

CHAPITRE 5

Du plasma au film ferroélectrique de PZT

Dans ce chapitre, nous exposons une première étude de caractérisation structurelle et électrique de films minces ferroélectriques de PZT de 350 nm déposés sur du platine (Pt).

D'abord, en nous appuyant sur les résultats du chapitre précédent, nous montrons qu'il est possible de déposer des films de PZT de composition très voisine et de faire varier ainsi le rapport $Pb/Zr+Ti$ et $O/Zr+Ti$ autour du point de fonctionnement.

Par la suite, nous proposons une étude corrélée des conditions de cristallisation, et des propriétés ferroélectriques et diélectriques de ces films en fonction de leur composition et des conditions de recuit. Nous en déduisons que les films obtenus après recuit rapide sur Pt présentent des propriétés ferroélectriques tout à fait satisfaisantes ($P_r = 50 \mu C/cm^2$ et $\epsilon_r = 1050$).

5.1 Introduction

Grâce à une étude du plasma par SOE, nous avons montré au chapitre précédent qu'il était possible de définir des conditions de dépôt pour lesquelles la composition du film mince de PZT est très proche de la composition requise, à savoir $Pb_{1.1} (Zr_{0.4} Ti_{0.6}) O_3$. Nous avons ainsi pu fixer un point de fonctionnement caractérisé par un régime du plasma que nous avons appelé "quasi-métallique". L'intérêt et la particularité de ce régime est qu'il permet de basculer "en douceur" d'un régime oxydé à un régime métallique (ou vice versa). Cet effet peut être mis en évidence par SOE sur la raie d'émission de l'oxygène mais également, et c'est ce qui fait tout son intérêt pour l'étude des ferroélectriques, par **la composition du film mince**. Effectivement, l'optimisation des propriétés ferroélectriques du PZT dépend très fortement de la composition du matériau.

Ainsi il est possible, en variant légèrement certains paramètres du plasma autour du point de fonctionnement, de jouer de façon très sensible sur la composition du film mince tout en restant très proche de la stœchiométrie requise.

5.2 Près de la transition, proche de la stœchiométrie

Afin d'obtenir des films de PZT ayant de bonnes propriétés électriques il est nécessaire de cristalliser la phase pérovskite, ce qui suppose le dépôt ou le post-recuit à des températures élevées ($\geq 500^\circ\text{C}$). A cette température la volatilité de l'oxyde de plomb (PbO) rend difficile la maîtrise de la stœchiométrie et il est souvent nécessaire de compenser les pertes de PbO qui peuvent avoir lieu durant la phase de cristallisation. Dès les premiers dépôts de PZT par pulvérisation cathodique l'intérêt de renforcer la cible en PbO a été mis en évidence [Okada]. Une quantité seuil a été fixée autour de 10% en 1983 par Krupanidhi *et al.* [Krupanidhi]. Le rapport Pb/Ti sur le film approche la valeur du matériau de départ pour des cibles enrichies à 10% de PbO. Lorsque l'augmentation est de l'ordre de 20% il se crée alors une multiplication par deux du rapport Pb/Ti au niveau du film, ce qui devient trop élevé. Ainsi pour ces auteurs, 10% d'excès de PbO est donc pris comme standard d'addition pour obtenir de bons films de PZT en pulvérisation cathodique magnétron à 0,5 Pa.

L'étude du plasma par SOE menée au chapitre 4 nous permet d'entreprendre une démarche différente dans le sens où elle nous autorise à varier la composition en plomb et en oxygène dans le film sans pour autant modifier la composition de la cible. Dans ce paragraphe nous montrons deux façons de *jouer* sur la composition du film mince en restant à proximité de la transition Oxyde/Métal (O/M).

5.2.1 Effet de la densité de puissance RF

La première "méthode" a largement été explicitée au chapitre 4 puisqu'elle a permis de déterminer un point de fonctionnement dans le régime quasi-métallique (*voir figures 4-20*). Sur la figure 5-1 nous comparons les variations de la raie O I 777,4 nm aux variations de la composition dans le film mince dans une région étroite autour de la transition O/M lorsque le dépôt est effectué sans chauffage du substrat (RT) et lorsque celui-ci est chauffé à 200°C .

La figure 5-1 (a) a pour but de montrer l'intérêt d'utiliser la raie d'émission de l'oxygène (O I 777,4 nm) pour contrôler le dépôt par rapport à des moyens plus "conventionnels" telle que la mesure de la tension d'autopolarisation. Effectivement, **cette dernière ne peut pas être corrélée aux variations de la composition observées au niveau du film mince.** En revanche, la décroissance de l'intensité de la raie O I 777,4 nm coïncide avec la baisse des rapports Pb/Zr+Ti et O/Zr+Ti mesurés dans le film mince (*voir figure 5-1 (b) et (c)*). Cet effet a été décrit et interprété au chapitre 4; nous ne reviendrons pas dessus.

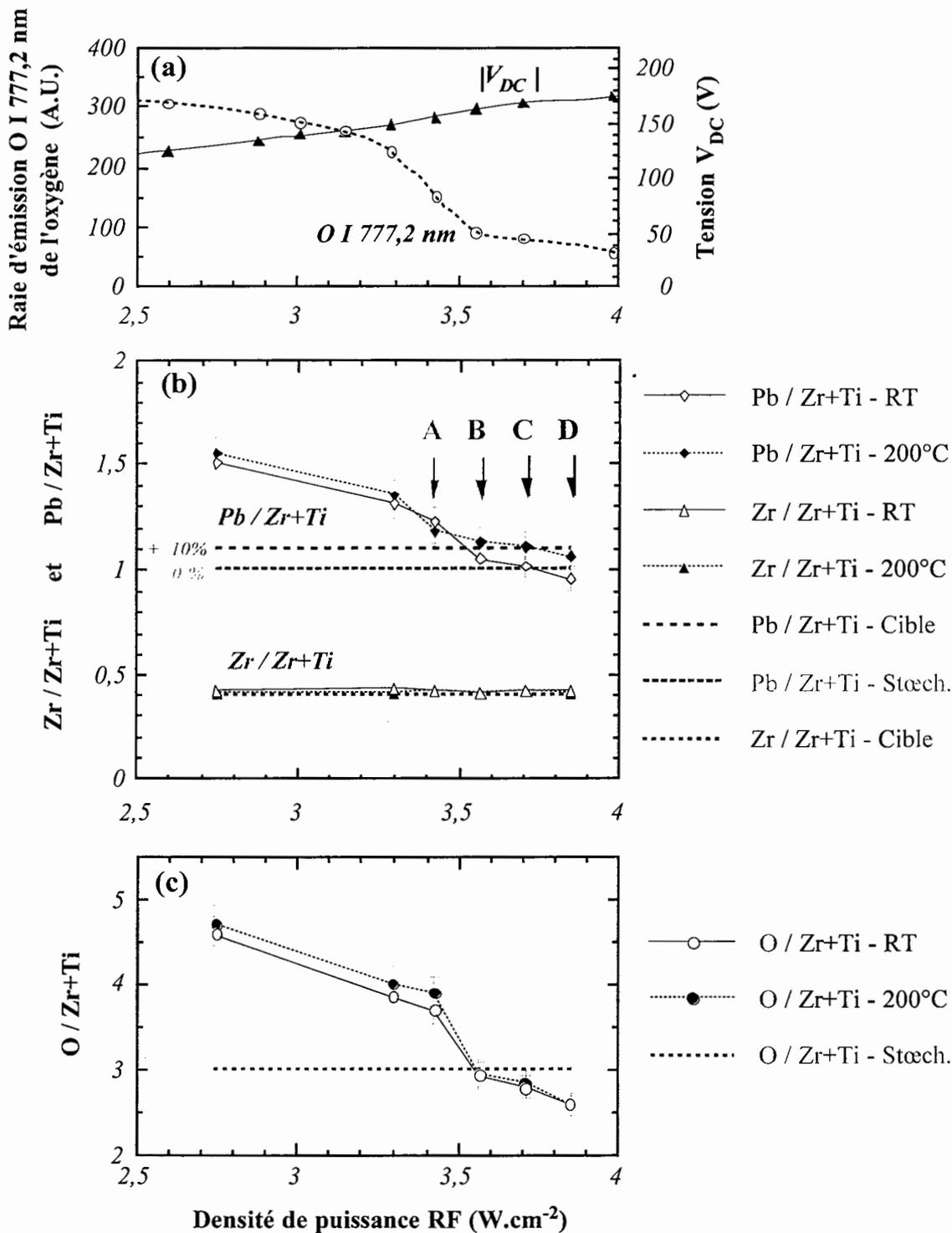


Figure 5-1: (a) Evolution de la tension d'autopolarisation, de l'intensité de la raie atomique de l'oxygène O I 777,2 nm et (b) des rapports Pb/Zr+Ti, Zr/Zr+Ti et (c) O/Zr+Ti en fonction de la densité de puissance RF. Les lettres A, B, C et D représentent des conditions de dépôt qui seront utilisées par la suite.

Conditions plasma: 0,5 Pa - P_{RF} - 5 cm - $O_2/Ar = 5/125$

A : 3,43 $W.cm^{-2}$; B : 3,57 $W.cm^{-2}$; C : 3,71 $W.cm^{-2}$; D : 3,85 $W.cm^{-2}$

Les figures 5-1 (b) et (c) montrent que les rapports $Pb/Zr+Ti$ et $O/Zr+Ti$ varient légèrement entre un dépôt effectué sans chauffage et à $200^{\circ}C$. Contrairement à ce que nous aurions pu penser, **la quantité de plomb incorporé dans le film mince est plus importante à $200^{\circ}C$ que sans chauffage**. Cet effet est très intéressant car il pourra être exploité afin d'étudier l'influence de la composition du plomb, indépendamment des autres éléments (O, Zr et Ti), sur les conditions de cristallisation ainsi que sur les propriétés électriques des films de PZT.

5.2.2 Effet de la distance interélectrodes

Un autre moyen de varier la stœchiométrie des films minces de PZT autour du point de fonctionnement est d'augmenter la distance interélectrodes.

Sur la figure 5-2 (a) nous montrons que lorsque celle-ci devient supérieure à 6 cm la raie O I 777,2 nm augmente brutalement ce qui signifie que le système cathode-plasma bascule dans le régime oxydée. La corrélation avec la composition du film est immédiate: en basculant du régime métallique vers le régime oxydée le film mince de PZT passe d'une composition sous-stœchiométrique à une composition sur-stœchiométrique en plomb et en oxygène. En outre, la transition O/M n'a aucun effet sur le rapport $Zr/Zr+Ti$ qui demeure à peu près constant.

Sur la figure 5-2 (c) nous avons représenté **le rapport $O/Zr+Ti$ du film de PZT déposé sur du platine**. La quantité d'oxygène est déterminée sur du Pt 500 nm et la quantité de zirconium et de titane sur du Pt 50 nm (*voir tableau 2-1*). Nous en déduisons que **l'incorporation en oxygène est légèrement supérieure ($\approx 12\%$) lorsque le PZT est déposé sur platine que sur silicium**. Ce résultat est très important car il montre que les rapports $O/Zr+Ti$ mesurés jusqu'alors étaient légèrement sous-estimés. Ce qui est rassurant car le rapport $O/Zr+Ti$ du point de fonctionnement mesuré sur silicium paraissait "anormalement" bas, ou du moins trop éloigné du rapport requis ($O/Zr+Ti = 3$), pour être proche de la structure pérovskite après recuit.

Sur la figure 5-3 nous proposons une explication très schématique du phénomène de transition O/M provoqué par la variation de la distance interélectrodes (d). En (a) le régime est métallique: le flux d'atomes métalliques est très important devant le flux d'atomes et molécules d'oxygène arrivant sur le substrat et sur la surface des parois du réacteur. L'augmentation de d réduit le flux d'atomes métalliques (en $1/r^2$) qui parvient au substrat jusqu'à un certain seuil en-dessous duquel le système bascule dans le régime oxydé. Toutes les parois du réacteur, la cible y compris, s'oxydent alors superficiellement et le flux d'atomes métalliques provenant de la cible diminue fortement.

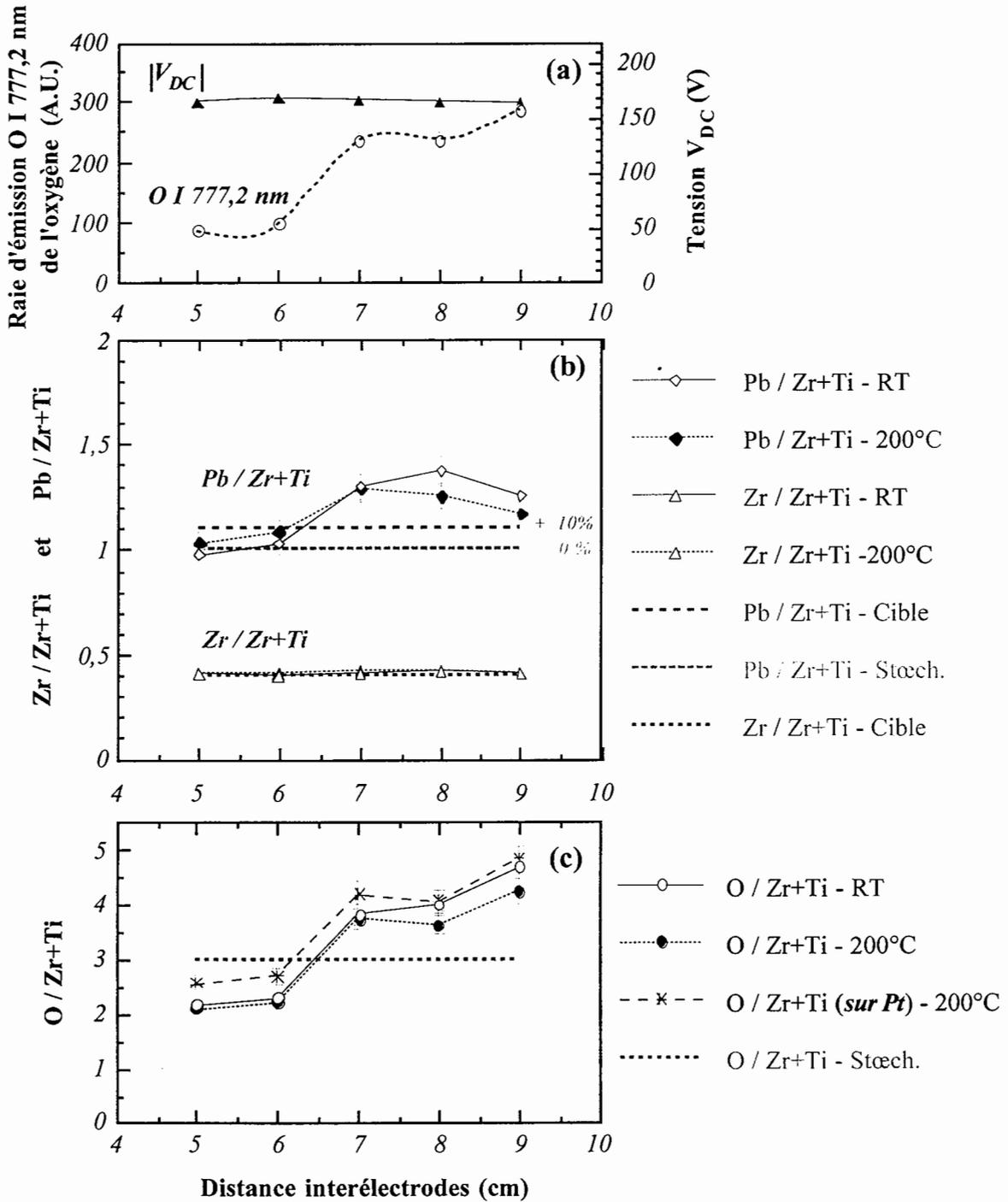


Figure 5-2: (a) Evolution de la tension d'autopolarisation, de l'intensité de la raie atomique de l'oxygène O I 777,2 nm et (b) des rapports Pb/Zr+Ti, Zr/Zr+Ti et (c) O/Zr+Ti en fonction de la distance interélectrodes.

