

**Titre:** Stabilité thermique des propriétés optiques, mécaniques et  
Title: microstructurales des oxydes de tantale et de niobium fabriqués par  
plasma

**Auteur:** Jean-Philippe Massé  
Author:

**Date:** 2005

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Massé, J.-P. (2005). Stabilité thermique des propriétés optiques, mécaniques et  
Citation: microstructurales des oxydes de tantale et de niobium fabriqués par plasma  
[Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/7644/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7644/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapiuha  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

STABILITÉ THERMIQUE DES PROPRIÉTÉS  
OPTIQUES, MÉCANIQUES ET MICROSTRUCTURALES  
DES OXYDES DE TANTALE ET DE NIOBIUM FABRIQUÉS PAR PLASMA

JEAN-PHILIPPE MASSE  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
JANVIER 2005

© Jean-Philippe Masse, 2005.



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
*ISBN: 978-0-494-16815-8*  
*Our file* *Notre référence*  
*ISBN: 978-0-494-16815-8*

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

STABILITÉ THERMIQUE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES,  
MÉCANIQUES ET MICROSTRUCTURALES  
DES OXYDES DE TANTALE ET DE NIOBIUM  
FABRIQUÉS PAR PLASMA

présenté par: MASSE Jean-Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. MÉNARD David, Ph.D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SAPIEHA Jolanta, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. STANSFIELD Barry, Ph. D., membre du jury

## DÉDICACE

J'aimerais dédicacer ce mémoire à deux personnes. Premièrement à ma mère, Andrée, pour son support inconditionnel et son inébranlable foi en l'éducation comme moyen d'élévation de l'esprit. Ensuite à mon oncle, Pierre, sans qui la voie aurait été semée de plusieurs embûches additionnelles et pour son aide dans la révision du présent document. Merci à vous deux!

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier les différents collaborateurs ayant participé directement ou indirectement au financement, au développement ou à la réalisation du présent mémoire. L'équipe du Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surfaces (LaRFIS) mérite amplement les premiers éloges, autant pour la jovialité des rapports humains qu'on y retrouvait que pour les nombreux échanges scientifiques encourus avec ses membres. Je tiens à remercier personnellement :

- Aram et Stéphane, sans qui bien des problèmes de caractérisation optique n'auraient pu être résolus ;
- Bill, Étienne, Marie-Maude et Richard, pour votre amitié, les heures passées en votre compagnie sur l'heure du dîner et pour nos échanges musicaux et littéraires;
- Florina, Francis, Jorg, Marc-André, Mohamed et Reinhardt, pour votre présence, votre bonne humeur et vos conseils ;
- Hirek et Oleg, avec qui j'ai partagé la plupart de mon temps de recherche et qui ont grandement participé à l'avancement de mon projet et au développement de mes compétences scientifiques ;
- Jean-Michel, pour tes nombreuses parties d'échecs, tes calembours et ton aide dans les cours ;
- Pawel, pour ton soutien tout au long de mon séjour et pour ta précieuse aide pour la caractérisation mécanique;
- Simon, pour ton temps et ton apport important à la caractérisation mécanique.

Je tiens également à remercier OCLI, qui a financé en bonne partie ce projet de recherche. Finalement, un merci chaleureux à Jolanta et Ludvik, pour leur infinie patience, leur soutien et leur confiance. Votre implication et votre encadrement a finalement eu raison des moments difficiles, et m'ont permis de vivre une expérience agréable et enrichissante.

## RÉSUMÉ

Dans le domaine de l'optique, les couches minces transparentes à haut indice de réfraction sont régulièrement utilisées comme revêtements antireflets ou composantes de filtres multicouches. Toutefois, il existe peu de matériaux considérés thermiquement stables, puisque leurs propriétés optiques et mécaniques varient à relativement basse température ( $< 300$  °C). Depuis quelques années, les oxydes de tantale et de niobium ont été identifiés comme matériaux à haut indice de réfraction possédant des propriétés optiques stables, cependant, peu d'études ont été publiées à ce sujet.

Des couches minces d'oxydes de tantale et de niobium ont donc été préparées par déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) à la température de la pièce dans différents modes de déposition (RF, MW et MW/RF) en utilisant des précurseurs organiques, soit le pentaéthoxyde de tantale et de niobium ( $M(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ).

L'évolution de leur propriétés optiques et microstructurales en fonction de la température de recuit a été étudiée sur une large gamme allant de la température de la pièce à  $900$  °C. Les couches minces déposées étaient amorphes, leur indice de réfraction,  $n$ , et leur coefficient d'extinction,  $k$ , à  $550$  nm étaient  $n = 2,13$  et  $k < 10^{-4}$  pour le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , et  $n = 2,24$  et  $k < 10^{-4}$  pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ces couches minces contenaient une faible fraction de carbone résiduel ( $\sim 2-6$  at.%) principalement lié à l'oxygène. Pendant le recuit, un début de cristallisation a été observé à approximativement  $T_C = 650$  °C pour le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et à  $T_C = 450$  °C pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . À une température près de  $T_1$  ( $300$  °C pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $400$  °C pour le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), la valeur de  $n$  à  $550$  nm a diminué de moins de 1%. Telle que suggérée par des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de détection à recul élastique et de spectroscopie de masse des ions secondaires, une correspondance entre cette diminution et celle du contenu en carbone a été démontrée. Lors des recuits, une transition de la phase  $\delta$  (hexagonale) à la phase  $L$ -

(orthorhombique) a été observée entre 800 et 900 °C pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et entre 600 et 700 °C pour le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les propriétés mécaniques et tribologiques de ces couches minces ont également été testées. La dureté, le module de Young, le taux d'usure, la rugosité, le coefficient de friction et les charges critiques ont été mesurés pour chaque mode de déposition. Il a été montré que les couches minces de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposées en mode RF sont les mieux adaptées aux applications optiques nécessitant des propriétés optiques et mécaniques stables.



## ABSTRACT

High index of refraction transparent thin films are commonly used in optical systems as multilayer filters or antireflective coatings. However, few available materials are considered to be thermally stable at high temperatures, since their microstructure and/or their optical properties vary at low temperatures ( $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). In the last few years tantalum and niobium oxides have been identified as optically stable high index materials, but few studies have been published on the subject.

Tantalum and niobium oxide optical thin films were prepared at room temperature by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) using different modes of deposition (RF, MW and MW/RF) using tantalum and niobium pentaethoxide ( $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) precursors. They were then tested for their stability.

The evolution of the films' optical and microstructural properties as a result of annealing was studied over a broad temperature range from room temperature up to  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The as-deposited films were amorphous, their refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ , at  $550\text{ nm}$  were  $n = 2.13$  and  $k < 10^{-4}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $n = 2.24$  and  $k < 10^{-4}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The films contained a small amount of residual carbon ( $\sim 2\text{-}6\text{ at. } \%$ ) bonded mostly to oxygen. During annealing, the onset of crystallization was observed at approximately  $T_C = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and at  $T_C = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Upon annealing close to  $T_1$  ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ),  $n$  at  $550\text{ nm}$  decreased by less than  $1\text{ } \%$ . This was correlated with the decrease of carbon content, as suggested by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Elastic Recoil Detection, and Static Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) results. During annealing, a phase transition from the  $\delta$ - (hexagonal) phase to the  $L$ - (orthorhombic) phase was observed between  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and between  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Mechanical and tribological properties were also tested as a function of annealing temperature. Hardness, Young's modulus, wear rate, roughness, friction coefficient and critical loads were measured for each mode of deposition. It was shown that the RF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films are overall best suited for applications that require optically and mechanically stable thin films.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iv
REMERCIEMENT.....	v
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT.....	viii
TABLE DES MATIÈRES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	xvii
LISTE DES ANNEXES.....	xxi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 Applications des couches minces d'oxydes de métaux.....	1
1.2 Historique sur les oxydes de niobium et de tantale.....	2
1.3 Propriétés recherchées.....	4
1.4 Objectifs.....	5
1.5 Plan du mémoire.....	6
CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE ET BASES THÉORIQUES.....	8
2.1 Revue des méthodes de fabrication.....	8
2.1.1 Oxydation thermique et anodique.....	10
2.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	11
2.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	14
2.1.4 Autres types de dépôts.....	17
2.2 Propriétés physiques des oxydes métalliques.....	18
2.2.1 Propriétés optiques.....	18
2.2.2 Propriétés microstructurales.....	23
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	28
3.1 Fabrication des films et réacteur PECVD.....	28
3.2 Traitement thermique.....	33

3.3	Méthodes de caractérisation optique .....	33
3.3.1	Ellipsométrie .....	34
3.3.2	Spectrophotométrie .....	35
3.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	36
3.4	Méthodes de caractérisation microstructurale .....	37
3.4.1	Diffraction des rayons-X .....	38
3.4.2	AFM .....	43
3.5	Méthodes de caractérisation mécanique .....	44
3.5.1	Système de microrayure .....	44
3.5.2	Nanoindenteur .....	45
CHAPITRE 4 : PROCESSUS D'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DÉPÔT .....		48
4.1	Effet des conditions de dépôt .....	49
4.2	Composition chimique et incorporation de carbone .....	53
CHAPITRE 5 : STABILITY AND EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF PLASMA-DEPOSITED Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> AND Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> FILMS .....		57
5.1	Article soumis à <i>Thin Solid Films</i> : Stability and effect of annealing on optical properties of plasma-deposited Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> films .....	57
5.2	Abstract .....	59
5.3	Introduction .....	59
5.4	Experimental methodology .....	62
5.4.1	Film fabrication and annealing .....	62
5.4.2	Structural and compositional characterization .....	62
5.4.3	Optical characterization .....	63
5.5	Results and discussion .....	65
5.5.1	Structural, chemical and compositional analyses .....	65
5.5.2	Optical properties .....	73
5.6	Relationship between compositional and optical properties .....	77
5.7	Conclusion .....	78

**CHAPITRE 6 : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES..... 80**

- 6.1 Dureté et module de Young..... 81
- 6.2 Contraintes..... 85
- 6.3 Charges critiques..... 85
- 6.4 Coefficient de friction ..... 87
- 6.5 Taux d'usure et rugosité ..... 88
- 6.6 Conclusion..... 91

**CHAPITRE 7 : DISCUSSION, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ..... 92**

- 7.1 Synthèse et discussion des résultats ..... 92
- 7.2 Perspectives ..... 95

**BIBLIOGRAPHIE..... 113**

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 2.1 :</b> Propriétés optiques du Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenu par différentes méthodes (Revue de Chanelière[9]).....	19
<b>Tableau 2.2 :</b> Propriétés optiques du Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenu par différentes méthodes (Revue de Tepehan [14]) .....	20
<b>Tableau 2.3 :</b> Propriétés optiques du Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenu par différentes méthodes .....	22
<b>Tableau 2.4 :</b> Paramètres de maille des phases hexagonale et orthorhombique du Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et du Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	24
<b>Tableau 3.1 :</b> Paramètres d'acquisition des diffractogrammes .....	41
<b>Tableau 3.2 :</b> Paramètres d'usure et d'imagerie au nanotriboindenteur.....	47
<b>Tableau 4.1 :</b> Attributions des pics des spectres FTIR de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	54
<b>Tableau 4.2 :</b> Concentrations atomiques des différents éléments contenus dans le Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et le Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenues par des mesures ERD.....	55
<b>Tableau 6.1 :</b> Conditions de dépôt des couches de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	80

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 2.1</b> : Schéma des différents types de fabrication des oxydes de tantale et de niobium .....	9
<b>Figure 3.1</b> : Schéma du réacteur MW/RF PECVD .....	28
<b>Figure 3.2</b> : Schéma d'acquisition d'un spectre XRD en géométrie $\theta$ - $2\theta$ . .....	39
<b>Figure 3.3</b> : Géométrie d'acquisition pour la diffraction des rayons-X sur couches minces en géométrie angle rasant .....	40
<b>Figure 4.1</b> : Effet du flux d'oxygène sur l'indice de réfraction (a) et le coefficient d'extinction (b) d'une couche mince d'oxyde de niobium déposée en mode RF. $F_{Ar} = 10$ sccm, $V_B = -600$ V.....	49
<b>Figures 4.2</b> : Effet du potentiel d'autopolarisation, $V_B$ , sur l'indice de réfraction (a) et le coefficient d'extinction (b) des couches minces d'oxyde de tantale (symbole plein) et d'oxyde de niobium (symbole vide) déposées en modes RF et MW/RF respectivement. $F_{Ar} = 10$ sccm, $F_{O_2} = 200$ sccm, $P_{MW} = 500$ W.....	50
<b>Figure 4.3</b> : Effet du potentiel d'autopolarisation sur la rugosité (a) et le taux de déposition (b) de couches minces d'oxydes de tantale et de niobium déposées en mode RF et MW/RF. $F_{Ar} = 10$ sccm, $F_{O_2} = 200$ sccm, $P_{MW} = 500$ W. ....	51
<b>Figure 4.4</b> : Spectre de transmission de couches minces de $Ta_2O_5$ et de $Nb_2O_5$ déposées sur lame de verre Corning 2947. Le spectre de transmission de la lame de verre seule est montré en comparaison.....	52
<b>Figure 4.5</b> : Relations de dispersion des couches minces de $Ta_2O_5$ et de $Nb_2O_5$ déposées par PECVD. ....	53
<b>Figure 4.6</b> : Spectres FTIR de couches minces d'oxyde de tantale (a) et de niobium (b) déposées en mode MW/RF pour différentes valeurs de potentiel d'autopolarisation ( $V_B$ )......	54
<b>Figure 5.1</b> : Ellipsometric model for metal-oxide films on a silicon substrate. ....	65
<b>Figure 5.2</b> : XRD spectra of metal oxide films on Si (001) substrate annealed at different temperatures: a) $Ta_2O_5$ , b) $Nb_2O_5$ .....	66

<b>Figure 5.3</b> : FTIR spectra of metal oxide films deposited on Si (001) substrate annealed at different temperatures: a) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
<b>Figure 5.4</b> : Effect of annealing temperature on the total carbon-related absorbance in the FTIR spectra for both Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> films.....	70
<b>Figure 5.5</b> : Example of an ERD compositional depth-profile of an as-deposited Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> film on crystalline silicon substrate. ....	71
<b>Figure 5.6</b> : TOF-SIMS compositional depth profiles of different Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> films: a) as-deposited, b) annealed at 500 °C. These films were deposited under the same experimental conditions and may vary in thickness. ....	72
<b>Figure 5.7</b> : Example of measured and fitted values of the ellipsometric parameter $\Psi$ for a Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> film: a) as-deposited, b) $T_A = 400$ °C, and c) $T_A = 700$ °C.....	74
<b>Figure 5.8</b> : Effect of annealing temperature on the dispersion curves : $n(\lambda)$ for Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) and Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b) films, and $k(\lambda)$ for Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c) and Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (d).....	75
<b>Figure 5.9</b> : Effect of annealing temperature on the refractive index and extinction coefficient at 550 nm for a) and b) and on the variation of physical and optical thickness of c) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and d) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	75
<b>Figure 5.10</b> : Relation between refractive index variation and total area of the carbon-related absorption peak in the FTIR spectra of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> films.....	77
<b>Figure 6.1</b> : Courbes d'indentation force-déplacement de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pour différentes températures de recuit. ....	81
<b>Figure 6.2</b> : a) Dureté, et b) Module de Young réduit de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> déterminés au nanotriboindenteur ( $F_n = 3000$ $\mu$ N, $v = 200$ $\mu$ N/s).....	82
<b>Figure 6.3</b> : Image des forces critiques de délamination. $L_{c1}$ (à gauche) et $L_{c2}$ (à droite) .....	86
<b>Figure 6.4</b> : Charges critiques ( $L_{c1}$ et $L_{c2}$ ) de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la température du recuit.....	86
<b>Figure 6.5</b> : Coefficient de friction de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la température du recuit..	88



- Figure 6.6** : Taux d'usure de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  au nanotriboindenteur ( $F_n = 25 \mu\text{N}$ ,  $A = 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , 25 passages, 256 allers retours sur la surface par passage). Un exemple de profil d'usure est présenté en encadré..... 89
- Figure 6.7** : Rugosité de surface  $R_a$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  déterminée par AFM sur une surface de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ..... 90
- Figure 7.1** : Effet du potentiel d'autopolarisation  $V_B$  sur l'intensité de différents composés obtenus par spectrométrie de masse durant la déposition de couches minces d'oxyde de tantale. Mode RF,  $F_{\text{Ar}} = 10 \text{ sccm}$ ,  $F_{\text{O}_2} = 50 \text{ sccm}$ . ..... 94

## LISTES DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

$a, b, c$	Paramètres de maille cristalline
$A$	Aire de contact entre pointe d'indentation et couche mince
$A_t$	Absorbance totale
AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
$B$	Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons-X
$c$ -Si	Silicium cristallin
$C$	Élargissement de l'oscillateur Tauc-Lorentz
$d$	Profondeur d'usure
$d$	Distance interplanaire
$E$	Module de Young
$E_r$	Module de Young réduit
$E_0$	Énergie de transition
ECR	Electron Cyclotron Resonance
ERD	Elastic Recoil Detection
$f$	Facteur de diffusion atomique
$F_{hkl}$	Facteur de structure
$F$	Force appliquée pendant l'usure
$F_n$	Force d'indentation
$F_{Ar}$	Débit d'argon
$F_{O_2}$	Débit d'oxygène
$H$	Dureté
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
$I$	Intensité
IAD	Ion Assisted Deposition
IBAD	Ion Bombardment Assisted Deposition

$k_{550}$	Coefficient d'absorption à 550 nm
$k(\lambda)$	Relation de dispersion du coefficient d'absorption
K	Constante de diffusion électronique
$L^-$	Phase orthorhombique à basse température
L	Longueur du profil tracé (AFM)
$L_{c1}$	Charge critique 1
$L_{c2}$	Charge critique 2
$L_u$	Distance totale parcourue par la pointe lors de l'usure
<i>LaRFIS</i>	Laboratoire de Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surface
<i>LPCVD</i>	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
$m$	Nombre de passages
$M$	Métal (Ta ou Nb)
M	Nombre de paramètres variables du modèle ellipsométrique
<i>MF</i>	Mid frequency («Fréquence milieu»)
<i>MOCVD</i>	Metal Oxide Chemical Vapor Deposition
<i>MST</i>	Micro-Scratch Tester
<i>MW</i>	Microondes (Microwaves)
<i>MW/RF</i>	Fréquence mixte (Microondes/Radio-fréquences)
$n$	Indice de réfraction
$n_{550}$	Indice de réfraction à 550 nm
$n(\lambda)$	Relation de dispersion de l'indice de réfraction
N	Multiple entier de la longueur d'onde
<i>OT</i>	Épaisseur optique («Optical Thickness»)
$p$	Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
p	Facteur de multiplicité
$P$	Nombre de points expérimentaux
$P_{\max}$	Pression exercée au maximum de pénétration
$P_{\text{MW}}$	Puissance Microonde
$P_{\text{RF}}$	Puissance Radio-fréquence

<i>PECVD</i>	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
<i>PVD</i>	Physical Vapor Deposition
$R_a$	Rugosité (moyenne arithmétique)
$r_D$	Taux de déposition
$r_p$	Coefficient de Fresnel de réflexion de l'onde <i>p</i>
$r_s$	Coefficient de Fresnel de réflexion de l'onde <i>s</i>
$R_{RMS}$	Rugosité (moyenne quadratique, «root mean square»)
$R_p$	Coefficient de réflexion de Fresnel complexe de l'onde <i>p</i>
$R_s$	Coefficient de réflexion de Fresnel complexe de l'onde <i>s</i>
<i>RF</i>	Radio-fréquence
<i>RLVIP</i>	Reactive Low Voltage Ion Plating
<i>RTA</i>	Rapid Thermal Annealing (Recuit Thermique Rapide)
<i>s</i>	Polarisation parallèle au plan d'incidence
<i>S</i>	Rigidité
<i>sccm</i>	Standard Cubic Centimeter per Minute (Centimètre Cubique standard par minute)
<i>SIMS</i>	Secondary Ion Mass Spectroscopy
<i>t</i>	Taille des cristaux
$T_A$	Température de recuit («annealing»)
<i>TOF</i>	Time Of Flight (Temps de vol)
$T_C$	Température de cristallisation
$T_{C1}$	Température de transition de phase 1
$T_{C2}$	Température de transition de phase 2
<i>TL</i>	Oscillateur de Tauc-Lorentz
<i>V</i>	Volume d'usure
$V_b$	Potentiel d'autopolarisation
<i>VASE</i>	Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (Ellipsométrie Spectroscopique à Angle Variable)
<i>x</i>	Déplacement latéral

$y$	Hauteur de la trace
$Z$	Numéro atomique
$\beta$	Phase orthorhombique à haute température
$\delta$	Phase hexagonale
$\Delta$	Déphasage entre ondes $p$ et $s$
$\Delta\theta$	Étendue angulaire
$\varepsilon_1$	Partie réelle de la permittivité diélectrique
$\varepsilon_2$	Partie imaginaire de la permittivité diélectrique
$\varepsilon_r$	Permittivité diélectrique relative
$\varepsilon_\infty$	Constante d'intégration pour relation de Kramers-Kronig
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Coefficient de friction
$\mu_0$	Perméabilité magnétique
$v$	Vitesse de chargement et déchargement
$\rho$	Rapport des amplitudes des réflexions des ondes $p$ et $s$
$\varphi$	Angle d'incidence ellipsométrique
$\sigma$	Fonction d'erreur
$\theta$	Angle d'incidence en diffraction des rayons-X
$\theta_B$	Angle de Bragg
$\chi^2$	Chi-carré (valeur statistique)
$\Psi$	Rapport des amplitudes des ondes $p$ et $s$

**LISTE DES ANNEXES**

**ANNEXE A : DIFFRACTION DES RAYONS-X.....98**

**ANNEXE B : PARAMÈTRES DES STRUCTURES CRISTALLINES.....110**

## CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

### 1.1 Applications des couches minces d'oxydes de métaux

Depuis plusieurs années, l'utilisation des couches minces a connu une expansion majeure, en particulier dans le domaine de la microélectronique, mais également comme composantes optiques, couches protectrices, revêtements fonctionnels contre la corrosion ou revêtements décoratifs. Malgré les développements importants des dernières années dans le domaine de l'optique et de la photonique, l'étude et l'exploitation des propriétés optiques des couches minces connaissent déjà une progression notable à la fin des années 40. Aujourd'hui, les possibilités technologiques engendrées par l'essor des recherches concernant les structures multicouches, comme les filtres interférentiels, et les surfaces antiréfléchissantes sont grandement exploitées. Les applications technologiques sont en effet nombreuses et répandues; on n'a qu'à penser aux surfaces anti-réfléchissantes des lunettes ou des fenêtres de grands immeubles, aux dispositifs de sécurité sur les billets de banque ou bien au domaine plus complexe de la propagation et du filtrage de signaux lumineux (Internet par câble, par exemple).

Les oxydes de métaux ou de semi-conducteurs, comme par exemple l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sont depuis longtemps utilisés, non seulement en tant que revêtements optiques dans le domaine des télécommunications [1, 2], mais également comme couches protectrices transparentes, capteurs chimiques [3] ou biologiques [4], barrières de diffusion ou composantes en microélectronique [5, 6, 7, 8, 9]. La demande croissante pour des composantes microélectroniques engendrant une amélioration soutenue des performances a permis l'évolution rapide, dans le domaine important de la recherche et développement, de couches minces du type oxyde métallique, susceptibles de remplacer efficacement les couches de  $\text{SiO}_2$  dans la fabrication de transistors à effet de champ. Ainsi, la création d'une nouvelle génération

de dispositifs microélectroniques avancés stimule la recherche sur de nouveaux matériaux de type oxyde métallique. Les recherches les plus probantes portent entre autres sur l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [10, 11, 12, 13, 14], mais principalement sur l'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) [8, 9, 15, 16], étant donné leur grande permittivité.

L'avancement des recherches sur l'utilisation de ces oxydes de métaux ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) fait non seulement état de propriétés électriques exceptionnelles (permittivité élevée), principale motivation du développement de ces mêmes recherches, mais également de propriétés optiques remarquables : indice de réfraction  $n$  élevé, coefficient d'absorption  $k$  très faible dans le visible et excellente stabilité thermique. La recherche s'oriente donc également vers l'intégration de ces nouveaux matériaux comme couches minces optiques à haut indice de réfraction possédant une stabilité thermique supérieure aux matériaux présentement utilisés, notamment l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Puisque les oxydes de tantale et de niobium possèdent des points de fusion relativement élevés, ces oxydes présentent une résistance thermique élevée aux changements de microstructure et donc une stabilité thermique accrue de leurs propriétés optiques, aussi bien qu'électriques, un effet très important dans divers domaines technologiques [8].

C'est donc dans le contexte du développement de nouveaux procédés et de nouveaux matériaux destinés aux technologies optiques que nous étudierons la stabilité thermique des oxydes de tantale et de niobium fabriqués par la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)

## 1.2 Historique sur les oxydes de niobium et de tantale

L'étude de la stabilité des oxydes de métaux ne s'est développée que vers la fin des années cinquante et durant les années soixante du 20<sup>e</sup> siècle, en particulier dans le domaine des céramiques et matériaux réfractaires. En effet, le point de fusion élevé des



métaux réfractaires ( $> 2400\text{ °C}$ ) comme le niobium ou le tantale ainsi que celui de leurs oxydes ( $> 1400\text{ °C}$ ) a fait de ces métaux (surtout le Nb) des choix de première qualité pour le développement d'alliages réfractaires plus résistant en milieu oxydant et de superalliages [17] pour les applications aérospatiales (applications structurales à haute température). Étant donné l'influence de la structure cristalline, principalement de par la taille des cristaux, sur la cinétique d'oxydation [18], c'est donc dans le cadre de l'étude de l'oxydation des métaux, principale partie de la science qu'est la cinétique hétérogène, qu'on s'est d'abord intéressé aux oxydes de niobium et tantale parmi d'autres [17]. En fait, les pentoxydes de tantale et de niobium n'existent pas sous forme minérale à l'état naturel, mais sont plutôt obtenus par oxydation après extraction de la tantalite  $((\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6)$ .

Étant donné l'abondance relative du niobium en comparaison avec le tantale (70 fois plus abondant, [17]), et le positionnement stratégique du Québec dans la production de pentoxyde de niobium vers la fin des années soixante (plus grand producteur mondial vers la fin des années 60 [17], dépassé par le Brésil en 1981), quelques travaux de recherches ont été consacrés à celui-ci à l'École Polytechnique. Par contre, l'oxyde de tantale possède des propriétés électriques surpassant celles de l'oxyde de niobium. Malgré la faible abondance relative du tantale, ceci motiva un accroissement soutenu sans précédent des recherches effectuées sur le tantale et ses dérivés.

Il faut toutefois attendre les années soixante-dix et la recherche de nouveaux matériaux pour les applications optiques tels les revêtements anti-reflets [19, 20, 21] et les cellules photovoltaïques [20, 22, 23] pour assister à une reprise soutenue de la recherche sur les oxydes de tantale et niobium. Puis, au cours des années 90, la recherche concernant les pentoxydes de niobium et de tantale connaît une expansion considérable liée à l'explosion de son utilisation comme matériau pour la microélectronique [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Ceux-ci, et en particulier le pentoxyde de tantale, sont très prisés en raison de leur grande permittivité diélectrique ( $\epsilon_r > 20$ ),

qualité essentielle à la miniaturisation et à l'intégration des composantes en microélectronique.

### 1.3 Propriétés recherchées

La fabrication de filtres interférentiels nécessite l'empilement successif de couches minces possédant d'excellentes propriétés optiques, notamment des indices de réfraction  $n$  de valeurs différentes et des coefficients d'extinction  $k$  les plus faibles possibles. Toutefois, leur utilisation nécessite également dans certains cas une résistance marquée à la dégradation des propriétés optiques (variation de  $n$  et  $k$ ), microstructurales et mécaniques due au vieillissement et aux contraintes thermiques. À cet égard, on recense de plus en plus de travaux orientés vers l'étude des propriétés optiques de ces oxydes métalliques ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [13, 14, 15, 16, 32, 33, 34, 35, 36,], et, en moindre proportion, sur la stabilité thermique de celles-ci [1, 11, 20, 37, 38]. Plusieurs recherches achevées ou en cours concernent plutôt la stabilité thermique des propriétés électriques des oxydes de tantale et de niobium [6, 8, 9, 12, 24, 25, 26, 30, 31, 39] sous forme cristalline, puisque la permittivité électrique est plus élevée sous cette forme.

La structure des filtres interférentiels nécessitant dans la plupart des cas une insensibilité à la polarisation de la lumière, les couches minces constituant ces derniers doivent posséder des propriétés optiques isotropes. Il est préférable d'utiliser des matériaux sous forme amorphes, puisque les matériaux cristallins présentent des propriétés anisotropiques, c'est-à-dire qui dépendent de l'orientation de la structure cristalline. Ainsi, le défi est d'obtenir des matériaux à haut indice de réfraction (des valeurs de  $n_{550}$  s'approchant de 2,2 à 2,3 sont espérées), transparents dans le domaine du visible et possédant une microstructure amorphe conservant ses propriétés optiques lorsque soumis à des traitements thermiques ou aux contraintes environnementales (humidité, variations de températures, cyclage, usure mécanique). La température de cristallisation ( $T_C$ ) de ces matériaux est donc évidemment la borne supérieure au-dessus

de laquelle les couches minces présenteront des variations importantes de leur propriétés optiques, les rendant ainsi inutilisables comme composantes optiques.

#### 1.4 Objectifs

Le Laboratoire de Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surfaces (LaRFIS) a développé une connaissance approfondie de la méthode de fabrication de couches minces et de monitoring par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Cette méthode de fabrication, bien que développée et employée depuis plusieurs années dans le domaine de la microélectronique, fait son entrée comme procédé de synthèse de nouveaux matériaux destinés aux technologies optiques [40]. Au cours des années, les membres du laboratoire ont pu fabriquer une diversité de matériaux dans les domaines principaux des couches protectrices et des revêtements optiques en employant la méthode PECVD. Celle-ci permet d'atteindre des taux de déposition jusqu'à 10 fois plus élevés que les méthodes conventionnelles employées pour les matériaux optiques, telle la pulvérisation magnétron. Certains membres ont mis au point des méthodes permettant l'amélioration et le contrôle des propriétés optiques de matériaux tels que le  $\text{SiO}_2$  [2], le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [41] et le  $\text{TiO}_2$  [42], alors que d'autres se sont concentrés sur le développement de techniques de contrôle de dépôt utilisant ces matériaux pour la fabrication de filtres interférentiels multicouches ou à gradient d'indice [41, 43]. La technique PECVD possède également plusieurs avantages en comparaison des autres méthodes; ceux-ci incluent la possibilité d'ajuster la composition et la microstructure des films dans le but d'obtenir les propriétés optiques désirées et de déposer des films à gradient d'indice [40]. Dans les dernières années, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la recherche de nouveaux matériaux, permettant la maîtrise de la déposition par PECVD du  $\text{TiO}_2$ , du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , matériaux à haut indice de réfraction, ouvrant la voie à la fabrication de filtres optiques possédant une nouvelle qualité : la stabilité chimique et thermique.

Dans le contexte du développement de nouveaux systèmes de revêtements optiques, le but du projet ayant mené à la rédaction de ce mémoire était d'étudier la stabilité thermique des propriétés optiques et microstructurales d'oxydes de tantale,  $Ta_2O_5$ , et de niobium,  $Nb_2O_5$ , tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques (bonne adhésion et résistance à l'usure) . Cet objectif peut être subdivisé en deux axes principaux de recherche :

1. L'étude systématique de l'évolution des propriétés microstructurales de couches minces de  $Ta_2O_5$  et du  $Nb_2O_5$  déposées en 3 différents modes de PECVD; radio-fréquence (RF) seulement, micro-onde (MW) seulement et les deux appliqués simultanément MW/RF (mode fréquence-mixte);
2. L'étude de l'évolution des propriétés optiques, mécaniques et microstructurales en fonction de la température.

## **1.5 Plan du mémoire**

Tout d'abord nous aborderons dans le prochain chapitre, soit le chapitre 2, la revue de littérature concernant les différentes méthodes de fabrication de couches minces de  $Ta_2O_5$  et de  $Nb_2O_5$  ainsi que l'influence du changement de microstructure de celles-ci sur leurs propriétés optiques. Ensuite, nous décrirons les notions nécessaires à la compréhension des analyses microstructurales de couches minces par diffraction des rayons-X à angle rasant.

Au chapitre 3, suivra la description du montage employé pour la fabrication des films, ainsi qu'une brève description de la méthodologie expérimentale utilisée pour optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir les propriétés recherchées.

Dans ce même chapitre seront abordées de façon descriptive les différentes méthodes mises en usage pour caractériser les propriétés optiques, microstructurales et

mécaniques des couches minces produites. Une attention particulière sera portée à la description de la méthode dite de diffraction des rayons-X en angle rasant appliquée aux couches minces.

