

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre.....
Série.....

THÈSE

**PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE
DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES**

SPECIALITÉ : Sciences des Matériaux

OPTION : Semi-Conducteurs

THÈME

**Diagnostic d'un Plasma de Procédé de
Couches Minces par Pulvérisation
Cathodique**

Par

M^{me} BENCHIHEB Nedjoua

SOUTENUE LE : 21 / 06 / 2015

Devant le jury

Président : M.S. AIDA Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine

Rapporteur : N. ATTAF Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine

Examineurs : A. ATTAF Prof. Univ. Biskra

: R. MAHAMDI Prof. Univ. Batna

: A. BOURAIYOU M.C.A Univ. Djelfa

Dédicace

À la mémoire de ma mère *Fatima Zohra* (dite *Ouarda*)

« Que Dieu le tout puissant lui accorde son paradis éternel ».

À mon père, ma sœur et mes frères.

À ma belle sœur, mon neveu et mes nièces.

À mon mari *Riad* et mes enfants (*Amine, Sabine et Razane*).

À toute ma famille.

Nedjoua

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude envers monsieur le professeur **M^{ed} Salah Aida** pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire des couches minces et interfaces dans lequel j'ai eu la chance de rencontrer monsieur le professeur **Nadhir Attaf**. Ma joie était immense lorsqu'ils m'ont proposé un sujet sur les plasmas, ce qui m'a permis de devenir "enfin !" membre de l'équipe de ce laboratoire. Je ne cesserai de les remercier tous les deux ; monsieur **Attaf** pour son suivi de ce travail avec beaucoup d'attention et d'efficacité et pour son soutien morale lorsqu'il a fallu, monsieur **Aida** pour ses interventions pertinentes et judicieuses et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie vivement monsieur **A. Attaf**, professeur à l'université de Biskra, monsieur **R. Mahamdi** professeur à l'université de Batna et madame **A. Bouraiou** maître de conférences à l'Université de Djelfa, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail, et de leurs critiques constructives tant sur le fond que sur la forme du manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 01

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

I. PROCÉDÉS DE COUCHES MINCES ET SILICIUM AMORPHE 03

HYDROGÉNÉ

Intoduction 03

I.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces 04

I.1.1 Dépôt en phase vapeur chimique « CVD » 04

I.1.2 Dépôt en phase vapeur physique « PVD » 06

I.1.2.1 Les techniques « PVD » de dépôt par évaporation sous vide 07

a. Évaporation par bombardement d'électrons 08

b. Évaporation par effet joule 09

c. Évaporation par arc électrique 10

d. Évaporation par induction 10

e. Évaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD) 10

f. Évaporation par faisceau laser (ablation laser) 12

I.1.2.2 Les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide 12

a. Procédé diode 14

b. Procédé Triode 15

c. Procédé Magnétron 16

I.2 Le silicium amorphe hydrogéné 18

I.2.1 Structure atomique 19

I.2.2 Structure de bande 20

I.2.3 Les particularités du silicium amorphe hydrogéné 23

I.3 Description du système de dépôts 24

I.3.1 Les éléments du système 25

I.3.2 Les électrodes et les gaz 26

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

II. PLASMAS ET CROISSANCE DE COUCHES MINCES	28
Introduction	28
II.1 Caractérisation des décharges gazeuses	29
II.1.1 Principe de base et phénomène d’amorçage en tension continue	29
II.1.2 Caractéristiques de la décharge	30
II.1.3 Variation du potentiel entre les deux électrodes d’une décharge	33
II.2. Plasma froid	34
II.2.1 Grandeurs fondamentales dans les plasmas froids	38
II.2.2 Réactions entre particules dans les plasmas froids	39
II.2.2.1 Collisions électroniques	40
II.2.2.2 Collisions entre particules lourdes	43
II.2.3 Interaction particule-Surface	44
II.2.3.1 Neutralisation	46
II.2.3.2 Réflexion de particules	47
II.2.3.3 Adsorption et désorption	47
II.2.3.4 Implantation	48
II.2.3.5 Pulvérisation	49
II.2.3.5.1 Régime de pulvérisation	49
a. Régime de collisions simples	50
b. Régime de cascades collisionnelles	50
c. Régime de porosité thermique	51
II.2.3.5.2 Taux de pulvérisation cathodique	51
II.2.3.5.3 Émission d’électrons secondaires	59
II.3. Croissance des couches minces	61
II.3.1 Mécanismes élémentaires hors équilibre.....	61
II.3.2 Mécanismes à l’échelle microscopique : modes de croissance	64
II.3.3 Microstructure	65

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

III. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DU PLASMA ET DE	69
LA COUCHE MINCE	
Introduction	69
III.1. Diagnostic de la phase plasma par SEO	70

III.1.1 Principe de la spectrométrie d'émission optique	70
III.1.2 Détermination de la température électronique.....	74
III.1.3 Banc expérimental de mesure optique	75
III.2 Etude de la microstructure	77
III.2.1 Détermination de l'épaisseur des couches	77
III.2.2 Mesure du contenu d'hydrogène	79
a. Rôle de l'hydrogène dans le a-Si	79
b. Différents modes de liaison de l'hydrogène	80
c. Calcul de la concentration d'hydrogène	81
d. Identification des spectres d'adsorption	82
 SOMMAIRE DU CHAPITRE IV 	
IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	83
Introduction	83
IV.1 Analyse des plasmas dans les gaz purs	84
IV.1.1 Plasma d'Argon pur	84
a. Évolution spatiale des intensités d'émission	85
b. Évolution ponctuelle des intensités d'émission et taux de pulvérisation..	91
IV.1.2 Plasma d'Hélium pur	98
IV.1.3 Plasma d'Hydrogène pur	107
IV.2 Analyse des plasmas dans les mélanges gazeux.....	114
IV.2.1 Plasma de mélange Ar/H ₂	114
IV.2.2 Plasma de mélange Ar/He	119
IV.2.3 Plasma de mélange Ar/He/H ₂	121
IV.3 Analyse physico-chimique des dépôts	124
IV.3.1 Vitesse de croissance	124
IV.3.2 Concentration en hydrogène	126
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	130
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	133

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le silicium amorphe est un matériau issu de la famille des semiconducteurs; cette forme de semi-conducteurs a été découverte vers le début des années soixante; dans un premier temps elle n'était pas utilisable car elle avait beaucoup trop de défauts. En 1969, Chittick et al. [1] ont observé que 99,9% de défauts ont été passivés en introduisant de l'hydrogène. Dès cette découverte, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) fit l'objet de recherches intensifiées. Son endurance aux radiations et le fait qu'il ne soit pas sensible au champ magnétique le recommandent pour des applications dans des milieux hostiles comme l'espace ou les chambres de détection de particules. Outre ses propriétés optiques, le a-Si:H a un autre avantage, il peut retrouver la totalité de ses propriétés d'origine par un simple recuit. De plus, le a-Si:H peut être déposé sous forme de couche mince en phase vapeur sur des substrats variés – métaux, verres et même des plastiques.

Les techniques d'élaboration des couches minces de a-Si:H peuvent être classées en deux familles principales : les méthodes de dépôts par voie chimique (CVD) et les méthodes de dépôts physiques en phase vapeur (PVD), cette dernière fait généralement intervenir un plasma hors équilibre dit « plasma froid » dans lequel des réactivités à basse température sont obtenues et ce sans l'utilisation de réactifs dangereux.

La cinétique de croissance des couches minces de a-Si:H dépend à la fois des espèces présentes dans le plasma, de leur flux et de leurs énergies cinétiques. Néanmoins, la nature complexe du milieu plasma dans lequel se forme le matériau transforme souvent les réacteurs en "boîtes noires", dont les paramètres macroscopiques sont ajustés empiriquement pour obtenir la transformation escomptée. Toutefois, cette démarche est incompatible avec l'obtention de conditions stables et reproductibles. Il est donc indispensable d'affiner la compréhension et d'expliquer les phénomènes physiques qui régissent le plasma froid dans une enceinte de traitement. Une telle entreprise est rendue possible par l'utilisation d'une technique de caractérisation de la phase gazeuse, facile à utiliser et non perturbatrice pour le milieu plasma, dite la spectroscopie d'émission optique (OES). Cependant, si les informations fournies par cette technique de diagnostic sont couplées à celles obtenues à l'aide de techniques d'analyse de surface traditionnelles, il est possible d'obtenir des renseignements sur l'interaction plasma-surface.

Le but général de ce travail rentre dans le cadre de diagnostic des plasmas de dépôts des couches minces de silicium amorphe hydrogéné, déposées par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium, et de concorder les résultats de caractérisation avec les caractéristiques physico-chimiques des films a-Si:H post-déposés afin de définir les meilleures conditions de dépôt.

L'objectif premier visé dans notre présente étude est d'analyser les effets des conditions de dépôt, à savoir la puissance Rf fournie par le générateur et la pression du gaz, sur les différents paramètres relatifs aux constituants des plasmas. Le second objectif consiste en l'étude de l'effet de ces conditions de dépôts sur quelques caractéristiques des couches minces de a-Si:H obtenues tout en reliant les trois composantes essentielles du processus (Cible-Plasma-Couche mince).

Cette étude s'articule autour de quatre chapitres, de la manière suivante :

- ✓ Dans le premier chapitre nous présentons les différentes techniques de dépôts de couches minces, nous rappelons ensuite quelques généralités sur le matériau a-Si:H. Notre dispositif expérimental ayant servi à la synthèse des couches minces y sera détaillé.
- ✓ Le deuxième chapitre traite les décharges gazeuses ainsi que les caractéristiques des plasmas froids et les interactions particules/surface. Nous y détaillons la théorie de calcul du rendement de pulvérisation en se basant sur la relation de pulvérisation de Sigmund. Nous terminons ce chapitre par des notions de base sur la croissance des couches minces.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous abordons les techniques expérimentales exploitées, servant à l'aboutissement de notre travail, pour la caractérisation de la phase gazeuse et de la microstructure des films minces a-Si:H obtenus.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats de caractérisations obtenus et leurs interprétations.

Une conclusion générale fera la synthèse des principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

PROCÉDÉS DE COUCHES MINCES ET SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

Introduction

L'intérêt pour le silicium amorphe hydrogéné se situe dans les dispositifs macro-électroniques (à grande surface), en raison de son abondance sur terre et des faibles coûts liés à sa fabrication, comparativement aux semi-conducteurs cristallins. Les applications les plus communes sont les cellules solaires, les détecteurs de particules et les transistors en couches minces. De plus, le silicium amorphe hydrogéné peut être déposé à des faibles températures sur des substrats flexibles, tel que le plastique.

Dans ce chapitre nous introduisons dans un premier temps les techniques de dépôts utilisées pour la fabrication de films minces sous vide. Nous enchaînons par un bref rappel sur le silicium amorphe et ses principales caractéristiques. Nous terminerons ce chapitre par une description détaillée du système qui a servi à l'initiation de nos plasmas et à la réalisation de nos dépôts.

I.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces

L'appellation « *couche mince* » est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Le dépôt des couches minces est constitué à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu du type [2] :

- passif (vides ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...).
- actif (plasma, gaz réactif, liquide...).

Les méthodes principales utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [3] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [4].

I.1.1 Dépôt en phase vapeur chimique « CVD »

C'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration, ...). Les avantages de ce procédé sont les suivants [3,5] :

- ✓ offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface ;
- ✓ très grande pureté des matériaux déposés ;
- ✓ dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes ;
- ✓ possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer ;
- ✓ possibilités de contrôler facilement la stoechiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés ;
- ✓ facilité de dopage du matériau à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés ;
- ✓ possibilités de dépôt de couches épitaxiales ;
- ✓ possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex) ;
- ✓ possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles ;

- ✓ possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) ;
- ✓ possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt ;
- ✓ bonne adhérence entre couche et support ;
- ✓ vitesse de dépôt supérieure à celle des PVD ;
- ✓ possibilité de travailler à pression atmosphérique et n'exige pas un vide poussé.

Le dépôt chimique en phase vapeur « CVD » est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature ; chaleur, photons, impact électronique. Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince.

La **figure I-1** résume l'ensemble des processus se déroulant au cours d'un dépôt CVD.

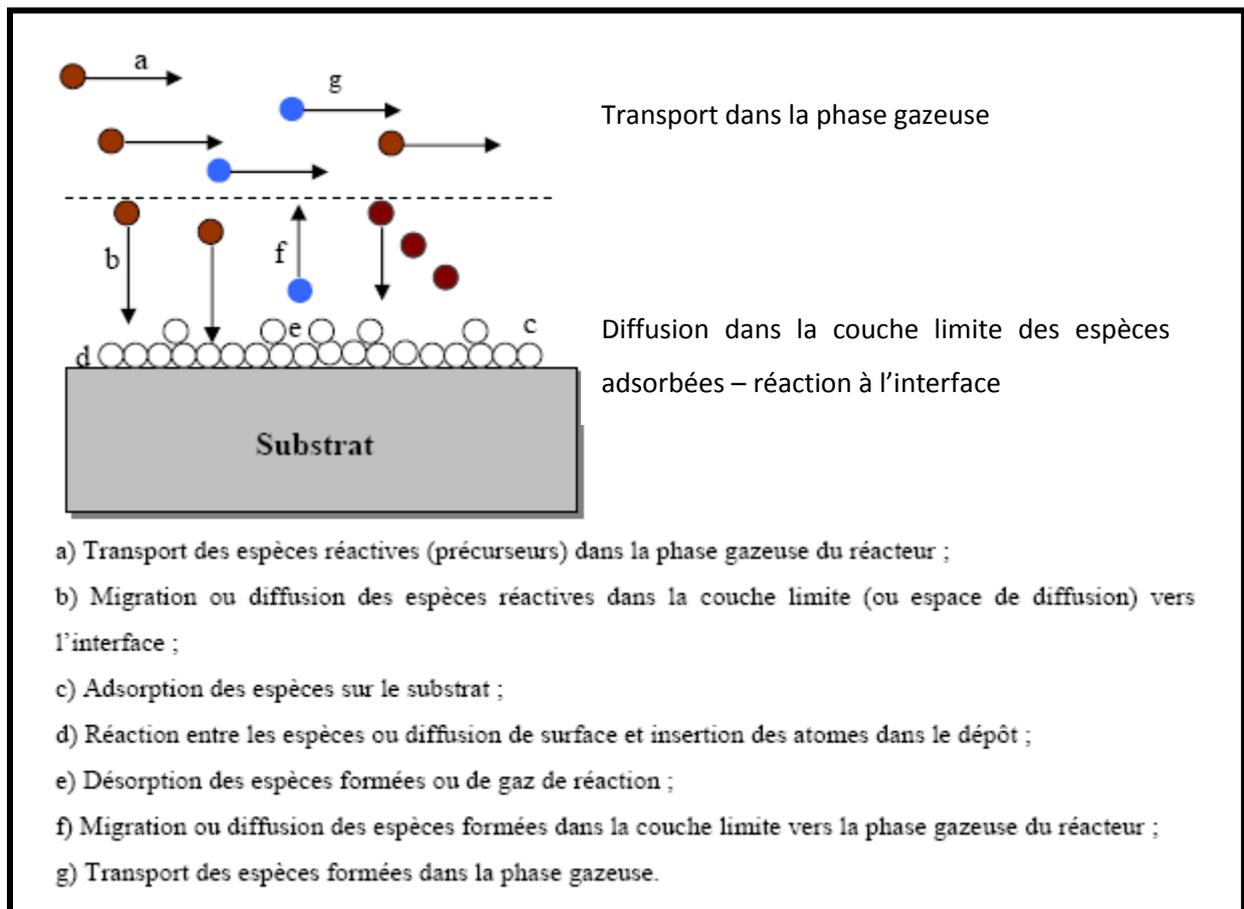


Figure I-1 : Représentation schématique des différents processus en CVD [6].

Les inconvénients les plus importants qui limitent la diffusion des techniques CVD dans l'industrie sont [5,7] :

- ✓ connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes ;
- ✓ température élevée souvent nécessaire (plus de 800 °C) ;
- ✓ gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs ;
- ✓ possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs ;
- ✓ dans certains cas, temps de réaction long ;
- ✓ uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler ;
- ✓ précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.

Dans le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD), la dissociation des espèces et l'activation des réactions sont obtenues, non par apport thermique comme dans le cas d'un dépôt CVD simple, mais par l'utilisation d'un plasma froid. Ces plasmas sont dits «froids» car ils sont fortement hors d'équilibre thermodynamique, ils sont obtenus par décharge électrique dans un gaz à faible pression (< 100 Pa).

I.1.2 Dépôt en phase vapeur physique « PVD »

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Ce procédé physique présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

I.1.2.1 Les techniques « PVD » de dépôt par évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. C'est un des modes les plus courants de dépôt métallique [8]. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Le principe de l'évaporation est montré à la figure I-2 suivante :

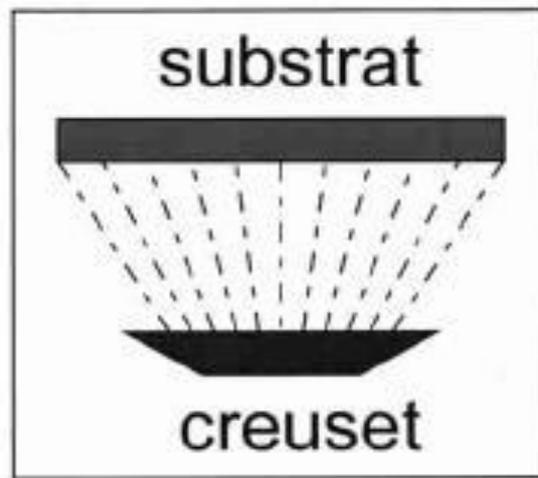


Figure I-2 : Schéma de principe de l'évaporation.

Les avantages de ce procédé sont les suivants [5] :

- ✓ bonne adhérence des dépôts ;
- ✓ bon pouvoir de recouvrement ;
- ✓ faible température de dépôt ;
- ✓ possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques ;
- ✓ bien adapté pour applications mécaniques, électriques.

Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

a. Évaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre, refroidi par eau pour éviter la contamination du matériau à déposer, et bombardé par un faisceau d'électrons de 5 à 10 keV [9]. La cible est bombardée par un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C). Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créée par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. Des bobines magnétiques contrôlent la déflexion du faisceau électronique permettant ainsi un balayage de toute la surface de la cible (figure I-3). Cette technique permet de réaliser des dépôts épais (plusieurs dizaines de micromètres). En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux placés dans différents creusets.

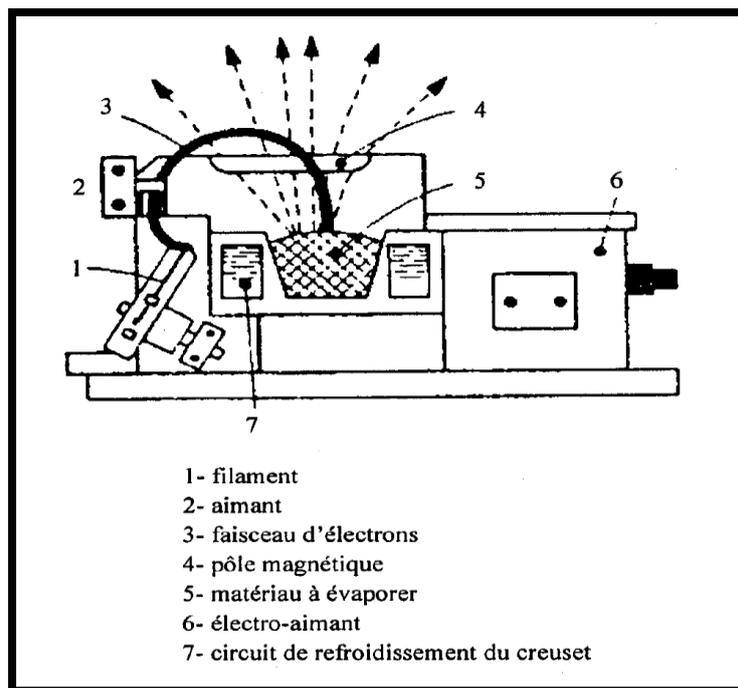


Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [10].

L'avantage de cette technique est la pureté des couches déposées. Les deux inconvénients principaux liés à cette technique sont :

- ✓ l'émission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats ;
- ✓ l'éjection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée.

b. Évaporation par effet joule

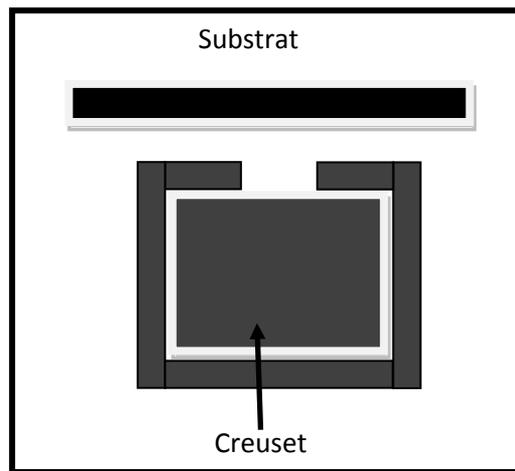


Figure I-4 : Évaporation par effet joule [11].

Ce type de dépôt est réalisé par une source dont le matériau est sous forme de granules. Le matériau est mis dans un élément chauffant (figure I-4). La température de chauffage atteint 1000°C. Le chauffage par effet joule s'applique facilement pour évaporer les éléments. Le creuset est souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium.

Les inconvénients liés à cette technique sont :

- ✓ la contamination potentielle par le creuset lui-même ;
- ✓ l'impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion ;
- ✓ Dans certains cas, l'évaporation simultanée de substances différentes nécessite l'utilisation de plusieurs creusets, ce qui complique le système.

c. Évaporation par arc électrique

L'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode. Cette technique présente de nombreux avantages, notamment des vitesses de dépôts élevées et une bonne homogénéité des revêtements. Elle est utilisée industriellement pour le revêtement des outils en acier rapide et des pièces de frottement.

d. Évaporation par induction

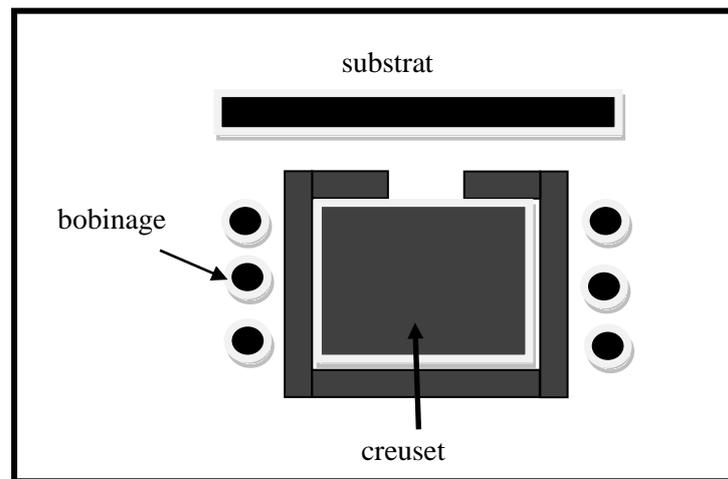


Figure I-5 : Évaporation par induction [11].

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement (figure I-5).

e. Évaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD)

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assited Deposition) (figure I-6) est une technique permettant d'améliorer la qualité des dépôts obtenus par simple évaporation (mauvais vieillissement, compacité médiocre...). Un canon à ions, servant d'assistance, envoie un faisceau d'ions qui bombarde le film en cours de croissance. Les dépôts réalisés par IBAD s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa.

La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma.

Dans le cas de la configuration IBAD, on associe à un dépôt classique par évaporation à effet joule, l'action d'un faisceau d'ions dont le rôle est de modifier les propriétés du film en cours de croissance (modification des interfaces, modification de la structure du film et de ses propriétés physiques). En effet, l'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis. Cette technique a pour propriété de densifier, d'ordonner les matériaux pendant la croissance des films [12]. Ainsi, les propriétés optiques, mécaniques et électriques des films sont mieux contrôlées [13].

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux ; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat. Il n'y a pas de plasma en contact avec la couche en croissance, d'où une pollution minimale.

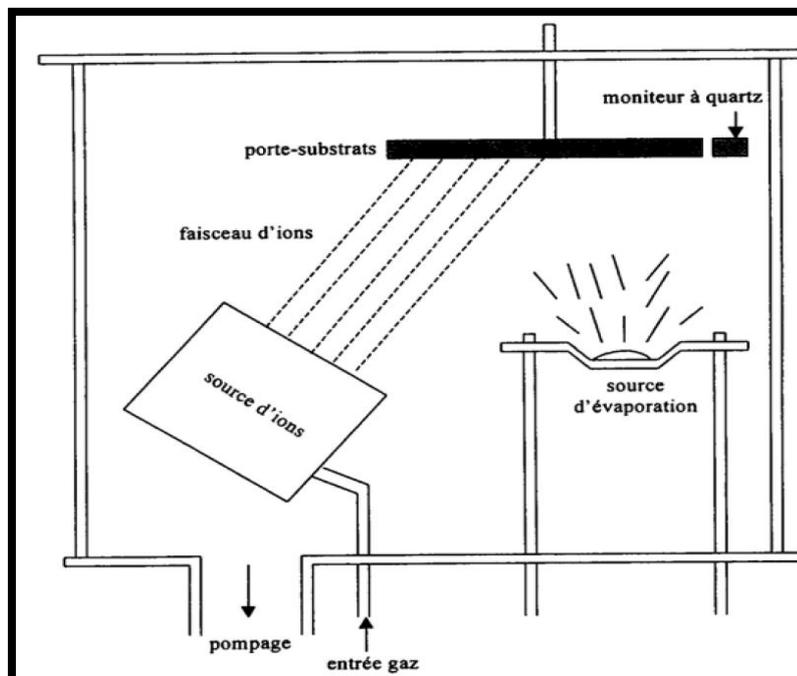


Figure I-6 : Schéma de principe de l'IBAD [10].

f. Évaporation par faisceau laser (ablation laser)

Afin d'exclure les effets secondaires de dégazage qui peuvent se produire des sources polluantes à l'intérieur de l'enceinte, la source principale d'énergie thermique est placée à l'extérieur du système à vide, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [14-15].

La technique consiste à diriger un faisceau laser pulsé, généralement les radiations laser sont dans l'UV, sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser (figure I-7).

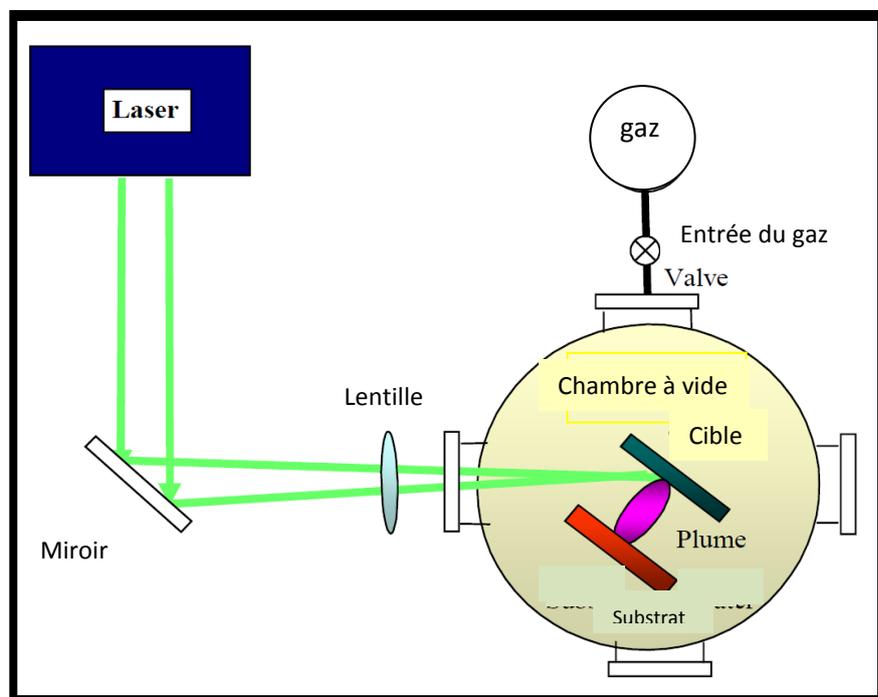


Figure I-7 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [16].

L'avantage majeur de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

I.1.2.2 Les techniques « PVD » de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide

La pulvérisation cathodique ou « sputtering » connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [17]. Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide

par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques produites par une décharge lumineuse dans un gaz rare (Ar, Xe, Kr...). En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé (figure I-8).

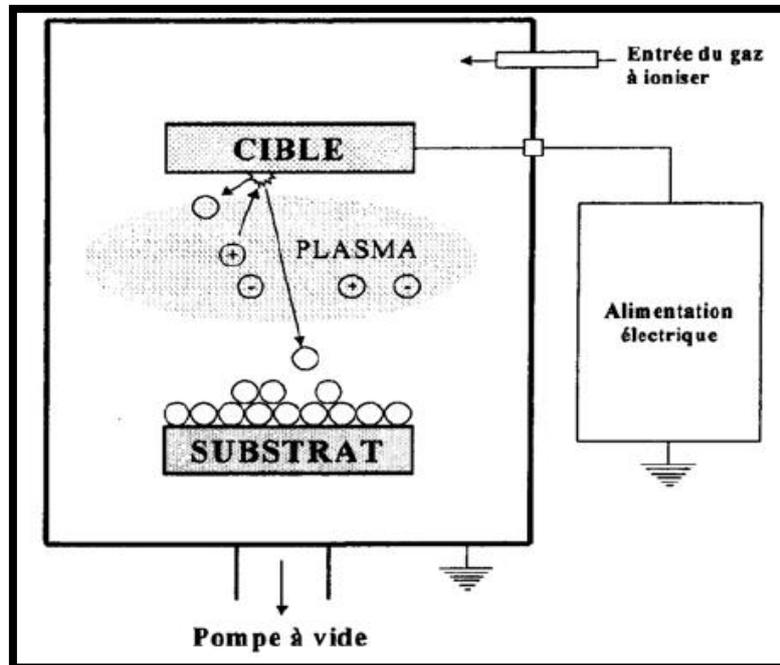


Figure I-8 : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [10].

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. En fait, un atome sort de la cible après une cascade de collision sur une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux de toutes les variétés, sauf pour les matériaux diélectriques où il faut utiliser un système à courant alternatif ou radio fréquence (Rf).

Pour avoir une pulvérisation réactive, on ajoute au gaz neutre un gaz réactif tel que l'azote ou l'oxygène.

a. Procédé diode

➤ Procédé diode DC

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode [18] est décrit sur la figure I-9. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est généralement reliée à la masse. La tension d'attraction des ions est continue ce qui ne permet pas de pulvériser des matériaux isolants. Le procédé diode DC fonctionne entre 66,77 et 1,3 Pa. Le système est simple mais la vitesse de dépôt est faible.

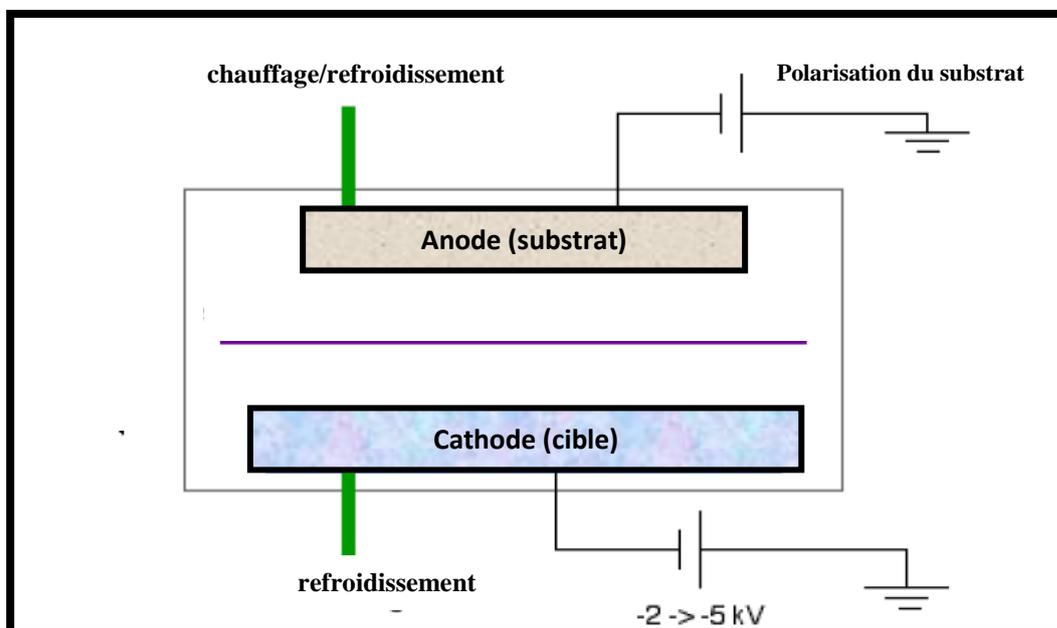


Figure I-9 : Enceinte de pulvérisation diode DC.

➤ Procédé diode Rf

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation diode DC, mais on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (1 kV crête à crête). En appliquant à la cathode une tension Rf, une tension d'autopolarisation négative se crée à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, les ions qui ont une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'autopolarisation), alors que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel Rf d'une électrode à l'autre.

L'avantage essentiel du procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [19], car dans des systèmes à courant continu les charges électriques des ions positives bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation. Pour contourner cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative. Pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulées sur la cible (figure I-10).

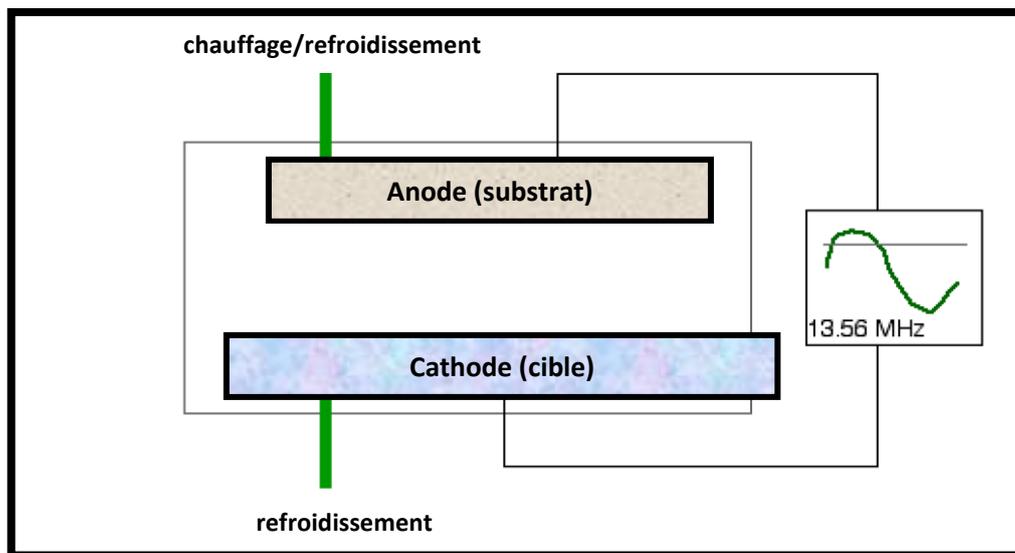


Figure I-10 : Enceinte de pulvérisation diode Rf.

En pulvérisation Rf, les électrons du plasma sont plus énergétiques, leur trajet est plus long que dans le cas de la pulvérisation DC, il en résulte un meilleur taux d'ionisation avec une légère augmentation de la vitesse de dépôt. Il est possible de travailler à faible pression de gaz dans la chambre de dépôt (jusqu'à une pression de 10^{-4} mb) [20].

b. Procédé Triode

Alors que dans le procédé diode, le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrats, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible. Dans ce système de pulvérisation, présenté dans la figure I-11, un filament de tungstène chauffé à une température de l'ordre de $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, émet des électrons qui sont accélérés dans un champ électrique créé par une anode portée à un potentiel électrique. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz qui se trouve entre ces deux électrodes.

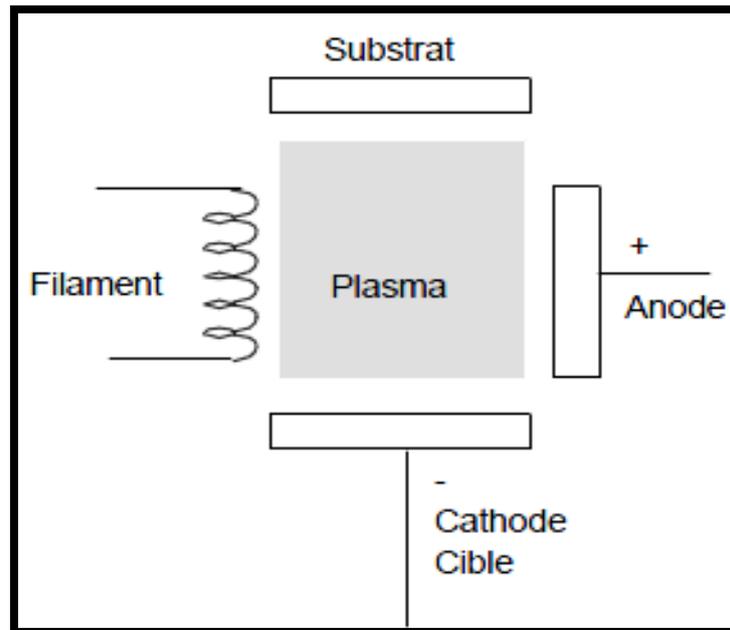


Figure I-11 : Système de pulvérisation cathodique Triode.

Une bobine extérieure allonge les trajectoires des électrons. Le champ magnétique leur confère une trajectoire spirale, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant leurs probabilités de collisions ionisantes avec les atomes du gaz partiel. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte.

L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait qu'il est possible de déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenter sous n'importe quelle forme. La décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz partiel.

c. Procédé Magnétron

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité. Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Le magnétron constitue un perfectionnement de la cathode classique et permet d'augmenter la densité ionique du plasma au voisinage de celle-ci. En effet, un aimant permanent, placé sous la cible, engendre un champ magnétique B perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible. De ce fait les électrons secondaires ont des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode (du fait de l'allongement de sa trajectoire) ce qui permet d'augmenter le rendement de la pulvérisation de la cible (figure I-12).

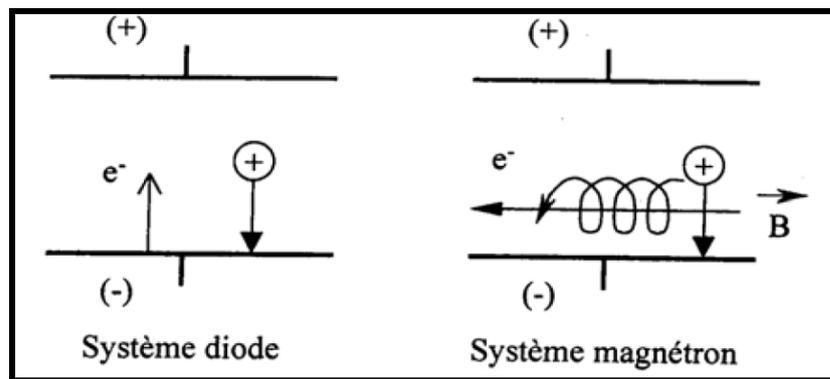


Figure I-12 : Trajectoires électroniques [21].

Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt même à très faible pression de travail. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

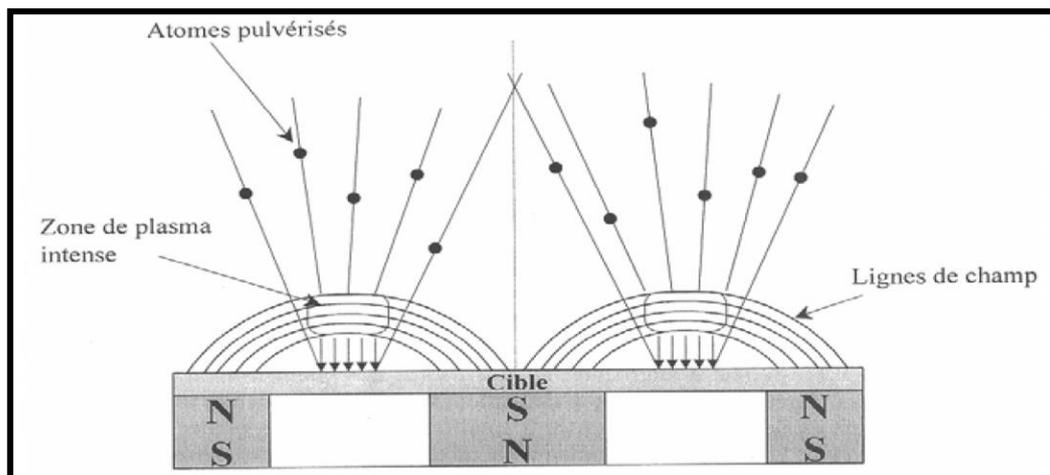


Figure I-13 : Magnétron plan circulaire conventionnel [21].