Conditions plasma: 0,5 Pa - 3,85 W.cm⁻² - distance - O₂/Ar = 5/125

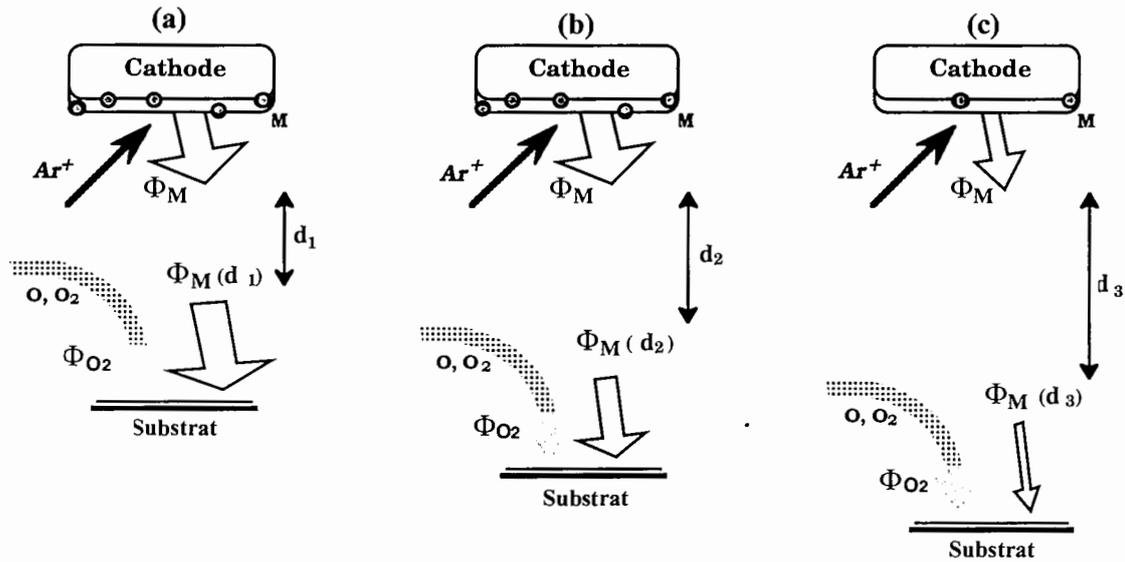


Figure 5-3: Effet de la distance interélectrodes sur la transition oxyde / métal.

5.2.3 Position du problème: mise en évidence de l'effet de la composition sur les cycles d'hystérésis

D'après les résultats du paragraphe précédent, les conditions de décharge dans la région du régime quasi-métallique permettent d'obtenir des films dont la composition est très proche de la stœchiométrie souhaitée (voir les figures 5-1 et 5-2). Sur la figure 5-4 nous représentons les cycles d'hystérésis mesurés sur les films déposés, sans chauffage, dans les conditions de décharge **A**, **B**, **C** et **D** de la figure 5-1 puis recuits à 600°C / 5s / 10s sous O_2 . Rappelons que le test électrique du "cycle d'hystérésis", c'est-à-dire la mesure de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, est le moyen le plus simple et le plus classique pour caractériser les propriétés ferroélectriques d'un matériau. Cette figure met clairement en évidence le fait que la forme du cycle d'hystérésis, et donc les propriétés ferroélectriques qui lui sont associées, sont très dépendantes de la composition du film avant le recuit. Lorsque le plasma se trouve dans le régime oxydé (point **A**), le film déposé est ferroélectrique mais présente un cycle d'hystérésis très mal défini et qui correspond à un film qui "fuit" (dont le courant de fuite est élevé). En **B**, le cycle d'hystérésis présente une forme nettement plus acceptable mais qui traduit encore des propriétés ferroélectriques insatisfaisantes. En **C** et **D**, les cycles d'hystérésis sont tout à fait corrects et les propriétés ferroélectriques et diélectriques des films correspondants peuvent faire l'objet d'une étude ou être utilisées pour certaines applications (voir chapitre 1).

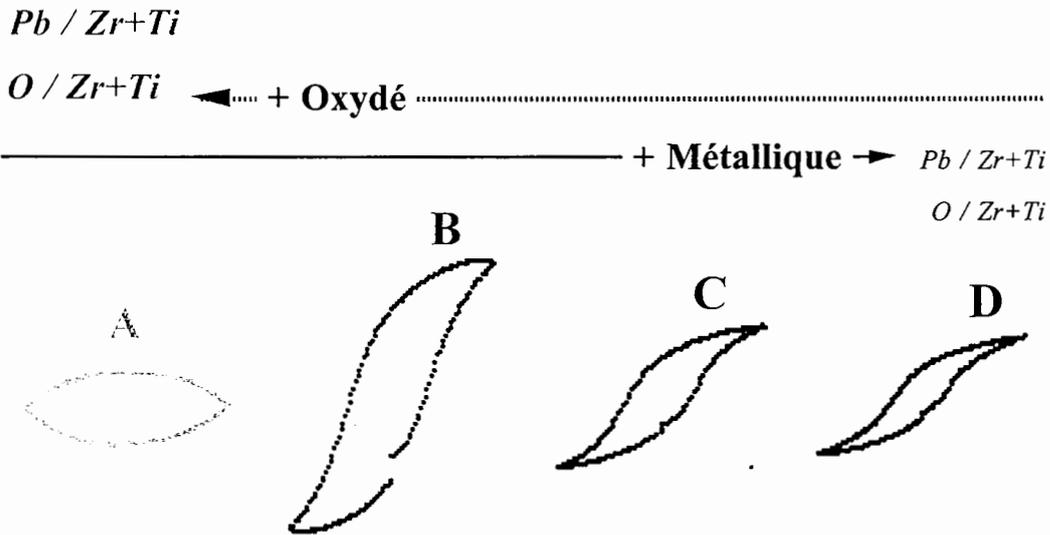


Figure 5-4: Cycles d'hystérésis mesurés sur les films déposés sans chauffage sur Pt dans les conditions de décharge A, B, C et D puis recuits à 600°C / 5s / 10s sous O₂. La tension maximale appliquée est de ± 10 V ce qui correspond à un champ électrique de ± 285 kV/cm.

Dans la suite de ce chapitre nous étudierons les conditions de cristallisation des films de PZT lorsque ceux-ci sont déposés exclusivement dans les conditions C et D, avant de les caractériser électriquement. Tous ces films présentent la particularité d'avoir un rapport Zr/Zr+Ti constant alors que les rapports Pb/Zr+Ti et O/Zr+Ti varient légèrement. Dans le tableau 5-1, nous donnons les stœchiométries relatives aux films minces déposés sans chauffage (C1 et D1) et à 200°C (C2 et D2).

Densité de puissance RF	Sans chauffer	200°C
3,71 W.cm ⁻²	C1: Pb_{1.01} (Zr_{0.41} Ti_{0.59}) O_{2.79} soit x = +0.01 et y = -0,21	C2: Pb_{1.11} (Zr_{0.41} Ti_{0.59}) O_{2.84} soit x = +0.11 et y = -0,16
3,85 W.cm ⁻²	D1: Pb_{0.95} (Zr_{0.41} Ti_{0.59}) O_{2.59} soit x = -0.05 et y = -0,41	D2: Pb_{1.06} (Zr_{0.41} Ti_{0.59}) O_{2.58} soit x = +0.06 et y = -0,42

Tableau 5-1: Données stœchiométriques des films minces de Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y} déposés dans les conditions de décharge définies sur la figure 5-1. Les dosages sont effectués sur des films d'environ 100 nm de PZT déposés sur Si.

Conditions plasma: 0,5 Pa - P_{RF} - 5 cm - O₂ / Ar = 5/125

Il est important de remarquer que les films minces de PZT qui seront caractérisés aussi bien d'un point de vue structurel qu'électrique ont des épaisseurs de l'ordre de 350 nm et sont déposés sur du platine. Or la composition reportée sur le tableau 5-1 correspond à la composition déduite de films minces de PZT déposés **dans les mêmes conditions de décharge sur silicium** et dont l'épaisseur est de l'ordre de **100 nm**. Il faudra donc rester très prudent quant aux interprétations relatives à d'éventuelles corrélations entre la composition, les conditions de cristallisation et les propriétés électriques du PZT.

Nous venons de montrer combien les conditions de décharge du point de fonctionnement sont sensibles à une petite variation de la densité de puissance RF ou de la distance interélectrodes. En outre, cette étude a permis de définir deux conditions de dépôt (C et D) qui donnent des films de PZT de stœchiométrie très voisine mais différente, notamment pour Pb/Zr+Ti, dont la structure cristalline et les propriétés électriques seront analysées dans les paragraphes suivants.

5.3 Cristallisation du PZT sur platine

5.3.1 Introduction

Dans un premier temps, nous nous proposons d'optimiser les conditions de recuit pour des films de PZT de 350 nm déposé sur du Pt texturé (111). Le platine étant encore actuellement le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode inférieure pour le dépôt de matériaux ferroélectriques tels que le PZT, de nombreuses références sont disponibles dans la littérature. De plus, son optimisation a fait l'objet d'une étude au sein même de notre laboratoire [Ea-Kim].

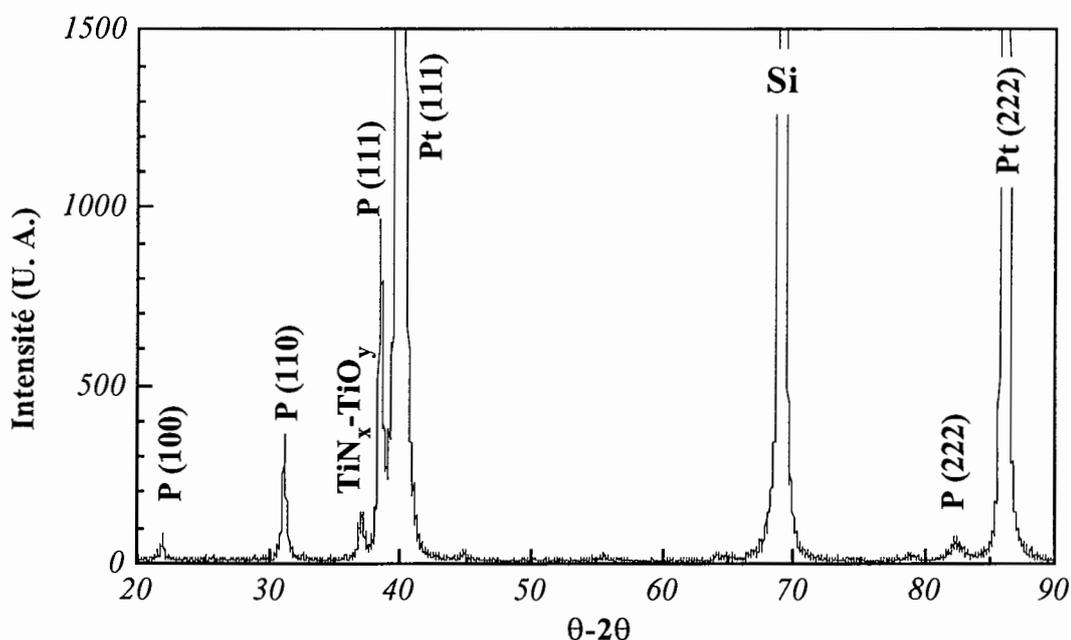


Figure 5-5: Diagrammes de diffraction X de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer dans les conditions de décharge C.

Conditions de dépôt: 0,5 Pa - 3,85W.cm⁻² - 5 cm - O₂/ Ar = 5/125.

Conditions de recuit: 700°C / 35s / 5s sous O₂.

La figure 5-5 représente un spectre de diffraction X d'un film de PZT déposé sans chauffer et recuit à 700°C / 5s / 5s sous O₂ par RTA. Les films minces de PZT présentent une orientation préférentielle (111). Effectivement, la cristallisation du PZT est fortement influencée par l'orientation (111) de l'électrode de Pt, ce qui a largement été observé dans la littérature (*voir chapitre 1*). Cependant, les orientations (100) et (110) sont également présentes et même si elles sont très minoritaires elles peuvent intervenir de façon déterminante

sur les propriétés électriques du PZT. Par exemple, Tuttle *et al.* [Tuttle] ont montré qu'un film de PZT orienté (100) présente une polarisation rémanente plus importante ($P_r = 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) qu'un film pour lequel l'orientation est aléatoire ($P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Il est donc impératif d'étudier, et si possible de corrélérer, l'influence de certains paramètres de dépôt (T° du substrat, composition) ou de recuit (T° , pente, plateau) sur les conditions de cristallisation des films minces de PZT, ainsi que sur l'électrode inférieure.

5.3.2 Effet du recuit rapide sur l'électrode intermédiaire

Dans ce paragraphe nous nous servons de résultats qui seront présentés par la suite (optimisation des conditions de recuit, cristallisation, texture du PZT, etc ...). Le but est uniquement de mettre en évidence l'effet du recuit rapide sur l'électrode intermédiaire TiN/Ti intercallée entre le Pt et le SiO_2 .

L'électrode de platine est déposée par pulvérisation cathodique magnétron RF sur la structure TiN/Ti/ SiO_2 /Si chauffée à 450°C durant 30 minutes sous un vide de 10^{-5} Pa. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau 5-2.