Au chapitre 4, nous ferons un bref survol du processus d'optimisation des conditions de dépôt mis en œuvre pour obtenir les propriétés optiques désirées, puis nous aborderons l'effet des principaux paramètres de dépôt sur ces mêmes propriétés.

Un article a paraître dans *Thin Solid Films* [44], dans lequel on retrouve le sommaire des résultats sur la stabilité des propriétés optiques et microstructurales des couches minces de  $Ta_2O_5$  déposées en mode MW/RF et de  $Nb_2O_5$ , en mode RF seulement, sera présenté au chapitre 5.

Au chapitre 6, nous présenterons l'analyse des propriétés mécaniques des films ainsi que l'analyse des liens entre la microstructure et les propriétés optiques et mécaniques des couches minces d'oxyde de tantale et de niobium.

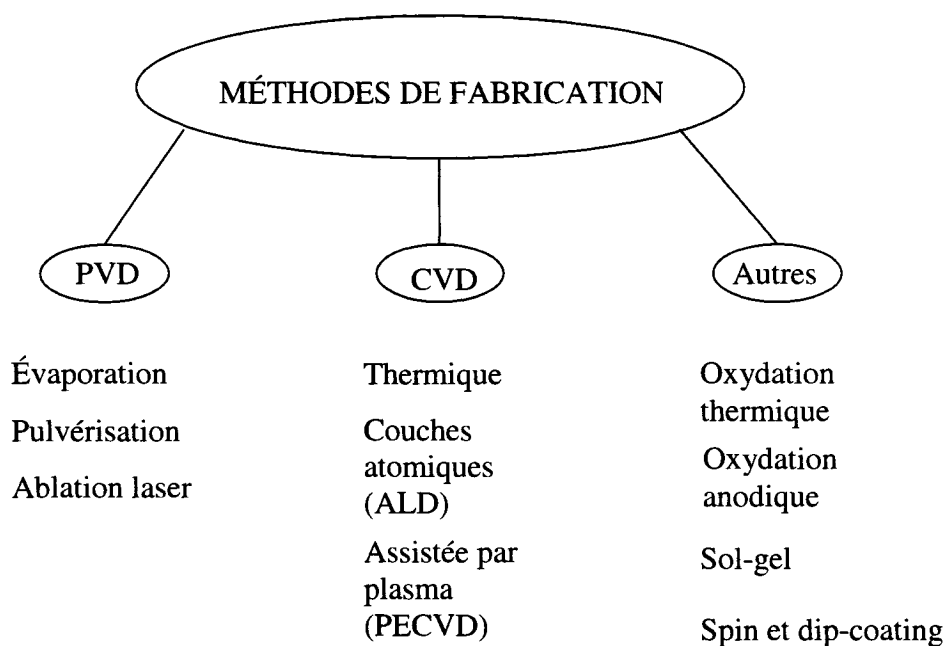
Finalement, ce texte s'achèvera par la synthèse des principaux résultats, puis par l'évocation des orientations futures du projet et des prochains défis à relever.

## CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE ET BASES THÉORIQUES

Dans ce chapitre nous montrerons l'influence de la microstructure et de son évolution sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde métallique comme le  $Ta_2O_5$  et le  $Nb_2O_5$  telle que décrite dans la littérature sur ce sujet. Nous débuterons par un survol des différentes méthodes de fabrication de ces films, puis nous enchaînerons par l'effet de ces méthodes sur les propriétés physiques des oxydes. Seront ensuite décrites les caractéristiques microstructurales de ces oxydes et leur évolution thermique, en conjugaison avec l'influence de cette évolution sur les propriétés optiques. Finalement, nous décrirons les informations qu'il est possible d'obtenir par la technique de diffraction des rayons-X en angle rasant.

### 2.1 Revue des méthodes de fabrication

Une multitude de techniques de déposition différentes ont été employées pour la fabrication de couches minces d'oxyde de niobium et surtout de tantale dans le but d'optimiser les propriétés nécessaires à l'application recherchée. Les deux méthodes de préparation d'oxyde de Ta ou de Nb les plus courantes sont l'oxydation et les dépôts en phase vapeur. Dans le cas de l'oxyde de tantale, les méthodes d'oxydation anodique et thermique ont été les premières utilisées, mais ont depuis été remplacées par les méthodes de dépôts en phase vapeur, celles-ci étant principalement effectuées sous vide. Il existe certes quelques autres techniques, telles que les méthodes sol-gel, comme présentées à la figure 2.1, mais elles sont beaucoup moins répandues, car elles ciblent des propriétés particulières (faible densité, activité catalytique, ...).



**Figure 2.1** : Schéma des différents types de fabrication des oxydes de tantale et de niobium

Les méthodes de déposition de couches minces dans le vide se divisent généralement en deux grandes catégories : les méthodes physiques (PVD) (*Physical Vapor Deposition*) et les méthodes chimiques (CVD) (*Chemical Vapor Deposition*). Normalement, pour des films déposés en vue de leur utilisation en microélectronique, les techniques dites CVD sont plus appropriées et plus répandues que les procédés PVD, puisque les films produits possèdent de meilleures propriétés électriques (faible courant fuite et haute permittivité électrique) et permettent une meilleure intégration à grande échelle [8]. Toutefois, les techniques CVD sont beaucoup moins employées pour le domaine optique, puisque l'usage a démontré que les PVD produisaient souvent des films d'oxyde de métaux de meilleure qualité (indice de réfraction élevé, haute densité, faible absorption) [45].

Nous débuterons donc par une brève incursion dans les méthodes d'oxydation thermique et anodique, puis nous évoqueront les différentes méthodes de dépôts

physiques en phase vapeur, comme l'évaporation et la pulvérisation, enfin nous terminerons en décrivant le dépôt chimique en phase vapeur et les principales techniques dérivées.

### 2.1.1 *Oxydation thermique et anodique*

L'oxydation thermique permet d'obtenir une couche d'oxyde métallique en chauffant du tantale massif (ou Nb) sous atmosphère oxydante. Cette méthode avait auparavant le principal désavantage d'imposer le choix d'un métal comme substrat, en plus de nécessiter des températures élevées qui peuvent endommager d'autres composantes d'un système dans lequel se retrouverait l'oxyde. En procédant par anodisation de feuilles de tantale (ou de niobium) préparées par polissage chimique, il est possible d'obtenir un film d'oxyde qui n'adhère que faiblement (18) à la surface métallique. Cette technique a entre autre été utilisée par Harvey et al. pour tester la stabilité microstructurale de couches d'oxyde de tantale lorsque soumises à un recuit thermique. Toutefois, dans la plupart des cas, on procède maintenant à un dépôt initial de tantale sur silicium par évaporation [46] ou pulvérisation [27, 32] que l'on soumet ensuite au traitement thermique oxydant (500-800 °C).

Les couches obtenues sur silicium sont stoechiométriques [46] et elles présentent une homogénéité de l'indice de réfraction  $n$  [32]. Toutefois, en raison des hautes températures de recuits (généralement 800 °C), il se produit des interactions entre le film et le substrat de silicium qui mènent à l'incorporation d'atomes de silicium dans l'oxyde et à la formation d'une couche de composition intermédiaire de Si-O-Ta affectant les propriétés optiques de la couche d'oxyde [27, 30, 46, 47].

L'oxydation anodique peut être effectuée soit dans un électrolyte, en solution aqueuse ou non, soit dans un plasma d'oxygène, et ne nécessite qu'un équipement



simple et peu coûteux. Dans les deux cas, une tension est appliquée entre une cathode et une anode servant de substrat, celles-ci étant plongées dans la solution électrolyte ou le plasma.

Cette technique, en phase liquide, permet d'obtenir des couches minces d'oxyde d'épaisseur contrôlée [48] et d'indice de réfraction homogène [49]. Toutefois, étant donné la présence de l'électrolyte, les couches d'oxydes contiennent un grand nombre d'impuretés qui dégradent les propriétés électriques et optiques [8] et peuvent engendrer une instabilité de celles-ci en température [28].

L'oxydation en phase gazeuse par anodisation présente l'avantage d'atteindre des taux de croissance plus élevés, typiquement de l'ordre de 3 nm/min [50], par rapport à 0,3 nm/min [27] à 0,7 nm/min [51] par oxydation thermique. Cette technique permet également d'éviter la contamination de l'oxyde tout en conservant des propriétés équivalentes [50]. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation de pièges à électrons (sous-oxyde) affectant principalement les propriétés électriques. Il est donc souvent nécessaire de procéder à des traitements thermiques à haute température pour diminuer l'impact de ces défauts, ce qui a évidemment pour effet de modifier la microstructure de la couche.

### 2.1.2 *Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)*

Parmi d'autres, (telles que la Molecular Beam Epitaxy, MBE, dépôt direct par faisceau) trois grandes catégories de dépôts font partie de la famille des dépôts physiques : les évaporations, les pulvérisations et les ablations laser. Nous traiterons succinctement de l'approche générale liée à la déposition par évaporation pour ensuite décrire plus en détail les méthodes de pulvérisation.

### Évaporation sous vide

La méthode d'évaporation consiste à chauffer un matériau contenu dans un creuset à l'aide d'une méthode résistive ou de faisceaux d'électrons, permettant ainsi la condensation du matériau évaporé sur un substrat positionné en face du creuset. La source de matière peut être directement l'oxyde à déposer, ou le métal pur (Ta ou Nb), auquel cas on effectue l'oxydation pendant le dépôt, en introduisant de l'oxygène à proximité du substrat [52], ou après le dépôt par oxydation thermique [53].

La réalisation sous vide de ce type de dépôt permet de limiter l'incorporation d'impuretés dans la couche d'oxyde. Cette méthode présente également l'avantage de ne pas nécessiter le chauffage du substrat et donc permet de déposer des oxydes amorphes. Toutefois, les couches obtenues sans chauffage sont connues pour leur porosité et leur faible résistance à la dégradation thermique et au vieillissement de leurs propriétés [54]. Il est donc nécessaire de chauffer le substrat pour obtenir de bons résultats (couche dense et non-absorbante), ce qui peut être problématique dans certains cas, comme nous le verrons plus tard. Lorsque le substrat est chauffé, ce type de dépôt permet normalement d'obtenir un matériau uniforme d'indice de 2,06 à 600 nm, non-absorbant ( $k < 10^{-3}$ ), amorphe et relativement dense [54]. Les taux de dépôt des systèmes d'évaporation sont de l'ordre de 0,15 Å/s et la température de chauffage du substrat peut être variée sur une large gamme, par exemple de 300 à 650 °C. C'est cette dernière qui permet de contrôler la microstructure de la couche mince, l'oxyde de tantale déposé par évaporation étant cristallin pour une température de 400 à 500 °C.

### Pulvérisation

On peut également déposer des couches minces d'oxyde de tantale ou de niobium par pulvérisation d'une cible métallique (Ta ou Nb) à l'aide d'un magnétron ou d'un faisceau d'ions, dans une atmosphère d'oxygène (souvent mélange d'oxygène et

d'azote ou d'argon) [3, 24, 55, 56]. Il est par contre plus fréquent de procéder à la pulvérisation d'une cible d'oxyde métallique sans atmosphère réactive pour la déposition sur un substrat chauffé ou non. Cette dernière technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée à basse température. Le substrat peut donc être directement chauffé à une température de l'ordre de 100-200 °C [56] ou chauffé uniquement à l'aide du bombardement ionique pour atteindre une température inférieure à 100 °C [24]. Les techniques de pulvérisation, tout comme celles d'ablation laser, sont devenues graduellement populaires pour la déposition de couches minces d'oxyde. Dans le cas des pulvérisations, les couches minces obtenues sont de très bonne qualité optique, même si le substrat n'est pas chauffé.

#### Ablation laser

Le développement des lasers à haute puissance a permis l'émergence d'une technique de dépôt nommée ablation laser. Elle permet de déposer des films stoechiométriques puisque la composition du matériau source est assez bien conservée lors du dépôt [57, 58]. De plus, on peut atteindre des taux de déposition assez élevés (jusqu'à 30-40 nm/min [59]), mais un dépôt de particules a été observé à la surface des échantillons et des mesures électriques ont mises en évidence d'importants courants de fuite qui pourraient s'expliquer par la présence de lacunes d'oxygène [58]. Il est donc nécessaire de recourir à des traitements thermiques à haute température pour éliminer celles-ci [60] et présumément diminuer l'absorption optique.

L'équipe canadienne de Boughaba [33] a obtenu des couches cristallines de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par cette technique présentant un indice de 2,2 à 633 nm avec un coefficient d'extinction inférieur à 10<sup>-4</sup>. Par contre, on a souvent recourt aux recuits pour obtenir des résultats satisfaisants dans le cas où ces oxydes sont utilisés pour des applications microélectroniques, puisque la phase cristalline de ceux-ci possède de meilleures propriétés électriques. Lorsque utilisées avec un substrat chauffant, les techniques de

pulvérisation, et entre autre la déposition assistée par ions, permettent de produire des films d'oxydes complexes de haute qualité, comme le PLZT,  $\text{KNbO}_3$  [61, 62], autant que des oxydes plus simples, tels que ceux de tantale et de niobium [63].

### 2.1.3 *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est actuellement la plus couramment utilisée pour les dépôts de films diélectriques destinés à l'industrie des semiconducteurs [8, 9], dans laquelle les principaux efforts d'intégration des oxydes de Ta et de Nb ont été déployés. Plusieurs adaptations de ce type de technique de dépôt ont été développées et ce justement pour se conformer aux exigences des applications en microélectronique. Nous survolerons rapidement les principales méthodes en usage.

#### CVD thermique à basse pression

Opérer les réacteurs de LPCVD à un vide moyen (33 à 266 Pa ou 0,25 à 2 Torr) et une température élevée (500-600 °C) permet de limiter la réaction à la surface de l'échantillon à couvrir et ainsi, d'éviter en grande partie la formation de particules en phase gazeuse. Les dépôts à basse pression permettent également de limiter la contamination, quoique l'utilisation de précurseurs organiques tels que le pentaéthoxyde de tantale  $[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]$  ou le penta-diméthyl-amino-tantale  $[\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_5]$  engendre la formation d'un grand nombre d'espèces contenant du carbone et de l'hydrogène. La décomposition souvent incomplète de ce type de précurseur est l'un des principaux désavantages de la technique, mais le pentaéthoxyde reste le précurseur le plus abondamment utilisé en raison de sa pression de vapeur élevée [64], de son excellente volatilité et de sa bonne résistance à la chaleur [65].

Les deux principaux désavantages de ce type de technique sont les taux très faibles de déposition, de l'ordre de 1 nm/min, et la nécessité de chauffer le substrat, ce qui rend ce procédé inapplicable à des substrats de polymère ou de verre à faible température de fusion (verre pour les fenêtres par exemple). En effet, les couches d'oxyde obtenues sont souvent poreuses (dépendamment de la température de dépôt) et présentent d'importants courants de fuite [66], parfois attribuables à la présence de lacunes d'oxygène [67]. Il est donc nécessaire d'effectuer des recuits à haute température (environ 800 °C), ce qui engendre la formation d'une couche de SiO<sub>2</sub> à l'interface Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si [6, 25, 27] affectant les propriétés électriques (permittivité et courant de fuite) et optiques (indice de réfraction et épaisseur optique). Certains attribuent la diminution des courants de fuite au fait qu'une partie des espèces carbonées est désorbée durant le recuit [64, 68], alors que d'autres n'y voient seulement qu'un effet de barrière de la couche interfaciale de SiO<sub>2</sub> [6, 25, 27]. Un autre effet de ces recuits à haute température est la recristallisation de l'oxyde et la diffusion d'atomes de Si du substrat vers l'oxyde [20, 47, 69].

#### Dépôt par couche atomique

La technique dite ALD (Atomic Layer Deposition), également appelée épitaxie par couche atomique a tout d'abord été développée pour les technologies d'affichage électronique [70]. Depuis quelques années elle est étudiée en vue de réaliser des couches minces diélectriques.

Il s'agit d'une méthode de dépôt en phase vapeur où les réactifs sont alternativement envoyés sur le substrat. Entre chaque jet de gaz précurseur, le réacteur est purgé pour éliminer les produits de réaction entre le gaz et la surface à couvrir. C'est ainsi que le processus de croissance se fait couche par couche, selon des réactions chimiques qui saturent la surface à chaque cycle de dépôt. Cette technique permet donc d'obtenir des films très minces et uniformes qui présentent une faible densité de défauts.

La technique est indépendante de la pression du gaz et à la nature du substrat, mais est fortement dépendante de la température de ce dernier. Elle doit être suffisamment basse pour que la monocouche reste à la surface et à la fois suffisamment élevée pour éviter que d'éventuelles couches ou molécules supplémentaires soient vaporisées.

Toutefois, puisque la vitesse de dépôt est proportionnelle à la fréquence de cyclage, cette technique ne permet d'atteindre que des taux faibles de déposition de l'ordre de 0,05 à 0,15 nm/cycle [34]. Il est possible de contrôler la phase d'oxyde déposée, en changeant la température de dépôt, selon les besoins imposés par l'application technologique visée. Dans la plupart des cas, cette technique est employée avec une température de substrat relativement élevée dans le but d'obtenir des couches minces cristallines anisotropes destinées aux applications microélectroniques étant donné leur très haute permittivité diélectrique.

#### CVD assistée par plasma (PECVD)

Contournant les problèmes associés au chauffage du substrat lors de dépôts CVD, on a recours à l'utilisation d'un plasma pour améliorer la décomposition du ou des gaz réactifs [59]. Le plasma peut être généré par radiofréquence (RF), par résonance cyclotronique électronique (ECR) ou par excitation microonde (MW). La technique ECR est la plus répandue dans le domaine de la microélectronique [5, 25, 30, 71, 72], mais est encore peu exploitée pour la fabrication de dispositifs destinés aux applications optiques, entre autre car les coûts d'assemblage d'un tel système sont plus élevés, et qu'elle ne permet pas d'obtenir les meilleurs résultats en terme de taille à couvrir et d'uniformité du dépôt.

Pour éviter les incorporations d'espèces hydrocarbonées, il est possible d'utiliser des précurseurs inorganiques comme le chlorure  $TaCl_5$  [30, 72] et le fluorure de tantale  $TaF_5$  [5, 9], et donc une bonne stoechiométrie en résulte [73, 74]. Les oxydes ainsi obtenus possèdent d'excellentes propriétés physiques (stoechiométrie, indice de réfraction) et électriques (permittivité, densité d'états d'interface, charges dans l'oxyde). De plus, de façon générale et du fait des basses températures, la déposition PECVD permet de minimiser le risque de contamination (excluant l'apport dû au précurseur) et de diffusion des dopants (provenant du substrat). Un autre avantage de la technique est que les vitesses de dépôt sont assez élevées [8, 72], ce qui est attractif pour la production de masse. En contrepartie, il y a un risque de pollution lié au fluor ou au chlore, pouvant affecter énormément les propriétés électriques de l'oxyde; aussi, le fluor peut engendrer la formation de produits réactifs tendant à endommager les équipements de déposition, et il faut donc investir des sommes supplémentaires pour acquérir des systèmes de pompage anticorrosifs.

#### *2.1.4 Autres types de dépôts*

##### Sol-gel

Enfin, les méthodes dites sol-gel se développent aussi rapidement et présentent, entre autres, l'avantage d'une faible température de substrat et l'obtention de couches homogènes sur de grandes surfaces et à faible coût. Toutefois, les couches obtenues par cette méthode sont de moindre qualité au point de vue optique et électrique, puisqu'elles présentent une faible densité, une absorption élevée et une densité de défauts importante.

### «Spin» et «dip coating»

La méthode sol-gel peut-être réalisée soit en recouvrant la surface de la solution contenant le précurseur et en effectuant des rotations rapides («spin coating»), soit en plongeant la surface à couvrir dans la solution («dip coating»), puis en retirant celle-ci d'un taux constant. Dans les deux cas, on obtient des couches minces amorphes étant donné l'absence de chauffage du substrat ou de la solution. Les résultats de Tepehan [14] montrent que dans le cas du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la porosité est plus faible pour le «spin-coating»

## **2.2 Propriétés physiques des oxydes métalliques**

Il est judicieux de classer en plusieurs catégories les propriétés physiques des couches minces, c'est-à-dire celles des propriétés optiques, microstructurales, mécaniques, tribologiques et électriques. En vue de la fabrication de couches minces optiques de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nous nous intéressons particulièrement aux propriétés optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction, densité et porosité) et microstructurales (couche amorphe, cristalline, structure de maille, orientation et taille des grains).

### *2.2.1 Propriétés optiques*

Chanelière [9] a compilé les données relatives aux différentes techniques de dépôts pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le tableau 2.1 est une reproduction traduite du tableau récapitulatif publié dans son article. On remarque de prime abord la large gamme possible de valeurs d'indice de réfraction rapportées, allant de 1,9 à 2,25, pour différentes techniques de déposition. On peut même apprécier la différence de valeurs d'indice de réfraction obtenue pour une même technique.



**Tableau 2.1** : Propriétés optiques du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu par différentes méthodes (Revue de Chanelière[9])

Préparation des échantillons	Cristallinité (a : amorphe c: cristallin)	Indice de réfraction	Références
Oxydation thermique	c	2,28 à 488 nm	[22]
Anodisation (gaz ionisé)	a	2,1 à 546,1 nm	[50]
Anodisation	a	2,2 à 590 nm	[75]
ALE (atomic layer epitaxy)	a	2,1 à 2,25 à 580 nm	[76]
IBAD (ion bombardment assisted deposition)	a	1,93 à 2,15 à 633 nm	[77]
ECR PECVD	a	2,12 à 2,16 à 632,8 nm	[78]
UV-photoCVD	a	2,2 à 546,1 nm	[79]

Plusieurs facteurs peuvent influencer les caractéristiques optiques d'une couche mince d'oxyde métallique. Cependant, pour identifier ces facteurs, il faut se référer à d'autres auteurs, puisque Chanelière ne fournit que peu d'explication à ce sujet. Tepehan [14] a publié les résultats d'une étude portant sur le dépôt de couches minces de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par procédé sol-gel dans laquelle il débute par une comparaison entre les autres méthodes de dépôt et les propriétés optiques correspondantes. Le tableau 2.2 présente la reproduction de cette comparaison.

**Tableau 2.2** : Propriétés optiques du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu par différentes méthodes (Revue de Tepehan [14])

Préparation des échantillons	Cristallinité (a : amorphe c: cristallin)	$n_{550}$ ( $\lambda = 550$ nm)	$k_{550}$ ( $\lambda = 550$ nm)	Références
Pulvérisation par faisceau d'ions	a	2,18	$< 10^{-4}$	[80]
Pulvérisation	c	2,8	$< 10^{-4}$	[81]
Pulvérisation	a	2,16	$< 3 \times 10^{-3}$	[82]
Déposition assistée par ions	a	2,15	$< 10^{-4}$	[81]
Pulvérisation par faisceau d'ions	a	2,15	$< 2 \times 10^{-4}$	[83]
Faisceau d'électrons	a	2,06-2,09	$2-4 \times 10^{-4}$	[83]
Évaporation	a	2,06	$< 2 \times 10^{-4}$	[81]
Pulv. par double faisceaux d'ions	a	2,06	-	[83]
Pulvérisation réactive	a	1,92	-	[21]
Sol-gel	a	1,78	$\approx 3,9 \times 10^{-3}$	[14]
Trempe (Dip coating)	a	1,71	$\approx 2,4 \times 10^{-3}$	[14]

On remarque tout d'abord que la gamme rapportée des valeurs d'indice de réfraction est encore plus large que celle de Chanelière, allant de 1,71 à 550 nm pour la méthode sol-gel, à 2,18 pour la technique de pulvérisation par faisceau d'ions. Dans le cas de la méthode sol-gel peu d'énergie est fournie aux molécules formant l'oxyde, soit par excitation primaire soit par chauffage du substrat. La cause identifiée pour expliquer le faible indice de réfraction est la grande porosité des couches déposées.

En effet, la valeur d'indice totale de la couche peut être calculée en prenant la moyenne pondérée de l'indice du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (indice couche oxyde  $n_o$ ) et de celui du vide ( $n_v$ ), comme exprimé de façon générale par l'expression 2.1, où  $f_o$  est la fraction de la couche occupée par le matériau, et  $f_v$  la fraction de vide:

$$n_{\text{moy}} = f_o n_o + f_v n_v \quad (2.1)$$

Cette expression est tout à fait générale et peut également être appliquée à d'autres couches optiques (incluant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Elle exprime en fait que l'indice de réfraction diminue pour une porosité de couche croissante. Ainsi, chaque technique de dépôt engendre des porosités de couches différentes selon l'énergie fournie aux espèces formant cette couche. De façon générale, plus la méthode employée fournit de l'énergie aux espèces pour migrer vers le substrat, pour diffuser à la surface de la couche ou pour bombarder celle-ci, plus on obtiendra des porosités faibles.

Un autre facteur influençant les caractéristiques optiques des couches minces déposées a été identifié dans l'étude de Cevro et Carter [83]. Ceux-ci se sont en effet intéressés à l'influence de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  par pulvérisation par faisceau d'ions. En effet, lorsque la pression partielle d'oxygène est trop faible, les couches minces présentent un déficit en oxygène, ce qui engendre un indice de réfraction plus élevé ( $n = 2,165$ ), mais en revanche un coefficient d'absorption accru ( $k = 5,5 \cdot 10^{-3}$ ). Au-dessus d'une certaine valeur de pression partielle d'oxygène, les couches préparées sont stoechiométriques et présentent une diminution de l'indice de réfraction au fur et à mesure que la pression partielle d' $\text{O}_2$  augmente. Ces résultats sont expliqués par le fait que plus la pression augmente, plus l'énergie des espèces provenant de la source évaporée (pulvérisée) est faible et donc la mobilité de celles-ci à la surface du dépôt étant plus faible, les couches seront moins denses.

L'étude de Boughaba et al. [33] confirme cet état de fait en mettant également en évidence une pression partielle minimale en dessous de laquelle la couche déposée est non-stoechiométrique avec une déficience en oxygène pour une déposition par ablation laser pulsée. De plus, les auteurs ont étudié l'influence de la température du substrat sur cette pression seuil et rapportent que le rapport Ta/O est stable à 0,4 (stoechiométrie du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) seulement pour une température supérieure à 150 °C. Ceci s'explique par le fait qu'un apport énergétique aux atomes en surface du dépôt (ad atomes) dû au chauffage du substrat augmente la mobilité des ad atomes. Ceux-ci étant plus «libres» de diffuser à

la surface, la probabilité de combler les sites réactifs est plus élevée, ce qui a pour effet d'augmenter la densité et l'indice de réfraction des couches minces. Dans ce cas, les propriétés optiques des couches s'en trouvent améliorées à  $n = 2,2$  et  $k < 10^{-4}$ .

Il existe moins de publications et de données concernant les propriétés optiques du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mais nous avons tout de même préparé un tableau récapitulatif (voir tableau 2.3) des différentes méthodes de fabrication et des résultats obtenus du point de vue optique. On peut remarquer que l'indice de réfraction du pentoxyde de niobium est plus élevé que celui du pentoxyde de tantale. L'absorption est généralement très faible, comme dans le cas de l'oxyde de tantale, mais elle commence à augmenter plus rapidement dans le proche UV [45]. Ce matériau tout comme le pentoxyde de tantale peut offrir une très large fenêtre de transparence dans le spectre du visible.

**Tableau 2.3** : Propriétés optiques du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenu par différentes méthodes

Préparation des échantillons	Cristallinité (a : amorphe c: cristallin)	$n_{550}$	$k_{550}$	Références
Pulvérisation magnétron DC	c	2.37 à 650 nm	-	[10]
ECR PECVD	a	2.2 à 632,8 nm	-	[33]
RLVIP (Reactive Low Voltage Ion Plating)	c	2.4 à 550 nm	$< 1 \times 10^{-4}$	[1]
IAD (Ion Assisted Deposition)	a	2.32-2.40 à 500 nm	-	[84]
MOCVD	c	2.30-2.35 à 546.1 nm	-	[85]
Pulvérisation magnétron MF (Mid Frequency)	c	2.30-2.40 à 550 nm	-	[13]
Pulvérisation magnétron DC	a	2.28 à 530 nm	$4 \times 10^{-3}$	[36]
Sol-Gel	a	1.82 à 530 nm	$3 \times 10^{-3}$	[36]
Arc cathodique filtré	a	2.38 à 600 nm	$2 \times 10^{-4}$	[37]
Pyrolyse	a	2.22 à 500 nm	-	[86]
PICVD (Plasma Impulse CVD)	a	2.20-2.27 à 1550 nm	-	[87]

Pour conclure cette section sur les propriétés optiques des couches minces d'oxydes métalliques ( $Ta_2O_5$  et  $Nb_2O_5$ ), retenons que pour chaque méthode de fabrication en phase vapeur il existe un compromis entre la pression partielle d'oxygène, celle du précurseur et la température du substrat pour assurer une bonne stoechiométrie. Tel que rapporté par Parmentier [54], l'influence de la stoechiométrie se fait plus sentir sur la valeur du coefficient d'extinction que sur celle de l'indice de réfraction. Gardons également à l'esprit qu'un apport d'énergie sous forme thermique ou électromagnétique aux espèces évaporées et aux ad-atomes augmente la densité des couches déposées et par ce fait la valeur de l'indice de réfraction, tel que prédit par la relation 2.1.

### 2.2.2 Propriétés microstructurales

Les techniques de dépôt influencent grandement la microstructure des couches minces fabriquées. On peut possiblement remarquer la présence de porosités, de gradients et de colonnes dans les couches dépendamment des paramètres de déposition tels que la température, la pression totale ou partielle des gaz et l'énergie fournie au plasma, mais également de la nature des réactifs et du substrat. Lorsque chauffés, les matériaux amorphes subissent des transformations microstructurales menant à la modification de leurs propriétés physiques et à leur cristallisation. Lorsque la structure d'un matériau change, la modification de la position des atomes peut, entre autre, influencer la polarisabilité de la structure et donc l'indice de réfraction du matériau, sans compter les changements possibles d'orientation des dipôles, de densité, l'oxydation et l'anisotropie. C'est donc dans cette optique que nous allons décrire les structures de maille possibles des oxydes de tantale et de niobium.

Chanelière [9] offre encore un bon point de départ pour saisir le travail effectué dans cette voie de recherche dans le cas du  $Ta_2O_5$ . On constate, et on démontrera plus

loin qu'il en est de même pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  cristallise principalement suivant deux phases, soit la phase **hexagonale** et la phase **orthorhombique**.

La phase hexagonale  $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  [88] apparaît à basse température ( $T_{C1}$ ) et correspond généralement au diagramme de diffraction des «poudres» référencé sous le numéro JCPDS 18-1304, mais correspond également à la fiche JCPDS 19-1299 (voir annexe A). Il est à noter qu'il n'existe pas de différences notables entre les diagrammes de diffraction des «poudres» associées à ces deux fiches, si ce n'est la présence d'un pic non-indexé à  $d = 3,41 \text{ \AA}$  dans la fiche 18-1304 absent de l'autre diagramme, la variation d'intensité relative des différents pics et des différences négligeables dans les valeurs des paramètres de maille. Selon toutes vraisemblances, la fiche 19-1299 est plus adéquate pour représenter une phase cristalline hexagonale parfaite et donc pour identifier la présence de celle-ci dans nos échantillons.

La phase orthorhombique du pentoxyde de tantale peut être séparée en deux formes, avec une transition de phase réversible à  $1360 \text{ }^\circ\text{C}$  : une est présente à basse température [89], et l'autre à haute température [90], et dénotées respectivement  $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$  et  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Les paramètres de maille des différentes phases cristallines du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont présentés au tableau 2.4, au côté des données relatives aux différentes phases du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

**Tableau 2.4** : Paramètres de maille des phases hexagonale et orthorhombique du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

	$(\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5)$	$(L\text{-Ta}_2\text{O}_5)$ ou $(\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5)$	$(\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5)$	$(L\text{-Nb}_2\text{O}_5)$ ou $(\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5)$
a (Å)	3,264	6,198	3,607	6,168
b (Å)	3,264	40,29	3,607	29,312
c (Å)	3,880	3,888	3,925	3,938
fiche JCPDS	19-1299	25-0922	28-0317	27-1313

On peut remarquer que les trois structures du pentoxyde de tantale décrites ci haut sont étroitement reliées. En effet, on peut approximativement obtenir la phase

orthorhombique  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à partir de la phase hexagonale en remplaçant le paramètre de maille  $a$  de la maille hexagonale par la racine de 3 fois  $a$  et en égalant le paramètre de maille  $b$  de la phase orthorhombique au paramètre de maille  $a$  de la phase hexagonale. De plus, la structure orthorhombique de la phase à basse température ( $L$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) est simplement obtenue en multipliant l'axe  $b$  de la phase à haute température ( $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) par 11. Pour cette raison, il est difficile de distinguer la phase présente des autres phases possibles sur la seule base des résultats de diffraction des rayons-X [8].