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes (figure I-13). Par exemple une cible de titane et une cible de chrome permet de réaliser des multicouches de composés biphasés (TiN/CrN) et est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent la synthèse de couches superlattices (ou super réseaux) ou de couches triphasées (Ti,Al)N.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- ✓ les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- ✓ la composition des gaz résiduels ;
- ✓ la puissance appliquée sur la cible ;
- ✓ la tension de polarisation du porte-substrats ;
- ✓ la densité de courant ;
- ✓ la géométrie de l'ensemble ;
- ✓ la présence ou non des champs magnétiques.

I.2 Le silicium amorphe hydrogéné

Pendant longtemps, le silicium amorphe n'a eu aucune application pratique : sa résistivité est très élevée (beaucoup plus élevée que celle du silicium monocristallin intrinsèque puisque la largeur de sa bande interdite de mobilité ou « gap de mobilité » est de l'ordre de 1,7 eV) et il était impossible de moduler sa résistivité par l'adjonction d'impuretés de dopage [22] ; ce matériau contient tellement de défauts que les états localisés dans la bande interdite interdisent son dopage.

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) a été produit la première fois en 1965 par Sterling et Swann [23] qui ont utilisé une méthode de dépôt en phase vapeur aidée d'une décharge radio fréquentielle. Chittick et al. [1] ont poursuivi les recherches en effectuant des dépôts à plusieurs températures et en étudiant les propriétés électriques du matériau comme par exemple la photoconductivité. Un grand pas fut franchi lorsque l'équipe de Spear [24] réussit à doper du silicium amorphe hydrogéné, par conséquent, moduler sa résistivité par

dopage. Depuis cette grande découverte, un grand intérêt a été porté à ce matériau qui a vu plusieurs applications. Durant cette décennie la recherche dans ce domaine a pris une dimension internationale.

I.2.1 Structure atomique

Une structure atomique amorphe signifie que les liaisons entre les atomes composant le matériau sont orientées de manière désordonnée. Celle-ci diffère d'une structure atomique cristalline où chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre, avec lesquels il échange ses quatre électrons de valence, présentant une périodicité quant à l'arrangement atomique. Les matériaux amorphes ne sont pas complètement désordonnés. Dans le cas du silicium amorphe (a-Si) les propriétés suivantes sont sensiblement les mêmes en comparaison avec le silicium cristallin (c-Si) : le nombre de voisins (4 liaisons covalentes), la distance interatomique et l'angle entre les liaisons. Puisque l'architecture atomique n'est pas entièrement aléatoire, les matériaux amorphes présentent un ordre à courte portée [25]. À l'intérieur d'un rayon r de quelques distances interatomiques (r_a), le a-Si possède une structure semblable au c-Si, celle-ci devient désordonnée pour $r \geq 3.r_a$

Les défauts sont inévitables lors de la fabrication des semi-conducteurs cristallins et amorphes. Pour les cristallins, la position idéale de chaque atome est connue, donc n'importe quel écart entre le réseau réel par rapport au réseau idéal est un défaut. Les plus communs sont les lacunes (atome manquant d'un site) et les atomes interstitiels (atome en trop entre deux sites). Dans le cas amorphe, la définition précédente du défaut n'est pas applicable, car il n'existe pas de position prédite. Les angles de liaisons sont différents de ceux d'un tétraèdre régulier (tétraèdre distordu). On aboutira à une disposition des atomes ou certaines liaisons chimiques ne peuvent être satisfaites pour des raisons géométriques, d'où l'existence de nombreuses liaisons brisées, nous parlons de liaison pendante (« dangling bond ») qui est présente lorsqu'une liaison atomique n'a pas de voisin. Ces défauts sont à éviter puisqu'ils agissent comme des centres de recombinaison pour les électrons fournis par les impuretés donatrices qui ne sont plus disponibles pour le transport du courant, réduisant ainsi fortement la conductivité. Ce problème est contourné en introduisant de l'hydrogène qui s'associe aux liaisons pendantes pour contribuer à la relaxation de la structure amorphe, une partie des électrons fournis par les donneurs devient disponible pour le transport, ce qui améliore les

propriétés électroniques du matériau. En faisant passer la densité de ces défauts de 10^{20} cm^{-3} à moins de 10^{16} cm^{-3} [26], l'hydrogène permet le dopage du matériau et son utilisation en tant que semi-conducteur [27].

L'hydrogène forme avec le silicium des liaisons covalentes fortement énergétiques (3,3 eV contre 2,3 eV à la liaison Si-Si). De plus sa faible taille lui permet de venir saturer les liaisons insatisfaites sans créer de déformations importantes du réseau silicium [28].

La figure I-14 est une représentation schématique de la structure du a-Si:H. Dans cette figure, les atomes de Si sont représentés par des cercles blancs et noirs (pour différencier leur position en z)

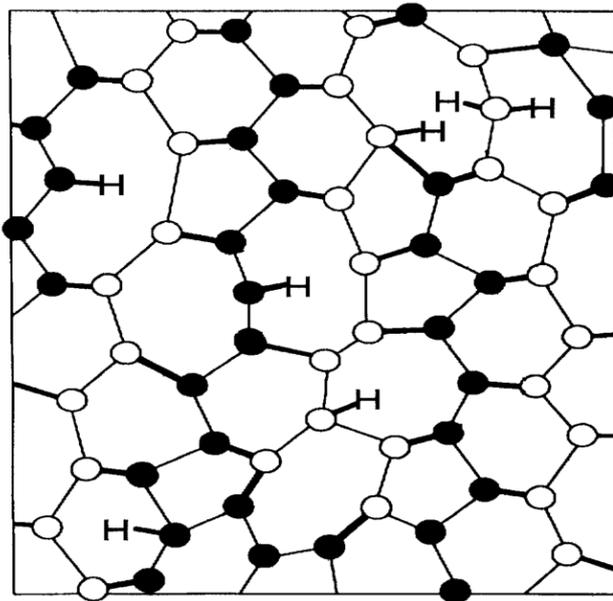


Figure I-14 : Schéma de la structure du silicium amorphe selon Moller [29].

En résumé, les trois caractéristiques principales des semi-conducteurs amorphes sont l'ordre à courte portée, le désordre à longue portée et la présence de liaisons pendantes.

I.2.2 Structure de bande

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch [30]. Les différents types de défauts que nous pouvons rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans les bandes

interdites. Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction.

La structure amorphe peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La configuration du diagramme de bande est différente du cas cristallin. La densité d'états électronique en fonction de l'énergie étant partout non nulle, il n'y a pas de vraie bande interdite au sens du c-Si.

On distingue deux zones d'états étendus (non localisés) similaire au cas cristallin ($E < E_v$ et $E > E_c$) où E_v et E_c sont respectivement les énergies du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence. Entre ces deux zones se trouve une pseudo-bande interdite qui permet de définir un "gap" de mobilité. C'est-à-dire une zone avec une mobilité nulle où les états sont localisés. Le désordre et les distorsions des angles entre les liaisons sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la pseudo-bande interdite du matériau [31-32]. Elles forment une zone de piégeage des porteurs libres, où ils sont immobilisés puis relâchés sous l'effet de la température (agitation thermique), de la lumière ou de l'application d'un champ électrique. À cause du piégeage dans les queues de bandes la mobilité des électrons, trous libres se trouve réduite d'un facteur 10^4 environ par rapport à celle dans le c-Si.

Il existe aussi des états supplémentaires situés au milieu de la pseudo-bande interdite. Ceux-ci sont dus à la présence de défauts, les liaisons pendantes non saturées à l'hydrogène, dans le matériau. Ces états, appelés « états de défauts profonds », constituent des centres de recombinaison de porteurs libres.

La [figure I-15](#) montre le passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets (en faible nombre, associés aux défauts ponctuels ou impuretés du matériau) à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction [31-32].

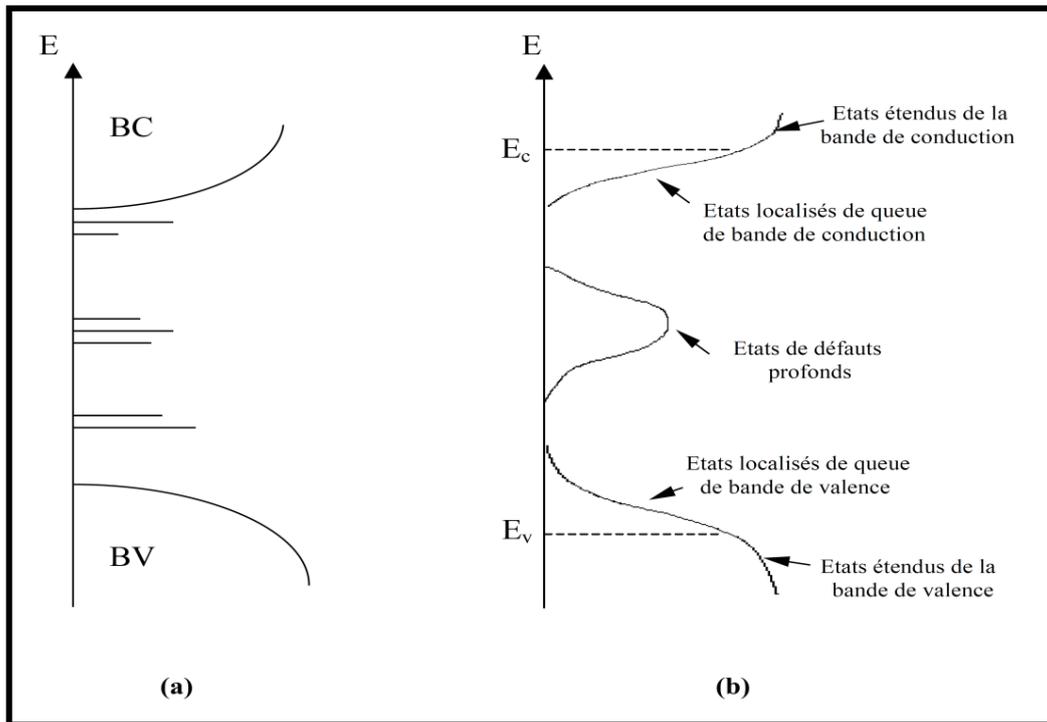


Figure I-15 : Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).

Dans le cas de a-Si:H, les distorsions d'angles et de longueurs de liaisons subsistent, mais une grande partie des défauts profonds liés aux liaisons pendantes sont saturée, par 5 à 15% d'hydrogène dans le procédé de décharge électroluminescente [33], grâce à sa petite taille, ce qui a pour effet de réduire drastiquement la densité d'états localisés (figure I-16), permettant ainsi le dopage des couches amorphes. C'est précisément ce qu'ont constaté Spear et Le Comber [24].

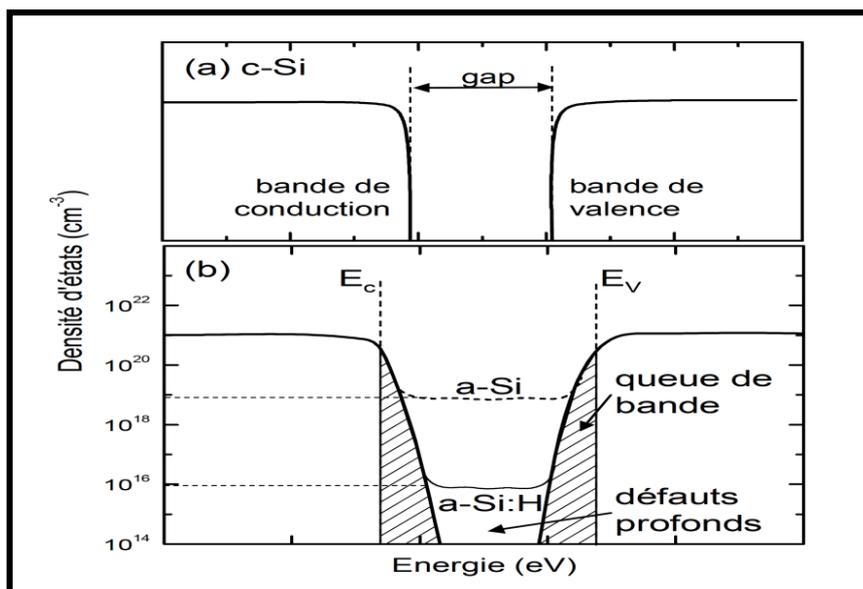


Figure I-16 : Densité d'états en fonction de l'énergie pour (a) c-Si, (b) a-Si et a-Si:H.

I.2.3 Les particularités du silicium amorphe hydrogéné

De manière synthétique on peut définir les principales qualités du a-Si:H par :

- la possibilité de le déposer sur de très grandes surfaces ($\sim m^2$) à des basses températures (en dessous $250^\circ C$) [34]. Ce qui se traduit industriellement par un faible cout de production ;
- il peut être déposé sur différents substrats économiques [35] tels que le verre, le quartz ou l'aluminium... Ceci veut dire qu'il est potentiellement compatible avec plusieurs technologies et que son champ d'applications peut être étendu facilement (par exemple sur plastique afin de concevoir des écrans flexibles) ;
- dans le a-Si, la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction a un caractère direct, par opposition à la bande interdite du c-Si. C'est pourquoi le a-Si:H a un coefficient d'absorption élevé [36] (coefficient d'absorption 10-20 fois plus grand que celui du c-Si autour de 500 nm), ce qui permet l'utilisation d'une couche mince. Un module photovoltaïque en films minces peut être réalisé en une couche 400 fois plus mince qu'une cellule photovoltaïque cristalline et avec une surface 40 fois plus grande) [33] ;
- à cause de son gap plus grand (1,8 eV), la réponse du a-Si:H se concentre dans la partie visible du spectre. De son côté le c-Si, à cause de son gap plus petit (1.1 eV), est encore sensible dans l'infrarouge proche, ce qui n'est pas le cas du a-Si:H. Ce dernier a une réponse spectrale semblable à celle d'un œil humain avec un maximum de sensibilité dans le vert.

Cependant, l'incorporation de l'hydrogène n'a pas que des effets bénéfiques sur les propriétés optoélectroniques du matériau [37]. Cet atome qui est le plus petit qui existe a aussi la fâcheuse tendance à migrer au sein de la matrice de silicium entraînant ainsi la création de nouvelles liaisons pendantes (défauts métastables). Aujourd'hui, il est bien admis que l'hydrogène de a-Si:H diffuse plus rapidement sous l'effet de l'éclairement [38].

Yamasaki et al. ont mesuré par RSE (Résonance de Spin Electronique) un coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique de $10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ sous éclairage, et à température ambiante [39]. Cependant, lorsqu'on expose du a-Si:H à la lumière pendant une période prolongée on observe une diminution importante (un ordre de grandeur) de la photoconductivité, ainsi qu'une baisse dramatique de la conductivité dans le noir (jusqu'à trois ordres de grandeur). Ceci se nomme l'effet Staëbler-Wronski, du nom des chercheurs qui l'ont découvert en 1977 [40]. L'effet SW est bien évidemment néfaste à l'opération de cellules photovoltaïques en a-Si:H, qui doivent être exposées à la lumière pour des périodes de temps étendues.

Ces défauts métastables peuvent être passivés à l'aide d'un recuit. Un recuit thermique du matériau à la température du dépôt pendant une heure permet de retrouver presque toutes ses propriétés perdues. Donc, on peut ainsi prolonger la vie des détecteurs (ce qui n'est pas réalisable avec le silicium cristallin).

I.3 Description du système de dépôts

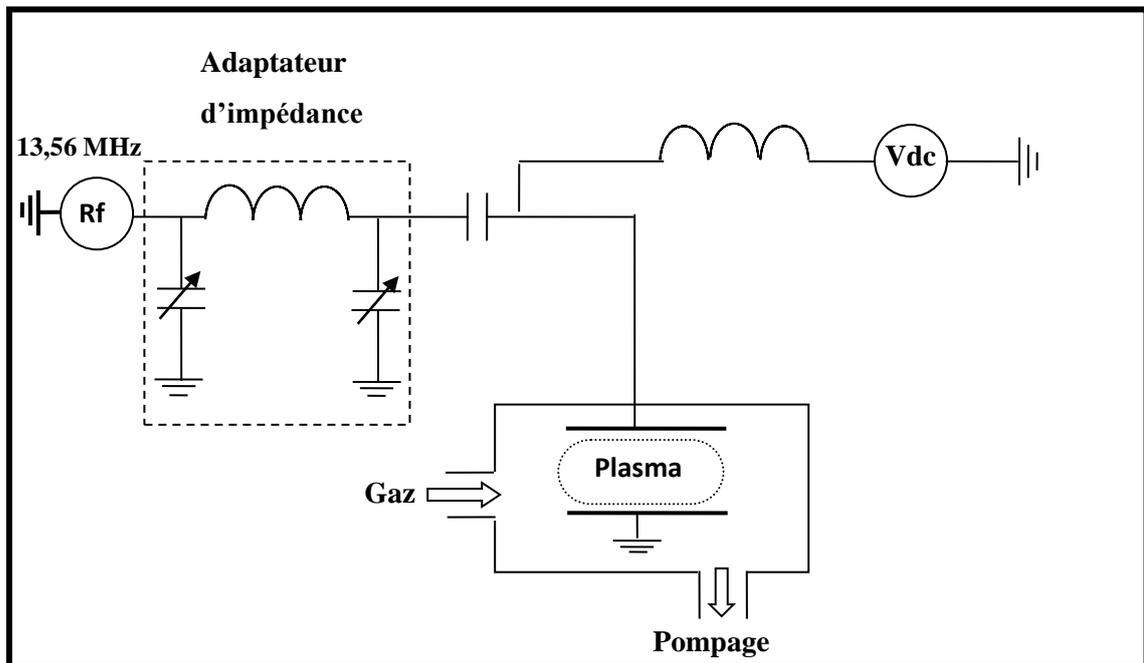


Figure I-17 : Schéma de principe du dispositif expérimental de dépôt de couches minces.

I.3.1 Les éléments du système

Le dispositif expérimental, pour la synthèse des couches minces de a-Si:H, dont le schéma de principe est représenté sur la figure I-17, est du type ALCATEL SM 601. Il est composé de quatre parties principales :

- **Le réacteur :** Il est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable dans laquelle sont disposées deux électrodes planes parallèles. Une cible de silicium monocristallin d'orientation [1,1,2], de diamètre 150 mm, est montée sur l'électrode supérieure « la cathode » qui est reliée au générateur Rf par l'intermédiaire de l'adaptateur d'impédance. L'électrode inférieure qui constitue le porte échantillon est reliée à la masse. La distance cible-substrat est fixée à 50 mm. La cible est refroidie par un circuit fermé d'eau froide à 8°C.

Un thermocoaxe peut faire varier la température du porte substrat, avec une consigne de régulation qui peut aller jusqu'à 600°C. Le réacteur comprend un hublot en quartz disposé à mi-hauteur et ayant un rôle de contrôler visuellement la décharge entre la cible et le substrat. Ce hublot a été utilisé lors des mesures optiques.

- **Le groupe de pompage :** Il est composé d'une pompe primaire à palette permettant d'atteindre un vide de 10^{-3} Torr. Elle est reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Cette dernière assure un vide secondaire très poussé, jusqu'à 10^{-7} Torr, et confère un bon degré de propreté du système avant l'introduction des gaz de travail.
- **Le système d'introduction des gaz :** L'introduction des gaz se fait par la partie supérieure. La même entrée est connectée à quatre lignes indépendantes de manière à ce qu'on puisse travailler avec des gaz différents. Chaque ligne est équipée d'une micro-vanne qui permet un réglage fin du débit de gaz.
- **Le circuit d'alimentation électrique de la décharge :** Un signal Rf de fréquence 13,56 MHz et une puissance variant de 0 jusqu'à 1 kW sont appliqués à travers un adaptateur d'impédance. Son rôle est de faire varier l'impédance de la décharge (cible-plasma-substrat) pour atteindre la valeur de 50Ω qui correspond à l'impédance du signal à la sortie du générateur. Dans ce cas, toute la puissance délivrée par le générateur est dissipée dans la décharge, tandis que la partie réfléchie est réduite à zéro.

I.3.2 Les électrodes et les gaz

- **Gaz utilisé** : Dans l'élaboration des couches minces de silicium amorphe hydrogéné par la technique de pulvérisation cathodique, la source de silicium est une cible solide. Pour déposer ces couches deux gaz sont nécessaires : d'une part, l'argon pour pulvériser la cible sans qu'il réagisse avec elle et, d'autre part, l'hydrogène qui s'adsorbe et réagit, en surface du substrat, avec le silicium pour donner naissance à une couche (a-Si:H) de propriétés semi-conductrices acceptables.
Les bouteilles des gaz utilisées sont d'une pureté de 99,99%. L'introduction des gaz se fait par une voie unique, située sur la partie supérieure de l'enceinte. Les quatre lignes indépendantes, connectées aux bouteilles des gaz, se regroupent dans un mélangeur. Chacune est munie d'une bifurcation permettant au gaz de passer par deux vannes différentes : une vanne tout ou rien ou une vanne de régulation (micro vanne). Cette bifurcation se referme sur le mélangeur par l'intermédiaire d'une vanne électropneumatique utilisée afin d'isoler rapidement le circuit en cas de danger.
- **Cible** : Pendant le dépôt, la cible de silicium est refroidie en permanence par un circuit fermé d'eau, dont la température est régulée à 8°C. Cette opération est nécessaire afin d'éviter un chauffage critique de la cible. La chaleur absorbée par la cible, suite à son bombardement ionique, ne peut être évacuée naturellement par convection à cause de la faible pression (vide secondaire) de l'enceinte.
- **Substrat** : La nature du substrat dépend, d'une part, de la nature de la couche et d'autre part, du type de caractérisation à effectuer. Un substrat au silicium monocristallin, faiblement dopé et poli sur les deux faces, est utilisé pour la caractérisation optique « infrarouge » et sert à la détermination du taux d'hydrogène dans la couche ainsi qu'à l'étude des différents types de liaisons « SiH_n avec $n \leq 3$ ». Pour mesurer l'absorption optique dans l'UV-Visible, le substrat utilisé est en verre.
La qualité des films dépend énormément du degré de propreté du réacteur. Pour obtenir des couches exemptes d'impuretés et à propriétés (physico-chimiques ou optoélectroniques) sensibles uniquement aux conditions expérimentales, il est nécessaires de suivre la procédure de nettoyage des substrats. Cette opération s'effectue dans un bac à ultra-son pendant quelques minutes, selon les étapes suivantes :

- dégraissage dans un bain de trichloréthylène ;
- rinçage à l'acétone ;
- rinçage à l'eau distillée ;
- rinçage au méthanol ;
- séchage.

Les substrats réactifs à l'air (cas du silicium) sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain de HF, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite.

CHAPITRE II

PLASMAS ET CROISSANCE DE COUCHES MINCES

Introduction

La formation de la couche mince peut se décomposer en trois étapes principales :

- Production des espèces à déposer.
- Transport des espèces vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Dans ce chapitre nous étudierons les décharges gazeuses, nous rappellerons ensuite brièvement les caractéristiques d'un plasma froid. Une attention particulière sera portée à la description des collisions ions/cible ainsi qu'à leur conséquence sur les taux de pulvérisation cathodique. Nous aborderons à la fin les notions nécessaires liées aux croissances de couches minces.

II.1 Caractérisation des décharges gazeuses

II.1.1 Principe de base et phénomène d'amorçage en tension continue

Pour obtenir des décharges gazeuses, il faut appliquer un champ électrique (courant continu) entre les deux électrodes : la cathode et l'anode. Sous l'influence du champ électrique ξ les électrons libres présents dans le gaz acquièrent assez d'énergie et ionisent d'autres atomes. Ainsi, des électrons supplémentaires sont produits et aussi accélérés par le champ électrique, et ainsi de suite. On aura une cascade de collision (phénomène d'avalanche) si la différence de potentiel est suffisamment élevée [41], ce qui conduit à l'ionisation partielle du gaz qui devient conducteur, ce qui forme un plasma. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'Argon ; il est introduit entre la cathode (matériau cible à pulvériser) placée à une tension négative, et l'anode (le substrat) reliée à la masse.

La tension de claquage V_{cl} dans une décharge en courant continu (tension de transition d'une décharge non entretenue vers une décharge auto-entretenu) dépend de la nature et de la pression du gaz de la décharge p , ainsi que de la distance inter-électrodes d . Cette tension peut être exprimée, à partir de la loi de Paschen, par la relation suivante [42-43] :

$$V_{cl} = \frac{C_1 \cdot (p \cdot d)}{C_2 + \ln(p \cdot d)} \quad (\text{II-1})$$

avec,

$$C_2 = \ln \frac{C_3}{\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right)} \quad (\text{II-2})$$

C_1 et C_3 et sont des constantes mesurées expérimentalement. γ est le second coefficient de Townsend (ou coefficient d'émission d'électrons secondaires), qui dépend de la nature des électrodes.

Cette relation indique qu'il existe toujours une tension électrique minimale pour une certaine distance entre les électrodes à une pression donnée, permettant au courant électrique de se décharger dans le gaz : cette valeur facilement démontrée par l'expérience est appelée "*minimum de Paschen*". La courbe de Paschen (figure II-1), obtenue par la relation (II-1), reprend l'évolution de la tension d'amorçage en fonction du produit $p \times d$.

Si la pression est faible (distance moyenne entre deux collisions importante) ou la distance entre les électrodes est petite, les électrons secondaires émis par la cathode peuvent arriver à l'anode et provoquer un nombre insuffisant de collisions avec les atomes pour déclencher l'effet d'avalanche qui transforme le gaz en plasma. D'autre part, si la pression est trop élevée, la distance moyenne entre deux collisions est trop faible pour qu'ils accélèrent suffisamment : leur énergie est insuffisante pour ioniser le gaz. Si la distance entre la cathode et l'anode est très grande, seulement une petite fraction d'ions produits arrivera à la surface de la cathode et créera des électrons secondaires. Cependant, aux deux points extrêmes de la valeur du produit $p \times d$, la tension de claquage exigée pour soutenir la décharge est trop élevée.

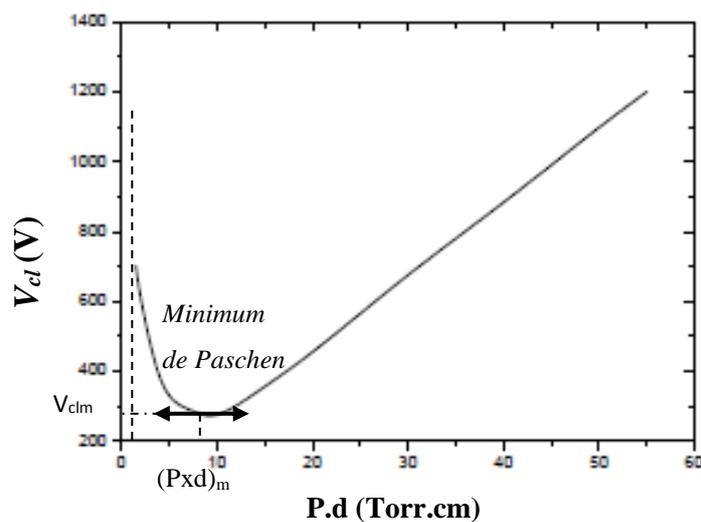


Figure II-1 : Courbe de Paschen montrant la variation de la tension de claquage en fonction du produit de la pression de la décharge et de la distance inter-électrodes $p \times d$ [44].

II.1.2 Caractéristiques de la décharge

Le plasma est défini électriquement par une caractéristique tension-courant, c'est-à-dire sa caractéristique électrique, dont l'allure est représentée à la [figure II-2](#). L'observation de la caractéristique $V(I)$ nous permet de distinguer plusieurs segments correspondant aux différents régimes de la décharge.

La portion (AB) représente le régime de décharge non-autonome. Au niveau du point B, la valeur seuil (tension de claquage) à partir de laquelle la décharge est autonome est atteinte $V=V_{cl}$. La valeur de la tension de claquage dépend de la nature du matériau d'électrode, de l'état de surface des électrodes, du gaz et aussi du produit $p \times d$.

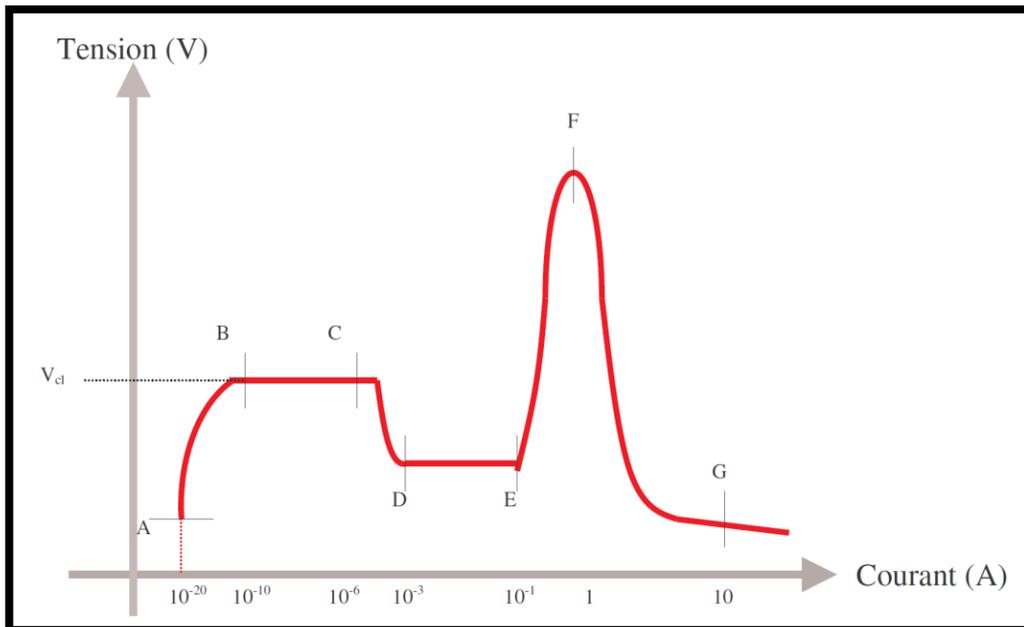


Figure II-2 : Caractéristiques d'une décharge gazeuse [45].

La portion (BC) correspond au régime de la décharge de Townsend, et finalement la partie (CF) représente l'ensemble des différentes zones du régime de décharge lumineuse : le régime subnormal (CD), le régime normal (DE) et le régime anormal (EF) [46].

- **Régime de décharge non-autonome (AB) :** Aux faibles courants (10^{-20} à 10^{-14} A), la décharge est dépendante, elle ne s'entretient que lorsqu'elle est exposée à un agent d'ionisation extérieur tel que les rayons cosmiques. Les électrons germes du gaz, créés par le rayonnement cosmique, sont accélérés par le champ électrique homogène inter-électrodes. Ils n'ont cependant pas assez d'énergie pour exciter et ioniser efficacement les atomes neutres du gaz. La décharge est sombre.
- **Régime de décharge de Townsend (BC) :** Au point B la différence de potentiel V a atteint la tension de claquage V_{cl} , les électrons vont pouvoir créer des paires ion-électron, ce dernier pouvant à son tour ioniser d'autres particules de gaz, c'est l'effet d'avalanches électroniques. La décharge dans ce régime est autoentretenu. Le courant augmente fortement, il passe de 10^{-10} à 10^{-6} A alors que la tension ($V > V_{cl}$) reste constante. c'est la décharge de Townsend.
- **Régime de décharge lumineuse subnormale (CD) :** Lorsque le courant augmente, la tension entre les électrodes chute et la décharge devient lumineuse sur les bords de la cathode (ne recouvre pas la totalité de sa surface), à cause de la désexcitation des atomes de gaz et de la neutralisation des ions (formation des gaines).

- **Régime de décharge luminescente normale (DE)** : La tension restant constante, la décharge augmente son courant en s'étendant radialement de façon progressive jusqu'à correspondre à la surface des électrodes au point E. L'intensité lumineuse se rapproche de la cathode.
- **Régime de décharge luminescente anormale (EF)** : Si le courant croît jusqu'au point où la décharge devient luminescente sur toute la surface de la cathode, la tension entre les électrodes augmente et la décharge devient anormale. C'est ce mode anormal qui est utilisé en pulvérisation cathodique et dans le traitement des surfaces, d'une part en raison de la différence de potentiel élevée entre les électrodes et d'autre part à cause d'un courant de décharge important.

Au delà du régime de décharge luminescente anormale, une nouvelle augmentation du courant peut provoquer un court-circuit. C'est le régime de décharge d'arc. La tension chute brutalement alors que le courant augmente rapidement. Dans le cadre des applications des décharges Rf, ce régime n'est jamais atteint car il peut être à l'origine de la destruction des électrodes et du circuit d'alimentation électrique.

Pour des valeurs de courant élevées, la cathode s'échauffe et émet spontanément des électrons qui peuvent provoquer des arcs (instabilité du plasma).

Le courant électronique, généré par le premier processus d'ionisation (α), à une position x de la cathode est donné par la relation suivante :

$$dI_e(x) = \alpha \cdot I_e(x) \cdot dx \quad (\text{II-3})$$

α : premier coefficient de Townsend qui correspond aux collisions ionisantes (e^- - neutres).

Le courant à la position d sera donc :

$$I_e(d) = I_0 \cdot e^{\alpha \cdot d} \quad (\text{II-4})$$

avec I_0 : le courant électronique à la cathode (A).

Le courant de Townsend, généré par le premier processus (α) et le deuxième processus (γ) qui se produit suite à l'émission des électrons secondaires issus de la cible, est donné par la relation suivante [47] :

$$I = \frac{I_0 \cdot e^{\alpha \cdot d}}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha \cdot d} - 1)} \quad (\text{II-5})$$

II.1.3 Variation du potentiel entre les deux électrodes d'une décharge

La mesure de la variation du potentiel le long de l'axe inter-électrodes, montre qu'avant amorçage du plasma la différence de potentiel appliquée initialement entre les deux électrodes se retrouve à peu près intégralement dans la gaine cathodique. La partie luminescente du plasma est à un potentiel quasiment constant V_p appelé "potentiel plasma" : la charge ne subit pas d'attraction des électrodes ; le déplacement se fait par agitation thermique. Les charges ne ressentiront l'effet d'attraction de la cathode que lorsqu'elles arriveront à la frontière de la gaine [48]. La [figure II-3](#) présente la variation du potentiel entre les deux électrodes.

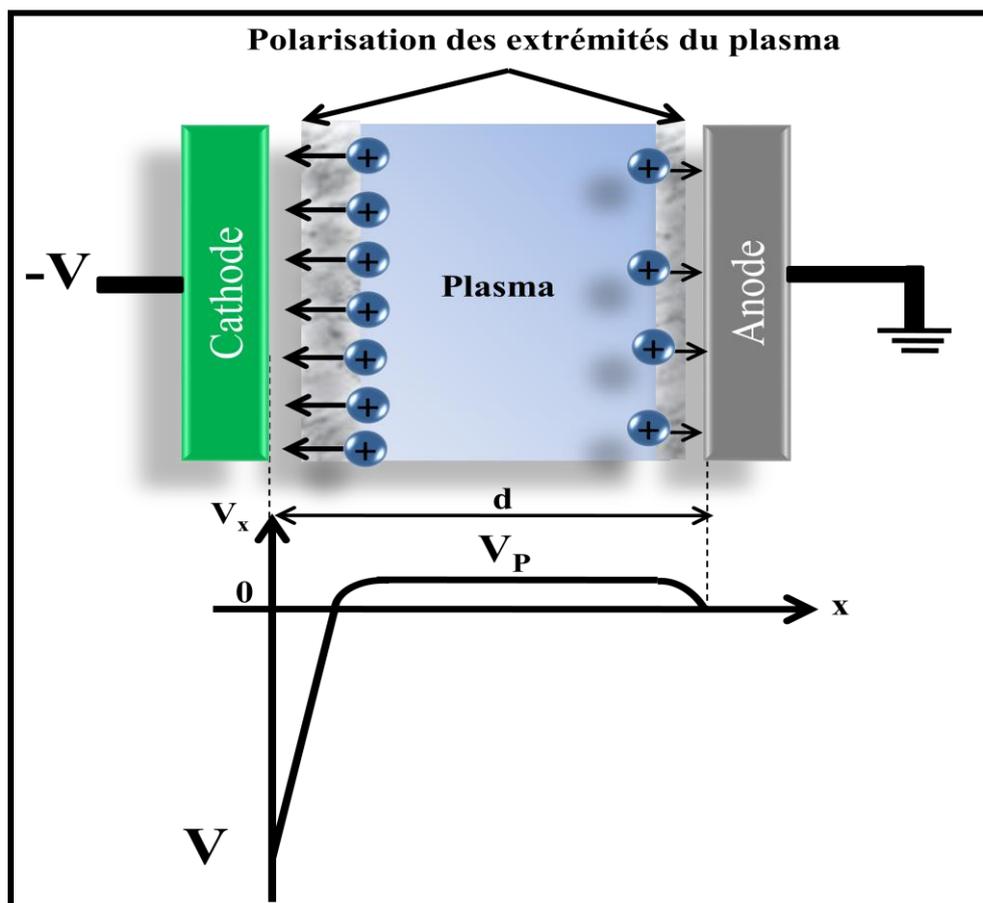


Figure II-3 : Variation du potentiel entre les deux électrodes [49].

II.2 Plasma froid

Les plasmas sont désignés comme étant le quatrième état de la matière faisant suite dans l'échelle des températures aux trois états classiques : solide, liquide et gaz. Un plasma est défini comme étant analogue à un gaz mais constitué de particules neutres (atomes et molécules) et de particules chargées (ions et électrons). La majeure partie de l'univers est constituée de cet état de la matière. Le Soleil, les étoiles et le vent solaire en sont des exemples. Sur terre, les aurores boréales, les « tubes néons » ou la foudre sont des illustrations de leur présence. Ces exemples mettent en avant deux propriétés essentielles des plasmas : d'abord, un plasma émet de la lumière. Ensuite, il s'agit d'un milieu qui conduit les charges électriques. Un plasma est un milieu conducteur, et électriquement neutre à l'échelle macroscopique.

Le plasma est généralement caractérisé par les paramètres de base suivants :

- la densité des particules neutres ;
- la densité d'électrons et d'ions. Dans l'état quasi-neutre du plasma, les densités sont identiques et appelées la densité du plasma. La densité des plasmas de laboratoire est de l'ordre de $10^3 - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$;
- la distribution des particules neutres, des ions et des électrons ;
- la température plasma, liée à son énergie moyenne.

La densité du plasma est un paramètre important du fait de l'efficacité des processus se produisant dans le plasma et du fait que la séquence des réactions dépend généralement de la densité des particules chargées. Les électrons sont le seul facteur responsable du transfert d'énergie du champ électrique externe vers le gaz de décharge. Les électrons accélérés entrent en collisions avec les molécules du gaz, ce qui conduit à des ionisations puis à des dissociations du gaz. Le taux de ce processus d'ionisation augmente lorsqu'on augmente la densité des électrons dans le plasma. La population totale d'électrons et d'ions s'accroît alors et on aboutit ainsi à la formation d'un plasma de décharge électrique [50].

Degré d'ionisation

Ce paramètre détermine la densité des particules chargées dans le plasma. Il spécifie la fraction des particules chargées dans une phase gazeuse. Il est défini par :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{II-6})$$

où n_i et n_n sont les concentrations volumiques (ou densités) des particules ionisées et neutres.

Température

Dans un gaz à l'équilibre thermodynamique, chaque particule possède une vitesse v et donc une énergie cinétique E_c . Les particules se déplaçant de manière aléatoire et échangeant de l'énergie lors de collisions, leurs vitesses sont réparties de manière probabiliste (selon une statistique de Maxwell-Boltzmann). On peut cependant définir une valeur moyenne de leur énergie cinétique $\langle E_c \rangle$, et la température T du gaz est alors définie à partir de l'énergie d'agitation thermique :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{II-7})$$

où M est la masse des particules et k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La température des particules d'un gaz s'exprime donc en eV ou en K, et le facteur de conversion est $1 \text{ eV} (= 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}) \equiv 11600 \text{ K}$.

De la même manière, dans un plasma, une valeur moyenne de la distribution des vitesses, i.e. une température, est associée à chaque espèce. On définit ainsi T_i , T_e et T_n , à savoir respectivement les températures des ions, des électrons et des neutres. En général $T_e \gg T_i \geq T_n$.

On classe usuellement les plasmas en deux catégories principales, en fonction de la température du milieu : les plasmas « *chauds* » et les plasmas « *froids* ».

- Les plasmas *chauds* ont un degré d'ionisation très élevé, proche de l'unité. Le milieu est donc principalement constitué d'ions et d'électrons. Ce type de plasma est typiquement celui qui constitue les étoiles ou que l'on rencontre dans les expériences de fusion nucléaire. Les différentes particules sont en équilibre thermodynamique ($T_i = T_e = T_n$) et la température du plasma atteint alors plusieurs milliers de degrés.