<i>Cible</i>	Pt
<i>Pression</i>	0,5 Pa
<i>Débit d'argon</i>	25 sccm
<i>Densité de puissance RF</i>	$2,26 \text{ W.cm}^{-2}$
<i>Distance interélectrodes</i>	90 mm
<i>Epaisseur</i>	200 nm
<i>Vitesse de dépôt</i>	86 nm/min
<i>Température de dépôt</i>	450°C

Tableau 5-2: Conditions de dépôt de l'électrode en platine sur la structure TiN/Ti/ SiO_2 /Si.

Le spectre (a) de la figure 5-6 montre clairement qu'avant le dépôt de Pt à 450°C , les deux couches constituant l'électrode intermédiaire (TiN et Ti) sont cristallisées avec une texture (111). Les distances inter-réticulaires d_{111} correspondantes sont égales à $2,34 \text{ \AA}$ pour le Ti et $2,45 \text{ \AA}$ pour le TiN. Toutefois, lorsque le platine est déposé à 450°C le spectre (b) donne l'impression que les deux pics se rapprochent l'un de l'autre. En fait, le chauffage du substrat provoque un phénomène de diffusion de l'azote vers la couche de titane sous-jacente. La couche de TiN *perd* donc de l'azote et se transforme en $\text{TiN}_{0,73}$ (voir *tableau 5-3*) alors que le titane *prend* de l'azote au TiN pour se nitrurer en $\text{TiN}_{0,26}$. Selon cette explication la

conservation globale de l'azote est assurée. Par ailleurs, **aucune raie correspondant à une seconde phase n'est détectée après le dépôt du Pt**. Olowolafe *et al.* [Olowolafe] ont pu mettre en évidence la formation de Pt_3Ti et de TiO_2 après un recuit à $600^\circ C$ sous azote de la structure Pt/Ti/SiO₂.

Lorsque le PZT est déposé et cristallisé par recuit rapide (spectre (c)) le pic relatif au $TiN_{0,26}$ disparaît et se forme alors un amas qui, vraisemblablement, correspond à la superposition de plusieurs pics. Un grand nombre de possibilités sont alors envisageables pour l'indexation de ces raies dans la liste des oxydes et des nitrures de titane (voir tableau 5-3). Afin de s'assurer que le pic (111) du PZT ne cache pas d'autres pics, nous avons gravé le PZT par voie chimique (voir spectre (d)).

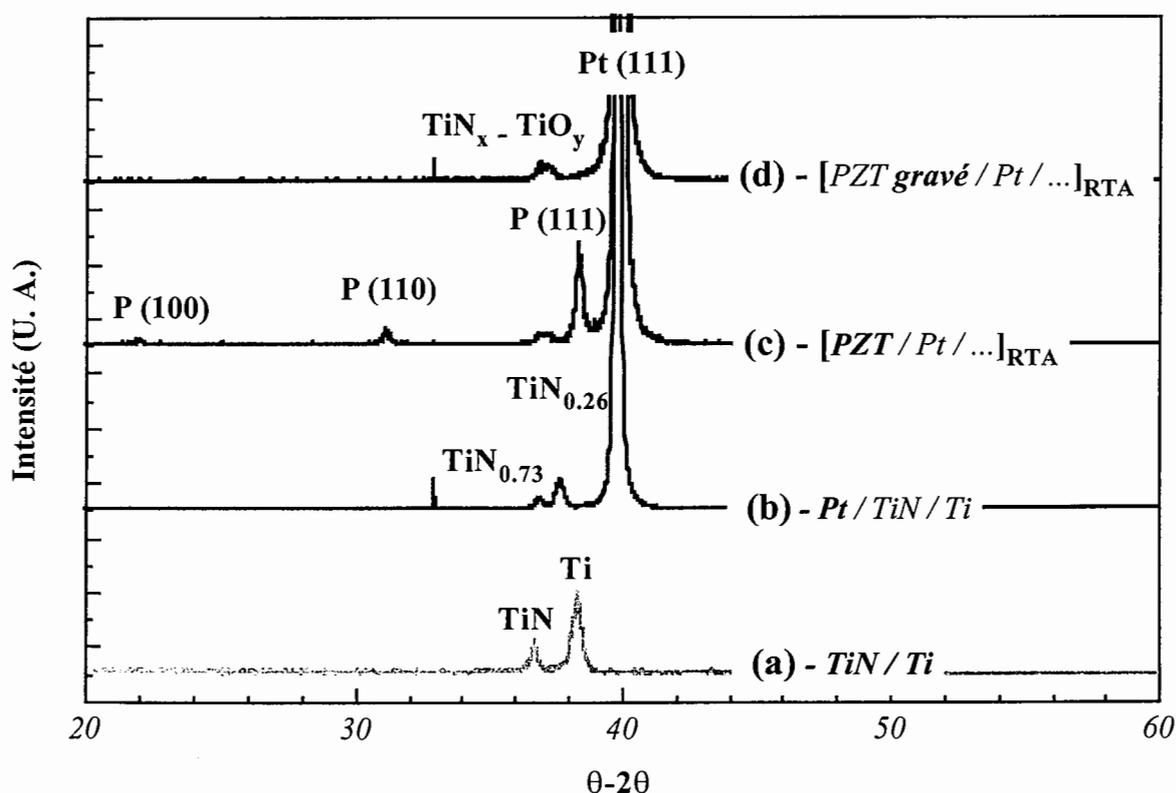


Figure 5-6: Comparaison des spectres de diffraction X du substrat TiN/Ti/SiO₂/Si (a), d'un film mince de platine déposé à $450^\circ C$ sur TiN/Ti/SiO₂/Si (b), d'un film mince de PZT déposé à $200^\circ C$ et recuit à $700^\circ C$ / 5s / 5s sous O₂ (c) et du même échantillon où le PZT a été gravé par voie chimique (d).

De nombreuses études ont montré que dans le cas du dépôt du Pt directement sur Ti, ce dernier pouvait se transformer intégralement en TiO_2 pendant le recuit sous oxygène formant des excroissances sur le platine et rendant ainsi sa microstructure très instable [Spierings],

[Hren]. Dans notre cas, où une couche de TiN est intercalée entre le Ti et le Pt pour empêcher les problèmes d'interdiffusion, il est possible que le contact direct du titane avec le film de SiO₂ puisse donner naissance à une couche d'oxyde de titane sous l'effet du recuit rapide. Thermodynamiquement, la réaction (1-1) peut effectivement avoir lieu à l'interface Ti/SiO₂.

Ceci étant, nous ne nous permettrons pas, avec les informations en notre possession aujourd'hui, d'attribuer ces raies à un oxyde ou à un nitrure de titane en particulier.

Elément	2θ	d (Å)	Int.	h k l	Système
Ti	38,48	2,338	100	1 1 0	Cubique
Ti	38,42	2,341	30	0 0 2	Hexagonal
TiN	36,663	2,449	72	1 1 1	Cubique
α-TiN _{0,3}	37,506	2,396	22	0 0 2	Hexagonal
TiN _{0,26}	37,726	2,383	42	0 0 2	Hexagonal
η-Ti ₃ N _{2-x}	37,425	2,401	55	0 0 9	Rhombohédrique
ξ-Ti ₄ N _{3-x}	37,00	2,429	11	1 0 4	Rhombohédrique
idem	37,279	2,412	45	0 0 12	Rhombohédrique
Ti ₂ N	36,882	2,435	100	1 1 2	Tétragonal
idem	37,504	2,396	2	1 0 3	Tétragonal
TiO ₂ (brookite)	37,297	2,409	18	2 0 1	Orthorhombic
TiO ₂ (anatase)	36,947	2,431	10	1 0 3	Tétragonal

Tableau 5-3: Nitrures et oxydes de titane susceptibles d'apparaître dans le spectre de diffraction X du PZT déposé sur la structure Pt/TiN/Ti/SiO₂/Si après recuit.

En fait, les oxydes et/ou nitrures de titane évoluent avec les conditions de recuit du PZT. En prenant comme référence un film de PZT recuit à 700°C / 5s / 5s nous observons sur la figure 5-7 que l'augmentation de la pente à 35 sec. (a) ou de la température à 800°C (b) provoque la **disparition du pic relatif aux oxydes et/ou nitrures de titane**. Ainsi il semble qu'au delà d'une certaine "quantité de chaleur" la structure cristalline de l'électrode intermédiaire soit détruite. L'effet de la température paraît plus important que l'effet de la pente. Effectivement la comparaison des diagrammes (a) et (b) montre qu'il subsiste un petit pic de TiN_α - TiO_β lorsque la structure est recuite à pente douce (35 sec.). Par la suite, nous verrons que cet effet "destructif" du recuit a une incidence sur les propriétés électriques du PZT. Toutefois la cristallisation du PZT n'est pas influencée par ce phénomène puisque sa texture demeure inchangée. Ainsi il existe certainement une **condition de recuit optimum qui doit**

répondre à un compromis entre la bonne cristallisation du PZT et la stabilité de l'électrode intermédiaire.

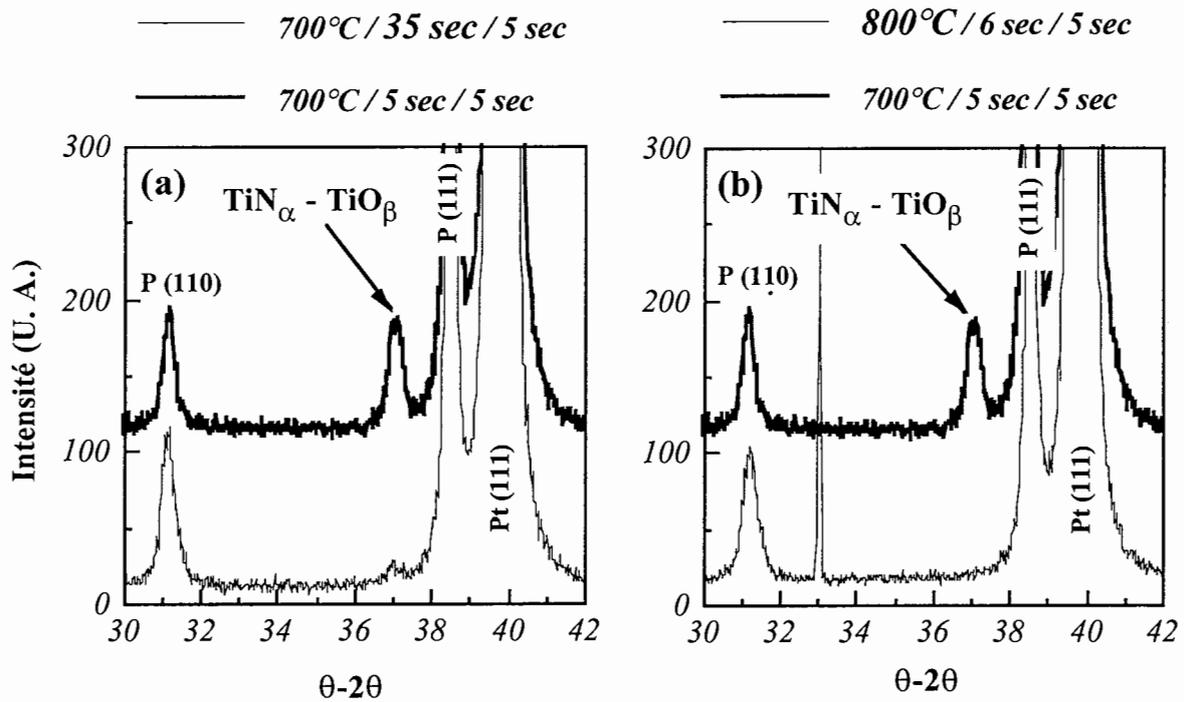


Figure 5-7: Effet de la pente (a) et de la température du recuit rapide (b) sur la cristallisation du PZT et de l'électrode intermédiaire TiN/Ti.

Conditions de dépôt: 0,5 Pa - 3,71 W.cm⁻² - 5 cm - O₂/ Ar = 5/125

5.3.4 Effet de la température du substrat

Dans un premier temps, afin d'étudier l'effet de la température du substrat, nous nous proposons de cristalliser les films C1, C2, D1 et D2 avec les mêmes conditions de recuit, à savoir 700°C / 35s / 5s sous O₂. Cette condition de recuit n'a pas été déduite d'une optimisation rigoureuse (ce qui sera fait par la suite pour des films de PZT de 100 nm déposés sur RuO₂); en revanche elle permet d'obtenir des films cristallisés dont la texture peut être à priori mise en évidence.

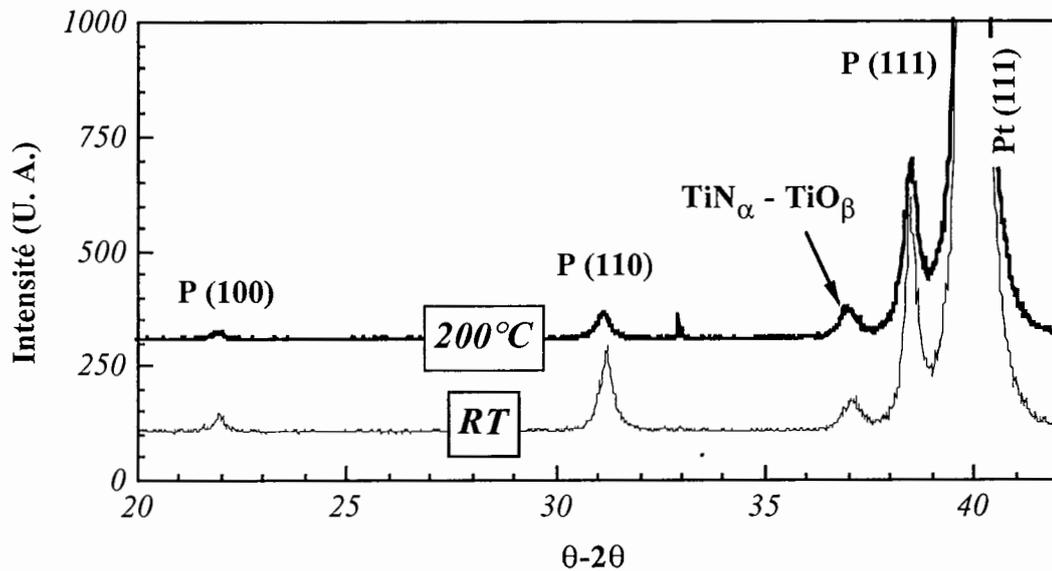


Figure 5-8: Diagrammes de diffraction X de films de $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$ déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C correspondant respectivement aux conditions de dépôt **D1** ($x = -0,05$ et $y = -0,41$) et **D2** ($x = +0,06$ et $y = -0,42$).
Conditions de dépôt: 0,5 Pa - 3,85 W.cm⁻² - 5 cm - O₂ / Ar = 5/125.
Conditions de recuit: 700°C / 35s / 5s sous O₂.