La phase hexagonale du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\delta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [91], comme dans le cas du pentoxyde de tantale, est présente à plus basse température ( $T_{C1}$ ) que la phase orthorhombique ( $T_{C2}$ ).

La phase orthorhombique à basse température du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [92] correspond au diagramme de diffraction des poudres numéroté 27-1313, mais pourrait également être associée au diagramme numéroté 27-1003 qui est pratiquement identique (voir annexe A).

Il est difficile d'effectuer une synthèse des résultats concernant la cristallisation des couches minces de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La phase obtenue dépend bien sûr du type de dépôt (pulvérisation, évaporation, CVD, PECVD, Sol-Gel, ...), mais également du type de recuit (four conventionnel ou RTA, [Rapid Thermal Annealing]) de l'atmosphère utilisée pendant le recuit (air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar ou chlore) [93], de l'épaisseur de la couche (couche très mince, quelques nm ou dizaines de nm), des paramètres du substrat (cristallinité et nature chimique) et de la vitesse du dépôt, sans oublier la température de celui-ci.

Lorsque l'on effectue un recuit d'une couche mince d'oxyde de tantale amorphe possédant une stoechiométrie relativement rapprochée de celle du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la première transition de phase, de la phase amorphe à la phase cristalline  $\delta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se produit généralement pour une température variant entre 600 à 700 °C ( $T_{C1}$  pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) selon

les auteurs [18, 24, 39], alors que la deuxième transition, de la phase  $\delta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à la phase  $L$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se produit entre 800 et 900 °C ( $T_{C2}$  pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [24, 39].

Il est par contre possible d'abaisser la température de cristallisation en chauffant entre 450 et 600 °C lors d'une déposition de type CVD. Nishimura [94] rapporte la fabrication, par une technique d'ablation par laser excimère de type ArF, d'oxyde de tantale cristallin ( $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) à une température de 450°C. Kukli et al. [35] rapporte pour leur part la déposition par couche atomique (ALD) de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polycristallin de phase  $L$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une température de substrat de 400 °C. Dans le cas de l'ALD, le taux de déposition étant plus faibles que pour les autres techniques, les ad atomes ont suffisamment de temps pour migrer vers un site de la structure cristalline sans être «bloqués» par d'autres ad atomes. Dans la plupart des cas, la phase privilégiée est la phase orthorhombique. Cependant, la phase hexagonale est considérée comme une phase de transition entre la phase amorphe et la phase  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et la formation d'une telle phase de transition peut être favorisée par des changements intermittents de stoechiométrie pendant le dépôt couche par couche à basse température [95]. Finalement, il est important de savoir que la coexistence des deux phases, orthorhombique et hexagonale, est possible dans un même échantillon [12, 35, 39].

Il existe certes quelques recherches sur le pentoxyde de niobium, mais les publications s'y rapportant font rarement référence au comportement «thermostructural» de ce matériau. Edlinger et al. [10] rapportent toutefois l'obtention de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallin après recuit à 460 °C d'une couche mince d'oxyde de niobium déposée par plaquage ionique (ion plating). De plus, ils ont démontré que de telles couches minces sont amorphes lorsque déposées, et ce même pour une température de substrat de 300 °C et l'apport énergétique du bombardement ionique. Pignolet et al. [12] rapportent pour leur part la formation de  $TT$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\delta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) après recuit thermique rapide (RTA, Rapid Thermal Annealing) à 600 °C d'une couche amorphe déposée par pulvérisation



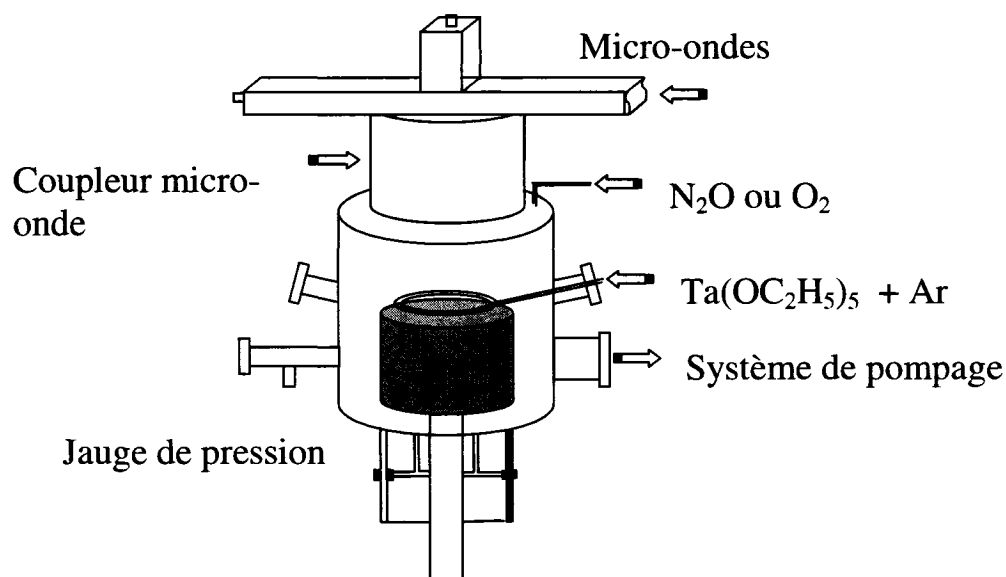
magnétron réactive. Ils ont également observé le passage de la phase *TT*- à la phase *T*- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (*L*- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) lorsqu'un recuit thermique rapide à 700, 750 ou 800 °C est effectué.

Pour obtenir des informations sur les phases en présence dans les couches minces que nous avons déposées, nous avons eu recours à la diffraction des rayons-X. Cette technique est depuis longtemps utilisée pour identifier la structure cristallographique de substances inconnues. Elle permet non seulement de déterminer à quelle classe de symétrie un cristal donné appartient, mais permet également de départager les matériaux amorphes des matériaux cristallins, d'estimer la taille des grains et de mesurer les déformations internes des matériaux cristallins. Nous aborderons les différents aspects théoriques et méthodologiques de cette technique de caractérisation dans le chapitre 3.

## CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

### 3.1 Fabrication des films et réacteur PECVD

Les couches minces d'oxyde de tantale et de niobium sont fabriquées par PECVD dans un système illustré à la figure 3.1. Les substrats, principalement de silicium ou de verre (lamelle de microscope Corning 2947), sont placés sur une électrode/porte-échantillon alimentée par un générateur RF (13,56 MHz) créant un potentiel d'autopolarisation  $V_b$  négatif à la surface du film. Face au substrat, on retrouve une fenêtre de silice fondue au travers de laquelle est appliqué un signal micro-onde (MW, 2,45 GHz) à l'aide d'une antenne, ceci donnant lieu à une décharge micro-onde qui aide à l'ionisation et à la fragmentation des atomes et molécules constituant les gaz réactifs qui formeront les couches minces.



Générateur RF et boîte d'accord d'impédance

**Figure 3.1** : Schéma du réacteur MW/RF PECVD

On peut donc distinguer trois différents modes plasma :

- i) décharge RF seulement, que l'on peut associer à une faible densité de charges dans le plasma, à un fort bombardement ionique (haute énergie des ions accélérés par le potentiel  $V_b$ ) et à un flux ionique relativement faible à la surface de la couche;
- ii) décharge micro-onde seulement, associée à une forte densité de charges dans le plasma, à une faible énergie des ions et à un flux élevé d'ions à la surface de la couche déposée; puis finalement;
- iii) mode double (fréquence mixte), micro-onde/radio-fréquence (MW/RF), associé à une haute densité de charges dans le plasma, à une forte énergie des ions et à un flux ionique élevé à la surface de l'échantillon. Il est donc possible de modifier les propriétés et la composition des films déposés en contrôlant ces paramètres ainsi que plusieurs autres.

On peut également varier la puissance du générateur RF, qui affecte la valeur du potentiel  $V_b$ , puis la puissance du générateur micro-onde qui affecte la densité du plasma. La mesure *in situ*, par interférométrie d'un laser HeNe, de l'intensité lumineuse réfléchie à 45° d'incidence sur la couche déposée permet l'évaluation en temps réel de l'épaisseur optique de la couche déposée.

Par suite, il est possible de calculer l'épaisseur physique lorsque l'indice de réfraction est connu et ainsi connaître le taux de dépôt. Nous aborderons plus loin la description de la méthode ellipsométrique de mesure des constantes optiques  $n$  et  $k$  et de l'épaisseur d'une couche mince.

Pour effectuer le dépôt d'oxyde métallique, il nous faut une matière première contenant les atomes nécessaires à la fabrication des couches minces. Un précurseur organométallique liquide, contenant le métal qui formera la couche d'oxyde, est tout d'abord introduit avec précaution dans un barboteur en acier inoxydable. Cette étape

nécessite l'utilisation d'une enceinte de manipulation du produit à atmosphère contrôlée, puisque le précurseur est très réactif lorsque mis en présence d'eau ou d'humidité. Ainsi, il faut purger l'enceinte avec un gaz inerte, comme l'azote, pour éviter la présence d'humidité contenue dans l'air. Dans le cas du dépôt d'oxyde de tantale, le précurseur utilisé est le  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , alors que celui utilisé pour déposer l'oxyde de niobium est le  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ . Ces deux liquides possèdent une pression de vapeur relativement faible, ce qui nous permet d'obtenir une vapeur en chauffant légèrement le barboteur à l'aide de bandes chauffantes. La température d'ébullition de ces deux précurseurs est respectivement de 145 °C et de 142 °C à une pression de 100 mTorr.

Cependant, puisque le réacteur auquel est connecté le barboteur est sous vide, le précurseur est soumis à une faible pression et peut donc passer en phase vapeur à des températures plus basses. Les températures de chauffage des précurseurs sont respectivement de  $107 \pm 2^\circ$  et de  $90 \pm 2^\circ$  °C pour le  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  et le  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ . En faisant circuler l'argon à l'intérieur du barboteur, on favorise le passage en phase vapeur du précurseur et on assure son transport jusqu'à l'intérieur du réacteur où se trouve le plasma. Pour éviter la condensation des précurseurs à l'intérieur des lignes de transport les amenant jusqu'au réacteur, incluant le distributeur, celles-ci sont gardées à une température supérieure à celle du barboteur en utilisant des bandes chauffantes. La température des lignes a été maintenue à environ 20 °C au-dessus de la température du barboteur pour chaque type de dépôt. Lors du déroulement du projet, le distributeur de gaz servant à l'introduction du précurseur via l'argon a fait régulièrement l'objet de modifications pour améliorer l'uniformité latérale des dépôts.

Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire assistée d'une pompe mécanique primaire. La pression dans le réacteur est contrôlée par une valve papillon et est mesurée à l'aide d'une jauge baratron. Chaque dépôt est précédé d'un pompage de la chambre à vide jusqu'à ce qu'un vide primaire de l'ordre de  $1.10^{-5}$  Torr soit atteint. Tous les dépôts ont été effectués à une pression se situant entre 10 et 300 mTorr.

Les substrats sur lesquels sont déposées les couches minces d'oxyde métallique doivent être préalablement nettoyés pour éviter toute contamination des dépôts et de l'interface entre la couche mince et le substrat, ce qui pourrait engendrer des problèmes d'adhésion. Une fois les substrats insérés dans le réacteur et le vide atteint, la phase de prétraitement débute. Un flux d'argon de 30 sccm («standard cubic centimeter per minute») est introduit dans la chambre à vide et un réglage approprié de la valve papillon permet d'atteindre une pression de 100 mTorr. Un plasma d'argon est alors obtenu en appliquant une tension radio-fréquentielle à l'électrode sur laquelle sont déposés les substrats à traiter. Le système d'alimentation en radio-fréquence aussi bien que celui qui produit les micro-ondes sont complétés d'un système d'ajustement d'impédance qui permet d'accorder l'impédance de la source des ondes électromagnétiques à celle du réacteur. Ceci permet de minimiser les pertes de puissance dues à la réflexion des ondes électromagnétiques à l'entrée du réacteur. Comme mentionné plus haut, un potentiel d'autopolarisation négatif se développe sur l'électrode et engendre un bombardement ionique de quelques centaines d'électrons-volts. En ajustant la puissance du générateur RF, il est possible de contrôler l'amplitude du potentiel d'autopolarisation, et donc de contrôler l'énergie des ions bombardant la surface du substrat. Les prétraitements ont été effectués à un potentiel de  $-600$  V et ce pour des durées allant de 5 à 15 minutes.

Les dépôts de films minces d'oxyde de tantale et de niobium ont été effectués dans le but d'obtenir des échantillons d'une épaisseur entre 300 et 700 nm. Ainsi, chaque déposition fut chronométrée et l'épaisseur optique contrôlée en temps réel par la mesure de réflexion d'un laser HeNe.

Les paramètres pouvant affecter la composition et la qualité des couches minces déposées incluent la pression totale des gaz dans la chambre, le débit des différents gaz et vapeurs qui constituent les réactifs, la température du tube de barbotage, dans lequel

est placé le précurseur liquide qui sera entraîné dans la chambre par le passage de l'argon au travers de celui-ci. Tous ces paramètres doivent faire l'objet d'une optimisation en vue d'obtenir les couches minces souhaitées.

Plusieurs types de gaz et méthodes de déposition ont fait l'objet d'études expérimentales pour déterminer les conditions nécessaires à l'optimisation des propriétés optiques des films minces d'oxyde. En effet, pour obtenir une bonne fragmentation des molécules du précurseur, et un dépôt ayant une stœchiométrie approchant celle du  $M_2O_5$  (M étant un métal, Ta ou Nb), des gaz tels que l'oxygène, l'hydrogène, le  $N_2O$  et la vapeur d'eau peuvent être ajoutés à l'argon et au précurseur. Cependant, les meilleurs résultats en terme de propriétés optiques ( $n$  et  $k$ ), de taux de déposition et d'uniformité latérale ont été obtenus avec les paramètres suivants : 5 sccm d'argon en vue transporter le précurseur vers le réacteur, 200 sccm d'oxygène afin de constituer l'espèce de base dans le plasma et une pression totale d'environ  $270 \pm 10$  mTorr pour le dépôt de pentoxyde de tantale. Ensuite pour le dépôt de pentoxyde de niobium, 10 sccm d'argon, 200 sccm d'oxygène et une pression totale de 60 mTorr. Le mode d'excitation du plasma constituait pour sa part un paramètre à étudier lors du projet, c'est-à-dire soit une excitation par radio-fréquence uniquement, par micro-onde uniquement ou par les deux en même temps (fréquence mixte). Toutefois, la puissance micro-onde a été fixée après plusieurs essais à une valeur de 700 W et la puissance radio-fréquentielle à environ 150 W pour obtenir un potentiel d'autopolarisation de  $-600$  V.

Une fois les échantillons possédant les meilleures propriétés optiques (indice de réfraction élevé et coefficient d'absorption le plus faible possible,  $k < 10^{-4}$ ) identifiées à l'aide des techniques de caractérisation décrites plus loin, des recuits thermiques ont été effectués sur des échantillons déposés sur silicium cristallin dopé et non dopé.

### **3.2 Traitement thermique**

Les traitements thermiques effectués sur les différents films que nous avons déposés le sont à l'aide d'un four tubulaire auquel est relié un contrôleur de température, ce dernier fonctionnant à l'aide d'un thermocouple de type K. Un deuxième thermocouple est utilisé pour vérifier la température à l'intérieur du tube de verre à 1 ou 2 cm de l'échantillon traité.

Il est important de mentionner qu'il faut attendre plusieurs minutes sinon dizaines de minutes à chaque lecture, puisque l'inertie thermique du four est extrêmement élevée. De plus, pour une température donnée du contrôleur, qui varie d'environ plus ou moins 5 degrés Celsius, la température réelle du four varie d'environ plus ou moins 10 degrés Celsius. Une légère variation de température le long du tube, la température maximale se situant environ au centre de ce dernier, engendre une baisse de température plus prononcée aux extrémités. Ceci se traduit dans nos expériences par une baisse d'environ 5 à 10 °C pour les échantillons les plus près des extrémités du tube. Ainsi, l'incertitude totale sur la température du recuit est d'environ plus ou moins 20 °C. Les traitements effectués ont une durée de 24 heures en incluant les rampes lors du réchauffement. Les taux de variations de température sont d'environ 450 °C par heure, lors du réchauffement, et les refroidissements sont effectués en coupant l'alimentation du four, ce qui engendre une rampe d'environ 1000 °C par heure.

### **3.3 Méthodes de caractérisation optique**

Puisque l'intérêt principal du projet est de déterminer la stabilité thermique des propriétés optiques de couches minces de qualité, les techniques de caractérisation optique se révèlent être essentielles à la sélection initiale des films à étudier et au contrôle de l'évolution de ces propriétés en fonction de la température de recuit.

### 3.3.1 Ellipsométrie

Les échantillons déposés et recuits ont été caractérisés à l'aide d'un ellipsomètre à angle variable VASE (*Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*) de J.A. Woolam Co., Inc. Lors de la réflexion de la lumière sur un échantillon, des changements d'état de polarisation de la lumière se produisent et influencent l'intensité réfléchie. L'ellipsométrie est une technique qui mesure ce phénomène et permet l'extraction des constantes optiques  $n$  et  $k$  sur une large gamme spectrale (de 300 nm à 1000 nm dans notre cas).

Une lumière polarisée incidente sur une surface peut être décomposée en deux composantes, soit celle correspondant à une lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence, la polarisation  $\mathbf{s}$ , et celle correspondant à une lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, la polarisation  $\mathbf{p}$ , le plan d'incidence étant formé par la normale à la surface et la direction d'incidence du faisceau. Lorsque qu'incidente à un angle non normal sur une surface, la lumière réfléchie change d'état de polarisation. L'ellipsométrie permet de mesurer ce changement d'état : puisque les coefficients de réflexion des ondes  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{s}$  sont différents, on peut mesurer un changement du rapport des intensités accompagné d'un déphasage. L'angle ellipsométrique  $\Psi$  est le rapport des amplitudes de l'onde polarisée  $\mathbf{p}$  sur celle de l'onde polarisée  $\mathbf{s}$  et la variable  $\Delta$  représente le déphasage entre ces ondes. On peut exprimer cette relation de la façon suivante :

$$\rho = \frac{-r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (3.3.1)$$

où  $r_p$  et  $r_s$  sont les coefficients de Fresnel de réflexion pour les polarisations  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{s}$ , et  $\rho$  est par définition le rapport de l'amplitude des réflexions. Pour conserver un système de coordonnées direct suite à la réflexion, le signe est inclus comme convention ellipsométrique.



Le logiciel WVASE32 de J.A. Woolam Co., Inc. permet de modéliser les données expérimentales par la génération de données à partir d'un modèle théorique. Les paramètres du modèle théorique sont ensuite optimisés en réduisant au minimum l'erreur quadratique moyenne (*mean square error*) calculée à partir de la différence entre les résultats expérimentaux et les données générées. Pour le type de matériau investigué, c'est-à-dire une couche diélectrique et transparente dans le visible, le modèle de dispersion utilisé est bâti à partir d'un oscillateur de Tauc-Lorenz (présenté au Chapitre 5, p.60) et les couches sont considérées comme uniformes, et possédant une certaine rugosité de surface. Nous verrons plus loin que ce type de modèle n'est pas toujours suffisant pour réduire de façon acceptable la disparité entre les résultats expérimentaux et ceux générés par le modèle théorique.

Pour chaque longueur d'onde, deux variables sont déterminées par la mesure ellipsométrique ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) et ce, pour plusieurs angles. Ainsi, un nombre élevé de paramètres d'une couche mince peuvent être déterminés sans équivoque si l'acquisition contient un nombre suffisamment grand de données expérimentales. On peut ainsi, de façon précise, déterminer la rugosité d'une couche mince, vérifier son inhomogénéité et mesurer son épaisseur et ses propriétés optiques.

### 3.3.2 Spectrophotométrie

La plupart des échantillons ont également été caractérisés par spectrophotométrie avec un appareil Perkin-Elmer de marque Lambda 19. Cet appareil permet de mesurer le spectre en transmission, à incidence normale, et/ou de réflexion à différents angles pour une gamme de longueur d'onde allant de 180 nm à 3200 nm. Il peut également mesurer les pertes dues à la diffusion grâce à une sphère d'intégration qui peut mesurer l'intensité totale ou diffuse en transmission ou en réflexion.

Les données spectrophotométriques permettent, au même titre que les données ellipsométriques, de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince ou d'un système de couches minces. Ainsi, il est également possible de modéliser les résultats obtenus à partir du logiciel WVASE32 utilisé pour le traitement des données ellipsométriques. Toutefois, puisque la spectrophotométrie ne permet de mesurer qu'un seul paramètre par longueur d'onde (l'intensité de réflexion ou de transmission), et donc de déterminer un seul paramètre par longueur d'onde, il est difficile de déterminer sans ambiguïté la totalité des paramètres recherchés. Les données spectrophotométriques peuvent être regroupées avec les données ellipsométriques pour constituer un ensemble expérimental de données qui seront par suite modélisées par un seul et même modèle de dispersion, à l'exception de l'épaisseur de la couche qui sera différente pour chaque type de mesure, et si nécessaire des valeurs d'inhomogénéité d'épaisseur différentes. En effet, les échantillons utilisés lors des mesures en transmission étant déposés sur des substrats de verre, ils peuvent être d'épaisseur différente de ceux déposés sur silicium pour permettre les mesures ellipsométriques (en réflexion).

### 3.3.3 *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation qui permet l'identification des liens chimiques actifs dans l'infrarouge d'un matériau donné. L'échantillon à caractériser est placé dans une chambre dans laquelle on introduit de l'azote (purge) pendant une période de dix minutes, délai normalement nécessaire pour éliminer la présence de gaz carbonique et d'humidité dans l'air pouvant altérer le spectre d'absorption de la substance à identifier. Une lumière infrarouge dans une gamme de longueurs d'onde allant de 2,5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  ( $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) est ensuite transmise à travers l'échantillon et on mesure le spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde. Les bandes d'absorption sont alors identifiables grâce à la littérature. Les liens

chimiques pouvant donner lieu à l'absorption de certaines longueurs d'onde dans l'infrarouge sont des liens chimiques asymétriques, puisque pour être actifs dans l'infrarouge, ceux-ci doivent engendrer un changement de polarisation de la molécule ou du groupement chimique. Ainsi, ce ne sont pas tous les liens qui sont identifiables, et il est donc possible que la présence de groupements chimiques ne soit pas clairement établie. La spectroscopie infrarouge nécessite l'utilisation d'un substrat de silicium non-dopé, ou tout autre substrat transparent dans l'infrarouge pour éviter que l'absorption due au dopant ne se superpose à celle engendrée par les liens chimiques à identifier.

### **3.4 Méthodes de caractérisation microstructurale**

Les techniques de caractérisation optiques décrites dans la section précédente nous permettent d'obtenir des informations sur nos échantillons et sur l'évolution de leurs propriétés lorsque soumis à des traitements thermiques. Toutefois, celles-ci ne permettent pas d'identifier, tout au plus mettent-elles en évidence, des changements d'organisation de la matière, c'est-à-dire des modifications de la microstructure. Ainsi, nous devons avoir recours à d'autres techniques pour vérifier l'état microstructural des couches minces déposées. Nous verrons qu'il est possible de vérifier cet état à l'aide de la diffraction des rayons-X.

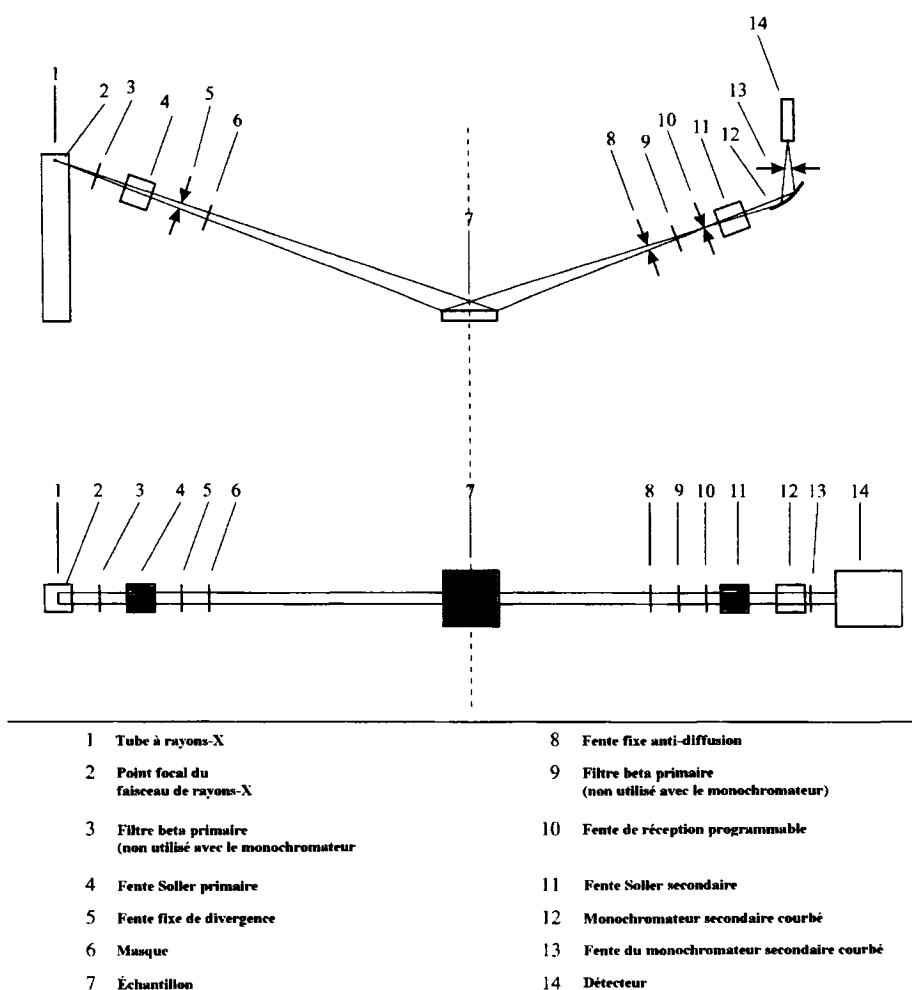
Le principe de diffraction étant relativement bien connu, nous reportons en annexe (annexe B) la plupart des considérations théoriques permettant la compréhension du phénomène et nous nous attarderons plutôt à décrire la méthode expérimentale de diffraction des rayons-X. Il suffit de mentionner que puisque les cristaux sont formés d'atomes régulièrement espacés, pouvant agir comme centres de diffusion, il est possible d'utiliser une onde électromagnétique de longueur d'onde approximativement égale à la distance interatomique pour obtenir de l'information à partir de la diffraction de celle-ci sur la structure cristalline à identifier.

### 3.4.1 Diffraction des rayons-X

Nous utiliserons la méthode dite de diffraction des «poudres» à angle rasant pour obtenir un spectre de diffraction à partir de nos échantillons chauffés à différentes températures. Cette méthode est nécessaire, puisque la méthode habituelle de diffraction par la méthode des poudres en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ , ne produit pas assez de signal étant donné le faible volume de diffraction. Le diffractomètre utilisé pour l'acquisition des spectres est de marque Philips X'Pert-MPD.

#### Échantillon volumique

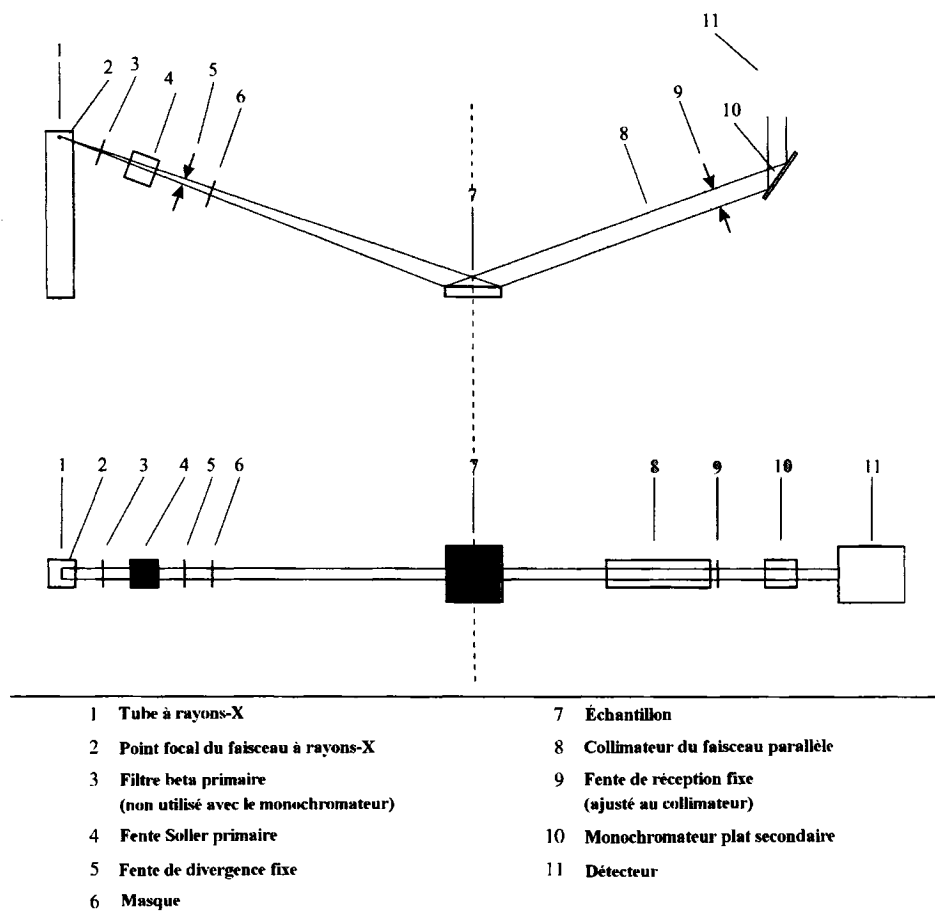
Pour obtenir un spectre d'un échantillon «volumique» par la méthode des «poudres», la source de rayons-X et le détecteur sont disposés de telle manière à ce que la normale à la surface de l'échantillon soit toujours colinéaire avec la bissectrice de l'angle entre la source et le détecteur (voir figure 3.2).



**Figure 3.2** : Schéma d'acquisition d'un spectre XRD en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ .

### Couches minces

Pour obtenir des intensités suffisantes en un temps d'acquisition raisonnable, et puisque les films que nous déposons sont très minces (de l'ordre de 500 nm), nous ne pouvons pas procéder à une acquisition normale, c'est-à-dire avec une géométrie  $\theta$ - $2\theta$  (voir figure 3.2). Il faut procéder à l'acquisition en angle rasant pour maximiser le volume d'interaction. La géométrie d'acquisition est représentée à la figure 3.3, et les paramètres d'acquisition sont présentés dans le tableau 3.1.



**Figure 3.3 :** Géométrie d'acquisition pour la diffraction des rayons-X sur couches minces en géométrie angle rasant

Avec cette géométrie, la plupart, sinon la totalité des rayons-X diffractés arrivant au détecteur, dépendamment de l'épaisseur de l'échantillon, proviennent de la couche mince à analyser. Avec l'appareil utilisé, on peut analyser la structure de couches minces ayant une épaisseur aussi faible que 10 nm. Pour réduire le temps d'acquisition des spectres de diffraction et puisque l'intensité est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon, nous avons utilisé des échantillons possédant des épaisseurs variant entre 300 et 700 nm.

Normalement, on utilise en géométrie à angle rasant une fente pour limiter la divergence du faisceau de rayons-X provenant de la source à moins de  $1/6^\circ$  et pouvant même aller jusqu'à  $1/32^\circ$ . Cependant, puisque dans notre cas le but initial n'était que de déterminer la structure cristallographique après cristallisation, puis de déterminer la température approximative de changement de phase, nous avons utilisé une fente ayant une largeur engendrant une divergence de  $1^\circ$ , pour ainsi limiter le temps d'acquisition. En effet, plus la fente est large, plus le signal détecté sera élevé, et moins le temps d'acquisition sera long pour un nombre de comptes donnés. Les paramètres d'acquisition sont présentés au tableau 3.1 :

**Tableau 3.1** : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes

gamme :	20 à $80^\circ$
incrément :	$0,01^\circ$
temps par incrément :	0,5 s
angle d'incidence :	$0,5^\circ$
temps total :	50 minutes
fente initiale :	$1^\circ$
fente finale :	$1^\circ$
fente horizontale :	15mm
mode :	continu
tension :	50 kV
courant :	40mA
radiation :	Cu- $K_\alpha$ ( $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$ )

### Diffraction sous conditions non-linéaires

Avant d'aller plus loin, il est important de savoir sous quelles conditions la loi de Bragg est strictement valide. Dans la dérivation de la loi de Bragg (voir annexe A), nous avons implicitement fait plusieurs hypothèses concernant l'idéalité des conditions de diffraction. En effet, nous avons considéré l'objet diffractant comme un cristal parfait, ou comme un ensemble de cristaux orientés de façon aléatoire, et le faisceau incident comme un ensemble de radiations parfaitement parallèles et parfaitement monochromatiques. En réalité ce type de conditions n'existe pas. Ce qui existe par contre, c'est une divergence du faisceau incident dans la plupart des diffractomètres et tous les tubes à rayons-X produisent des radiations caractéristiques possédant une largeur spectrale finie. De plus, les tubes à rayons-X en cuivre produisent deux radiations, soit  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  d'énergie suffisamment rapprochée pour rendre leur séparation difficile à effectuer. Il est également supposé que lorsqu'un photon est diffracté, il ne le sera pas une seconde fois à l'intérieur du même matériau. Cette hypothèse, à la base de la théorie cinématique de la diffraction, tient la route en autant que le matériau ne soit pas trop épais.

