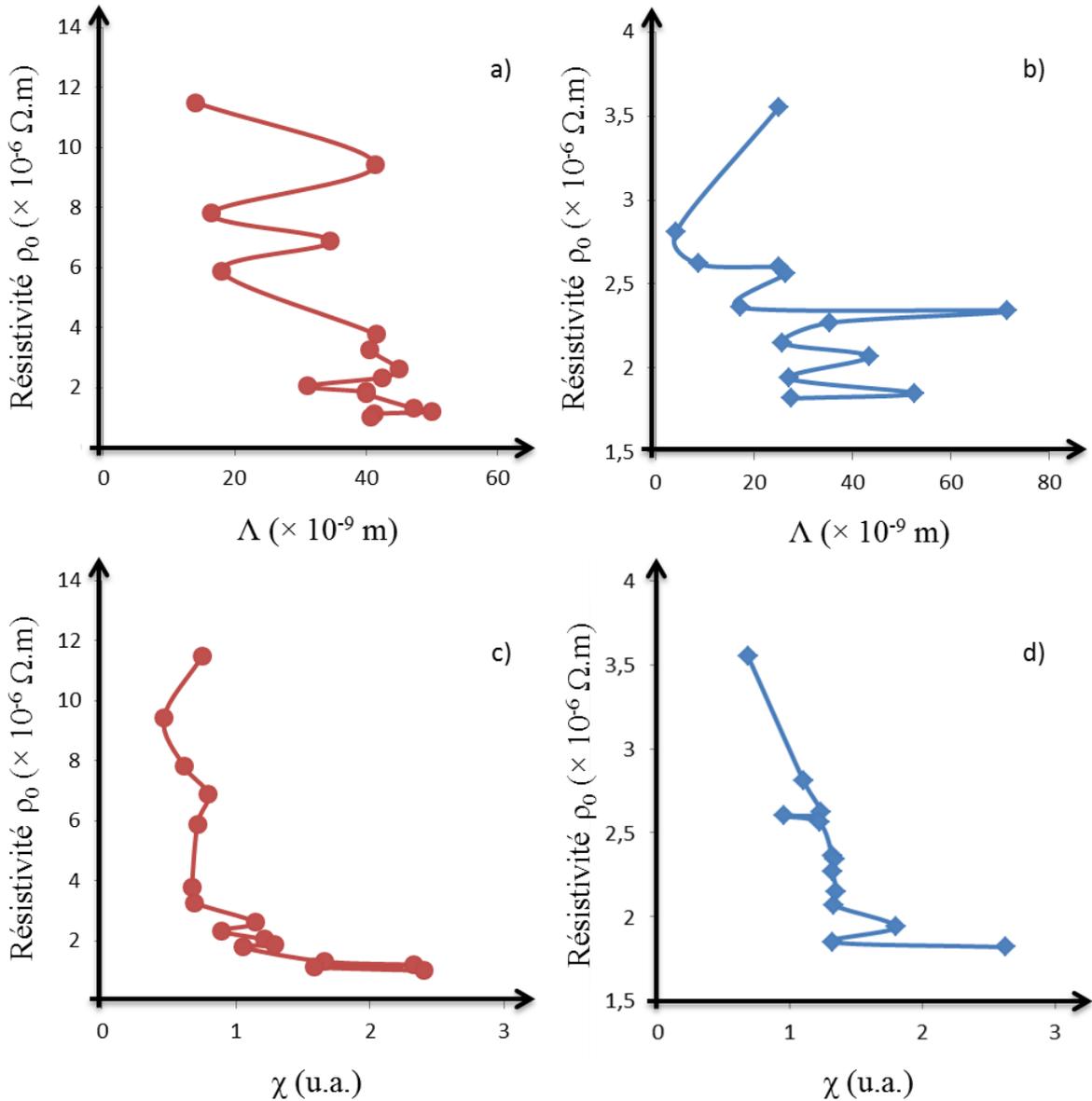


Figure V.5. Evolution de la résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) des systèmes  $TiO/Ti/TiO/TiO_2$  (a et c) et  $WO/W/WO/WO_3$  (b et d) pour une variation croissante de l'épaisseur de période  $\Lambda$  (a et b) et du rapport d'épaisseur de couches  $\chi$  (c et d).

A la différence de l'étude de Springer *et al.*, c'est bien le paramètre  $\chi$  qui met en relation la structure multicouche avec les propriétés de conduction des films périodiques (Fig. V.5). Cette différence peut s'expliquer par le fait que nos travaux n'ont pas produit les mêmes rapports d'épaisseurs de couches métal/oxyde que l'étude de Springer *et al.* ( $\chi_{\text{Springer}} = \text{constante} = 0,1$ ). Cependant, ce paramètre n'est pas représentatif de tous les échantillons produits par RGPP. Il est donc nécessaire d'approfondir la recherche sur la relation structure/propriétés.

## II.6. Le paramètre $\chi'$

La concentration atomique du métal source dans les couches métalliques notée  $C_{\text{met}}$  a été reliée aux épaisseurs  $\lambda_{\text{met}}$  dans le chapitre précédent. En effet, si pour les systèmes titane cette relation n'est pas évidente, pour les systèmes tungstène, plus  $\lambda_{\text{met}}$  est grande et plus la concentration en métal est élevée. Dans le paragraphe III.2, nous avons noté qu'une tendance existe dans la relation  $\rho_0 = f(\lambda_{\text{met}})$  bien que celle-ci soit discontinue. Les couches  $\lambda_{\text{met}}$  des deux systèmes pouvant posséder une forte teneur en oxygène, l'idée consiste alors à combiner les paramètres de  $\lambda_{\text{met}}$  et  $C_{\text{met}}$  (fraction molaire<sup>5</sup>) de manière à obtenir un paramètre virtuel représentant la partie réelle du métal dans les couches métalliques (Fig. V.6). Autrement dit, ce paramètre représenterait l'épaisseur virtuelle du métal idéal traversé par les porteurs de charge.

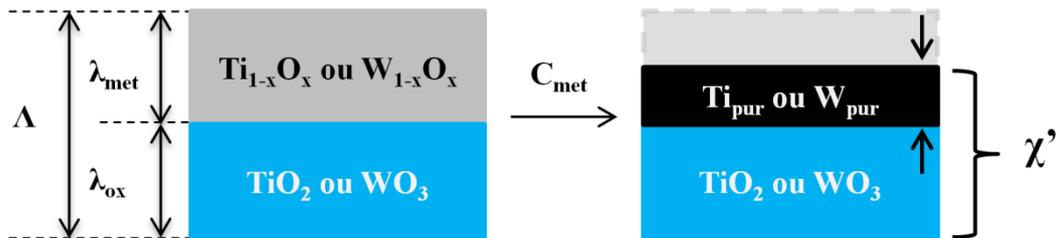


Figure V.6. Schéma représentant l'application du paramètre  $\chi'$  avec  $x$  l'indice stœchiométrique ( $0 < x < 0.5$ ).

Pour la couche d'oxyde, cette correction n'est pas pertinente car la composition chimique de cette couche est toujours très proche des composés  $\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3$ . De plus, on ne peut pas réduire un composé semi-conducteur à une épaisseur de métal pur et idéal puisque les comportements électriques ne sont pas comparables. Toutefois, si cette correction était à prendre en compte, elle n'engendrerait qu'un facteur constant et égal à 0,33 pour le  $\text{TiO}_2$  et 0,25 pour  $\text{WO}_3$  sur le paramètre  $\chi'$  défini par l'équation suivante :

$$\chi' = \frac{C_{\text{met}} \times \lambda_{\text{met}}}{\lambda_{\text{ox}}} \quad (\text{V.04})$$

<sup>5</sup> Il s'agit d'une fraction molaire relative établie pour les éléments sélectionnés (Ti, W, O) comprise entre 0 et 1.

Avec l'établissement de ce paramètre, une relation entre les structures multicouches et leurs propriétés électriques peut être mise en évidence. En effet, les tableaux V.9 et V.10 ainsi que la figure V.6 montrent que seulement deux échantillons appartenant aux systèmes titane ( $T_{12}$  et  $T_{15}$ ) ne respectent pas la tendance d'évolution de  $\rho_0$  en fonction de  $\chi'$ .

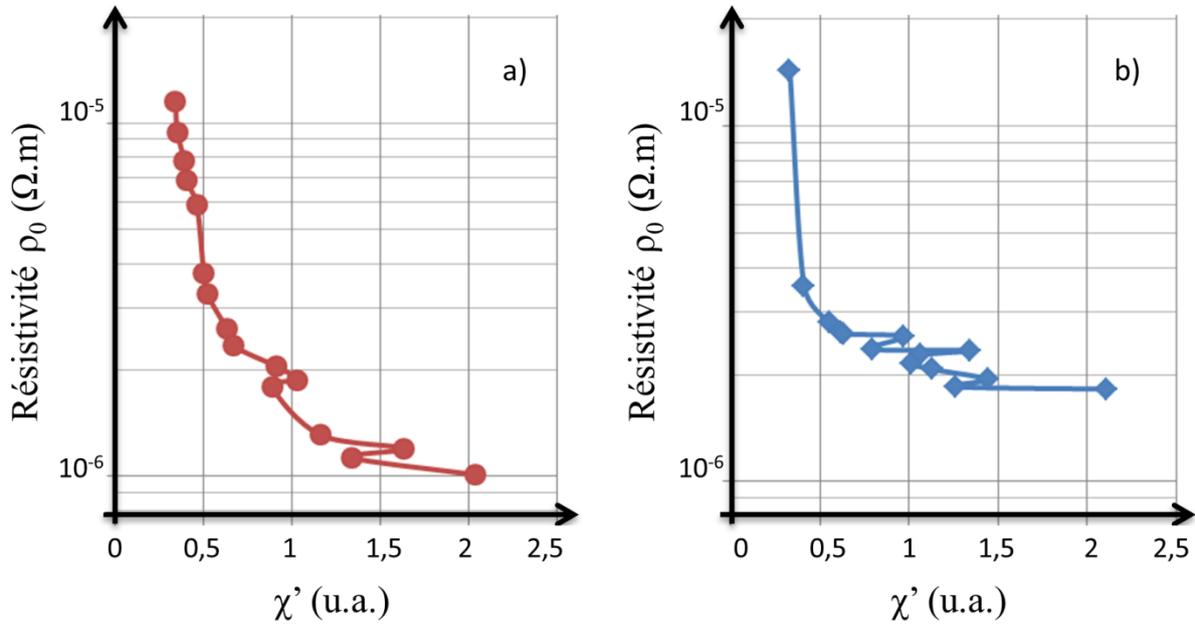


Figure V.7. Evolution de la résistivité à température ambiante ( $\rho_0$ ) des systèmes a)  $TiO/Ti/TiO/TiO_2$  et b)  $WO/W/WO/WO_3$  en fonction du paramètre  $\chi'$ .

Échantillons	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$
$\chi'$ (u.a.)	0,34	0,35	0,39	0,40	0,46	0,50	0,52	0,63
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	11,50	9,43	7,82	6,88	5,88	3,77	3,28	2,62
Échantillons	$T_9$	$T_{10}$	$T_{11}$	$T_{12}$	$T_{13}$	$T_{14}$	$T_{15}$	$T_{16}$
$\chi'$ (u.a.)	0,67	0,91	1,03	<b>0,89</b>	1,16	1,63	<b>1,34</b>	2,04
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06}$ $\Omega.m$ )	2,34	2,05	1,87	<b>1,79</b>	1,31	1,20	<b>1,13</b>	1,01

Tableau V.9. Évolution décroissante de la résistivité à température ambiante  $\rho_0$  des systèmes à base de titane en fonction du rapport  $\chi'$ .

<i>Échantillons</i>	$W_1$	$W_2$	$W_3$	$W_4$	$W_5$	$W_6$	$W_7$
$\chi'$ (u.a.)	0,33	0,41	0,55	0,62	0,63	<b>0,97</b>	0,79
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06} \Omega.m$ )	14,3	3,55	2,8	2,62	2,6	<b>2,56</b>	2,36
<i>Échantillons</i>	$W_8$	$W_9$	$W_{10}$	$W_{11}$	$W_{12}$	$W_{13}$	$W_{14}$
$\chi'$ (u.a.)	<b>1,34</b>	<b>1,06</b>	1,01	1,13	1,41	<b>1,26</b>	2,11
$\rho_0$ ( $\times 10^{-06} \Omega.m$ )	<b>2,34</b>	<b>2,27</b>	2,15	2,07	1,94	<b>1,85</b>	1,82

Tableau V.10. Évolution décroissante de la résistivité à température ambiante  $\rho_0$  des systèmes à base de tungstène en fonction du rapport  $\chi'$ .

En revanche, quatre échantillons des systèmes tungstène montrent une discontinuité dans la loi  $\rho_0 = f(\chi')$ . Or, il existe un paramètre, décrit précédemment, qui varie grandement quand on suit l'évolution de la résistivité à température ambiante : l'épaisseur totale des films multicouches périodiques. En effet, quand on passe de  $T_{11}$  à  $T_{12}$ , la variation d'épaisseur totale est de 105 nm ; de  $T_{14}$  à  $T_{15}$ ,  $e_{tot}$  passe de 405 à 330 nm ; de  $W_5$  à  $W_6$ , la variation est cette fois de 150 nm, etc. De plus, au regard de la grande variation de  $\rho_0$  vis-à-vis de celle de  $\chi'$  entre les échantillons  $W_1$  et  $W_2$ , seule la variation de  $e_{tot}$  (de 720 à 350 nm) peut expliquer cette différence de résistivité. Cette épaisseur totale, qui de prime abord ne pouvait pas être liée directement à la variation de résistivité à température ambiante, pourrait finalement être un paramètre structural décisif dans la description de la conduction des multicouches métal/oxyde. En effet, nous avons noté précédemment que  $\rho_0$  diminue avec l'augmentation de  $\chi'$  alors que cette même résistivité semble augmenter ponctuellement avec l'épaisseur. Si les paramètres  $\chi'$  et  $e_{tot}$  sont couplés, alors ces deux paramètres permettent de lier la structure multicouche périodique aux propriétés électriques. La figure V.8 montre que ce couplage peut relier  $\rho(T)$  à la structure périodique des échantillons TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>.