Ces plasmas peuvent, par exemple, être créés artificiellement dans les enceintes Tokamak [51].

- Les plasmas *froids*, qui sont ceux concernés par cette étude, ont un taux d'ionisation faible (de 10^{-4} à 10^{-6}). Ils sont générés par une décharge électrique à travers un gaz à faible pression. Le milieu, dans ce cas, est principalement composé de particules neutres. Les particules neutres ne sont pas soumises à l'effet des champs électromagnétiques, contrairement aux électrons et aux ions. Mais comme les électrons ont une masse très faible, le transfert de puissance vers le plasma se fait principalement en faveur des électrons. Du fait de leur inertie beaucoup plus faible, leur accélération entre deux collisions est beaucoup plus élevée, ce qui leur permet d'augmenter leur vitesse beaucoup plus rapidement que les ions. Il s'en suit que $T_e \gg T_i \geq T_n$ (le milieu est hors équilibre thermodynamique), et les ordres de grandeur typiques des températures des différentes particules sont [52] :

$$T_e \approx 12000 \text{ à } 110000 \text{ K (1 à 10 eV)}$$

$$T_i \approx 500 \text{ à } 1000 \text{ K (1/10 eV)}$$

$$T_n \approx 300 \text{ K (1/40 eV)}$$

Dans ce type de plasma (froid), en raison du taux d'ionisation très faible, la température des neutres est légèrement supérieure mais très proche de celle du gaz avant l'initiation de la décharge : $T \approx T_n$.

La génération des plasmas froids, est influencée par de nombreux paramètres : au niveau du gaz d'une part, du réacteur d'autre part, de l'alimentation électrique et enfin de la température qui reste le facteur le plus important. La [figure II-4](#) montre les différents types de plasmas, naturels ou artificiels. En fonction de la température et de la concentration des électrons, on voit que le plasma occupe une place entre l'espace interstellaire qui est froid et les étoiles qui sont très chaudes.

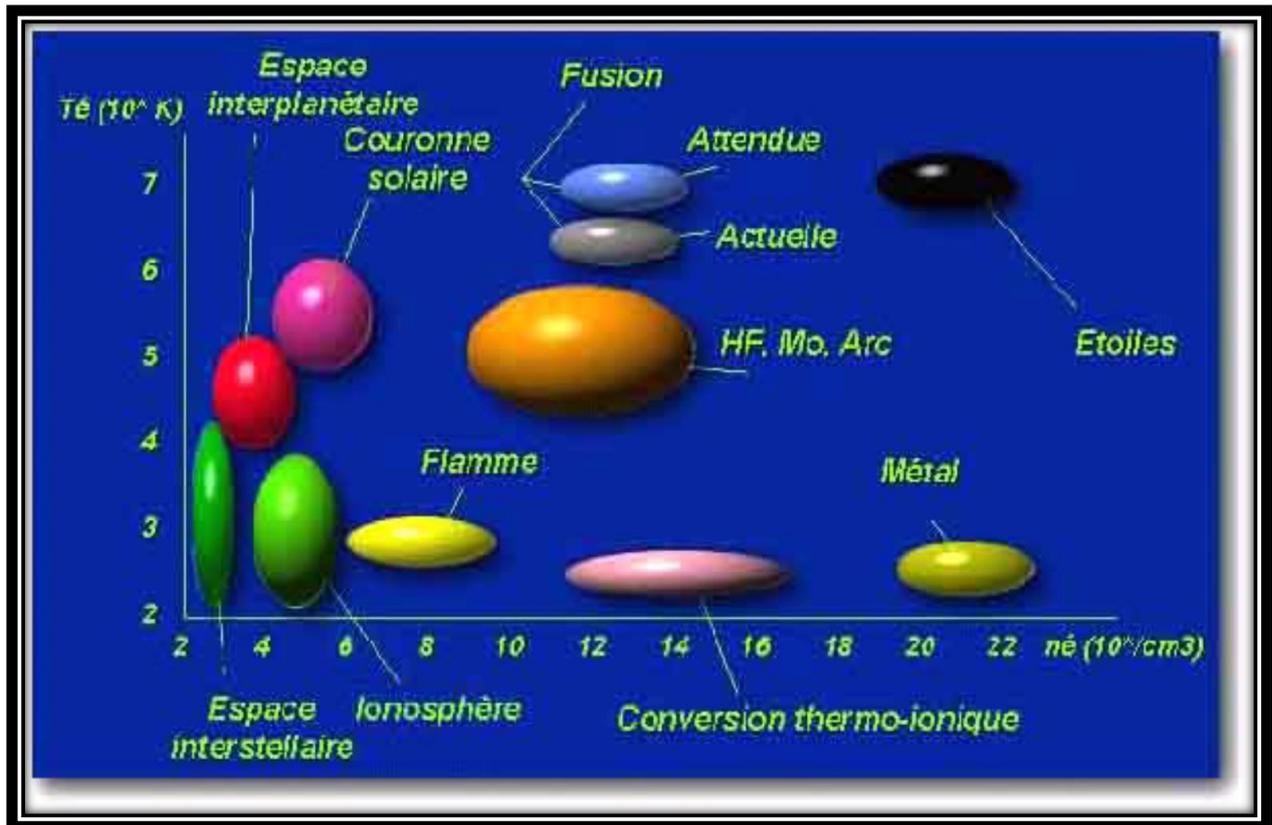


Figure II-4 : Les différents types de plasmas [50].

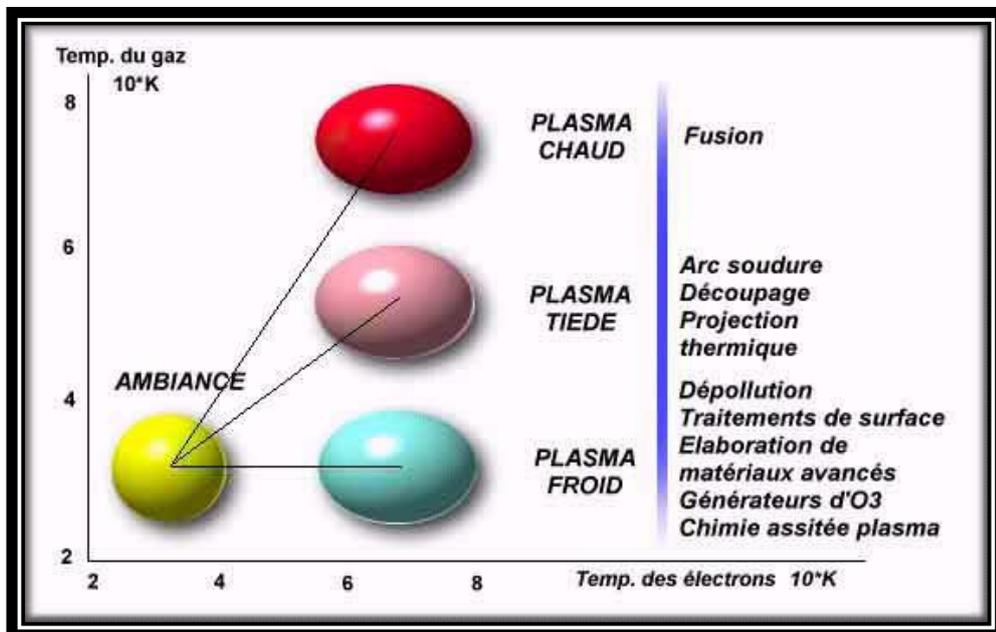


Figure II-5 : Domaines d'application des plasmas [50].

Les applications des plasmas froids sont nombreuses (figure II-5), elles sont liées généralement à l'effet de la température. Le plasma froid était traditionnellement réservé aux

produits thermosensibles mais on les retrouve désormais dans les domaines de réalisations des couches minces, la gravure, la dépollution... Dans le domaine des dépôts, le plasma froid permet d'obtenir toutes sortes de dépôt : nitrure, oxyde,...

II.2.1 Grandeurs fondamentales dans les plasmas froids

La *longueur de Debye* λ_{De} est la distance au-dessous de laquelle le plasma peut ne pas être électriquement neutre, et au-dessus de laquelle la concentration volumique d'ions et d'électrons est statistiquement égale. Elle est définie par :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{II-8})$$

avec ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$)

e : charge de l'électron ($-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

n_e : densité d'électrons.

Dans le cadre d'un plasma froid, elle est de l'ordre de 10^{-4} m .

La *fréquence de collision* entre deux particules sphériques P_A et P_B de rayon respectifs r_A et r_B est définie par :

$$\nu_{AB} = n_B \cdot (\Omega_{AB} \cdot v_{AB}) \quad (\text{II-9})$$

où n_B est la densité de l'espèce P_B , v_{AB} est la vitesse relative de P_A par rapport à P_B et Ω_{AB} la section efficace de collision de P_A avec P_B .

Il y a collision entre les deux particules P_A et P_B lorsque le centre des deux particules se trouve à une distance inférieure ou égale à $r_A + r_B$. La section efficace est alors :

$$\Omega_{AB} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \quad (\text{II-10})$$

Le *libre parcours moyen* λ_m , de la particule P_A , dans le plasma est défini comme étant la distance moyenne parcourue par cette particule entre deux collisions :

$$\lambda_m = \frac{1}{\Omega_A \cdot n_A} = \frac{v_A}{\nu_A} \quad (\text{II-11})$$

où Ω_A est la section efficace de collision des particules P_A avec les particules du plasma, v_A la vitesse moyenne des particules P_A dans le plasma, n_A leur densité et ν_A leur fréquence de collision.

Pour l'air à une pression de 1atm, le libre parcours moyen d'une molécule est d'environ 70nm (environ 200 fois le diamètre d'une molécule). Cela signifie qu'une de ces molécules parcourt en moyenne 70 nm entre deux collisions [53].

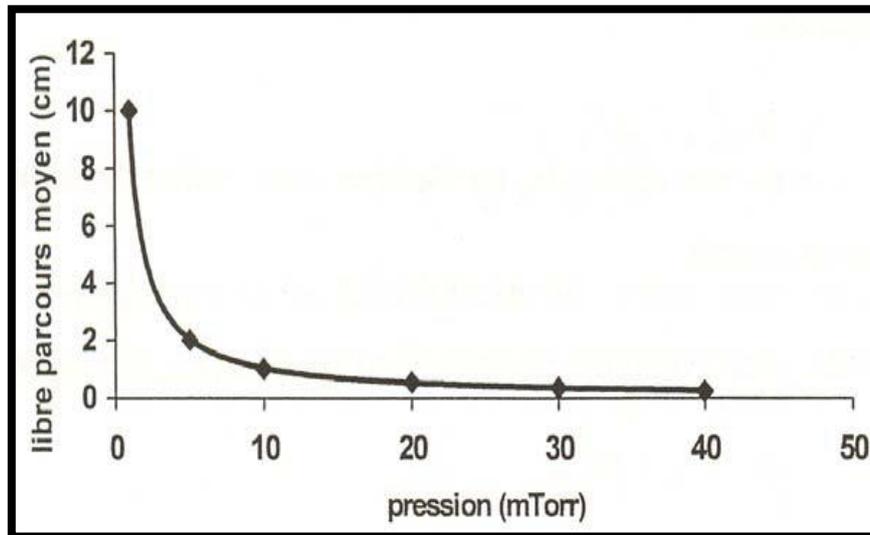


Figure II-6 : Évolution du libre parcours moyen en fonction de la pression d'argon pour une collision élastique électron-argon. La section efficace de collision est prise à 10 eV et vaut 10^{-15} cm^2 [54].

Comme le montre la figure II-6, le libre parcours moyen évolue avec la pression : plus la pression augmente, moins le libre parcours moyen est élevé.

II.2.2 Réactions entre particules dans les plasmas froids

Les interactions entre les particules d'un plasma, généralement représentées par des collisions à deux ou trois corps localisées dans le temps et l'espace, sont très complexes. Elles sont primordiales pour l'amorçage et l'entretien du plasma, et sont également responsables de la création des particules qui pulvérisent la cible.

Divers types de collisions entre particules peuvent se produire dans un plasma. Quand on parle de collision, on parle surtout de transfert d'énergie dû à la force exercée d'une particule en mouvement sur une autre particule, que celle-ci soit immobile ou en mouvement.

Il y a deux types de collisions : la collision élastique et la collision inélastique. Une collision est appelée « élastique » si la somme des énergies cinétiques des particules reste conservée [55]. Si une partie de cette énergie est transférée à la molécule sous forme d'énergie interne (électronique, vibrationnelle, rotationnelle ou ionisation), il s'agit d'une collision inélastique [56].

Grâce à la valeur élevée de leurs sections efficaces [57], et à une densité de neutres nettement supérieure à celle des ions et des électrons (plasma faiblement ionisé) dans nos conditions, les processus dominants sont les collisions élastiques / inélastiques électron-neutre et ion-neutre.

Les électrons contrôlent la création et l'entretien de l'ionisation dans le plasma et la décharge. Ils permettent aussi de créer des espèces actives qui vont réagir entre elles ou avec les atomes (ou molécules), les ions, les photons ou avec les parois. Dans un plasma, on trouve deux grandes familles de collisions : les collisions électroniques et les collisions entre particules lourdes [58-59].

II.2.2.1 Collisions électroniques

• Ionisation par collision électronique

Lorsqu'un électron possède une énergie suffisamment élevée, il peut ioniser un atome ou une molécule lors d'une collision avec celui-ci. En pratique, il faut que l'électron ait une énergie supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de la particule cible. Au cours d'une réaction d'ionisation, un électron est éjecté de l'atome ou de la molécule A ayant subi la collision, qui se dissocie en un cation A^+ et un électron.



Cette réaction est primordiale dans un plasma, dans le sens où c'est elle qui crée et entretient l'état plasmatique du gaz.

Un niveau métastable peut être à l'origine d'une réaction d'ionisation au cours d'une collision électronique [60] :



Pour l'argon, le mécanisme d'ionisation peut être direct (ionisation par impact électronique d'atomes d'argon dans l'état fondamental), ou indirect (ionisation en deux étapes à partir des états métastables d'argon à 11,5 eV (3P_2) et 11,7 eV (3P_0)). Dans le premier cas, l'ionisation a lieu dès que l'énergie des électrons est au moins égale au potentiel d'ionisation de l'argon ($\approx 15,8$ eV) ; alors que dans le second cas, une énergie de l'ordre de 4 eV suffit. L'état métastable est une particularité des atomes de gaz rares. Ce sont des états excités pour lesquels les transitions radiatives vers des niveaux d'énergie moins élevée sont interdites. D'où la durée de vie très longue des états métastables généralement de quelques millièmes de secondes à quelques secondes, en comparaison de 10^{-8} s pour les transitions autorisées : ce sont des réservoirs d'énergie potentielle. Le seuil en énergie de l'ionisation par impact électronique indirect est inférieur à celui de l'ionisation par impact électronique direct. Cependant, pour de hautes énergies (supérieures à 100eV), la section efficace de collision par impact direct est prépondérante, le mécanisme d'ionisation dominant est certainement l'impact électronique direct dans ce cas là [61].

• Réaction d'excitation

Lorsqu'une collision se produit entre un atome, ou une molécule, et un électron, l'atome peut être excité par transfert d'énergie, de telle sorte que son énergie interne augmente.



où A est une molécule ou un atome et e^- l'électron incident. La molécule A est alors dans un état excité i, qui est instable (un tel état est dit « radiatif »). L'atome se désexcite alors vers un état énergétique inférieur j, en émettant un photon d'énergie $E_{ph} = E_i - E_j = h\nu_{ij}$, où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s) et ν_{ij} est la fréquence du rayonnement associé au photon.

La forme de la courbe (figure II-7, trait pointillé ...) de la section efficace d'excitation de l'argon est similaire à celle de l'ionisation. Son seuil en énergie correspondant au premier état excité de l'argon (11,5 eV) est cependant inférieur au seuil d'ionisation. L'électron incident transfère moins d'énergie que dans le cas de l'ionisation, l'atome d'argon se retrouve alors dans un état excité.

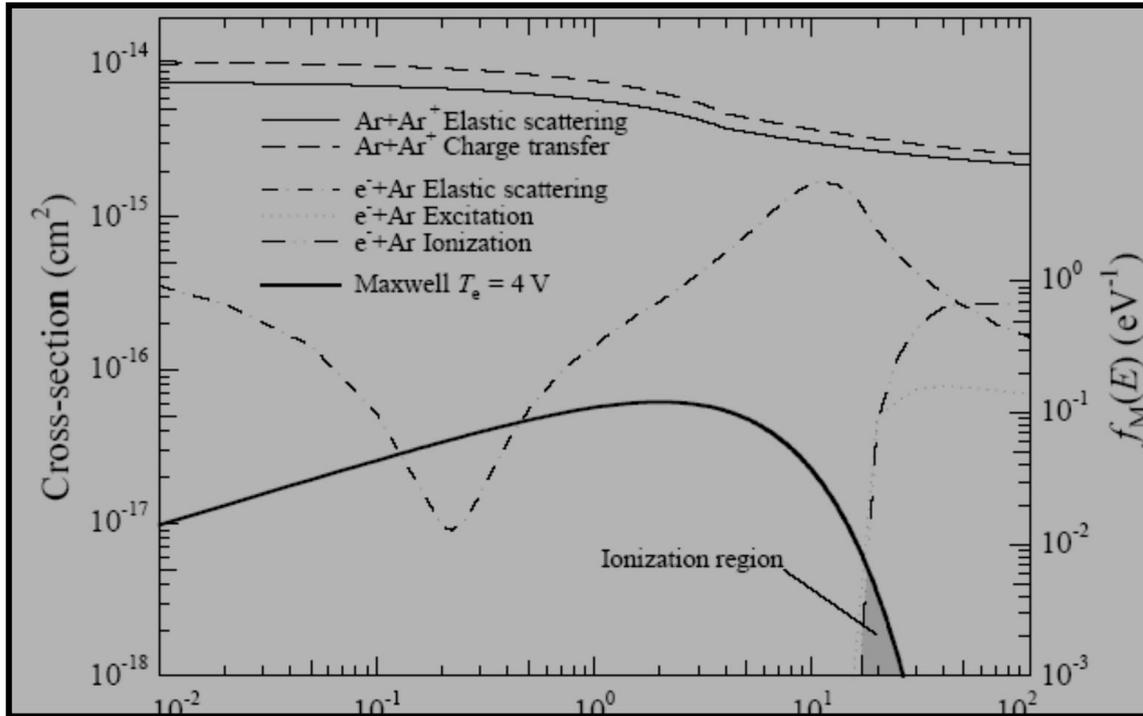


Figure II-7 : sections efficaces collisionnelles d'un plasma d'argon en fonction de l'énergie de la particule incidente, et représentation de la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann, $f_M(E)$, pour une température électronique $T_e = 4 \text{ eV}$ [57].

• Réaction de recombinaison

Une collision entre un ion et un électron peut mener à une recombinaison en un atome neutre.

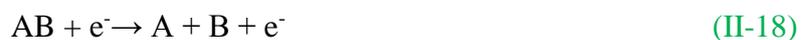


Cependant, afin de satisfaire aux équations de conservation de l'énergie et du mouvement, la présence d'une troisième particule est indispensable. Cette particule, généralement une paroi ou un autre atome ou molécule, absorbe alors l'excédent d'énergie lié à la réaction. Lors du phénomène de recombinaison radiative, l'excédent d'énergie est évacué par l'émission d'un photon, comme l'illustre l'équation suivante :



• Dissociation par impact électronique

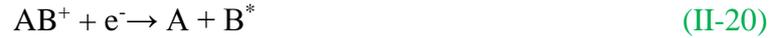
La collision d'un électron avec une molécule peut entraîner la dissociation de cette dernière.



Ce type de réaction peut également conduire à la formation d'ions, on parle alors de réaction de dissociation ionisante.



Enfin, un dernier type de réaction dissociative peut être envisagé : la recombinaison dissociative, conduisant à la création de fragments neutres excités.



• Attachement électronique

Dans le cas où un électron réalise une collision avec une espèce suffisamment électronégative, un anion peut se former. Ce phénomène est appelé attachement électronique.



Ce type de réaction ne concerne évidemment pas les gaz rares tels que l'argon. En revanche les halogènes ou l'oxygène peuvent être soumis à ce type de processus (Cl^- , O_2^-).

II.2.2.2 Collisions entre particules lourdes

• Échange de charge

Il survient quand un ion passant à proximité d'un neutre, capture un électron. Il se forme un nouvel ion dont l'énergie est celle du neutre initial, alors que l'ancien ion devenu neutre a conservé son énergie cinétique (neutre rapide).



Si les deux particules entrant en collision sont identiques, le transfert de charge est dit résonnant ou symétrique. L'échange de charge entre deux espèces de nature différente, dit asymétrique, est moins probable.

Ce processus, qui ne provoque pas de perte d'énergie entre les particules, est très important pour le transport des ions dans les gaines de champ électrique. D'une part il augmente la contribution des neutres dans les processus de pulvérisation. En effet les sections efficaces de collisions élastiques des ions d'argon étant d'un ordre de grandeur supérieures à celles des neutres [62], les ions perdent leur énergie plus rapidement alors que les neutres

conservent une énergie cinétique élevée. D'autre part il permet de chauffer le gaz en transférant l'énergie des ions aux neutres.

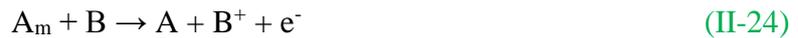
- **Ionisation par impact neutre-neutre, chacun étant dans un état métastable**



Les états métastables d'argon (3P_2 , 3P_0) sont des sources d'énergie potentielle importante (respectivement 11,5 eV et 11,7 eV) par rapport au potentiel d'ionisation. La collision entre deux entités métastables peut alors aboutir à l'ionisation de l'une d'entre-elles.

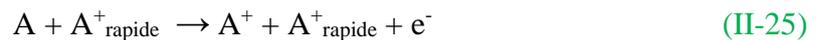
- **Ionisation par un atome dans un état métastable : réaction de Penning**

Si un atome ou une molécule dans un état excité métastable entre en collision avec une particule lourde également, et si l'énergie du niveau métastable est supérieure au potentiel d'ionisation de la particule cible, celle-ci peut être ionisée. Cette réaction, appelée réaction de Penning [63], est une des possibilités de destruction des niveaux métastables.



Il existe également beaucoup d'autres processus collisionnels (ionisation, excitation dont les contributions sont plus faibles (par rapport aux probabilités de collision de leur sections efficaces) mais restent cependant non négligeables, du fait de la forte densité des neutres.

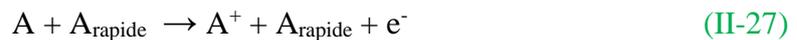
- *Ionisation par impact ion-neutre*



- *Excitation par impact ion-neutre*



- *Ionisation par impact neutre-neutre*



- *Excitation par impact neutre-neutre*



II.2.3 Interaction particule-Surface

Une surface immergée dans un plasma peut interagir avec les espèces présentes dans ce dernier. Ainsi, des neutres rapides ou des espèces actives telles que des cations, des

radicaux (molécules neutres comportant des liaisons pendantes) ou des photons peuvent entrer en interaction avec les atomes de la surface plongée dans le plasma et créer diverses réactions physico-chimiques. D'une manière générale, si on considère un ion s'approchant de la surface de la cible, il peut interagir avec le matériau cible de différentes manières (figure II-8).

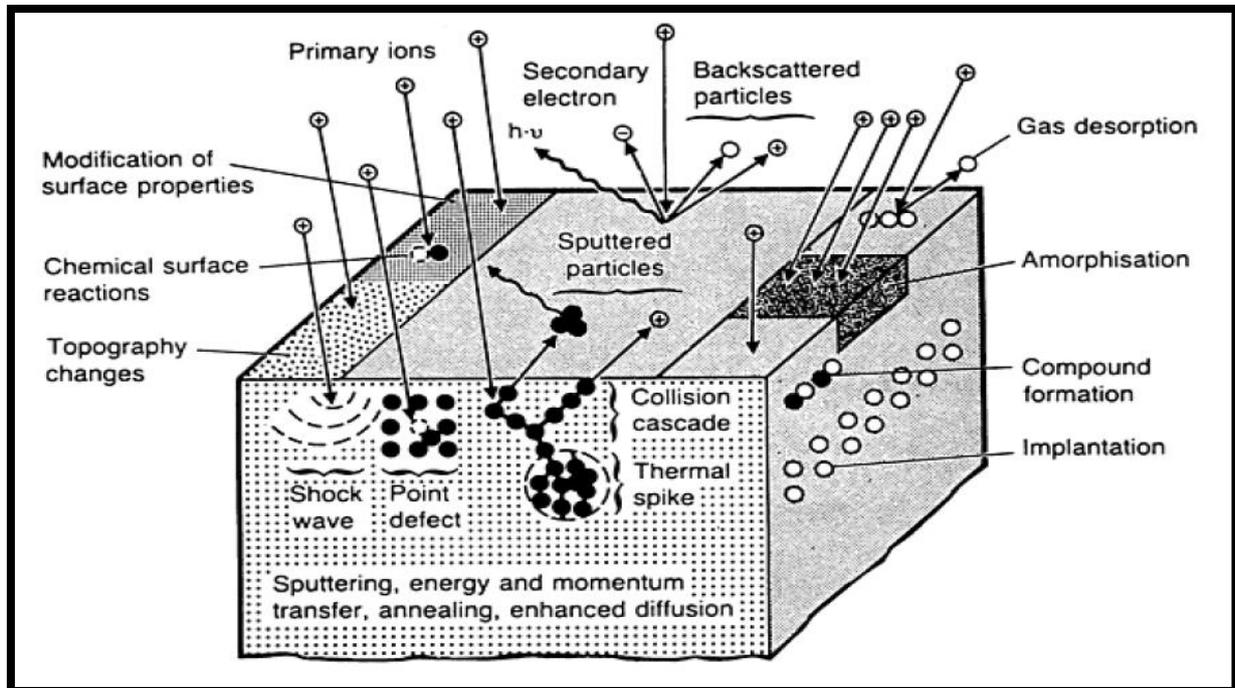


Figure II- 8 : Illustration des mécanismes intervenant lors du bombardement d'une surface d'un film par des particules énergétiques [64].

L'interaction entre l'ion et la surface de la cible est rendue complexe par la présence de plusieurs processus concurrents. Dans une décharge lumineuse basse pression, quand un ion du plasma, qui a une énergie incidente E , bombarde la surface de la cible, les effets cinématiques de l'interaction présentent les cinq aspects suivants :

1. émission d'électrons secondaires injectés dans le plasma ;
2. réflexion des ions et des atomes neutres ;
3. éjection des atomes de la cible ;
4. implantation d'ions argon dans la cible ;
5. changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion du matériau de la cible et des modifications de la structure et de la composition ; ces dernières peuvent se produire sur une épaisseur de matière comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres.

Dans ce qui suit nous décrivons brièvement les différents phénomènes susceptibles de se produire lors de l'interaction particule-surface.

II.2.3.1 Neutralisation

La neutralisation d'un ion incident par une surface métallique, peut se produire suivant les mécanismes suivants :

- Neutralisation radiative.
- Neutralisation résonnante.
- Neutralisation Auger.

Lors du mécanisme de neutralisation radiative, l'ion incident capture un électron de la bande de conduction du métal. L'ion initial, maintenant neutralisé, devient un atome neutre dans un état excité. Si cet état n'est pas métastable, le neutre se désexcite par une transition sur le niveau fondamental, ou une transition vers un état métastable en émettant un photon [65]. La neutralisation radiative étant plus lente, elle est généralement considérée comme négligeable par rapport aux mécanismes résonants et Auger [66-67].

Dans la neutralisation résonnante l'électron migre de la bande de conduction du métal vers un état excité de l'ion incident. La neutralisation Auger est un processus à deux électrons. Un premier électron migre, par effet tunnel, du métal vers le niveau fondamental de l'ion incident (figure II-9)

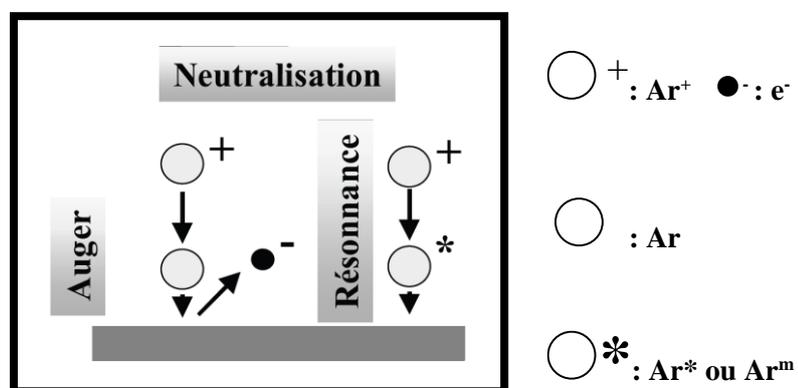


Figure II-9 : Phénomène de neutralisation d'Argon.

L'énergie potentielle perdue par cet électron primaire est récupérée sous forme d'énergie cinétique par un deuxième électron du métal, situé sur un autre niveau d'énergie de la bande de conduction. Grâce, à cette énergie cinétique, ce deuxième électron va pouvoir se libérer de la bande de conduction, et même pouvoir être éjecté du solide. Cette particularité de la neutralisation Auger, lui permet de contribuer à l'entretien de la décharge grâce à l'émission électronique secondaire par impact d'ions.

II.2.3.2 Réflexion de particules

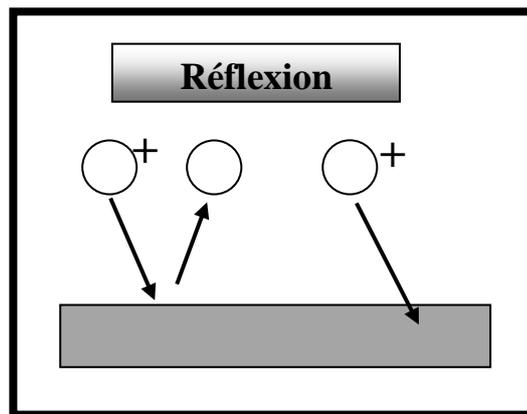


Figure II-10 : Phénomène de réflexion d'Argon.

Après neutralisation, les ions incidents peuvent être réfléchis et donc se retrouver dans le plasma sous forme de particules neutres [68-69]. Toutefois, si leur énergie est trop importante, les ions s'implantent dans la cible (figure II-10).

II.2.3.3 Adsorption et désorption

Le phénomène d'interaction dépend fortement de l'énergie de la particule incidente. Si elle arrive sur la surface avec une très faible énergie, elle peut subir une réflexion sur celle-ci, réflexion au cours de laquelle une certaine quantité de son énergie initiale est perdue. Si sa nouvelle énergie cinétique est assez faible, elle peut être piégée de manière électrostatique dans le puits de potentiel de la surface (phénomène d'adsorption).

Il existe différentes manières pour les particules ainsi adsorbées de se libérer du potentiel (phénomène de désorption) : une autre particule incidente entre en collision avec elle et lui transfère une fraction de son énergie. Si la particule est réactive, elle peut s'associer avec une autre particule pour former une molécule qui ensuite se désorbera de la surface [70].

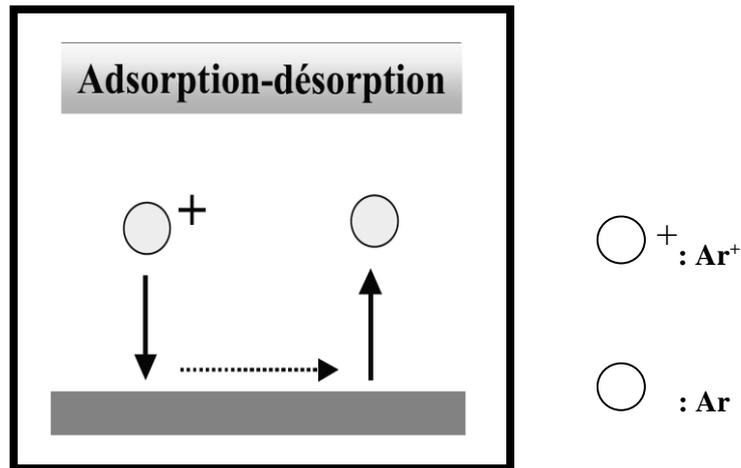


Figure II-11 : Phénomènes d'adsorption et de désorption d'Argon.

Les phonons du solide lui transfèrent de l'énergie. Le temps de séjour d'une particule dépend du temps caractéristique de vibration des phonons (de l'ordre de 10^{-13}) et de l'énergie de désorption de la surface. Comme le temps de réflexion d'une particule sur une surface est de l'ordre de 10^{-12} s, il est très difficile de discerner entre une désorption et une réflexion (figure II-11).

II.2.3.4 Implantation

Les phénomènes d'implantation de particules énergétiques dans les solides sont à l'origine des phénomènes de pulvérisation des cibles.

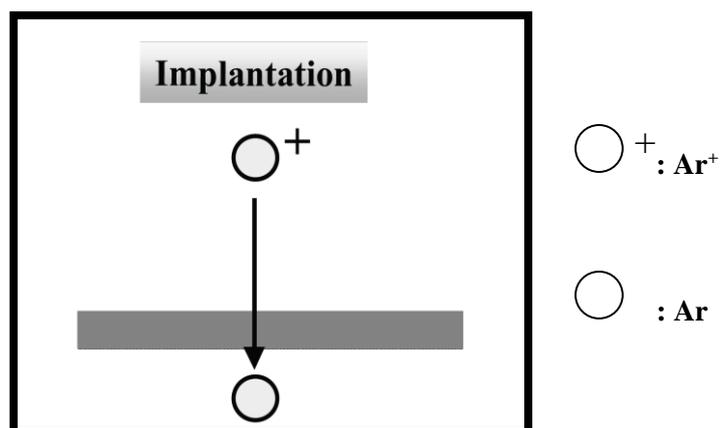


Figure II-12 : Phénomènes d'implantation d'Argon.

Ces mécanismes étudiés par Thompson [71] et Betz et Wien [72] montrent que l'implantation d'une particule entraîne une série de cascade collisionnelle dans le solide [73]

pouvant déboucher sur différents résultats. Après avoir subi une à plusieurs collisions avec les particules du solide proche de la surface, la particule incidente peut être ré-émise de celui-ci. Une autre possibilité c'est le cas où la particule implantée est en fin de cascade soit qu'elle ressort du solide, soit qu'elle est adsorbée. Il est aussi possible qu'elle reste implantée dans le solide et que son énergie cinétique initiale soit complètement dissipée par collision élastique, sans qu'aucune particule ne soit pulvérisée (exemple Ar^+ d'énergie 1 keV pénètre à environ 10 Å dans le cuivre [74] et empêchent l'éjection des atomes de recul). En plus de son énergie, la probabilité pour qu'une particule incidente s'implante dans un solide dépend fortement du rapport de sa masse m_p à la masse de la particule du solide m_s . Lorsque $m_p/m_s < 1$, la possibilité d'implantation est très grande (figure II-12).

II.2.3.5 Pulvérisation

L'ion incident d'énergie E interagit avec l'atome de la cible en lui transférant une énergie τ . Si N est le nombre d'atomes de la cible et $d\sigma(E, \tau)$ la section efficace différentielle de collision, la distance parcourue dans la cible par l'ion incident est donnée par l'expression [75] :

$$d_p = \int_0^{E_1} \frac{dE}{N \cdot \int_0^{\tau_m} \tau \cdot d\sigma(E, \tau)} \quad (\text{II-29})$$

τ_m étant l'énergie maximale transférée à un atome, E_1 est l'énergie initiale de l'ion incident.

II.2.3.5.1 Régime de pulvérisation

Lorsque l'ion incident interagit avec le matériau, celui-ci peut subir soit une interaction avec l'atome soit avec le cortège électronique en fonction de son énergie. Pour les faibles énergies ($\sim \text{keV/uma}$), ce sont les interactions ion-noyau qui dominent. Pour des énergies plus élevées ($\sim \text{MeV/uma}$), ce sont les interactions ions-électrons qui deviennent prépondérantes.

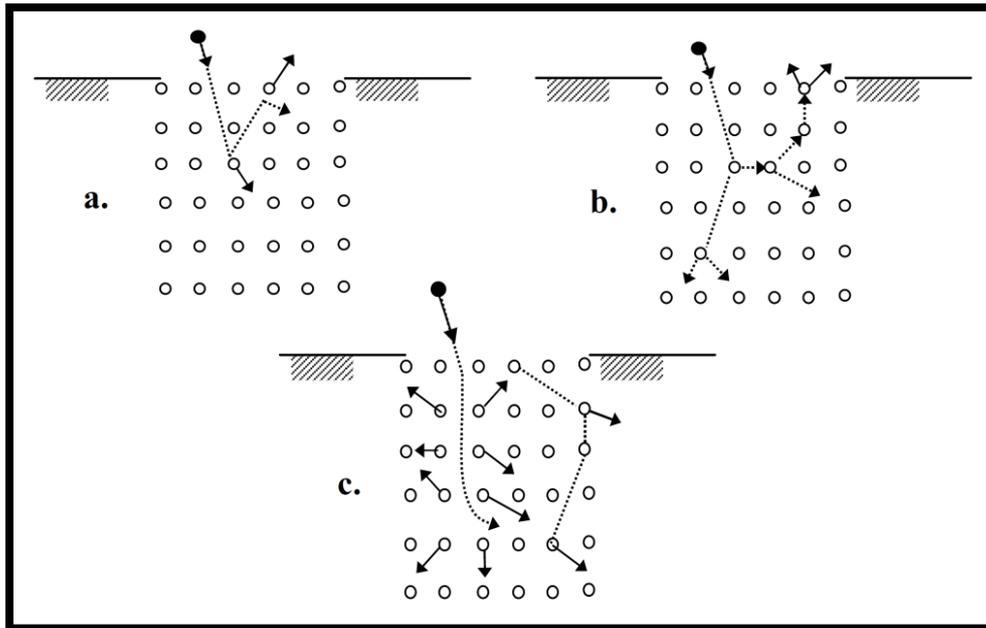


Figure II-13 : Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.

Selon la quantité d'énergie initiale déposée sur l'atome et le nombre d'atomes de reculs créés par le passage de l'ion, on distingue trois régimes de pulvérisation (figure II-13) [76] : régime de collisions simples, de cascade linéaire et le régime de pointe. Le processus de collision simple et de cascade linéaire appartient au régime linéaire de la pulvérisation, tandis que celui de la pointe appartient au régime non linéaire de la pulvérisation.

a. Régime de collisions simples

La pulvérisation dans ce régime de simples collisions, est caractérisée par le faible nombre d'atomes mis en mouvement lors du ralentissement de l'ion projectile et la grande sensibilité à l'angle d'incidence. Cette situation correspond à la pulvérisation induite par des ions de faible énergie cinétique ou par des ions légers (H, He de quelques keV) [77]. L'énergie transférée est suffisante pour éjecter les atomes de la cible mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade.

b. Régime de cascades collisionnelles

Dans le régime de cascade linéaire, les collisions entre les particules incidentes, dont l'énergie est comprise entre quelque keV jusqu'à quelques centaines de keV, et les atomes de la cible créent des atomes de recul suffisamment énergétiques qui peuvent à leur tour créer d'autres générations d'atomes de recul.

c. Régime de porosité thermique

Lorsque la densité d'énergie transférée aux atomes cible atteint un certain niveau, la majorité des atomes à l'intérieur d'un petit volume, appelé volume de la cascade ou de la pointe, sont mis en mouvement [78]. Dans ce petit volume, presque tous les atomes en mouvement, interagissent entre eux. Il s'agit du régime de pulvérisation non-linéaire qui existe par exemple pour des ions lourds d'énergie supérieure à 100 keV. Cette non linéarité est souvent expliquée par le concept de la pointe thermique.

Ce régime décrit le phénomène d'évaporation qui se traduit avec des cathodes très chaudes. Dans notre étude, nous sommes dans le cas de cathodes froides, nous excluons ce dernier régime et nous nous intéressons aux premiers seulement. De plus, le premier régime peut être considéré comme une extension du régime linéaire pour des énergies proches du seuil de pulvérisation. Pour cette raison Sigmund a fondé sa théorie sur le régime linéaire de cascades collisionnelles.

II.2.3.5.2 Taux de pulvérisation cathodique

Quand l'énergie de l'ion est supérieure à l'énergie seuil du solide, elle est assez grande pour éjecter les atomes de la cible vers le substrat. Dans ce cas, on définit un taux de pulvérisation Y comme étant le nombre moyen d'atomes du solide éjectés dans le vide par impact des ions primaires. Par exemple, quand un ion primaire éjecte en moyenne un atome de la cible, on dit que Y est égal à un. En général, Y est égal au rapport du nombre d'atomes éjectés au nombre d'ions incidents.

Le taux de pulvérisation est une caractéristique du couple entre l'ion et la cible. Il dépend de nombreux paramètres : il change avec l'énergie de l'ion incident, la nature de celui-ci, l'orientation de sa trajectoire par rapport à la cible, la nature de la cible, l'état cristallographique de celle-ci, sa température, la masse des partenaires, le champ magnétique et la pression [79-80].