Seul un monocristal de taille infinie peut en réalité être considéré comme parfait, car la taille finie d'un cristal autrement parfait constitue en soi une imperfection et peut mener à l'élargissement des pics de diffraction (inversement proportionnelle à la taille des cristaux). D'autres types d'imperfections peuvent également engendrer l'élargissement des pics. La présence d'un grand nombre de dislocations (i.e., contraintes et déformations) peut également créer un élargissement significatif (contraintes non-uniformes), sinon un déplacement (contraintes uniformes), des pics de diffraction. La détermination des contraintes internes ou de la taille des cristaux est d'ailleurs une partie importante des analyses microstructurales des matériaux par diffraction des rayons-X (voir annexe A).



### Taille des cristaux

La taille des cristaux peut-être estimée à partir de la largeur d'un pic de diffraction à un angle de Bragg donné. L'équation dite de Scherrer nous donne la relation entre la largeur d'un pic de diffraction (en radian),  $B$ , à un angle de Bragg donné (en radian),  $\theta_B$ , et la taille moyenne des cristaux (Å),  $t$ , ayant donné lieu à ce pic de diffraction :

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (3.4.1)$$

### 3.4.2 AFM

Le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy*) est un appareil qui permet entre autre de mesurer la rugosité de surface. Lorsque utilisé en mode contact, une pointe se promène à la surface de l'échantillon en conservant une force constante et permet donc d'acquérir un profil topographique de celle-ci à l'échelle nanométrique. La mesure de rugosité de surface obtenue peut être exprimée par  $R_a$  ou  $R_{RMS}$ .  $R_a$  représente la moyenne arithmétique de la rugosité, alors que  $R_{RMS}$  représente la rugosité quadratique moyenne (*root mean square*), tel qu'indiqué par les relations 3.4.2 et 3.4.3 :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (3.4.2)$$

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y(x)^2 dx} \quad (3.4.3)$$

où  $L$  est la longueur du profil tracé,  $y$  la hauteur mesurée et  $x$  le déplacement latéral.

### 3.5 Méthodes de caractérisation mécanique

Dans ce travail, on étudie également certaines caractéristiques mécaniques des dépôts d'oxydes de tantale et de niobium. Il est important de vérifier que les films dont les propriétés optiques sont à la hauteur de nos attentes possèdent également des caractéristiques mécaniques satisfaisantes permettant leur utilisation sans risques indus de bris ou d'usure. En effet, les couches minces doivent démontrer une bonne adhérence au substrat, une résistance à l'usure et une stabilité thermique modérée de leurs propriétés mécaniques.

Ils existent plusieurs appareils permettant de mesurer les propriétés mécaniques définissant ces caractéristiques mécaniques. La charge critique à la rupture, le coefficient de friction et la micro résistance à l'usure seront déterminés à l'aide d'un «microscratch tester», alors que la dureté, le module de Young et la nano résistance à l'usure seront déterminés à l'aide d'un nanotriboindenteur.

Ces résultats obtenus, nous serons plus en mesure de déterminer quelle méthode de déposition est optimale pour obtenir une couche optique avec un haut indice de réfraction possédant de bonnes propriétés mécaniques.

#### 3.5.1 *Système de microrayure*

Les tests mécaniques de résistance à l'usure et de détermination des charge critiques ont été effectués à l'aide d'un microscratch tester fabriqué par CSEM. Cet appareil nous permet également de mesurer le coefficient de friction. La pointe de diamant de rayon variable (50, 100, 200, 400 et 800  $\mu\text{m}$ ) est déplacée sur une distance de 10 mm, à une vitesse ajustable, de l'ordre 10 mm/min, avec une force normale de 1 à

10 N. La force tangente qui est mesurée sur toute la distance du test constitue une moyenne de celle-ci et nous permet de calculer le coefficient de friction moyen.

Le test de détermination de charge critique consiste à appliquer une force progressive de 0 à 20 N sur une distance de 20 mm (avec une vitesse de 10 mm/min) à l'aide d'une pointe de diamant de 200  $\mu\text{m}$  de rayon. Une inspection au microscope optique nous permet ensuite de déterminer la force nécessaire pour produire le fissurement de la couche mince.

Pour ce test, deux points de rupture sont observés. Le premier point de rupture, ( $L_{c1}$ ), correspond à l'apparition de la première fissure dans la couche. Le deuxième point, ( $L_{c2}$ ), correspond à la force nécessaire pour délaminer la couche d'oxyde du substrat.

### 3.5.2 *Nanoindenteur*

Les tests mécaniques à l'échelle nanométrique sont effectués à l'aide d'un nanotriboindenteur fabriqué par Hysitron. L'appareil est muni d'une pointe de diamant de type Berkovich, d'un rayon de 100 nm, d'un senseur de force et de déplacement dans la direction verticale, d'un système permettant d'effectuer un balayage de la surface selon les axes X et Y, ainsi que d'un système d'imagerie optique, permettant le positionnement de la pointe sur l'échantillon. Deux types de tests ont été effectués à l'aide de cet appareil, soit l'indentation et l'usure.

Les tests d'indentation sont effectués sur une profondeur d'environ 150 nm. De cette façon, nous nous retrouvons dans une zone où il y a déformation plastique et où le substrat influence peu les mesures effectuées sur la couche (profondeur d'indentation  $< 0,1 \cdot \text{épaisseur de la couche}$ ). Quatre indentations sont effectuées au sommet d'un rectangle de 10\*15  $\mu\text{m}$ . Pour chaque indentation, la force maximale appliquée est de

3000  $\mu\text{N}$  et le taux de chargement et de déchargement,  $\nu$ , est de 200  $\mu\text{N/s}$ . La courbe de la force en fonction de la profondeur d'indentation permet de déterminer la dureté  $H$  ainsi que le module de Young réduit  $E_r$  des échantillons. Les équations dérivées par Oliver et Pharr [96] permettant de déterminer ces quantités sont présentées ci-dessous :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.5.1)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.5.2)$$

où  $P_{\max}$  est la pression exercée au maximum de pénétration de la pointe,  $A$  la surface de contact entre la pointe et la couche mince, qui doit être mesurée expérimentalement à l'aide d'un échantillon standard, et  $S$  la rigidité de la couche mince, telle que mesurée à l'aide de la pente de la courbe d'indentation à la profondeur maximale de pénétration de la pointe.

Pour effectuer les tests d'usure au nanotriboindenteur, nous utilisons une pointe de Berkovich de 100 nm de rayon. Une force de 25  $\mu\text{N}$  est appliquée normalement à la surface et une force latérale permet le déplacement de la pointe et donc l'usure de la couche. Cette force permet d'obtenir un taux d'usure suffisant pour les couches dures tout en permettant d'avoir un profil uniforme pour les couches plus molles.

Avant le test d'usure, on effectue au préalable un balayage de la surface pour obtenir une image initiale de celle-ci, avec la même pointe, mais en appliquant une force légère n'usant pas la surface de la couche. Pour ce faire, l'appareil effectue 256 allers-retours pour imager toute la surface de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Par la suite, on effectue l'usure à 25 reprises en terminant par l'acquisition d'une image de la surface usée pour déterminer le volume enlevé lors de l'usure. Les différents paramètres utilisés pour effectuer l'usure et l'imagerie sont présentés dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2** : Paramètres d'usure et d'imagerie au nanotriboindenteur

	Usure	Imagerie
Surface ( $l * l$ )	5 x 5 $\mu\text{m}$	10 x 10 $\mu\text{m}$
Force normale	25 $\mu\text{N}$	3 $\mu\text{N}$
Sens de l'usure	Axe des y	Axe des x
Nombre de passages	25	1 avant, 1 après
Fréquence de balayage	3Hz	1Hz
Vitesse de déplacement	30 $\mu\text{m/s}$	20 $\mu\text{m/s}$

Le taux d'usure  $K$  est ensuite déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$K = \frac{V}{FL_u m} = \frac{l^2 d}{F \cdot 256 \cdot 2l \cdot m} = \frac{ld}{F \cdot 512 \cdot m} = \frac{5\mu\text{m} \cdot d}{25\mu\text{N} \cdot 512 \cdot 25} \left[ \text{mm}^3 / \text{Nm} \right] \quad (3.5.3)$$

où  $V$  est le volume enlevé,  $F$  la force appliquée,  $L_u$  la distance totale parcourue par la pointe,  $d$  la profondeur d'usure et  $m$  le nombre de passages.

## CHAPITRE 4 : PROCESSUS D'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DÉPÔT

Dans le cadre de la présente recherche, portant sur la fabrication et la stabilité thermique des couches minces d'oxydes de tantale et de niobium, nous avons dû en tout premier lieu démontrer la possibilité de fabriquer ces couches par PECVD. De plus, il était également nécessaire de procéder à l'optimisation des paramètres de déposition en vue d'obtenir d'excellentes propriétés optiques.

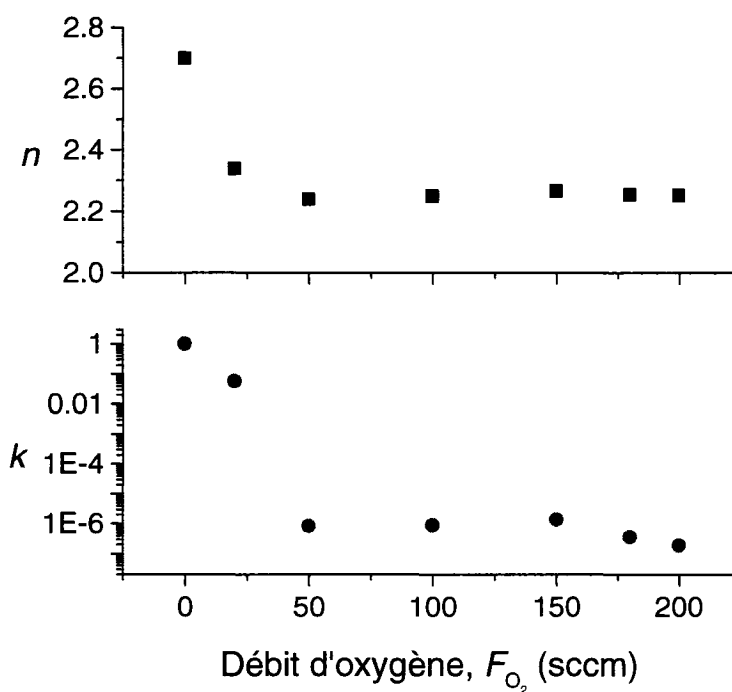
L'effet des conditions énergétiques du dépôt a particulièrement été investigué, en utilisant trois différents modes d'excitation du plasma, nommément les radio-fréquences (RF), les micro-ondes (MW) et le mode fréquence-mixte, soit micro-ondes/radio-fréquences (MW/RF). Le réacteur de la figure 3.1 a été utilisé pour déposer les films.

Les meilleurs films ont montré des indices élevés de 2,15 et 2,26 (à  $\lambda = 550$  nm), pour l'oxyde de tantale et de niobium respectivement, lorsque déposés avec un bombardement ionique suffisamment énergétique. Ces films ont également démontré une transparence très élevée. En effet, des coefficients d'extinction très faibles ont été mesurés, c'est-à-dire plus petits que  $10^{-5}$ , tel que déterminés par ellipsométrie spectroscopique, spectrophotométrie et calorimétrie optique à déflexion thermique.

Les propriétés optiques des films ont été déterminées en utilisant à la fois les résultats de spectrophotométrie et d'ellipsométrie spectroscopique. Les données ont été modélisées par un model Cauchy de dispersion optique et une queue d'absorption Urbach [97] avec le logiciel WASE32. La rugosité de surface a été modélisée par une couche EMA (Effective Medium Approximation), faite à 50% de la couche Cauchy (oxyde métallique) et à 50% de vide.

#### 4.1 Effet des conditions de dépôt

Malgré la présence de 5 atomes d'oxygène par atome de métal dans les précurseurs, il est nécessaire d'ajouter de l'oxygène pour effectuer le dépôt d'oxyde stoechiométrique. On peut d'ailleurs remarquer l'effet de l'ajout d'un débit d'oxygène moléculaire,  $F_{O_2}$ , sur les constantes optiques,  $n$  et  $k$ , durant le dépôt d'oxyde de niobium à la figure 4.1. Pour de faibles valeurs de  $F_{O_2}$ , les films déposés sont absorbants et caractérisés par de hautes valeurs de  $n$  et  $k$ . En augmentant le débit d'oxygène,  $F_{O_2}$ , on obtient progressivement des films transparents ( $k < 10^{-6}$  pour  $F_{O_2} > 100$  sccm).

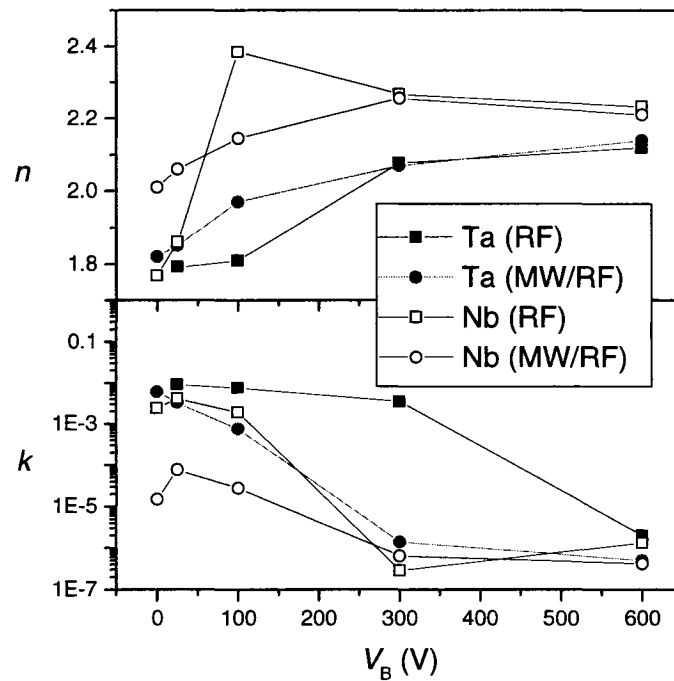


**Figure 4.1 :** Effet du flux d'oxygène sur l'indice de réfraction (a) et le coefficient d'extinction (b) d'une couche mince d'oxyde de niobium déposée en mode RF.  $F_{Ar} = 10$  sccm,  $V_B = -600$  V.

Un comportement similaire a été observé pour les films d'oxyde de tantale. À la saturation, l'indice de réfraction obtenu est de 2,15 et le coefficient d'extinction est plus

petit que  $10^{-5}$ . Il en a été conclu qu'il faut entre 100 et 200 sccm d'oxygène moléculaire pour déposer des films complètement oxydés.

L'effet du potentiel d'autopolarisation,  $V_B$ , a également fait l'objet d'une étude systématique.  $V_B$  permet en effet le contrôle de l'énergie des ions bombardant la surface durant le dépôt, engendrant la densification du dépôt à des températures relativement basses [98]. Cet effet peut être observé à la figure 4.2, où est présentée la dépendance entre les constantes optiques  $n$  et  $k$  et le potentiel  $V_B$  pour deux différents modes d'opération, soit RF seulement et MW/RF. On peut remarquer que l'effet du bombardement ionique est semblable pour les deux modes d'excitation du plasma appliqués à la fabrication de  $Nb_2O_5$  et de  $Ta_2O_5$ , montrant une augmentation de  $n$  et une diminution de  $k$  pour un potentiel  $|V_B|$  croissant.

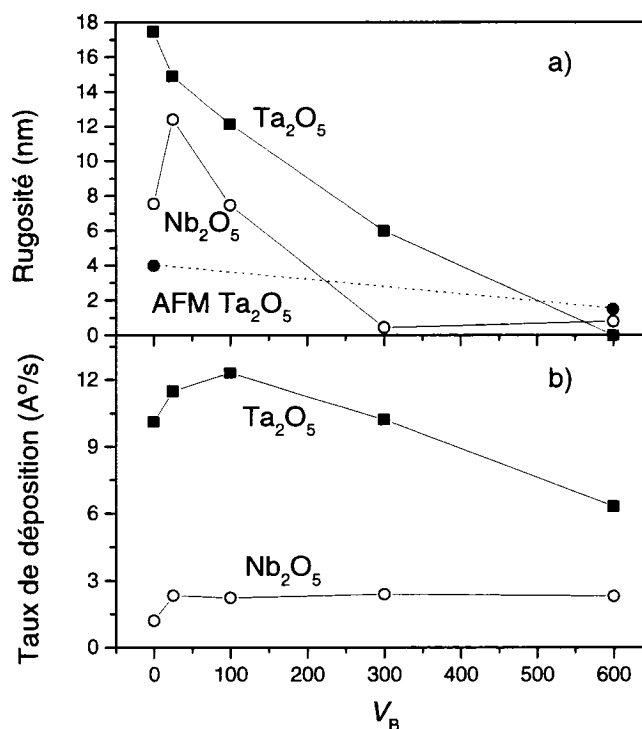


**Figures 4.2 :** Effet du potentiel d'autopolarisation,  $V_B$ , sur l'indice de réfraction (a) et le coefficient d'extinction (b) des couches minces d'oxyde de tantale (symbole plein) et d'oxyde de niobium (symbole vide) déposées en modes RF et MW/RF respectivement.  $F_{Ar} = 10$  sccm,  $F_{O_2} = 200$  sccm,  $P_{MW} = 500$  W.



Pour des films à haut  $n$  et faible  $k$ , un potentiel  $|V_B|$  d'au moins 300V est nécessaire dans le mode MW/RF, et d'au moins 600V dans le mode RF seulement. Les valeurs optimales de  $n$  et  $k$  pour le mode MW/RF sont atteintes à un potentiel  $|V_B|$  plus faible que pour le mode RF, étant donné l'apport additionnel de puissance fournie au plasma. Une augmentation de la densité de puissance dans le réacteur augmente le taux de dissociation de la phase gazeuse et la densité du plasma, et mène donc à un flux ionique plus élevé [99].

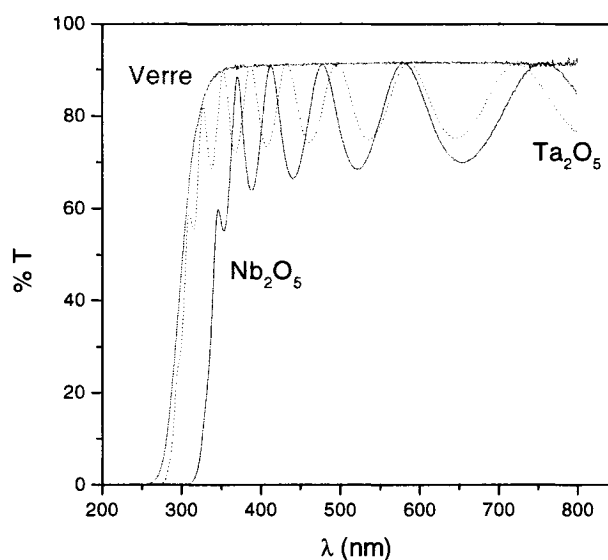
L'énergie du bombardement ionique affecte la rugosité de surface,  $R_a$ , tel qu'illustré à la figure 4.3, pour des dépôts par plasma RF et MW/RF. Pour un potentiel  $|V_B|$  croissant,  $R_a$  diminue de  $\sim 15$  nm à une valeur inférieure à 1 nm, prérequis pour des applications optiques de haute qualité. On peut observer la diminution de  $R_a$  et sa convergence vers sa valeur la plus faible lorsque  $|V_B|$  augmente pour les deux types de mesure (par AFM et ellipsométrie).



**Figure 4.3** : Effet du potentiel d'autopolarisation sur la rugosité (a) et le taux de dépôt (b) de couches minces d'oxydes de tantale et de niobium déposées en mode RF et MW/RF.  $F_{Ar} = 10$  sccm,  $F_{O_2} = 200$  sccm,  $P_{MW} = 500$  W.

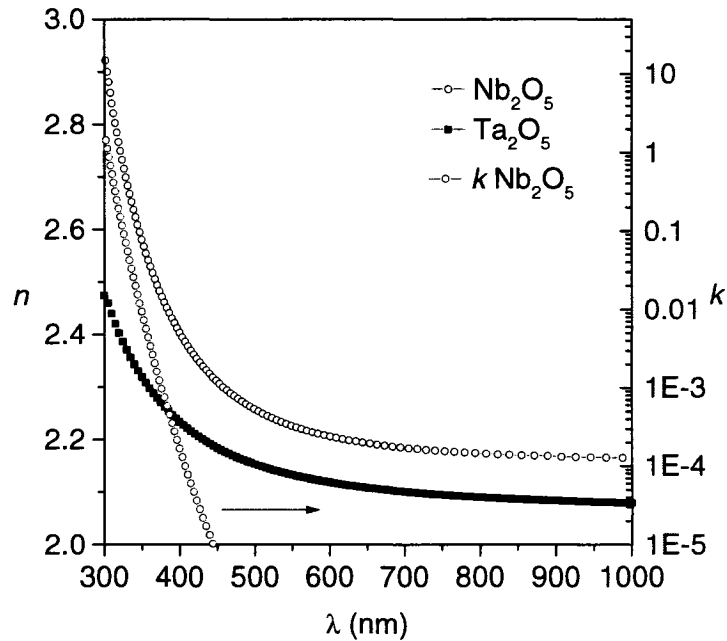
Ce fait indique que les films déposés dans ces conditions sont non seulement lisses, mais également denses. Le phénomène de densification est confirmé par les changements du taux de dépôt,  $r_D$ , produit par une variation de  $|V_B|$  (fig. 4.3). Pour un faible potentiel  $|V_B|$ , entre 0 et 100 V, le taux de dépôt augmente étant donné une plus grande dissociation de la phase gazeuse, puis diminue pour des valeurs plus élevées de  $|V_B|$ , dû à la repulvérisation et la densification du film induites par le bombardement ionique. Les taux de dépôt obtenus pour les films étudiés sont dans la plage 6-7 Å/s, ce qui est avantageusement comparable aux taux rapportés pour les techniques de pulvérisation et de ECR PECVD [72]. Toutefois, on peut envisager une augmentation possible de  $r_D$  en effectuant une optimisation adéquate des conditions de dépôt sans compromettre la qualité des couches minces.

Après l'optimisation des constantes optiques, nous procédons à la description des caractéristiques optiques des films convenables aux applications de filtre optique. Un exemple de spectre de transmission des films de  $Ta_2O_5$  et de  $Nb_2O_5$  déposés par PECVD est présenté à la figure 4.4, et les relations de dispersion correspondantes sont montrées à la figure 4.5.



**Figure 4.4** : Spectre de transmission de couches minces de  $Ta_2O_5$  et de  $Nb_2O_5$  déposées sur lame de verre Corning 2947. Le spectre de transmission de la lame de verre seule est montré en comparaison.

On peut remarquer que le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possède une plus haute valeur de  $n$  que le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , mais qu'il présente un début d'absorption entre 300 et 400 nm, alors que le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est transparent dans cette région du spectre. Les valeurs de  $n = 2,15$  et  $n = 2,26$  obtenues pour le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à 550 nm, respectivement, sont comparables à celles rapportées pour d'autres techniques de fabrication [100].



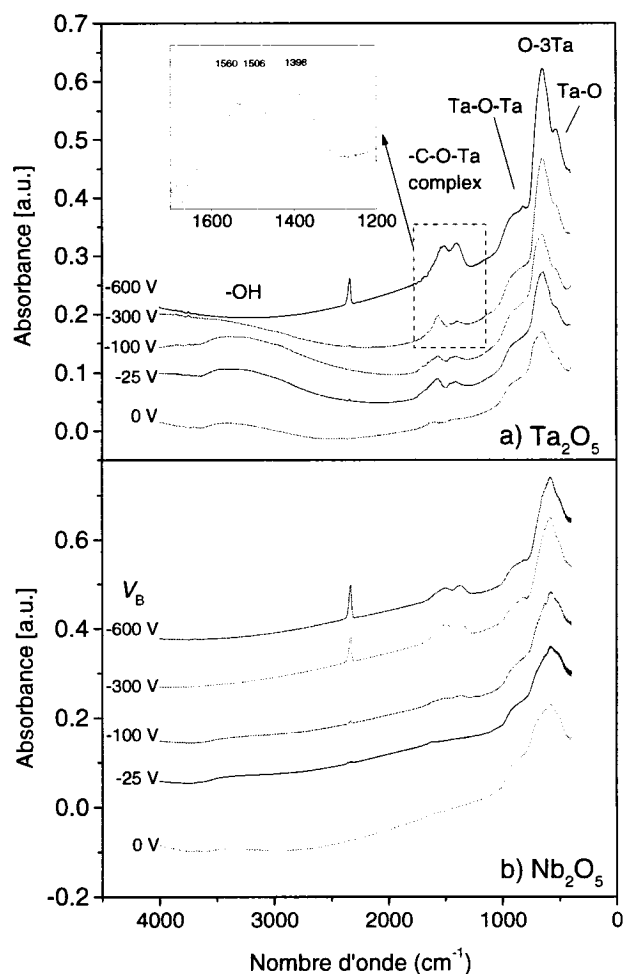
**Figure 4.5** : Relations de dispersion des couches minces de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  déposées par PECVD.

## 4.2 Composition chimique et incorporation de carbone

La composition chimique des films déposés a systématiquement été évaluée par spectroscopie FTIR. Un spectre FTIR d'un film déposé en mode MW/RF à différentes valeurs  $V_B$  est présenté en exemple à la figure 4.6. L'attribution des pics est reporté au tableau 4.1 et est basée sur la littérature [97,101,102, 103]. Les liens tantale-oxygène sont reliés à la présence d'un pic dominant à  $640\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.6 a)), correspondant au mode de vibration-élongation O-3Ta, et également à la présence de deux autres pics correspondant au mode d'élongation Ta-O ( $518\text{ cm}^{-1}$ ) et O-Ta-O ( $870\text{ cm}^{-1}$ ) [101].

**Tableau 4.1** : Attributions des pics des spectres FTIR de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Position [cm <sup>-1</sup> ]	Liens chimiques	1430	-COO bidentate bridging symmetric stretching
3750	-OH	1424	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> vibration
3380	H <sub>2</sub> O	864	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> vibration
1590	-COO bidentate bridging	850	Nb-O-Nb stretching
1550	-COO bidentate chelating	580	O-3Nb stretching
1517	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> vibration	870	Ta-O-Ta stretching
1470	-COO bidentate chelating	640	O-3Ta stretching
1430	-COO bidentate bridging	518	Ta-O stretching

**Figure 4.6** : Spectres FTIR de couches minces d'oxyde de tantale (a) et de niobium (b) déposées en mode MW/RF pour différentes valeurs de potentiel d'autopolarisation ( $V_B$ ).

On peut remarquer la correspondance entre le rapport d'intensité de l'épaulement du pic à  $640\text{ cm}^{-1}$  sur celle du pic lui-même et celle de  $|V_B|$ , indiquant un changement de microstructure des couches minces. On peut également constater la présence d'un pic assez large dans le région entre  $3300$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , relié au groupement OH, à faible potentiel  $V_B$ , alors qu'il est absent à  $V_B = -300\text{ V}$  pour les deux types d'oxydes, ce qui confirme la densification des couches minces.

Parallèlement à l'augmentation de l'amplitude du pic à  $640\text{ cm}^{-1}$ , pour les films déposés à fort potentiel  $V_B$ , la région entre  $1600$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR (figure 4.6(a), insertion) présente des maxima additionnels. Ces absorptions supplémentaires sont attribuables à la liaison de groupe COO avec des atomes métalliques [104, 105].

La concentration de carbone des couches minces a été indépendamment mesurée par la technique ERD. La concentration totale de carbone dans le volume des couches minces est d'environ 2% atomique et 6% atomique pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  respectivement. Les mesures de profil de concentration effectuées par la technique ERD ont également mises en évidence la bonne homogénéité des films. On retrouve au tableau 4.2 le sommaire des compositions élémentaires pour les deux types d'oxydes. On peut y constater que le ratio métal sur oxygène est près de la composition stoechiométrique des composés purs.

**Tableau 4.2** : Concentrations atomiques des différents éléments contenus dans le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenues par des mesures ERD

Sample		Nb at. %	Ta at. %	O at. %	C at. %	H at. %
Theoretical		28.6		71.4	0	0
Ta	RF	23.8	N/A	65.6	6.7	3.9
	MW/RF	24.5	N/A	68.3	6.2	1.0
Nb	RF	N/A	26.7	68.3	2.3	2.7
	MW/RF	N/A	26.4	70.8	2.2	0.6

En somme, le processus d'optimisation à confirmer que la fabrication de couches minces de pentoxyde de tantale et de niobium par PECVD de bonne qualité adéquates pour des applications comme les filtres interférentiels était possible. Après le processus d'optimisation, incluant l'étude de l'effet du flux d'oxygène et du potentiel d'autopolarisation, des couches minces amorphes ont été obtenues, caractérisées par des valeurs de  $n_{550} = 2,15$  et  $2,26$  pour le  $Ta_2O_5$  (RF) et le  $Nb_2O_5$  (MW/RF) respectivement, alors que  $k_{550}$  est resté en dessous de  $10^{-5}$ .

En concluant, un bombardement ionique intense (à  $V_B \sim -600$  V) ainsi qu'un débit d'oxygène élevé sont nécessaires à l'obtention de films denses, lisses et transparents. Les films sont composés d'oxydes métalliques stoechiométrique contenant de 2 à 6% atomique de carbone. Toutefois, dans le cas des couches minces telles qu'étudiées dans l'article de Szymanowski et. al. [106], nous avons remarqué que ce carbone n'a pas d'influence négative sur les propriétés optiques. Nous verrons par contre dans le prochain chapitre que l'incorporation de carbone dans les couches minces a une influence sur leur stabilité thermique. Ce sont en effet ces couches minces de  $Ta_2O_5$  et de  $Nb_2O_5$  qui seront évaluées pour leur stabilité thermique et le changement de leur microstructure.

## **CHAPITRE 5 : STABILITY AND EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF PLASMA-DEPOSITED Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AND Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> FILMS**

Dans les prochaines pages suivra la présentation d'un article soumis au journal *Thin Solid Films* dans lequel sont présentés les principaux résultats concernant l'étude de la stabilité thermique des propriétés optiques et microstructurales des couches minces d'oxydes de tantale et de niobium déposées par PECVD et issues du processus d'optimisation des propriétés optiques.

### **5.1 Article soumis à *Thin Solid Films* : Stability and effect of annealing on optical properties of plasma-deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films**

**Stability and effect of annealing on the optical properties of  
plasma-deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films**

J.P. Masse, H. Szymanowski\*, O. Zabeida, A. Amassian, J. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu.

*Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) and Department  
of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, P. O. Box 6079, Station  
Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada*

\*Present address : Technical University of Lodz, 90-924, Lodz, Poland

Soumis à  
*Thin Solid Films*  
le 12 octobre 2004



## 5.2 Abstract

Tantalum and niobium oxide optical thin films were prepared at room temperature by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) using tantalum and niobium pentaethoxide ( $M(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) precursors. We studied the evolution of their optical and microstructural properties as a result of annealing over a broad temperature range from room temperature up to 900 °C. The as-deposited films were amorphous, their refractive index,  $n$ , and extinction coefficient,  $k$ , at 550 nm were  $n = 2.13$  and  $k < 10^{-4}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $n = 2.24$  and  $k < 10^{-4}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The films contained a small amount of residual carbon ( $\sim 2\text{-}6$  at. %) bonded mostly to oxygen. During annealing, the onset of crystallization was observed at approximately  $T_C = 650$  °C for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and at  $T_C = 450$  °C for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Upon annealing close to  $T_1$  (300 °C for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and 400 °C for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ),  $n$  at 550 nm decreased by less than 1 %. This was correlated with the decrease of the carbon content, as suggested by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Elastic Recoil Detection, and Static Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) results. During annealing, we observed a phase transition from the  $\delta$ - (hexagonal) phase to the  $L$ - (orthorhombic) phase between 800 °C and 900 °C for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and between 600 °C and 700 °C for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The structural changes were also marked by silicon diffusion from the substrate into the oxide layer at annealing temperatures above 500 °C for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and above 400 °C for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As a consequence of oxygen, silicon and metal interdiffusion, the interface between the Si substrate and the metal oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) is characterized by its broadening, well documented by spectroscopic ellipsometry and SIMS data.