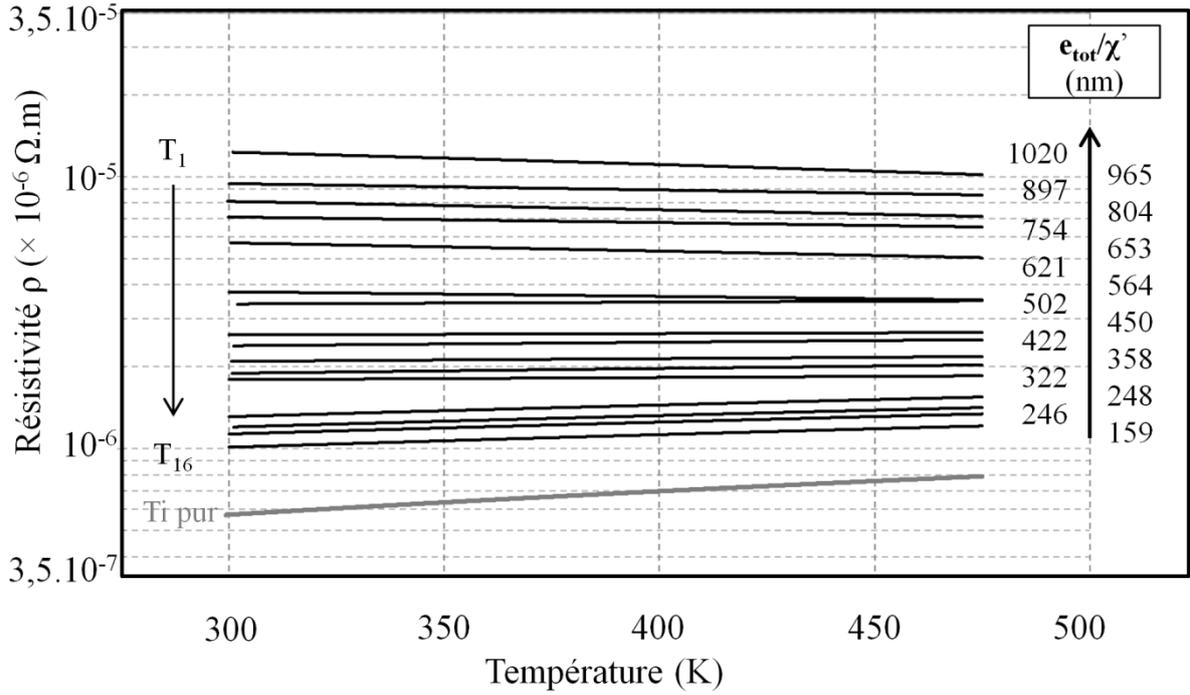


Figure V.8. Résistivité électrique DC  $\rho$  en fonction de la température mesurée sur les multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>. La valeur du rapport  $e_{tot}/\chi'$  est systématiquement annoté.

## II.7. Etablissement d'une loi de résistivité pour les systèmes multicouches périodiques métal/oxyde

Pour une température fixée, une équation décrit la variation de résistivité en fonction des paramètres structuraux des multicouches périodiques :

$$\rho = \gamma \exp\left(\frac{\beta e_{tot}}{\chi'}\right) = \gamma \exp\left(\frac{\beta \times e_{tot} \times \lambda_{ox}}{C_{met} \times \lambda_{met}}\right) \quad (V.05)$$

$\gamma$  et  $\beta$  sont des constantes. Il convient de signaler que la constante  $\gamma$  a la dimension d'une résistivité électrique. Sans aucune multicouche, l'hypothèse peut être faite que si le paramètre  $\chi'$  tend vers l'infini, alors le film peut être considéré comme un échantillon de métal pur. En effet, dans le cas des multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>, la résistivité du film devient celle du titane massif et on peut conclure que  $\gamma$  représente la résistivité  $\rho_0$  du Ti pur. D'après les résultats présentés dans la figure V.9, les calculs conduisent à  $\gamma = 5,57 \times 10^{-7} \Omega.m$ , qui est très proche de la valeur de résistivité mesurée à température ambiante pour l'échantillon de Ti pur ( $5,80 \times 10^{-7} \Omega.m$ ). De même,  $\beta = 2,97 \times 10^{-7} m^{-1}$  a la dimension d'une longueur réciproque. D'une manière analogue à la propagation des ondes électromagnétiques à travers la matière, sa

signification physique peut être similaire à un coefficient d'atténuation linéaire intrinsèque aux interfaces d'oxydes métalliques créées par les empilements périodiques. Nous suggérons que le paramètre  $\beta$  caractérise la difficulté avec laquelle les porteurs de charge peuvent traverser les interfaces de la structure multicouche.

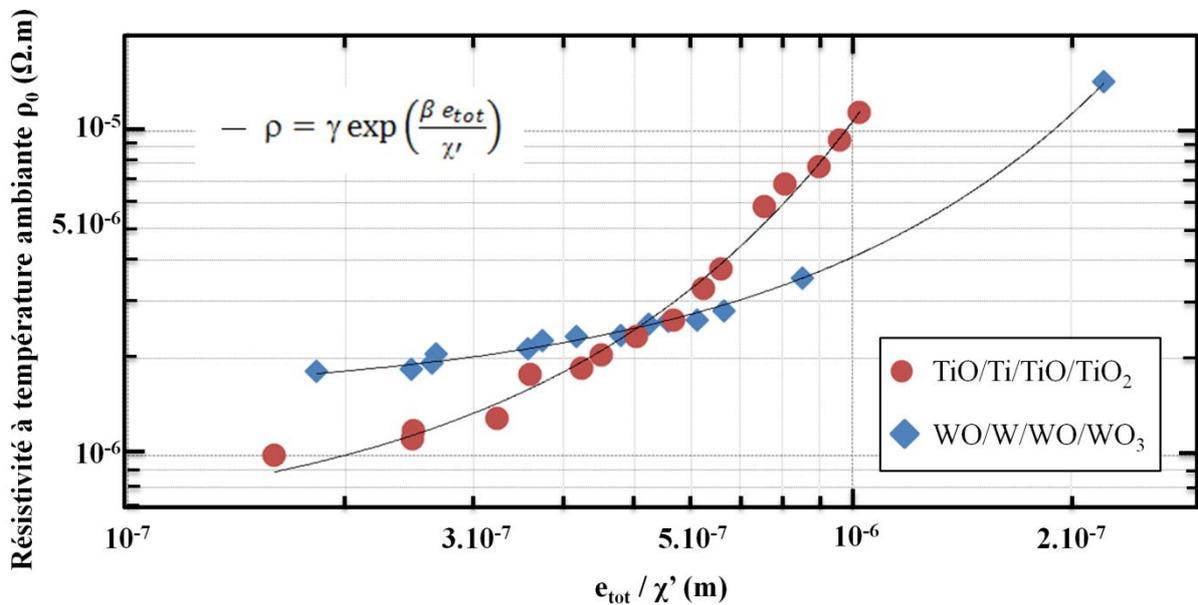


Figure V.9. Résistivité à température ambiante  $\rho_0$  en fonction du rapport  $e_{tot}/\chi'$  pour les systèmes métal/oxyde produits par RGPP.

Dans le cas des systèmes tungstène et en suivant le même raisonnement, les paramètres  $\gamma$  et  $\beta$  prennent respectivement les valeurs de  $1,49 \times 10^{-6} \Omega.m$  et  $1,01 \times 10^{-7} m^{-1}$ . La conductivité des systèmes multicouches tungstène n'est pas reliée à la résistivité du tungstène massif. Cette différence entre les deux systèmes reste à discuter puisque les conditions limites de la relation structure/propriétés (Equation V.05) restent à définir. Toutefois, il convient de noter que l'équation V.05 décrit la gamme complète des comportements électriques des multicouches produites par RGPP (Fig. V.9).

### III. Discussion des résultats

#### III.1. Discussion sur le comportement en température

Les multicouches produites par RGPP présentent toutes des comportements typiquement métalliques. Toutefois, leurs TCR et valeurs de résistivité à température ambiante s'écartent de celles des métaux massifs. La question est de savoir pourquoi il existe

une telle déviation de comportement en température. La suite de ce paragraphe s'attachera à essayer d'en expliquer les causes et prendra l'exemple des systèmes titane afin de discuter des résultats énoncés précédemment.

### **III.1.1. Evolution de $\chi'$ en fonction de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité**

Goldfarb et al. [13] ont corrélié l'augmentation de résistivité d'une transition binaire entre un oxyde et un métal avec la concentration croissante en oxygène dans les films. En augmentant la teneur en oxygène, ils prétendent que l'oxydation provoque l'épuisement des bandes métalliques d, porteurs de charge en faveur de la bande de valence 2p de l'oxygène et qu'ainsi, la concentration de porteurs diminuerait. Une transition métal-isolant se produirait, conduisant à un changement de signe des TCR et à une augmentation de la résistivité. Dans notre cas, ce modèle ne peut pas être pris en compte puisque la concentration en oxygène n'est pas le seul paramètre qui influe sur les propriétés électriques des systèmes multicouches produits par RGPP (Tab. V.1 et V.2). En conséquence, la diminution de la résistivité en fonction du paramètre  $\chi'$  doit être discutée en tenant compte de la mobilité et de la concentration des porteurs de charge.

Les mesures d'effet Hall révèlent systématiquement des porteurs de charge de type n pour toutes les multicouches. La mobilité  $\mu$  est fonction de la concentration des porteurs n et peut alors être tracée. L'exemple est pris pour quelques multicouches des systèmes titane (Fig. V.10). Pour tous les échantillons, l'échelle log/log du graphique de la mobilité  $\mu$  en fonction de n montre une dépendance exponentielle. Dans un premier temps, on peut remarquer que la mobilité ainsi que la concentration de porteurs sont toutes deux influencées par le paramètre  $\chi'$ . À mesure que  $\chi'$  augmente, de 0,523 jusqu'à 1,623, la concentration de porteurs change de  $n = 10^{22}$  à  $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Cette évolution est en accord avec un comportement de type métallique, qui est soutenu par le fait que  $\chi'$  augmente (la résistivité tend vers celle du Ti massif et des signes positifs du TCR). Il convient de souligner que la mobilité est encore plus influencée par le changement du paramètre  $\chi'$  et la mobilité Hall  $\mu$  présente des valeurs comprises entre 5 et 60  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  alors que  $\chi'$  augmente respectivement de 0,523 jusqu'à 1,623.

### III.1.2. Lien entre comportement électrique en température et concentration d'impuretés ionisées

Compte tenu de l'ordre de grandeur de la concentration de porteurs et de son évolution en fonction de leur mobilité, les propriétés électriques pourraient principalement être liées à la dispersion d'impuretés ionisées [14]. Seto [15] propose une relation théorique liant la mobilité à la diffusion aux joints de grains mais celle-ci est négligeable dans notre cas. En effet, la présence des cristallites observées dans tous les systèmes n'est jamais représentative de la totalité d'un échantillon. La tendance observée pourrait être mieux comprise grâce à la théorie de Brooks-Herring (BH) [16]. Au regard de la concentration d'impuretés ionisées, la relation théorique (BH) permet de lier la mobilité  $\mu_{BH}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à la concentration en porteurs de charge  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) selon l'équation suivante:

$$\mu_{BH} = \frac{C_1}{N_{II}} T^{3/2} \left[ \ln \left( C_2 \frac{T^2}{n} \right) \right]^{-1} \quad (\text{V.06})$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes données par les équations suivantes :

$$C_1 = \frac{(128 \sqrt{2\pi} \varepsilon^2 k_b^{3/2})}{\sqrt{m_{eff}} Z^2 e^3} \quad (\text{V.07})$$

et

$$C_2 = \frac{24 m_{eff} \varepsilon k_b^2}{e^2 \hbar^2} \quad (\text{V.07})$$

où  $T$  est la température (K),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $Z$  la charge du centre diffuseur,  $\varepsilon$  la permittivité du matériau (fixée à 6,25),  $m_{eff}$  la masse effective de l'électron ( $2,28 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ),  $e$  la charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ A.s}$ ),  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $1,055 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ) et  $N_{II}$  la concentration d'impuretés ionisées ( $\text{cm}^{-3}$ ). Pour cette étude, nous avons  $C_1 = 1,0 \times 10^{19} \text{ m}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-3/2}$  et  $C_2 = 1,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ . La concentration d'impuretés ionisées  $N_{II}$  a été ajustée afin de correspondre aux données expérimentales comme le montre la figure V.10.