La figure II-14 représente la variation typique du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents.

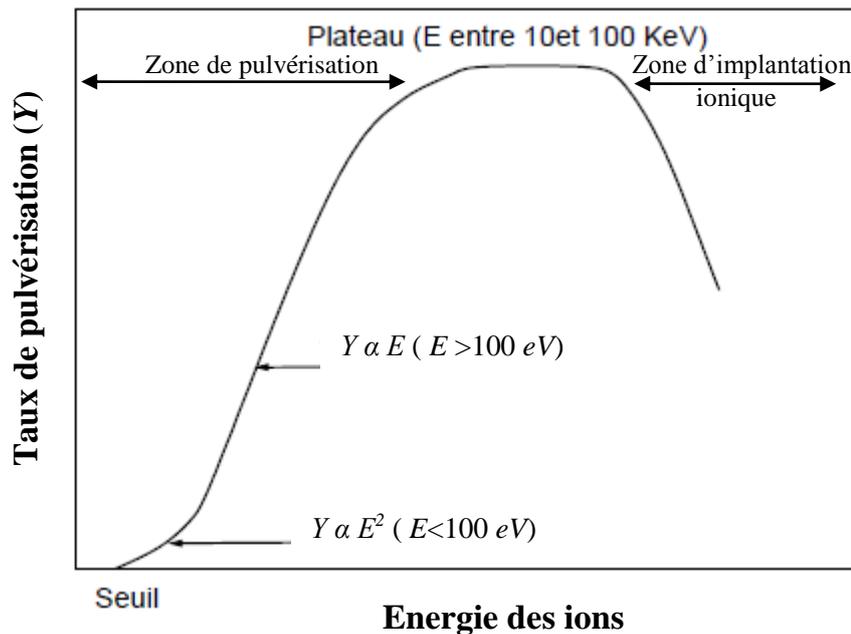


Figure II-14 : Courbe typique de la variation du taux de pulvérisation Y en fonction de l'énergie des ions incidents [81].

La courbe suggère quatre régions basées sur l'énergie d'ions incidents : à basse énergie, il existe un seuil énergétique pour que la pulvérisation puisse avoir lieu. La pulvérisation ne peut avoir lieu qu'à partir d'un certain niveau d'énergie des ions incidents, ce niveau est appelé seuil de pulvérisation. La valeur du seuil dépend de la nature des ions incidents et du matériau bombardé [82-83]. Le tableau suivant (Tableau II.1) présente quelques données numériques du seuil d'énergie de pulvérisation en eV d'un certain nombre de matériaux métalliques pour plusieurs types d'ions incidents.

Nous constatons aussi sur la figure II-14 que le taux de pulvérisation varie en fonction de l'énergie des ions incidents. Au voisinage de l'énergie seuil le taux de pulvérisation Y est proportionnel à l'énergie au carré ($Y \propto E^2$), puis passera à $Y \propto E$ vers 100 eV. Cette relation se maintiendra à peu près jusque vers 10 keV. Dans cette plage d'énergie les ions incidents entrent en collision avec des atomes de surface de la cible et le nombre d'atomes éjectés par ion incident sera proportionnel à l'énergie de ces ions. A des énergies plus élevées (10 keV - 100 keV) le taux de pulvérisation reste constant et lorsque l'énergie dépasse 100 keV les ions incidents vont s'implanter sous la surface et le taux va diminuer [81].

Métaux (cible)	Ion projectile du plasma				
	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be.	12	15	15	15	
Al.	13	13	15	18	18
Ti.	22	20	17	18	25
V.	21	23	25	28	25
Cr.	22	22	18	20	23
Fe.	22	20	25	23	25
Co.	20	25	22	22	
Ni.	23	21	25	20	
Cu.	17	17	16	15	20
Ge.	23	25	22	18	25
Zr.	23	22	18	25	30
Nb.	27	25	26	32	
Mo.	24	24	28	27	32
Rh.	25	24	25	25	
Pd.	20	20	20	15	20
Ag.	12	15	15	17	
Ta.	25	26	30	30	30
W.	35	33	30	30	30
Re.	35	35	25	30	35
Pt.	27	25	22	22	25
Au.	20	20	20	18	
Th.	20	24	25	25	
U.	20	23	25	22	27

Tableau II.1 : Seuils d'énergie de pulvérisation (eV) pour différents ions et différents métaux [82,84].

Pour le calcul du taux de pulvérisation, Sigmund [85] a publié en 1969 une étude exhaustive basée sur la résolution de l'équation de Boltzmann dans un matériau supposé infini où les ions sont ralentis aléatoirement. Sa formule n'est uniquement fidèle aux données expérimentales que lorsque le projectile est lourd et fortement énergétique, son équation ne peut pas être appliquée aux ions légers ou bien aux éléments lourds faiblement énergétiques. En effet, la formule du taux de pulvérisation suppose que les collisions se produisent en cascade dans un milieu infini et de façon isotrope aboutissant à l'émission d'un atome de la surface. Or, lorsque les ions lourds sont faiblement énergétiques, les collisions se produisent en cascade de façon anisotrope. L'ion léger ne va pas engendrer de collisions en cascade, mais va être réfléchi à l'intérieur de l'extrême surface et communiquer une partie de son énergie aux atomes de surface qui vont pouvoir franchir la barrière de potentiel en surface si leur énergie cinétique est suffisante [86]. De plus, pour un ion léger fortement énergétique, le taux de pulvérisation doit tenir compte non seulement de la section efficace de collision nucléaire (ou pouvoir d'arrêt des neutrons), mais aussi de celle des électrons.

Au début des années 1980, Yamamura a trouvé deux formules permettant de décrire le taux de pulvérisation pour des ions légers fortement énergétiques et des ions lourds peu énergétiques. Ces deux formules ont été unifiées en une seule formule en 1983 en prenant en compte dans son calcul du taux de pulvérisation à la fois le freinage électronique et le freinage nucléaire.

Nous donnons ci-dessus une méthode simple et pratique pour le calcul du taux de pulvérisation d'une cible bombardée par un ion d'énergie cinétique $E(\text{eV})$:

L'expression de l'énergie réduite ε est :

$$\varepsilon = \frac{0,03255}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot [Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E(\text{eV}) \quad (\text{II-30})$$

M_1 (respectivement M_2) est la masse du projectile (respectivement de la cible) en u.m.a.

Z_1 (respectivement Z_2) est le nombre atomique du projectile (respectivement de la cible).

Le calcul de la puissance réduite de freinage nucléaire par l'expression analytique donnée par Bohdansky [87-89], basée sur le potentiel de Thomas-Fermi est le suivant [90] :

$$S_n^{TF}(\varepsilon) = \frac{3,441 \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \ln(\varepsilon + 2,718)}{1 + 6,355 \cdot \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon \cdot (6,882 \cdot \sqrt{\varepsilon} - 1,708)} \quad (\text{II-31})$$

Le calcul du coefficient de freinage électronique de Lindhard [91] :

$$k_e = 0,079 \cdot \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} \cdot M_2^{1/2}} \cdot \frac{Z_1^{2/3} \cdot Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad (\text{II-32})$$

La section efficace de freinage nucléaire $S_n(E)$ en $\text{eV A}^2/\text{atome}$ est donnée par la formule :

$$S_n(E) = \frac{8,478 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot S_n^{TF}(\varepsilon) \quad (\text{II-33})$$

Pour le nombre atomique Z_2 de la cible utilisée, Yamamura et al. récapitulent dans un tableau les valeurs de l'énergie de liaison atomique U_s à la surface de la cible (eV) et les meilleures valeurs de fittage de $Q(Z_2)$, $W(Z_2)$ et $s(Z_2)$. Dans notre cas, où la cible est du

silicium bombardé par l'un des ions suivants : Ar, He ou H, nous utilisons les valeurs suivantes :

$$Q = 0,66, U_s = 4,63 \text{ eV} \quad s = 2,5 \text{ et } W = 0,50.U_s$$

Le facteur numérique Γ , en Å^2 , utilisé dans le calcul de $Y(\mathcal{E})$, est donné par :

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3} \quad (\text{II-34})$$

Dans les formules empiriques le facteur Γ est égale à $0,35.U_s$, et la puissance s est fixé à 2,8 pour toutes les cibles. Nous calculons par la suite la valeur de $\alpha^*(M_2/M_1)$ par :

$$\alpha^* = \begin{cases} 0,249(M_2/M_1)^{0,56} + 0,0035(M_2/M_1)^{1,5} & \text{si } M_1 \leq M_2 \\ 0,0875(M_2/M_1)^{-0,15} + 0,165(M_2/M_1) & \text{si } M_1 \geq M_2 \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

L'expression de l'énergie seuil E_{th} pour la pulvérisation est :

$$\frac{E_{th}}{U_s} = \begin{cases} \frac{6,7}{\rho} & \text{si } M_1 \geq M_2 \\ \frac{1 + 5,7(M_1/M_2)}{\rho} & \text{si } M_1 \leq M_2 \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

$$\text{avec } \rho = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{II-37})$$

où ρ est le coefficient de transfert maximal d'énergie.

Finalement le taux de pulvérisation est obtenu à partir de l'expression :

$$Y(E) = 0,042 \cdot \frac{Q(Z_2) \cdot \alpha^*(M_2/M_1)}{U_s} \cdot \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma \cdot k_e \cdot \mathcal{E}^{0,3}} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad (\text{II-38})$$

La figure suivante (figure II-15) montre l'évolution du taux de pulvérisation pour différents solides bombardés par des ions Ar^+ [92] :

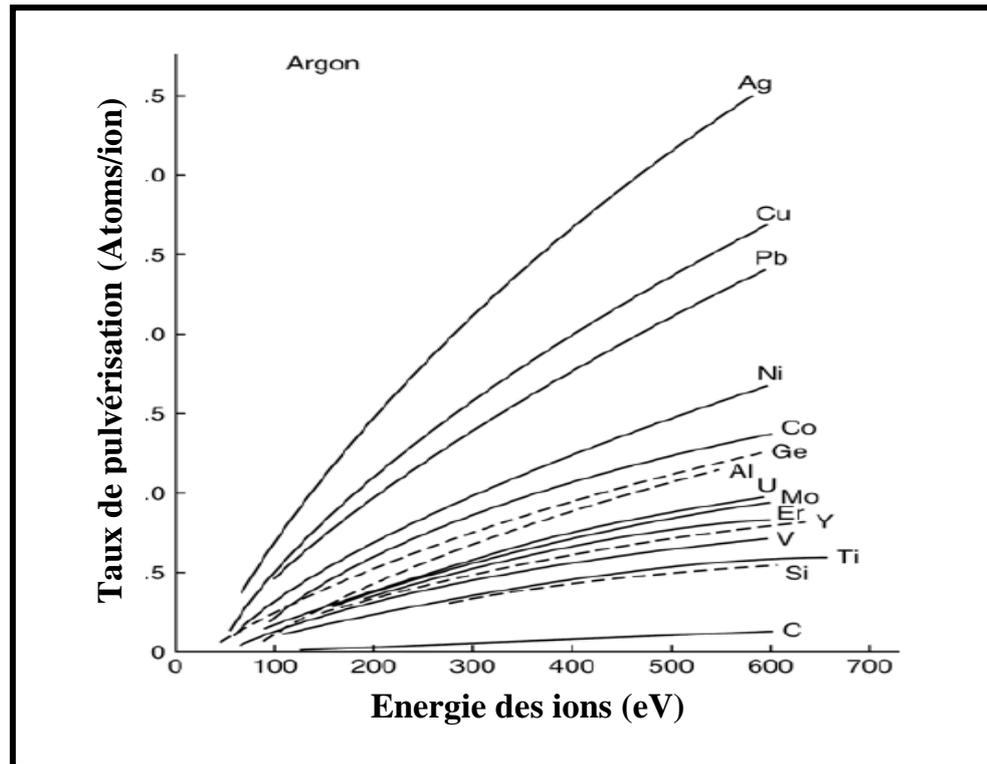


Figure II-15 : Taux de pulvérisation suivant la nature de la cible en fonction de l'énergie des ions Ar^+ .

Le taux de pulvérisation augmente avec la masse atomique de la cible (tout au moins pour des éléments situés dans une même période du tableau de Mendeleïev). Il dépend aussi du nombre atomique de l'élément [93]. La figure II-16 montre les valeurs de Y en fonction de la masse atomique M_2 , pour une incidence normale et avec une énergie E de 20 keV. On constate une croissance monotone de Y avec M_2 pour les éléments de la 4^{ème} période du tableau de Mendeleïev, mais pour la cinquième période, on note une discontinuité brutale de Y en passant de l'argent à l'indium. Des variations semblables ont été observées par d'autres auteurs, avec des ions Ar^+ [94-95].

Toutes les formules de taux de pulvérisation présentées ci-dessus sont valables en incidence normale. Cependant, en 1983, Yamamura a indiqué qu'il suffisait de multiplier le taux de pulvérisation en incidence normale par le coefficient suivant afin de prendre en compte l'inclinaison θ des ions incidents :

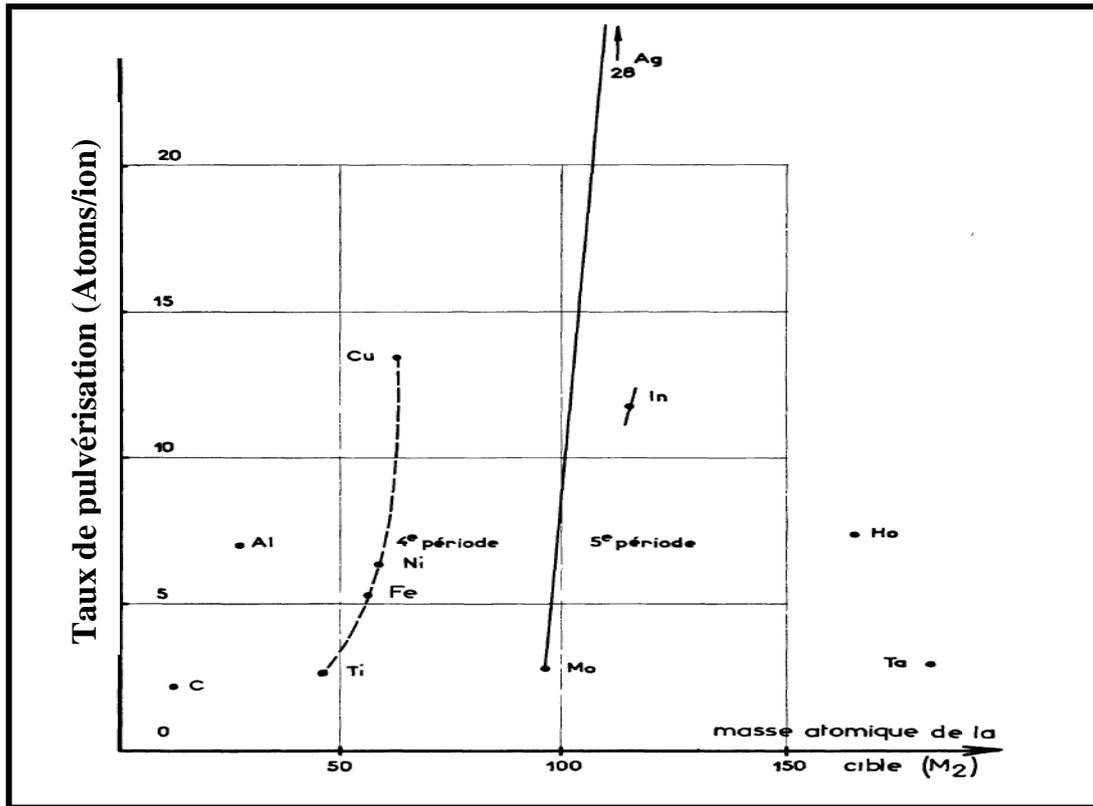


Figure II-16 : Variations du taux de pulvérisation en fonction de la masse atomique des atomes de la cible [96].

$$\left[(\cos \theta)^{-f} \cdot \exp \left(f \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \right) \cdot \cos \alpha_{opt} \right) \right] \tag{II-39}$$

où $f = \sqrt{U_s} \cdot \left(0,94 - 1,33 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M_2}{M_1} \right)$ (II-40)

$$\alpha_{opt} = \frac{\pi}{2} - \frac{a_l \cdot U_s}{\rho \cdot E} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot \varepsilon \cdot N^{2/3}} \right)^{1/2} \tag{II-41}$$

et $a_L = 0,4685 \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ (II-42)

a_L la longueur d'écrantage de Lindhard et N la densité atomique de la cible en \AA^{-3} .

Expérimentalement, on constate la présence de beaucoup de fragments et un taux de pulvérisation Y qui augmente avec l'énergie et l'angle θ de l'ion incident comme illustré sur la figure II-17 pour l' Ar^+ [97-98].

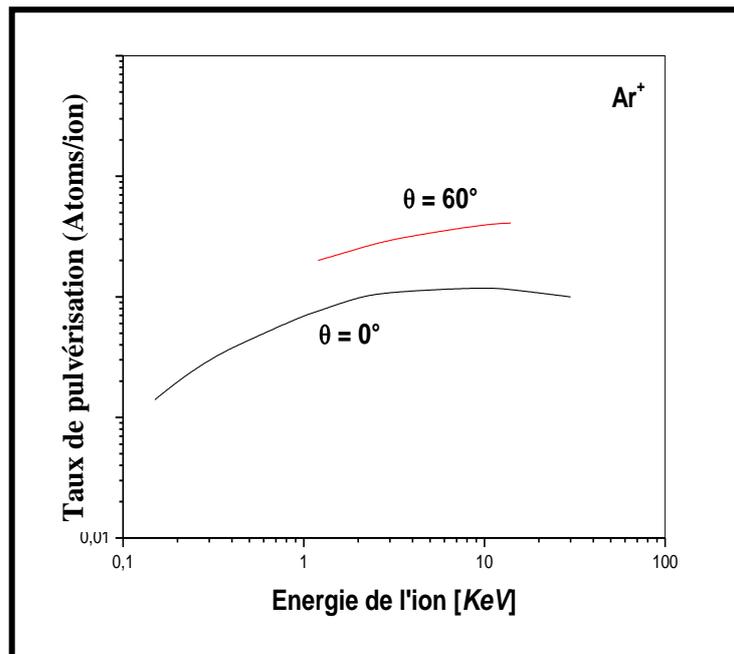


Figure II-17 : Évolution du taux de pulvérisation du Si en fonction de l'énergie des ions Ar^+ (angle d'incidence $\theta = 0^\circ$ et 60° par rapport à la normale) [99]

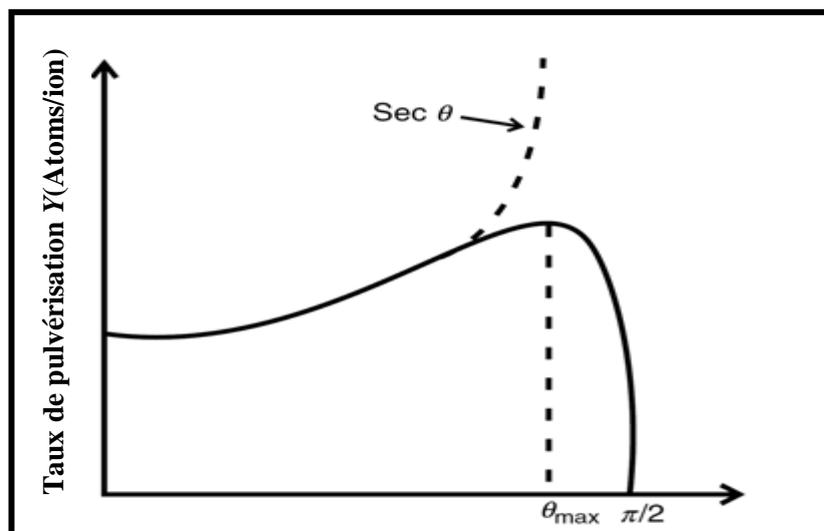


Figure II-18 : Variation du taux de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie d'ion constante [100].

La dépendance générale du taux de pulvérisation de l'angle d'incidence est indiquée sur la figure II-18.

À partir d'un bombardement normal à la surface, le taux augmente d'abord à un maximum puis diminue rapidement lorsque les particules incidentes sont réfléchies par la surface [101]. Le maximum du taux de pulvérisation pour l'argon se produit généralement à

environ 70 degrés par rapport à la normale, mais cela varie avec les masses relatives à l'espèce qui bombarde la surface et à la cible. Marcus [74] explique cette évolution par une plus grande probabilité de propagation de la cascade collisionnelle (atomes de recul) vers la surface du solide. Le coefficient de pulvérisation diminue pour des angles supérieurs à 80° car ils sont efficacement réfléchis et ne pénètrent pas dans le solide. Cela empêche le transfert d'énergie nécessaire à la pulvérisation.

Rol et ses collaborateurs [102], en bombardant le cuivre à 20 keV par des ions Tl⁺ en fonction de l'angle d'incidence, ont trouvé que la fonction $Y = f(\theta)$ pouvait être représentée avec une bonne approximation, et pour $\theta < 45^\circ$, par la formule empirique suivante :

$$Y(\theta) = Y(0) \cdot \frac{2 - \cos(\theta)}{\cos(\theta)} \quad (\text{II-43})$$

La nature cristallographique du matériau affecte également le coefficient de pulvérisation. Par exemple, dans le cas de mono-cristaux, la matière est pulvérisée dans des directions privilégiées correspondant à des taux de compacité élevés. Le cuivre, l'or et l'argent ayant des structures cubiques faces centrées, la matière sera préférentiellement éjectée dans la direction (111) [72,103-104].

II.2.3.5.3 Émission d'électrons secondaires

Lors de la collision entre un ion et une surface, l'éjection d'un ou plusieurs électrons par cette surface peut se produire (ce phénomène peut aussi intervenir lors du bombardement d'une surface par d'autres types de particules, tels que des atomes neutres énergétiques dans leur état fondamental, dans un état métastable ou des photons). Les électrons émis par la surface entrent alors dans le plasma avec une énergie importante, correspondant à la différence de potentiel entre la surface et le plasma (cas d'une gaine non collisionnelle), variant entre quelques eV et quelques centaines d'eV. Ces électrons secondaires jouent un rôle capital dans le maintien de la décharge électrique, car ils ionisent les atomes du gaz lors des collisions avec ceux-ci [105].

Le nombre d'électrons émis par ion incident (coefficient d'émission d'électrons secondaires ou rendement d'émission électronique) dépend fortement de la nature chimique et cristallographique de la surface ainsi que de la nature de l'ion incident [58]. En revanche,

comme le montre la [figure II-19](#), l'énergie de l'ion incident a un effet assez peu marqué sur ce coefficient, pour des énergies inférieures à 1000 eV.

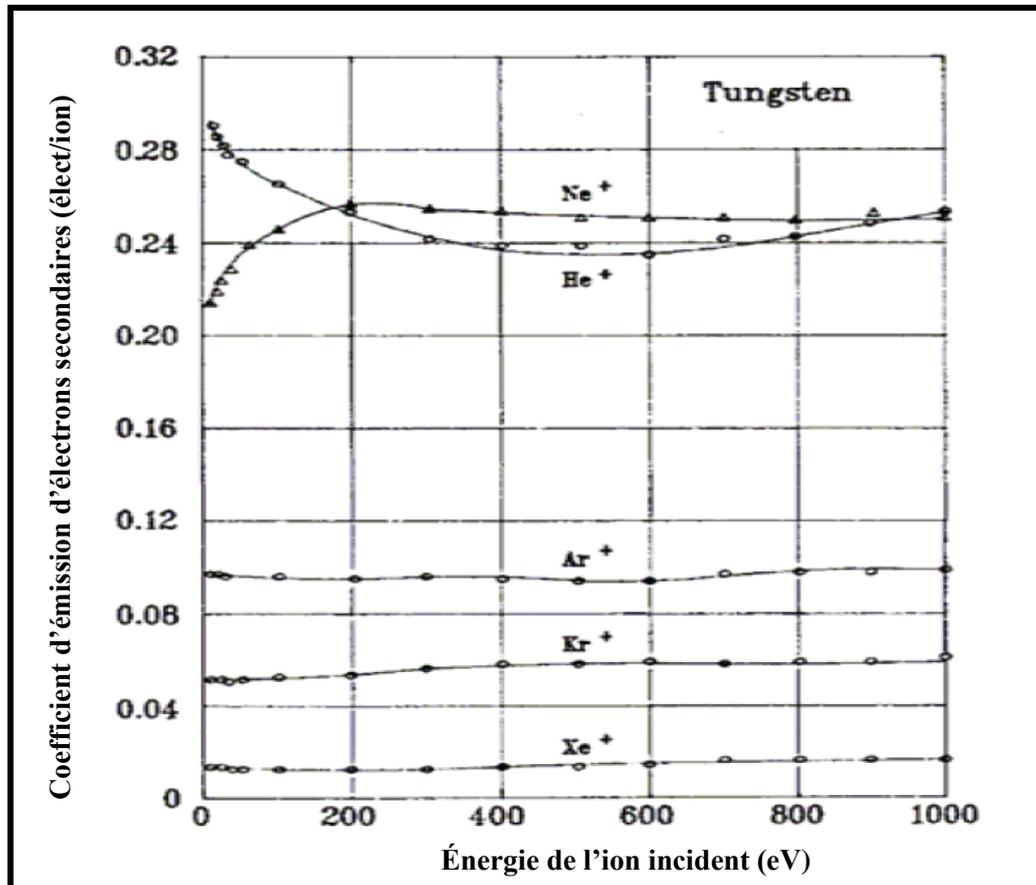


Figure II-19 : Coefficient d'émission d'électrons secondaires d'une surface de W en fonction de l'énergie des ions incidents et de leur nature [58].

Arifov et al. [106] ont étudié les variations de ce coefficient en fonction de l'énergie pour des ions He⁺, Ne⁺, Ar⁺ et Kr⁺, et une cible en molybdène, avec des énergies comprises entre 2 et 10 keV, et montré que ce coefficient diminue rapidement lorsque la masse atomique des ions incidents augmente. Par exemple, à 10 keV ce coefficient est égal à 1 pour He⁺ (M = 4) et passe à 0,2 pour Kr⁺ (M = 84).

Ismail [96] a étudié l'influence de l'angle d'incidence des ions Hg⁺ sur une cible de cuivre pour différentes énergies ([figure II-20](#)). Il a trouvé que le coefficient d'émission secondaire augmente en passant de $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 45^\circ$.

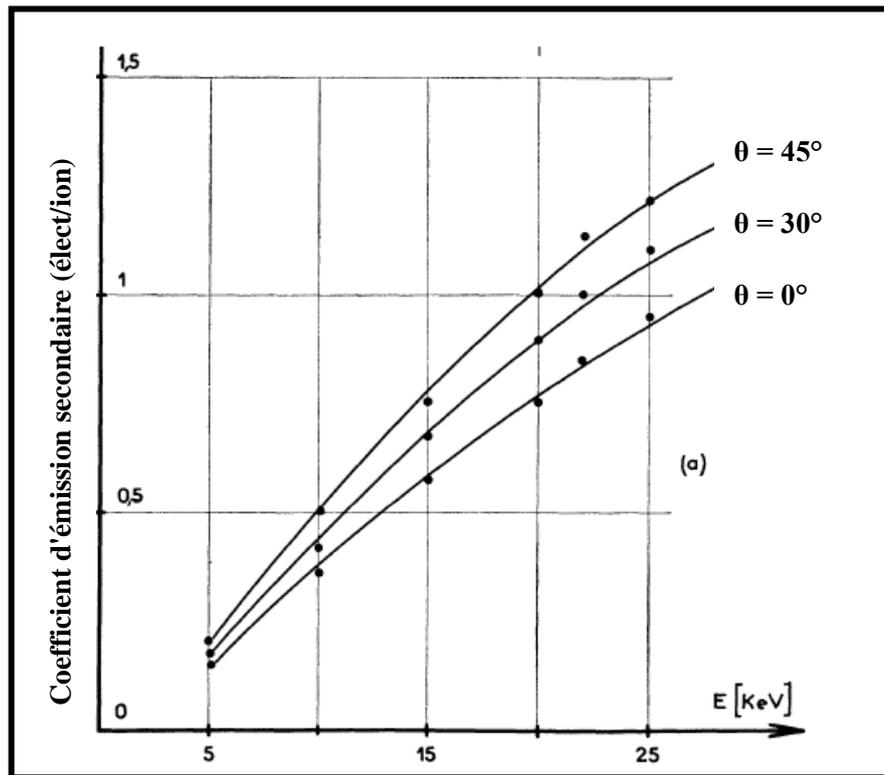


Figure II-20 : Influence de l'angle d'incidence sur le coefficient d'émission secondaire pour différentes énergies [96].

II.3 Croissance des couches minces

II.3.1 Mécanismes élémentaires hors équilibre

Comme les particules éjectées de la cible sont, selon la littérature, majoritairement neutres, elles traversent l'espace inter-électrodes sans être soumises à l'action du champ électrique. En s'approchant du substrat, les atomes sont soumis, à quelques Angströms de la surface de celui-ci, à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes de la surface. On parle d'adsorption d'atomes sur la surface (adatomes) [107] (figure II-21), (les liaisons mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 0,1 eV par atome). Mu par l'énergie cinétique qui lui est conférée ces atomes diffusent sur la surface pendant un temps τ_s , qui dépend principalement de l'énergie de désorption de l'adatome et de la température. S'il ne rencontre aucune configuration thermodynamiquement stable lors de son trajet surfacique, il désorbe. L'échange est également possible entre l'adatome et un atome du substrat. La désorption est négligeable pour les métaux à température ambiante. En revanche, la diffusion de surface peut

être thermiquement active pour ce type de matériau même à température ambiante. En augmentant l'énergie des atomes incidents, il est même possible d'accélérer ce phénomène.

Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat, ce qui lui permet de se fixer sur la surface (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. En outre, lorsqu'un adatome rencontre un de ces sites déjà occupé, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, à fur et à mesure que les espèces arrivent à la surface, le nombre et la taille des germes augmentent, jusqu'à un maximum qui dépend notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface créant ainsi des amas (clusters).

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots s'attachent les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit que le seuil de nucléation a été franchi.

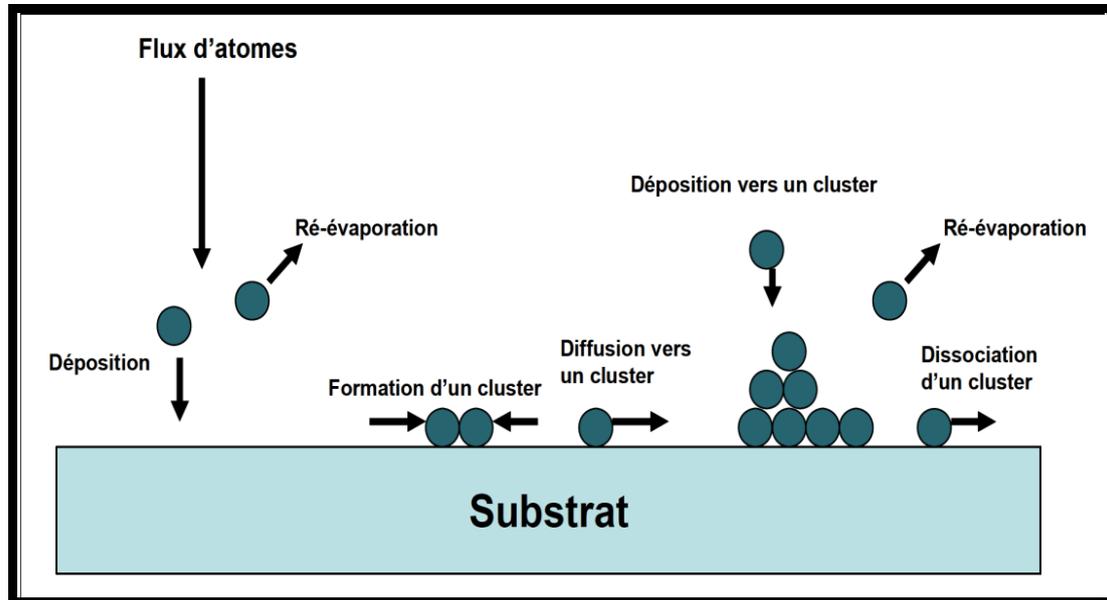


Figure II-21 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [108].

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimensions jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du

substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, pendant cette étape, on peut observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôt mis en jeu.

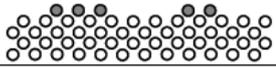
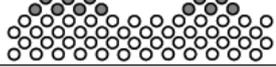
La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence dépend de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres séparément ou conjointement aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. On atteint alors un seuil au-delà duquel l'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène à des grains de plus faible diamètre [109].

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires,...). Ainsi, la cinétique de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms [110]. Ces paramètres dépendent à leur tour, de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance Rf et la distance cible-substrat [111]. Grâce au contrôle des paramètres de dépôt, la pulvérisation cathodique offre donc la possibilité de moduler la cinétique de croissance du film et par la même sa microstructure.

II.3.2 Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance

Les trois principaux modes pour la croissance des films sont illustrés sur la [figure II-22](#).

- Le mode bidimensionnel couche par couche, ou Franck-van der Merwe [\[112\]](#), ce mode de croissance se produit lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés [\[113\]](#). La croissance s'effectue couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance [\[80,112\]](#). Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semiconducteur [\[114-115\]](#), exemple Co/Cu(100) [\[116\]](#).

Mode de croissance	$R < 1$	$1 < R < 2$	$R > 2$
Franck-van-der-Merwe/2D			
Volmer-Weber/3D			
Stranski-Krastanov/mixte			

[Figure II-22](#) Représentation schématique des trois modes de croissance. R est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomiques.

- Le mode de croissance tridimensionnel, ou Volmer-Weber [\[117\]](#), dans ce mode de croissance, les adatoms diffusent sur la surface et interagissent avec d'autres adatoms ou se ré-évalent. Une fraction de ces adatoms forment entre eux d'abord de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu. Ce type de croissance se produit lorsque les atomes de film sont plus fortement liés les uns aux autres

qu'avec le substrat [111]. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire. Mn/Si(111) [118] ou encore Cu/MgO(100) [119] sont des exemples de ce type de croissance.

- Le mode de croissance mixte, ou mode de Stranski-Krastanov [120], c'est une combinaison des deux modes de croissance précédents. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bidimensionnelle, et devient tridimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. La transition entre les deux modes n'est pas complètement élucidée mais pourrait s'agir, dans certains cas, d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film, due à une différence de paramètre de maille entre le substrat et le film, qui causerait des défauts dans le film. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation hétérogènes [121]. Ce mode de croissance mixte existe fréquemment dans des systèmes métal/métal ou métal/semiconducteur. C'est le mode de croissance typiquement de Co/Pt(110) [122] ou de Fe/Cu(001) [123].

II.3.3 Microstructure

L'influence de la température du substrat et de la pression de dépôt sur la microstructure des films minces a souvent été étudiée dans la littérature.

En effet, la température du substrat influe sur la mobilité des adatoms en surface. En augmentant la température du substrat, on augmente la mobilité de surface des espèces adsorbées facilitant la coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

La pression de dépôt joue sur l'énergie et les angles des particules incidentes [124-125]. À forte pression, le libre parcours moyen (λ_m) des particules pulvérisées diminue (λ_m est inversement proportionnel à la pression du système), ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Il se produit alors d'une part, une perte d'énergie des espèces incidentes et d'autre part, une augmentation des angles d'incidences par rapport à la normale au substrat. Alors que la perte d'énergie est responsable d'une baisse dans la mobilité des adatoms et d'une moindre élévation de la température du film en croissance, l'augmentation des angles d'incidence provoque l'obtention d'effets d'ombrage. Une forte pression de dépôt aura donc tendance à conduire à des dépôts poreux. L'influence de l'énergie et de l'angle des

particules incidentes sur la microstructure a été abondamment étudiée grâce à différents types de simulation [126-128] et à la mise en place de dispositifs spécifiques de dépôts.

Une première description de la morphologie de couches minces obtenues par dépôt physique a été présentée par Movchan et al. [129] (figure II-23.a). Elle permet de corréler la microstructure des films avec les conditions d'élaboration. Le modèle de Thornton [130] rajoute au modèle précédent l'influence de la pression totale. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, d'une part l'énergie des atomes qui arrivent sur la couche en croissance, et d'autre part leur directivité (l'augmentation de la pression accentue le caractère aléatoire de l'angle sous lequel les atomes arrivent sur le film).

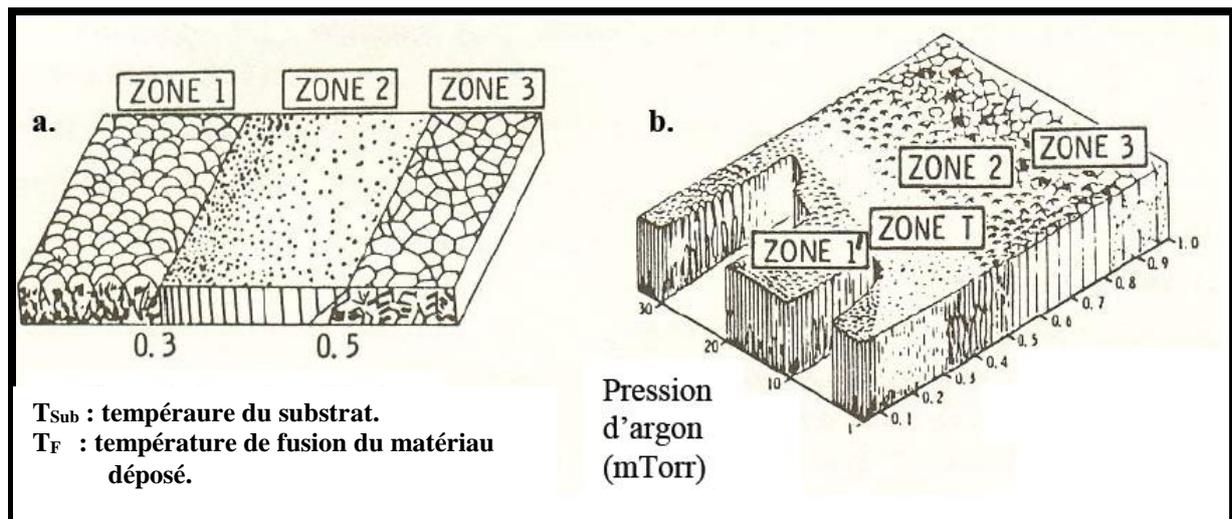


Figure II- 23 : Modèles schématiques de zones structurales pour la morphologie de croissance de couches minces. a) Diagramme de zones proposé par Movchan et al. en fonction de la température de dépôt [129]. b) Diagramme de zones proposé par Thornton en fonction de la température et de la pression de dépôt [130].

- ❖ Zone 1 : Dans ce domaine de basse température ($T_{\text{Sub}}/T_{\text{F}} < 0.3$), l'énergie des adatoms est trop faible pour qu'ils diffusent notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.

- ❖ zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse. Les films ont une dureté peu élevée.
- ❖ Zone 2 : Lorsque le rapport $T_{\text{Sub}}/T_{\text{F}}$ est compris entre 0.3 et 0.5, la mobilité des adatoms devient importante en surface. La taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire mais la surface est plus lisse.
- ❖ Zone 3 : À haute température ($0,5 < T_{\text{Sub}}/ T_{\text{F}} < 1$), la mobilité des atomes devient importante dans le volume, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau déposé [131] et les conditions de dépôt (puissance, distance cible-substrat, matériau déposé, géométrie du bâti...), les différentes zones peuvent se trouver décalées, et il peut également y avoir des variations dans l'étendue de ces domaines.

Il est à noter que dans le cas d'une modification de la distance cible-substrat, des phénomènes similaires à ceux observés pour la variation de la pression de dépôt, sont susceptibles de se produire. Si l'on fixe la pression d'enceinte, les espèces arrivant sur le film vont posséder un libre parcours moyen donné. Par ailleurs, si la distance cible-substrat est supérieure au libre parcours moyen, les particules subissent de nombreuses collisions avant d'arriver sur la couche, ce qui correspond au cas d'un dépôt réalisé à pression élevée. Inversement, si cette distance est inférieure au libre parcours moyen, les atomes vont arriver sur le film avant qu'ils n'aient subi de collision, ce qui équivaut en quelque sorte à un mode de dépôt sous faible pression [132].

Ainsi, Turner et al. [133] ont mis en évidence, à l'aide de simulations de Monte Carlo, l'influence conjointe de la distance cible-substrat et de la pression de dépôt sur l'énergie des particules incidentes. L'énergie de bombardement décroît avec le produit de la pression et de la distance cible-substrat. Ainsi, on s'attend à observer une microstructure de plus en plus poreuse avec l'augmentation de ce produit.