## 5.3 Introduction

Metal oxide films are increasingly applied for optical and microelectronic applications. In optical applications,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are used as high index and low

loss materials for optical waveguides [107], interference filters, anti-reflective coatings (solar cells, for example), and electroluminescent devices [108]. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> along with other group V metals have also been investigated as possible candidates for corrosion barrier coatings, solid-state O<sub>2</sub> sensors, and thin film catalysts [109, 110]. More recently, there has been considerable interest in using them as high permittivity dielectric to replace the gate oxide in microelectronic devices [8, 12, 25]. These films are attractive candidates for the above-mentioned technologies due to their superior thermal stability and mechanical resistance compared to traditional high index (high permittivity) materials such as TiO<sub>2</sub> [2].

Structural, dielectric, and optical properties of amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films have already been reported in the literature [27, 111], but the results appear rather inconsistent. Such disagreements are quite frequent, the notorious case being TiO<sub>2</sub> [1], whose microstructure is very sensitive to the deposition conditions. Our earlier work [106] as well as the present results have also clearly shown that the film properties strongly depend on the method of fabrication as well as on post-deposition treatment, such as annealing.

Traditional film preparation techniques for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> include classical physical vapor deposition (PVD) approaches such as DC [12, 27] and RF [15, 112] reactive magnetron sputtering, and ion-assisted electron-beam evaporation (IAD) [38]. Atomic layer deposition [95] has also been used, as well as different variants of chemical vapor deposition (CVD) techniques; this include low-pressure CVD (LPCVD) [25, 108, 113, 114], photo-CVD [26], excimer-laser-assisted CVD [78] and plasma-enhanced CVD (PECVD) [115]. The use of non-vacuum techniques such as thermal oxidation [116] and sol-gel processing [111] has also been reported.

Among various methods for fabricating metal oxide films, the CVD method is favored due to its distinct advantages in terms of film quality and conformal step

coverage on irregular surfaces [12, 27, 115], as required in microelectronics, high-quality optics and optoelectronics. In addition, PECVD is known to provide high growth rates. Organometallic precursors such as  $M(OC_2H_5)_5$  or  $M(OCH_3)_5$  ( $M$  stands for Nb or Ta metal) are commonly used for CVD deposition of the group V metal oxides. Exploratory CVD experiments have also been conducted with other alkoxides, such as  $Ta(OC_2H_5)_4$  ( $\beta$ -diketonate) [108], and non-organic precursors such as  $TaF_5$ ,  $TaCl_5$  or  $TaI_5$  [5, 113].

Amorphous CVD films obtained from organometallic precursors reportedly contained residual C and H arising from the deposition process [25]; these contaminants are known to degrade the insulating properties of dielectric films [114]. However, we argued that about 2-6 at. % of carbon incorporated into as-deposited PECVD films of  $Ta_2O_5$  and  $Nb_2O_5$  compromise neither their optical nor their mechanical properties [106]. Nevertheless, the amount of impurities can be reduced by post-deposition treatment at high temperatures [9, 55]. In some materials, this can lead to film crystallization and deterioration of optical properties due to light scattering at crystal grain boundaries [117].

In our previous work [106], we reported the effect of deposition parameters (such as plasma excitation mode, substrate bias voltage, ion bombardment energy, and oxygen flow) in PECVD on the optical properties, composition and chemical structure of as-deposited  $Ta_2O_5$  and  $Nb_2O_5$  films. As a continuation, in this work we systematically study film thermal stability and the effect of post-deposition annealing on the optical properties, microstructure and composition.

## 5.4 Experimental methodology

### 5.4.1 Film fabrication and annealing

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films were prepared by high frequency PECVD from tantalum and niobium pentaethoxide (M(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>) (Gelest Inc), mixed with oxygen and argon, using a system described in more detail elsewhere [106]. Corning glass, fused silica and doped or undoped crystalline silicon (Si[001]), used as substrates, were placed on an RF-powered electrode, on which a negative substrate bias voltage,  $V_B$ , develops. Prior to deposition, the substrates were pre-treated in Ar plasma for 10 minutes to ensure removal of impurities on the substrate surface. No additional heating was applied during the pretreatment, but the substrate temperature rose to about 100 °C. Films were deposited for approximately for 10 to 30 minutes to obtain thicknesses between 300 and 700 nm, while using  $V_B = -600$  V, which corresponds to an RF power of about  $P_{RF}=150$  W.

Following deposition, films on c-Si passed a series of successive annealing steps in air in a conventional tubular oven. Each annealing step was performed for 24 hours at an annealing temperature,  $T_A$ , which ranged from 400 to 900 °C for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and from 100 to 700 °C for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, with increments of 100 °C.

### 5.4.2 Structural and compositional characterization

In order to investigate the film microstructure, glancing angle X-ray diffraction (XRD) was performed with a Philipps X'pert diffractometer at room temperature with an angle of incidence of 0.5°. The XRD patterns were recorded using Cu K<sub>α</sub> (1.5406 Å) radiation at 50 kV and 40 mA. The diffraction angle was scanned between 20° and 80°, and a divergence slit of 1° was used to obtain a strong enough signal for relatively short acquisition times (50 minutes).

The chemical composition was investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using a Bio-Rad Excalibur system with a  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution. Absorption spectra were acquired in the range from  $400$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$  after purging the sample compartment with  $\text{N}_2$  to ensure removal of residual contaminants (e.g.  $\text{CO}_2$  and water). Care was taken to subtract the contribution of silicon oxide growing on the backside of the silicon substrate when the films were annealed.

Complementary compositional depth profile analyses were performed by time-of-flight elastic recoil detection (ERD-TOF,  $\text{Cl}^{5+}$  ions,  $30\text{ MeV}$ ) and by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The total thickness of sputtered material from TOF-SIMS analysis was measured by profilometry and the time scale was converted to a depth scale.

#### 5.4.3 Optical characterization

In order to examine the influence of the film's microstructural characteristics on the optical properties of the films, we performed variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE, J. A. Woollam Co.) measurements. All samples were characterized before and after annealing in the wavelength range from  $300$  to  $1000\text{ nm}$  by  $5\text{ nm}$  steps, and at three angles of incidence,  $\varphi = 55^\circ, 65^\circ$  and  $75^\circ$ .

VASE measures ellipsometric angles,  $\Psi$  and  $\Delta$ , defined by the ellipsometric ratio,  $\rho$ , as a function of  $\varphi$  and wavelength,  $\lambda$ :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)\exp(i\Delta), \quad (1)$$

where  $R_p/R_s$  is the complex ratio of the Fresnel reflection coefficients for p- and s- polarized light, respectively. When used with an appropriate optical model to describe the sample's structure and optical dispersion, VASE allows accurate determination of film thickness as well as refractive index,  $n(\lambda)$ , and extinction coefficient,  $k(\lambda)$ .

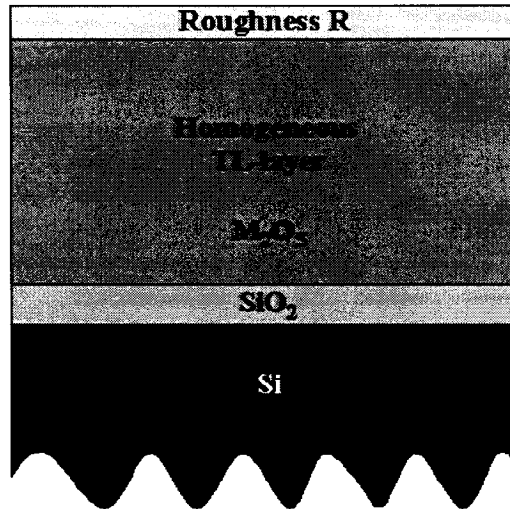
The basic optical model applied in this work consisted of three layers on top of bulk c-Si (Fig. 5.1). The first layer represented thin native silicon dioxide (~6 nm). The second layer was the deposited metal oxide film itself, and the third layer represented the thin surface roughness. The Tauc-Lorentz (TL) oscillator model was used to parameterize  $n(\lambda)$  and  $k(\lambda)$  of the  $M_2O_5$  thin film over the measured range. In the TL oscillator model the energy dependence of the extinction coefficient is taken as a Lorentz oscillator broadened by an Urbach tail, similar to amorphous semiconductors and dielectrics [118]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_0 C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} & \text{for } E > E_g \\ 0 & \text{for } E \leq E_g \end{cases} \quad (2)$$

Here  $\varepsilon_2$  is the imaginary part of the dielectric function,  $E = h\nu$  is the photon energy,  $A$  is the amplitude,  $C$  is the broadening,  $E_0$  is the peak transition energy, and  $E_g$  is the optical band gap. The real part of the dielectric function,  $\varepsilon_1(E)$  is then obtained using integration of the Kramers-Kronig relation for  $\varepsilon_2(E)$ , which introduces an integration constant,  $\varepsilon_\infty$ :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3)$$

The model using the Tauc-Lorentz oscillator has been shown to work well with amorphous dielectric [119] and crystalline films [120] in the spectral range of interest.



**Figure 5.1** : Ellipsometric model for metal-oxide films on a silicon substrate.

The experimental data were compared with the generated model values using an unbiased mean square error function,  $\sigma$ , defined as:

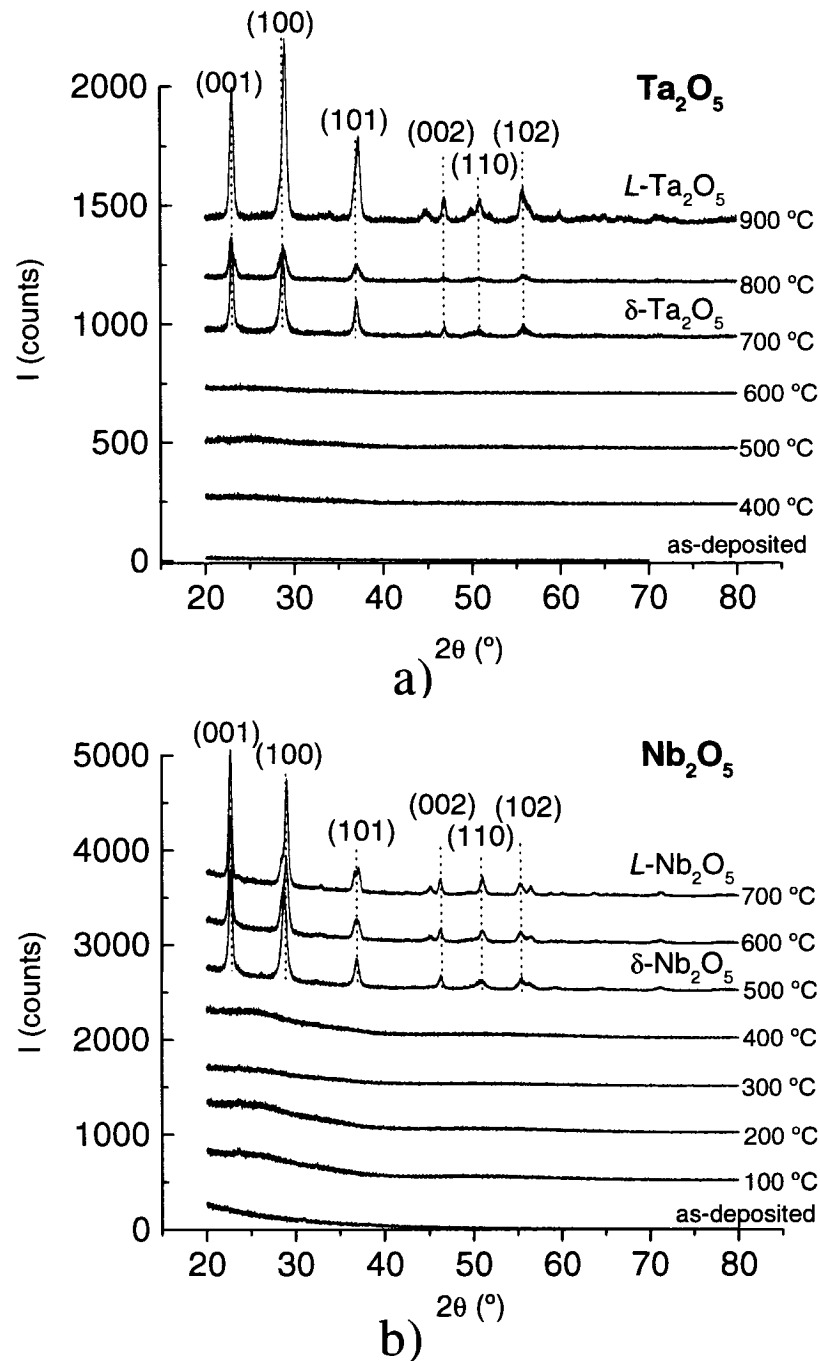
$$\sigma = \frac{1}{2P - M} \chi^2 \quad (4)$$

Here  $P$  is the number of experimental points,  $M$  the number of variable parameters in the model, and  $\chi^2$  the chi-square value.

## 5.5 Results and discussion

### 5.5.1 Structural, chemical and compositional analyses

In this section, we systematically evaluate the changes in microstructure of the tantalum and niobium oxide films induced by annealing. We found that as-deposited films are amorphous, as documented by XRD spectra in Fig. 5.2. Onset of crystallization is observed at  $T_{C1} \sim 600\text{-}700$  °C (650 °C) for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $T_{C1} \sim 400\text{-}500$  °C for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , where  $T_{C1}$  is as the first phase transition temperature in agreement with other authors [25]. A hexagonal structure ( $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  or  $\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) was identified in both materials as the first crystalline structure formed upon annealing, documented by the orientations defined by JCPDS data (Nos. 19-1299 and 28-0317, respectively).



**Figure 5.2** : XRD spectra of metal oxide films on Si (001) substrate annealed at different temperatures: a)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Another phase transition occurs at  $T_{C2} \geq 800$   $^\circ\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $T_{C2} \geq 600$   $^\circ\text{C}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , where  $T_{C2}$  is the second phase transition temperature. New XRD peaks, seen



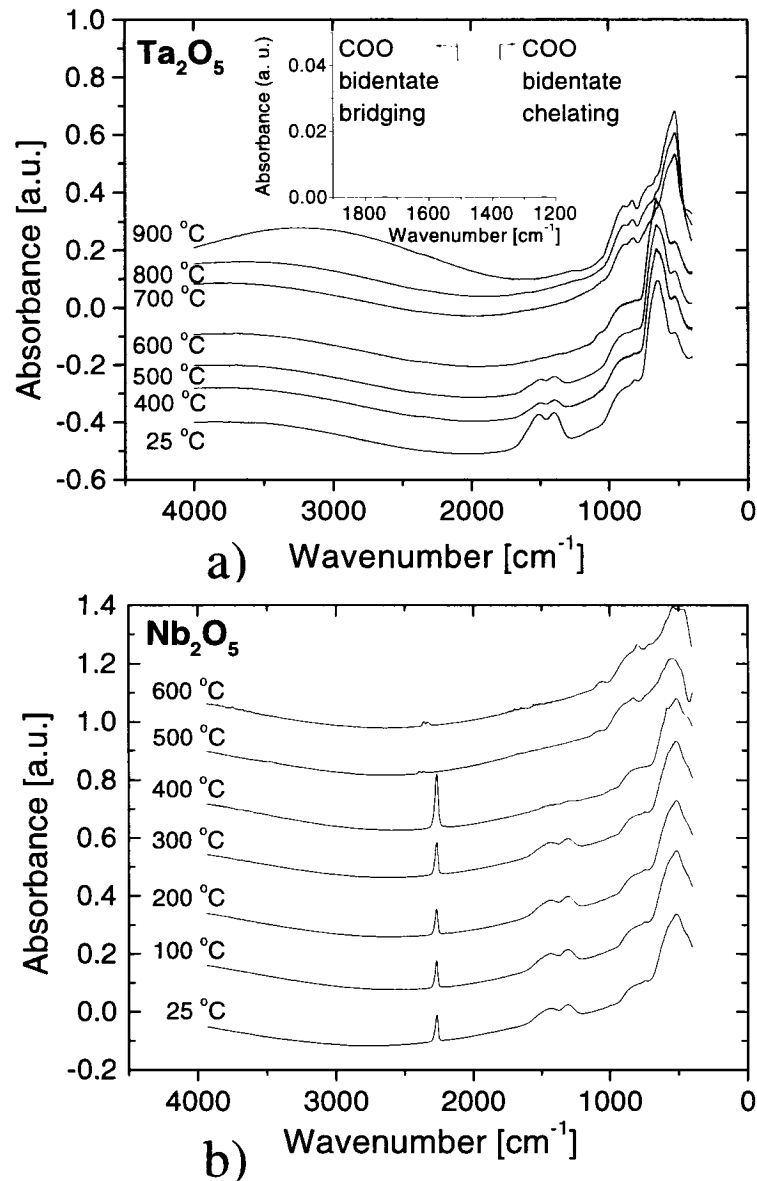
around  $45^\circ$  and  $60^\circ$ , can be attributed to the low temperature orthorhombic structure ( $L$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $L$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), confirmed by JCPDS No. 25-0922 and 27-1313, respectively. However, since all peaks originating from the hexagonal phase spectrum can be assigned to the orthorhombic phase as well, the orthorhombic phase cannot be identified on the basis of XRD alone. The films annealed at intermediate temperatures ( $800^\circ\text{C}$  and  $600^\circ\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectively) can, therefore, be composed of both phases, with a predominance of the orthorhombic phase for higher  $T_A$  values ( $900^\circ\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $700^\circ\text{C}$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

It is to be noted that the diffractograms in the case of orthorhombic polymorphs of the stoichiometric pentoxide should contain two or more peaks, instead of one for the hexagonal phase, close to  $28.5^\circ$ ,  $36.7^\circ$ , and  $50^\circ$  [35]. Indeed, displacement or broadening of those peaks have been observed, and are attributed to new contributions from the orthorhombic structure in both  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Since the displacements were not observed for every peak, it could not be assigned to internal stress variations. It also seems likely that one or both of the highest temperature diffractograms correspond to non-stoichiometric  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (see Fig. 5.2) with a slight excess of oxygen [18], and/or possible impurities related to the film/substrate interface. These spectra are very close to the structures described by JCPDS data, but with a slight deviation from the expected cell parameters.

As was mentioned, XRD spectra alone could not be used to clearly demonstrate the presence or absence of each possible crystalline structure. Nonetheless, full phase transition to an orthorhombic structure is supposed to have taken place during the last annealing step of the metal oxide films. This is related to an increase of the refractive index for  $T_A$  between  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and the growth of a thick interface at  $900^\circ\text{C}$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (through higher oxygen diffusion in the new crystalline phase, as will be shown below).

We observed no differences between XRD spectra taken for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited on c-Si (100) and on fused silica. Samples have also been rotated by 90° to detect possible preferential orientations. While the overall intensity changed with the orientation of the samples deposited either on c-Si or fused silica, especially on the latter one, the relative intensity of the (100) and (101) peaks remained unchanged, near values expected for the diffraction spectra of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder. This indicates that no appreciable texture or preferred orientation along these two directions are present. Grain size, as estimated with the Scherrer formula using the full width at half maximum height of the (001) peak, was found to slightly increase from around 18 nm for  $T_A = 500$  °C, to 22 nm for  $T_A = 700$  °C for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and it stayed constant at 18 nm for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. These results suggest that the conversion from an amorphous to a crystalline phase is practically complete above  $T_{C1}$  [18]. XRD measurements did not pick up any traces of carbide crystalline phase.

FTIR spectroscopy was used to study the evolution of the chemical structure of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with increasing  $T_A$ , as documented in Figure 5.3. Peak assignments based on our previous FTIR work on as-deposited films [106] was used to determine the various chemical bonds present in the films. In as-deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the presence of O–3Ta is indicated by the 640 cm<sup>-1</sup> peak. Two smaller peaks situated at 520 cm<sup>-1</sup> and 870 cm<sup>-1</sup> correspond to Ta-O and Ta-O-Ta stretching modes, respectively.

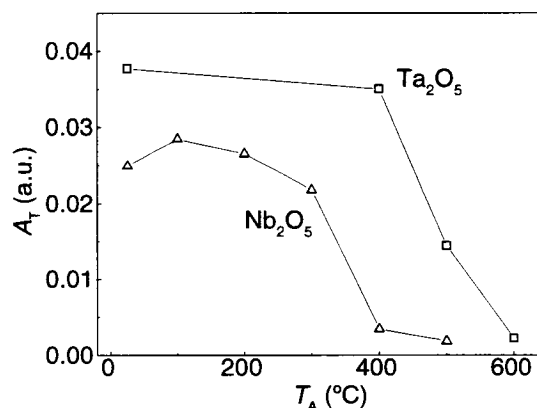


**Figure 5.3** : FTIR spectra of metal oxide films deposited on Si (001) substrate annealed at different temperatures: a)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Upon annealing  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  above  $T_{\text{Cl}}$  ( $T_{\text{A}} > 600$  °C), the peak at  $520$   $\text{cm}^{-1}$  becomes dominant. It is accompanied by a sharpening of features around  $900$   $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the presence of suboxides. Similar behavior is documented in Fig. 5.3b by the FTIR spectra of as-deposited and annealed  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The presence of carbon is indicated in the as-deposited films by additional absorption maxima in the  $1300$ - $1600$   $\text{cm}^{-1}$  region, assigned to the bidentate chelating and bridging connections of the COO group with metal atom [101, 104, 106]. Origin of the incorporation of carbon (2-6 at.%) and

hydrogen in the as-deposited PECVD films from organometallic precursors has already been discussed in our previous work [106] (1-4 at.%).

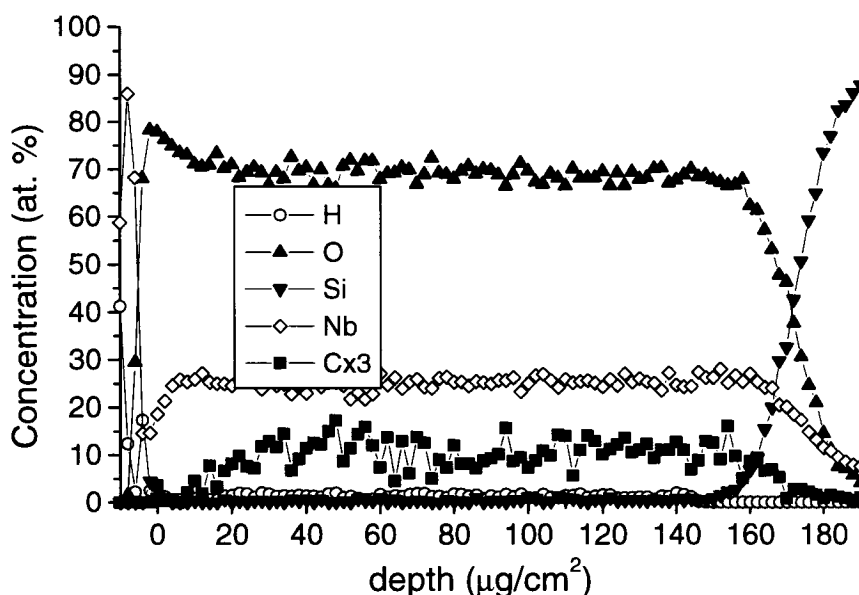
In order to establish the relationship between the chemical composition, namely the C content, and the optical constants, the total absorbance due to carbon bonding,  $A_T$ , was calculated by integrating the absorbance over the double peak structure in the 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$  range (see inset of Fig. 5.3a). For simplicity, no correction was applied to  $A_T$  (except normalization to thickness), and no attempt was made to account for possible differences in the absorption cross-section of each vibration mode. The evolution of  $A_T$  as a function of  $T_A$  is plotted for both materials in Fig. 5.4.



**Figure 5.4** : Effect of annealing temperature on the total carbon-related absorbance in the FTIR spectra for both  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  films.

The onset temperature for carbon-oxygen removal,  $T_1$ , was found to be between 300 and 400 °C for both  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . The peaks related to the presence of carbon diminish significantly upon annealing at  $T_A$  between 400 and 500 °C, and they disappear for  $T_A = 600$  °C, indicating complete removal of carbon from the film bulk for  $T_A = T_{C1}$ . The effect of C concentration on the film optical properties will be discussed in section 5.5.

Compositional depth profile analysis was performed by ERD measurements. Example is shown in Fig. 5.5 for an as-deposited  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film. The film exhibits good compositional homogeneity throughout the thickness. In general, the films were found slightly overstoichiometric in oxygen, with  $\text{O/Nb} \sim 2.7$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{O/Ta} \sim 2.6$  for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . These ratios decreased by about 0.1 for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  after annealing at 300 °C and 400 °C, respectively.

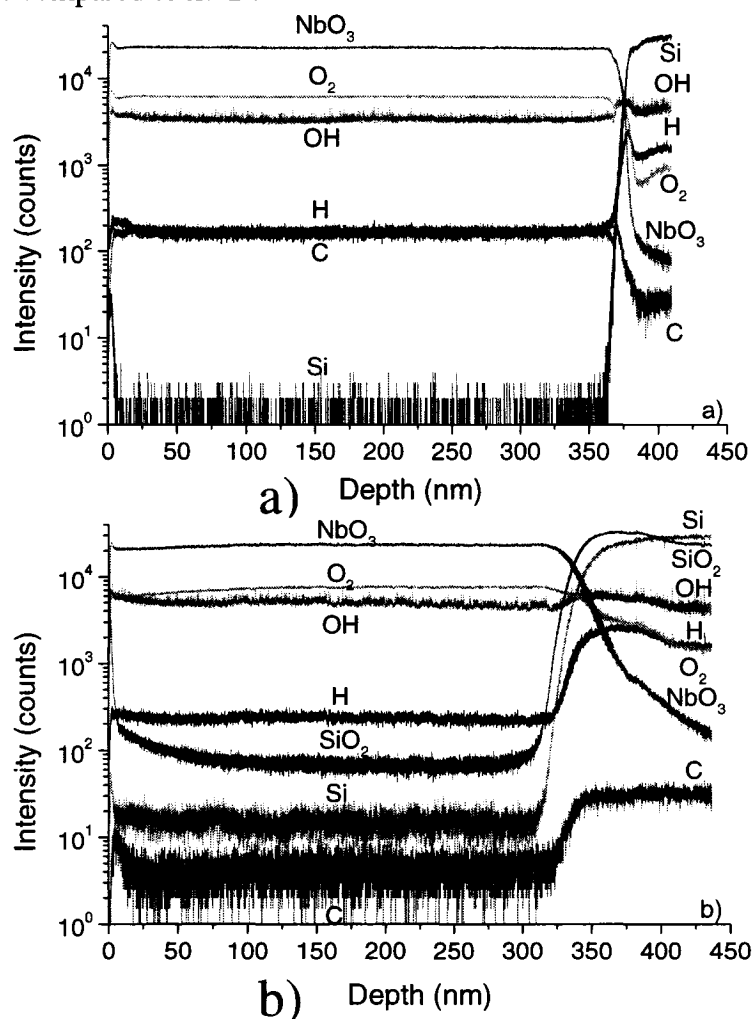


**Figure 5.5** : Example of an ERD compositional depth-profile of an as-deposited  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film on crystalline silicon substrate.

The carbon concentration in as-deposited films was found to be around 4 at.% for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and 3 at.% for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . The high noise level in carbon signal (see Fig. 5.5) arises from the large mass difference between the metal (especially Ta) and carbon atoms, and renders more precise determination of carbon (and also Si) concentration difficult. Nevertheless, upon annealing, we observed a decrease of the carbon concentration, in agreement with the FTIR results.

Depth uniformity, as well as compositional profile near the film/substrate interface were probed by TOF-SIMS measurements. Results for as-deposited and

annealed ( $T_A = 500$  °C)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  films are shown in Figures 5.6a and 5.6b, respectively. The analyses were performed in different areas of the sample surface, which explains a slight variation in the film thickness. After annealing at 500 °C, the C concentration decreased by a factor of 50, while the Si concentration increased by a factor of 10 (Fig. 5.6b). The fact that the Si increase was only detected by TOF-SIMS is probably related to this technique's substantially higher sensitivity to light elements in low concentrations compared to ERD.



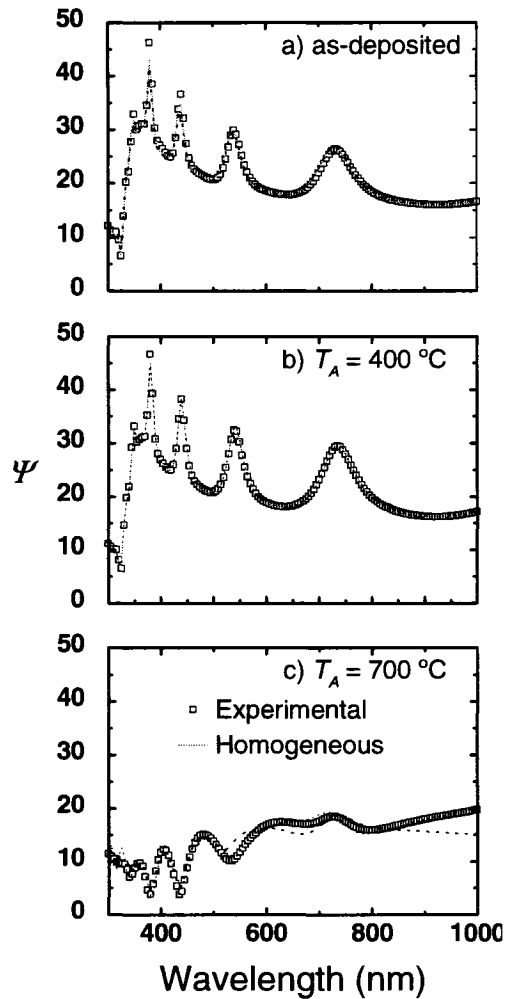
**Figure 5.6** : TOF-SIMS compositional depth profiles of different  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  films: a) as-deposited, b) annealed at 500 °C. These films were deposited under the same experimental conditions and may vary in thickness.

The SIMS study shows discernible broadening of the film/substrate interface (Fig. 5.6) as a result of annealing at 500 °C. This can be attributed to interdiffusion and partial oxidation of Si in agreement with the results of Revesz [20]. Oxygen reacting at the interface can arise from the film, or, more probably, from the atmosphere, in the form of molecular oxygen diffusing through the polycrystalline layer as described elsewhere [9].

### 5.5.2 *Optical properties*

In the second part of this work, we studied the effect of annealing on the optical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films while applying the basic optical ellipsometric model presented in Fig. 5.1. The fit of ellipsometric parameters includes the thickness of the film and of the surface roughness layer, as well as all five TL oscillator parameters. In all cases, special care was taken to minimize the number of fitted parameters.

In this study, we also attempted an inhomogeneous model in cases where the quality of fit was not adequate. Figure 5.7 shows examples of ellipsometric spectra ( $\Psi$  vs.  $\lambda$ ) for as-deposited (Fig. 5.7a), 400 °C (Fig. 5.7b) and 700 °C (Fig. 5.7c) annealed Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples. The as-deposited and 400 °C spectra are similar and they are well fitted by the homogeneous model. The 700 °C spectrum is quite different from the previous two, signifying substantial changes in optical properties. Introduction of an additional parameter, e.g. index gradients, led to a relative improvement of the error function,  $\sigma$ , for the highest annealing temperatures, as seen in Fig. 5.7c.

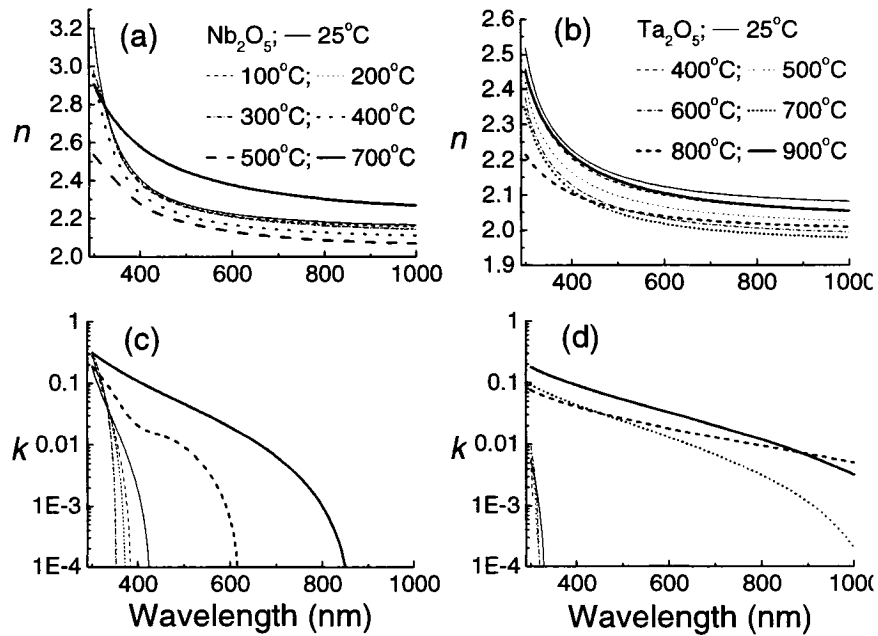


**Figure 5.7** : Example of measured and fitted values of the ellipsometric parameter  $\Psi$  for a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film: a) as-deposited, b)  $T_A = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , and c)  $T_A = 700\text{ }^\circ\text{C}$ .