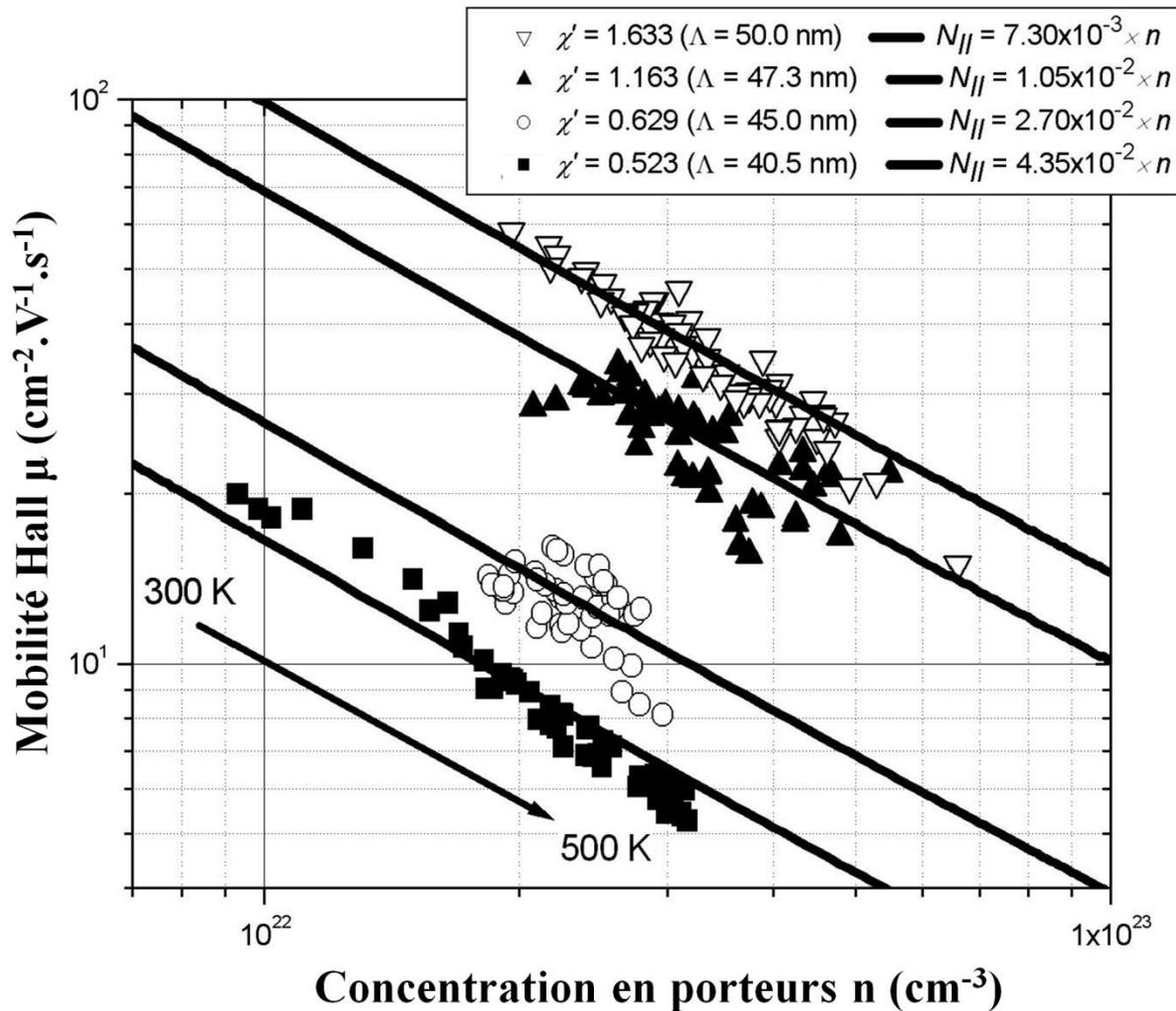


Figure V.10. Évolution de la mobilité en fonction de la concentration en porteurs de charge de type n des multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> avec annotation de la variation de température et des paramètres  $\chi'$  et  $N_{II}$  qui sont respectivement le rapport modifié d'épaisseurs des couches métal/oxyde et la concentration d'impuretés ionisées.

On peut remarquer que  $N_{II}$  augmente de  $7,30 \times 10^{-3} \times n$  à  $4,35 \times 10^{-2} \times n \text{ cm}^{-3}$  lorsque le paramètre  $\chi'$  se réduit respectivement de 1,623 à 0,523. Par conséquent, la diminution de  $\mu$  en fonction de  $n$  est supposée être due à une augmentation de la concentration des défauts qui agissent comme des centres de diffusion dominants et c'est l'apparition de la phase cfc-TiO dans les couches métalliques qui pourrait en être la raison [17]. Cela signifie également que les multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> sont caractérisées (constat soutenu par les observations METHR) par une densité de défauts élevée dans la gamme de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Selon McLachlan [18], ces défauts d'empilement pourraient essentiellement être générés par la formation de lacunes de titane et d'oxygène, puisque les deux types de défauts peuvent

coexister sur une grande composition chimique en phase cfc-TiO<sub>x</sub> (0,8 < x < 1,3 ; Chap. IV. §. V.1.). En outre, étant donné que des lacunes d'oxygène présentent une charge de Z = 2, leur pouvoir de diffusion est supérieur à celui des éléments de dopage ionisé unique conduisant à une mobilité réduite et une concentration de porteurs renforcée. Autrement dit, les sous-couches interstitielles des systèmes multicouches RGPP (Chap. IV. §. V.3.) influenceraient grandement le transport des charges à travers l'épaisseur du dépôt. Ceci confirmerait, avec le fait qu'il ait diffusion aux joints de grains, l'équation V.05 établie précédemment pour les deux systèmes. En effet, les sous-couches de TiO étant d'épaisseurs plus importantes que celles de WO pour une épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  équivalente, respectivement dans les systèmes titane et tungstène, la diffusion des porteurs serait plus importante pour les multicouches TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>. De plus, ces dernières multicouches étant majoritairement plus concentrées en défauts que celles de WO/W/WO/WO<sub>3</sub> due à la présence de colonnes cristallines à travers toute l'épaisseur des dépôts, la diffusion aux joints de grains serait prédominante dans les systèmes à base de titane et expliquerait la plus grande variation d'amplitude de la résistivité à température ambiante et des TCR observés pour ces derniers systèmes.

### III.1.3. Etablissement des modèles de conduction

#### a) Influence des cristallites

La diffusion des porteurs de charge étant plus importante dans les systèmes titane, la présence de colonnes cristallisées pourrait expliquer le fait que l'on calcule un coefficient  $\beta$  (V.05) supérieur dans le cas du titane puisque celui-ci est supposé représenter la difficulté que les porteurs de charge auraient à se déplacer à travers le film. Qualitativement, ces colonnes cristallines à croissance préférentielle joueraient le rôle de centre diffuseur entre les diverses couches métalliques d'un échantillon TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> (Fig. V.11). Dans le cas des systèmes tungstène, seules des nano-cristallites sont présentes dans les couches métalliques et leurs tailles (diamètres<sup>6</sup>) n'atteignent jamais la valeur de l'épaisseur  $\lambda_{\text{met}}$  dans lesquelles elles se trouvent. Ces cristallites peuvent, à l'instar des colonnes cristallines des systèmes à base de titane, être considérées comme des points de diffusion.

---

<sup>6</sup> En considérant qu'une cristallite nanométrique est représentée par une sphère dans l'espace.

### **b) Barrières de potentiel**

Dans le cas des multicouches périodiques, les couches d'oxydes peuvent être considérées comme étant des barrières de potentiel. On peut symboliser qualitativement ces barrières entre un métal et un semi-conducteur par le modèle de Schottky [39]. Enfin, une étude de Jung *et al.* [40] montre que la présence de sous-couches interstitielles nanométriques et conductrices à l'interface d'une structure Me/Ox/Me réduit le travail de sortie nécessaire pour traverser la couche d'oxyde. Dans notre cas, l'hypothèse peut être faite que le transport des charges d'une couche métallique à une autre à travers la couche d'oxyde pourrait être aussi favorisé par la présence des sous-couches TiO et WO respectivement dans les systèmes multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et WO/W/WO/WO<sub>3</sub>. Le travail de sortie  $\Phi_w$  du passage W-W à travers WO/WO<sub>3</sub>/WO serait alors inférieur à celui du système titane  $\Phi_{Ti}$ , représentant le passage du flux de courant Ti-Ti à travers TiO/TiO<sub>2</sub>/TiO. Ce dernier point expliquerait que le coefficient  $\beta$  est supérieur pour les systèmes à base de titane. En effet, si  $\beta$  est effectivement une longueur réciproque, alors  $1/\beta$  pourrait symboliser l'épaisseur critique ( $e_c$ ) traversée par les porteurs de charge. Avec cette considération,  $e_c$  vaudrait 990 nm pour les systèmes à base de tungstène et 337 nm pour ceux à base de titane. Enfin, un modèle de conduction à travers les systèmes multicouches RGPP peut être proposé pour nos deux cas d'étude (Fig. V.11 et V.12).

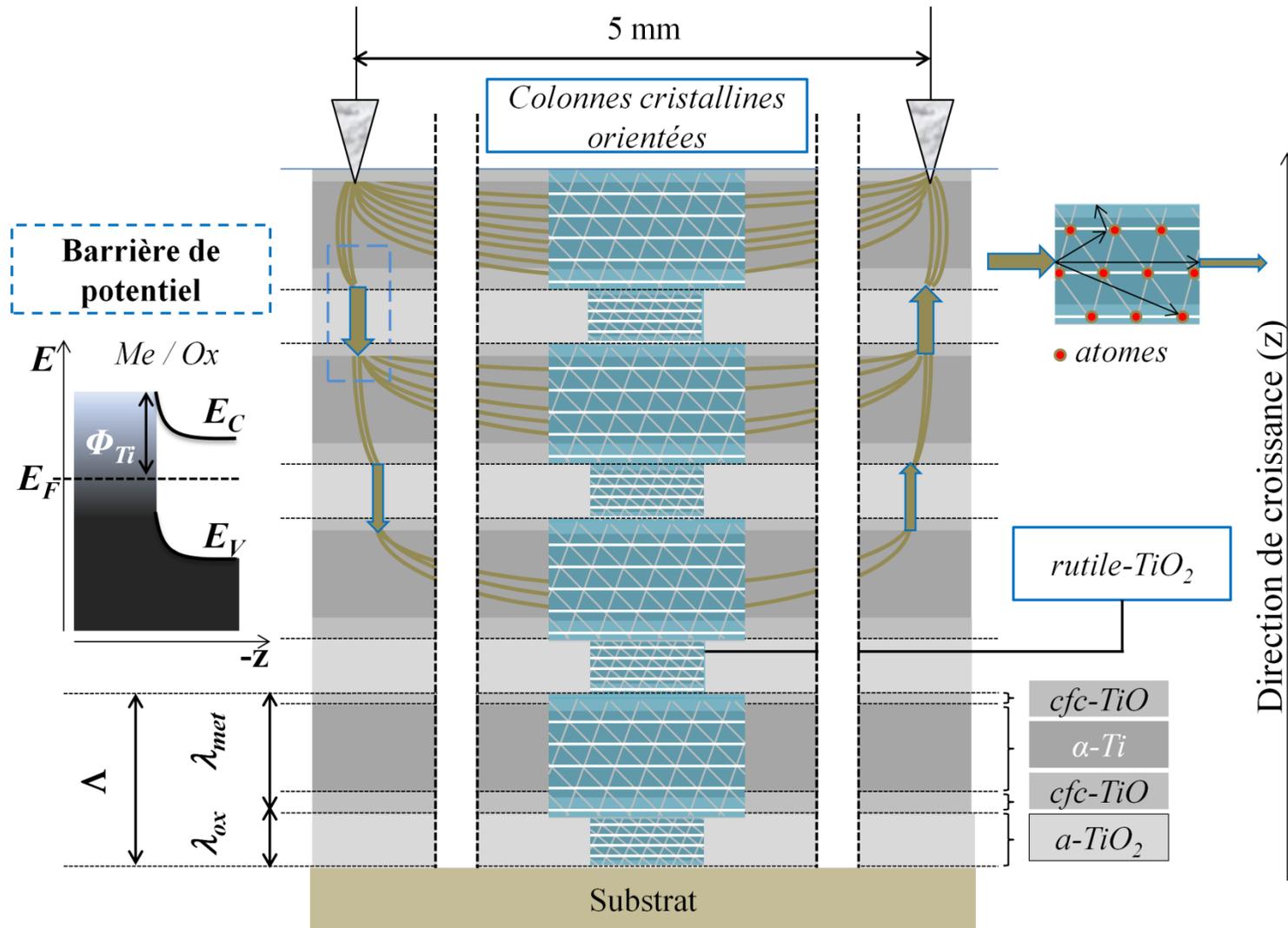


Figure V.11. Proposition d'un modèle de conduction dans les structures multicouches périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>.