Hoffman et al. [134] montrent que pour des films de Mo élaborés sous bombardement ionique modéré, une microstructure de zone 3, selon le diagramme de zone de Demchishin (figure II-23.a) peut être obtenue à température ambiante, alors que ce type de microstructure du Mo devrait être obtenue uniquement pour des températures supérieures à 1200 °C. Dans ce cas, l'apport d'énergie lié à la température de dépôt sur les diagrammes de la figure II-23 est fourni par l'énergie du flux d'ions incidents. De la même manière, plusieurs études sur des oxydes ou des nitrures métalliques déposés sous assistance ionique mentionnent le même type de modifications microstructurales en fonction de l'énergie apportée au film en cours de croissance [135-138].

Messier et al. [139] rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans ce diagramme, toujours en fonction de $T_{\text{Sub}}/T_{\text{F}}$, mais en remplaçant l'influence de la pression par celle de la polarisation du substrat, qui permet également d'agir sur l'énergie et la directivité des espèces déposées, sur des films de TiB_2 , WO_3 , BN ou encore SiC. Ils parviennent ainsi à un nouveau diagramme de zones.

De la même manière, divers auteurs ont développé des modèles de diagrammes de zones, prenant en considération l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans les films déposés ou les évolutions de texture des films [140]. Cependant la diversité des matériaux et phénomènes mis en jeu ne permet pas de dresser un diagramme quantitatif pour l'ensemble des cas possibles, et les jalons posés par Thornton en termes énergétiques semblent avoir institué une base générale pour des études ultérieures plus spécifiques.

La caractérisation des divers modes de croissance des couches minces est obtenue par spectroscopie Auger, par ellipsométrie (in situ) qui a l'avantage de donner des mesures simultanées de deux quantités (amplitude et phase) et par l'ellipsométrie spectroscopique [141-142] qui permet de mesurer les fonctions diélectriques complexes. Pour des mesures, ex situ, de la microstructure et la morphologie des couches post-dépôtées, c'est la technique de microscopie électronique qui est la plus adaptée.

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU PLASMA PAR SEO ET DE LA COUCHE MINCE

Introduction

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est l'une des techniques les plus utilisées pour le diagnostic des plasmas. Elle est simple à mettre en œuvre et permet une détermination directe et en temps réel des espèces (neutres ou ioniques) excitées radiatives présentes dans le plasma sans perturber le plasma.

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons brièvement le principe de la spectrométrie optique ainsi que l'estimation de la température électronique, nous décrivons ensuite le banc expérimental qui nous a servi à la mesure optique. La deuxième partie est consacrée à la l'étude de la microstructure par photométrie ; nous focalisons notre étude sur les deux paramètres essentiels qui sont l'épaisseur de la couche et le contenu en hydrogène.

III.1 Diagnostic de la phase plasma par SEO

Il existe un grand nombre de techniques d'analyse du plasma :

- des techniques de spectroscopie optique passive telles que l'OES (Optical Emission Spectroscopy) [143] ou active telle que la LIF (Laser Induced Fluorescence) [144] ;
- la spectrométrie de masse (MS) [65,145] ;
- des techniques de sonde électrostatique (sonde de Langmuir) [55,146].

permet d'accéder à la composition atomique élémentaire de l'échantillon

La première technique (SEO) permet d'accéder à la composition atomique élémentaire (espèces émissives) de la décharge, et de suivre son évolution en temps réel. La deuxième technique (MS) permet de déterminer les concentrations en espèces lourdes chargées ou non (ions, métastables, neutres) tandis que la troisième (sonde de Langmuir) sert à déterminer la densité et l'énergie des électrons.

III.1.1 Principe de la spectrométrie d'émission optique

La spectrométrie d'émission optique est basée sur la détection de photons émis lors de désexcitation d'espèces excitées dans le plasma. Comme les niveaux d'énergie sont quantifiés, les photons émis par désexcitation (d'un niveau d'énergie E_{sup} à un niveau E_{inf}) ont une énergie et donc une fréquence (ν) connue [147-148] :

$$E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}} = h \cdot \nu \quad (\text{III-1})$$

Les transitions permises entre deux niveaux sont gouvernées par les règles de sélection suivantes [149] :

$\Delta l = \pm 1$ (moment angulaire orbital), $\Delta J = 0, \pm 1$ (moment cinétique total $J = L+S$)

$\Delta S = 0$ (spin total des électrons), $\Delta L = 0, \pm 1$ (moment angulaire orbital total).

L'intensité d'une raie (figure III.1) issue d'une transition entre un niveau i et un niveau j (avec $E_i > E_j$) peut s'écrire sous la forme [150] :

$$I_{ij} = N_i \cdot A_{ij} \cdot h \cdot \nu_{ij} \quad (\text{III-2})$$

avec N_i : densité de population de l'espèce du niveau i (en particules m^{-3}),

A_{ij} : probabilité de transition radiative spontanée du niveau (i) au niveau j (s^{-1}),

h : constante de Planck,

ν_{ij} : fréquence du rayonnement associé au photon émis lors de la transition de i vers j .

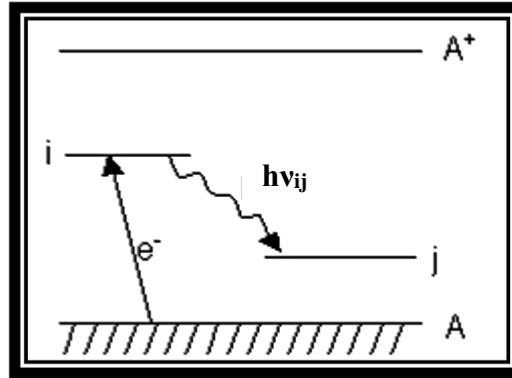


Figure III-1 : Schéma du diagramme d'énergie de l'atome A.

Dans le cas d'un plasma à basse pression et faiblement ionisé, seule l'excitation par collision électronique de l'état fondamental de l'atome A conduit au peuplement du niveau d'énergie (i). Pour une transition permise, ce niveau d'énergie se dépeuple vers un niveau de plus faible énergie (j) par émission d'un photon (figure III-1). La variation de peuplement du niveau (i) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{A,i} \cdot [A] \cdot n_e - \sum_{j<i} A_{ij} \cdot N_i \quad (\text{III-3})$$

avec

[A] : concentration de population dans l'état fondamental de l'atome A

n_e : densité électronique

$k_{A,i}$: constante du taux d'excitation de l'atome A par collision électronique de l'état fondamental au niveau (i)

Le taux d'excitation par collision électronique de l'état fondamental au niveau (i) est fonction de la distribution énergétique des électrons et peut s'exprimer sous la forme :

$$k_{A,i} = \int_0^{\infty} \sigma_{Ae}(E_e) \cdot \left(\frac{2E_e}{m_e} \right)^{1/2} f(E_e) \cdot dE_e \quad (\text{III-4})$$

où E_e : énergie des électrons,

m_e : masse de l'électron,

$\sigma_{Ae}(E_e)$: section efficace d'excitation par collision électron-atome,

$f(E_e)$: fonction de distribution énergétique des électrons.

En état stationnaire, on observe un équilibre entre les créations et disparitions d'espèces du niveau excité (i) :

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \quad (III-5)$$

$$\text{d'où } k_{A,i} \cdot [A] \cdot n_e - \sum_{j<i} A_{ij} \cdot N_i = 0 \quad \text{puis } N_i = \frac{k_{A,i} \cdot [A] \cdot n_e}{\sum_{j<i} A_{ij}} \quad (III-6)$$

Pour une espèce gazeuse A, l'intensité de la raie I_{ij} s'écrit donc :

$$I_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot k_{A,i} \cdot h \cdot \nu_{ij} \cdot n_e \cdot [A] \quad (III-7)$$

Cette expression montre qu'en plus de la densité d'espèce [A], l'intensité d'une raie dépend aussi d'autres paramètres physiques.

Si on introduit une autre espèce (B) non réactif (gaz rare) dans le mélange, son intensité de transition (uv) a pour expression :

$$I_{uv} = \frac{A_{uv}}{\sum_{v<u} A_{uv}} \cdot k_{B,u} \cdot h \cdot \nu_{uv} \cdot n_e \cdot [B] \quad (III-8)$$

En faisant le rapport des intensités d'une raie de l'atome étudié sur celle d'un gaz rare, judicieusement choisie (énergie des niveaux supérieurs sont proches), on obtient :

$$\frac{I_{ij}}{I_{uv}} = \frac{\frac{A_{ij}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot k_{A,i} \cdot h \cdot \nu_{ij} \cdot n_e \cdot [A]}{\frac{A_{uv}}{\sum_{v<u} A_{uv}} \cdot k_{B,u} \cdot h \cdot \nu_{uv} \cdot n_e \cdot [B]} = \frac{k_{A,i}}{k_{B,u}} \cdot \frac{h \cdot \nu_{ij}}{h \cdot \nu_{uv}} \cdot \frac{A_{ij}}{A_{uv}} \cdot \frac{\sum_{v<u} A_{uv}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (III-9)$$

Les probabilités de transition radiative (coefficient A) ainsi que l'énergie des photons ($h \cdot \nu$) sont des constantes fournies dans des tables.

On obtient donc :

$$\frac{[A]}{[B]} = \beta \cdot \frac{k_{B,u}}{k_{A,i}} \cdot \frac{I_{ij}}{I_{uv}} \quad (III-10)$$

avec :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{h \cdot \nu_{ij}}{h \cdot \nu_{uv}} \cdot \frac{A_{ij}}{A_{uv}} \cdot \frac{\sum_{v < u} A_{uv}}{\sum_{j < i} A_{ij}} \quad (\text{III-11})$$

Les termes de l'équation (III-7) de l'intensité de la raie qui dépendent des paramètres plasma (puissance Rf, pression, champ électrique, géométrie des électrodes,...) sont n_e , la fonction de distribution en énergie $f(E_e)$ qui détermine $k_{A,i}$ et la concentration $[A]$ de l'espèce. Le taux de transition A_{ij} peut être affecté par les collisions entre lourds ou par le champ électrique produit par les électrons de la décharge. Cependant, ces effets ne sont pas importants dans les décharges à basse pression, ce qui nous emmène à englober les quantités indépendantes des conditions de dépôt en un seul coefficient :

$$C_A = \frac{A_{ij}}{\sum_{j < i} A_{ij}} \cdot h \cdot \nu_{ij} \quad (\text{III-12})$$

L'expression (III-7) peut être écrite sous la forme la plus simple :

$$I_{ij} = C_A \cdot k_{A,i} \cdot n_e \cdot [A] \quad (\text{III-13})$$

En ce qui concerne les taux d'excitation par collision électronique, on a :

$$\frac{k_{A,i}}{k_{B,u}} = \frac{\int_0^{\infty} \sigma_{Ae}(E_e) \cdot \left(\frac{2E_e}{m_e}\right)^{1/2} \cdot f(E_e) \cdot dE_e}{\int_0^{\infty} \sigma_{Be}(E_e) \cdot \left(\frac{2E_e}{m_e}\right)^{1/2} \cdot f(E_e) \cdot dE_e} \quad (\text{III-14})$$

La distribution de l'énergie des électrons $f(E_e)$ est la même pour les deux raies et seules peuvent différer les sections efficaces de collision électron-atome. Si celles-ci sont homothétiques [151], le rapport entre des concentrations est en bonne approximation proportionnelle au rapport de l'intensité des raies :

$$\frac{[A]}{[B]} \propto \frac{I_{ij}}{I_{uv}} \quad (\text{III-15})$$

On note que cette technique d'analyse a tout d'abord été développée par Coburn et Chen [152] pour le dosage du fluor dans les plasmas $\text{CF}_4 + \text{O}_2$. Par la suite, cette procédure a été étendue à d'autres espèces comme l'oxygène [153] et l'hydrogène [154].

III.1.2 Détermination de la température électronique

La température du plasma est déduite des intensités des raies spectrales obtenues par spectroscopie d'émission. Parmi les méthodes qui existent dans la littérature, nous avons choisi celle des intensités relatives mettant en jeu deux raies d'une même espèce, atomique ou ionique.

Les coefficients d'émission de ces raies, notées 1 et 2, s'expriment par les relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = \frac{h \cdot \nu_1}{4\pi} \cdot N_1 \cdot A_1 \quad \varepsilon_2 = \frac{h \cdot \nu_2}{4\pi} \cdot N_2 \cdot A_2 \quad (\text{III-16})$$

Le rapport des intensités d'émission s'écrit comme suit :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1 \cdot N_1 \cdot A_1}{\nu_2 \cdot N_2 \cdot A_2} \quad (\text{III-17})$$

À l'équilibre thermodynamique, le rapport de population des niveaux excités N_1 et N_2 est obtenu à partir de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) \quad (\text{III-18})$$

g_1 et g_2 désignent respectivement les poids statistiques du niveau 1 et du niveau 2, E_1 et E_2 les énergies des niveaux émetteurs.

La température électronique en eV s'exprime alors par la relation suivante :

$$k_B T = \frac{E_1 - E_2}{\ln\left(\frac{I_2 \lambda_2 A_1 g_1}{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}\right)} \quad (\text{III-19})$$

L'incertitude relative sur la température est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{|E_1 - E_2|} \cdot \left[\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2} + \frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_1} \right] \quad (\text{III-20})$$

Pour obtenir une bonne précision, il faut que $|E_1 - E_2|$ soit aussi grand que possible. Il faut donc utiliser des raies dont les niveaux émetteurs sont très différents.

III.1.3 Banc expérimental de mesure optique

Le système de dépôt utilisé est un équipement de pulvérisation diode capacitive Rf (Alcatel SM600). Avant l'introduction des gaz, un vide inférieur à 10^{-7} Torr est réalisé dans la chambre de dépôt. La cible utilisée est en silicium très pur de 150 mm de diamètre. La puissance Rf est variée dans la gamme de 50 à 400 W. L'espace inter-électrodes est fixé à 5cm. La puissance Rf fournie (13,56 MHz) est appliquée à travers un réseau d'adaptation à la cible fixée à l'électrode supérieure. Le dessous de l'électrode et les parois inox sont reliés à la masse. La [figure III-2](#) montre le schéma de principe du dispositif expérimental de mesure optique que nous avons mis au point pour caractériser l'émission des plasmas. La gamme de longueurs d'ondes étudiée est dans la région visible 350 à 750 nm. Le rayonnement optique émis par le plasma est guidé jusqu'à l'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon par l'intermédiaire d'une fibre optique de 1 m de long et de 5 mm de diamètre qui peut être positionnée à deux dimensions (x,y) devant la fenêtre de sortie (un hublot en pyrex) du réacteur, ce qui permet d'étudier l'évolution des espèces chimiques dans l'espace inter-électrodes.

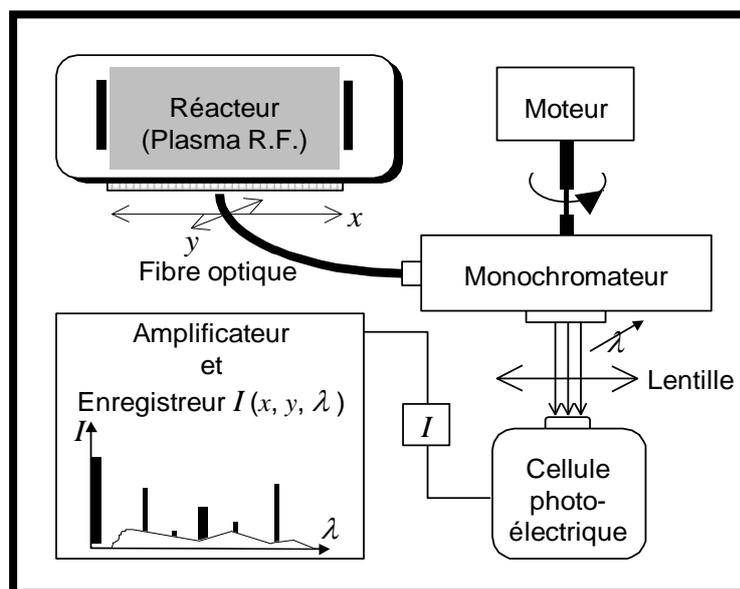


Figure III-2 : Schéma de principe du montage expérimental de mesure du rayonnement émis par le plasma.

Le monochromateur filtre la lumière incidente et délivre à sa sortie un faisceau lumineux quasi-monochromatique dont la longueur d'onde λ peut être variée par l'intermédiaire d'un moteur qui fait tourner le réseau du monochromateur. La lumière filtrée

est focalisée sur l'entrée d'une cellule photoélectrique au silicium amorphe qui fournit à sa sortie un signal électrique I qui est amplifié par un Keithley 617 (à gain variable) et enregistré à l'aide d'une table traçante (Kipp& Zonen). On obtient ainsi un spectre $I(\lambda)$ pour chacune des positions (x,y) de la fibre optique devant la fenêtre de sortie du réacteur. L'analyse de ces spectres d'émission permettra, d'une part, d'identifier les diverses espèces chimiques émissives et de suivre leur évolution en localisant, sur le spectre, les raies émises dans les différentes régions du plasma et, d'autre part, d'estimer les densités de ces espèces en mesurant les intensités des raies [155].

Étalonnage du système de mesure optique

Pour un diagnostic d'information quantitative nous avons procédé à l'étalonnage du système de détection à l'aide de deux lampes standards, l'une au cadmium et l'autre à l'hélium.

Pour tenir compte du signal lumineux et de l'erreur de mesure due aux différents éléments du banc, nous avons commencé par l'étalonnage du monochromateur, constitué d'un réseau de 1200 l/mm , et de résolution optique $0,5 \text{ A}^\circ$. Le calibrage a donné une erreur ne dépassant pas 0,5 nm.

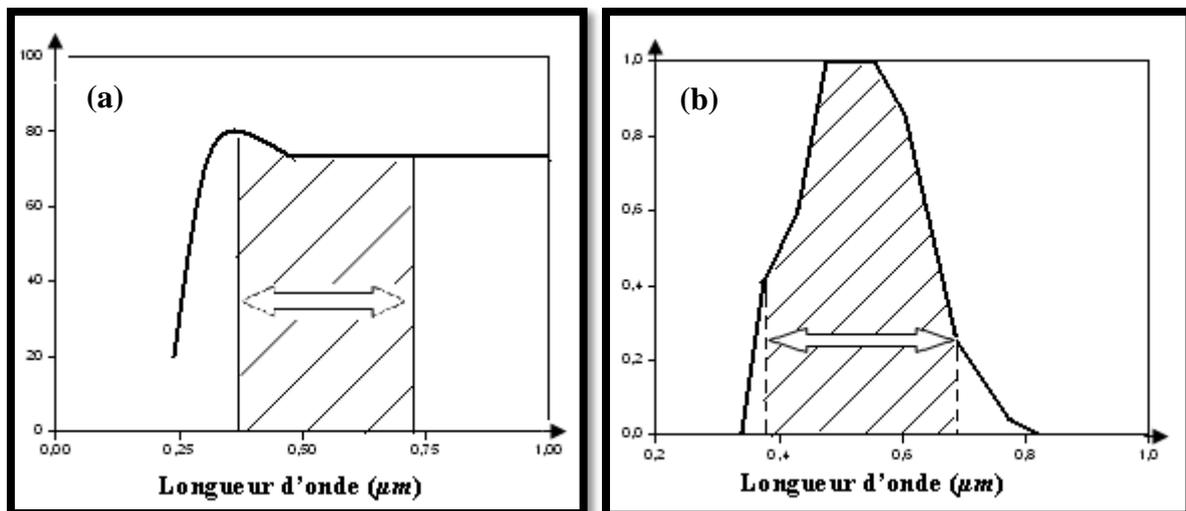


Figure III-3 : Courbes d'étalonnage des instruments de mesure spectroscopique « surface hachurée indique le domaine de longueur d'onde étudié »

(a) : transmission de la fibre optique

(b) : réponse spectrale de la photopile SOLEMS.

Nous avons mesuré, dans la gamme de longueurs d'ondes explorée (visible), la courbe de transmission optique de la fibre [figure III-3.a](#) à l'aide d'une lampe à filament de tungstène étalonnée. Le profil de transmission a donné une valeur constante de l'ordre de 0,8. La constance de cette atténuation n'influe pas sur nos résultats parce que nous avons utilisé des mesures relatives d'intensité. Nous avons également reporté sur la [figure III-3.b](#) la réponse spectrale de la cellule photoélectrique au silicium amorphe utilisée comme détecteur. L'erreur dans la transmission globale du signal peut être évaluée à 20%.

III.2 Étude de la microstructure

III.2.1 Détermination de l'épaisseur des couches

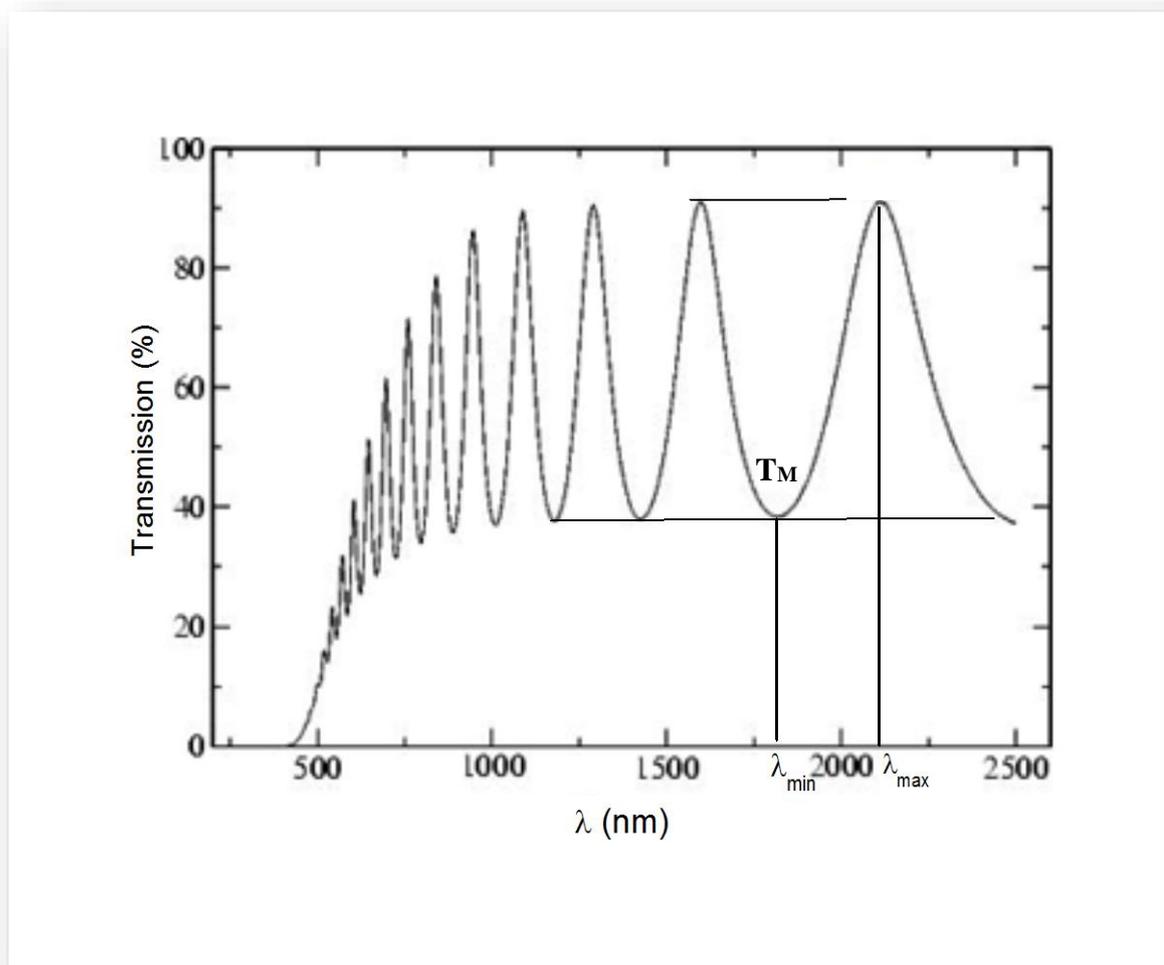


Figure III-4 : Spectre de transmission typique UV-Visible des couches a-Si:H.

L'épaisseur des couches est un paramètre très important puisqu'il intervient, plus ou moins directement, dans le calcul de la plupart des valeurs caractérisant le a-Si:H (contenu d'hydrogène, vitesse de croissance, gap optique, indice de réfraction, etc...). Ces valeurs permettent de remonter aux différentes propriétés des films. Pour la détermination de l'épaisseur de nos échantillons la technique que nous avons adoptée est celle de la spectrophotométrie du spectre de transmission dans les domaines visible-UV « système de Tolansky », elle se base sur l'exploitation du spectre de transmission d'un échantillon dont une partie du substrat a été, préalablement, masquée pendant la déposition pour une mesure directe de l'épaisseur par talystep Stylus. L'erreur de nos mesures est de l'ordre plus ou moins 2%.

La méthode est exploitable seulement quand les spectres de transmission présentent des franges d'interférence comportant au moins deux maxima et deux minima. Un spectre de transmission typique de nos couches est représenté sur la [figure III-4](#).

Soient λ_{M1} et λ_{M2} les longueurs d'ondes correspondantes à deux maxima successifs, T_{M1} et T_{M2} les valeurs de transmittances attribuées à λ_{M1} et λ_{M2} , T_M est la valeur de la transmittance qui correspond au minima situé entre les deux maxima choisis précédemment. L'épaisseur d_c de la couche est donnée par l'expression suivante [156] :

$$d_c = \frac{\lambda_{M1} \cdot \lambda_{M2}}{2(\lambda_{M1} \cdot n_2 - \lambda_{M2} \cdot n_1)} \quad (\text{III-21})$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction de la couche qui correspondent aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 respectivement. Ces indices de réfraction peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$n_{1,2} = \left[m_{1,2} + (m_{1,2}^2 - s^2)^{0,5} \right]^{0,5} \quad (\text{III-22})$$

s étant l'indice de réfraction du substrat et $m_{1,2}$ pouvant être calculé à partir de la relation suivante :

$$m_{1,2} = 2 \cdot s \left(\frac{T_{M1,M2} - T_M}{T_{M1,M2} \cdot T_M} \right) + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (\text{III-23})$$

III.2.2 Mesure du contenu d'hydrogène

Parmi les méthodes d'évaluation du taux d'hydrogène dans le silicium amorphe, la spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge qui est simple à exploiter et très efficace pour l'étude des types de liaisons Si-H dans le film.

a. Rôle de l'hydrogène dans le a-Si

Le silicium amorphe est un matériau souvent représenté comme une matrice de silicium dont les liaisons cassées sont saturées par l'hydrogène. Ce dernier peut se lier sous forme Si-H, Si-H₂, Si-H₃. Il peut être aussi piégé sous forme atomique et moléculaire [157]. Selon son incorporation, il joue un rôle différent :

- Lié sous forme Si-H, il sature les liaisons pendantes et donne un matériau homogène [158].
- Lié sous forme Si-H₂ ou Si-H₃, il crée des microstructures et des micro porosités qui deviennent des pièges pour l'hydrogène. En cas de grand pourcentage, la croissance sous forme colonnaire de la couche est favorisée [159].
- Piégé sous forme moléculaire, il se trouverait à haute pression dans des cavités de 10 à 20 Å de diamètre [160]. Son rôle n'est pas clair.

La spectroscopie est une méthode très sensible pour déterminer les liaisons d'hydrogène. Cependant, la connaissance de la topologie du réseau est nécessaire pour l'identification des bandes d'absorption, mais dans le cas du silicium amorphe, sa structure varie fortement avec les conditions de dépôt. À partir des résultats expérimentaux dans les polysilanes en phase gazeuse, Brodsky et al. [161] ont pu identifier les différentes bandes d'absorption présentes dans un spectre d'absorption infra rouge du silicium amorphe où chaque liaison est caractérisée par une bande d'absorption.

b. Différents modes de liaison de l'hydrogène

L'origine des bandes d'absorption est la vibration des liaisons Si-H_n présentes dans le réseau sous l'excitation du rayonnement infra rouge. Les principales vibrations de ces liaisons sont généralement divisées en deux types :

1. Les vibrations de déformation qui s'identifient par le mouvement de l'ensemble des atomes par rapport à un plan d'équilibre constitué par un atome de silicium et deux atomes d'hydrogène. Parmi ces vibrations il faut noter le cisaillement dans le plan (scissoring), le balancement hors plan (wagging), le balancement dans le plan (rocking), et la torsion normale au plan (twisting).
2. Les vibrations de valence qui correspond à l'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison.

Dans le **tableau III-1** sont représentés les différents pics d'absorption infra rouge du silicium amorphe hydrogéné avec les liaisons qui leur correspondent. En effet, la connaissance des positions des pics nous informe sur les types de liaisons présents dans le film. Ce tableau est établi suivant une synthèse des travaux de Brodsky et al. [161] d'une part et de Knight et al. [162] d'autre part.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Type de liaison	liaison
2000 630	Valence Déformation	Si-H
2090 880 630	Valence Cisaillement dans le plan Balancement dans le plan	Si-H ₂
2140 907 862 630	Valence Cisaillement dans le plan Symétrie Balancement dans le plan	Si-H ₃
2100 890 862 630	Valence Cisaillement dans le plan Balancement hors du plan Balancement dans le plan	(Si-H ₂) _n

Tableau III-1 : Les vibrations en spectroscopie Infra rouge des différentes liaisons Si-H dans les films a-Si:H.

La bande d'absorption à 630 cm^{-1} est due à plusieurs modes de vibration, elle est actuellement utilisée pour le calcul du taux d'hydrogène lié dans le matériau. Ce pic est assigné à tous les modes vibrationnels des liaisons Si-H.

c. Calcul de la concentration d'hydrogène

La concentration d'hydrogène se calcule à partir de l'aire du pic d'absorption. La relation entre le nombre d'oscillateurs et l'absorption repose sur le modèle d'absorption d'une onde lumineuse par un corps. On considère que les oscillateurs harmoniques sont formés par une masse m (atome d'hydrogène dans le cas d'absorption infra rouge) liée à une autre masse plus lourde (atome de silicium). Le nombre d'oscillateurs est proportionnel à la largeur des pics du spectre d'absorption, ainsi qu'au coefficient d'absorption α_a des rayons incidents. À chaque pic d'absorption correspond un coefficient de proportionnalité, défini à partir de la comparaison entre les deux méthodes infra rouge et nucléaire, pour calculer la concentration d'hydrogène on a choisi sur le spectre l'un des pics qui correspond à tous les types de liaison Si-H puis on applique la formule :

$$C_H = \frac{N_{osc}}{5 \cdot 10^{22}} \quad (\text{III-24})$$

où N_{osc} représente la concentration d'oscillateurs et $5 \cdot 10^{22}$ est la densité atomique du silicium amorphe prise généralement égale à celle du silicium cristallin. Ce choix a été fait car il est difficile de connaître la densité atomique du silicium amorphe qui varie selon les conditions de dépôt.

N_{osc} est exprimée par :

$$N_{osc} = A_s \cdot I = A_s \cdot \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha_a(\omega)}{\omega} \cdot d\omega \quad (\text{III-25})$$

A_s est le coefficient de proportionnalité dont la valeur est égale à :

$$A_s = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ pour l'absorption autour du nombre d'onde } 640 \text{ cm}^{-1},$$

$$A_s = 9,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ pour l'absorption autour du nombre d'onde } 2100 \text{ cm}^{-1}.$$

I est l'intensité d'absorption intégrée

$(\omega_1 - \omega_2)$ est la largeur du pic considéré.

α_a est le coefficient d'onde exprimé en fonction de la fréquence ω de l'onde incidente par la relation suivante :

$$\alpha_a = k \cdot N_{osc} \cdot \frac{\delta_{am} \cdot \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\delta_{am} \cdot \omega)^2} \quad (\text{III-26})$$

avec

$$k = \frac{e^2}{c \cdot n \cdot m \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (\text{III-27})$$

ϵ_r, n : la constante diélectrique du matériau et son indice de réfraction ,

m : la masse de la particule légère (l'atome d'hydrogène dans notre cas),

ϵ_0, c : la permittivité et la vitesse de l'onde lumineuse dans le vide,

δ_{am}, ω_0 : le coefficient d'amortissement et la fréquence propre de l'oscillateur harmonique.

d. Identification des spectres d'adsorption

Les films destinés à l'analyse infra-rouge sont déposés sur des substrats au silicium monocristallin. Ces substrats doivent être suffisamment résistant pour réduire l'effet de l'absorption par porteurs libres et suffisamment épais pour minimiser les interférences dues aux réflexions multiples. Les spectres sont toujours obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double-faisceau et ayant une gamme allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Un substrat vierge est placé sur le faisceau de référence. Les spectres de transmission obtenus sont transformés en spectres d'absorption afin de pouvoir les exploiter.

Pour des couches empilées de la façon « air / a-Si:H / C-Si / air » la transmission obéit simplement à la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha_c \cdot d_c} \quad (\text{III-28})$$

α_c : coefficient d'absorption de la couche supposé constant.

d_c : l'épaisseur de la couche.

La méthode expérimentale de détermination du contenu en hydrogène dans un film a-Si:H est bien détaillé dans [20,163].

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Pour améliorer les propriétés des couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), nous avons étudié l'interaction des propriétés des plasmas obtenus avec celles des films en croissance. Cette investigation est obtenue grâce à la combinaison des résultats expérimentaux obtenus par un diagnostic d'émission optique du milieu plasma avec ceux des caractéristiques structurales des couches post-déposées.

Dans ce chapitre, nous exposons en premier lieu nos résultats de diagnostic par spectroscopie d'émission optique en se basant sur l'étude des spectres obtenus, dans la bande de longueur d'onde (350 - 750 nm), pour plusieurs décharges dans des gaz purs (Ar, He, H₂) puis dans leurs mélanges. Nous présentons ensuite quelques résultats de l'analyse physico-chimiques des dépôts réalisés. Les facteurs principaux qui conditionnent la réalisation de nos dépôts sont la puissance P_{RF} , la pression du gaz et le pourcentage du mélange dans le cas des mélanges gazeux.

IV.1 Analyse des plasmas dans les gaz purs

IV.1.1 Plasma d'Argon pur

Le tableau IV-1 contient les données spectroscopiques des raies relatives à certaines transitions caractéristiques des espèces susceptibles d'être présentes dans les plasmas étudiés.

Espèce	Transition	λ (nm)	$E_{\text{excitation}}$ (eV)	$A_{pq}(10^8\text{s}^{-1})$	g_p
Ar	$3p^55p \rightarrow 3p^54s$	425,9	14,73	$3,98 \cdot 10^{-2}$	1
	$3p^56p \rightarrow 3p^54s$	389,4	15,01	$5,7 \cdot 10^{-4}$	3
	$3p^54p \rightarrow 3p^54s$	747,1	13,28	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3
Ar ⁺	$3p^44p \rightarrow 3p^44s$	514,5	19,55	$6,3 \cdot 10^{-1}$	6
Si	$7d^3F^0 \rightarrow 4p^3D$	655,5	7,87	$0,69 \cdot 10^{-2}$	9
	$3p^2P^0 \rightarrow 4s^3P^0$	477,3	7,52	$5,7 \cdot 10^{-3}$	3
	$4s^1P^0 \rightarrow 3p^2S$	390,6	5,08	0,13	3
Si ⁺	$4p^2P^0 \rightarrow 3p^2D$	386,2	10,06	0,39	2
	$4p^2P^0 \rightarrow 4s^2S$	634,7	10,07	0,58	4

Tableau IV-1 : Données spectroscopiques de quelques raies caractéristiques des espèces présentes dans le plasma (A_{pq} , g_p sont respectivement la probabilité d'émission spontanée et le poids statique) [164-165]

Dans le cas d'un plasma d'Argon, obtenu avec une puissance Rf (P_{rf}) de 100 W et une pression (P) de 10^{-1} mbar, un spectre typique d'émission optique est enregistré, près de la cible (figure IV-1). On observe la présence de diverses espèces excitées : Ar, Ar⁺, Si, Si⁺. La présence du silicium est certainement due à la pulvérisation de la cible.

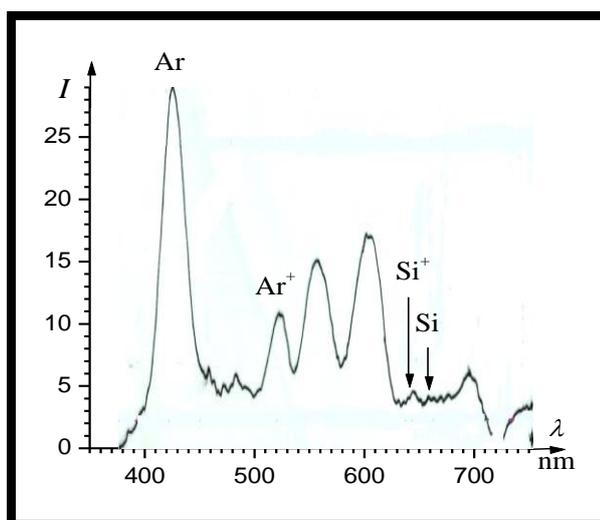


Figure IV-1 : Spectre d'émission d'un plasma d'argon pur à la position $x=0$ cm ($P_{\text{rf}} = 100\text{W}$ $P = 10^{-1}$ mbar).

L'intensité de la raie d'argon présente une intensité maximale dans l'ensemble des spectres obtenus ; ceci peut être expliqué par la présence d'une concentration importante d'atomes d'argon excités qui ne requièrent qu'une faible énergie pour leur excitation. Cependant les autres espèces nécessitent des énergies plus importantes pour leur excitation ; en conséquence leur concentration est plus faible. On note que le silicium peut être aussi éjecté dans son état ionisé.

c. Évolution spatiale des intensités d'émission

Dans ce qui suit nous allons reporter les variations des intensités des raies les plus distinctes émises par les quatre espèces, dans l'espace inter-électrodes, pour deux pressions 45 et 150 mTorr.

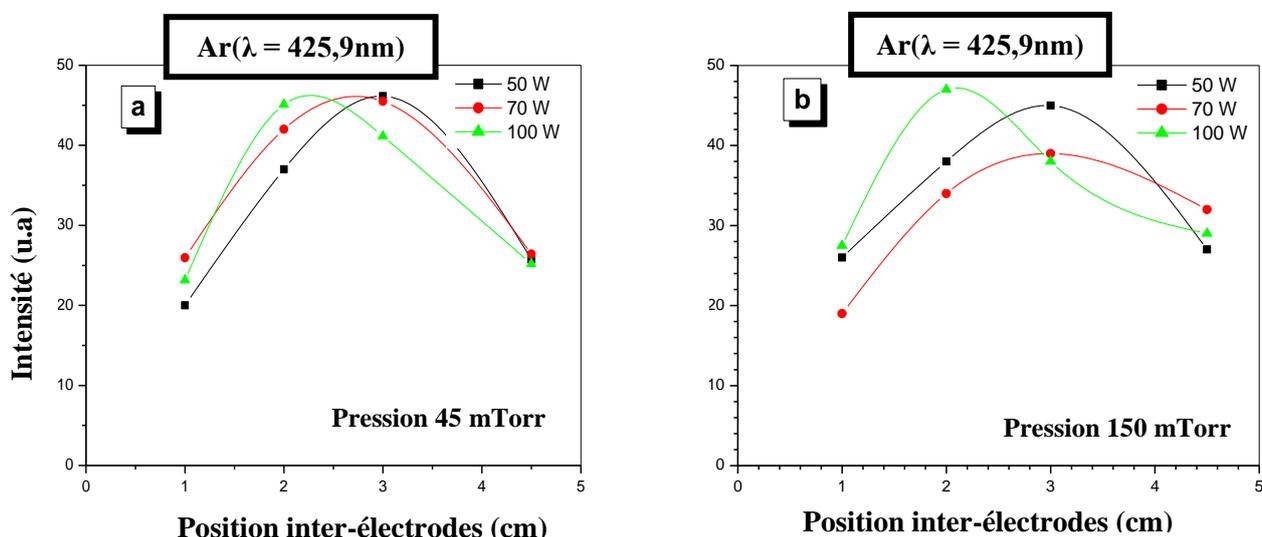


Figure IV- 2 : Distribution spatiale de la raie Ar (425,9 nm) pour 45 mTorr (a) et 150 mTorr (b) d'argon pur, pour différentes puissances (P_{Rf} : 50W, 70W et 100W).

Les figures peuvent être expliquées en tenant compte de la dépendance énergétique de la section efficace d'excitation électronique du niveau excité et de sa durée de vie radioactive [166].

La figure IV-2 montre la variation de la raie 425,9 nm d'argon caractéristique de la transition $3s^23p^5$ ($5p \rightarrow 4s$) dans les différentes zones de la décharge. Elle se caractérise par sa grande section efficace d'excitation électronique du niveau ($5p$) qui est égale à 6.10^{-19} cm^2 [164], auquel est attribuée la durée de vie la plus longue (154 ns) [167].

L'ensemble des variations des intensités d'espèces, en fonction de la position inter-électrodes, présentent la même allure gaussienne. Une variation similaire a été reportée pour une décharge Rf dans un gaz de silane [168].