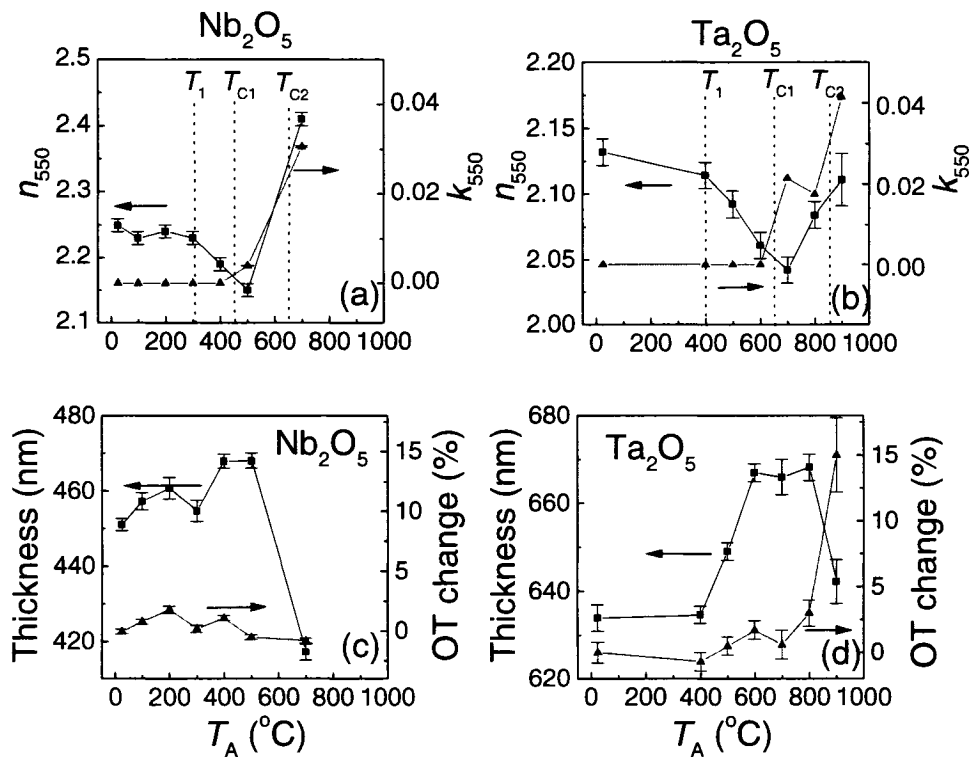
Nevertheless, for the sake of consistency and, as it will be shown later, because of the intervening light scattering on the crystalline structure, we report only values determined from the homogeneous model.

The dispersion curves of  $n$  and  $k$  for both materials are presented in Fig. 5.8 at room temperature and after each annealing step. Refractive index,  $n_{550}$ , and extinction coefficient,  $k_{550}$ , at 550 nm are presented in Figures 9a and 9b, while the evolution of the physical thickness and optical thickness ( $OT$ ) relative variations are reported in Figures 5.9c and 5.9d.





**Figure 5.8 :** Effect of annealing temperature on the dispersion curves :  $n(\lambda)$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a) and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (b) films, and  $k(\lambda)$  for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c) and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (d).



**Figure 5.9 :** Effect of annealing temperature on the refractive index and extinction coefficient at 550 nm for a) and b) and on the variation of physical and optical thickness of c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and d)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Qualitatively, the variation of  $n$  and  $k$  values and the dispersion curves with  $T_A$  are similar for both  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . The  $n_{550}$  and  $k_{550}$  values are relatively constant for  $T_A \leq T_1$ , slightly decreasing below 2.24 and 2.13 for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , respectively, compared to the as-deposited films (Figs 5.9a and 5.9b). For  $T_A > T_1$ , we observe a small drop of  $n_{550}$  values of both films until  $T_{C1}$  is reached. These changes of refractive index amount to less than 4% from the initial values. In the  $T_1 < T_A < T_{C1}$  temperature range,  $k_{550}$  was found to remain under the critical value of  $10^{-4}$ , while the absorption dispersion curves were found to shift toward lower wavelengths. These low  $k$  values ( $k < 10^{-4}$ ) were confirmed by calorimetric measurements [121]. However, absorption was found to increase significantly after the onset of crystallization at  $T_{C1}$ . The optical loss can therefore be assigned to optical scattering at grain boundaries. In the case of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  for  $T_A = 700$  °C,  $n$  is much higher than its value for the amorphous phase. This can be related to the second phase transition, as revealed by XRD, to densification, as well as possible effect of diffusion of contaminants.

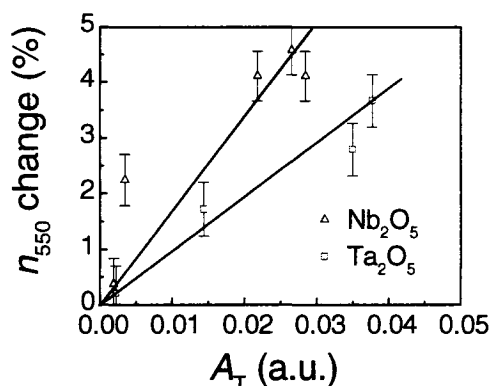
In the case of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the values of  $n$  and  $k$  were difficult to extract at  $T_A = 900$  °C, at which the second phase transition is assumed to have taken place. As revealed by both the FTIR background structure at 900°C (Fig. 5.3a) and the evolution of optical thickness in Figures 5.9c and 5.9d, there is a sudden increase of  $OT$  (15%). Therefore, an additional layer, representing the growth of an interface layer composed of a mixture of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , was used to improve the quality of the fit of the ellipsometric data. Despite apparent reduction of the relative error function and experimental confirmation of the interface layer by TOF-SIMS, consistency considerations led us to omit the  $n$  and  $k$  values pertaining to  $T_A = 900$  °C from Figures 5.8 and 5.9.

It will be shown in the next section that there is a clear correlation between the optical properties and structure of the annealed films, since (i) the  $n_{550}$  decrease for  $T_1 < T_A < T_{C1}$  follows a decreasing trend in carbon concentration, and (ii) the  $n_{550}$  increase for  $T_A > T_{C2}$ , correlates with crystallization and densification.

## 5.6 Relationship between compositional and optical properties

In this section, we correlate the changes in optical properties with the variation of microstructure and chemical composition, and we also discuss the overall film stability.

Referring to Figures 5.4 and 5.9, there is striking similarity between the  $A_t$  vs  $T_A$  relationship and the  $n_{550}$  vs  $T_A$  evolution for both materials at  $T_A < T_{C1}$ . In order to point out possible correlation, the variation of  $n_{550}$ , compared to its carbon-free value, was plotted in Fig. 5.10 as a function of  $A_t$ . It appears that carbon incorporation leads to the increase of the refractive index without generating any significant absorption in the visible part of the spectrum (see Figs. 5.7, 5.8). When the films are annealed, carbon is removed, probably in the form of  $\text{CO}_2$  or  $\text{CO}$ , leading to a decrease of approximately 4% of the refractive index for both carbon-free materials. The  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film's refractive index shows an enhanced dependence upon carbon content compared to  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . It suggests that the effect of carbon to oxygen on the polarizability of the metal oxide structure is stronger in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Since the removal of C and O can contribute to a lower film density, carbon desorption can contribute to the observed increase in physical thickness for both films. Therefore, both effects can explain the decrease of  $n$  for increasing  $T_A$ , between  $T_1$  and  $T_{C1}$ .



**Figure 5.10** : Relation between refractive index variation and total area of the carbon-related absorption peak in the FTIR spectra of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  films.

Since our films were treated successively for extended periods of time at each step of the annealing procedure, we could observe growth of a thick interface layer, as suggested by several complementary characterization techniques (SIMS, ellipsometry and FTIR). This phenomenon is due to Si oxidation at high  $T_A$ , related to oxygen diffusion from the atmosphere toward the substrate.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films are very stable at  $T_A \leq T_1$  temperatures since no appreciable changes (less than 1% for  $n$ ) of their optical properties have been measured. At  $T_A < T_{C1}$  we observe the decrease of  $n \sim 4\%$  due to carbon desorption while  $k$  is always under  $10^{-4}$ . Higher temperatures treatments lead to crystallization of the oxides and to the deterioration of their optical properties.

## 5.7 Conclusion

High optical quality amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films were prepared by high frequency PECVD onto c-Si substrates. These films initially contained 2-6 at.% of C without negatively affecting their optical properties.

As-deposited films showed, respectively,  $n_{550}$  values of 2.13 and 2.24 for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, while all  $k_{550}$  values were less than  $10^{-4}$ . We observed no appreciable changes of these values for annealing temperatures below 400 °C for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 300 °C for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, thus showing good stability.

XRD results indicated that Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films crystallize at 450 °C and 650 °C to form a hexagonal ( $\delta$ -Me<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) structure. Another phase transition took place between 600 and 700 ° for c-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and between 800 and 900 °C for c-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to form the low temperature orthorhombic structure ( $L$ -M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) that most probably overlaps with the hexagonal structure.

Complementary FTIR, TOF-ERD and TOF-SIMS measurements indicate that the initial concentration of carbon of about 4 at.% drops to 0 at.% upon annealing to 400 °C and 600 °C for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectively, while keeping  $k$  very low ( $< 10^{-4}$ ) and slightly affecting  $n$ . These changes in the optical properties can be taken into account in the design of optical film systems.

Annealing well above crystallization temperature leads to a decrease of transparency and larger changes in  $n$  due to optical losses on the crystalline structure, due to diffusion of Si into the metal oxide layer, and to the formation of a thick interfacial layer.

Future studies will include the determination of stability of complex optical film systems such as multilayer optical filters.

### **Acknowledgements**

The authors wish to thank Ms Suzie Poulin for TOF-SIMS analyses and to Dr. Subbash Gujrathi for ERD measurements. This work has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and by JDS Uniphase. The authors also wish to acknowledge the expert technical assistance of G. Jalbert and F. Turcot.

## CHAPITRE 6 : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Après avoir vérifié la qualité des propriétés optiques des couches minces déposées, ainsi que leur stabilité thermique, nous avons procédé à l'analyse de leurs propriétés mécaniques. Les films doivent en effet posséder les caractéristiques physiques nécessaires à leur fonctionnement technologique, mais ils doivent aussi démontrer une capacité de résistance aux différents stress mécaniques pouvant en altérer le fonctionnement. Ainsi, comme indiqué précédemment, nous avons testé les couches minces d'oxyde pour déterminer leur adhésion au substrat, leur résistance à l'usure ainsi que leur dureté et leur module de Young. Dans un esprit de concision, nous présentons principalement les résultats concernant l'oxyde de niobium, puisque les deux types d'oxydes présentent une très grande similarité de comportement. Toutefois, quelques résultats d'importance concernant l'oxyde de tantale sont également présentés.

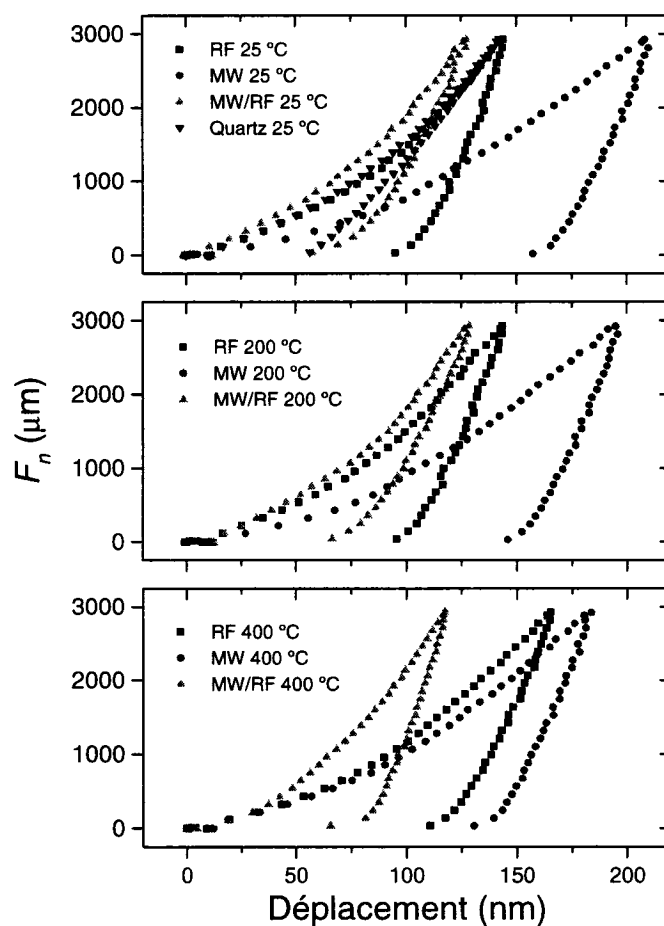
Il est à noter que les échantillons testés, sauf sous mention contraire, ont été fabriqués dans des conditions identiques à celles issues du processus d'optimisation. Cependant, nous avons fabriqué trois dépôts relativement épais d'oxyde de niobium pour chacun des modes de fabrication (MW, RF et MW/RF). Les couches minces ont été analysées avant et après recuit à 200 et 400 °C. Le tableau 6.1 résume les conditions principales de fabrication de ces trois types de couches minces.

**Tableau 6.1** : Conditions de dépôt des couches de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

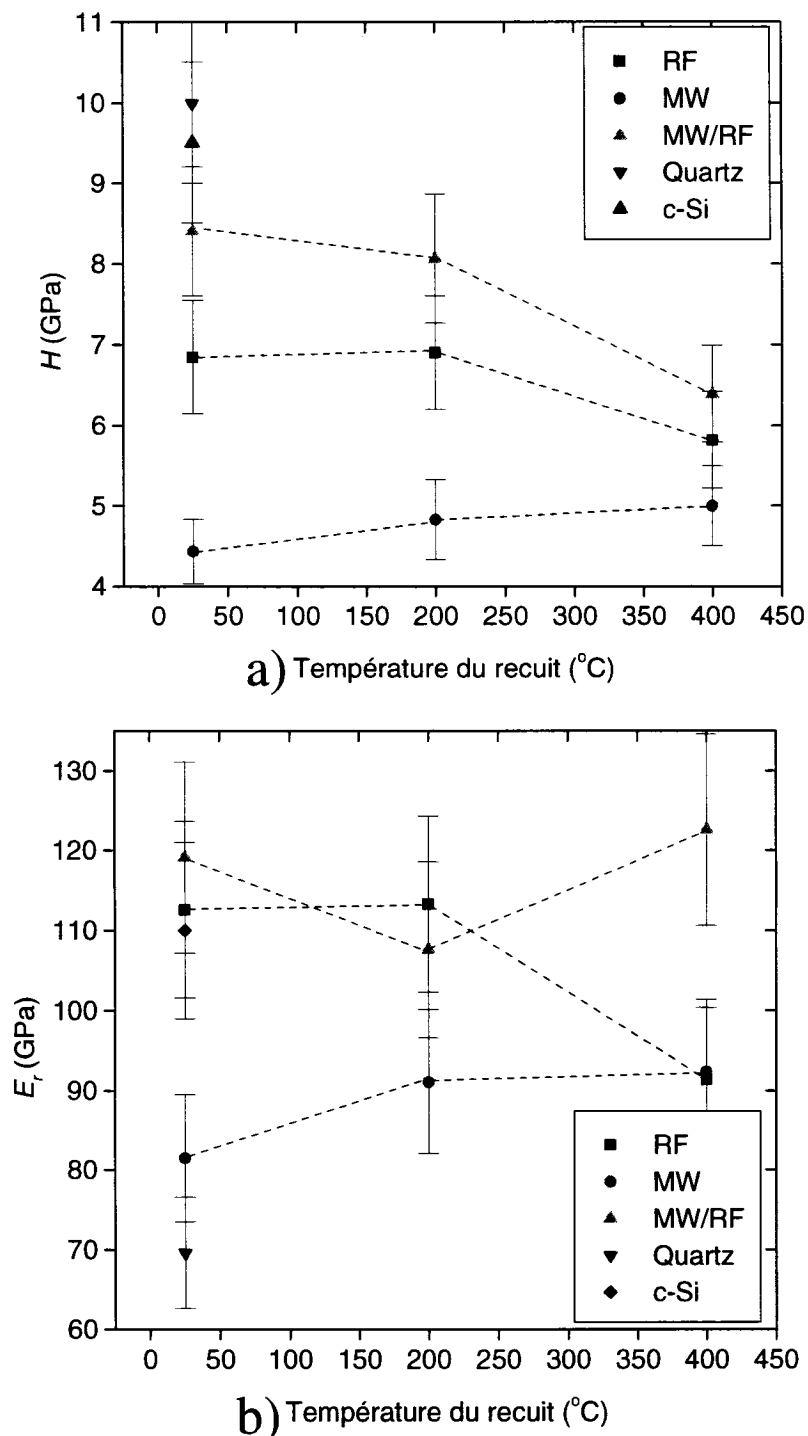
Dépôt	Bias RF [V]	Puissance MW [W]	Épaisseur [µm]
RF	-600	0	1,2-2,8
MW	0	700	1,4-3,4
Dual	-600	700	1,5-3,2

## 6.1 Dureté et module de Young

Des indentations de 3000  $\mu\text{N}$  ont été effectuées sur chacun des échantillons de niobium. Ces résultats sont présentés à la figure 6.1 où l'on peut observer les courbes de force d'indentation en fonction du déplacement pour tous les échantillons étudiés. L'analyse de ces courbes permet par la suite de déterminer la dureté,  $H$ , et le module de Young réduit,  $E_r$ , à partir des équations 3.6.1 et 3.6.2. Ainsi, les calculs de dureté et de module de Young réduit des couches minces de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont mené aux résultats présentés à la figure 6.2. À titre de comparaison, on présente également les valeurs de  $H$  et  $E_r$  pour les échantillons de quartz et de c-Si.



**Figure 6.1** : Courbes d'indentation force-déplacement de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pour différentes températures de recuit.



**Figure 6.2 :** a) Dureté, et b) Module de Young réduit de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déterminés au nanotriboindenteur ( $F_n = 3000 \mu\text{N}$ ,  $v = 200 \mu\text{N/s}$ )



Nous avons constaté que la dureté du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  déposé par MW est très faible, ce qui s'explique par sa faible densité, étant donné le peu d'énergie que possèdent les ions arrivant sur le substrat en comparaison de ceux déposés par RF et par MW/RF. Pour ces couches, la dureté initiale est beaucoup plus élevée, puisque le bombardement ionique lors de la fabrication est plus intense, ce qui engendre une densification de la matière déposée. D'ailleurs, cette différence de densité est directement reliée aux différences d'indice entre la couche MW et les deux autres. On peut également remarquer que puisque l'énergie fournie aux atomes formant la couche mince déposée en mode MW/RF est plus grande qu'en mode RF, la dureté de l'échantillon MW/RF est plus élevée que celle de l'échantillon RF.

Avec l'apport d'énergie thermique fournie lors des recuits, nous pouvons nous attendre à une densification des couches minces et donc à une augmentation de la dureté. Toutefois, lorsque l'on effectue les recuits à 200 °C, on peut observer une faible diminution de la dureté de la couche MW/RF, une conservation de la dureté de la couche RF et une augmentation de celle de la couche MW. À 400 °C, les tendances sont conservées, à l'exception du dépôt RF, dont la dureté diminue. En effet, la dureté du dépôt MW augmente, alors que celle du dépôt MW/RF diminue. Ainsi, seul le dépôt MW semble se densifier et acquérir une plus grande dureté. Les deux autres dépôts semblent plutôt diminuer de densité. Cette diminution est probablement reliée en partie à la perte de carbone, mais est également due à une relocalisation des contraintes dans les couches minces.

À partir des données acquises par ERD, et connaissant l'épaisseur des échantillons, on peut estimer la densité des couches minces. Pour les échantillons similaires à ceux dont les propriétés mécaniques ont été mesurées, la densité de la couche mince de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  déposée en mode RF est estimée à  $3800 \pm 300 \text{ g/cm}^3$ , alors que sa densité diminue à  $3500 \pm 300 \text{ g/cm}^3$  lorsque recuit à 300 °C. Nous avons également estimé cette densité à 500 °C, à une valeur de  $3800 \pm 300 \text{ g/cm}^3$ , même si à cette

température la couche mince possède une structure cristalline probablement plus dense que la phase amorphe que l'on retrouve à 400 °C. Il est à noter que la densité de la phase cristalline tétragonale sous forme massique est de l'ordre de 4500 g/cm<sup>3</sup>. Malgré la correspondance qu'il semble y avoir entre la diminution de la dureté à 400 °C et la baisse de densité observée à 300 °C, la variation de densité, d'environ 8% ne peut expliquer à elle seul la diminution de la dureté de 15 %. Ainsi, la variation de composition chimique, telle qu'indiquée par les spectres FTIR et les profils de composition TOF-SIMS, est également responsable pour une part de cette diminution.

Précédemment, nous avons pu constater l'effet d'un recuit à 200 °C et 400 °C sur la concentration de carbone. Dans le cas du dépôt MW/RF, nous n'avons pas mesurer de diminution de la concentration de carbone à 200 °C. Toutefois, on peut bien observer cet effet de la désorption de carbone à un recuit de 400 °C. La diminution de la dureté à cette température est donc probablement due à une augmentation de la porosité des couches, et donc à une diminution de la densité, due à la désorption du carbone, couplée à l'effet de variation de la composition sur les propriétés mécaniques intrinsèques de l'oxyde. Il est plus que probable qu'il y ait également un effet de la variation du stress dans les couches sur la densité et les propriétés mécaniques de celles-ci.

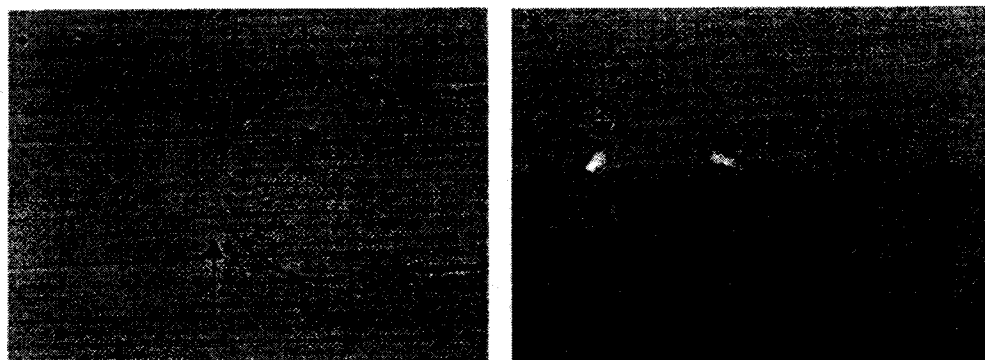
De toutes les couches analysées, il est claire que la couche MW/RF présente la dureté et le module de Young les plus élevés, mais également la plus grande résistance aux variations de ces valeurs. Les courbes d'indentation relatives à cette couche pour différentes températures sont pratiquement identiques en comparaison des variations observées pour les courbes correspondantes aux autres types de dépôt, ce qui tend à confirmer la stabilité accrue de ce type de dépôt.

## 6.2 Contraintes

Des mesures de stress ont révélé qu'il se développait lors des dépôts des stress en compression de l'ordre de  $-100$  MPa à  $-200$  MPa pour les couches de types RF et MW/RF aussi bien pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en comparaison avec des stress de l'ordre de  $+50$  MPa à  $-50$  MPa pour les dépôts poreux par MW. Il est bien connu que le bombardement RF d'une couche mince lors de son dépôt engendre le développement de stress en compression et ce d'autant plus que l'énergie de bombardement est élevée. Ce phénomène contribue à l'augmentation de la dureté des couches déposées à l'aide de radio-fréquences, au même titre que la densité. On peut d'ailleurs établir un lien entre la densité, d'une part, et le stress intrinsèque des couches minces d'autre part. En effet, plus une couche est dense, plus elle aura un stress élevé en compression.

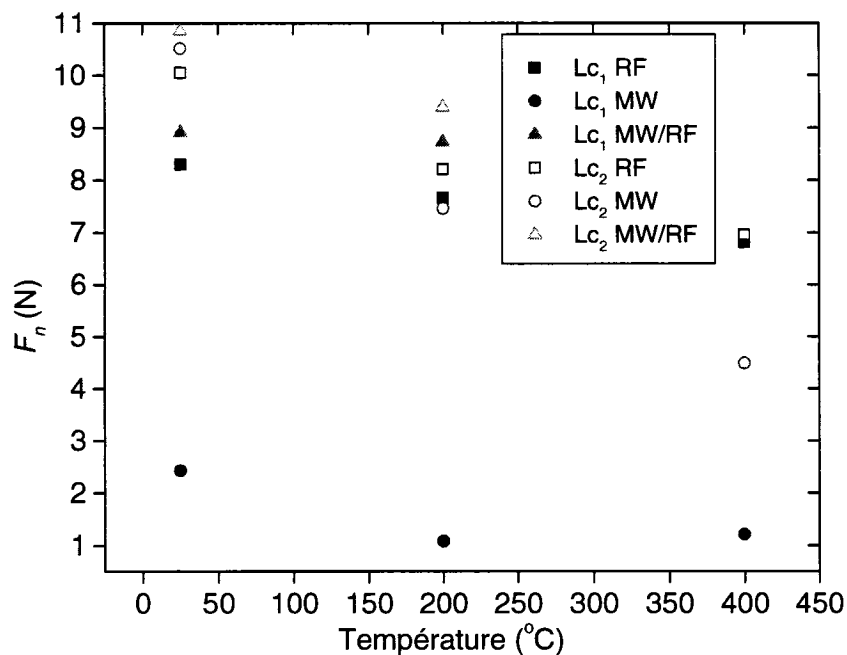
## 6.3 Charges critiques

À l'aide du «micro-scratch tester», nous avons évalué la pression nécessaire pour fissurer les couches minces d'oxydes de niobium et celle nécessaire pour les délaminer. Nous avons ainsi pu déterminer que les couches fabriquées dans tous les modes (MW, RF et MW/RF) possèdent une adhérence adéquate ( $L_{c2}$ ) pour leur fonctionnement telles que déposées et résistent de façon relativement efficace à la création de fissures ( $L_{c1}$ ), à l'exception de la couche MW, qui est très fragile. La figure 6.3 montre les signes permettant la détermination des charges critiques, alors que les valeurs de charges critiques sont présentées à la figure 6.4.



**Figure 6.3** : Image des forces critiques de délamination.  $L_{c1}$  (à gauche) et  $L_{c2}$  (à droite)

Nous en déduisons donc qu'il existe une corrélation entre la charge critique liée à la création de fissure ( $L_{c1}$ ), la dureté de la couche, et le stress. En effet, le dépôt fréquence-mixte possède à la fois la plus grande dureté et le plus grand  $L_{c1}$ , vient ensuite le dépôt RF, puis le dépôt MW. De plus, un matériau possédant un stress intrinsèque en compression est plus résistant à la création et à la propagation des fissures. Le stress en compression a effectivement pour effet de diminuer les forces de cisaillement en présence dans l'amorce du fissure.

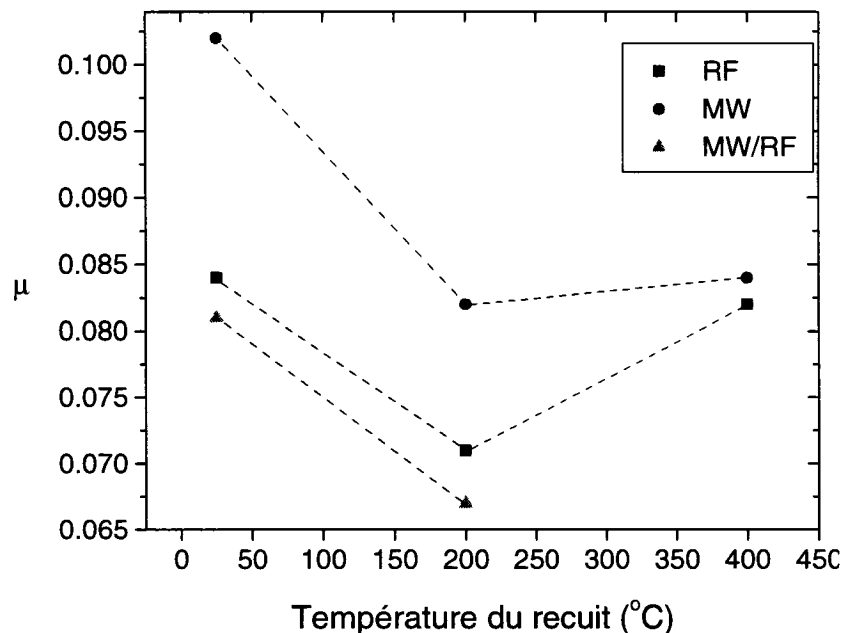


**Figure 6.4** : Charges critiques ( $L_{c1}$  et  $L_{c2}$ ) de  $Nb_2O_5$  en fonction de la température du recuit.

Ensuite, nous avons observé que dans tous les cas, les charges critiques  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$  diminuaient avec l'augmentation de la température de recuit. Deux possibilités peuvent expliquer ce phénomène. Dans le cas de  $L_{c1}$ , si on pose l'hypothèse que le stress en compression diminue, pour les couches RF et MW/RF, la corrélation entre stress en compression et limitation de la propagation de fissures peut très bien expliquer cette diminution. De plus, il a été démontré que la perte de carbone affecte à la baisse la densité et donc la dureté de la couche. Ainsi, une couche moins dure résiste moins à la création et à la propagation des fissures. Dans le cas de  $L_{c2}$ , il est possible que l'interface, en partie composée d'oxyde de silicium, soit moins tenace que l'interface présente dans les couches telles que déposées. Ainsi, la résistance à la délamination serait moindre. Cependant, la croissance d'une interface a généralement pour effet d'augmenter l'adhésion d'une couche à son substrat. Ensuite, la diminution de  $L_{c1}$  peut avoir un effet direct sur la variation de  $L_{c2}$ . Il n'est pas exclu que la présence de fissure, et leur propagation jusqu'à l'interface substrat/couche, engendre une diminution de l'adhérence. Ceci pourrait également expliquer la décroissance plus rapide de  $L_{c2}$  que de  $L_{c1}$ , bien qu'il soit plus plausible que celle-ci soit également due à la diminution du stress en compression, ayant pour effet d'augmenter la force de cisaillement présente à l'interface due à la force de friction de la pointe pendant l'usure.

#### 6.4 Coefficient de friction

Nous avons noté (voir figure 6.5) que le coefficient de friction entre le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et la pointe de diamant du MST est extrêmement faible, ce qui peut engendrer une plus grande incertitude dans l'analyse des résultats. On aurait pu s'attendre à obtenir une corrélation étroite entre le coefficient de friction et la rugosité de surface du matériau, mais cela ne se produit pas en pratique, comme nous le verrons au prochain chapitre.



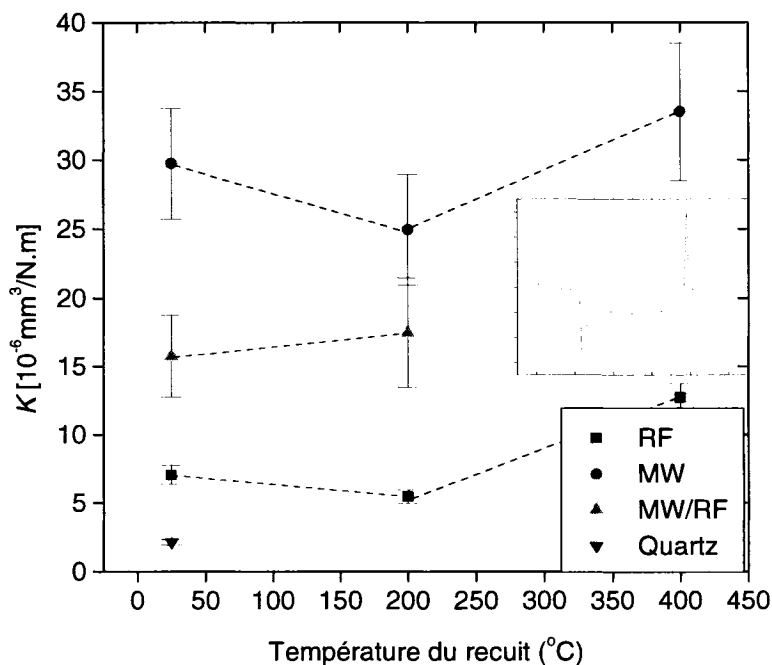
**Figure 6.5** : Coefficient de friction de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en fonction de la température du recuit

On peut observer une diminution du coefficient de friction pour tous les dépôts recuits à 200 °C, alors que seul le dépôt MW semble montrer une évolution semblable de la rugosité de surface. Dans le cas des deux autres dépôts, RF et MW/RF, les variations de leur rugosité, ne semble pas justifier celles de leur coefficient de friction à 200 ou 400 °C. Ainsi, d'autres facteurs que la rugosité de surface doivent influencer les coefficients de friction mesurés (surface de contact, composition de la couche, processus d'usure, etc.).