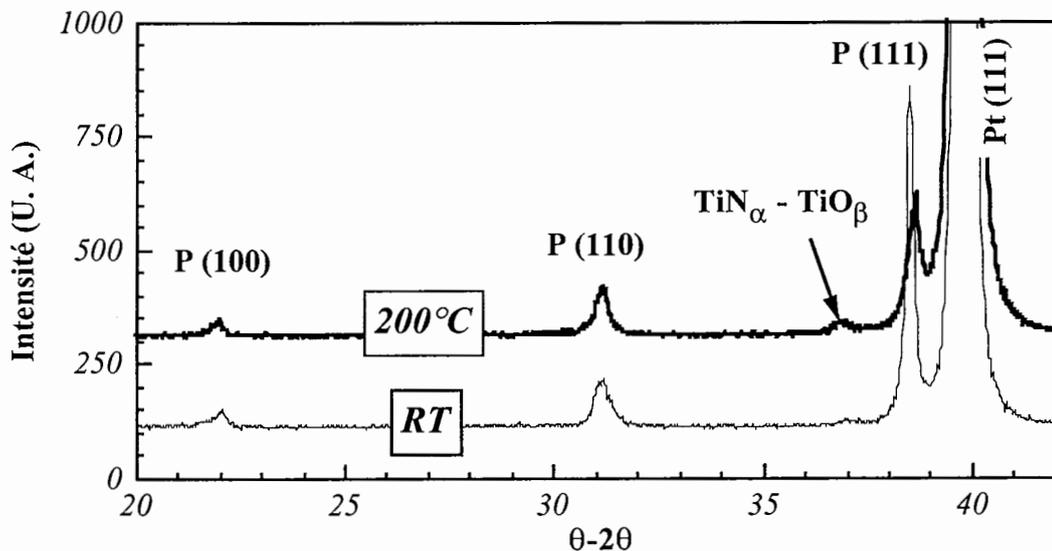


Figure 5-9: Diagrammes de diffraction X de films de $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$ déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C correspondant respectivement aux conditions de dépôt **C1** ($x = +0,01$ et $y = -0,21$) et **C2** ($x = +0,11$ et $y = -0,16$).
Conditions de dépôt: 0,5 Pa - 3,71 W.cm⁻² - 5 cm - O₂ / Ar = 5/125.
Conditions de recuit: 700°C / 35s / 5s sous O₂.

Lorsque le substrat est chauffé à 200°C pendant le dépôt il faudra différencier deux effets qui peuvent contribuer à la cristallisation du film de PZT: un effet de **composition** (voir *figure 5-1*) et le fait que le chauffage, même à 200°C, peut induire une **pré-cristallisation**. Effectivement, comparant des films de PZT déposés sans chauffage et à 200°C, Ea-Kim *et al.* [Ea-Kim] ont observé, avant recuit, des spectres DX légèrement différents.

Sur la *figure 5-8* sont représentés les spectres DX relatifs aux échantillons **D1** et **D2**. Les mesures de composition sur ces deux échantillons révèlent des rapports $O/Zr+Ti$ et $Zr/Zr+Ti$ quasi identiques (0,4%). Par contre, le film déposé sans chauffer est légèrement déficitaire en plomb (- 5%) alors que le film déposé à 200°C est légèrement excédentaire en plomb (+ 6%).

Bien que le film obtenu sans chauffage soit légèrement plus cristallisé que celui déposé à 200°C, ce dernier est caractérisé par une orientation privilégiée (111) plus marquée. La comparaison de ces deux spectres ne nous permet pas de différencier l'effet de la température de celui dû à la composition; cependant elle montre que l'orientation préférentielle (111) est favorisée soit par un chauffage du substrat à 200°C, soit par un excès en plomb dans le film avant recuit, soit encore par les deux à la fois.

La *figure 5-9* montre les spectres DX correspondants aux échantillons **C1** et **C2** recuits dans les mêmes conditions que sur la *figure 5-8*. Dans ce cas, les deux films déposés à RT et 200°C sont surstœchiométriques en plomb, avec respectivement 1% et 11% d'excès.

La comparaison des spectres montre que le film déposé sans chauffer présente une orientation (111) nettement plus prononcée alors que l'orientation (110) est pratiquement identique. Ceci révèle donc une meilleure texture (111) pour le film déposé à "Room Temperature" qu'à 200°C. L'effet de la température du substrat observé dans le paragraphe précédent ne se confirme pas pour ces échantillons, ce qui nous amène à penser que l'influence de la composition en plomb sur la texture est prépondérante devant l'influence de la température du substrat.

Ainsi, il semble que lorsque l'excès en plomb est trop important (11%), l'orientation (111) ait tendance à baisser. Ceci a déjà été observé par Maeder *et al.* [Maeder] qui ont montré que, pour des films de $PbTiO_3$, les orientations selon (100) et (110) peuvent être favorisées au détriment de l'orientation (111) par un excès de plomb dans le film.

D'autres facteurs, tels que **l'état d'oxydation** du film mince de PZT avant le recuit, peuvent également intervenir sur les conditions de cristallisation. Effectivement des mesures en XPS ont montré que suivant la proximité de la transition oxyde / métal les atomes de plomb présents dans le film sont plus ou moins liés à l'oxygène. Ainsi le film est d'autant plus riche en atomes de plomb "non liés" que le dépôt est effectué dans des conditions de décharge "métalliques" (voir *chapitre 4*). L'incorporation du plomb dans le matériau durant sa croissance est certainement très affectée par les réactions d'oxydation qui ont lieu au niveau du

substrat. Même si celles-ci ont une contribution importante dans le régime quasi-métallique, des atomes de plomb "non oxydés" sont directement incorporés dans le matériau en croissance. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir si l'état d'oxydation du film de PZT influence les conditions de cristallisation.

D'autre part, nous montrerons par la suite qu'une proportion importante de l'oxygène présent dans le film mince avant le recuit est *perdu* pendant la phase de cristallisation. De même, une grande partie de l'oxygène présent dans le film après le recuit est *apporté* durant la cristallisation (voir § 6.5). Il est donc tout à fait possible que des échanges aient lieu pendant le recuit, ce qui pourrait également affecter les conditions de cristallisation.

Ceci étant, il faut rester très prudent quant à l'interprétation de ces résultats, notamment du fait de l'incertitude qui subsiste sur les mesures de composition par RBS et NRA.

D'autre part, les pics relatifs aux oxydes et aux nitrures de titanes disparaissent uniquement lorsque le PZT est déposé dans les conditions C (voir figure 5-7). Le recuit n'a donc pas le même effet sur l'électrode intermédiaire selon les conditions de dépôt du PZT. Ce résultat est difficile à interpréter avec les éléments en notre possession actuellement. Des mesures à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) pourraient certainement apporter quelques éléments de réponse à cette question.

5.3.5 Effet de la pente du recuit rapide

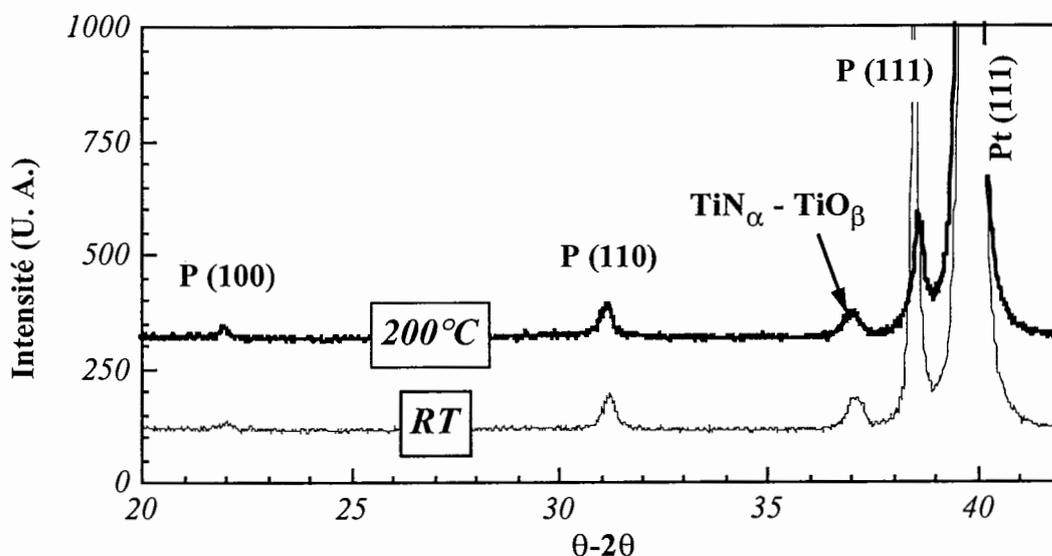


Figure 5-10: Diagrammes de diffraction X de films de $Pb_{1+x}(Zr,Ti)O_{3+y}$ déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à $200^{\circ}C$ correspondant respectivement aux conditions de dépôt C1 ($x = +0,01$ et $y = -0,21$) et C2 ($x = +0,11$ et $y = -0,16$).
Conditions de dépôt: $0,5 Pa - 3,71 W.cm^{-2} - 5 cm - O_2 / Ar = 5/125$.
Conditions de recuit: $700^{\circ}C / 5s / 5s$ sous O_2 .

La figure 5-10 présente les diagrammes de diffraction X des échantillons **B1** et **B2** recuits à 700°C / 5s / 5s sous O₂. Par rapport à la figure 5-9 seule la pente du recuit est modifiée.

La comparaison des figures 5-9 et 5-10 montre que la pente du recuit rapide n'affecte pas les conditions de cristallisation du film déposé à 200°C, c'est-à-dire le film pour lequel $Pb/Zr+Ti = 1,1$. Par contre, lorsque le film est déposé sans chauffer, le pic de l'orientation (111) devient plus intense. En fait, le calcul précis des indices de texture (voir relation 2-14) montre que le recuit à pente *abrupte* (5 secondes) tend à confirmer, voir à amplifier l'effet de texturation induit par la composition. Remarquons que le même comportement est observé pour les échantillons **D1** et **D2**.

Dans cette étude nous avons montré que l'influence de la température du substrat sur la cristallisation du film de PZT est secondaire. En revanche, il semble que la composition intervienne de façon déterminante sur les conditions de cristallisation et plus particulièrement sur la texture. L'obtention d'une orientation préférentielle (111) est **favorisée** lorsque le film présente un excès *modéré* (< 10%) en plomb avant le recuit rapide, et **renforcée** par l'augmentation de la pente du recuit rapide.

5.4 Corrélations avec le courant de fuite et les cycles d'hystérésis

Généralement dans la littérature, la fiabilité des propriétés des films minces ferroélectriques pour les applications mémoires (NVRAM et VLSI DRAM) est testée ou étudiée en effectuant des mesures de fatigue, de rétention et de vieillissement [Scott], [Wu], [Pan], [Moazzami]. Cependant relativement peu d'études ont été menées sur un autre aspect de la fiabilité des propriétés électriques: la mesure du **courant de fuite** (voir § 1.2.2). Pourtant, la mesure du courant de fuite est un instrument de diagnostic très sensible qui peut nous donner de précieuses informations sur le matériau, telles que la concentration et la distribution des défauts ainsi que la qualité des interfaces [Stolichnov]. Les temps caractéristiques (t_s et t_d) du courant de fuite dépendent effectivement d'un grand nombre de paramètres tels que la tension appliquée, la nature de l'électrode, la température et la microstructure du film mince de PZT. Ceci étant, il n'a pas clairement été établi de relations entre la composition et/ou la structure cristalline des films et leur caractéristique $J(t)$.

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'étudier le comportement du courant de fuite $J(t)$ en fonction du temps de charge ainsi que les cycles d'hystérésis associés afin d'essayer de les corrélérer avec les mesures de composition et de diffraction X qui précèdent.

5.4.1 Effet de la composition du film de PZT

Sur la figure 5-11 nous proposons une étude comparative du courant de fuite et du cycle d'hystérésis obtenus sur des films de PZT déposés sur Pt à RT et 200°C. Tous les films sont recuits à 700°C / 35s / 5s.

Plusieurs remarques découlent de l'observation de ces figures:

- ♦ premièrement, **les cycles d'hystérésis sont d'autant mieux définis que le courant de fuite qui leur est associé est faible**. D'un point de vue pratique, il est vrai que la mesure du cycle d'hystérésis ($P(V)$) n'est pas suffisante pour caractériser un film ferroélectrique. Néanmoins, elle donne une première information qualitative sur les propriétés électriques du film et en pratique la forme du cycle *révèle* souvent le comportement du courant de fuite. Ainsi, généralement, un film qui "fuit" présente un cycle dont la polarisation rémanente est importante et une forme "bombée", voir "patatoïdale" telle que le révèle la figure 5-11 (a-2). De même, le champs coercitif est très élevé ce qui traduit une certaine résistance ou une certaine difficulté à faire basculer les dipôles dans le sens du champ électrique extérieur.