Il a été établi par l'étude du champ électrique $\vec{\xi}$ que l'énergie des électrons, dans les gaines électrodiodes, est supérieure à celle du cœur du plasma, par conséquent, l'énergie d'électrons dans le cœur du plasma est insuffisante pour l'ionisation des neutres ce qui rend le phénomène d'excitation plus important. Cela est conforme avec le fait que les régions électrodiodes sont plus sombres que le centre du plasma. Dans l'ensemble des plasmas étudiés, la région luminescente est au-delà des gaines. La figure IV-2 montre que lorsque la puissance P_{RF} augmente, le maximum d'intensité se rapproche de la cible tout en gardant l'allure en cloche. Ceci est dû à la variation de la distribution d'énergie dans le plasma, et de ce fait, la variation du positionnement du maximum de la section efficace d'excitation au niveau (5p).

Dans le cas de notre plasma « plasma froid » le milieu est partiellement ionisé, le gaz est essentiellement constitué de particules neutres (l'argon). L'intensité de la raie d'argon ionisé (figure IV-3.a) est nettement inférieure à celle de l'argon neutre, son évolution dans l'espace inter-électrodes reste similaire à celle de l'argon neutre pour la pression de 45 mTorr mais varie à 150 mTorr. Ce résultat montre que la pression influe sur les régions du plasma.

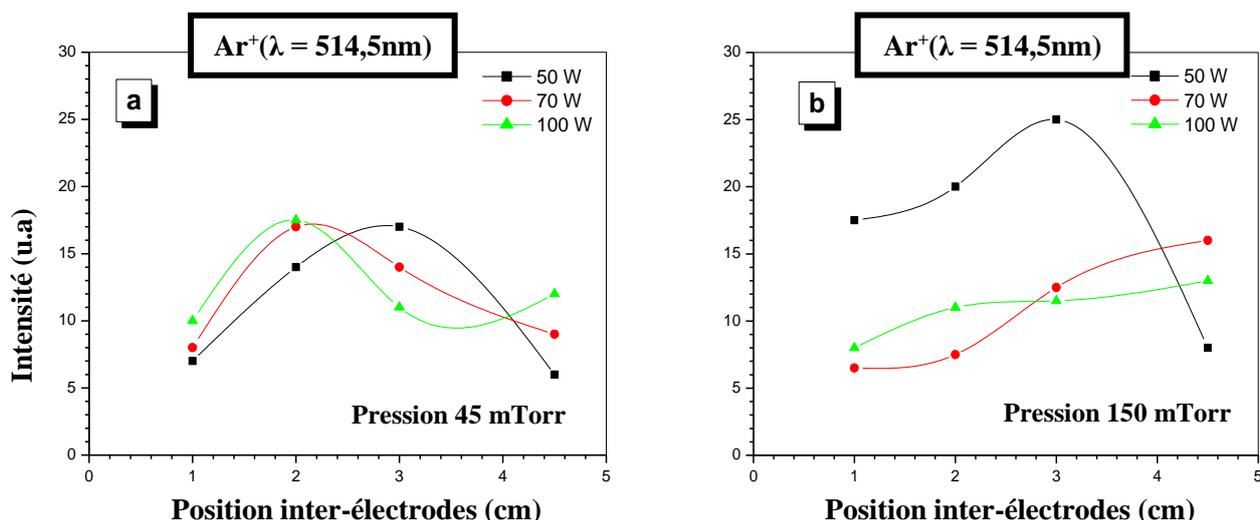


Figure IV-3 : Distribution spatiale de la raie Ar^+ (514,5 nm) pour 45 mTorr (a) et 150 mTorr (b) d'argon pur, pour différentes puissances (P_{RF} : 50W, 70W et 100W).

Pour des pressions élevées (figure IV-3.b), les ions d'argon subissent le maximum d'excitation au centre de la décharge lorsque la puissance est faible (50W). Pour les

puissances plus élevées, l'intensité d'émission devient plus faible. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [169-170] qui attribuent cette baisse d'intensité au passage du régime α , avec chauffage collisionnel dans le cœur du plasma vers le régime γ qui correspond à un maintien de la décharge par les électrons secondaires issues de la cible. Cette transition (cas de l'argon) est produite lorsque le minimum de Paschen est obtenu :

$$p \times d \geq 0,2 \text{ Torr.cm} \quad (\text{IV-1})$$

où p et d sont respectivement la pression du gaz et la distance inter-électrodes. Notons que pour une pression égale à 150 mTorr, cette condition est remplie, ce qui justifie cette transition observée.

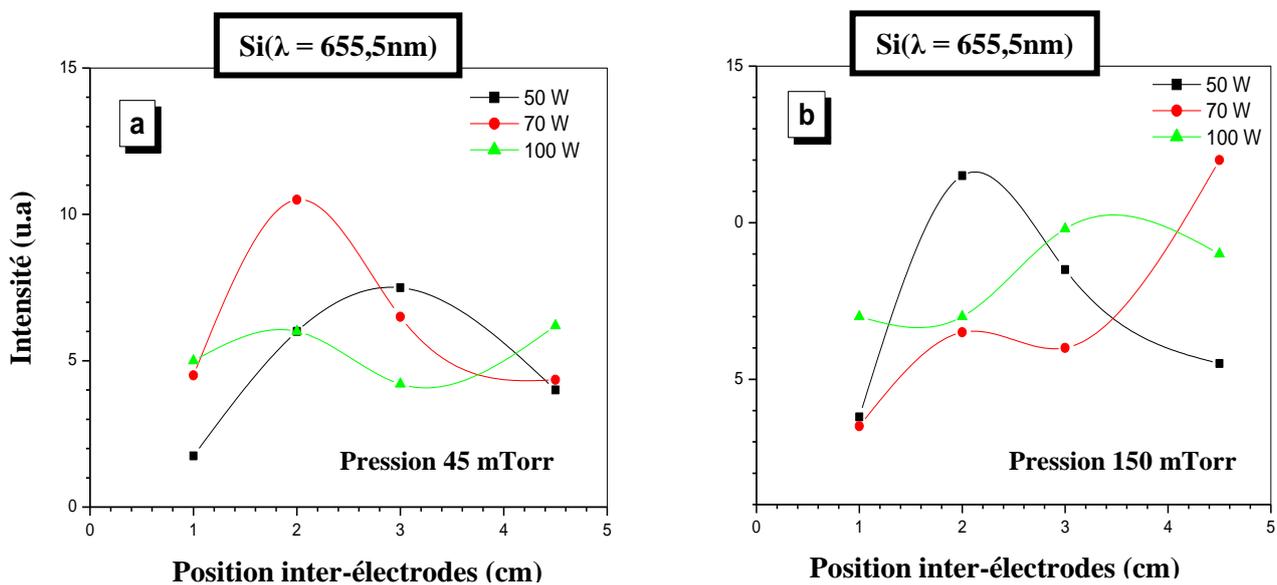


Figure IV-4 : Distribution spatiale de la raie Si (655,5 nm) pour 45 mTorr (a) et 150 mTorr (b) d'argon pur, pour différentes puissances (P_{Rf} : 50W, 70W et 100W).

On a représenté sur la figure IV-4 l'évolution de la distribution spatiale des atomes du silicium en fonction de la puissance P_{Rf} et de la pression. On remarque que les courbes obtenues à 70 et 100 W de la figure IV-4.a sont analogues à celles pour 50 et 70 W, respectivement, de la figure IV-4.b. Ceci montre une certaine dépendance des deux paramètres fondamentaux de dépôt, la puissance P_{Rf} et la pression du gaz P , sur le taux de pulvérisation du silicium.

L'influence de la puissance P_{Rf} sur la distribution spatiale du silicium ionisé est représentée sur la figure IV-5.

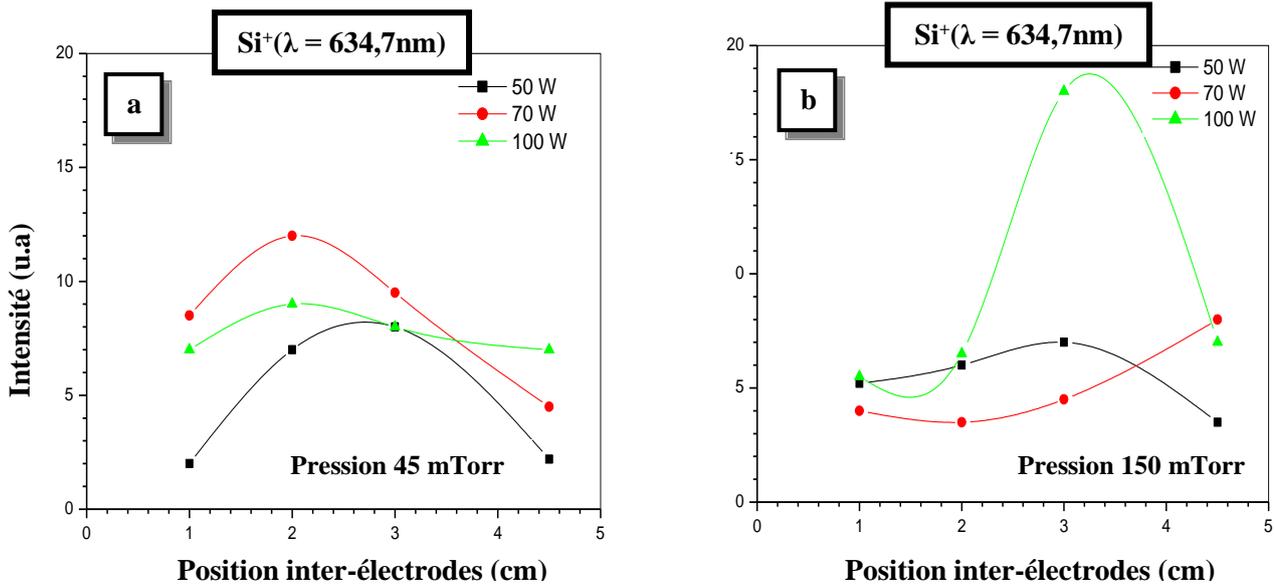


Figure IV-5: Distribution spatiale de la raie Si⁺ (634,7 nm) pour 45 mTorr (a) et 150 mTorr (b) d'argon pur, pour différentes puissances (P_{Rf} : 50W, 70W et 100W).

Comme on peut le remarquer, à faible pression, les intensités des espèces excitées de Si et Si⁺ sont très proches, ceci indique que les ions du silicium ne sont pas uniquement produits dans le plasma, mais sont aussi éjectés à partir de la cible dans l'état ionique.

Nous avons reporté sur la figure IV-6 l'évolution de la distribution spatiale de la raie d'émission d'argon ($\lambda=425,9$ nm), pour des puissances plus élevées que les précédentes, allant de 100 à 400 W.

L'intensité d'émission, qui était presque homogène à 100 W dans l'espace inter-électrodes, commence à s'intensifier à partir de 200 W en formant deux pics très apparents à 300 et 400 W, l'un adjacent à la cathode, tandis que l'autre est au centre de la décharge. D'après cette allure, nous pouvons affirmer que les électrons proches de la cible sont plus énergétiques qu'au centre de la décharge.

Comme l'énergie des électrons secondaires provenant de la cible par le processus (γ) est très importante, on peut attribuer le premier pic aux collisions (e_{γ}^{-}, Ar) qui se produisent comme suivant :



Tandis que celui du centre est le résultat des collisions (e_{α}^{-}, Ar). Le rapport des intensités

$$\frac{I_{Ar}(1cm)}{I_{Ar}(3cm)}$$

peut être un facteur des constantes du taux d'excitations $\frac{k_{Ar}(1cm)}{k_{Ar}(3cm)}$

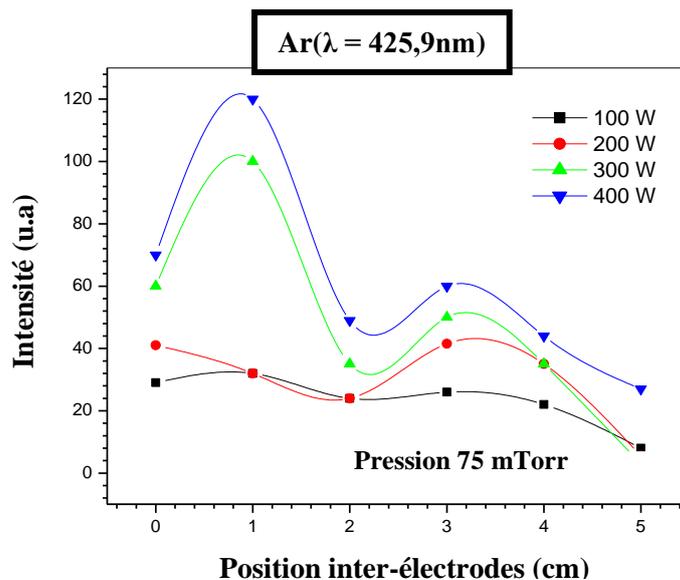


Figure IV-6 : Distribution spatiale de la raie d'émission de Ar (425,9 nm) à 75 mTorr pour les puissances élevées (Plasma d'argon pur, P_{Rf} : 100-400W).

Nous avons reporté sur la [figure IV-7](#) la variation spatiale de deux raies d'argon, 389.4 nm et 747.1 nm, qui correspondent respectivement, aux deux transitions ($3p^56p \rightarrow 3p^54s$) et ($3p^54p \rightarrow 3p^54s$), et aux énergies d'excitations 15,01 eV et 13,28 eV. La raie 389,4 nm présente un pic dont la valeur augmente avec la puissance tout en se rapprochant de la cible. L'intensité d'émission de la raie 747,1 nm décroît à partir de la gaine cathodique, sa valeur augmente légèrement près du substrat.

Près des deux électrodes, les excitations sont dues essentiellement à l'impact des espèces rapides (ions et atomes rapides) avec les atomes neutres d'argon, elles sont importantes pour les niveaux d'énergies faibles « ($3p^54p \rightarrow 3p^54s$) ». Par ailleurs, au-delà des gaines, l'excitation des niveaux d'énergies plus importantes « ($3p^56p \rightarrow 3p^54s$) » est due aux collisions avec les électrons [\[171\]](#). L'intensité de la raie 747,1 nm est nettement plus intense près de la cible, ce qui nous emmène à affirmer l'importante présence de l'espèce rapide, notamment l'argon rapide. Des pics importants, associés à ce type d'excitation, ont aussi été observés dans la zone adjacente à une cible de cuivre, par Rozsa [\[171\]](#) et Bogaerts [\[172\]](#).

L'intensité de la raie 389,4 nm n'augmente qu'en s'éloignant des deux gaines, là où sont éjectés les électrons chauffés par l'oscillation des deux dernières. En augmentant la puissance P_{Rf} , les intensités des deux raies augmentent dans tout l'espace électrodique ; près

de la cible, les interactions avec les espèces rapides se produisent de plus en plus, les excitations en cette région restent plus dominantes qu'ailleurs.

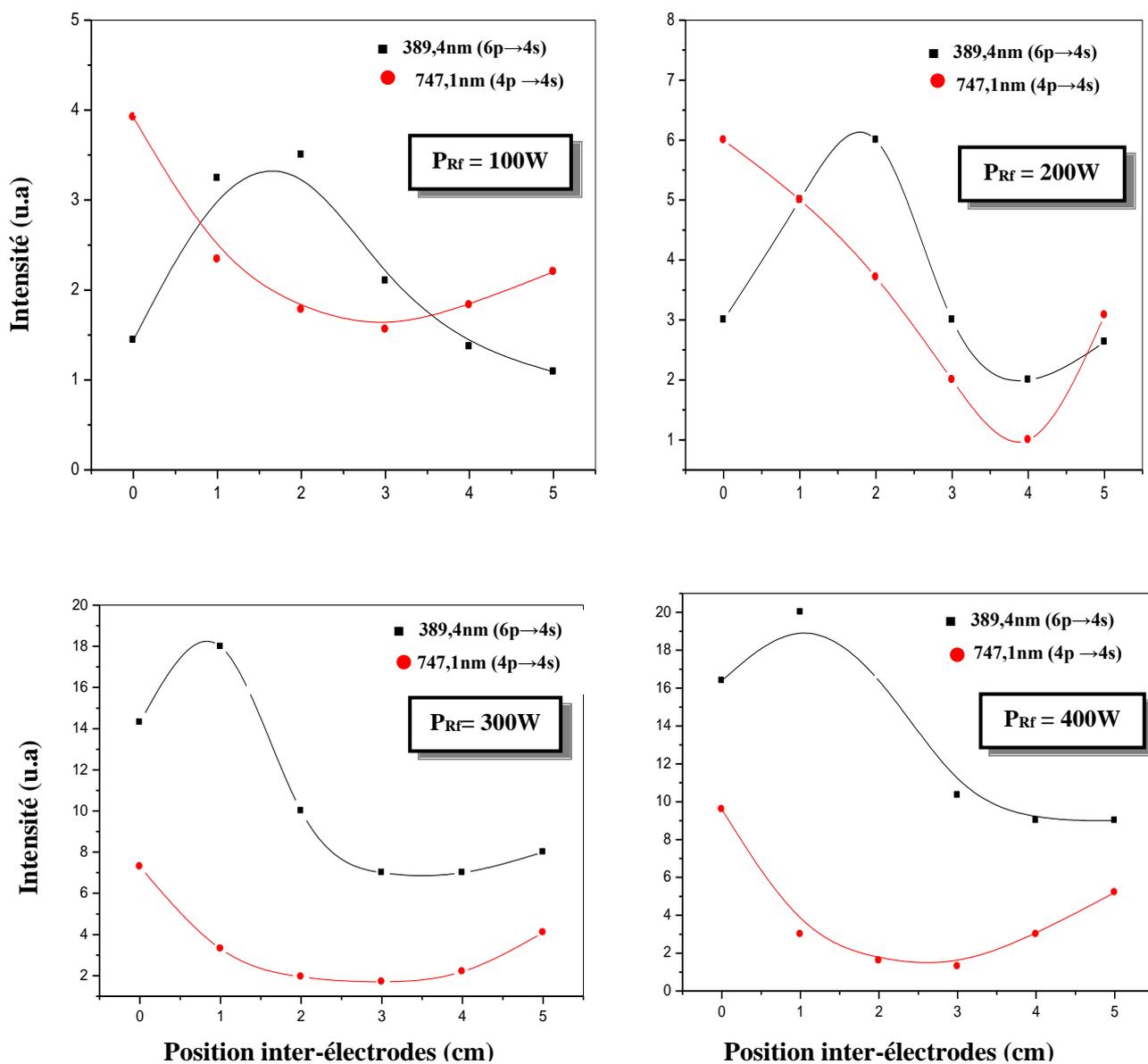


Figure IV-7 : variation de l'intensité d'émission des raies Ar(389,4nm) et Ar(747,1nm) dans l'espace inter-électrodes pour différentes valeurs de la puissance (Plasma d'argon pur, P=75 mTorr).

Lorsque la puissance augmente davantage (plus de 200 W), loin des gaines, l'excitation de la raie 389,4nm devient plus importante que celle de la raie 747,1nm grâce aux électrons énergétiques issus de la cible elle-même (électrons secondaires).

La figure IV-8 représente l'évolution des deux raies, près de la cible, en fonction de la puissance P_{Rf}.

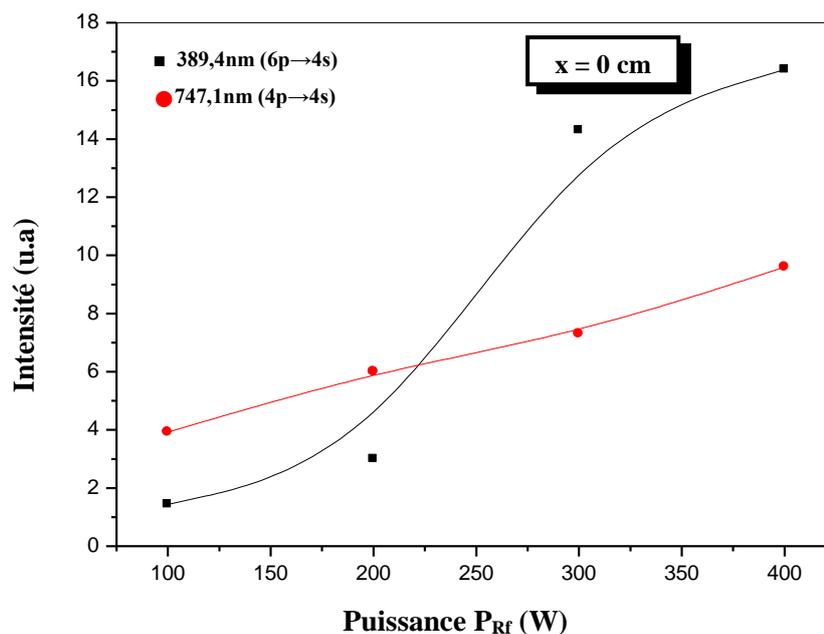


Figure IV-8 : variation de l'intensité d'émission des raies Ar(389,4nm) et Ar(747,1nm) près de la cible en fonction de la puissance P_{RF} (Plasma d'argon pur, $P=75$ mTorr).

Notons qu'à partir de 200 W la densité des atomes Ar^* excités à des niveaux d'énergies élevées (6p) commence à devenir plus importante que celle des niveaux énergétiques plus bas (4p).

d. Évolution ponctuelle des intensités d'émission et taux de pulvérisation

Nous avons reporté sur la *figure IV-9* les émissions optiques relatives aux espèces Ar, Ar^+ , Si, Si^+ en fonction de la puissance P_{RF} . Nous remarquons que l'intensité des raies d'émission varie linéairement avec la puissance. Les mesures confirment que le silicium est pulvérisé de la cible sous ses deux formes, atomique et ionique Si et Si^+ , dans pratiquement les mêmes proportions.

Selon l'expression du chapitre précédent (III-13), les intensités des raies des espèces Ar, Ar^+ peuvent être exprimées par :

$$I_{Ar} = C_a \cdot k_{Ar} \cdot n_e \cdot [Ar] \quad (IV-2)$$

$$I_{Ar^+} = C_a \cdot k_{Ar^+} \cdot n_e \cdot [Ar^+] = C_a \cdot k_{Ar^+} \cdot k_{io} \cdot n_e \cdot [Ar] \quad (IV-3)$$

k_{Ar} , k_{Ar^+} , sont respectivement le coefficient d'excitation des différentes espèces. k_{i0} est le coefficient d'ionisation de Ar.

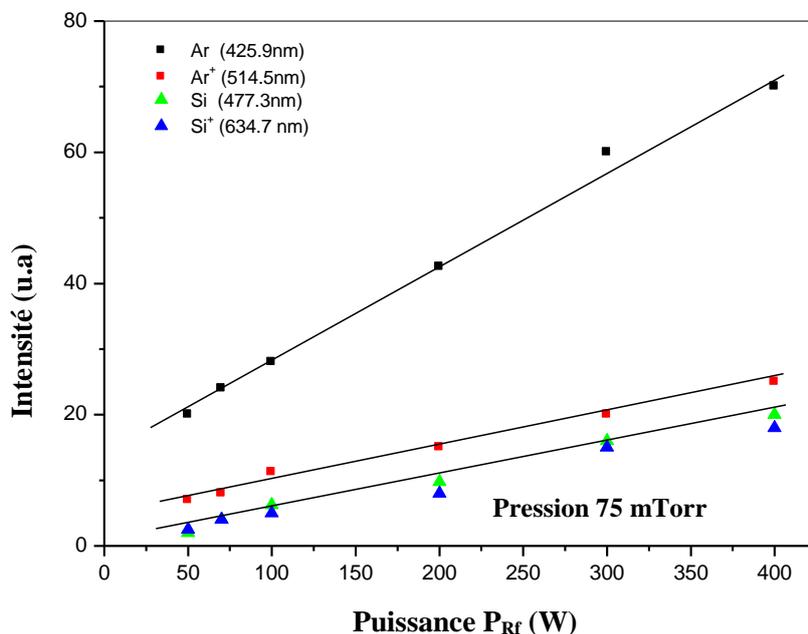


Figure IV-9 : Évolution des intensités d'émission des espèces Ar, Ar^+ , Si, Si^+ près de la cible ($x=0$ cm) en fonction de la puissance P_{Rf} dans un plasma d'argon pur ($P=75$ mTorr) [173].

Les atomes du silicium sont éjectés de la cible dans l'état excité et ionisé, leurs intensités sont proportionnelles à la concentration des ions Ar^+ responsables de leur projection, elles peuvent être exprimées par :

$$I_{Si} = \alpha_1 \cdot [Ar^+] \quad (IV-4)$$

$$I_{Si^+} = \alpha_2 \cdot [Ar^+] \quad (IV-5)$$

α_1 and α_2 sont les coefficients de proportionnalité.

De la relation (IV-2) et (IV-3), il est clair que les intensités des différentes espèces dépendent de l'énergie qu'à travers la variation des coefficients d'excitation et d'ionisation. Puisque l'augmentation de la puissance d'entrée P_{Rf} induit une croissance de l'énergie des électrons, alors la linéarité observée suggère une variation linéaire des produits $n_e \cdot k_{Ar}$ et $n_e \cdot k_{Ar^+} \cdot k_{i0}$ avec la puissance P_{Rf} . La même conclusion a été reportée par Kampas [174] dans son étude de la décharge luminescente dans le silane pour la déposition du a-Si:H, il a

conclu que les produits $n_e \cdot k_{Ar}$ et $n_e \cdot k_{Si}$ sont linéaires avec la puissance d'entrée et inversement proportionnels à la pression du silane.

De la [figure IV-9](#) on déduit que I_{Ar} varie linéairement en fonction de la puissance P_{Rf} selon la relation empirique suivante :

$$I_{Ar} = 13,5 + 0,145 \cdot P_{Rf} \quad (IV-6)$$

Cependant les intensités de Ar^+ , Si et Si^+ sont respectivement reliées à la puissance d'entrée P_{Rf} par les relations suivantes :

$$I_{Ar^+} = 4,29 + 0,05 \cdot P_{Rf} \quad (IV-7)$$

et

$$I_{Si} = I_{Si^+} = 0,05 \cdot P_{Rf} \quad (IV-8)$$

Comme on peut le voir les intensités des espèces Ar^+ , Si et Si^+ ont la même dépendance avec la puissance P_{Rf} injectée dans le gaz. Ceci est cohérent avec le fait que les espèces pulvérisées sont déduites à partir des ions Ar^+ comme mentionné ci-dessus (relations [\(IV-4\)](#) et [\(IV-5\)](#)). Wronski et al [\[175\]](#) sont parvenus à la même conclusion lorsqu'ils ont étudié, dans un plasma DC avec la technique OES, l'émission optique des atomes d'aluminium pulvérisés par Ar et N_2 .

- **Taux de pulvérisation**

Le taux de pulvérisation est défini comme étant le nombre d'atomes de la cible éjectés par ion incident, il peut être exprimé comme suit :

$$Y = \frac{[Si]}{[Ar^+]} \quad (IV-9)$$

où $[Si]$ et $[Ar^+]$ sont les concentrations des espèces éjectées de la surface de la cible et celles des ions des gaz.

L'intensité de la raie de l'espèce est proportionnelle à sa concentration, on peut s'attendre donc à ce que le rapport entre les intensités de la raie de l'atome Si et de l'ion Ar^+ , près de la cible (à la position $x = 0$ cm), est égal au rendement de la pulvérisation. La variation du rapport I_{Si}/I_{Ar^+} est représenté sur [la figure IV-10](#) à $x = 0$ pour deux valeurs de pression de gaz. Nous avons représenté sur la même figure, à titre de comparaison, le rendement théorique de l'expression [\(II-38\)](#) explicité dans le deuxième chapitre par la relation de pulvérisation de Sigmund [\[77\]](#).

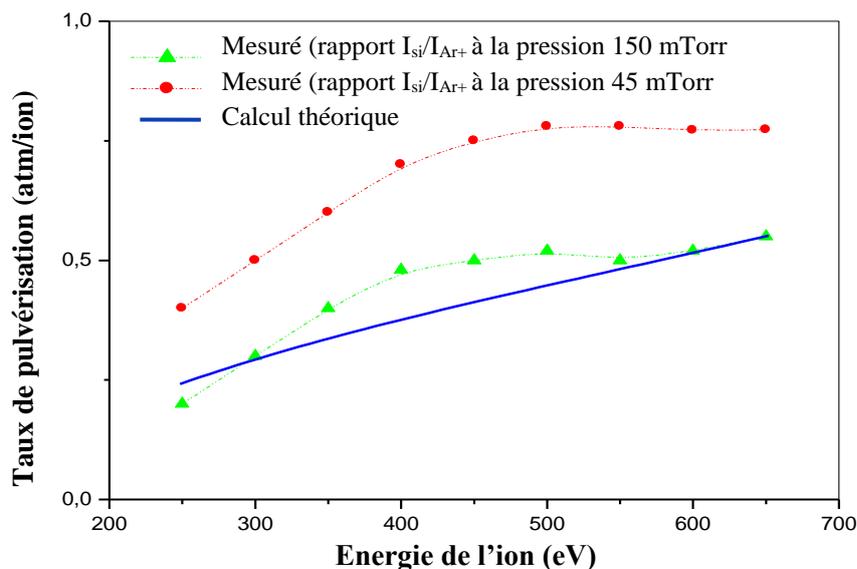


Figure IV-10 : Variation du taux de pulvérisation cathodique d'une cible de silicium en fonction de l'énergie des ions d'argon [173].

Comme on peut le voir (figure IV-10), à haute pression le rapport I_{Si}/I_{Ar^+} est légèrement plus important que la valeur théorique du rendement de pulvérisation cathodique. Toutefois, à basse pression, l'écart entre le rapport des intensités et la valeur théorique du rendement de pulvérisation est plus prononcé. Notons que dans la théorie de Sigmund, on considère que la pulvérisation cathodique d'une cible est obtenue par un seul type d'ion atomique mono-énergétique et que l'effet de la pression n'est pas pris en considération.

Les atomes rapides Ar sont créés lorsque des ions Ar^+ subissent une collision de transfert de charge symétrique :



Dans cette collision l'ion mobile, sous l'effet du champ électrique, échange sa charge avec l'atome neutre. L'atome neutre produit conserve l'énergie de l'ion incident au moment du transfert. Cette collision est caractérisée par une grande section efficace [176-177]. Ceci indique l'occurrence de cet événement particulièrement dans la gaine de cible où les ions sont les plus énergiques.

Dans une description Monte Carlo des ions et des atomes rapides d'argon dans la gaine adjacente à l'électrode lié à une puissance P_{Rf} , Bogaerts et al. [178] ont conclu que les atomes d'argon rapides (la définition 'atomes d'argon rapides' est utilisée pour ceux d'énergies

supérieures à l'énergie thermique) contribuent principalement à la pulvérisation. De ce fait, la différence entre le rendement de pulvérisation calculé, à partir de la théorie de Sigmund, et le rapport des intensités I_{Si}/I_{Ar+} , provient de la contribution des atomes rapides Ar. Bien que l'énergie moyenne de ces derniers soit inférieure à celle des ions, les atomes d'argon rapides jouent un rôle dominant dans la pulvérisation cathodique, du fait de leur flux important vers la cible [179].

Pour explorer davantage ce résultat nous définissons la contribution des atomes Ar rapides dans le phénomène de pulvérisation par le facteur F .

$$F = [(I_{Si}/I_{Ar+})/Y - 1] \times 100 \quad (\text{IV-10})$$

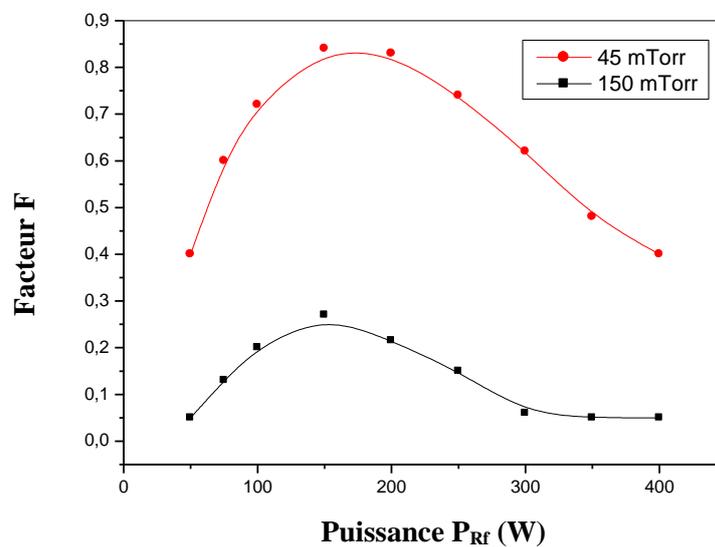


Figure IV-11 : Variation du facteur F en fonction de la puissance P_{Rf} pour les pressions 45 mTorr et 150 mTorr [173].

Sur la figure IV-11, nous avons représenté la variation du facteur F en fonction de la puissance P_{Rf} pour deux pressions 150 et 45 mTorr. Comme on le peut le voir, la contribution de l'atome Ar rapide est plus importante à basse pression car il perd moins d'énergie dans son parcours vers la cible. Les mêmes résultats ont été rapportés par Bogaerts et al. [180].

À basse pression, la densité de l'espèce est plus faible, la fréquence de collision est réduite suite au libre parcours moyen qui devient plus grand. Étant donné que les collisions réduisent les énergies de collisions d'espèces, l'énergie d'ion est plus élevée à basse pression. De ce fait, la génération d'atomes rapides Ar est augmentée suite à la réduction de la pression

de travail. C'est ce qui explique la grande quantité du facteur F mesuré à basse pression, comme illustré sur la [figure IV-11](#).

Avec l'augmentation de l'énergie d'entrée dans le plasma, à travers la variation de la puissance appliquée P_{Rf} , la contribution des atomes rapides dans la pulvérisation augmente. Cela est dû à l'accroissement de la production d'atomes rapides Ar avec l'augmentation de la puissance d'entrée. Quelle que soit la pression, la contribution des atomes rapides Ar atteint la valeur maximale dans la gamme 100-200W comme le montre la [figure IV-11](#).

Avec une augmentation plus importante de la puissance P_{Rf} , l'énergie cinétique des ions dans la gaine devient très importante aussi, ne donnant pas suffisamment de temps pour transférer l'électron entre les deux espèces. La contribution des atomes d'argon s'effond alors avec la réduction du processus de transfert de charge et l'augmentation du processus d'ionisation dans cette région d'énergie élevée. Le même comportement de la contribution des atomes Ar avec la variation de l'énergie est rapporté par Bogaerts et al. [179] dans une investigation simulation Monte Carlo du mouvement des électrons, des ions et des neutres rapides dans la région gaine cathodique, le maximum observé de la contribution des neutres rapides est situé à environ 100 eV.

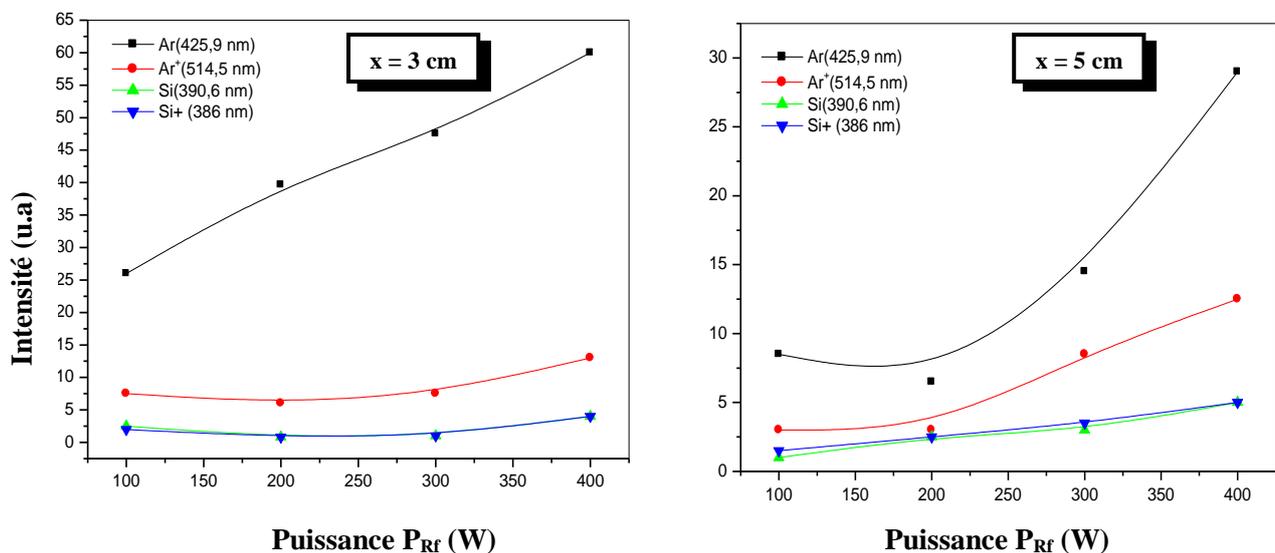


Figure IV-12 : Évolution des intensités d'émission des espèces Ar, Ar⁺, Si, Si⁺ en fonction de la puissance P_{Rf} au centre du plasma ($x=3$ cm) et près du substrat ($x=5$ cm) dans un plasma d'argon pur [181].

La figure IV-12 représente les émissions optiques relatives aux espèces excitées du plasma d'argon pur obtenu avec une pression constante de 75 mTorr et une puissance variant, de 100 à 400 W. La dominance de la raie Ar (425,9 nm) montre le faible taux d'ionisation des plasmas froids. Au centre du plasma, on remarque que l'évolution de l'espèce de Ar est sensible à l'accroissement de la puissance contrairement aux autres espèces (Ar^+ , Si, Si^+), elle est presque linéaire. Par ailleurs, il faut noter que cette linéarité n'est plus valable près du substrat.

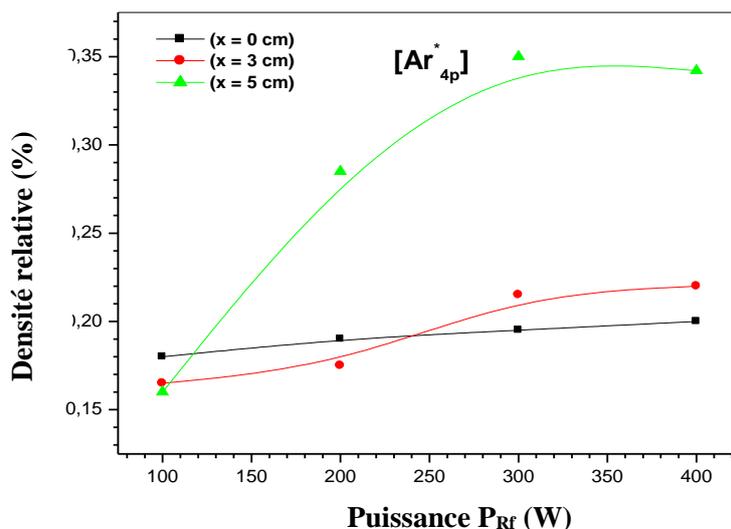


Figure IV-13 : Variation de la densité relative de l'Argon excité $\text{Ar}^*(4p)/\text{Ar}^*(5p)$ en fonction de la puissance P_{Rf} de la décharge, pour différentes positions inter-électrodes.

La variation de la densité relative de l'Argon excité $\text{Ar}^*(4p)/\text{Ar}^*(5p)$ (figure IV-13) en fonction de la puissance P_{Rf} dans les trois régions de la décharge, est déterminée à partir des intensités des raies émises de l'argon lors des transitions électroniques 5p-4s (425,9 nm) et 4p-4s (747,1 nm).

La densité de l'argon excité 4p est toujours inférieure à celle de l'argon à l'état 5p (figure IV-13). Près de la cible, les deux états de l'argon sont excités sous l'effet de la puissance dans les mêmes proportions. En revanche, près de l'électrode reliée à la masse, le coefficient d'excitation à l'état 4p est multiplié par 2 lorsque la puissance passe de 100 à 200W et sature à une valeur de 35% pour les grandes puissances. Ceci montre que les électrons près du substrat sont les moins énergétiques dans l'espace inter-électrodes parce qu'ils excitent beaucoup plus le faible niveau 4p, que le niveau 5p qui est plus élevé.

La figure IV-14 représente la variation de la température électronique dans les trois régions étudiées, elle est calculée à partir des relations de (III-16) jusqu'à (III-19) ainsi que l'exploitation des données spectroscopiques et les intensités des raies relatives aux transitions étudiées « $(3p^54p \rightarrow 3p^54s)$ » et « $(3p^56p \rightarrow 3p^54s)$ ».