## 6.5 Taux d'usure et rugosité

Différents tests d'usure effectués au nanotriboindenteur ont permis de constater que le taux d'usure ne varie pas de façon linéaire avec le nombre de passage. Sur le prochain graphique, nous pouvons constater qu'en faisant 25, 50 ou 75 passages d'usure, la profondeur de l'usure au milieu de l'échantillon (là où nous calculons la profondeur moyenne enlevée) ne varie presque pas. Les tests effectués permettent

toutefois d'obtenir une bonne comparaison entre les divers échantillons étudiés, et les résultats sont présentés à la figure 6.6.



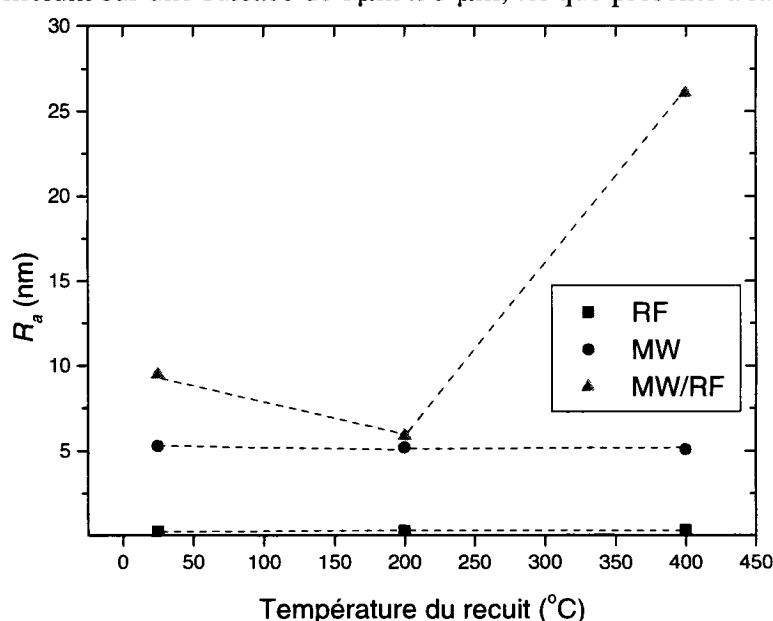
**Figure 6.6 :** Taux d'usure de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  au nanotriboindenteur ( $F_n = 25 \mu\text{N}$ ,  $A = 5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , 25 passages, 256 allers retours sur la surface par passage). Un exemple de profil d'usure est présenté en encadré.

À partir d'une certaine profondeur, il semble qu'il n'y ait plus d'usure au centre de la trace, mais seulement un transport de matériel dans un des sens de déplacement de la pointe (usure abrasive par déformation). On peut expliquer ce phénomène par la géométrie de la pointe (Berkovitch) qui déplacerait la matière de façon préférentielle dans une direction, tel qu'indiqué par l'encadré de la figure 6.6.

Enfin, la variation des coefficients d'usure semble suivre les tendances observées pour les variations de dureté. En effet, le coefficient du dépôt RF est stable à 0 et 200 °C, et il augmente à 400 °C, à l'inverse de sa dureté. Toutefois, les grandes incertitudes sur les valeurs de  $K$  limitent la signification des variations observées pour les deux autres

types de dépôts, soit MW/RF et MW. On peut par contre constater que le dépôt MW/RF, malgré une dureté plus élevée, présente un coefficient d'usure plus élevé que celui du dépôt RF. Ceci peut possiblement s'expliquer par le fait que la rugosité de surface dans le cas du dépôt MW/RF est près d'un ordre de grandeur plus grand, tel qu'on le verra à la figure 6.7.

La rugosité de surface a été déterminée à l'AFM sur les dépôts de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  effectués sur silicium sur une surface de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , tel que présenté à la figure 6.7.



**Figure 6.7 :** Rugosité de surface  $R_a$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  déterminée par AFM sur une surface de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

Pour le dépôt RF, la rugosité  $R_a$  se situe entre 0,28 et 0,36 nm ce qui est dans le même ordre de grandeur que la rugosité du substrat de silicium sur lequel a été effectué le dépôt. Pour les échantillons RF et MW, les recuits ne changent presque pas la rugosité de la surface. Toutefois, dans le cas de la couche déposée en mode fréquence-mixte, la rugosité diminue après un recuit à  $200^\circ\text{C}$  pour ensuite remonter beaucoup par la suite.

Ce phénomène pourrait s'expliquer par une densification de la couche pour une température de  $200^\circ\text{C}$ . Pour des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$ , il se peut que la



désorption du carbone, que les analyses des spectres FTIR tendent à démontrer, engendre la création de porosité et donc une augmentation de la rugosité de surface. Les dépôts RF semblent donc plus appropriés, quant à leur rugosité, pour servir dans des applications optiques. En effet, une faible rugosité minimise la diffusion produite à la surface, et permet la création d'interface bien définie dans les systèmes multicouches comme les filtres interférentiels.

## 6.6 Conclusion

En conclusion, nous avons pu déterminer que les couches déposées sont suffisamment adhérentes et possèdent une cohésion interne satisfaisante à leur utilisation technologique sans risque excessif, et ce malgré la diminution des charges critiques en fonction de la température de recuit à des valeurs relativement basses, tout particulièrement pour la couche MW.

Ensuite, les couches RF et MW/RF présentent des valeurs de dureté et de module de Young comparables à celles du silicium ou du quartz. Ainsi, ces couches sont suffisamment résistantes à l'usure, ce que les valeurs de coefficient d'usure semblent démontrer, malgré que celles-ci soient plus élevées que celle du quartz.

Finalement, il n'a pas été mis en évidence le rôle des stress et de leur variation avec la température sur les valeurs de charges critiques, quoiqu'il soit suspecté qu'une diminution des stress en compression dans les couches RF et MW/RF, en conjugaison avec la croissance d'une interface d'oxydes mixte ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{M}_2\text{O}_5$ ), soit à l'origine de la diminution de l'adhérence,  $L_{c2}$ , mais surtout de  $L_{c1}$ .

## CHAPITRE 7 : DISCUSSION, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire démontre qu'il est possible de fabriquer, par la méthode PECVD, des couches minces d'oxyde de tantale et de niobium de qualité destinées aux applications optiques, telles que les filtres interférentiels ou les revêtements anti-reflet, et possédant une bonne stabilité thermique. Ces couches minces ont en effet conservé des propriétés optiques, mécaniques et microstructurales satisfaisantes à leur utilisation à des températures inférieures à 450 °C, dans le cas du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et à 650 °C, dans le cas du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Voici donc un résumé des principaux résultats présentés dans ce mémoire, ainsi que des propositions d'axes de recherche dans le but d'élargir le domaine d'application de ces couches minces d'oxyde métallique et d'améliorer les performances générales de celles-ci.

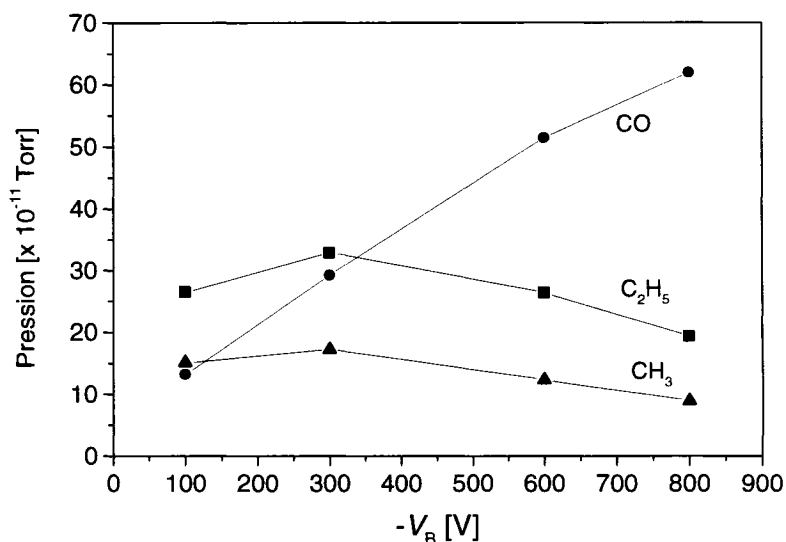
### 7.1 Synthèse et discussion des résultats

En tout premier lieu, nous avons démontré que la méthode PECVD pouvait être utilisée dans plusieurs modes, soit RF, MW et MW/RF, pour fabriquer des couches minces d'oxyde de tantale et de niobium à haut indice de réfraction et transparent ( $k < 10^{-5}$ ). Le processus d'optimisation a confirmé que la fabrication dans les modes RF, pour le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et MW/RF, pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, produit des couches minces de qualité optimum et adéquates pour des applications comme les filtres interférentiels. Après le processus d'optimisation, incluant l'étude de l'effet du flux d'oxygène et du potentiel d'autopolarisation, des couches minces amorphes ont été obtenues, caractérisées par des valeurs de  $n_{550} = 2,13$  et  $2,24$  pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (RF) et le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (MW/RF) respectivement, alors que  $k$  est resté en dessous de  $10^{-5}$ .

La méthode de déposition de couche mince par PECVD possède plusieurs avantages en comparaison avec les différentes méthodes décrites au chapitre 2. Les principaux avantages de cette méthode sont les hauts taux de déposition atteints lors de

la fabrication des couches minces aux propriétés optimales, de l'ordre de 6 à 7 Å/s, comparables à ceux obtenus par ablation laser ou pulvérisation magnétron, et l'utilisation d'une température de dépôt relativement faible, de l'ordre de 100 °C, permettant l'usage de substrat thermiquement peu résistant. Toutefois, la méthode PECVD possède également des désavantages, dont l'utilisation de précurseurs organiques, engendrant une incorporation de petites quantités de carbone et d'hydrogène. Aussi, la non-uniformité d'épaisseur (résultant de l'optimisation de la géométrie du distributeur de gaz) doit être assurée par un effort additionnel. Nous avons vu que l'incorporation du carbone dans les couches, de 2 à 6 % at., n'a à priori aucun effet négatif sur les propriétés initiales des couches issues du processus d'optimisation, c'est-à-dire que cette incorporation n'engendre pas d'absorption appréciable.

L'incorporation de carbone est reliée au bombardement ionique et les ions  $\text{CO}^+$  y jouent un rôle important pendant la déposition. Tel que révélé par les données de spectroscopie de masse présentées à la figure 7.1, la concentration de CO dans la phase gazeuse augmente appréciablement avec  $|V_B|$ . À l'opposé, la concentration des autres groupements contenant du carbone, comme le  $\text{CH}_3$  et le  $\text{C}_2\text{H}_5$ , diminue à fort potentiel  $|V_B|$  en raison d'une plus grande dissociation du précurseur et de réactions supplémentaires d'oxydation. Les ions  $\text{CO}^+$  arrivant à la surface avec beaucoup d'énergie, sont probablement enfouis sous la surface durant la croissance de la couche, rendant difficile la pulvérisation des atomes de carbone et donc leur retrait de la couche.



**Figure 7.1** : Effet du potentiel d'autopolarisation  $V_B$  sur l'intensité de différents composés obtenus par spectrométrie de masse durant la déposition de couches minces d'oxyde de tantale. Mode RF,  $F_{Ar} = 10$  sccm,  $F_{O_2} = 50$  sccm.

Lors des recuits effectués à différentes températures, nous avons pu observer une diminution de la concentration de carbone, ainsi qu'une évolution parallèle des propriétés optiques et mécaniques liée à cette perte. Il a été mis en évidence au chapitre 5 que ce changement de composition est responsable de la diminution de l'indice de réfraction dans les couches, mais que cette diminution est suffisamment faible, pour des températures inférieures à 300 °C pour le  $Nb_2O_5$  et 400 °C pour le  $Ta_2O_5$ , pour qualifier leurs propriétés optiques de suffisamment stables. À ces températures, les couches minces possèdent des propriétés mécaniques adéquates, soit une dureté de l'ordre de 5 à 7 GPa, une résistance à l'usure un peu plus faible que le quartz, et une adhérence raisonnable.

Pour des températures légèrement supérieures, nous avons mis en évidence une diminution accrue de l'indice de réfraction, correspondant à une variation d'environ 4% à  $T_A = 400$  °C pour le  $Nb_2O_5$  et  $T_A = 600$  °C pour le  $Ta_2O_5$ , températures auxquelles la concentration de carbone est réduite à une valeur approchant zéro. Nous en déduisons donc que cette variation, suffisamment grande pour limiter l'utilisation de ces couches à

ces températures, est principalement due au changement de la composition et de la densité engendré par la perte du carbone, tel qu'indiqué par les résultats de spectroscopie FTIR. Cette perte de carbone a également un effet sur les propriétés mécaniques. En effet, nous avons observé une diminution de la dureté des couches minces déposées en mode RF et MW/RF lorsque recuites à 200 °C, puis à 400 °C. L'adhérence des couches est elle aussi affectée par les recuits, diminuant de façon non-négligeable, mais restant suffisamment élevée pour garantir une utilisation normale de ces revêtements.

Pour des températures supérieures, les couches minces changent de microstructure et deviennent cristallines. En effet, nous avons observé l'apparition de la phase hexagonale à 450 °C pour le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à 650 °C pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puis de la phase orthorhombique à 650 °C pour le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à 850 °C pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour ces différentes structures, nous avons mesuré une absorption relativement élevée et des grands changements des valeurs d'indice de réfraction. Ainsi, les propriétés optiques, mécaniques et microstructurales sont stables pour des températures inférieures ou égales à 300 °C pour le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 400 °C pour le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour des températures légèrement supérieures, mais inférieures à la température de cristallisation, il est possible de tenir compte des variations de l'indice de réfraction dans le design initial de la ou des couches à déposer.

## 7.2 Perspectives

Par le travail accompli, nous avons démontré qu'il est possible de fabriquer des couches minces d'oxyde de tantale et de niobium de très bonne qualité optique, et stables à des températures légèrement supérieures à celles des autres matériaux à haut indice de réfraction utilisés dans le domaine des revêtements optiques, notamment du TiO<sub>2</sub>. Toutefois, il reste plusieurs défis à surmonter avant d'assister à la fabrication de

dispositifs complexes à partir de ces oxydes. On peut envisager deux domaines : celui de la recherche, et celui du passage à l'application technologique.

Pour ce qui est de la recherche supplémentaire à effectuer, il serait judicieux d'évaluer plus en détail l'évolution des contraintes mécaniques présentes dans les couches minces en fonction de la température de recuit afin de valider complètement la bonne tenue mécanique de celles-ci, et de corrélérer cette évolution avec celles des propriétés optiques et celle de la densité. De plus, il reste à déterminer avec plus de précision les mécanismes d'incorporation du C lors de la croissance, et de perte lors des recuits. En premier lieu, il faudrait compléter l'étude par spectroscopie de masse des différents gaz en présence lors de la fabrication. En deuxième lieu, le recours à la spectroscopie de masse lors de recuits sous vide de nos couches minces d'oxyde pourrait nous en apprendre beaucoup sur la nature des mécanismes de libération du carbone.

Il serait également bénéfique de compléter les résultats obtenus par une étude sur le comportement de ces couches minces dans des systèmes multicouches ou à gradient d'indice. En effet, étant donné que les principales applications technologiques possibles des couches développées à l'aide de la méthode de déposition par PECVD sont dans le domaine optique, il faudrait vérifier quelle plage de stabilité elles possèdent lorsque mise en contact avec d'autres matériaux. Par exemple, on pourrait mesurer la stabilité d'un filtre Fabry-Pérot fabriqué par empilement successif de couches minces à haut et bas indice de réfraction dont une partie serait composée d'oxyde de tantale et/ou de niobium. Pour permettre la fabrication de ces filtres, il serait judicieux de munir le système de déposition d'équipements permettant le monitoring précis des dépôts.

Dans un même ordre d'idée, on pourrait envisager d'étudier la stabilité de mélanges d'oxydes à base d'oxyde de tantale ou de niobium. Ainsi, des mélanges du type  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  pourraient très bien posséder des propriétés optiques intéressantes, comme par exemple des indices de réfraction intermédiaires, tout en étant

plus stables que les constituants individuels de ces mélanges. Ceci permettrait également de produire des filtres à gradient d'indice à partir des oxydes de niobium et de tantale.

Ensuite, il faudrait procéder à l'optimisation de la vitesse de dépôt et de l'uniformité de ces couches, et ainsi couvrir de plus grandes surfaces. Pour ce faire, il y aurait beaucoup de travail à effectuer dans le design de distributeurs de gaz. On pourrait également envisager la fabrication d'un système de dépôt plus grand en vue d'obtenir ce résultat.

Il serait également judicieux de vérifier si les couches minces déposées possèdent des propriétés électriques intéressantes, puisqu'il existe de nombreux débouchés pour l'utilisation de l'oxyde de tantale dans le domaine de la microélectronique. Toutefois, la croissance d'une interface d'oxyde mixte ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_5$ ), telle qu'observée dans nos couches, est reconnue dans la littérature pour engendrer des courants de fuite nuisibles pour les dispositifs envisagés. De plus, la présence de carbone et d'hydrogène dans ce type de couches minces est également reconnue pour la dégradation des propriétés électriques.

Finalement, on pourrait caractériser ou vérifier la stabilité de couches minces d'oxydes de tantale et de niobium déposées par PECVD, mais avec des précurseurs ne contenant ni carbone ni hydrogène, comme le  $\text{TaI}_5$ , ou le  $\text{TaCl}_5$ , dans le cas de l'oxyde de tantale, et sur des substrats de nature différentes, comme les polymères, ou autres types de verre.

**ANNEXE A : DIFFRACTION DES RAYONS-X**

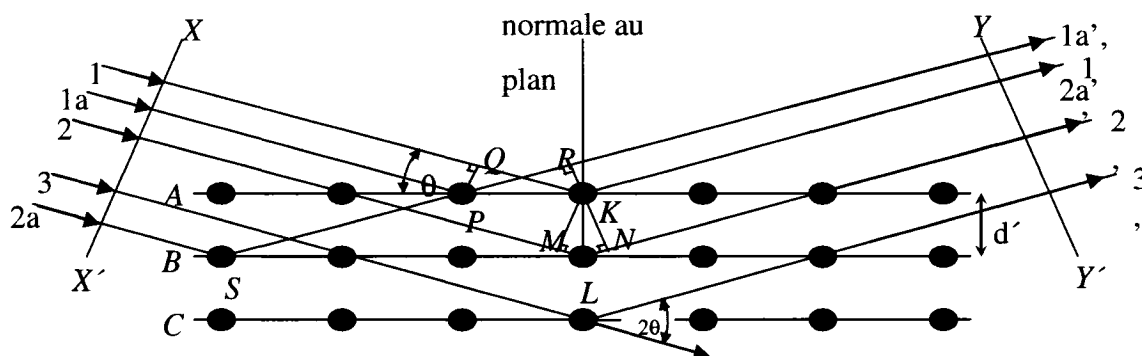


## DIFFRACTION DES RAYONS-X

Une onde d'une longueur d'onde comparable aux dimensions d'un objet avec lequel elle entre en contact est diffusée aléatoirement sur celui-ci dans toutes les directions. Similairement, lorsqu'une onde rencontre sur son passage un ensemble d'objets positionnés de façon périodique et que sa longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance entre ces centres de diffusion, il se produit ce que l'on nomme alors un phénomène de diffraction [122].

### Considérations géométriques

Pour bien illustrer la diffraction des rayons-X dans un cristal, rapportons-nous à la figure 2.1 montrant la vue de coupe d'un cristal, ses atomes étant positionnés de façon à former un ensemble de plans parallèles A,B,C,... normaux au plan de la figure et distancés régulièrement d'une valeur  $d'$ . Supposons qu'un faisceau parfaitement parallèle de rayons-X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  est incident à un angle  $\theta$ , que l'on nomme l'angle de Bragg, où  $\theta$  est mesuré entre la direction du faisceau incident et les plans particuliers considérés.



**Figure A.1 :** Diffraction des rayons-X par un cristal

Les atomes diffusent les rayons-X dans tous les sens, mais il n'existe que quelques directions pour lesquelles les rayons diffusés sont complètement en phase et interfèrent donc de façon constructive pour former les faisceaux diffractés.

La diffraction est un phénomène essentiellement dû à l'existence de relations de phase entre deux ou plusieurs ondes. La différence entre la longueur de parcours de plusieurs rayons introduite lors de la diffraction de rayons-X dans un cristal est facilement compréhensible. En effet, chaque atome, étant un centre de diffusion, constitue un point de départ pour la propagation d'une onde diffusée. En considérant une orientation donnée, cette onde primaire peut interagir avec des ondes diffusées par d'autres atomes, et possède donc une relation de phase avec chacune de ces ondes. Dans le cas de la diffraction des rayons-X, nous verrons que c'est l'absence de retard de phase entre plusieurs ondes «réfléchies» sur une même famille de plan qui engendre la production d'un pic de diffraction identifiable aux plans  $y$  donnant lieu. On pourrait donc définir le phénomène de diffraction d'un faisceau de rayons-X comme étant le résultat du renforcement ou de l'interférence constructive d'un grand nombre de rayons-X diffusés sur des atomes d'une structure cristalline. Le phénomène de diffraction est donc essentiellement un phénomène de diffusion «constructive» dû à l'arrangement particulier des atomes dans une structure cristalline.

Pour les conditions particulières présentées à la figure 2.1, le faisceau sortant du cristal à un angle  $\theta$  par rapport aux plans diffractant est le seul faisceau diffracté. Considérons les rayons  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{1a}$  du faisceau incident; ils rentrent respectivement en contact avec les atomes  $K$  et  $P$  situés dans le premier plan d'atomes et sont diffusés dans toutes les directions. Toutefois, c'est seulement dans les directions  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{1a}'$  que les faisceaux diffusés sont complètement en phase et ainsi capable de former un faisceau diffracté. Il en est ainsi puisque la différence de parcours entre les deux fronts d'ondes  $XX'$  et  $YY'$  est égale à

$$QK = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (\text{A.1})$$

Similairement, les rayons diffractés par tous les atomes dans le premier plan dans une direction parallèle à  $\mathbf{1}'$  sont en phase et ajoutent leur contribution au faisceau diffracté. Ceci se produit dans tous les plans séparément, et il ne reste donc qu'à trouver les conditions pour obtenir le renforcement ou l'interférence constructive de rayons diffusés par des atomes appartenant à des plans différents. Les rayons  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{2}$ , par exemple, sont diffusés par les atomes  $K$  et  $L$ , et la différence de parcours entre les rayons  $\mathbf{1K1}'$  et  $\mathbf{2L2}'$  peut être exprimée par

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (\text{A.2})$$

Cette différence de parcours est égale à celle entre les rayons  $S$  et  $P$  dans la direction montrée, puisque dans cette direction, il n'y a pas de différence de parcours entre les rayons diffusés par  $S$  et  $L$  ou  $P$  et  $K$ . Les rayons diffusés  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{2}'$  seront complètement en phase si la différence de parcours est égale à un multiple entier  $N$  de longueurs d'onde ou si

$$N\lambda = 2d' \sin \theta \quad (\text{A.3})$$

Cette relation est nommée loi de Bragg et ce puisque W.L. Bragg fut le premier à la formuler [122]. L'ordre de la diffraction,  $N$ , correspond au nombre de longueurs d'onde contenues dans la différence de parcours entre les rayons diffusés par des plans *adjacents*. Ainsi, pour des valeurs fixées de  $\lambda$  et  $d'$  il peut exister plusieurs angles d'incidence  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  pour lesquels la diffraction a lieu, correspondants à  $N = 1, 2, 3, \dots$ . Pour une réflexion du premier ordre ( $N = 1$ ), la différence de parcours des rayons diffusés  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{2}'$  de la figure 2.1 serait d'une longueur d'onde, celle des rayons  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{3}'$  serait de deux longueurs d'onde, celle des rayons  $\mathbf{1}'$  et  $\mathbf{4}'$  serait de trois longueurs d'onde et ainsi de suite pour toute l'épaisseur du cristal. Les rayons diffusés sur tous les atomes, dans tous les plans, sont donc complètement en phase et se renforcent mutuellement (interférence constructive) pour former le faisceau diffracté dans la

direction indiquée. Dans toutes les autres directions, les faisceaux diffusés ne sont pas en phase et se cancelent les uns les autres (interférence destructive). Le faisceau diffracté possède une intensité relativement élevée en comparaison avec la somme de tous les rayons diffusés dans la même direction, résultat du renforcement se produisant [122], mais extrêmement faible lorsque comparée avec celle du faisceau incident, puisque les atomes ne diffusent qu'une petite fraction de l'énergie incidente sur eux.

Il existe deux faits géométriques dont il faut se rappeler : (1) Le faisceau incident, la normale au plan de diffraction et le faisceau diffracté sont toujours coplanaires. (2) L'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau transmis (même direction que le faisceau incident) est toujours de  $2\theta$ . Cet angle est nommé angle de diffraction, et c'est celui-ci plutôt que  $\theta$  qui est mesuré expérimentalement.

#### Loi de Bragg

De la loi de Bragg on peut déduire que, puisque  $\sin\theta$  est toujours plus petit que 1 pour un angle réel,  $N\lambda$  est plus petit que  $2d'$ . Étant donné que la plus petite valeur de  $N$  est 1, il s'ensuit que la condition de diffraction à n'importe quel angle  $2\theta$  observable peut être exprimée par

$$\lambda < 2d' \quad (\text{A.4})$$

La plupart des plans cristallins des cristaux sont espacés par une distance  $d$  de l'ordre de  $3\text{Å}$  ou moins, ce qui signifie que la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation diffractante ne peut excéder  $6\text{Å}$ . La loi de Bragg peut-être écrite sous la forme

$$\lambda = 2 \frac{d'}{N} \sin \theta \quad (\text{A.5})$$

Puisque le coefficient de  $\lambda$  est l'unité, une réflexion de n'importe quel ordre peut être considérée comme une réflexion de premier ordre sur des plans, réels ou fictifs, distancés de  $1/n$  fois la distance originale. Avec  $d = d'/N$ , l'expression de la loi de Bragg est finalement

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{A.6})$$

forme sous laquelle la loi de Bragg sera utilisée tout au long de cet exposé.

### Intensité des pics de diffraction

Il existe plusieurs facteurs pouvant influencer l'intensité des faisceaux diffractés. Nous avons pu constater à la section précédente que la position des atomes dans deux structures semblables peut affecter et même éliminer l'intensité diffractée dans certaines directions. Toutefois, il existe une quantité élevée de facteurs pouvant influencer cette intensité, mais trois principaux facteurs agissent, peu importe la microstructure de l'échantillon cristallin.

### Diffusion électronique

L'intensité de la diffusion électronique, qui dépend de l'angle de diffusion de l'onde électromagnétique incidente, est donnée par la formule suivante :

$$I = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^4}{m^2 r^2} \right) = I_0 \frac{K}{r^2 \sin^2 \alpha} \quad (\text{A.7})$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $K$  est une constante et  $\alpha$  est l'angle entre la direction de diffusion et la direction d'accélération de l'électron. Cette formule peut être arrangée pour exprimer l'intensité diffusée dans une direction faisant un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident :

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{A.8})$$

Cette dernière est nommée l'équation de Thompson, et représente l'intensité diffusée sur un seul électron. L'intensité diffusée ne représente qu'une fraction infime de l'intensité incidente, la valeur de  $K$  est de  $7,94 \times 10^{-30} \text{ m}^2$ , donc  $I_0/I$  n'est seulement que de  $7,94 \times 10^{-26}$  dans la direction incidente à un cm de l'électron.

En principe, dans la plupart des cas, tous les facteurs de l'équation 2.8, excepté le dernier, sont constants pendant l'expérience et peuvent être omis. Ce dernier facteur,  $\frac{1}{2}(1+\cos^2 2\theta)$ , est appelé le facteur de polarisation, mais il n'est présent que parce que l'onde incidente n'est pas polarisée [122]. Nous reverrons ce facteur dans les calculs d'intensité d'un faisceau diffracté par une poudre cristalline.

Il existe un autre type de diffusion électronique que l'on nomme diffusion Compton, pour laquelle la longueur d'onde du photon incident augmente légèrement. Toutefois, étant donné que pour ce type de diffusion la phase de photon «réémis» est aléatoire et ne possède pas de relation définie avec celle du faisceau incident, cette radiation incohérente ne peut alors prendre part à la diffraction. Puisqu'elle ne peut être évitée, la diffusion Compton engendre l'effet indésirable d'une augmentation du bruit de fond.

#### Diffusion atomique

Lorsqu'une onde rencontre un atome, tous les électrons de ce dernier participent à la diffusion cohérente de cette onde, en accord avec l'équation de Thompson. Il est à noter que le noyau participe également, puisqu'il possède une charge, mais puisque sa masse est très élevée en comparaison de celle de l'électron, l'intensité diffusée est négligeable. Étant donné les différentes positions des électrons dans l'atome, la relation de phase entre les ondes diffusées par différents électrons et donc l'intensité de l'onde diffusée par un atome dépendent de la direction de diffusion. La quantité  $f$ , le facteur de

diffusion atomique, est décrite comme l'efficacité de diffusion d'un atome donné dans une direction donnée. Il est défini comme le ratio des amplitudes :

$$f = \frac{\text{amplitude de l'onde diffusée par un atome}}{\text{amplitude de l'onde diffusée par un électron}}$$

De ce qu'il a été dit jusqu'ici, il est clair que  $f = Z$  pour n'importe quelle diffusion atomique dans la direction de l'onde incidente. Plus l'angle  $\theta$  entre l'onde incidente et la direction de diffusion augmente, plus le retard de phase entre ondes individuelles augmente et plus  $f$  diminue. Ce facteur, parfois appelé facteur de forme, dépend également de la longueur d'onde.

#### Diffusion par une structure atomique

Pour en arriver à une expression fiable de l'intensité diffractée, la diffusion cohérente de tous les atomes d'un cristal donné doit être prise en compte. L'arrangement périodique des atomes dans l'espace a pour effet de limiter sévèrement les directions possibles de diffusion, et on réfère donc à cet ensemble de faisceaux par le terme de faisceaux diffractés. Cette fixation des directions possibles de diffraction est due à la loi de Bragg. Toutefois il se peut, malgré la possibilité de diffraction pour un ensemble donné de plans atomiques (hkl), qu'aucune diffraction n'ait lieu, dû à l'arrangement particulier des atomes à l'intérieur d'une maille élémentaire.

Les ondes diffusées par les atomes d'une maille élémentaire ne sont pas nécessairement en phase, sauf dans la direction incidente du faisceau. On calcule donc la différence de phase entre l'onde diffusée par l'atome à l'origine de la maille élémentaire et un autre situé à une coordonnée  $x$   $y$   $z$ . La différence de phase s'exprime donc par l'équation suivante :

$$\varphi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (\text{A.9})$$

où  $u = x/a$ ,  $v = y/b$  et  $w = z/c$ , représentant les coordonnées fractionnaires du 2<sup>e</sup> atome, et où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller représentant le plan «diffractant».

Le facteur de structure résultant de l'addition de l'intensité diffusée par tous les atomes d'une maille élémentaire en tenant compte des phases relatives est donné par l'équation générale suivante :

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (\text{A.10})$$

Les facteurs de structures correspondant aux mailles élémentaires hexagonales et orthorhombiques sont présentés en annexe B.

D'autres facteurs d'importance non négligeable peuvent influencer l'intensité diffractée par un matériau polycristallin.

Ces facteurs sont très fortement dépendant de la méthode de mesure employée. Les facteurs gouvernant les intensités de diffraction pour la méthode du cristal rotatif et la méthode des poudres sont sensiblement les mêmes, puisqu'on utilise une radiation monochromatique dans les deux cas, même si différent dans le détail. Nous nous attarderons rapidement à quelques facteurs associés à la méthode des poudres.

Six facteurs influencent les intensités relatives des lignes de diffraction d'un cliché de diffraction associé à la méthode des poudres :

1. facteur de polarisation
2. facteur de structure
3. facteur de multiplicité
4. facteur de Lorentz
5. facteur d'absorption
6. facteur de température



Les deux premiers facteurs ayant été sommairement décrits ci haut, nous passerons directement aux autres.