♦ si nous étudions l'influence de la température du substrat (RT et 200°C) sur le courant de fuite, indépendamment de la composition du film de PZT, il est très difficile d'en

tirer des conclusions: lorsque le film est déposé dans les conditions de décharge C ($3,71 \text{ W.cm}^{-2}$), il présente un meilleur courant de fuite à RT qu'à 200°C alors que c'est exactement le contraire pour la condition D ($3,85 \text{ W.cm}^{-2}$). **La température du substrat ne peut donc pas être directement corrélée au comportement du courant de fuite.**

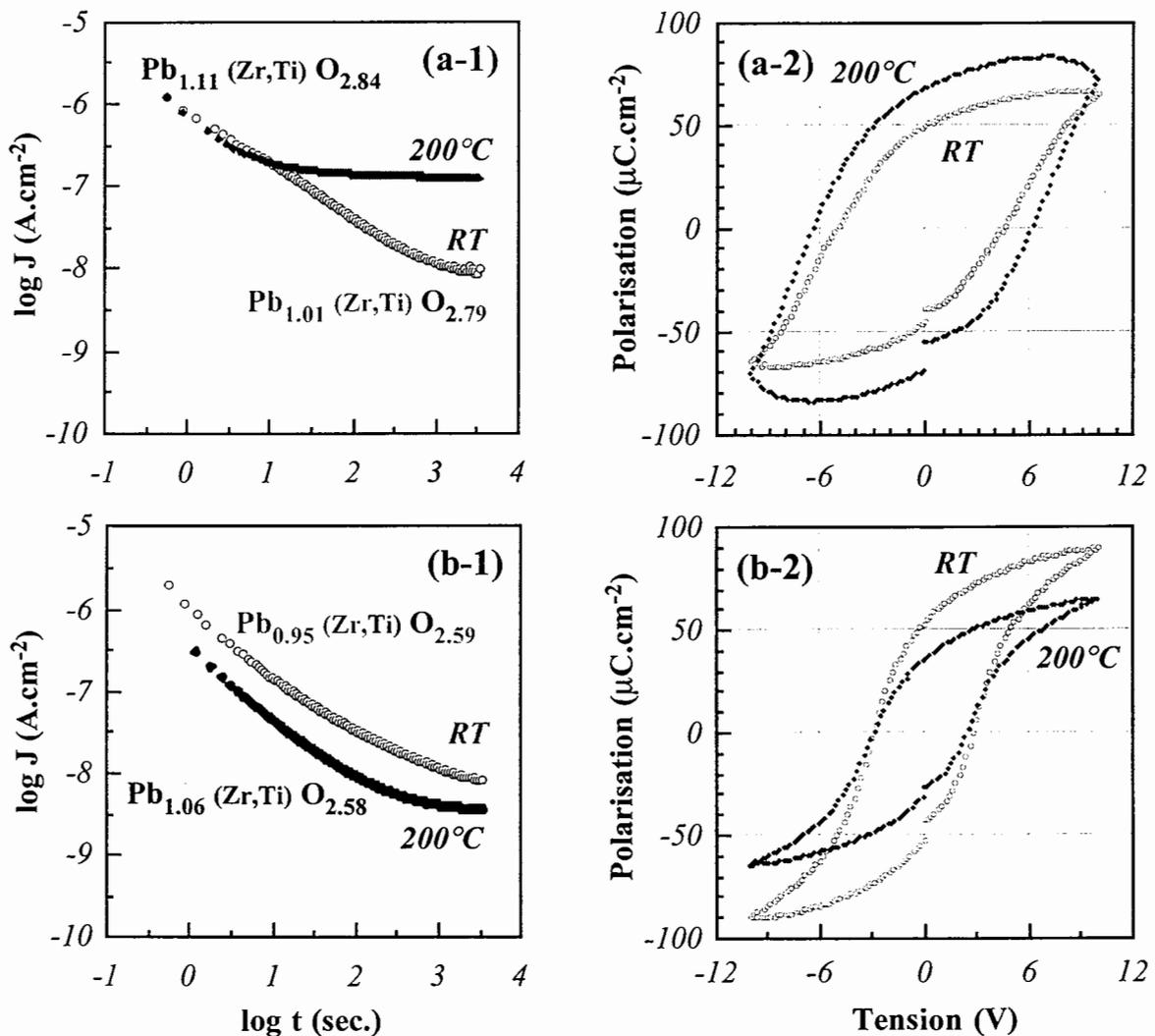


Figure 5-11: Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer (RT: Room Temperature) et à 200°C: (a) condition C et (b) condition D

Conditions de recuit: $700^\circ\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$ sous O_2 .

Mesures électriques: $J(t) - E_{\text{appl}} = 30 \text{ kV/cm}$ (1V)

Si maintenant nous prenons en compte la **composition du film de PZT** nous en déduisons plusieurs observations:

- ♦ lorsque le rapport Pb/Zr+Ti est important (= 1,11), il en résulte un courant de fuite élevé qui se stabilise assez rapidement,
- ♦ en revanche, lorsque le rapport Pb/Zr+Ti du film présente un écart de l'ordre de 5-6% avec un film stœchiométrique (Pb/Zr+Ti = 1), le courant de fuite décroît en-dessous de 10^{-8} A.cm⁻² et se stabilise au bout d'un temps très long.
- ♦ la forme du cycle d'hystérésis semble plutôt reliée au rapport O/Zr+Ti. En effet, le courant de fuite associé aux deux films déposés à RT est très similaire alors que les cycles d'hystérésis correspondants ont des formes très différentes.

Toutes ces observations peuvent également être corrélées aux mesures de **diffraction X** (voir figures 5-9 et 5-10).

♦ Au paragraphe précédent nous avons montré que la composition du film avant le recuit rapide influence fortement les conditions de cristallisation du PZT. Pour un recuit à 700°C / 35s / 5s, les films de PZT ont une orientation privilégiée (111) lorsque le film est *légèrement* surstœchiométrique en plomb (1,01 et 1,06). Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats des mesures électriques, ce qui nous amène à établir une relation de corrélation entre la texture des films de PZT et le comportement du courant de fuite. Ainsi il semble que **les films dont la texture (111) est la plus prononcée présentent des courants de fuite plus faibles.**

5.4.2 Effet de la pente du recuit rapide

Sur la figure 5-12 nous nous proposons d'étudier l'influence de la **pente du recuit rapide** sur les variations temporelles du courant de fuite et de la forme du cycle d'hystérésis. Afin d'étudier parallèlement l'effet de la composition, un recuit à pente *abrupte* (700°C / 5s / 5s) et un recuit à pente *douce* (700°C / 35s / 5s) sont effectués sur deux films de composition initiale différente (avant recuit).

Plusieurs remarques émanent de l'observation de ces figures:

♦ la **forme** de la décroissance du courant de fuite semble être affectée par la composition initiale du film mince de PZT, surtout par le rapport Pb/Zr+Ti. Lorsque l'excès de plomb est trop important, le régime stationnaire est atteint assez rapidement (≈ 20 sec.), et l'amplitude du courant de fuite est supérieur d'au moins deux décades.

♦ la pente du recuit rapide n'influe pas sur la **forme** de la courbe $J(t)$

♦ Dans tous les cas le recuit à pente *abrupte* semble plus **efficace** que le recuit à pente *douce*. Le premier permet d'atteindre un courant de fuite plus faible au-delà d'une vingtaine de secondes. De plus, quelle que soit la composition initiale du film de PZT, il semble que le recuit à pente *douce* conduise à cristalliser un film dont le cycle d'hystérésis est très mal défini. En fait, la seule information complémentaire aux mesures électriques qui nous permette d'expliquer cet effet provient des mesures de diffraction X.

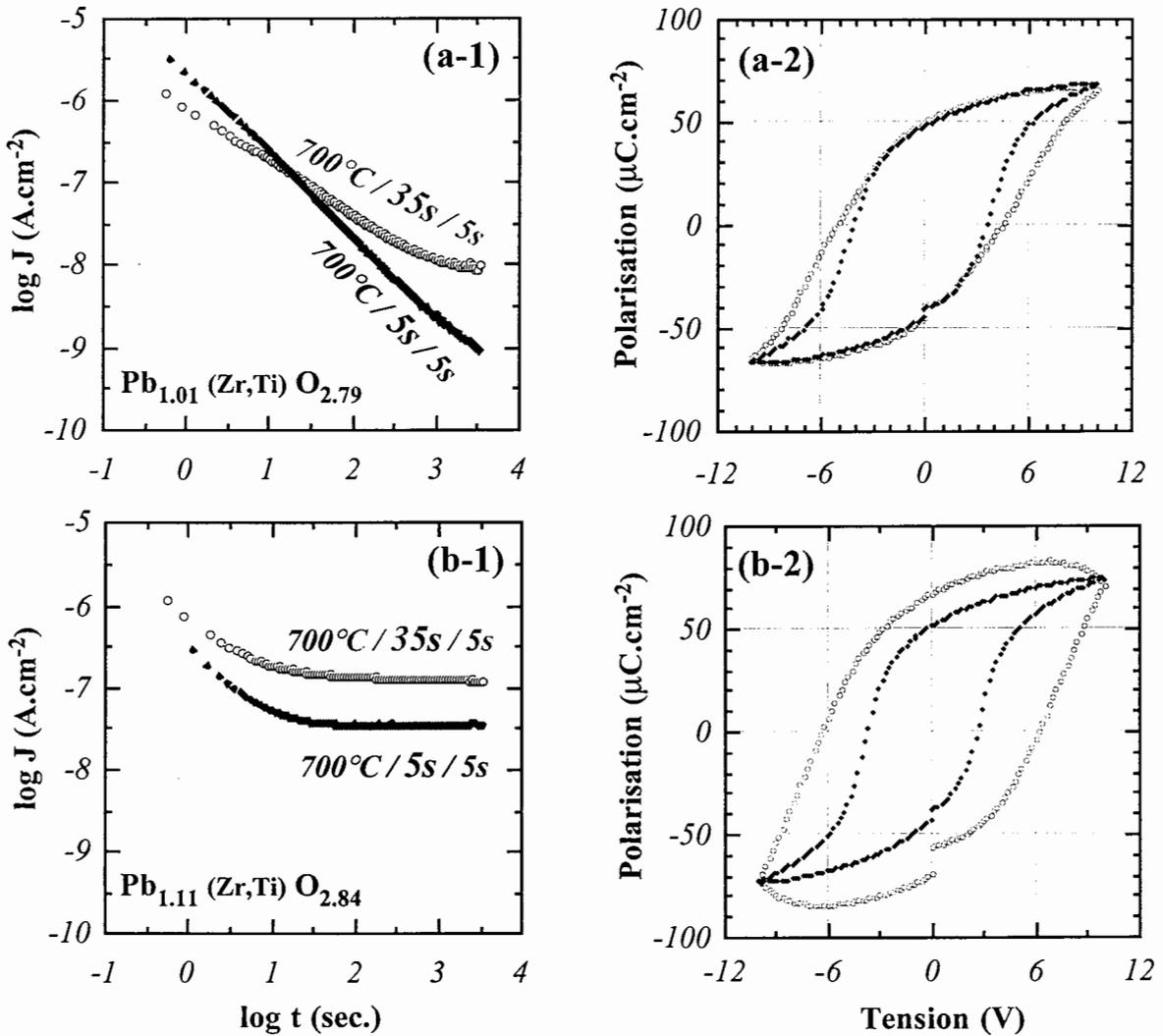


Figure 5-12: Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt sans chauffer (a) (RT: Room Temperature) et à $200^\circ C$ (b) dans les conditions de décharge **B** ($P_{RF} = 3,71 \text{ W.cm}^{-2}$).

Mesures électriques: $J(t) - E_{appl} = 30 \text{ kV/cm}$ (1V)

Dans les paragraphes précédents (voir figures 5-9 et 5-10) nous avons montré que l'augmentation de la pente du recuit rapide avait deux effets sur la cristallisation de la structure PZT/Pt/TiN/Ti/SiO₂/Si. D'abord sur le PZT lui-même en renforçant une orientation préférentielle (111), puis sur l'électrode intermédiaire en provoquant la disparition des pics relatifs aux oxydes et/ou nitrures de titane (TiN_α-TiO_β). Ces deux observations sont certainement liées car la cristallisation d'une couche supérieure est toujours plus ou moins influencée par la couche sous-jacente. Lors de la phase de recuit rapide dans le four les lampes allogènes "éclairent" et chauffent l'échantillon sur la partie supérieure, c'est-à-dire directement sur le film de PZT. Il se crée donc un gradient de température et la cristallisation va s'opérer du haut vers le bas, c'est-à-dire en commençant par le volume du PZT pour finir au niveau de l'interface PZT/Pt. La température de cristallisation du PZT étant supérieure à la température de Curie qui est de l'ordre de 500°C, le film cristallise dans la phase cubique (voir figure 1-5). La transition de phase qui permet de passer d'une structure cubique à une structure tétragonale a lieu pendant le refroidissement qui se fait du bas vers le haut, c'est-à-dire dans le sens inverse du chauffage. Dans ce cas la cristallisation dans la phase tétragonale du PZT va certainement être influencée par l'orientation de l'électrode, qui nous l'avons vue précédemment, se détériore selon les conditions de recuit.

Pour confirmer ce fait, les mêmes mesures électriques (J(t) et P(V)) sont effectuées sur les films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D** ($P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$). Effectivement dans ce cas, nous avons montré que la cristallisation du TiN_α-TiO_β n'était pas affectée par la pente du recuit rapide.

La figure 5-13 montre l'influence de la pente du recuit rapide sur le courant de fuite et le cycle d'hystérésis de films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D** à 200°C. Les résultats sont qualitativement très comparables lorsque le PZT est déposé sans chauffer et il n'apportent pas d'éléments supplémentaires; c'est pourquoi ils ne seront pas présentés.

La première remarque qui s'impose est qu'il n'y a pas d'effet important de la pente du recuit rapide sur la forme de ces différentes courbes. Certes, le recuit *très rapide* est sensiblement meilleur que le recuit à pente *douce* mais qualitativement cet effet n'est pas flagrant. En outre, **ce résultat semble confirmer l'influence de la cristallisation du TiN_α-TiO_β sur la forme du cycle d'hystérésis ainsi que sur l'évolution du courant de fuite en fonction du temps**. Tel que nous l'avons remarqué précédemment il est difficile d'apporter une explication à ces résultats sans avoir recours à d'autres méthodes de caractérisation du matériau tel que le TEM.

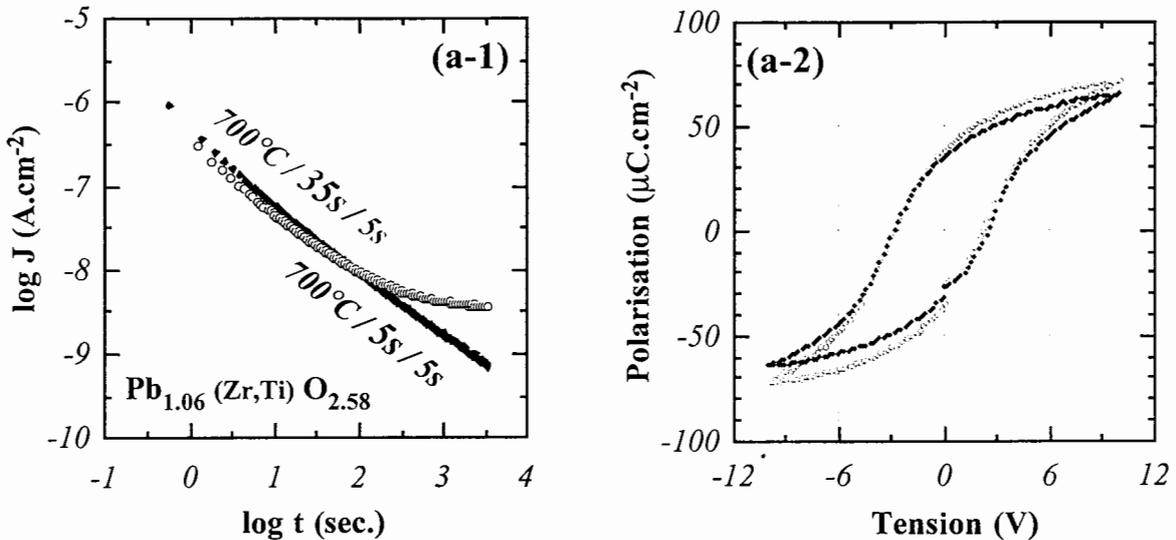


Figure 5-13: Caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (1) et cycles d'hystérésis (2) de films de PZT déposés sur Pt dans les conditions de décharge D ($P_{\text{RF}} = 3,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) à 200°C .