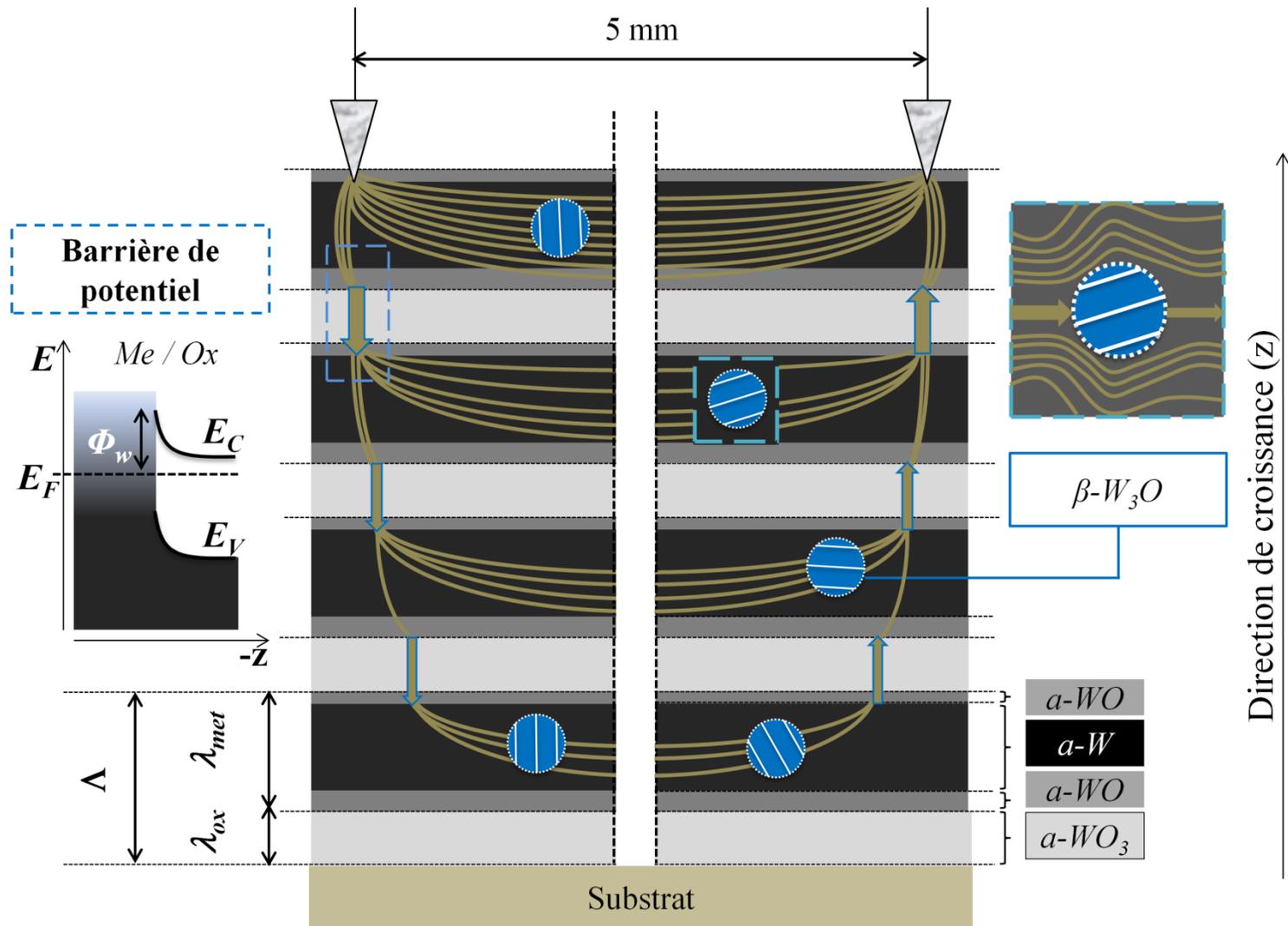


Figure V.12. Proposition d'un modèle de conduction dans les structures multicouches périodiques  $WO/W/WO/WO_3$ .

## III.2. Les limites de la dépendance structure/propriétés

### III.2.1. Le paramètre $\beta$ et ses composantes transversale et longitudinale

Le paramètre  $\beta$  est défini comme étant une longueur réciproque, ce qui nous a amené à calculer une épaisseur critique de dépôt traversée par les porteurs de charge. En effet, plus ce paramètre augmente et plus il est difficile pour le flux de courant de franchir les barrières de potentiel symbolisées par les couches d'oxydes les plus stables ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3$ ). Cette dernière considération en fait donc directement un paramètre à composante essentiellement transversale<sup>7</sup>. Pourtant, la présence de cristaux a aussi son influence sur le mode de conduction dans les multicouches périodiques métal/oxyde (§. III.1.3.a) et seul ce paramètre peut symboliser la diffusion (perte) longitudinale dans l'équation V.05. Afin d'entrevoir cette dernière composante, il semble nécessaire de comparer à nouveau les deux systèmes multicouches périodiques étudiés (Tab. V.11).

	TiO/Ti/TiO/TiO <sub>2</sub>	WO/W/WO/WO <sub>3</sub>
Quantité de cristaux dans $\lambda_{\text{met}}$	65 à 100 %	0 à 45 %
Quantité de cristaux dans $\lambda_{\text{ox}}$	0 à 25 %	0 %
Quantité de cristaux dans tout le film	20 à 55 %	0 à 25 %
Nombre d'interfaces métal/oxyde présentes (valeur moyenne)	16 à 50 (22)	12 à 440 (70)
Épaisseur des films (valeur moyenne)	320 à 435nm (350 nm)	300 à 720 nm (410 nm)
Paramètre $\beta$ (m <sup>-1</sup> )	$2,97 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$
Paramètre $\gamma$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	$5,80 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-6}$
Résistivité moyenne à température ambiante ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	$4 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-6}$

Tableau V.11. Récapitulatif de la présence cristalline observée par MET dans les deux systèmes étudiés et des paramètres calculés dans l'équation V.05.

Il ressort clairement de cette comparaison, une dépendance de la présence cristalline sur le paramètre  $\beta$ . En effet, même s'il est difficile de donner une moyenne de la proportion cristalline dans les deux systèmes, il y a quasiment deux fois plus de cristaux dans les couches métalliques des systèmes périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> que dans celles à base de tungstène (composante longitudinale). De plus, il y a statistiquement 3,2 fois plus d'interfaces traversées

<sup>7</sup> L'onde ou les porteurs se propagent d'une électrode à l'autre (x,y), la direction z symbolisant celle de la croissance des films.

dans les multicouches WO/W/WO/WO<sub>3</sub> que dans celles à base de titane (composante transversale). Avec un écart relatif de résistivité moyenne à température ambiante entre les deux systèmes de 19 %, le rapport moyen des deux composantes entre les systèmes pourrait alors être calculé autour  $2,6 \pm 0,5$  (moyenne entre la différence de cristallinité et du nombre d'interfaces traversées des deux systèmes). Cette dernière valeur se rapproche du rapport  $\beta_{Ti}$  sur  $\beta_W$  qui est de 2,95, ce qui appuierait la validité de l'influence d'une composante longitudinale dans la détermination du paramètre  $\beta$  des systèmes multicouches périodiques métal/oxyde.

### III.2.2. La limite basse où $\lambda_{ox} = 0$ nm reliant la résistivité à celle du métal pur

Avant de clore ce chapitre, il convient de discuter des limites des modèles de conduction et de la relation structure/propriétés électriques proposée pour les systèmes multicouches périodiques métal/oxyde. Les modèles proposés précédemment ont pour but de comprendre qualitativement la conduction à travers les structures métal/oxyde à multiples interfaces périodiques. Bien qu'étant en partie basés sur des hypothèses, ceux-ci sont étayés de résultats et ces modèles tentent alors de refléter la réalité des mesures obtenues. Le résultat principal de cette thèse est celui de l'équation V.05 caractérisant la résistivité en fonction des paramètres structuraux des systèmes multicouches. Dans le cas des systèmes à base de titane, cette relation démontre qu'à la condition limite où il n'y aurait pas de couche d'oxyde ( $\lambda_{ox} = 0$  nm), la résistivité à température ambiante serait celle du titane massif. En revanche et en ce qui concerne les multicouches à base de tungstène, avec la même condition, la résistivité n'atteindrait pas celle du massif. Les raisons peuvent être multiples et/ou combinées :

- Le grand nombre d'interfaces présentes engendrerait une grande somme de barrières de potentiel pour traverser la couche d'oxyde, ce qui conduirait à une forte atténuation du flux de courant à travers les multicouches.
- Si l'épaisseur totale n'est pas entièrement traversée par les porteurs de charge et si la couche d'oxyde n'est qu'une barrière de potentiel à traverser, alors et dans ce cas, l'équation V.05 impute donc une trop forte contribution aux paramètres  $\lambda_{ox}$  et  $e_{tot}$  dans sa formulation et n'est alors pas entièrement représentative de la réalité du mode de conduction dans les systèmes multicouches.
- L'impossibilité de différencier la phase W de celle de W<sub>3</sub>O aboutissant à la conclusion que la conduction dans les couches métalliques devrait être liée à celle du W massif alors

qu'elle pourrait être mise en relation avec celle d'un  $W_3O$  massif (conducteur). Or la résistivité à température ambiante de  $W_3O$  est  $2 \times 10^{-6} \Omega.m$  [41], ce qui relierait de façon convenable le paramètre  $\gamma$  calculé ( $1,49 \times 10^{-6} \Omega.m$ ) à cette dernière résistivité dans le cas des systèmes périodiques  $WO/W/WO/WO_3$ .

Les deux premières hypothèses n'étant pas cohérentes avec les résultats obtenus, seule la troisième pourrait expliquer pourquoi les systèmes à base de tungstène ne tendent pas vers la résistivité à température ambiante du métal pur. Mais, les limites de validités de conduction reliant les systèmes multicouches à leur conduction du métal pur massif sont discutables. En effet, la condition limite où  $\lambda_{ox} = 0$  nm, se base sur le fait que la structure multicouche est perdue et que l'épaisseur totale du film est d'un ordre de grandeur ( $e_{tot} > 300$  nm) où la vibration du réseau cristallin est prédominante sur celle des grains (§. II.2). En effet,  $\gamma$  tend vers la résistivité du massif métallique seulement si l'épaisseur totale traversée par les porteurs de charge dépasse l'épaisseur critique où la valeur de la résistivité n'évolue plus en fonction de ce dernier paramètre (Chap. II. §. II.). Si l'épaisseur totale du film n'atteint que quelques nanomètres, l'équation V.05 ne traduit pas la grande augmentation de résistivité qui se produirait alors, puisqu'il n'y aurait pas assez de matière pour transporter un assez grand nombre de charges. Ce constat est d'autant plus vérifié si la période  $\Lambda$  des systèmes multicouches est de l'ordre de quelques nanomètres puisque la teneur en métal en serait grandement réduite. Toutefois, la limite basse de résistivité à température ambiante traduisant le comportement électrique des systèmes produits se situerait autour de  $10^{-6} \Omega.m$  puisque qu'aucune multicouche n'a pu être mesurée en dessous de cette valeur.

### III.2.3. La limite haute où $\lambda_{met}$ est faible et $e_{tot}$ très grande

Avec la même idée, l'interprétation de la limite haute de résistivité à température ambiante est à effectuer en conservant la structure multicouche et les ordres de grandeur des périodes  $\Lambda$  et des sous-périodes  $\lambda$  produites. En effet, si cette fois l'épaisseur tend vers l'infini, la résistivité à laquelle on pourrait s'attendre ne serait pas celle du massif isolant ou semi-conducteur puisque les valeurs de résistivité à température ambiante sont liées à la présence des couches métalliques. Il faut alors tenir compte du coefficient  $\beta$  de l'équation V.05 en tant qu'épaisseur critique ( $e_c$ ) que les porteurs de charge sont susceptibles de traverser. Dans ce cas, cette épaisseur critique serait de 337 et 990 nm respectivement pour les systèmes tungstène et titane. Il est alors possible d'extrapoler la valeur maximale de  $\beta \times (e_{tot}/\chi^2)$ . Or si  $e_{tot} = e_c = 1/\beta$ , cela revient à ne tenir compte que du paramètre  $1/\chi^2$ . Il faut alors considérer, soit un rapport  $\chi^2$

suffisant pour traduire un comportement de conduction multicouche semblable à celui produit lors de cette thèse, soit une épaisseur maximale d'oxyde que les porteurs de charge seraient susceptibles de traverser avec une épaisseur minimale  $\lambda_{\text{met}}$  permettant le transport de ces charges. Autrement dit, le choix peut se faire soit en prenant en compte les valeurs des plus petits paramètres  $\chi'$  calculés et produits (0,33), ou soit en extrapolant les conditions limites sur des valeurs de  $\chi'$  qui ne sont que potentiellement réalisables. Afin de rester cohérent avec les mesures obtenues, la valeur de  $\chi'$  peut donc être fixée à 0,33. Ainsi, cette interprétation amène à calculer les limites hautes de résistivité à température ambiante qui seraient du même ordre de grandeur pour les deux systèmes étudiés. Les systèmes multicouches périodiques à base de titane atteindraient leurs limites de résistivité à température ambiante autour de  $1,15 \times 10^{-5} \Omega.m$  et ceux à base de tungstène tendraient vers  $3,08 \times 10^{-5} \Omega.m$ . Il est alors possible de mieux cerner ce qui est potentiellement réalisable en termes de variation de comportement électrique grâce à la technique de nanostructuration périodique métal/oxyde par RGPP.

## IV. Conclusion

Les études d'effet Hall et des comportements électriques en température ont mis en évidence un caractère métallique dans les systèmes multicouches métal/oxyde périodiques produits par RGPP. En effet, le transport des charges est assuré par des porteurs de type n, soit des électrons, et leur concentration est caractéristique d'un comportement métallique.

De plus, les valeurs de TCR révélées par l'étude en température mettent en évidence un comportement électrique stable en fonction de cette dernière. En effet, les systèmes multicouches périodiques métal/oxyde peuvent atteindre l'ordre de grandeur négligeable de moins de 1 % de variation pour une évolution de 175 K. Ce constat prévaut pour les structures WO/W/WO/WO<sub>3</sub> périodiques qui en plus permettent une élaboration sur une plus grande gamme d'épaisseurs de films et de rapports métal/oxyde (équivalent à  $\chi'$ ).

Puis, une relation entre les paramètres structuraux des films périodiques métal/oxyde et leurs valeurs de résistivité à température ambiante a été proposée, discutée et interprétée. Il est alors possible de prévoir la résistivité à température ambiante des deux systèmes étudiés.

Enfin des modèles qualitatifs traduisant le comportement et le transport des porteurs de charge à travers les systèmes multicouches métal/oxyde périodiques ont pu être proposés grâce à la combinaison de tous les outils et méthodes de caractérisation utilisés lors de cette thèse.