### *Facteur de multiplicité*

Pour un échantillon polycristallin, il est possible que plusieurs cristaux soient placés de telle manière que plusieurs plans de la même famille provenant de cristaux différents, par exemple les plans (100) et (010) de la structure cubique simple, donnent lieu à de la diffraction. Puisque pour ces plans la distance interplanaire est identique, leur contribution s'ajoute donc. Toutefois, la multiplicité de chaque famille de plan est différente, et un facteur dit de multiplicité,  $p$ , doit être inclus dans les calculs d'intensité pour tenir compte des probabilités relatives de présence de telle famille de plan par rapport à une autre. Dans la structure cubique par exemple, la famille de plans {111} comprend quatre orientations différentes, alors que la famille {100} n'en comprend que trois. La probabilité qu'un plan de la famille {111} soit correctement orienté pour diffracter est donc de 4/3 de fois celle d'un plan de la famille {100} correctement orienté. Les facteurs de multiplicité sont donnés en annexe pour les structures d'intérêts.

### *Facteur de Lorentz*

L'intensité de diffraction pour une famille de plans donnée est maximale à l'angle de Bragg,  $\theta_B$ , mais encore appréciable pour une faible déviation par rapport à cet angle. La courbe d'intensité en fonction de  $2\theta$  est donc de la forme présentée en annexe, et il faut effectuer l'intégration sous la courbe pour calculer l'intensité totale de diffraction. L'intensité de diffraction maximale,  $I_{\max}$ , est inversement proportionnelle à l'étendue angulaire,  $\Delta\theta$ , sur laquelle une fraction appréciable de l'énergie incidente est diffractée.

Ainsi, on peut démontrer [122] que puisque

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2Na \sin \theta_B}, \quad (\text{A.11})$$

alors  $I_{\max}$  est inversement proportionnelle à  $\sin \theta_B$ .

Il existe d'autres considérations géométriques affectant le facteur de Lorentz, tel que le nombre de cristaux orientés à l'angle de Bragg ou près de cet angle, ce nombre n'étant pas constant pour un échantillon polycristallin même si les cristaux sont orientés aléatoirement. Ce nombre est proportionnel à  $\Delta\theta \cdot \cos \theta_B$  [122] et est donc très faible pour des «réflexions» à un angle supérieur à  $90^\circ$ . Une considération semblable s'applique quant à l'effet du diffractomètre lui-même et de la position de la fente du détecteur. En combinant tous les facteurs géométriques, on obtient le facteur de Lorentz suivant :

$$\text{Facteur de Lorentz} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (\text{A.12})$$

D'autres facteurs comme l'absorption et la température de l'échantillon peuvent influencer les intensités relatives des pics de diffraction, mais ces considérations seront laissées de côté étant donné leur faible effet relativement aux autres facteurs abordés. Pour plus de détails le lecteur peut s'en référer à la documentation sur le sujet [122].

L'ensemble des considérations précédentes, à l'exception de l'effet de la température, que nous considérerons constante, nous mène donc à l'équation suivante pour une méthode des poudres :

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (\text{A.13})$$

La manière dont a été dérivé le facteur de Lorentz implique une orientation aléatoire des cristaux pour un échantillon polycristallin. S'il existe une orientation préférentielle des cristaux dans une direction particulière, il y aura une modification importante des intensités relatives des pics de diffraction. D'ailleurs, l'orientation

préférentielle des cristaux est la première cause à suspecter lorsqu'il existe un écart important entre les intensités calculées et mesurées.

**ANNEXE B : PARAMÈTRES DES STRUCTURES CRISTALLINES**

## B-1 Distances interplanaires

À l'aide de la loi de Bragg, il est possible de déterminer la nature de la structure cristalline à l'origine des différentes contributions d'un diffractogramme. En effet, il est possible de déterminer la distance interplanaire correspondant à chaque pic d'un diffractogramme et également de lui associer une famille de plans aux indices de Miller (hkl).

La valeur de  $d$ , correspondant à la distance entre des plans adjacents (hkl), peut être calculée à partir des équations suivantes :

$$\text{Cubique :} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{Hexagonale :} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{Orthorhombique :} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres de mailles.

## B-2 Volume d'une maille

Les équations suivantes permettent le calcul du volume d'une maille primitive :

$$\text{Cubique :} \quad V = a^3$$

$$\text{Hexagonale :} \quad V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c$$

$$\text{Orthorhombique :} \quad V = abc$$

### B-3 Facteur de multiplicité pour la méthode des poudres

$$\text{Cubique : } \frac{hkl}{48^*} \quad \frac{hhl}{24} \quad \frac{OkI}{24^*} \quad \frac{Okk}{12} \quad \frac{hhh}{8} \quad \frac{00l}{6}$$

$$\text{Hexagonale : } \frac{hkl}{24^*} \quad \frac{hhI}{12^*} \quad \frac{OkI}{12^*} \quad \frac{hk.0}{12^*} \quad \frac{hh.0}{6} \quad \frac{Ok.0}{6} \quad \frac{00I}{2}$$

$$\text{Orthorhombique : } \frac{hkl}{8} \quad \frac{OkI}{4} \quad \frac{hOl}{4} \quad \frac{hk.0}{4} \quad \frac{h00}{2} \quad \frac{Ok.0}{2} \quad \frac{00I}{2}$$

**BIBLIOGRAPHIE**

- 
- 1 BENNETT, J.M., et al. 1989. «Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques». *Applied Optics*. 28. 3303-3317.
  - 2 LAROUCHE, S., SZYMANOWSKI, H., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L., GUJRATHI, S. 2004. «Microstructure of Plasma-Deposited SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Optical Films». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 22:2. 1200-1207.
  - 3 TERA VANINTHORN, U., MIYAHARA, Y., MORIIZUMI, T. 1987. «The suitability of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a solid state ion-sensitive membrane». *Japanese Journal of Applied Physics, Part I*. 26:12. 2116-2120.
  - 4 GEBBERT, A., ALVAREZ-ICAZA, M., STÖCKLEIN, W., SCHMID, R.D. 1992. «Real-time monitoring of immunochemical interactions with a tantalum capacitance flow-through cell». *Analytical Chemistry*. 64:9. 997-1003.
  - 5 DEVINE, R.A.B., CHANELIÈRE C., AUTRAN, J.L., BALLAND, B., PAILLET, P., LERAY, J.L. 1997. «Use of carbon-free Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin-film as a gate insulator». *Microelectronic Engineering*. 36:1. 61-64.
  - 6 ALERS, G.B., WERDER, D.J., CHABAL, Y. 1998. «Intermixing at the tantalum oxide/silicon interface in gate dielectric structure». *Applied Physics Letters*. 73:11. 1517-1519.
  - 7 OEHRLEIN, G.S. 1985. «Oxidation temperature dependence of the dc electrical conduction characteristics and dielectric strength of thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films on silicon». *Journal of Applied Physics*. 59:5. 1587-1595.

- 
- 8 EZHILVALAVAN, S., TSENG, T.Y. 1999. «Preparation and properties of tantalum pentoxide ( $Ta_2O_5$ ) thin films for ultra large scale integrated circuits (ULSIs) application – A review». *Journal of Materials Science: Materials in electronics*. 10:1. 9-31.
- 9 CHANELIÈRE, C., AUTRAN, J.L., DEVINE, R.A.B., BALLAND, B. 1998. «Tantalum pentoxide ( $Ta_2O_5$ ) thin films for advanced dielectric applications». *Materials Science and Engineering, Reports: A review Journal*. R22. 269-322.
- 10 EDLINGER, J., RAMM, J., PULKER, H.K. 1989. «Properties of ion-plated  $Nb_2O_5$  films». *Thin Solid Films*. 175. 207-212.
- 11 VENKATARAJ, S., DRESE, R., LIESCH, Ch., KAPPERTZ, O., JAYAVEL, R., WUTTIG, M., 2002. «Temperature stability of sputtered niobium-oxide films». *Journal of Applied Physics*. 91:8. 4863-4871.
- 12 PIGNOLET, A., MOHAN RAO, G., KRUPANIDHI, S.B. 1995. «Rapid thermal processed thin films of niobium pentoxide ( $Nb_2O_5$ ) deposited by reactive magnetron sputtering». *Thin Solid Films*. 261:1. 18-24
- 13 HUNSCHE, B., VERGOHL, M., NEUHAUSER, H., KLOSE, F., SZYSZKA, B., MATTHÉE, T. 2001. «Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF- and DC-sputtered  $Nb_2O_5$  films». *Thin Solid Films*. 392:2. 184-190.
- 14 TEPEHAN, F.Z., GHODSI F.E., OZER, N., TEPEHAN, G.G. 1997. «Determination of optical properties of amorphous  $Ta_2O_5$  films deposited by spin- and dip-coating methods». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 46:4. 311-321.



- 
- 15 ZHANG, J.-Y., BOYD, I.W. 2000. «Pulsed laser deposition of tantalum pentoxide film». *Applied Physics A*. 70:6. 657-661.
- 16 FRANKE, E., SCHUBERT, M., TRIMBLE, C.L., DeVRIES, M.J., WOOLAM, J.A. 2001. «Optical properties of amorphous and polycrystalline tantalum oxide films measured by spectroscopic ellipsometry from 0.03 to 8.5 eV». *Thin Solid Films*. 388:2. 283-289.
- 17 RANGER, R. 1969. Oxydation du niobium pur entre 500 °C et 1000 °C. 103p. Mémoire de maîtrise en génie métallurgique, École Polytechnique de Montréal.
- 18 HARVEY, J., WILMAN, H. 1961. «Crystallization of thin amorphous tantalum oxide films heated in air or vacuo, and the structure of the crystalline oxide». *Acta Crystallographica*. 14. 1278-1281.
- 19 REHG, T.J., OCHOA-TAPIA, J.A., KNOESEN, A., HIGGINS, B.G. 1989. «Sol-gel derived tantalum pentoxide films as ultraviolet antireflective coatings for silicon». *Applied Optics*. 28:24. 5215-5221.
- 20 REVESZ, A.G., REYNOLDS, J.H., ALLISON, J.F. 1976. «Optical properties of tantalum oxide films on silicon». *Journal of the Electrochemical Society*. 123:6. 889-894.
- 21 RUBIO, F., DENIS, J., ALBELLA, J.M., MARTINEZ-DUART, J.M. 1982. «Sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antireflection coatings for silicon solar cells». *Thin Solid Films*. 90:30. 405-408.

- 
- 22 HENSLER, D.H., CUTHBERT, J.D., MARTIN, R.J., TEIN, P.K. 1971. «Optical propagation in sheet and pattern generated films of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>». *Applied Optics*. 10:5. 1037-1042.
- 23 RUBIO, F., ALBELLA, J.M., DENIS, J., MARTINEZ-DUART, J.M. 1982. «Optical properties of reactively sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films». *Journal of Vacuum Science and Technology*. 21:4. 1043-1045.
- 24 EZHILVALAVAN, S., TSENG, T.Y. 1998. «Conduction mechanisms in amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films». *Journal of Applied Physics*. 83:9. 4797-4801.
- 25 CHANELIERE, C., FOUR, S., AUTRAN, J.L., DEVINE, R.A.B. 1999. «Comparison between the properties of amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited on Si». *Microelectronics Reliability*. 39:2. 261-268.
- 26 ZHANG, J.-Y., BOYD, I.W., DUSASTRE, V., WILLIAMS, D.E. 1999. «Ultraviolet annealing of tantalum oxide films grown by photo-induced chemical vapour deposition». *Journal of Physics D (Applied Physics)*. 32:19. L91-L95.
- 27 PARK, S.W., IM, H.B. 1992. «Effects of oxidation conditions on the properties of tantalum oxide films on silicon substrates». *Thin Solid Films*. 207:1. 258-264.
- 28 DUENAS, S., CASTAN, H., BARBOLLA, J., KOLA, R.R., SULLIVAN, P.A. 1999. «Fabrication of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films by anodic oxidation of tantalum nitride and tantalum silicide: growing mechanisms, electrical characterization and ULSI M-I-M capacitor performances». *Ultrathin SiO<sub>2</sub> and High-K Materials for ULSI Gate Dielectrics. Symposium. Spain*. 371-378.

- 
- 29 SON, K.-A., MAO, A.Y., KIM, B.Y., LIU, F. PYLANT, E.D., HESS, D.A., WHITE, J.M., KWONG, D.L., ROBERTS, D.A., VRTIS, R.N. 1998. «Ultrathin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film growth by chemical vapor deposition of Ta(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>5</sub> and O<sub>2</sub> on bare and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-passivated Si(100) for gate dielectric applications». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 16:3. 1670-1675.
- 30 JEON, S.R., HAN, S.W., PARK, J.W. 1995. «Effect of rapid thermal annealing treatment on electrical properties and microstructure of tantalum oxide thin film deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition». *Journal of Applied Physics*. 77:11. 5978-5981.
- 31 JOSHI, P.C., COLE, M.W. 1999. «Influence of postdeposition annealing on the enhanced structural and electrical properties of amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for dynamic random access memory applications». *Journal of Applied Physics*. 86:2. 871-880.
- 32 SMITH, D.J., YOUNG, L. 1981. «Optical and electrical properties of thermal tantalum oxide films on silicon». *IEEE Transactions on Electron Devices*. ED-28:1. 22-27.
- 33 BOUGHABA, S., SPROULE, G.I., McCAFFREY, J.P., ISLAM, M., GRAHAM, M.J. 2000. «Synthesis of tantalum pentoxide films by pulsed laser deposition: material characterization and scale-up». *Thin Solid Films*. 358:1. 104-113
- 34 KUKLI, K., AARIK, J., AIDLA, A., KOHAN, O., UUSTARE, T., SAMMELSELG, V. 1995. «Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition». *Thin Solid Films*. 260:2.135-142.

- 
- 35 KUKLI, K., AARIK, J., AIDLA, A., FORGSEN, K., SUNDQVIST, J., HARSTA, A., UUSTARE, T., MANDAR, H., KIISLER, A.-A. 2001. «Atomic layer deposition of tantalum oxide thin films from iodide precursor». *Chemical Materials*. 13:1. 122-128.
- 36 OZER, N., RUBIN, M., LAMPERT, C. 1996. «Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering A comparison». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 40:4. 285-296.
- 37 MARTIN, P.J., BENDAVID, A., NETTERFIELD, R.P., KINDER, T.J., JAHAN, F., SMITH, G. 1999. «Plasma deposition of tribological and optical thin film materials with a filtered cathodic arc source». *Surface and coatings technology*. 112:3. 257-260.
- 38 ZORC, H., SNOWDON, K., JOHNSON, R.L., MORIN, S.E. 1998. «A comparative study of the stability of hard oxide coatings produced with and without ion assist». *41<sup>st</sup> Annual Technical Conference Proceedings (1998) Boston*. Albuquerque ; Society of Vacuum Coaters. 243-247.
- 39 PIGNOLET, A., MOHAN-RAO, G., KRUPANIDHI, S.B. 1995. «Rapid thermal processed thin films of reactively sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>». *Thin Solid Films*. 258:2. 230-235.
- 40 MARTINU L., POITRAS D., 2000. «Plasma Deposition of Optical Films and Coatings: A Review». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 18:6. 2619-2645.

- 
- 41 VERNHES R., ZABEIDA O., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., et MARTINU L. 2004. «Single Material Inhomogeneous Optical Filters Based on Microstructural Gradients in Plasma Deposited Silicon Nitride». *Applied Optics*. 43:1. 97-103.
- 42 AMASSIAN, A., DESJARDINS, P., et MARTINU, L. 2004. «Study of TiO<sub>2</sub> Film Growth Mechanism in Low-Pressure Plasma by in situ real-time spectroscopic ellipsometry». *Thin Solid Films*. 447-448. 40-45.
- 43 POITRAS, D., LAROUCHE, S., and MARTINU, L. 2002. «Design and Plasma Deposition of Dispersion-corrected Multiband Rugate Filters». *Applied Optics*. 41:25. 5249-5255.
- 44 MASSE, J.-P., SZYMANOWSKI, H., ZABEIDA, O., AMASSIAN, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L. 2004. «Stability and effect of annealing on the optical properties of plasma-deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films» *Thin Solid Films*. Submitted
- 45 KAISER, N, PULKER, H.K. 2003. *Optical Interference Coatings*. 1ere edition, New York : Springer. p500.
- 46 HIRVONEN, J., REVESZ, A.G., KIRKENDALL, T.D. 1976. «Rutherford backscattering investigation of thermally oxidized tantalum on silicon». *Thin Solid Films*. 33:3. 315-322
- 47 PARK, H.J., MAO, A, KWONG, D.-L., WHITE, M. 2000. «Interfacial silicon oxide formation during oxygen annealing of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films on Si: oxygen isotope labeling». *Journal of Vacuum Science and Technology*. 18:5. 2522-2526.

- 
- 48 METIKOS-HUKOVIC, M., CERAJ-CERAJ, M. 1986. «Conduction processes in the Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/electrolyte system». *Thin Solid Films*. 145:1. 39-49.
- 49 SMITH, D.J., YOUNG, L. 1983. «Comparison of spectrophotometric and ellipsometric methods of measuring the thickness of anodic oxide films on tantalum»  
*Thin Solid Films*.101:1. 11-19.
- 50 HUSTED, D., GRUSS, L., MACKUS. T. 1971. «Electrical properties of anodic oxide films of Ta, Nb, Zr, Ti, W, and V formed by the ion-cathode method». *Journal of the Electrochemical Society*. 118:12. 1989-1992.
- 51 SMITH, D.J., YOUNG, L. 1982. «An experimental investigation of high field ionic conduction in anodic tantalum pentoxide films using the open-circuit transient method». *Journal of the Electrochemical Society*. 129:11. 2513-2518.
- 52 HUDNER, J., HELLBERG, P.-E., KUSCHE, D., OHLSEN, H. 1996. «Tantalum oxide films on silicon grown by tantalum evaporation in atomic oxygen». *Thin Solid Films*. 281-282:2. 415-418.
- 53 HWU, J.-G., JENG, M.-J., WANG, W.-S., TU, Y.-K. 1987. «Clockwise C-V hysteresis phenomena of metal-tantalum-oxide-silicon-oxide-silicon (p) capacitors due to leakage current through tantalum oxide». *Journal of Applied Physics*. 62:10. 4277-4283.
- 54 PARMENTIER, Rémy. 2002. *Filtre interférentiel à bande étroite accordable, Principe de base et application au secteur des télécommunications optiques*. 193pp.

---

Thèse de doctorat en physique et science de la matière; Électronique, optronique et systèmes, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille.

- 55 SHINRIKI, H., KISU, T., KIMURA, S.-L., NISHIOKA, Y., KAWAMOTO, Y., MUKAI, K. 1990. «Promising storage capacitor structures with thin Ta/sub 2/O/sub 5/ film for low-power high-density DRAMs». *IEEE Transactions on Electron Devices*. 37:9. 1939-1947.
- 56 DIMITROVA, T., ATANASSOVA, E. 1998. «Electrical and transport properties of RF sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Si». *Solid-State Electronics*. 42:3. 307-315.
- 57 INOUE, N., OZAKI, T., MONNAKA, T., KASHIWABARA, S., FUJIMOTO, R. 1997. «A new pulsed laser deposition method using an aperture plate». *Japanese Journal of Applied Physics*. 36:2. 704-709.
- 58 MINGFEI, Z., ZHENGWEN, F., HAIJUN, Y., ZHUANGJIAN, Z., QIZONG, Q. 1997. «Pulsed laser deposition of tantalum oxide thin films». *Applied Surface Science*. 108:3. 399-403.
- 59 SCHUEGRAFF, K.K. 2001. *Handbook of thin-films deposition processes and techniques*. 3<sup>rd</sup> edition. Park Ridge, New Jersey : Noyes publications. 413p.
- 60 FU, Z.-W., CHEN, L.-Y., QIN, Q.-Z. 1999. «Electrical characterization of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by laser reactive ablation of metallic Ta». *Thin Solid Films*. 340:1-2. 164-168.

- 
- 61 GRAETTINGER, T.M., ROU, S.H., AMEEN, M.S., AUCIELLO, O., KINGON, A.I. 1991. «Electro-optic characterization of ion beam sputter-deposited KNbO<sub>3</sub> thin films». *Applied Physics Letters*. 58:18. 1964-1966.
- 62 KINGON, A.I., AUCIELLO, O., AMEEN, M.S., ROU, S.H., KRAUSS, A.R. 1989. «YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films deposited by a novel ion beam sputtering technique». *Applied Physics Letters*. 55:3. 301-303.
- 63 RITZ, A., MOENCH, H. 2004. «High temperature stable coatings for use on short arc lamps». *Optical Interference Coatings on CD-ROM*. Washington : Optical Society of America. TuF7.
- 64 AN, C.H., SUGIMOTO, K. 1992. «Ellipsometric examination of growth and dissolution rates of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films formed by metalorganic chemical vapor deposition». *Journal of the Electrochemical Society*. 139:7. 1956-1962.
- 65 KOYAMA, H., TANIMOTO, S., KUROIWA, K., TARUI, Y. 1994. «Thermal properties of various Ta precursors used in chemical vapor deposition of tantalum pentoxide». *Japanese Journal of Applied Physics*. 33:11. 6291-6298.
- 66 AOYAMA, T., SAIDA, S., OKAYAMA, Y., FUJISAKI, M., IMAI, K., ARIKADO, T. 1996. «Leakage current mechanism of amorphous and polycrystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films grown by chemical vapor deposition». *Journal of the Electrochemical Society*. 143:3. 977-983.
- 67 ISOBE, C., SAITOH, M. 1990. «Effect of ozone annealing on the dielectric properties of tantalum oxide thin films grown by chemical vapor deposition». *Applied Physics Letters*. 56:10. 907-909.



- 
- 68 KAYIMAYA, S., LESAICHERRE, P., SUZUKI, H., SAKAI, A., NISHIYAMA, I., ISHITANI, A. 1993. «Ultrathin tantalum oxide capacitor dielectric layers fabricated using rapid thermal nitridation prior to low pressure chemical vapour deposition». *Journal of the Electrochemical Society*. 140:6. 1617-1625.
- 69 MATSUI, M., OKA, S., YAMAGISHI, K., KUROIWA, K., TARUI, Y. 1988. «Photo-process of tantalum oxide films and their characteristics». *Japanese Journal of Applied Physics*. 27:4. 506-511.
- 70 SUNTOLA, T. 1989. «Thin film EL-displays». *Proceedings. VLSI and Computer Peripherals. VLSI and Microelectronic Applications in Intelligent Peripherals and their Interconnection Networks (Cat. No.89CH2704-5)*. p 2/32-35.
- 71 KIM, I., KIM, J.-S., KWON, O.-S., AHN, S.-T., CHUN, J.S., LEE, W.-J. 1995. «Effects of annealing in O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the electrical properties of tantalum oxide thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition». *Journal of Electronic Materials*. 24:10. 1435-1441.
- 72 WATANABE, I., YOSHIHARA, H. 1985. «Ta-O (Ta-oxide) and Nb-O (Nb-oxide) film deposition using an electron cyclotron resonance plasma». *Japanese Journal of Applied Physics*. 24:6. L411-L413.
- 73 MURAWALA, P.A., SAWAI, M., TATSUTA, T., TSUJI, O., FUJITA, S., FUJITA, S. 1993. «On the interface properties and deep level defects in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grown on Si by plasma enhanced liquid source-CVD». *Materials Reliability in Microelectronics III Symposium (1993)*. San Fransisco : Materials Research Society. 15-20.

- 
- 74 LAI, B. C.-M., 1999. «A study on the capacitance-voltage characteristics of metal-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-silicon capacitors for very large scale integration metal-oxide-semiconductor gate oxide applications». *Journal of Applied Physics*. 85:8. 4087-4090.
- 75 YOUNG, L. 1958. «The determination of thickness, dielectric constant, and other properties of anodic oxide films on tantalum from the interference colours». *Proceedings of the Royal Society of London A*. 244. 41.
- 76 KUKLI, K., RITALA, M., LESKELA, M. 1995. «Atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> and H<sub>2</sub>O». *Journal of the Electrochemical Society*. 142:5. 1670-1675.
- 77 NATISHAN, P.M., McCAFFERTY, E., PUCKETT, P.R., MICHEL, S. 1996. «Ion beam assisted deposited tantalum oxide coatings on aluminum». *Corrosion Science*. 38:7. 1043-1049.
- 78 DEVINE, R.A.B., VALLIER, L., AUTRAN, J.L., PAILLET, P., LERAY, J.L. 1996. «Electrical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition using a TaF<sub>5</sub> source». *Applied Physics Letters*. 68:13. 1775-1777.
- 79 TANIMOTO, S., SHICHI, Y., KUROIWA, K., TARUI, Y. 1993. «». *Ext. Abs. of the 1993 International conference on solid state devices and materials (1993)*, Chiba, Japan; Business Center for Academic Societies Japan (Tokyo). p. 859.
- 80 DEMIRYONT, H., SITES, J.R., GEIB, K. 1985. «Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering». *Applied Optics*. 24:4. 490-495.

- 
- 81 AL-JUMAILY, G.A., EDLOU, S.M. 1992. «Optical properties of tantalum pentoxide coatings deposited using ion beam processes». *Thin Solid Films*. 209:2. 223-229.
- 82 KHAWAJA, E.E., TOMLIN, S.G. 1975 «The optical properties of thin films of tantalum pentoxide and zirconium dioxide». *Thin Solid Films*. 30:2. 361-369.
- 83 CEVRO, M., CARTER, G. 1995. «Ion-beam and dual-ion-beam sputter deposition of tantalum oxide films». *Optical Engineering*. 34:2. 596-606.
- 84 BEERMANN, N., EHLERS, H., RISTAU, D. 2004. «Optical properties and thermal stability of niobium pentoxide single layers». *Optical Interference Coatings on CD-ROM*. Washington : Optical Society of America. TuF6.
- 85 HARA, N., TAKAHASHI, E., YOON, J.H., SUGIMOTO, K. 1994. « Ellipsometric analysis of growth process and corrosion resistance of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films formed by MOCVD». *Journal of the Electrochemical Society*. 141:6. 1669-1674.
- 86 DUFFY, M.T., WANG, C.G., WAXMAN, A., ZAININGER, K.H. 1969. «Preparation, optical and dielectric properties of vapour-deposited niobium oxide thin films». *Journal of the Electrochemical Society*. 116:2. 234-239.
- 87 BAUER, S., KLIPPE, L., ROTHHAAR, U., KUHR, M. 2003. «Optical multilayers for ultra-narrow bandpass filters fabricated by PICVD». *Thin Solid Films*. 442:1-2. 189-193.
- 88 Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Card 19-1299.
- 89 Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Card 25-0922.

- 
- 90 LEHOVEC, K. 1964. «Lattice structure of  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>». *Journal of the Less-Common Metals*. 7:6. 397-410.
- 91 Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Card 28-0317.
- 92 Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Card 27-1003.
- 93 GONZALEZ, J., DEL C. RUIZ, M., RIVALORA, J. B. 1998. «Effects of heating in air and chlorine atmosphere on the crystalline structure of pure Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or mixed with carbon». *Journal of Materials Science*. 33:16. 4173-4180.
- 94 NISHIMURA, Y., HIROKI, U., OCHIAI, T., TSUJI, M. 1994. «Tantalum oxide film deposition by laser ablation». *Applied Surface Science*. 79-80. 165-170.
- 95 KUKLI, K., RITALA, M., MATERO, R., LESKELA, M. 2000. «Influence of atomic layer deposition parameters on the phase content of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films». *Journal of Crystal Growth*. 212:3-4. 459-468.
- 96 OLIVER, W. C. and PHARR, G. M. 1992. «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments». *Journal of Materials Research*. 7:6. 1564-1583.
- 97 URBACH, F. 1953. «The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids» *Phys. Rev.* 92. 1324.

- 
- 98 MARTINU, L, KLEMBERG.-S., J, KUTTEL, O.M., RAVEH, A., WERTHEIMER, M.R. 1994. «Critical Ion Energy and Ion Flux in the Growth of Films by PECVD» *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 12:4. 1360-1364.
- 99 HALLIL, A., ZABEIDA, O., WERTHEIMER, M. R., MARTINU, L. 2000. «Mass-resolved ion energy distributions in continuous dual mode microwave/radio frequency plasmas in argon and nitrogen». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 18. 882-890.
- 100 FRIZ, M., WAIBEL, F. «Coating materials». *Optical Interference Coatings*. Sous la direction de Kaiser, N. et Pulker, H.K. Berlin : Springer. 105p.
- 101 ONO, H., KOYANAGI, K. 2000. «Infrared absorption peak due to Ta = O bonds in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films». *Applied Physics Letters*. 77:10. 1431-1433.
- 102 OREL, B., MACEK, M., GRDADOLNIK, J., MEDEN, A. 1998. «In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films in charged/discharged states» *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2:4. 221-236.
- 103 CHO, B.-O., LAO, S. X., CHANG, J. P. 2003. «Origin and effect of impurity incorporation in plasma-enhanced ZrO<sub>2</sub> deposition». *Journal of Applied Physics*. 93:11. 9345-9351.
- 104 URLAUB, R., POSSET, U., THULL, R., 2000. «FT-IR spectroscopic investigations on sol-gel coatings from acid-modified titanium alkoxides». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 265:3. 276-284.

- 
- 105 WANG, W., JIA, D., ZHOU, Y., YE, F. 2002. «Synthesis and characterization of nanosized  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  powder by a novel sol-gel process». *Materials Research Bulletin*. 37. 2517-2524.
- 106 SZYMANOWSKI, H., ZABEIDA, O., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., MARTINU, L. 2004. «Optical properties and microstructure of plasma deposited  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  films». *Journal of Vacuum Science and Technology*. Submitted.
- 107 REVESZ, A.G., KIRKENDALL, T.D. 1976. «Film-substrate interaction in Si/Ta and Si/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  structures. [Antireflection films in Si solar cells]» *Journal of the Electrochemical Society*. 123:10. 1514-1519
- 108 POLARD, K. D., PUDDEPHATT, R.J. 1999. «Chemical vapor deposition of tantalum oxide from tetraethoxo ( $\beta$ -diketonato) tantalum(V) complexes». *Chemical Materials*. 11:4. 1069-1074.
- 109 USHIKUBO, T. 2000. «Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides ». *Catalysis Today*. 57:3-4. 331-338.
- 110 BALTES, M., KYTOKIVI, A., WECKHUYSSEN, B., et al. 2001. «Supported tantalum oxide and supported vanadia-tantala mixed oxides: structural characterization and surface properties». *Journal of Physical Chemistry B*. 105:26. 6211-6220.
- 111 OREL, B., MACEK, M., GRSADOLNIK, J., MEDEN, A. 1998. «Amorphous Nb/Fe-oxide ion-storage films for counter electrode applications in electrochromic devices». *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2:4. 221-236.

- 
- 112 FUJIKAWA, H., TAGA, Y. 1994. «Effects of additive elements on electrical properties of tantalum oxide films». *Journal of Applied Physics*. 75:5. 2538-2543.
- 113 KUKLI, K., RITALA, M., LESKELA, M. 2000. «Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition of Tantalum Oxide by Successive and Simultaneous Pulsing of Tantalum Ethoxide and Tantalum Chloride». *Chemical Materials*. 12:7. 1914-1920.
- 114 SHINRIKI, H., SUGIURA, M., LIU, Y., SHIMOMURA, K. 1998. «Ethanol-addition-enhanced, chemical vapor deposited tantalum oxide films from  $Ta(OC_2H_5)_5$  and oxygen precursors». *Journal of the Electrochemical Society*. 145:9. 3247-3252.
- 115 KIM, S.-O., BYUN, J. S., KIM, H.J. 1991. «The effect of substrate temperature on the composition and growth of tantalum oxide thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition». *Thin Solid Films*. 206:1-2. 102-106.
- 116 OEHRLEIN, G.S., REISMAN, A. 1983. «Electrical properties of amorphous tantalum pentoxide thin films on silicon». *Journal of Applied Physics*. 54:11. 6502-6508.
- 117 GAIDI, M., AMASSIAN, A., MARTINU, L., ROBBIE, K. 2004. «Influence of the microstructure on the optical characteristics of  $SrTiO_3$  thin films». *Applied Surface Science*. 226. 347-354.
- 118 JELLISON, G.E. et MODINE, F.A. 1996. «Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region». *Applied Physics Letters*. 69:3. 371-373.

- 
- 119 VON BLANCKENHAGEN, B., TONOVA, D., ULLMANN, J. 2001. «Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of the optical coating materials». *Optical Interference Coatings on CD-ROM*. OSA Washington : Optical Society of America. ThA4:1-3.
- 120 GAIDI, M., STAFFORD, L., AMASSIAN, A., CHAKER, M., MARGOT, J., MARTINU, L., KULISHOV, M. 2004. «Influence of the microstructure on the optical characteristics of SrTiO<sub>3</sub> thin films». submitted to *Journal of Materials Research*.
- 121 R. Hahn, private communication.
- 122 CULLITY, B.D., STOCK, S.R. 2001. *Elements of X-Ray diffraction*. 3<sup>rd</sup> edition. Upper saddle river, New Jersey : Prentice Hall. 663p.