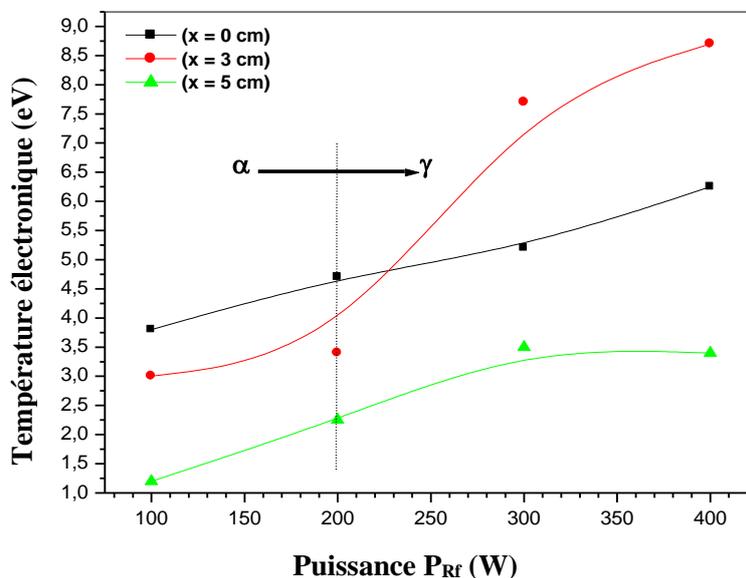


Figure IV-14 : Variation de la température électronique en fonction de la puissance P_{Rf} pour différentes positions inter-électrodes [182].

On remarque que l'énergie des électrons au centre de la décharge croît rapidement entre 3 et 8,5 eV à partir de 150-200W, cette croissance rapide est associée à la transition abrupte entre le régime (α) qui est propre aux décharges Rf puisqu'il provient d'un transfert d'énergie aux électrons par oscillation des gaines : le "wave riding", et le régime (γ) qui correspond à l'entretien de la décharge par les électrons γ issus de l'émission secondaire initiée par le bombardement ionique [183-184]. Dans les gaines, les variations linéaires de T_e avec la puissance montrent qu'il y a un seul type d'électron.

IV.1.2 Plasma d'Hélium pur

Nous avons étudié l'influence de la puissance P_{Rf} sur la distribution spatiale des espèces excitées présentes dans ce plasma, la pression utilisée est de 10^{-1} mbar.

Le tableau IV.2 contient les données spectroscopiques relatives aux transitions électroniques des atomes et des ions d'hélium ayant servi à l'assignation des raies.

Espèce	Transition	$\lambda(\text{nm})$	$E_{\text{excitation}}(\text{eV})$	$A_{\text{pq}}(10^8\text{s}^{-1})$	g_p
He	$3^3\text{P} \rightarrow 3^3\text{S}$	388,9	23,00	$9,48 \cdot 10^{-2}$	3
	$10^3\text{D}_2 \rightarrow 2^3\text{P}_1$	355,4	24,45	$9,82 \cdot 10^{-3}$	5
	$5^1\text{S}_0 \rightarrow 2^1\text{P}_1$	443,8	24,01	$3,26 \cdot 10^{-2}$	1
	$3^1\text{P}_1 \rightarrow 2^1\text{S}_0$	501,6	23,08	$1,33 \cdot 10^{-1}$	3
	$3^3\text{D}_1 \rightarrow 2^3\text{P}_0$	587,5	23,07	$3,92 \cdot 10^{-1}$	3
	$3^1\text{D} \rightarrow 2^1\text{P}$	667,8	23,07	$6,38 \cdot 10^{-1}$	5
	$3^3\text{S} \rightarrow 2^3\text{P}$	706,5	22,71	$1,54 \cdot 10^{-1}$	3
He ⁺	$2^3\text{P} \rightarrow 4^2\text{P}$	655,9	52,90	$1,15 \cdot 10^{-1}$	4

Tableau IV-2 : Données spectroscopiques de quelques raies caractéristiques des espèces présentes dans le plasma d'hélium pur [164-165].

La figure IV-15 montre les variations des intensités d'émission optiques, relatives aux espèces excitées du gaz précurseur (He, He⁺) et du matériau pulvérisé (Si, Si⁺), dans l'espace séparant la cible du substrat. Nous avons noté une nette importance de l'émission d'hélium neutre par rapport à son ion (plasma froid) et aux espèces pulvérisées (taux de pulvérisation inférieur à l'unité). Le maximum de ces espèces éjectées de la cible se trouve localisé au voisinage de la cible. L'hélium subit le maximum de collisions excitatrices par les électrons au cœur du plasma, ce maximum se déplace vers la cible. Ce déplacement est dû à la variation spatiale de l'énergie des électrons dans le plasma (figure IV-16).

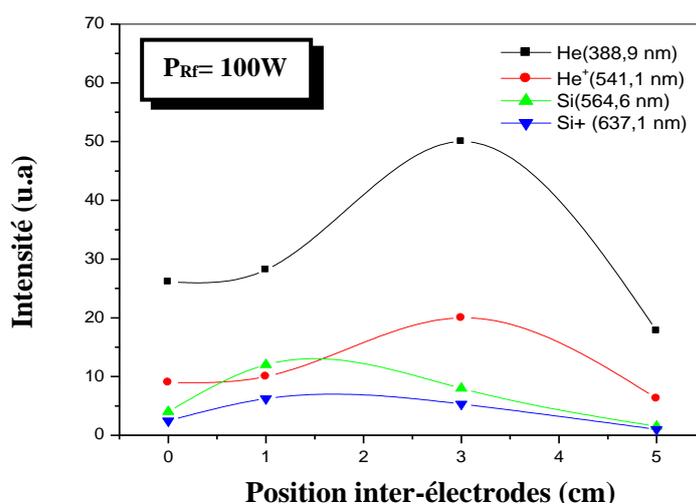


Figure IV-15 : Variation spatiale de l'intensité d'émission des espèces He, He⁺, Si, Si⁺ dans un plasma d'hélium pur ($P_{\text{Rf}} = 100\text{W}$).

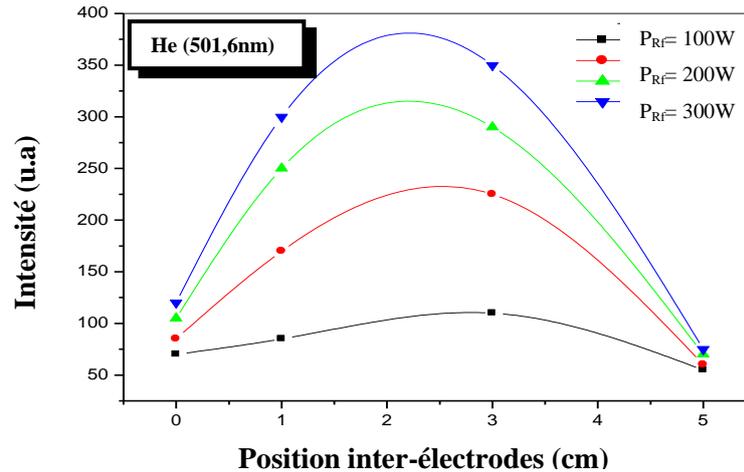


Figure IV-16 : Variation spatiale de l'intensité d'émission de la raie He (501,6nm), pour différentes valeurs de la puissance dans un plasma d'hélium pur (P_{RF} : 100-400W).

Sur la figure IV-17, nous avons reporté l'influence de la puissance P_{RF} sur les différentes espèces de la décharge, dans les trois zones de la décharge, nous remarquons que la puissance influe d'une manière considérable sur l'émission de l'hélium, et très peu sur les autres espèces qui, au milieu de la décharge et près du substrat, se voient insensible à l'augmentation de ce paramètre. Il est bien connu que l'atome d'hélium exige la plus grande énergie d'ionisation ($\sim 24,5$ eV), d'où le faible taux de production de He^{+*} . D'autre part, les faibles intensités de Si et Si^+ sont le résultat du faible taux de pulvérisation de la cible par He et He^+ à cause de leur faible taille. Par ailleurs, ce gaz possède une forte production d'électrons de type e_{γ}^- .

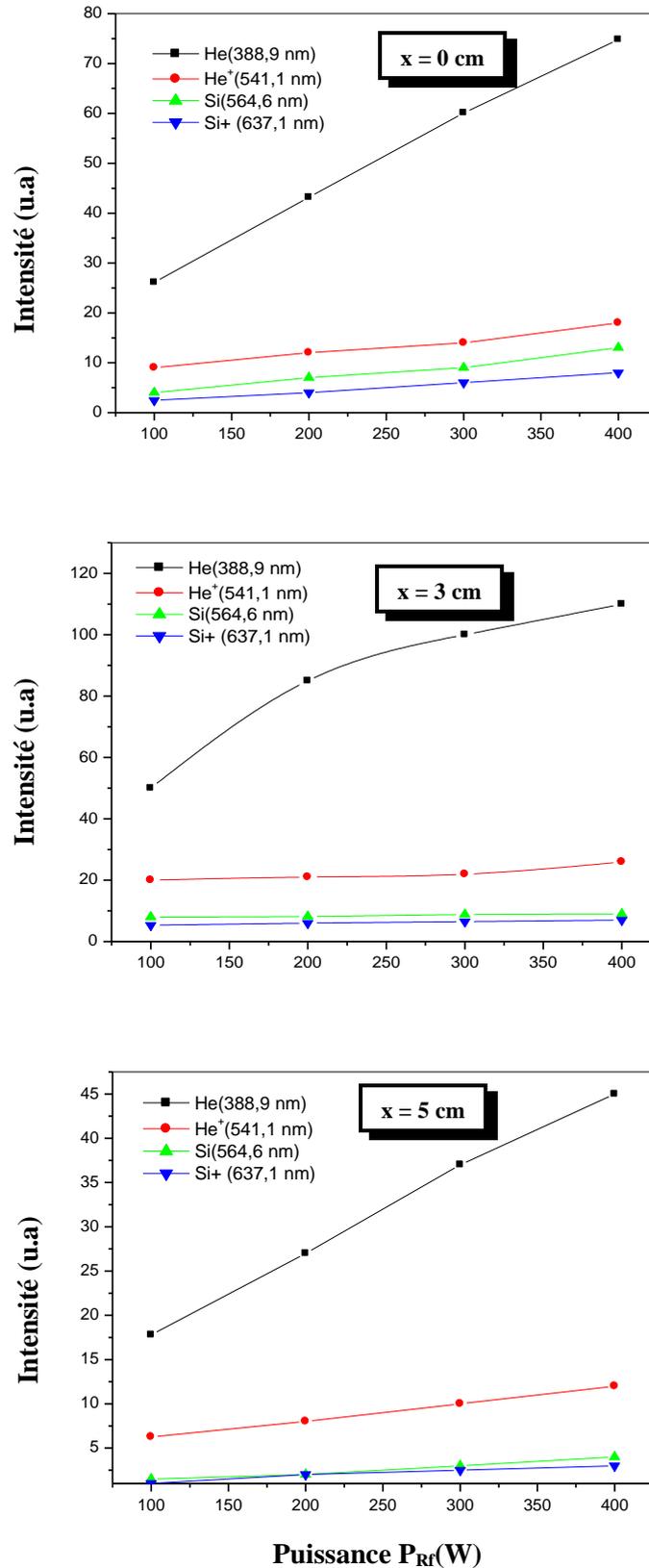


Figure IV-17 : Variation des intensités d'émission des espèces He, He⁺, Si, Si⁺ en fonction de la puissance P_{RF} , dans les différentes zones de la décharge (Plasma d'hélium pur) ($x = 0$, $x = 3$, $x = 5$ cm).

La variation de l'intensité d'émission, dans l'espace inter-électrodes, pour les deux raies d'hélium, 355.4 nm et 706.5 nm, qui correspondent respectivement, aux deux transitions ($10^3D_2 \rightarrow 2^3P_1$) et ($3^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$), et aux énergies d'excitations 24.45 eV et 22.71 eV, est représentée sur la *figure IV-18*, pour plusieurs valeurs de la puissance.

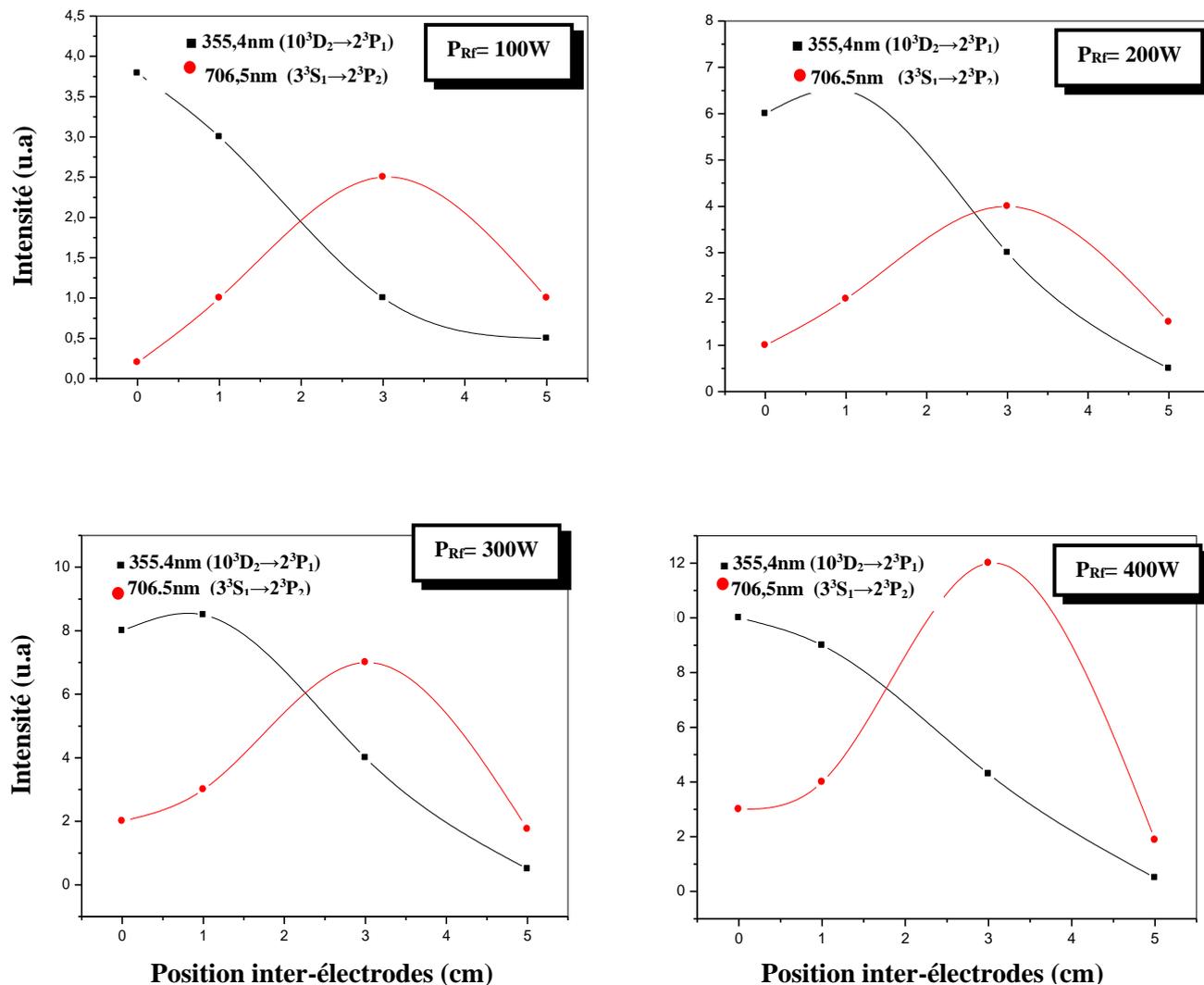


Figure IV-18 : Variation spatiale de l'intensité d'émission des raies He(355,4nm) et He(706,5nm) pour différentes valeurs de la puissance P_{RF} (Plasma d'hélium pur).

Pour une puissance égale à 100 W, l'émission qui se produit suite à la transition ($10^3D_2 \rightarrow 2^3P_1$), correspondant au niveau d'excitation élevé (24,45eV), est très importante. Elle se fait par des électrons énergétiques (électrons secondaire). Elle chute à fur et à mesure qu'on se rapproche du substrat. En revanche celle de la transition ($3^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$) est maximale au centre de la décharge où l'excitation se fait par des électrons moins énergétiques. Leurs deux intensités augmentent avec la puissance. Lorsque la puissance dépasse 200 W, nous

avons noté une augmentation plus rapide pour celle du niveau faible d'excitation (22,71eV). Elle est probablement due au premier type d'électrons (électrons lents) de faibles énergies qui proviennent des collisions ionisantes [185], notamment dans la gaine cathodique, qui seront accélérés, ensuite projetés par le champ qui y règne, jouent un rôle important dans l'accroissement de l'intensité d'émission qui correspond à la transition ($3^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$). Elle se manifeste de plus en plus pour une puissance de 400 W.

Ce résultat montre qu'il y a une concurrence dans les populations des deux niveaux d'excitations de l'hélium 10^3D_2 et 3^3S_1 . Le premier niveau, proche de la cible, est probablement provoqué par les collisions avec les électrons secondaires γ , tandis que le deuxième niveau, localisé au centre du plasma, est le résultat des deux processus (α) et (γ).

L'évolution de ces deux transitions au milieu de la décharge est représentée sur la figure IV-19.

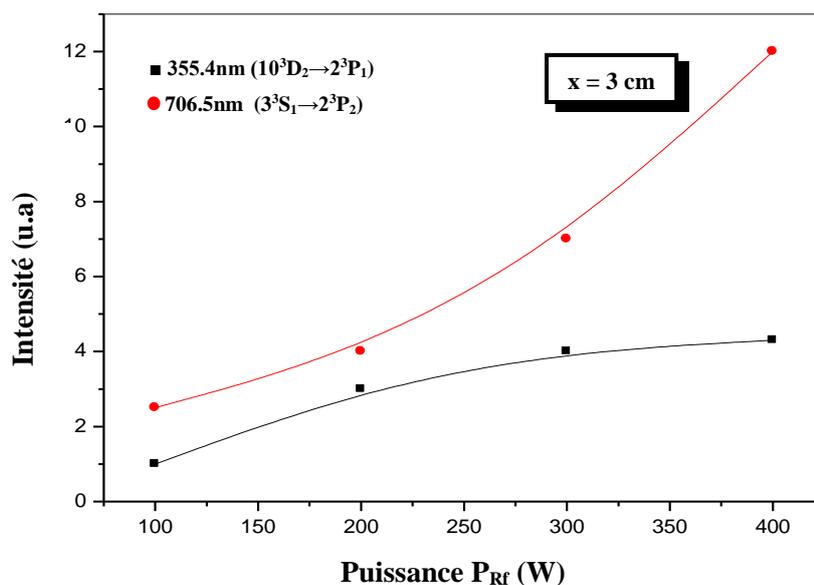


Figure IV-19 : Variation de l'intensité d'émission des raies He(355,4nm) et He(706,5nm) au milieu de la décharge en fonction de la puissance P_{Rf} (Plasma d'hélium pur).

Nous remarquons que les émissions de ces deux raies augmentent avec la puissance, cependant, il sera intéressant de noter que l'écart entre leurs intensités s'accroît lorsque la puissance dépasse 200 W, en changeant chacune d'elles sa pente d'évolution.

On note que le rapport entre les populations $\text{He}[3^3\text{S}_1] / \text{He}[10^3\text{D}_2]$ peut être traduit par le rapport des intensités d'émission $I_{706,5\text{nm}} / I_{355,4\text{nm}}$.

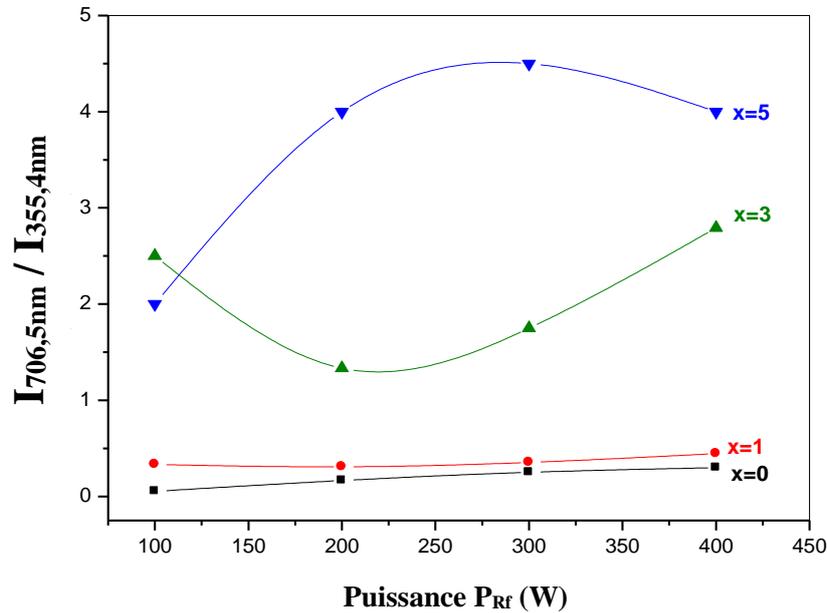


Figure IV-20 : Courbes des variations de $(I_{706,5\text{nm}}/I_{355,4\text{nm}})$ en fonction de la puissance P_{Rf} pour différentes positions de x (cm) (Plasma d'hélium pur).

Les évolutions des courbes de la figure IV-20 montrent que le rapport des intensités est très faible dans les zones proches de la cible ($x = 0$ cm et $x = 1$ cm), ce qui explique la dominance de la densité de population (10^3D_2) sur celle de la densité de population (3^3S_1). Par ailleurs, les rapports des densités des populations s'inversent dans les autres zones du plasma ($x = 3$ et $x=5$ cm). Ce résultat montre que la grande partie de l'énergie injectée dans le plasma est localisée dans la région de la cible, ce qui produit un niveau d'énergie d'excitation proche de celui de l'ionisation.

Dans ce qui suit, nous avons choisi la raie $\text{He}(501,6 \text{ nm})$ comme référence. Nous avons trouvé qu'elle est dominante dans l'ensemble des spectres d'émission optique de l'hélium à cause de son importante section efficace [164]. Cette raie correspond à la transition radiative de l'état singlet $\text{He}(3^1\text{P}_1-2^1\text{S}_0)$.

Le résultat de la variation, des densités relatives de l'hélium excité, correspondant aux trois niveaux 5^1S_0 : [443,3nm], 3^3D : [587,5nm] et 3^3P : [388,9nm], relatives respectivement aux trois niveaux d'excitations 24 eV, 23.07 eV et 23 eV, nous permet d'avoir une idée sur le

type de collision et de son importance près de la cible (figure IV-21). En effet, nous remarquons que la densité de l'hélium excité du niveau 5^1S_0 , relatif au niveau d'excitation le plus élevé et le plus proche du niveau d'ionisation (24,6 eV), est la plus importante, ce qui nous ramène à affirmer que les collisions inélastiques sont très importantes et que les électrons dans cette région sont très énergétiques.

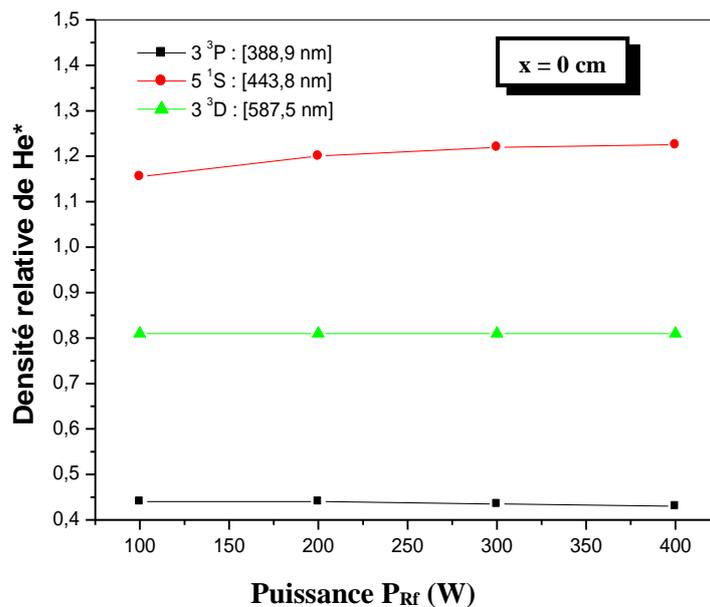


Figure IV-21 : Variation des densités relatives de l'hélium excité en fonction de la puissance P_{Rf} près de la cible (par rapport à l'état 3^1P_1 : [501,6nm]) (Plasma d'hélium pur).

La température électronique dans les trois régions de la décharge est représentée sur la figure IV-22. L'évolution importante de la valeur de ce paramètre, près de la cible en fonction de la puissance, indique que les électrons dans cette région sont très énergétiques, elle varie linéairement de 7 eV à 12 eV lorsque la puissance passe de 100W à 400W. Cette linéarité indique qu'il y a un seul type d'électrons, ce sont les électrons secondaires issus de la cible avec une densité importante. Le coefficient d'émission de ces électrons secondaires γ dépend essentiellement de la nature de l'ion du gaz noble qui la bombarde [185]. Pour une cible de silicium on a $\gamma_{He} \approx 6 \cdot \gamma_{Ar}$ [186].

Au milieu de la décharge la température des électrons augmente rapidement avec la puissance fournie à la décharge grâce aux électrons secondaires provenant de la zone adjacente à la cible, et tend vers une saturation à partir de la puissance 250 W suite aux collisions inélastiques multiples avec les espèces du plasma.

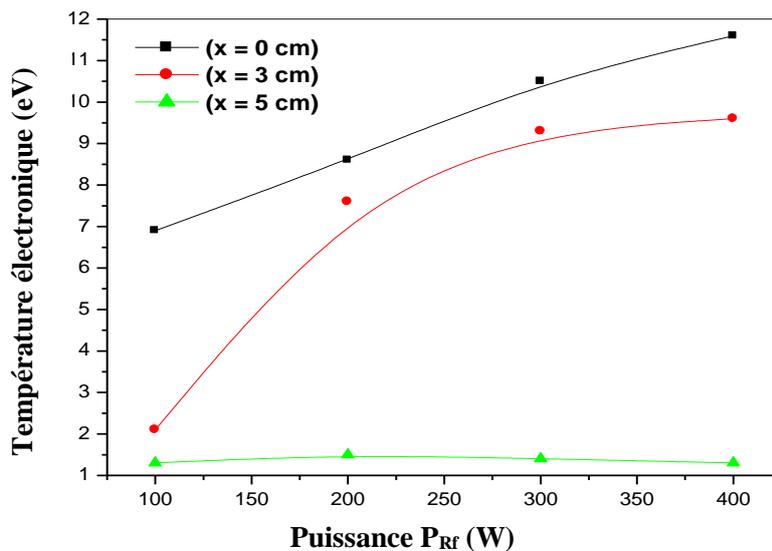


Figure IV-22 : Variation de la température électronique en fonction de la puissance P_{Rf} pour différentes positions inter-électrodes (Plasma d'hélium pur).

Près du substrat, cette température est très faible et presque insensible à la variation de la puissance P_{Rf} . Les électrons perdent par collisions successives leurs énergies, dans le parcours cible-substrat, et thermalisent au voisinage du substrat, d'où la faible valeur de la température.

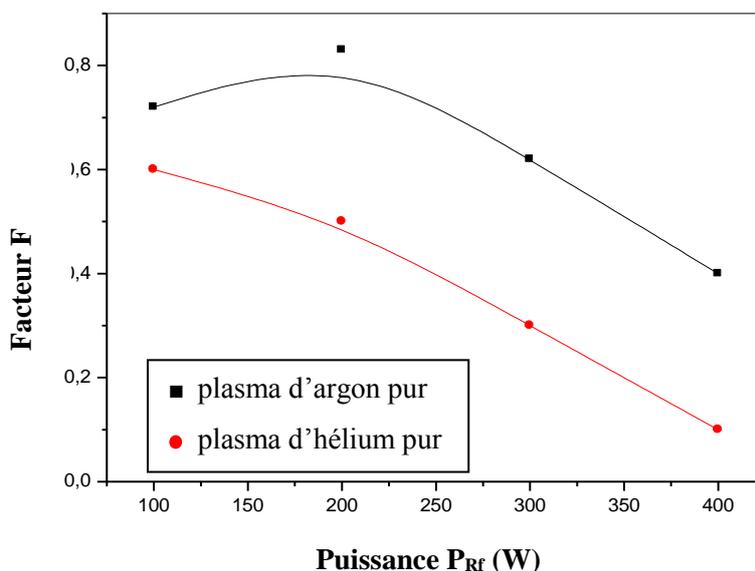


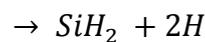
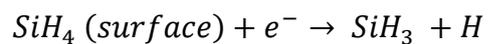
Figure IV-23 : Variation du facteur F en fonction de la puissance P_{Rf} pour une pression de 45mTorr.

Nous reportons sur la figure IV-23 la contribution des atomes rapides, dans un plasma d'hélium, en fonction de la puissance qui varie entre 100W et 400W. À titre comparatif, nous

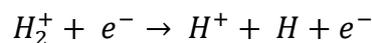
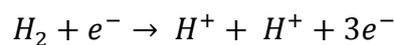
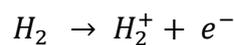
avons reporté sur la même figure ce facteur pour un plasma d'argon. Nous remarquons que la contribution des atomes rapides dans la pulvérisation de la cible est moins importante dans le plasma d'hélium à cause de sa section efficace de transfert de charge qui est inférieure à celle de l'argon [187-188], de ce fait la création des espèces neutres rapides est moins dense dans un plasma d'hélium. Cette contribution chute rapidement avec l'augmentation de la puissance, cette chute brutale est associée à la génération importante d'électrons secondaires qui favorise l'ionisation de l'hélium neutre, par conséquent, la pulvérisation par les ions devient dominante.

IV.1.3 Plasma d'Hydrogène pur

L'analyse des spectres, obtenus à partir de l'émission optique des décharges Rf dans le gaz réactif H₂, pour une pression P égale à 0,2 mbar, a démontré la présence des radicaux (SiH, SiH₂) dans le plasma. Ils sont formés suite aux réactions suivantes :



L'ion H⁺ est créé à partir des réactions suivantes :



Il peut être également formé à partir de l'ion H₃⁺, mais il s'avère que la réaction qui mène à la création de ce dernier est de faible rendement [189].

Les transitions radiatives étudiées sont regroupées dans le **tableau IV-3** suivant :

Espèce	Transition	$\lambda(\text{nm})$	$E_{\text{excitation}}(\text{eV})$	$A_{\text{pq}}(10^8\text{s}^{-1})$	g_{p}
H	H $\delta(6\rightarrow 2)$	410,2	13,22		
	H $\gamma(5\rightarrow 2)$	434,0	13,05	$2,53 \cdot 10^{-2}$	50
	H $\beta(4\rightarrow 2)$	486,1	12,75	$8,42 \cdot 10^{-2}$	32
	H $\alpha(3\rightarrow 2)$	656,3	12,09	$4,41 \cdot 10^{-1}$	18
H ₂	$^3\Pi_g \rightarrow ^3\Pi_u$	$\approx 581,3$	13,9		
	$^1\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	$\approx 463,4$	14		
SiH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	$\approx 414,5$	3,0		
SiH ⁺	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$	≈ 490	3,1		
SiH ₂	$X \rightarrow \tilde{A}$	≈ 600	1,93		

Tableau IV-3 : Données spectroscopiques de quelques raies caractéristiques des espèces présentes dans le plasma d'hydrogène pur [164-165].

Certains auteurs [190] affirment que le radical SiH₂ n'existe que dans les plasmas qui utilisent une source gazeuse de silicium « glow discharge » dans le silane, la **figure IV-24** prouve le contraire, ce radical peut aussi être donc formé dans les plasmas d'hydrogène de pulvérisation. L'intensité de la bande de ce radical à 600 nm indique sa formation en une grande quantité, il est directement lié à la pulvérisation du silicium de la cible.

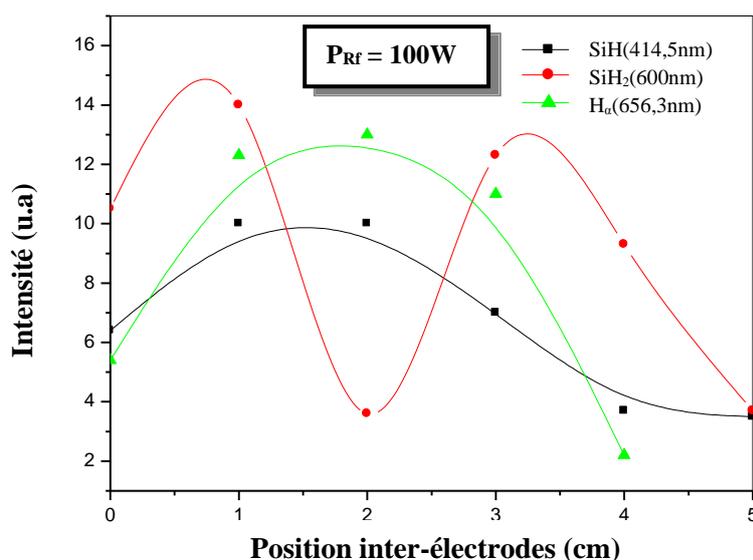
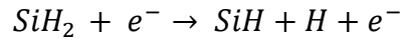


Figure IV-24 : Variation spatiale des intensités d'émission des différentes espèces excitées dans un plasma d'hydrogène pur ($P_{\text{Rf}} = 100\text{W}$ et $P=0,2\text{ mbar}$).

Au milieu de la décharge, l'émission de SiH_2 passe par un minimum tandis que celle de H_α et SiH par un maximum. Nous interprétons ces pics opposés par la réaction de dissociation suivante :



Cette réaction est produite au milieu du plasma où la production de (SiH , H_α) est une conséquence de la perte d'une molécule SiH_2 .

Perrin [191] affirme que le radical SiH est dominant dans la phase gazeuse, et que son coefficient de collage à la surface du film en croissance, est très proche de l'unité.

Notons que la valeur de l'intensité d'émission du radical SiH_2 est importante pour les mesures effectuées près de la cible ($x = 0$ cm), ce qui suggère fortement qu'il est formé directement sur la cible plutôt que dans la phase gazeuse.

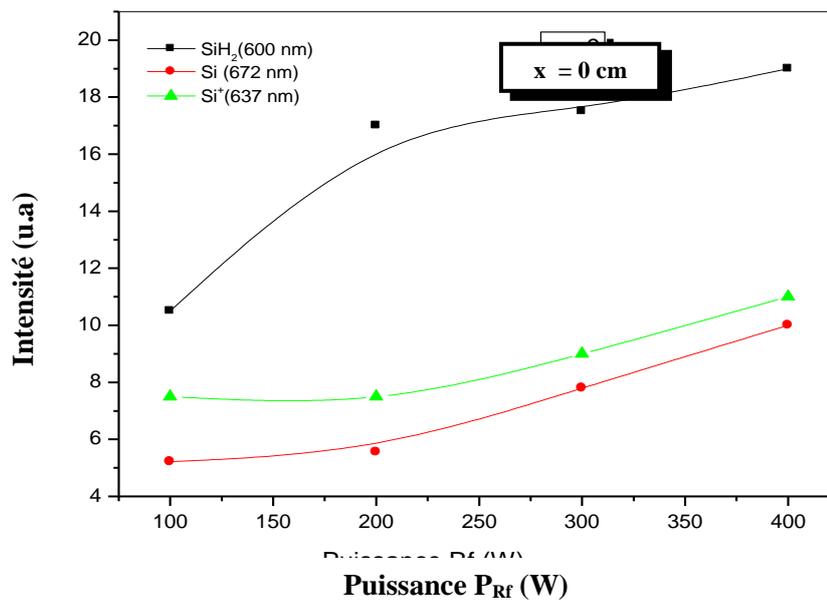


Figure IV-25 : Variation des intensités d'émission des espèces Si , Si^+ et SiH_2 près de la cible en fonction de la puissance P_{Rf} dans un plasma d'hydrogène pur ($P=0,2$ mbar).

L'évolution des intensités du silicium (Si et Si^+) et du radical SiH_2 , en fonction de la puissance P_{Rf} de 100 à 400W, est représentée sur la [figure IV-25](#). Les intensités des espèces augmentent avec la puissance, nous remarquons qu'à partir de 200 W l'éjection du silicium devient plus importante, en revanche, la formation du radical est atténuée. Nous en déduisons

que l'énergie fournie à l'hydrogène par l'augmentation de la puissance P_{Rf} favorise l'éjection du silicium par rapport au mécanisme d'adsorption menant à la formation du SiH_2 sur la surface de la cible.

À titre comparatif, nous avons reporté les résultats de l'évolution des intensités de SiH , SiH_2 , H_α pour une puissance P_{Rf} égale à 100 W avec ceux obtenus à 200 W et 300 W (figure IV-26). Nous remarquons que les allures des évolutions se distinguent entre elles par leurs formes, ceci est sûrement dû à la variation de la distribution spatiale de l'énergie des électrons dans la décharge qui varie sensiblement avec la puissance P_{Rf} . Au-delà de 200 W, l'intensité du radical SiH_2 est maximale au centre de la décharge.

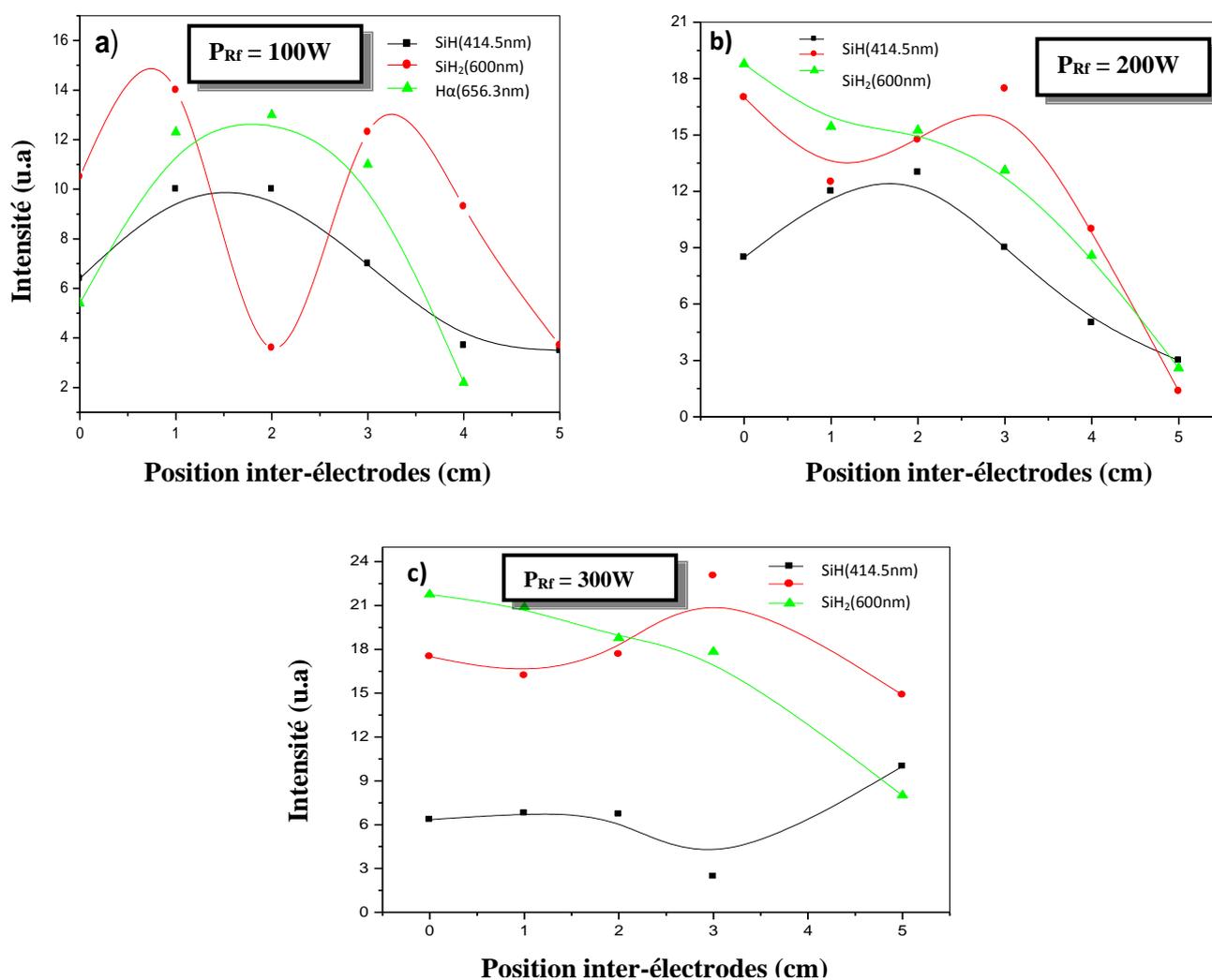


Figure IV-26 : Variations spatiales des intensités d'émission des différentes espèces excitées dans un plasma d'hydrogène pur, pour a) $P_{Rf} = 100W$, b) $P_{Rf} = 200W$, c) $P_{Rf} = 300W$ ($P=0,2$ mbar).