## Bibliographie du chapitre V

- [1] G. Reiss *et al.*, *Physical Review Letters*, 56, (1986), p2100.
- [2] S. Kasap *et al.*, « Handbook Springer of Electronic and Photonic Materials », Springer Edition, (2006), p32.
- [3] J. L. Teyssier, H. Brunet, « Introduction à la physique des matériaux conducteurs et semi-conducteurs », Dunod Paris ed., (1992), p204.
- [4] F. Lévy, « Physique et technologie des semi-conducteurs », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1995), Chap 18, p2.
- [5] D.E. Marshall, *Physical Review*, 61, (1942), p56.
- [6] M. Gillet *et al.*, *Thin Solid Films*, 467, (2004), p239.
- [7] E.H. Sondheimer, *Advances in Physics*, 1, (1952), p1.
- [8] H. Marom, M. Eizenberg, *Journal of Applied Physics*, 96, (204), p3319.
- [9] C.A. Kraus, *Physical Review*, 6, (1914), p159.
- [10] L.L. Kazmerski, D.M. Racine, M.S. Ayyagari, *Journal of Applied Physics*, 46, (1975), p2658.
- [11] J. Zelenka, V. Chudora, J. Rehak, K. Rohacek, *Thin Solid Films*, 200, (1991), p239.
- [12] J.M. Chappé *et al.*, *Applied Surface Science*, 253, (2007), p5312.
- [13] I. Goldfarb *et al.*, *Applied Physics A*, 107, (2012), p1.
- [14] T. Minami, *Thin Solid Films*, 516, (2008), p5822.
- [15] J.W.Y. Seto, *Journal of Applied Physics*, 46, (1975), p5247.
- [16] D.C. Look, « Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices », Wiley, New-York, USA, (1989), p77.
- [17] O. Banakh *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 151-152, (2002), p273.
- [18] D.S. McLachlan, *Physical Review B*, 25, (1982), p2285.
- [19] J. Guérin, K. Aguir, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 104, (2005), p289.
- [20] K. Aguir, C. Lemire, D.B.B. Lollman, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 84, (2002), p1.
- [21] P. Knauth, J.M. Debierre, G. Albinet, *Solid State Ionics*, 121, (1999), p101.
- [22] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical Review*, 95, (1995), p69.

- [23] M. Ampo *et al.*, « Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based », Springer Edition, (2010), p506.
- [24] R.S. Vemuri, K.K. Bharathi, S.K. Gullapalli, C.V. Ramana, *ACS Applied Materials Interfaces*, 9, (2010), p2623.
- [25] K. Fuchs, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34, (1938), p100.
- [26] K.S. Bhat, S.K. Datta, C. Suresh, *Thin Solid Films*, 332, (1998), p220.
- [27] J.R. Sambles, *Thin Solid Films*, 106, (1983), p321
- [28] A.A. Cottey, *Thin Solid Films*, 1, (1967), p297.
- [29] M.S.P. Lucas, *Journal of Applied Physics*, 36, (1965), p1632.
- [30] Y. Namba, *Journal of Applied Physics*, 39, (1968), p6117.
- [31] Y. Namba, *Japanese Journal of Applied Physics*, 9, (1970), p1326.
- [32] S.B. Soffer, *Journal of Applied Physics*, 38, (1967), p1710.
- [33] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, *Physical Review B*, 1, (1970), p1382.
- [34] C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser, *Thin Solid Films*, 62, (1979), p189.
- [35] O.P. Pahuja, « Solid State Physics », LAXMI publication, (2005), p186.
- [36] J. Sólyom, « Fundamentals of the Physics of Solids: Volume II: Electronic Properties », Springer Edition, (2009), p75.
- [37] H. Fredriksson, U. Åkerlind, *Physics of Functional Materials*, Wiley, (2008), p161.
- [38] S.G. Springer, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 151, (2002), p51.
- [39] C.J. Urban *et al.*, « DC and RF Characterization of NiSi Schottky Barrier MOSFETs with Dopant Segregation », Julich, (2003).
- [40] H. Jung *et al.*, *Physical Review B*, 80, (2009), p125413.
- [41] E. Lasnner *et al.*, « Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemicals compounds », Plenum Publishers, (1999), p154.

# Chapitre VI. Structure multicouche périodique : ouverture sur une nanostructuration RGPP et GLAD

---

La technique RGPP a permis d'élaborer des structures métal/oxyde multicouches périodiques et nanométriques. Ces structures ont pu être reliées à leurs comportements électriques en température. Toutefois, il reste des axes à développer après cette thèse. Ce chapitre détaille quelques exemples de diverses perspectives liées à ces travaux. Tout d'abord, il se concentre sur les études qui restent à mener pour relier les structures des couches produites aux conditions opératoires RGPP employées ainsi que celles concernant la caractérisation des propriétés de ces films périodiques. Enfin, une dernière étude est développée sur les autres types de nanostructuration qu'il est possible de réaliser avec les techniques d'élaboration à disposition.

## I. Variation des conditions opératoires RGPP

Quels que soient les matériaux utilisés, les systématiques d'élaboration d'échantillons ont toutes été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Avec les courbes de tension/pression relevées au cours de ces travaux, nous nous sommes rendu compte que la valeur de la différence de potentiel qui existe entre le substrat et la cible pouvait décrire la composition finale de la couche ou sous-couche déposée. Or, c'est bien le débit de gaz inséré au cours du temps qui va influencer la nature de la couche déposée et donc la différence de potentiel relevée au cours du dépôt. En effet, la constante est le flux de courant traversant la cible et c'est la variation de permittivité électrique (ou plus simplement la résistance) du système global (cible, gaz, plasma ...) qui va engendrer la modulation de la tension entre l'injection ou la non injection d'oxygène.

Ainsi, afin de comprendre comment relier empiriquement la composition finale d'une couche aux conditions opératoires, il sera nécessaire de développer d'autres systématiques d'élaboration. Les différentes perspectives d'études liées aux variations des conditions opératoires RGPP vont donc être détaillées dans les paragraphes suivants. L'idée est aussi d'exploiter la technique de gaz réactif afin de moduler la composition finale des couches, puisque ceci permettrait de créer des films homogènes de référence composés de WO et TiO qui sont respectivement les couches interstitielles présentes aux interfaces des multicouches WO/W/WO/WO<sub>3</sub> et TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>. Cette élaboration d'échantillons de référence est en

effet primordiale pour finaliser la compréhension du mode de conduction dans les systèmes multicouches périodiques métal/oxyde.

### ***1.1. Influence du débit en O<sub>2</sub>***

La technique RGPP permet d'élaborer une très grande gamme de compositions chimiques entre un métal et son oxyde. Pour se faire, des pulses très courts sont injectés sur une période T modulable. Avec ce principe, des couches de cfc-TiO<sup>8</sup> ont déjà été élaborées dans la même enceinte de dépôt utilisée pour cette thèse. Réaliser une couche de WO par la méthode de gaz pulsé reste donc possible. Mais nous pouvons nous poser la question suivante : Est-ce que produire une couche en mode de gaz réactif pulsé produira une couche WO de même nature que celles dont nous avons fait l'observation dans le chapitre IV ? En effet, la détermination de la nature de cette couche a été conjointement basée sur les résultats de microscopie et de relevés tension/pression. Selon ces dernières observations, à une tension pouvait correspondre une composition. Or, en mode pulsé ou simplement réactif, tant que la tension cible sature avec l'injection d'oxygène (tension cible à son maximum), le dépôt sera composé de l'oxyde le plus stable (WO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>). Bien qu'engendrant des phénomènes non linéaires, la pulvérisation réactive non pulsée semble plus adéquate pour entreprendre des premières expériences afin d'obtenir une tension stable au cours du temps pour la relier à la composition.

De ce fait, moduler le débit d'oxygène injecté au cours du temps semble être une étude intéressante à mener afin de créer des couches d'échantillons témoins composées de WO et de TiO. Ainsi, un débit d'O<sub>2</sub> de 10 et 20 sccm a été utilisé pour produire respectivement des couches de WO<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub>. Il reste donc une marge de manœuvre pour élaborer ces couches témoins déficientes en oxygène (WO et TiO) en réduisant le débit d'oxygène. Des études EELS plus approfondies ayant été menées pour les multicouches WO/W/WO/WO<sub>3</sub>, la suite va s'attacher aux systèmes tungstène.

Un premier test a été lancé sur un échantillon multicouche avec de très fines couches métalliques utilisées pour séparer les couches d'oxydes produites avec différents débits d'oxygène (argon constant). Cette technique permet d'analyser l'influence du débit d'O<sub>2</sub> sur la composition de la couche d'oxyde en ne préparant et n'analysant qu'un seul échantillon. L'analyse EDX menée avec le MET sur cet échantillon révèle des résultats intéressants. En

---

<sup>8</sup> N. Martin, A. Besnard, *International Journal of Materials and Product Technology*, 39, (2010), p159.

effet, le débit a été modulé de 1 à 10 sccm et pourtant seules les couches produites avec 1 sccm de débit présentent une différence de composition (Fig. VI.1).

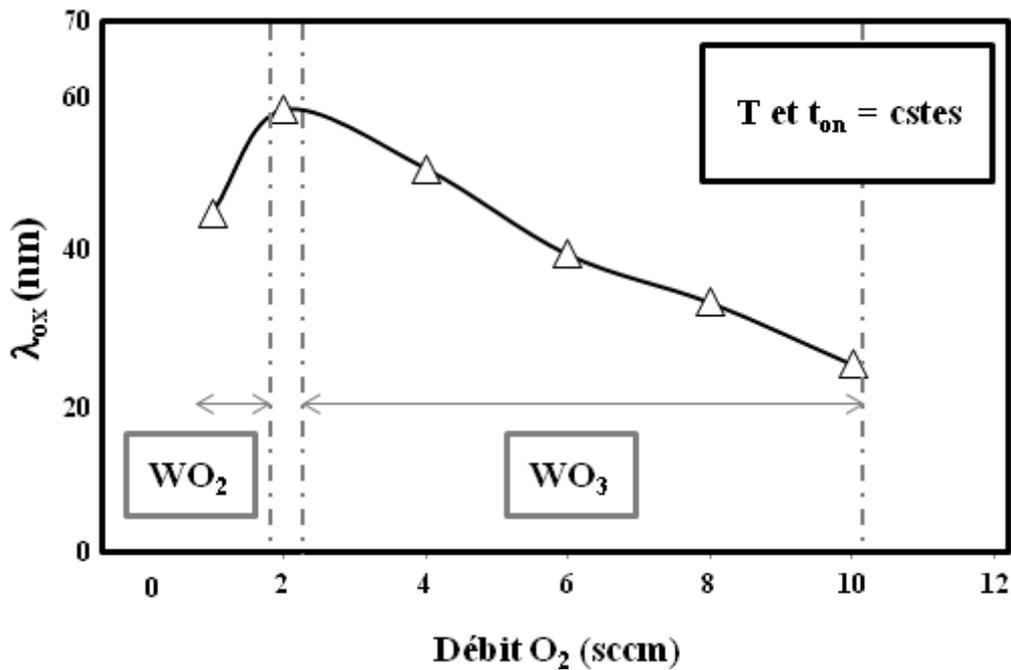


Figure VI.1. Variation de l'épaisseur d'oxyde déposée en fonction du débit d'oxygène injecté avec annotation des stœchiométries relevées par EDX.

En effet, la proportion atomique d'oxygène chute de 75 à 66 % at. en passant d'un débit de 4 à 1 sccm. Les couches d'oxydes élaborées avec 2 sccm d'O<sub>2</sub> présentant une proportion atomique en oxygène de 72 % at., celles-ci sont considérées en première approximation comme étant du WO<sub>3</sub>. De plus, l'étude MET haute résolution révèle que toutes les couches d'oxydes déposées sont amorphes quel que soit le débit d'O<sub>2</sub> injecté.

En premier lieu, ces résultats sont en accord avec les compositions relevées dans le chapitre IV pour les couches d'oxydes. Ensuite, il est intéressant de relever que les couches d'oxydes WO<sub>3</sub> peuvent être déposées deux fois plus rapidement en gardant leur stœchiométrie. Cependant, des tests de densité devraient être réalisés afin de comprendre ce phénomène. En effet, soit la pression de pulvérisation joue un grand rôle sur la vitesse de dépôt (comme supposé dans le Chap. IV. §. V.3.), soit la densité de la couche déposée change en fonction du débit d'oxygène. Toutefois, en ce qui concerne la composition, il convient de noter que les courbes de tension peuvent à nouveau expliquer les résultats EDX obtenus (Fig. VI.2).

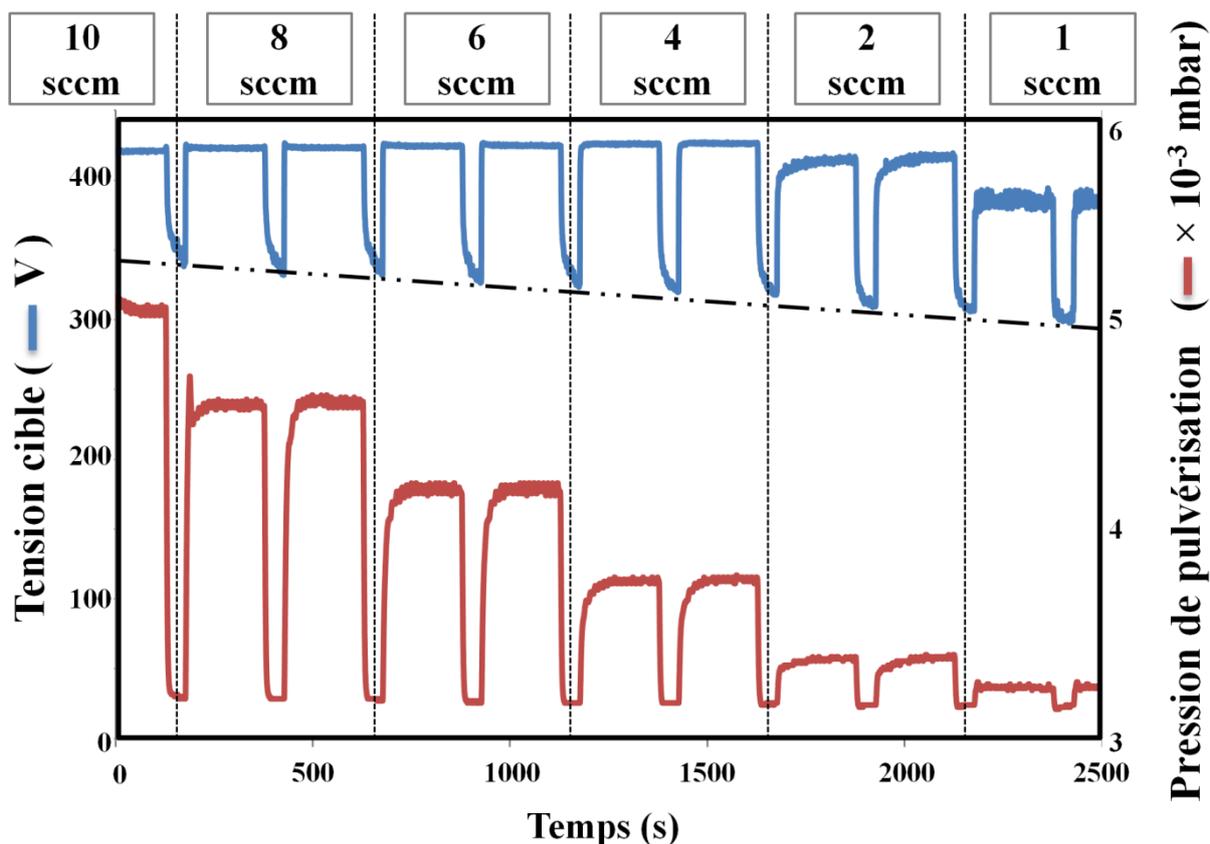


Figure VI.2. Relevés de tension et de pression en fonction du temps et du débit d'oxygène.