Mesures électriques: $J(t) - E_{\text{appl}} = 30 \text{ kV/cm}$ (1V)

5.4.3 Corrélation de la texture et du courant de fuite en fonction de Pb/Zr+Ti

Pour conclure ce paragraphe, nous nous proposons de récapituler l'ensemble des résultats précédents à partir d'une étude comparative entre la **texture des films de PZT** et le **courant de fuite** traversant ces derniers en fonction de leur composition en plomb. Dans cette étude nous ne tiendrons pas compte de l'effet de la température du substrat, dont nous avons montré qu'il est *secondaire* par rapport à l'influence de la composition.

La figure 5-14 (a) représente les indices de texture P_{100} , P_{110} et P_{111} des trois orientations (100), (110) et (111) calculées à partir des surfaces des pics correspondants sur les spectres DX (voir relation 2-14) en fonction du rapport Pb/Zr+Ti. Après cristallisation, il n'est pas possible de séparer les pics (001) et (100) de même que les pics (101) et (110). Ceci résulte du fait que les paramètres de maille sont très proches ($c/a = 1,004$): nous parlerons alors de films de PZT dont la **phase est pseudo-cubique**. Le calcul des indices de texture montrent que les films de PZT sont très préférentiellement orientés (111) ce qui résulte en grande partie de l'influence de l'électrode sur laquelle il est déposé. En effet, dans une poudre, le pic (110) est normalement le pic le plus intense.

La figure 5-14 (b) présente les variations du courant de fuite à $t = 10, 100$ et 1000 sec en fonction du rapport Pb / Zr+Ti.

Sans parler de corrélation, la comparaison des figures (a) et (b) témoigne d'une certaine similitude entre l'évolution des indices de texture des films de PZT et le courant de fuite qui les parcourt. L'orientation des films de PZT selon la direction (111) semble effectivement favoriser un abaissement du courant de fuite. Cet effet est, de plus, vérifié quelle que soit la pente du recuit rapide, ce qui renforce une argumentation dans ce sens.

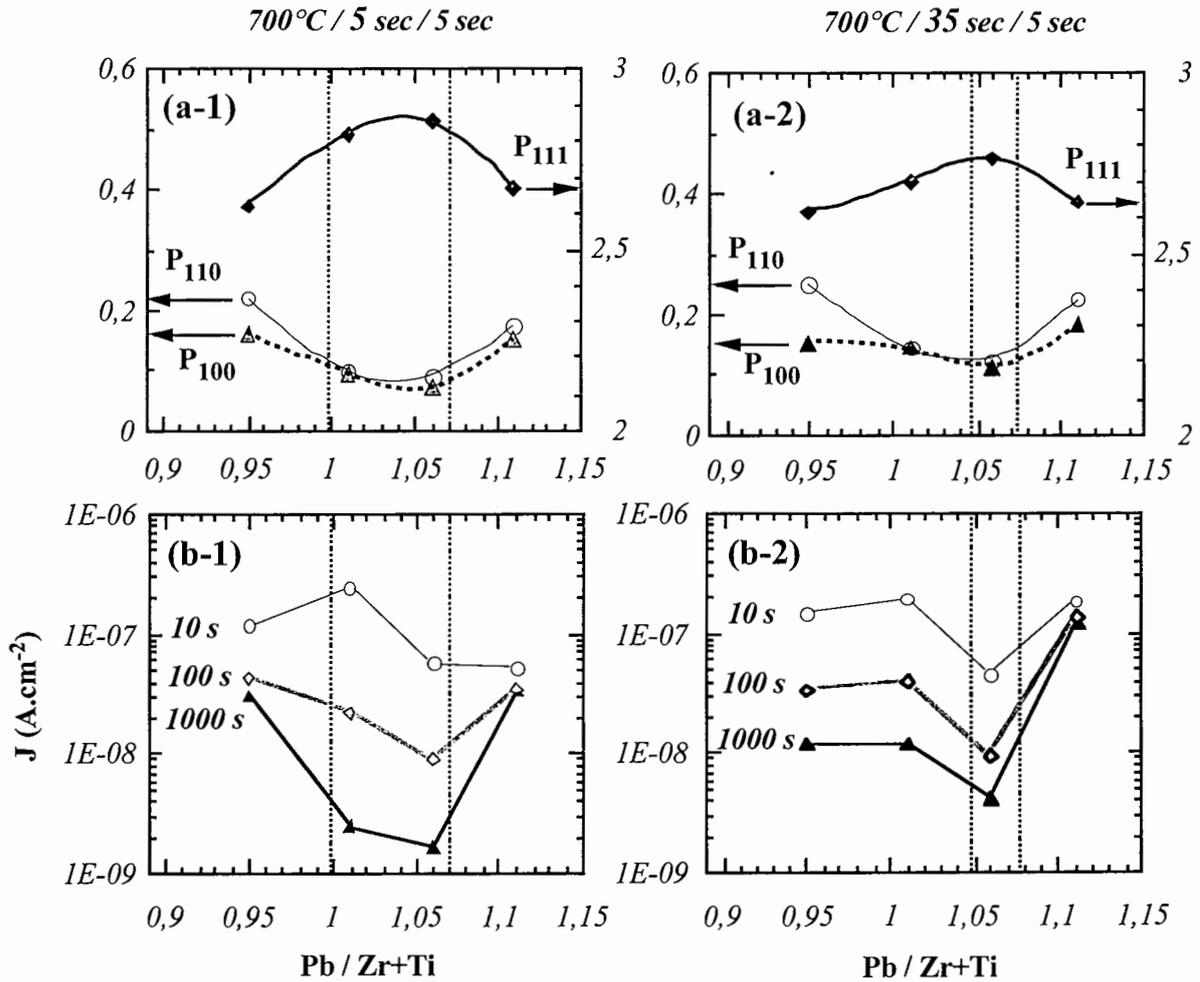


Figure 5-14: Comparaison des indices de texture P_{111} , P_{110} et P_{100} du PZT (a) avec les variations du courant de fuite (b) en fonction de la stœchiométrie en plomb ($Pb/Zr+Ti$) dans le film mince de PZT avant recuit. Recuit à pente *abrupte* (1) et recuit à pente *douce* (2).

En outre, la représentation de ces paramètres en fonction du rapport $Pb/Zr+Ti$ montre clairement l'existence d'un minimum du courant de fuite pour $Pb/Zr+Ti = 1,06$. Cependant, lorsque la montée en température du recuit est très abrupte nous constatons un certain élargissement de ce minimum (voir cadre en pointillés) vers des films dont l'excès de plomb est

moins prononcé. Cet effet est très important car il montre qu'un recuit très rapide (seulement 10 secondes de chauffage sans compter la phase de refroidissement) permet d'obtenir de bons résultats électriques à partir de films de PZT dont l'excès en plomb est très légèrement supérieur (1%) à la stœchiométrie idéale de la structure pérovskite. Ce résultat sera amplement exploité par la suite pour des films de PZT déposés sur RuO₂.

5.4.4 Effet de l'épaisseur du film de PZT

Les propriétés électriques sont sensibles non seulement aux conditions de recuit mais aussi à l'épaisseur du film de PZT. Sur la figure 5-15 nous avons représenté les cycles d'hystérésis et les courants de fuite en fonction du temps pour des films déposés dans les mêmes conditions et recuits dans des conditions très similaires. Effectivement le "budget thermique" devient d'autant plus important que l'épaisseur du film augmente. Les mesures du courant de fuite sont effectuées de façon à ce que le champ électrique appliqué soit constant quelle que soit l'épaisseur du film.

A l'évidence nous constatons sur la figure 5-15 que la valeur de la polarisation rémanente augmente avec l'épaisseur du film de PZT. Elle passe ainsi de 12 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 100 nm à une valeur de 69 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 500 nm. De plus, le cycle d'hystérésis semble se redresser lorsque l'épaisseur augmente ce qui se traduit par une augmentation de la constante diélectrique relative. En ce qui concerne l'évolution du courant de fuite en fonction du temps, il semble que la décroissance suive une loi similaire mais avec des échelles de temps différentes. En effet, **le régime stationnaire est atteint d'autant plus rapidement que le film est mince**. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur du film contribue à obtenir un dispositif plus fiable.

Plusieurs paramètres peuvent être invoqués pour expliquer ces évolutions en fonction de l'épaisseur. D'abord, il est connu que **l'interface métal/ferroélectrique** n'est pas franche et qu'il existe une zone de transition, dont l'influence est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible [Kawano]. Ensuite, l'augmentation de l'épaisseur du film favorise la formation de grains de plus grande dimension. Or la **taille des grains** est intimement liée à la taille des domaines ferroélectriques [Demczyk], [Arlt]. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des films de PZT va dans le sens d'une amélioration des propriétés ferroélectriques et structurelles de ces derniers.

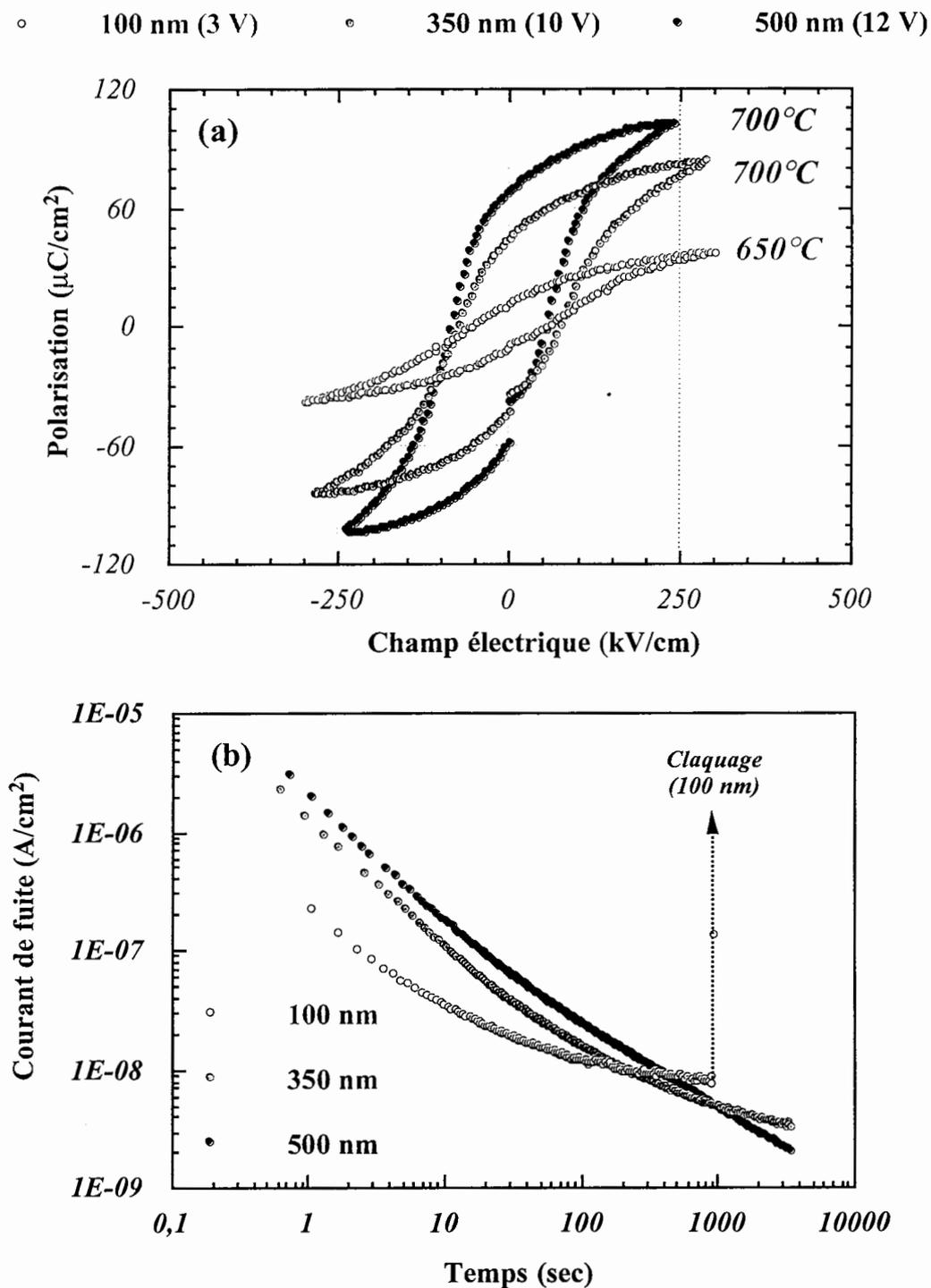


Figure 5-15: Cycles d'hystérésis (a) et caractéristiques du courant de fuite en fonction du temps de charge (b) pour des films de PZT de différentes épaisseurs. Ces derniers sont déposés sur Pt dans les conditions de décharge D ($P_{\text{RF}} = 3,85 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Pour la mesure du courant de fuite $E_{\text{appl}} = 100 \text{ kV}/\text{cm}$, c'est-à-dire $1 \text{ V} / 100 \text{ nm}$ - $3,5 \text{ V} / 350 \text{ nm}$ - $5 \text{ V} / 500 \text{ nm}$.

5.4.5 Mesure du courant de fuite en fonction de la tension continue

Dans les paragraphes précédents nous avons essentiellement caractérisé les propriétés électriques des films de PZT en mesurant les variations du courant de fuite en fonction du temps de charge. Afin de compléter ces mesures il est également important d'étudier le comportement du courant de fuite en fonction de la tension continue appliquée.