Dans ces relevés de tension, on peut constater que la valeur moyenne de la ddp entre la cible et le substrat est constante de 10 à 4 sccm puisque la cible est saturée en oxygène. Elle passe d'une valeur de 425 à 415 V quand le débit est réduit de 4 à 2 sccm. Ces 10 V pourraient expliquer la faible variation de composition relevée plus haut. Toutefois, cette valeur moyenne de tension chute à 385 V quand le débit d'O<sub>2</sub> n'est que de 1 sccm. Il faut donc une différence de 40 V afin de changer la stœchiométrie et passer de WO<sub>3</sub> à WO<sub>2</sub>. Si on extrapole ces résultats, on peut constater qu'il faut bien une différence de 120 V pour passer d'une pulvérisation métallique (W) à celle d'un composé WO<sub>3</sub> (cf. Chap. III. §. I.3.). La composition W<sub>3</sub>O pourrait donc se situer autour d'une tension de  $320 \pm 5$  V. Mais il convient de constater la limite de cette étude de l'influence du débit d'oxygène sur la composition puisqu'on atteint le débit minimum injectable avec précision pour une valeur de 1 sccm d'oxygène.

Toutefois, avant de clôturer cette étude, il semble intéressant de noter que le débit de gaz réactif influence la valeur moyenne de tension du mode de pulvérisation métallique puisque celle-ci passe d'une valeur de 330 à 305 V au cours du dépôt. Ce point mériterait

donc aussi une étude afin de compléter les connaissances sur la relation structures nanométriques/conditions opératoires de la technique de dépôt RGPP. Enfin, une étude des autres systèmes (Ti/TiO<sub>x</sub> et Ta/TaO<sub>x</sub>) reste à être développée puisqu'elle permettrait de valider ces précédentes hypothèses comme des résultats.

## 1.2. Influence du débit en Ar

Puisque le débit d'oxygène ne peut descendre en deçà de 1 sccm, celui de l'argon (gaz neutre) pourrait influencer la tension de la cible et donc produire des couches d'oxydes encore moins riches en oxygène que les couches WO<sub>2</sub> obtenues précédemment. Un échantillon test mêlant variation de débit d'argon et d'oxygène a été élaboré. Le tableau VI.1 met en lumière la non influence du débit d'argon sur la vitesse de dépôt. En effet, comme précédemment, la période T et le temps d'injection t<sub>on</sub> sont restés constants au cours du dépôt et il convient de noter que l'épaisseur de la couche d'oxyde ( $\lambda_{ox}$ ) ne varie pas alors que le débit d'argon est multiplié par 2,5. Pourtant la pression partielle d'argon varie de 3,1 à 7,1 × 10<sup>-3</sup> mbar pour ce même changement de débit d'argon. Il semblerait alors que le débit d'oxygène soit le paramètre déterminant le taux de pulvérisation de la couche d'oxyde. En effet, on retrouve les mêmes vitesses de dépôt (V<sub>ox</sub>) que celles calculées dans l'étude précédente (Tab.VI.1).

$\lambda_{ox} (\pm 0,5nm)$	25,0	32,5	33,0	33,5	33,0	16,0
q <sub>Ar</sub> (sccm)	30	12	24	24	30	12
q <sub>O2</sub> (sccm)	1	2	2	2	2	10
P <sub>r</sub> (×10 <sup>-3</sup> mbar)	6,9	3,1	5,8	5,8	7,1	5
V <sub>ox</sub> (nm.min <sup>-1</sup> )	14,9	19,5	19,8	20,1	19,8	9,6

Tableau VI.1. Épaisseurs des couches d'oxydes  $\lambda_{ox}$  en fonction des débits d'argon et d'oxygène respectivement q<sub>Ar</sub> et q<sub>O2</sub>.

Les relevés de tension et de pression de pulvérisation montrent que le débit d'argon influence la ddp entre le substrat et la cible (Fig. VI.3). En effet, la tension du mode de pulvérisation métallique peut atteindre la valeur de 240 V ce qui permettrait de déposer un métal pur si l'hypothèse de la relation tension/composition est vérifiée. De plus, pour des débits d'argon et d'oxygène respectivement d'une valeur de 30 et 1 sccm, la tension entre la cible et le substrat prend la valeur de 340 V. Cette dernière valeur pourrait être celle du mode

de pulvérisation de la couche WO recherchée puisqu'elle permettrait de vérifier les premiers résultats EELS obtenus précédemment (Chap. IV. §. V.3.2.b.).

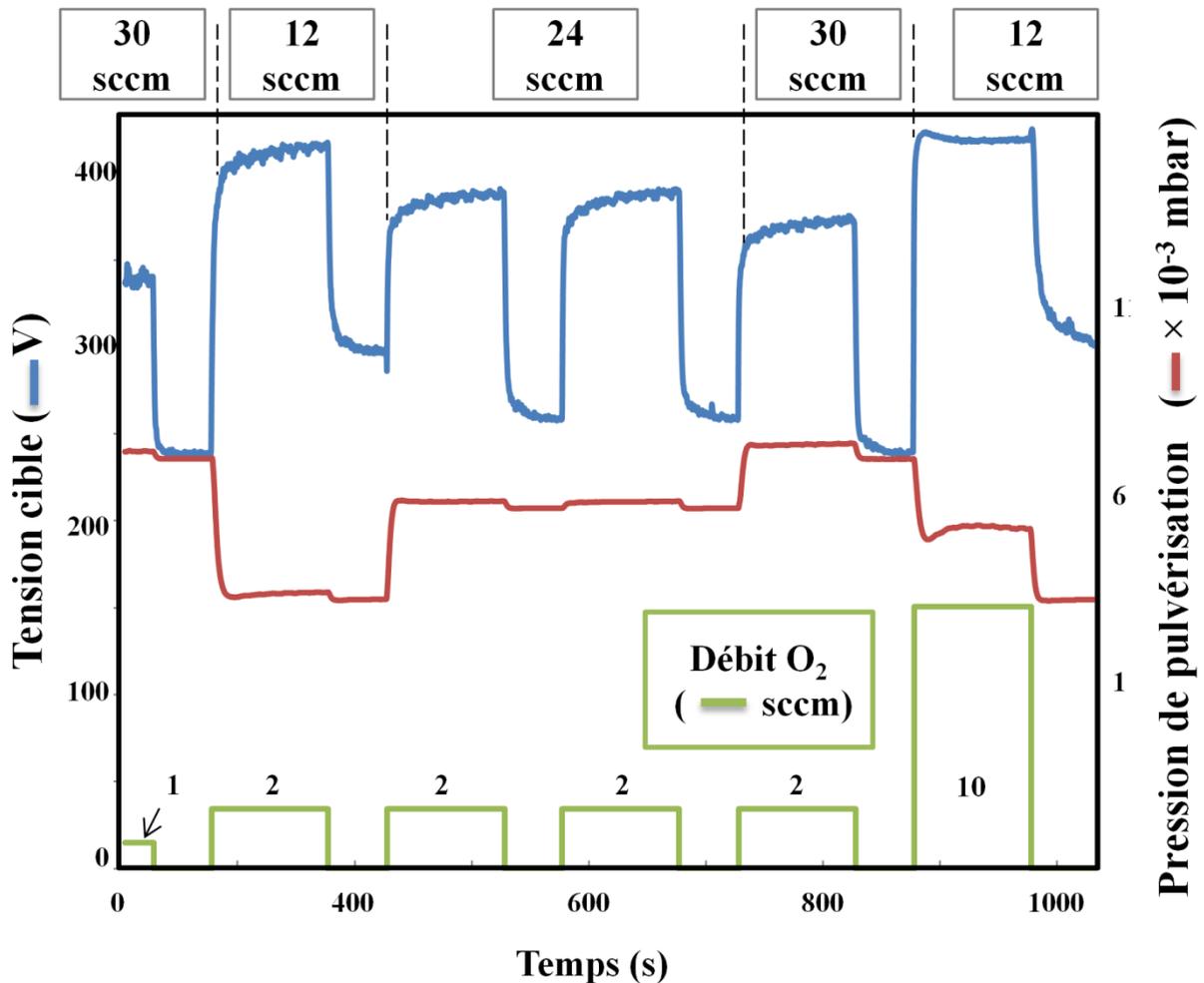


Figure VI.3. Relevés de la tension et la pression en fonction du temps et des débits d'argon et d'oxygène.

Ces deux précédentes études de l'influence des débits d'Ar et d'O<sub>2</sub> mériteraient aussi d'être réalisées sur les couches métalliques. En effet, il serait intéressant de travailler sur la production de couches métalliques les plus pures possibles puisque la composition de celles-ci est un des facteurs les reliant à leurs comportements électriques en température.

## **II. Variation de nanostructures : RGPP et GLAD**

### ***II.1. Autres possibilités de nanostructurations multicouches périodiques***

#### **II.1.1. Suppression des couches interstitielles TiO et WO**

Premièrement, une des études qui mériterait d'être menée est celle de l'influence de la présence des sous-couches TiO et WO sur les comportements électriques en température. En effet, du fait de l'absence de ces dernières sous-couches dans la structure périodique, la loi exponentielle reliant les propriétés à la structure des multicouches serait-elle modifiée ou juste déplacée en terme de résistivité ? Serait-il aussi possible de remonter à une épaisseur critique traversée par les porteurs de charge plus précise et serait-elle modifiée par ce changement de structuration ? Des études restent donc à mener de ce côté et il est déjà techniquement possible de les réaliser. En effet, insérer un cache entre la cible et le substrat pendant les temps de transition d'injection et de non injection d'oxygène ( $t_{on}$  et  $t_{off}$ ) permettrait peut-être d'obtenir des interfaces beaucoup plus nettes. De plus, si le cache est pneumatique, il serait possible de le piloter simultanément en fonction des consignes de pulsation gérées par le logiciel LabView.

#### **II.1.2. Détermination précise d'épaisseurs critiques traversées par les porteurs de charge**

Un autre type de nanostructuration est envisageable dans le but d'affiner l'étude de l'influence de la structure sur le comportement électrique en température. En effet, il serait intéressant de vérifier la valeur des épaisseurs critiques dans les mesures de résistivité. Il serait tout d'abord possible d'envisager une élaboration systématique d'ajout par incrémentation entre chaque échantillon d'une période constante  $\Lambda$  afin de modifier son épaisseur totale. Une fois la conductivité maximale atteinte, l'épaisseur critique totale traversée par les porteurs de charge pourrait être déterminée. En ce qui concerne la détermination de l'épaisseur critique d'oxyde traversée, deux méthodes pourraient être utilisées. La première étant de faire varier les conditions opératoires de mesures (Chap. III. §. III.) et la seconde, la structuration sous la forme symétrique<sup>9</sup> (Chap. II. §. I.1.).

---

<sup>9</sup> Emprisonner une couche d'oxyde centrale entre deux couches métalliques afin d'en faire varier son épaisseur et en étudier l'influence afin de déterminer l'épaisseur critique d'oxyde.

## ***II.2. Nanostructuration colonnaire de multicouches périodiques :***

### ***Combinaison RGPP et GLAD***

Suite à tous ces travaux menés sur la structuration périodique de couples métal/oxyde, la question est de savoir s'il est possible de conserver une structure périodique sous la forme d'architectures 3D. Ces structures périodiques et colonnaires n'ayant jusqu'alors jamais été réalisées, nous souhaitons tout d'abord observer si le couplage de la technique utilisée lors de ces travaux (RGPP) avec la configuration de dépôt sous incidence oblique (GLAD) permettrait la création de ces structure 3D périodiques. Ainsi, les premiers tests d'élaboration d'échantillons ont été réalisés pour des périodes  $\Lambda$  constantes avec les couples de matériaux à base de tungstène puis de tantale. La nanostructuration GLAD d'un matériau homogène change complètement les propriétés de ce dernier comparé à sa conformation de films minces non poreux (Chap. I. §. III.2.3.). Quel serait alors l'éventail de propriétés fonctionnelles qu'il serait possible d'obtenir avec la combinaison des structures périodiques ?

### **II.2.1. Nanostructuration colonnaire 1D**

#### **a) Etude MEB**

L'influence de l'angle d'incidence<sup>10</sup>  $\alpha$  sur la croissance colonnaire a tout d'abord été étudiée et l'existence d'un système colonnaire est révélée à partir d'un angle supérieur à  $60^\circ$ . Quand  $\alpha$  vaut  $80^\circ$ , les colonnes sont clairement distinctes les une des autres (Fig. VI.4).

La microscopie électronique à balayage permet d'imager ces systèmes réalisés à  $80^\circ$  et de mesurer la taille des colonnes. Ces dernières possèdent un diamètre aléatoire inférieur à 200 nm. En revanche, leur direction de croissance est homogène et la microscopie électronique permet de mesurer un angle  $\beta$ <sup>11</sup> égal à  $40^\circ$ . Tait *et al.*<sup>12</sup> proposent une loi permettant de prévoir cet angle aux alentours de  $55^\circ$  (Chap. I. §. III.2.1.). Comme les architectures séparées les unes des autres ne sont observées qu'au-delà de  $\alpha > 60^\circ$ , ceci pourrait expliquer pourquoi l'angle  $\beta$  théorique est aussi éloigné de la valeur mesurée. Cependant, dans le calcul effectué précédemment, nous ne tenons pas compte des considérations géométriques et des conditions opératoires comme le préconisent Tait *et al.*

---

<sup>10</sup> Angle entre la normale au substrat et le flux directif de matière incident.

<sup>11</sup> Angle entre la normale au substrat et la direction de croissance des colonnes.

<sup>12</sup> R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, *Thin Solid Films*, 226, (1993), p196.

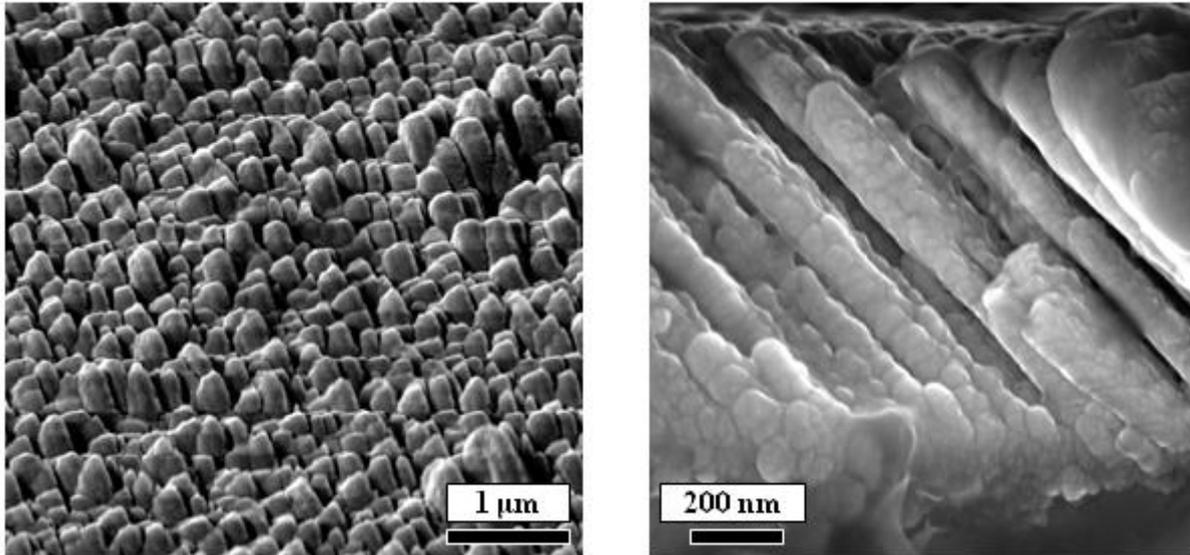


Figure VI.4. Clichés MEB en mode électrons secondaires a) de la surface et b) de la tranche d'un échantillon colonnaire  $W/WO_x$ .

#### b) Etude MET

La microscopie électronique en transmission a permis d'imager un fort contraste entre les couches métalliques et oxydées (Fig. VI.5). En effet, la structure multicouche périodique métal/oxyde est conservée tout au long du dépôt. De plus, celle-ci débute directement avec des colonnes dès les premiers instants de croissance (Fig. VI.5.d). En revanche, l'étude METHR révèle que le diamètre des colonnes n'est pas du tout du même ordre de grandeur que celui observé au MEB. En effet, il est mesuré entre 5 et 10 nm (Fig. VI.5.c) et il semblerait que ces nano-colonnes constituent la structure des plus grosses colonnes observées au MEB. La différence de résultat entre les deux méthodes de microscopie électronique pourrait s'expliquer par le fait qu'une très faible énergie incidente avait été utilisée dans le cas du MEB. En effet, les phénomènes de charges à la surface de l'échantillon engendrés par la différence de conductivité des couches métalliques et oxydées imposait de réduire l'énergie des électrons incidents afin d'obtenir une bonne résolution d'imagerie. Toutefois, l'observation METHR montre que les nano-colonnes sembleraient se torsader entre elles à l'instar d'une corde pour former des colonnes avec un diamètre de plus en plus grand au fur et à mesure de la croissance. Mais une étude tomographique serait nécessaire afin de vérifier ce constat.

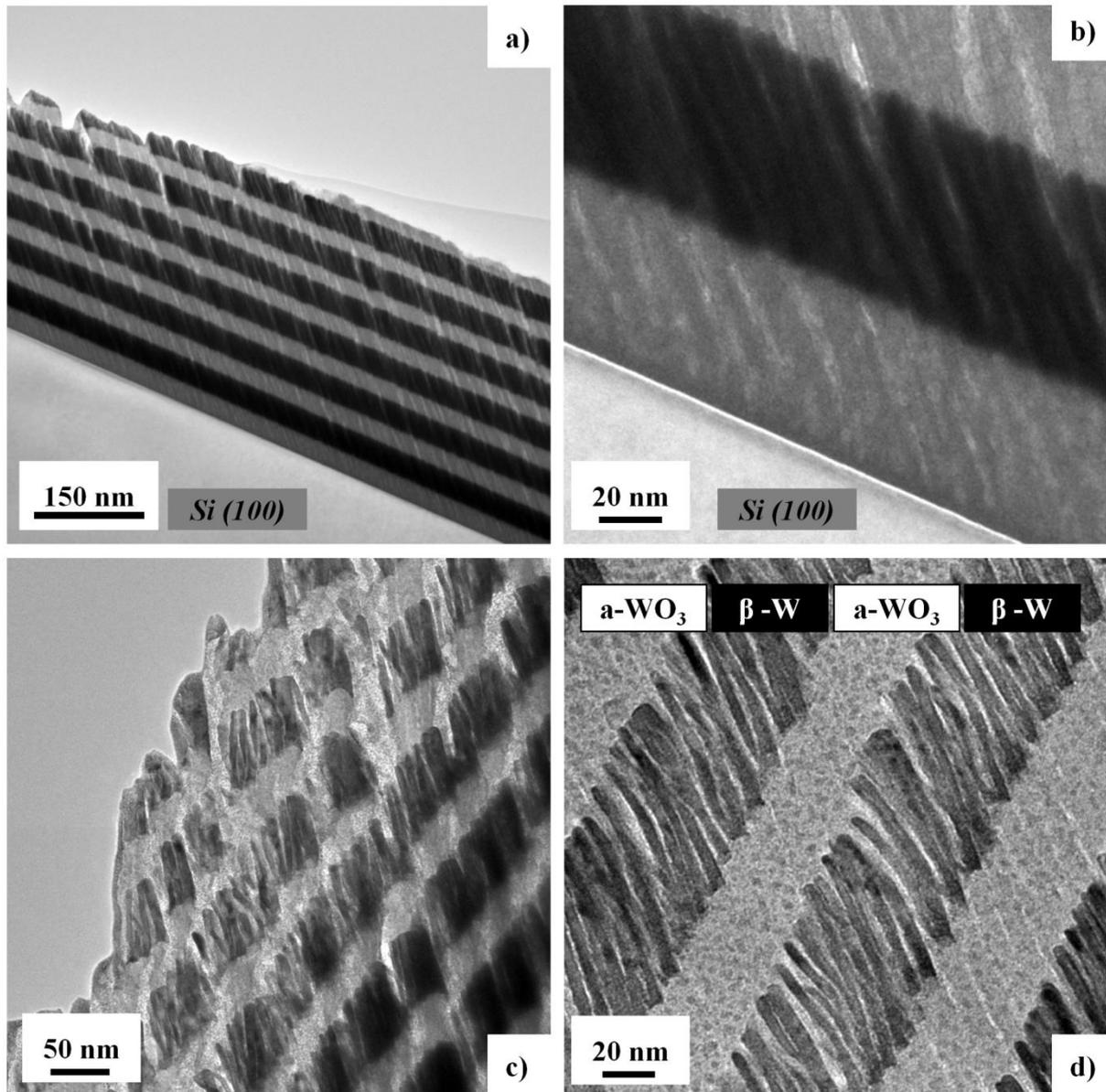


Figure VI.5. Clichés METHR d'un échantillon GLAD 1D multicouche périodique W/WO<sub>3</sub> imageant (a) toute l'épaisseur du dépôt, (b) l'interface substrat/dépôt, (c) la fin de la croissance et (d) les nano-colonnes constituées de cristaux de  $\beta$ -W et de WO<sub>3</sub> amorphe respectivement pour les couches métalliques et oxydées.

De manière générale, une augmentation du diamètre colonnaire est observée à travers l'épaisseur d'un dépôt dans les croissances GLAD PVD<sup>13</sup>. Dans notre cas et en première

<sup>13</sup> K. Robbie, Thèse de doctorat à l'Université de l'Alberta, CANADA, « *Glancing angle deposition* », (1998).

approximation, il semblerait alors que la structure multicouche périodique influence ce constat puisque la croissance colonnaire obtenue dans cette étude semble conserver un diamètre de colonne inchangé à travers l'épaisseur du dépôt. Le régime de pulsation RGPP semble alors « contrer » le phénomène d'écrantage engendré par la configuration de dépôt sous incidence oblique. En effet, les couches d'oxydes semblent en premier lieu recouvrir et/ou combler la porosité présente entre chaque nano-colonne métallique avant de croître de façon colonnaire. Toutefois, il convient de noter que ce sont bien ces couches d'oxydes qui sont à la base du dépôt et que celles-ci débutent avec une croissance colonnaire. L'effet de « torsade » alors observé pour les nano-colonnes métalliques pourrait être dû à la différence d'angle d'incidence avec lequel arrive le flux de particules métalliques au cours du dépôt comparé à celui des particules oxydées. En effet, la différence d'énergie incidente entre ces deux types de flux pourrait expliquer ce phénomène.

#### **c) Etude EDX**

L'étude EDX par pointés révèle une composition stable entre les systèmes à base de tungstène GLAD et non GLAD. En effet, les couches d'oxydes restent composées par un oxyde stœchiométrique  $WO_3$ . De plus, les couches métalliques se révèlent être composées uniquement de W pur (pas d'oxygène détecté). Il convient de noter que les couches élaborées sous incidence oblique GLAD possèdent une très faible vitesse de dépôt comparée à celles obtenues sous incidence normale. En effet, un dépôt GLAD peut nécessiter une durée d'élaboration huit fois plus importante pour obtenir une même épaisseur de film. De ce fait, la cinétique est beaucoup plus lente que lors d'un dépôt RGPP sous incidence normale et la composition finale de la couche métallique est alors moins influencée par les temps de transitions<sup>14</sup> qui existent entre les régimes de pulsation d' $O_2$  (Chap. IV. §. V.3.1.).

#### **d) Structure cristalline : Etude METHR**

En ce qui concerne la structure cristalline, l'étude METHR montre que les couches d'oxydes GLAD sont complètement amorphes. De plus, grâce à la combinaison entre les clichés SAED et les analyses EDX, les couches métalliques ont pu être caractérisées comme étant composées d'une seule phase cristalline correspondant à un métal pur. En effet, les nano-colonnes métalliques sont complètement cristallines et la phase observée est du  $\beta$ -W.

---

<sup>14</sup>  $\delta_2$  et  $\delta_4$  : domaines de transition engendrant les sous-couches TiO et WO respectivement des systèmes multicouches périodique TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et WO/W/WO/WO<sub>3</sub>.

Les systèmes colonnaires 1D à base de multicouches métal/oxyde et élaborés par l'association des techniques RGPP et GLAD sont donc périodiquement composés d'alternances  $\beta$ -W/a-WO<sub>3</sub>. La différence de structure cristalline entre ces deux types de couche pourrait aussi expliquer l'impression de torsade observée dans le cas des nano-colonnes métalliques cristallines.

L'homogénéité des structures colonnaires périodiques métal/oxyde ayant été démontrée pour la configuration 1D, ce constat nous a mené à pousser l'expérience jusqu'à la nanostructuration de couches périodiques métal/oxyde dans les conformations en deux et trois dimensions.

### II.2.2. Nanostructuration colonnaire 2D et 3D

L'étude STEM permet de conclure sur la stabilité de composition élémentaire et sur la conservation des alternances métal/oxyde dans les structures GLAD colonnaires 2D et 3D (Fig. VI.6).