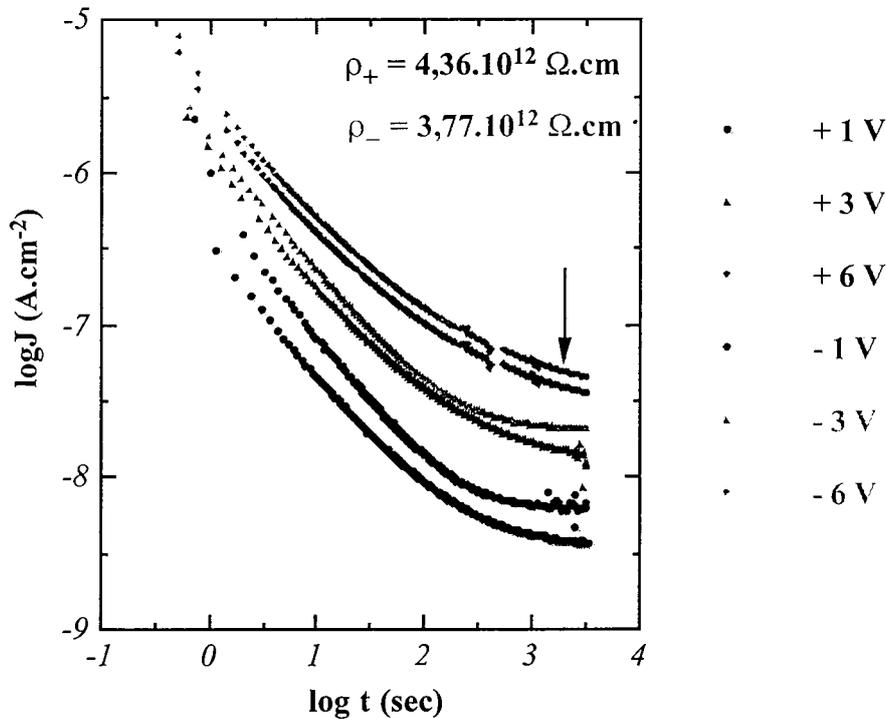


Figure 5-16: Variations du courant de fuite en fonction du temps de charge et de la tension continue positive et négative sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ($P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$). $\text{Pb}_{1,06}(\text{Zr,Ti})\text{O}_{2,58}$
Conditions de recuit: 700°C / 35s / 5s sous O₂.

Sur la figure 5-16 nous avons représenté les variations du courant de fuite en fonction du temps pour différentes valeurs positives et négatives de la tension appliquée. Cette technique de caractérisation est généralement utilisée pour mettre en évidence des différences éventuelles entre les deux interfaces Pt(sup)/PZT et PZT/Pt(inf). Effectivement l'électrode supérieure est déposée à 200°C à travers un masque formé de petits trous de 450 μm de diamètre qui est directement placé sur le PZT recuit. L'électrode inférieure étant déposée à 450°C (voir tableau 5-2) il existe certainement des caractéristiques structurales différentes et donc propriétés électriques différentes entre les deux électrodes. Les tensions sont appliquées sur un même plot dans un ordre croissant (en valeur absolue) en commençant à chaque fois par la tension positive. L'application de la tension se fait sur l'électrode supérieure, l'électrode inférieure

étant reliée à la masse. Ainsi lorsque la tension appliquée est positive, l'électrode supérieure est polarisée positivement.

Sur la figure 5-16 nous constatons qu'il existe un petit effet sur le comportement du courant de fuite selon que la tension appliquée soit positive ou négative. Cependant celui-ci n'est pas très important, ce qui signifie que les effets d'interface ont une faible contribution sur le courant de fuite et/ou que l'électrode supérieure présente des propriétés électriques comparables à celle de l'électrode inférieure. De même, la résistivité mesurée à $t > 10^3$ sec (au niveau de la flèche) montre que les propriétés résistives du film de PZT sont très correctes (comparer avec littérature).

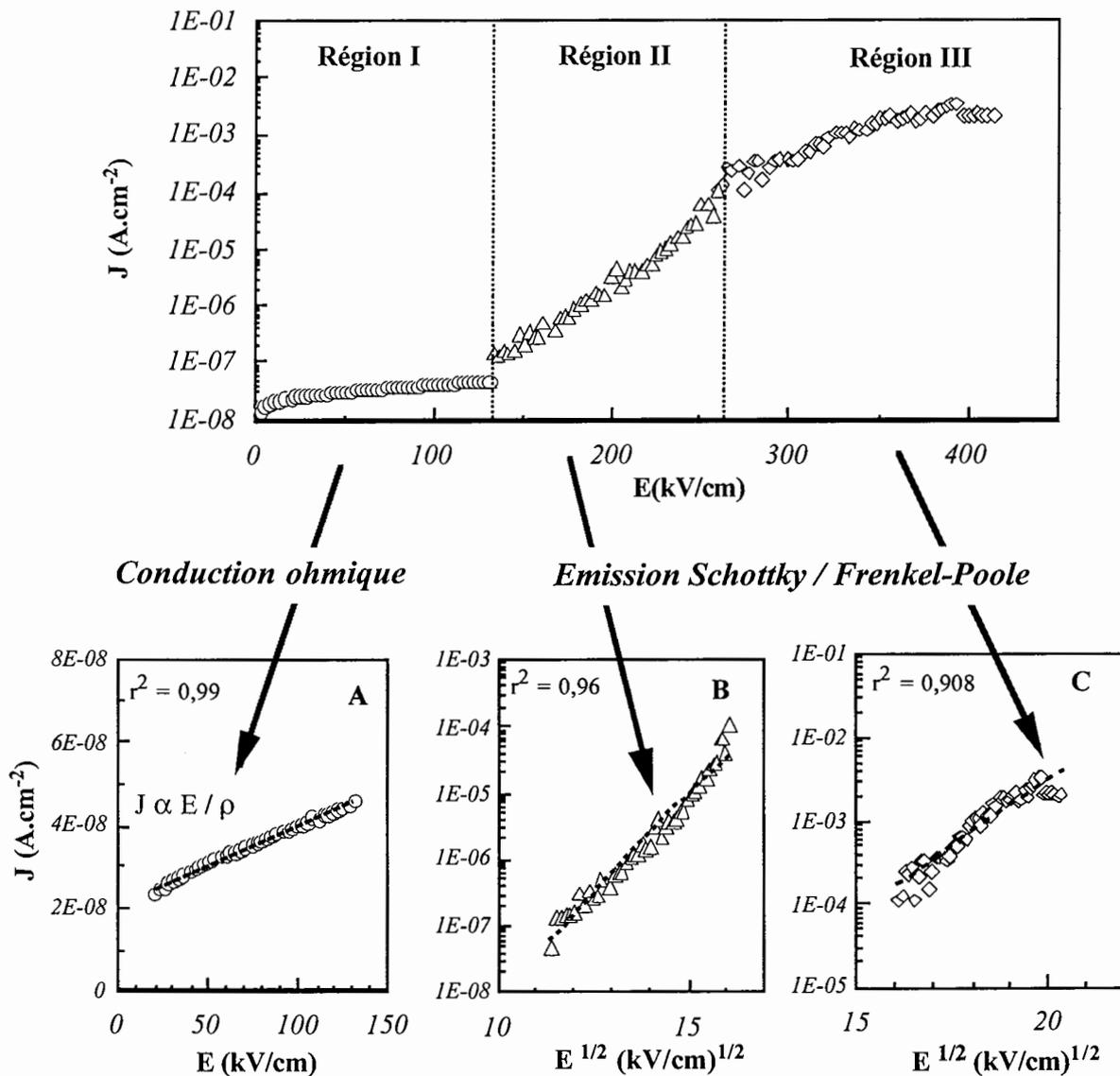


Figure 5-17: Caractéristique du courant de fuite en fonction de la tension continue sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ($P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$) recuits à 700°C / 35s / 5s sous O_2 .

Au chapitre 1 nous avons vu qu'il était possible d'identifier les mécanismes de conduction grâce à la mesure du courant de fuite en fonction du champ électrique appliqué (ou de la tension) et de la température. Une étude approfondie des mécanismes de conduction dépasse le cadre de cette thèse et ne sera donc pas présentée ici. Nous nous contenterons uniquement de mettre en évidence sur la figure 5-17 les différentes régions du champ électrique qui font intervenir ces mécanismes de transport de charge.

Dans la région **I**, pour de faibles champs électriques (< 130 kV/cm) la structure a un **comportement ohmique** et nous pouvons calculer la résistivité du film de PZT (ρ) à partir de l'inverse de la pente.

Dans les régions **II** et **III**, les caractéristiques représentées sur la figure 5-17 sont sensiblement différentes. Le courant mesuré varie alors en $E^{1/2}$, ce qui correspond à une conduction du type **Schottky ou Frenkel-Poole**. Pour différencier ces deux mécanismes il serait nécessaire de mesurer les variations du courant de fuite en fonction de la température, ce qui n'a pas été entrepris dans le cadre de cette thèse.

Sur la figure 5-18 nous avons représenté les variations du courant de fuite en fonction du champ électrique lorsque le film de PZT est recuit à 700°C avec une pente *douce* et une pente *abrupte*. Les cycles d'hystérésis correspondants sont également représentés sur la même figure.

Cette figure montre que lorsque le film est recuit à $700^\circ\text{C} / 35\text{s} / 5\text{s}$ (pente *douce*) le courant de fuite présente une certaine symétrie, ce qui n'est plus le cas lorsque la pente est plus abrupte. En fait, dans la région **I** définie sur la figure précédente, nous pouvons constater que l'évolution du courant est très similaire. La différence de comportement du courant de fuite apparaît nettement dans les régions **II** et **III**. Les mécanismes de conduction deviennent certainement différents notamment lorsque le champ électrique appliqué est négatif. Cet effet peut également être attribué au fait que la densité des porteurs de charges (électrons, trous, ions, lacunes, ...) varie selon les conditions de recuit. La structure cristalline de ces deux échantillons étant quasiment identique, nous pensons qu'il s'agit d'un effet dû à la composition physico-chimique qui est modifiée après le recuit. Nous verrons par la suite, au chapitre 6, que la composition en oxygène est très sensible aux conditions de recuit. Or, la création de lacunes d'oxygène étant intimement liée à l'incorporation d'oxygène pendant le recuit, celles-ci vont contribuer au courant de fuite de façon plus ou moins importante selon les conditions de recuit.

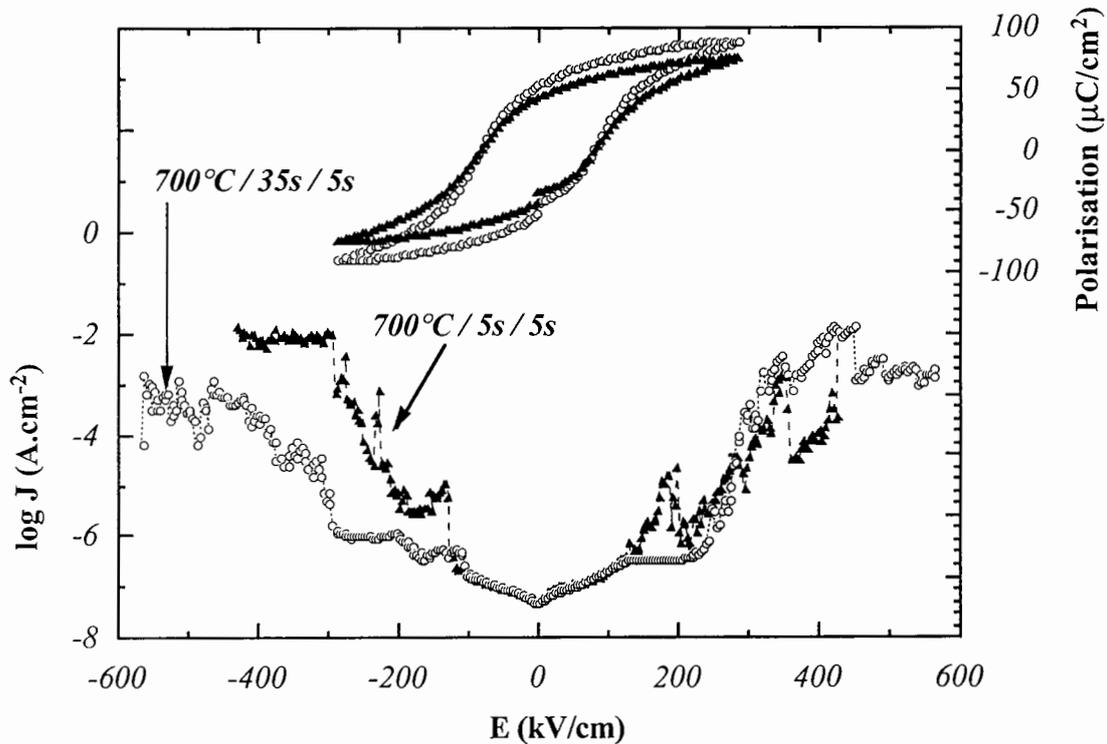


Figure 5-18: Caractéristique du courant de fuite en fonction du champ électrique continu sur des films de PZT déposés à 200°C sur Pt dans les conditions de décharge **D** ($P_{RF} = 3,85 \text{ W.cm}^{-2}$) recuits à 700°C / 35s / 5s (pente *douce*) et 700°C / 5s / 5s (pente *abrupte*) sous O_2 .

5.5 Corrélations avec les mesures diélectriques

5.5.1 Mesure de la constante diélectrique relative

La constante diélectrique relative est déduite de la mesure de la capacité de la structure MIM (Métal (Pt), Isolant (PZT), Métal (Pt)) en utilisant la formule d'un condensateur plan:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{eC}{S} \quad (5-10)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($= 8,842 \times 10^{-12} \text{ S.I.}$), e l'épaisseur du film de PZT, S la surface de l'électrode supérieure et C la capacité mesurée.

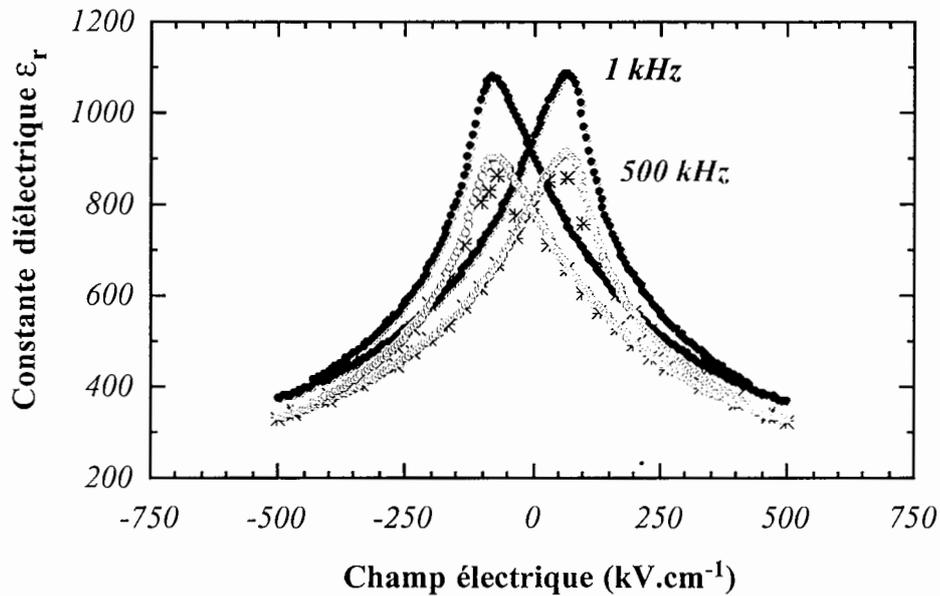


Figure 5-19: Variation de la constante diélectrique relative en fonction du champ électrique continu ($-15\text{V} < V < +15\text{V}$) et de la fréquence du signal alternatif. Les points noirs et blancs correspondent à des pas de $0,15\text{V}$ toutes les 15 sec (1 et 500 kHz respectivement) et les * correspondent à des pas de 1V toutes les 60 sec (500 kHz).