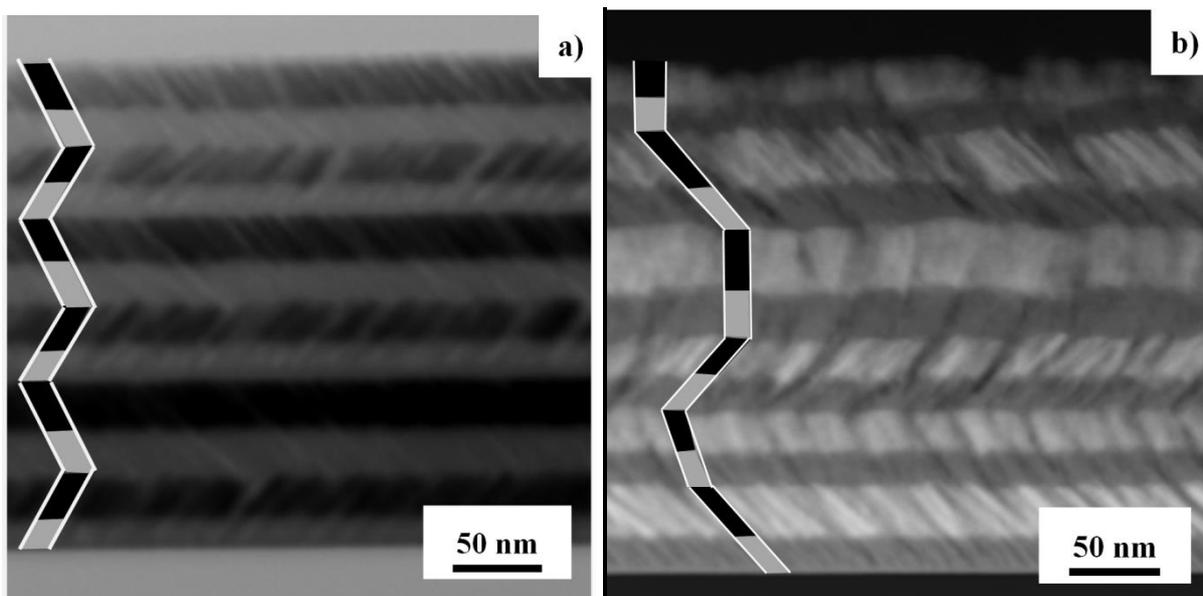


Figure VI.6. Cliché STEM a) en champ clair et b) en champ sombre des structures périodiques métal/oxyde (Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) colonnaires avec leurs représentations graphiques a) en 2D zigzag sur une période  $\Lambda = 52$  nm et b) en 3D pour une spire carrée sur une période  $\Lambda = 50$  nm.

De plus, les couches métal/oxyde conservent leur structure cristalline<sup>15</sup> tout au long du dépôt et ce, quel que soit le matériau ou la configuration dimensionnelle utilisé. Cependant, la dimension de la période  $\Lambda$  semble être affectée par la configuration 2D et 3D. En effet, l'angle  $\phi$ <sup>16</sup> (Chap. I. §. III.2.1.) varie à la fin de chaque période  $\Lambda$ . Ceci a pour conséquence d'engendrer « un nouveau début » de croissance puisque la configuration assurant le phénomène d'écrantage n'est plus la même. De plus, la croissance reprend sur une interface non plane comparée aux premiers instants de croissance sur substrat de silicium. Comme chaque période  $\Lambda$  de dépôt redémarre alors dans une configuration différente de la précédente, la conservation de la période  $\Lambda$  semble alors difficile comparée aux simples systèmes périodiques métal/oxyde par RGPP.

### III. Conclusion

L'étude plus approfondie des courbes tension/pression a montré que les conditions opératoires RGPP influencent la composition finale des couches d'oxydes. En effet, des couches stœchiométriques de  $\text{WO}_2$  amorphe ont pu être déposées. De plus, d'un point de vue technique, cette dernière étude a permis de constater qu'il était possible de doubler la vitesse de dépôt des films d'oxydes tout en réduisant par cinq la quantité d'oxygène injectée.

La combinaison des deux techniques GLAD et RGPP a permis d'élaborer les premières alternances périodiques métal/oxyde nanostructurées dans les trois directions de l'espace. Deux systèmes à base de tungstène et de tantale ont pu être élaborés sous incidence oblique et caractérisés comme étant colonnaires et périodiques. Les études METHR et EDX révèlent que la structure de ces matériaux comporte les phases  $\beta\text{-W/a-WO}_3$  et  $\alpha\text{-Ta/a-Ta}_2\text{O}_5$  respectivement pour les systèmes à base de tungstène et de tantale. Cette structuration périodique pourrait avoir de nombreuses applications dans le domaine de la réactivité et de l'optique puisque que ces systèmes possèdent une grande surface spécifique et que l'alternance métal/oxyde combinée avec l'orientation 3D pourrait avoir une influence sur l'indice optique du film afin d'en faire un métamatériau.

---

<sup>15</sup>  $\beta\text{-W/a-WO}_3$  et  $\alpha\text{-Ta/a-Ta}_2\text{O}_5$  respectivement pour les systèmes GLAD à base de tungstène et tantale.

<sup>16</sup> Angle de rotation autour de la normale au substrat variant de 0 à  $2\pi$  (repère cylindrique).

## *Conclusion générale*

---

L'objectif de réaliser des structures périodiques métal/oxyde a été atteint grâce à la méthode d'élaboration de films minces par pulvérisation cathodique DC magnétron en mode de gaz réactif pulsé. En effet, les trois systèmes multicouches étudiés se sont révélés être nanostructurés avec des alternances métal/oxyde périodiquement reproduites à travers l'épaisseur des dépôts. Les cycles de pulvérisation métal/oxyde du procédé de gaz réactif pulsé ont donc produit des films à croissance régulière et périodique que ce soit d'un dépôt à l'autre et/ou au sein d'un même dépôt.

Ainsi, les structures multicouches ont pu atteindre une échelle nanométrique avec des épaisseurs de couches métalliques comprises entre 1,3 et 50,8 nm et d'oxydes entre 2,0 et 30,5 nm. De ce fait, les périodes métal/oxyde produites par pulvérisation cathodique vont de 3,3 à 78,6 nm, ce qui a engendré, en fonction du nombre de périodes, des épaisseurs totales de films oscillant de 235 à 720 nm.

Dans ces gammes d'échelles nanométriques, les différentes techniques de caractérisation (MET, DRX, XPS, MEB) ont permis d'établir des modèles de structures pour chaque couple de matériaux périodiques déposés par le procédé de gaz réactif pulsé. De plus, ces derniers modèles ont été affinés principalement par des études profilométriques. En effet, ils prennent en compte l'évolution de la structure interne lors de la variation des paramètres caractéristiques des multicouches (épaisseurs de couches, périodes, épaisseur totale ...) le long de la gamme d'échelles produites.

Les limites de la description structurale des systèmes périodiques métal/oxyde ayant été établies et discutées, il en ressort principalement une nette similitude entre les modèles proposés pour chaque matériau. En effet, bien que de nature différente, toutes les couches métalliques de chaque matériau possèdent des cristallites qui apparaissent si leurs épaisseurs dépassent 8 à 9 nm. De même, les couches d'oxydes sont caractérisées comme étant majoritairement amorphes quel que soit le système étudié. De plus, ces dernières couches sont toutes composées par leurs phases stœchiométriques d'oxydes les plus stables. En effet, celles-ci sont à chaque fois composées de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , de trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  et d'oxyde de tantale  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  respectivement pour les multicouches périodiques à base de titane, tungstène et tantale.

Des couches d'oxydes possédant une composition bien définie et très stable ont été obtenues grâce aux faibles temps d'exposition à l'oxygène des cibles métalliques au cours des

dépôts réalisés par la méthode de pulvérisation cathodique DC magnétron en mode de gaz réactif pulsé. Cependant, la cinétique de dépôt des couches métalliques s'est révélée être plus perturbée par l'empoisonnement en oxygène de la cible ce qui a engendré une composition élémentaire locale moins stable dans ce dernier cas. En effet, bien que cette composition soit majoritairement conditionnée par l'épaisseur de la couche de métal déposée, elle se révèle aussi dépendante des conditions opératoires utilisées.

La mise en relation de relevés de tension cible et de pression de pulvérisation avec les études profilométriques obtenues par microscopie électronique en transmission ont permis de mieux comprendre ces phénomènes cinétiques de dépôt ainsi que de conclure sur la présence de sous-couches interstitielles de l'ordre du nanomètre après la croissance des couches d'oxydes stables. Une fois ces domaines de transition terminés, les couches métalliques peuvent alors croître de manière plus homogène et révèlent alors une composition riche en métal. A la reprise de pulvérisation d'une nouvelle couche d'oxyde, un même domaine de transition est mis en lumière par les études spectroscopiques de pertes d'énergie des électrons et profilométriques des autres techniques de caractérisation.

En effet, les différentes techniques de caractérisation, et en particulier la microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer la structure périodique de chaque couple de matériaux déposés par RGPP. Ainsi, pour le couple à base de tungstène, il a été mis en évidence une structure périodique amorphe composée de couches  $\alpha$ - $\text{WO}_3/\alpha$ -W avec la présence d'inclusions cristallisées de  $\beta$ - $\text{W}_3\text{O}$  et/ou de  $\beta$ -W pour  $\lambda_{\text{met}}$  supérieure à 9 nm. Le même constat de structures périodiques et d'apparition de cristaux a pu être établi pour le couple  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$  à la différence d'une orientation cristalline préférentielle.

Une orientation préférentielle a aussi été observée pour le système périodique  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  avec la succession des phases  $\alpha$ - $\text{TiO}_2/\text{cfc-TiO}/\alpha$ -Ti et une croissance colonnaire cristallisée rutile- $\text{TiO}_2/\text{cfc-TiO}/\alpha$ -Ti traversant tout le dépôt multicouche.

La combinaison des études profilométriques EELS, EDX, METHR et celles des conditions opératoires a aussi permis de mieux identifier les composés en présence dans les sous-couches interstitielles. Ainsi, il a pu être montré que ces sous-couches aux interfaces sont composées de TiO dans le cas des systèmes à base de titane. De plus, elles possèdent toujours une épaisseur constante car intrinsèquement liée aux conditions opératoires et au matériau utilisé lors du dépôt. Dans une première approximation, ces études permettent donc d'établir une structure périodique plus fine en concluant sur la présence

d'alternances périodiques TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub> et WO/W/WO/WO<sub>3</sub> respectivement dans le cas des systèmes à base de titane et de tungstène.

En outre, les études de microscopie électronique en transmission à haute résolution et de diffraction électronique révèlent la présence de cristallites et de nombreux défauts cristallins dans les multicouches périodiques RGPP. Leur présence s'accroît avec l'augmentation des épaisseurs de couches métalliques. En effet, la cristallinité est majoritairement représentée dans les couches métalliques des systèmes périodiques et celle-ci se retrouve accrue avec l'augmentation de l'épaisseur de ces couches riches en métal. De plus, la METHR permet de conclure que les systèmes à base de titane sont beaucoup plus défectueux que ceux élaborés à base de tungstène.

La présence de ces défauts dans les systèmes périodiques à base de titane et de tungstène influence la variation de leur résistivité électrique en température. En effet, les coefficients thermiques de résistance (TCR) caractérisant ces dernières variations ont parfois montré des évolutions négatives en fonction de la température dues majoritairement à la présence de grains. Cependant, les valeurs de TCR révélées par l'étude en température mettent en évidence un comportement électrique stable en fonction de l'évolution thermique. En effet, les multicouches périodiques métal/oxyde peuvent atteindre l'ordre de grandeur négligeable de moins de 1 % de variation pour une variation de 175 K. Ce constat prévaut pour les structures WO/W/WO/WO<sub>3</sub> périodiques qui en plus permettent une élaboration sur une plus grande gamme d'épaisseurs de films et de rapports métal/oxyde (équivalent à  $\chi'$ ).

Les études d'effet Hall et des comportements électriques en température ont mis en évidence un caractère métallique dans les systèmes multicouches métal/oxyde périodiques produits par RGPP. En effet, le transport des charges est assuré par des porteurs de type n, soit des électrons, et leur nombre est caractéristique d'un comportement métallique. De plus, la concentration en porteurs de charge a été reliée à leur mobilité grâce à la concentration d'impuretés ionisées développée dans la théorie de Brooks-Herring. En effet, cette concentration d'impuretés est réduite avec l'augmentation du rapport modifié d'épaisseurs métal/oxyde  $\chi'$ .

L'observation de l'évolution de ce dernier paramètre a aussi permis de proposer une relation entre la structure des films périodiques métal/oxyde et leurs valeurs de résistivité à température ambiante. Celle-ci fait intervenir différents paramètres structuraux des multicouches périodiques (rapport des épaisseurs de couches métal pur / oxyde, épaisseur totale). La modélisation des résultats expérimentaux introduit deux paramètres ( $\gamma$  et  $\beta$ )

représentant pour le premier, une résistivité de référence à température ambiante et pour le second, la capacité avec laquelle les porteurs de charge peuvent se déplacer dans la structure multicouche.

Les limites de cette relation ont été discutées et établies pour des valeurs de résistivité comprises entre  $10^{-6}$  et  $3 \times 10^{-5} \Omega.m$ . De plus, cette étude révèle que les porteurs de charge traversent plus facilement les systèmes périodiques à base de tungstène que ceux élaborés à base de titane. En effet, l'épaisseur critique qui correspond au transport des porteurs de charge à travers l'épaisseur d'un dépôt a été calculée grâce à la relation structure/propriétés électriques autour de 990 nm et 337 nm respectivement pour les systèmes WO/W/WO/WO<sub>3</sub> et TiO/Ti/TiO/TiO<sub>2</sub>. En outre, des modèles qualitatifs traduisant le comportement et le transport des porteurs de charge à travers les systèmes multicouches métal/oxyde périodiques ont pu être proposés grâce à la combinaison de tous les outils et méthodes de caractérisation utilisés lors de cette thèse et il est dorénavant possible de prévoir avec peu d'approximations la résistivité à température ambiante des deux systèmes étudiés grâce à la relation structure/comportement électrique proposée dans ce manuscrit.

De plus, si l'ensemble de ces résultats est confirmé par des analyses complémentaires, il serait alors possible d'effectuer un contrôle en temps réel de la nature et de la structure des multicouches périodiques métal/oxyde durant la croissance à partir des relevés tension/pression et ainsi, conditionner la résistivité électrique à température ambiante de ces systèmes.

Enfin, une ouverture sur d'autres nanostructurations possibles est proposée grâce à la combinaison des deux procédés de gaz réactif pulsé (technique RGPP) et de dépôt sous incidence oblique (technique GLAD). L'étude METHR montre alors qu'il est possible de réaliser dans les trois directions de l'espace des structures colonnaires et périodiques métal/oxyde ce qui permettrait d'élargir l'éventail des possibilités par rapport aux propriétés fonctionnelles des systèmes périodiques élaborés par la méthode de pulvérisation cathodique DC magnétron en mode de gaz réactif pulsé.