Afin de mesurer la réponse de la capacité il est nécessaire de superposer une tension alternative dont l'amplitude est de 10 mV . Celle-ci a été fixée de façon à ne pas perturber l'effet créé par la tension continue. Sur la figure 5-19 nous montrons que la forme de la courbe $C(V)$ est également très affectée par la fréquence de la tension alternative appliquée au condensateur. Afin de ne pas surestimer nos mesures, nous fixons la fréquence de la tension alternative à 500 kHz , valeur pour laquelle la capacité présente un minimum. En revanche, il semble que la valeur de la capacité se stabilise rapidement puisque l'incrément définissant le temps pour chaque pas ne modifie quasiment pas la courbe $C(V)$. L'incrément est donc de 15 sec / pas de $0,15\text{ V}$.

En fait les variations de la réponse diélectrique avec le champ électrique peuvent être associées à des mécanismes de *basculement* des domaines [Lines]. Pour des champs électriques faibles, la principale contribution à la constante diélectrique est l'augmentation de la polarisation créée par le basculement des domaines. Aussi, la valeur du champ pour laquelle la constante diélectrique est maximale est une très bonne estimation du champ coercitif qui peut également être déterminé à partir du cycle d'hystérésis [Spierings2] (valeur du champ électrique pour laquelle la polarisation s'annule - voir figure 5-20). Pour des champs électriques importants, la plupart des domaines sont alignés dans la direction du champ

électrique extérieur. La constante diélectrique est alors relativement faible car elle est essentiellement déterminée par la vibration des dipôles. Par conséquent, la forme de la courbe $\epsilon_r(E_{\text{ext}})$ donne des indications sur la distribution des domaines.

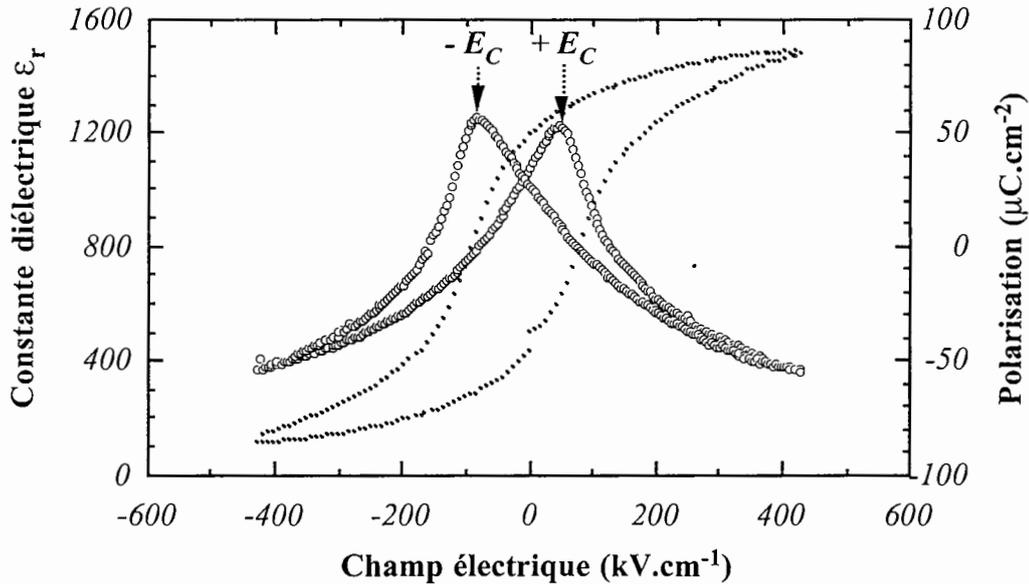


Figure 5-20: Comparaison de la caractéristique $\epsilon_r(E)$ et du cycle d'hystérésis d'un film de PZT de 350 nm déposé sur Pt et recuit à 700°C / 5s / 5s sous O_2 . Ces deux courbes permettent d'en déduire la valeur des champs coercitifs $+E_C$ et $-E_C$.

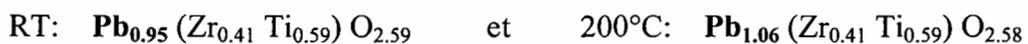
5.5.2 Effet de la pente du recuit et de la température du substrat sur la constante diélectrique relative en fonction du champ continu

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'étudier les variations de la réponse diélectrique en fonction de certains paramètres qui ont été introduits dans les paragraphes précédents. Nous n'étudierons l'effet de la température du substrat et de la pente du recuit rapide que pour des films de PZT déposés dans les conditions de décharge **D**.

Afin d'en déduire une corrélation éventuelle rappelons brièvement les résultats apportés par les différents moyens de caractérisations des films de PZT déposés en **D**.

♦ Composition

Le film déposé à 200°C est légèrement sur-stœchiométrique en plomb (+6 %) alors que le film déposé sans chauffer (RT) est légèrement sous-stœchiométrique en plomb (-5 %). En revanche, ces deux films présentent la même composition en zirconium, titane et oxygène:



♦ *Diffraction X*

Le film déposé à 200°C a une texture (111) plus prononcée que le film déposé à RT. Par contre, pour une température du substrat donnée, la pente du recuit rapide ne modifie pas le spectre de diffraction X.

Les figures 5-21 (a) et (b) montrent clairement que la pente du recuit rapide affecte de façon déterminante la caractéristique $\epsilon_r(E)$: que le film soit déposé à 200°C ou sans chauffer, le recuit à pente *abrupte* confère une permittivité diélectrique plus importante au film de PZT (voir tableau 5-4). De plus, lorsque le substrat est chauffé à 200°C pendant le dépôt, la permittivité augmente en moyenne de 12 % par rapport au dépôt non chauffé. Dans les paragraphes précédents nous avons montré que d'un point de vue structural les différences observées étaient plutôt attribuées à un effet de composition qu'à un effet de chauffage du substrat. En effet, dans les conditions de décharge **D**, l'excès de plomb favorise une orientation préférentielle (111) au dépens des orientations (110) et (100). Or, la constante diélectrique est très influencée par la direction de la polarisation qui, bien entendu, est différente selon la texture du film de PZT [Chen]. **Ainsi, dans notre cas, il semble qu'une texture (111) améliore la réponse diélectrique du film mince de PZT.**

Sur les figures 5-21 (a) et (b) nous pouvons constater que les valeurs maximales de ϵ_r sont légèrement différentes selon que le champ électrique appliqué soit positif ou négatif ($-E_C$ ou $+E_C$). De plus, cet effet est inversé entre le dépôt à RT et celui à 200°C.

A cela s'ajoute également une assymétrie par rapport à l'axe des ordonnées, ce qui se traduit par un décalage de la courbe sur l'axe des abscisses. D'après Hu *et al.* [Hu], cet effet est induit par l'existence d'un champ interne et donc la présence de défauts [Lines], comme par exemple une zone de charges d'espace.

Sur le tableau 5-4 nous donnons les valeurs de ϵ_r maximales et des champs coercitifs correspondants déduits des figures 5-21 (a) et (b).

↓ Recuit / T° Substrat →		RT	200°C
700°C / 35s / 5s	$-E_{C-} / +E_{C+}$ (kV/cm) $\epsilon_{r-} / \epsilon_{r+}$	-83 / +55 789 / 838	-79 / +65 959 / 937
700°C / 5s / 5s	$-E_{C-} / +E_{C+}$ (kV/cm) $\epsilon_{r-} / \epsilon_{r+}$	-79 / +55 903 / 910	-107 / +51 1070 / 1048

Tableau 5-4: Valeurs du champ coercitif et de la permittivité diélectrique.

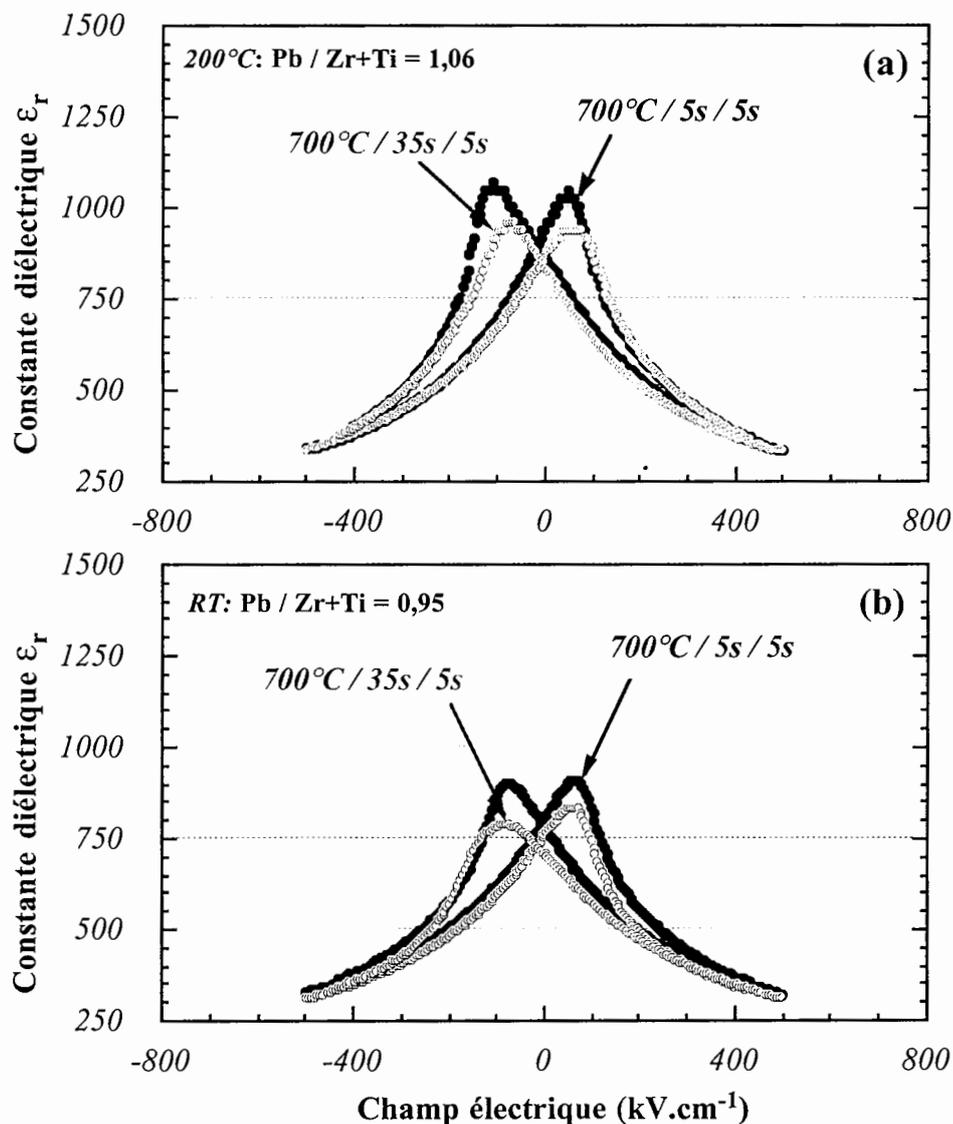


Figure 5-21: Caractéristiques de la constante diélectrique relative $\epsilon_r(E)$ de films de PZT de 350 nm déposés sur Pt à 200°C (a) et sans chauffer (b) pour deux recuits de pente différente: 700°C / 35s / 5s (douce) et 700°C / 5s / 5s (abrupte).

En comparant les valeurs reportées au tableau 5-4 avec celles trouvées dans la littérature pour des conditions similaires, nous pouvons affirmer qu'elles sont très correctes. Bien évidemment il est difficile de trouver des références qui correspondent exactement aux mêmes conditions que les nôtres. La constante diélectrique dépend de l'orientation du film de PZT et donc de l'électrode sur laquelle il est déposé, de sa composition en Zr/Ti dont résulte la phase (voir figure 1-5), de l'épaisseur du film, de la technique de dépôt, etc ... Dans un article paru en 1997, Hu *et al.* [Hu] étudient la constante diélectrique et le champ coercitif du PZT déposé sur

Pt et en déduisent respectivement une valeur approximative de 450 et de 110 kV/cm pour des films de 0,5 μm d'épaisseur.

Les films de PZT optimisés dans le cadre de ce travail présentent donc des caractéristiques ferroélectriques et diélectriques de bonne qualité.

5.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de montrer qu'en partant du contrôle, par spectroscopie optique d'émission, de la transition oxyde / métal mise en évidence au chapitre 4, il est possible d'élaborer des films minces de PZT dont les propriétés ferroélectriques sont satisfaisantes en terme d'application.

La première étape consistait à comprendre les mécanismes d'oxydation propres à la pulvérisation réactive dans le but de transférer la composition cationique de la cible vers le film mince, tout en incorporant l'oxygène au cours de la croissance du film (*voir chapitre 4*). Dans des conditions de décharge proches de la transition O/M nous avons ainsi optimisé des conditions de dépôt pour lesquelles les rapports stœchiométriques du film sont tels que: $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} = 1 \pm 0,1$ et $2,5 < \text{O}/\text{Zr}+\text{Ti} < 3$.

L'étape suivante qui a fait l'objet de l'étude de ce chapitre consistait à optimiser les conditions de recuit. Celles-ci affectent les propriétés du matériau au niveau structural et au niveau physico-chimique. Dans ce chapitre nous avons montré qu'un **excès modéré de plomb** dans le film avant recuit ($1 < \text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti} < 1,1$) ainsi qu'un **recuit à pente abrupte favorise la texture (111)** des films de PZT déposés sur Pt. En outre, cet effet structural, qui semble donc induit par un effet de composition, contribue à baisser fortement la valeur du courant de fuite et à améliorer les propriétés ferroélectriques. De même, les propriétés diélectriques du condensateur Pt/PZT/Pt sont d'autant meilleures que le film est texturé.

Cependant plusieurs questions restent sans réponses, notamment en ce qui concerne la composition physico-chimique du film après recuit. En effet, lorsque le PZT est déposé sur platine, il n'est pas possible de mesurer sa composition en plomb. D'autre part, le film étant sous-stœchiométrique en oxygène avant le recuit, nous avons de fortes raisons de penser que le traitement thermique du film sous O_2 conduit à une forte incorporation d'oxygène. Si tel est le cas, en quoi ceci influence-t-il les propriétés électriques du PZT ? Dans le chapitre 6 qui suit nous nous proposons d'amener quelques éléments de réponse à ces questions grâce à l'utilisation de la technique de traçage isotopique à l'oxygène 18.