La pulvérisation d'une cible est « majoritairement » réalisée grâce aux ions accélérés par le biais du champ électrique qui apparaît suite à la différence de potentiel établie dans la

gaine, elle peut être également obtenue par les atomes rapides. Dans les plasmas d'argon et d'hélium purs nous avons pu estimer le taux de contribution de chacune des deux espèces dans la pulvérisation en comparant la courbe théorique du taux de pulvérisation avec celle obtenue dans la pratique. Cette dernière utilise les intensités des raies émissives des espèces ionisés qui bombardent la cathode. Dans notre plasma d'hydrogène, il nous est impossible d'assigner une longueur d'onde à un ion d'hydrogène. Afin de détourner ce problème et arriver à se rapprocher le plus près que possible de la densité de cette espèce, l'une des idées, est d'estimer à la place une intensité liée à une espèce émissive dont l'énergie d'excitation se rapproche de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène (13,56 eV), nous avons choisi celle de la série de Balmer ($H_\delta = 410,2 \text{ nm}$) qui possède une énergie d'excitation égale à 13,22 eV. Les variations des intensités de cette raie et celle du silicium sont reportées sur la [figure IV-27](#).

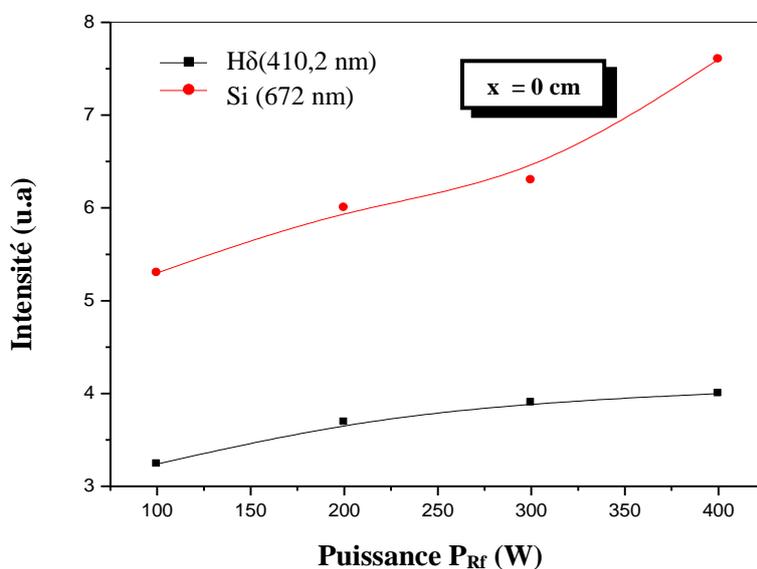
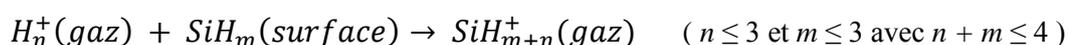
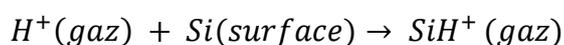


Figure IV-27 : Variations des intensités d'émission des espèces Si, H_δ en fonction de la puissance P_{RF} dans un plasma d'hydrogène pur ($P=0,2 \text{ mbar}$).

Nous remarquons que l'intensité de la raie de l'hydrogène est inférieure à celle du silicium, le rapport de ces deux intensités est supérieur à l'unité, ce résultat paraît paradoxal, l'explication qu'on peut donner pour justifier ce résultat est que la constante de réaction de l'ion d'hydrogène avec le silicium est très grande, il peut y avoir facilement alors la formation sur la surface des radicaux SiH_m ($m \leq 3$) selon les réactions suivantes :



De ce fait, la pulvérisation du silicium et les radicaux neutres formés à la surface de la cible s'effectue en majorité par les atomes rapides qui sont le produit d'un échange symétrique de charge des ions d'hydrogène de la gaine avec les atomes thermiques, selon la réaction d'interaction suivante :

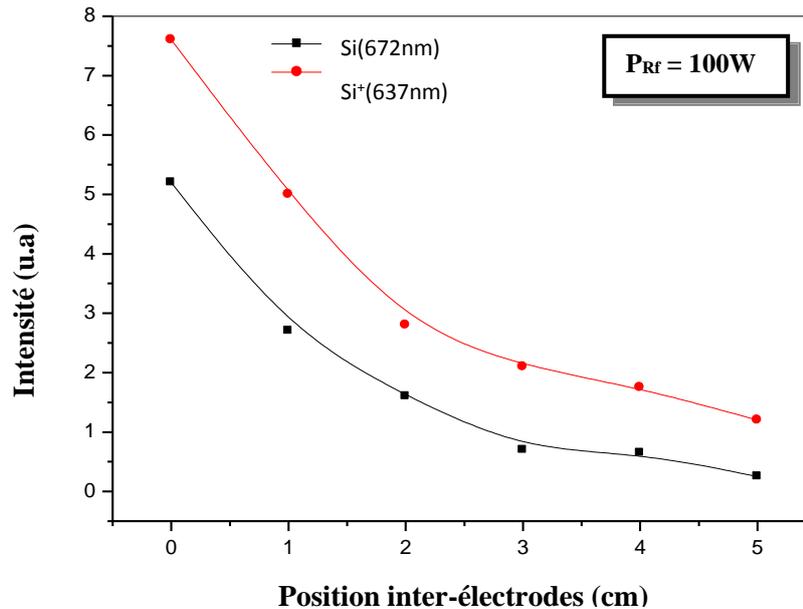
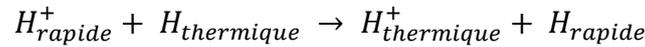


Figure IV-28 : Variations spatiales des intensités d'émission des espèces Si, Si⁺ pour $P_{Rf} = 100W$ dans un plasma d'hydrogène pur ($P=0,2$ mbar).

On a relevé l'intensité d'émission des espèces Si et Si⁺ près de la cible pour une puissance égale à 100 W (figure IV-28), on constate que leurs intensités décroissent exponentiellement dans l'espace inter-électrodes à partir de la cible avec une approximation de la forme :

$$I_{Si(672,2)}^*(x) \approx 4,189 \cdot e^{-\frac{x}{1,736}} \quad (\text{IV-11})$$

Une variation exponentielle décroissante similaire de l'intensité optique a été observée par Moshkaylov et al. [192] lorsqu'ils ont étudié l'émission optique des particules pulvérisées, dans une décharge Rf (13,56 MHz) de type diode, provoquée dans Cl₂/Ar, dont l'électrode est formée de Al₂O₃, partiellement couverte de Si. Les auteurs ont trouvé une variation pour cette intensité, à une position x de la cible, de la forme :

$$I^*(x) \approx e^{-\frac{x}{v_{\perp} \cdot \tau}} \quad (\text{IV-12})$$

où v_{\perp} est la composante normale de la vitesse de la particule considérée, τ est la durée de vie du niveau excité.

Par analogie entre les deux formes (IV-11) et (IV-12) on trouve que la valeur de la vitesse des particules pulvérisées v_{\perp} est égale à $5,9 \cdot 10^6$ cm/s ($\tau = 0,3 \cdot 10^{-6}$ s [193]). Ce résultat est proche de la valeur $6 \cdot 10^6$ cm/s déduite pour le silicium par Moushkaylov [192].

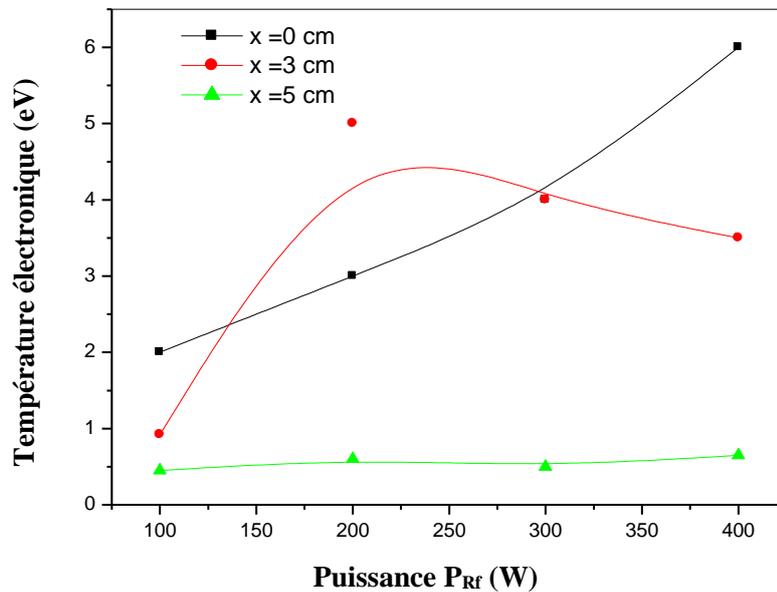


Figure IV-29 : Variations de la température électronique en fonction de la puissance P_{Rf} , pour différentes positions inter-électrodes dans un plasma d'hydrogène pur ($P=0,2$ mbar).

Comme représenté sur la figure IV-29, l'énergie des électrons près de la cible varie linéairement entre 2 et 6 eV. Au centre de la décharge, la température électronique augmente rapidement pour des puissances inférieures à 200W, puis décroît à cause des interactions inélastiques multiples avec les différentes espèces de la décharge.

IV.2 Analyse des plasmas dans les mélanges gazeux

IV.2.1 Plasma de mélange Ar/H₂

Le mélange gazeux Argon et hydrogène est le plus utilisé dans la technique d'élaboration des couches minces de a-Si:H. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la puissance P_{Rf} , puis l'effet de la variation du taux d'hydrogène sur l'émission des différentes espèces émissives du plasma.

Sur ces figures comparatives (figure IV-30) nous avons montré que les intensités d'émission des espèces émissives (Ar, Ar⁺, Si) varient lors du passage d'un plasma d'argon pur à un plasma de mélange Ar/H₂. En effet, pour une puissance P_{Rf} égale à 100 W et une pression totale (P_T) de 10^{-1} mb, les intensités de ces espèces dans un plasma d'argon pur diminuent avec l'addition de l'hydrogène (la pression partielle de l'hydrogène P_{H_2} est égale à $2 \cdot 10^{-2}$ mb).

Les résultats donnés par la littérature [194-196], dans des cas similaires, montrent que la chute dans l'intensité d'émission de Ar⁺ est causée essentiellement par des mécanismes de pertes importantes additionnelles en absence de mécanismes de production significatifs supplémentaires. En effet dans un plasma d'argon pur ou dans un mélange Ar/H₂, le mécanisme de production des ions le plus prépondérant est l'ionisation par impact électronique qui est estimé par bogaerts [177] à 88,6% de la production totale de Ar⁺ dans un plasma de mélange Ar/H₂. La perte de ces ions est en grande partie attribuée à la diffusion ou à la recombinaison au niveau des parois dans un plasma d'argon pur, tandis que dans un mélange Ar/H₂ la réaction de transfert entre Ar⁺ et les molécules H₂ (produisant H₂⁺ et ArH⁺) cause une perte supplémentaire de la densité de Ar⁺ [197].

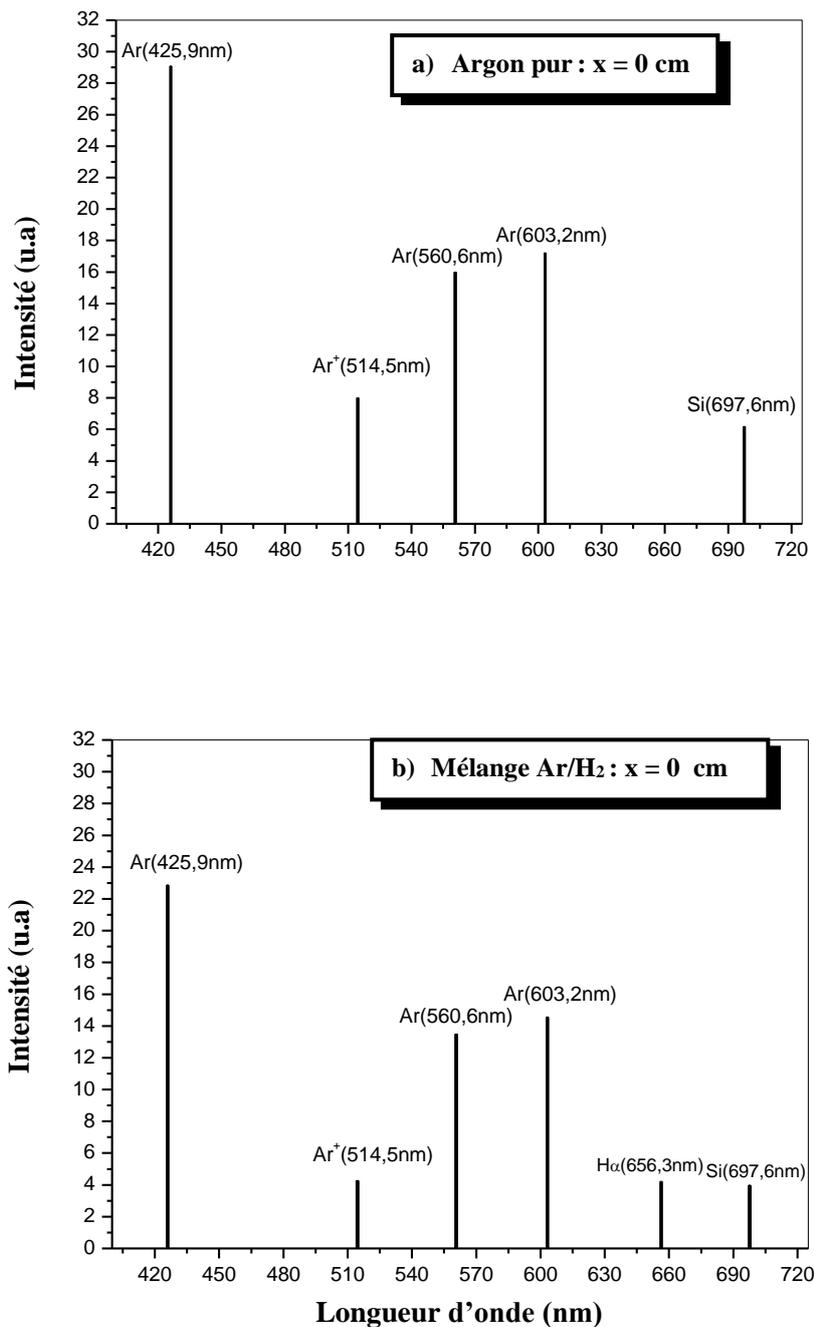


Figure IV-30 : Spectres d'émission des plasmas (a) argon pur (b) mélange Ar/H₂.

$$(P_{Rf} = 100W, P_T = 10^{-1} mb, P_{H_2} = 2 \cdot 10^{-2} mb)$$

L'intensité d'émission du silicium est directement liée au taux de pulvérisation de la cible, elle est importante dans un plasma d'argon pur où l'espèce rapide d'argon (ion et neutre) est responsable de son extraction de la cible, elle devient moins importante dans le mélange Ar/H₂ comme on va le voir ultérieurement.

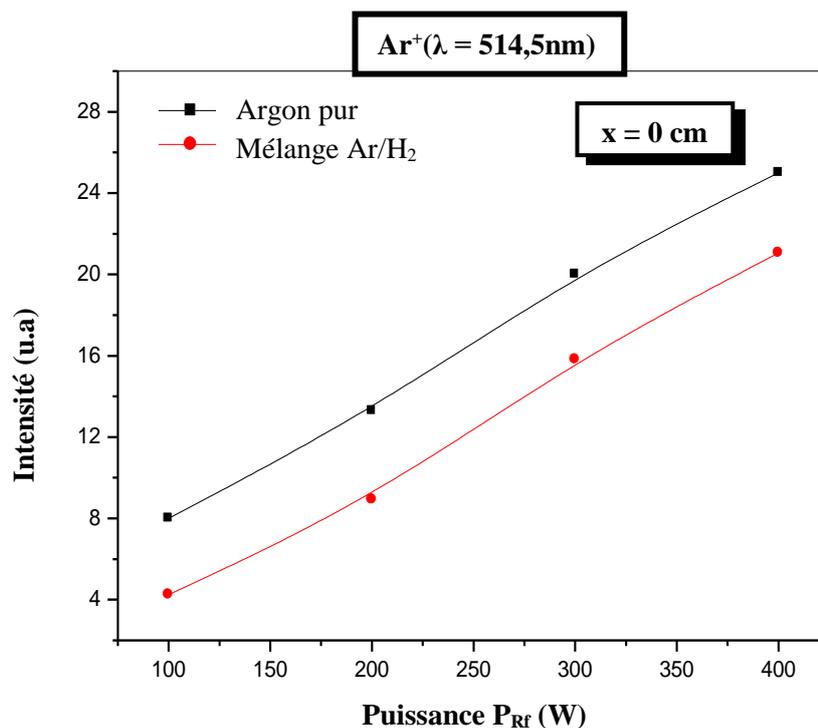
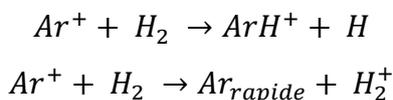


Figure IV-31 : Évolution de l'intensité d'émission de Ar^+ , dans un plasma d'argon pur et dans un mélange Ar/H₂, en fonction de la puissance P_{Rf} ($P_T = 10^{-1}$ mb, $P_{H_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ mb).

À titre comparatif, nous avons reporté sur la même figure la variation de l'intensité d'émission de l'ion d'argon ($\lambda = 514,5$ nm) dans un plasma d'argon pur et dans un mélange Ar/H₂, en fonction de la puissance qui varie entre 100 et 400 W (figure IV-31).

La génération des ions Ar^+ dans un plasma d'argon pur augmente avec la puissance fournie P_{Rf} , son intensité d'émission chute avec l'introduction de l'hydrogène de la même manière, indépendamment de la puissance. Cette diminution est due aux réactions de transferts, entre ces ions (Ar^+) et les molécules H_2 , suivantes [198] :



Ce qui suggère, comme mentionné précédemment, l'apparition des espèces ArH^+ et H_2^+ .

La pulvérisation de la cible se fait essentiellement par l'espèce d'argon rapide (neutre ou ionisée) et par les ions ArH^+ , elle peut aussi se faire par les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ mais leur contribution est toujours très faible à cause de leurs faibles masses et de leurs faibles flux [198-199]. Sur la figure IV-32, nous avons reporté le taux de pulvérisation de la cible en

fonction de la puissance P_{RF} . Pour une meilleure comparaison avec celui obtenu dans un plasma d'argon pur, nous avons considéré dans nos calculs que les ions d'argon. Malgré cette hypothèse, le taux de pulvérisation dans le mélange reste inférieur à celui d'un plasma d'argon pur.

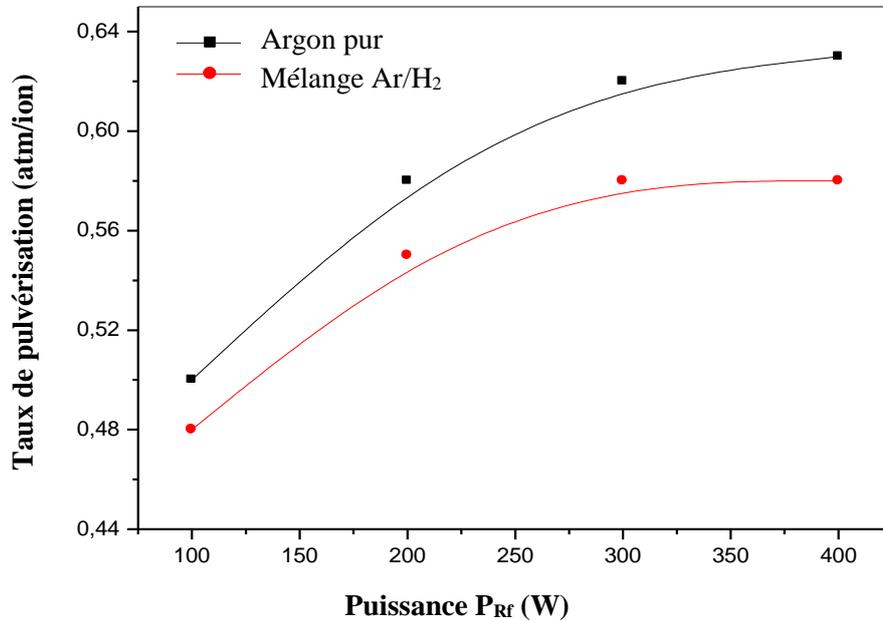


Figure IV-32 : Variation du taux de pulvérisation de la cible en fonction de la puissance P_{RF} dans un plasma d'argon pur et dans un mélange Ar/H₂ ($P_T=10^{-1}$ mb, $P_{H_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ mb).

Nous avons fait varier le taux d'hydrogène dans le plasma de 10 à 100% pour une pression totale égale à 0,2 mb, les intensités d'émission des différentes espèces dans le plasma sont relevées dans la décharge ($x = 3$ cm). Nous avons constaté que ces intensités varient différemment en fonction du taux d'hydrogène introduit (figure IV-33).

L'intensité d'émission de la raie d'argon Ar(425,9nm) diminue en fonction du taux d'hydrogène, nous avons vu précédemment que l'intensité des ions d'argon diminue aussi en introduisant l'hydrogène suite à la réaction de transfert entre ces ions et les molécules de H₂ produisant les ions ArH⁺. L'intensité de SiH(414,5nm) augmente lorsque le taux varie entre 0 et 20%. Notons que cette espèce est directement liée à la pulvérisation de la cible du silicium provoquée par les ions Ar⁺.

Malgré le fait que la production de Ar⁺ diminue avec l'augmentation du taux d'hydrogène l'intensité de SiH persiste à augmenter, d'une part, pour la contribution des ions

d'argon qui reste importante malgré la réaction de transfert (1) dans laquelle ils sont sujets, d'autre part, à la contribution croissante des ions ArH^+ produits.

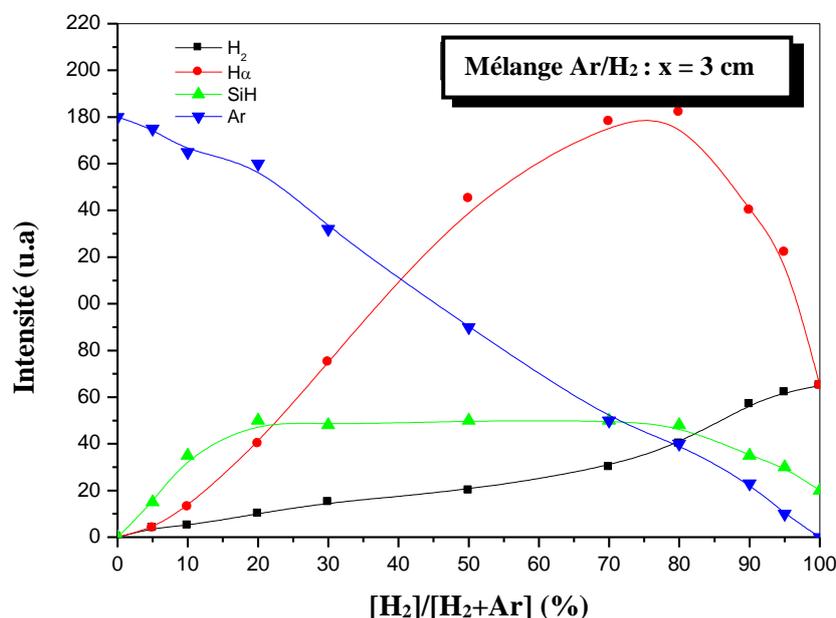
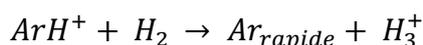


Figure IV-33 : Variation de l'intensité d'émission des différentes espèces dans un plasma Ar/H₂ en fonction du taux d'hydrogène dans le mélange ($P_{RF}=150W$, $P_T=0,2mb$, $x=3cm$).

D'après Bogaerts [198] la production de ArH^+ est limitée, elle atteint un maximum à une certaine valeur du taux d'hydrogène avant de chuter donnant naissance à 94,1% aux ions H_3^+ et aux atomes d'argon rapides, par la réaction suivante :



Entre 20 et 80% l'émission de SiH reste constante, nous en concluons que dans cette gamme de concentration la production de SiH est assurée suite à un équilibre entre la perte d'espèces et la créations d'autres ; la perte de Ar^+ et ArH^+ , et la création de Ar_{rapide} qui jouent un rôle non-négligeable dans la pulvérisation de la cible [198].

À partir de 80%, l'équilibre est rompue, la génération de SiH s'affaiblie, l'intensité d'émission de l'hydrogène H_α (656,3 nm), qui était en croissance, chute aussi. Ce résultat montre qu'une proportion de 20 à 30% d'hydrogène dans le mélange est optimale pour un dépôt. Elle permet d'avoir une décharge riche en ion d'argon pour la pulvérisation, et d'autre part, contient une quantité d'hydrogène et de SiH suffisante pour la passivation des couches a-Si:H. L'élaboration des couches minces avec des proportions d'hydrogène plus faible ou plus importantes donnent lieu soit à des couches moins hydrogénées soit, dans le cas inverse,

à une décharge pauvre en Ar^+ , provoquant ainsi un faible taux de pulvérisation de la cible qui conduit à une réduction de la vitesse de dépôt.

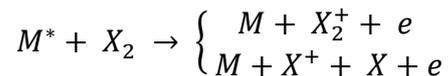
IV.2.2 Plasma de mélange Ar/He

Nous avons essayé d'étudier l'influence du mélange du gaz d'hélium avec celui de l'argon à partir d'une comparaison effectuée entre les spectres obtenus dans un plasma d'argon pur avec ceux obtenus dans un mélange Ar/He (pression totale égale à 10^{-1} mb).

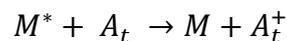
Nous avons pu facilement constater qu'avec l'addition d'une proportion de 30 % d'hélium les intensités d'émission des raies relatives à différentes espèces augmentent (figure IV-34). Ceci est typiquement lié à l'effet Penning qui représente un mécanisme de plus pour l'ionisation de l'argon qui vient s'ajouter au mécanisme de l'ionisation par impact électronique.

Ce phénomène ionisant ("ionisation Penning" appelé aussi chimi-ionisation [200-202]) est provoqué par des transferts rapides (10^{-12} à 10^{-13} s) d'excitation entre les espèces actives du plasma par une réaction de type :

- Ionisation Penning d'une molécule



- Ionisation Penning d'un atome



où M^* est un atome métastable de gaz rare, X_2 est une molécule diatomique et A_t un atome.

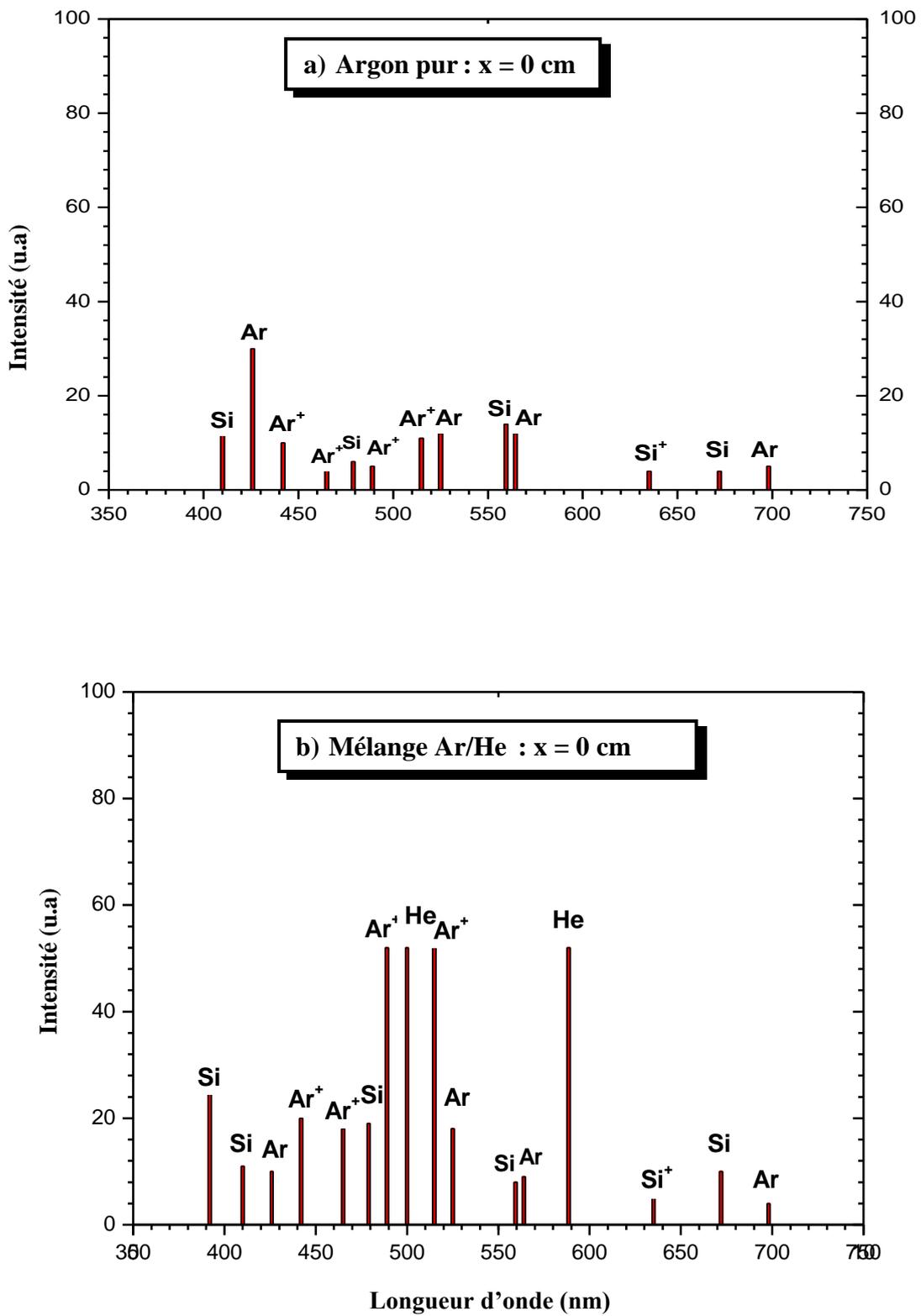


Figure IV-34 : Spectres d'émissions des plasmas (a) argon pur (b) mélange Ar/He ($P_T=10^{-1}$ mb).

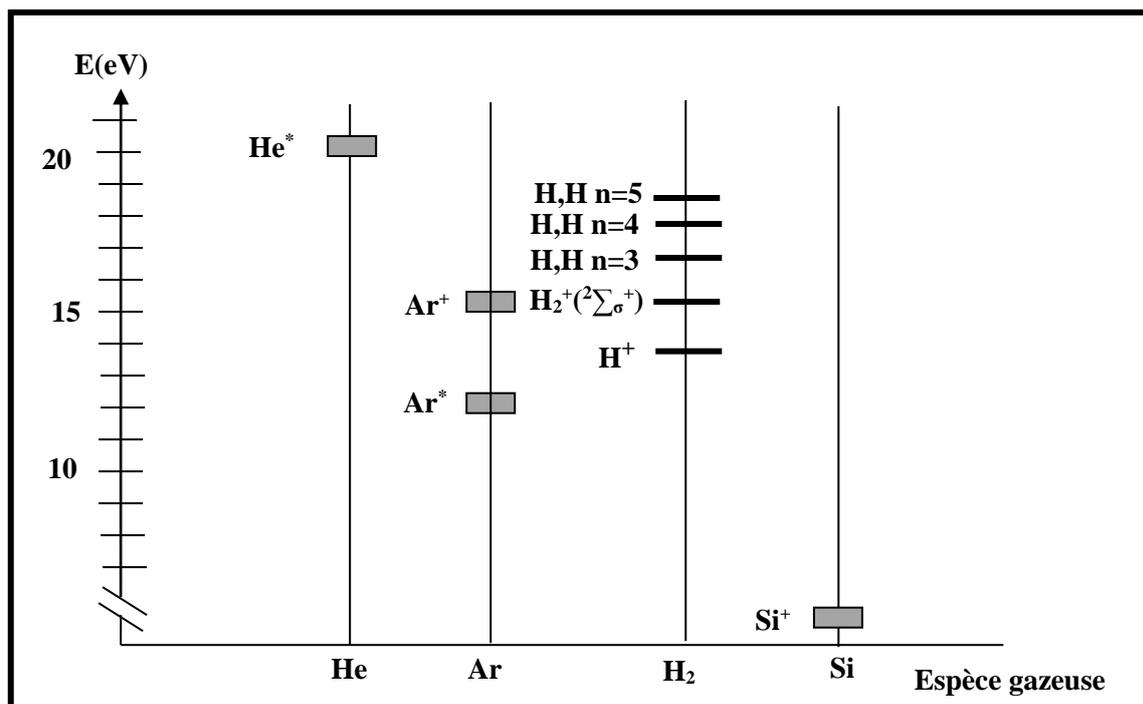


Figure IV-35 : Niveaux d'énergie des états métastables He^* et Ar^* et des états de H_2 et de Si .

À partir des niveaux d'énergie des différentes espèces que nous considérons de la figure IV-35, nous pouvons affirmer que les métastables He^* , qui ont une durée de vie de quelques secondes, ont une énergie potentielle suffisante (de l'ordre de 20 eV) pour ioniser et exciter pratiquement toutes les molécules et les atomes aussi bien dans leur état métastable que dans leur état fondamental, ce qui justifie l'augmentation en intensité de l'émission des raies de nos plasmas après l'addition de l'hélium dans le cas de la figure IV-34.b.

IV.2.3 Plasma de mélange Ar/He/ H_2

Nous avons relevé des spectres d'émissions dans un mélange ternaire Ar/He/ H_2 . Le but est d'observer l'évolution des intensités d'espèces émissives dans ce plasma, en jouant sur les pressions partielles des gaz, la pression idéale pour le dépôt sera déterminée à la fin. La pression totale est maintenue constante (10^{-1} mb) avec une pression partielle de l'hydrogène (P_{H_2}) égale à $8 \cdot 10^{-3}$ mb, les concentrations relatives de l'hélium ($[He]/[Ar+He]$) utilisées sont 0, 10, 20, 30 %, la puissance P_{Rf} égale à 150W.

Sur la figure IV-36, nous remarquons que l'intensité d'émission de Ar^+ présente un minimum pour une concentration égale à 10% et un maximum pour 20%, les espèces

pulvérisées SiH et Si suivent la même allure que de l'ion Ar^+ , leurs pulvérisation est aussi maximale lorsque le taux d'hélium atteint 20%.

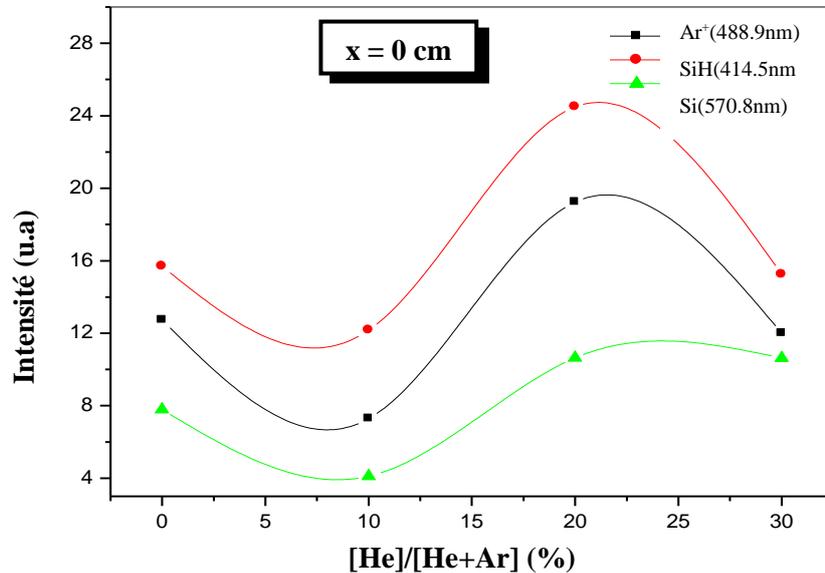


Figure IV-36 : Évolution des intensités d'émission des espèces Ar^+ , Si, SiH dans un plasma Ar/He/ H_2 en fonction du taux d'hélium dans le mélange ($P_{\text{rf}}=150\text{W}$, $P_{\text{T}}=10^{-1}\text{mb}$, $P_{\text{H}_2}=8.10^{-3}\text{mb}$, $x=0\text{cm}$).

Nous avons relevé les intensités spatiales des espèces atomiques Si, $\text{H}\beta$ et du radical SiH sur la [figure IV-37](#). L'émission du plasma constitué d'un mélange de 10% de l'hélium est très faible le long de l'espace inter-électrodes. Nous avons noté une fois encore que le maximum d'intensité pour ces espèces se réalise lorsque le taux d'hélium est à 20 %. Nous pouvons en conclure, qu'à cette valeur (20%), l'ionisation par effet Penning de l'argon produit un maximum d'effet sur la pulvérisation de la cible et sur la génération d'espèces utiles pour le dépôt.

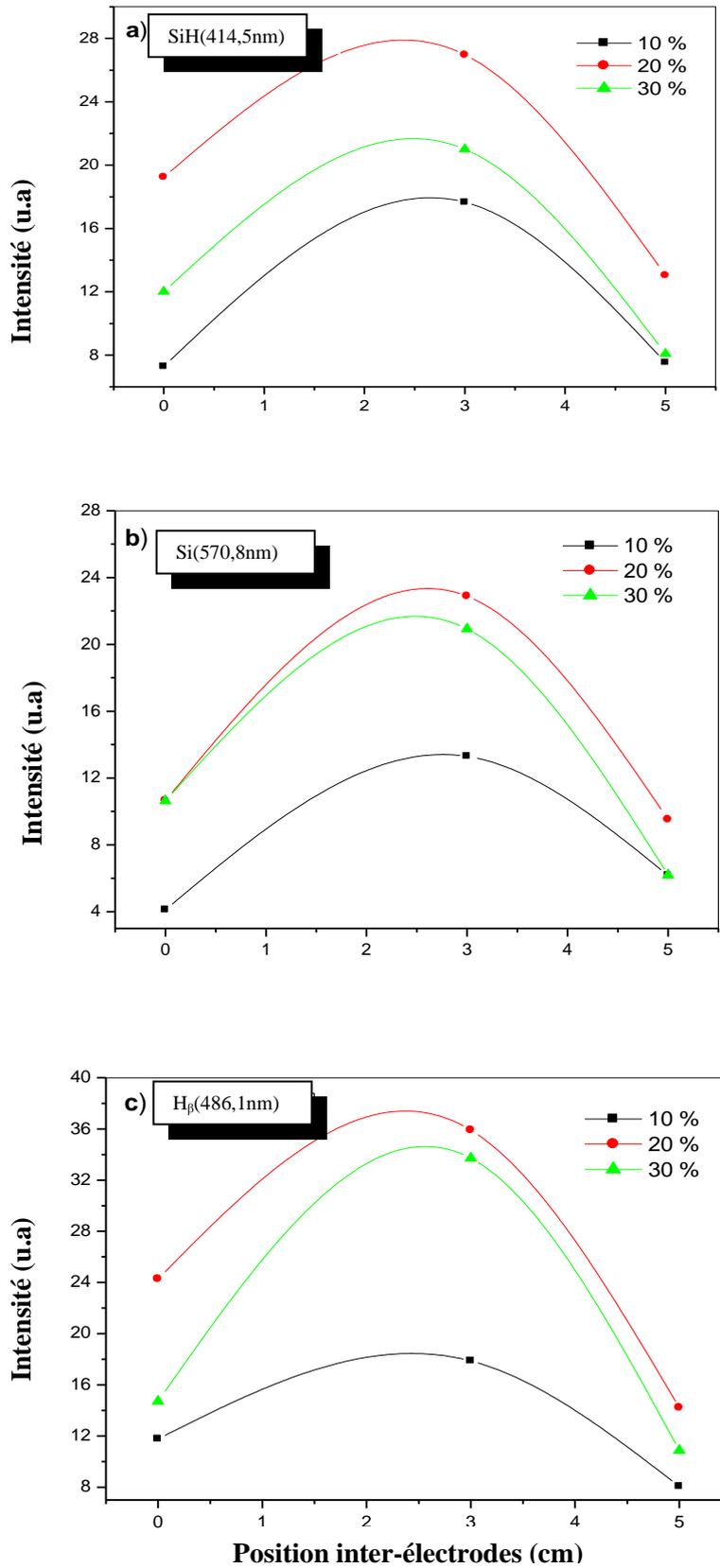


Figure IV-37 : Évolutions spatiales des espèces dans le plasma a) SiH, b) Si, c) H β pour différentes valeurs du taux d'hélium (10, 20, 30%) ($P_{Rf}=150W$, $P_T=10^{-1}mb$, $P_{H_2}=8.10^{-3}mb$, $x=0cm$).

IV.3 Analyse physico-chimique des dépôts

IV.3.1 Vitesse de croissance

La [figure IV-38](#) montre la variation de la vitesse de croissance de la couche avec la puissance P_{Rf} , cette vitesse est liée directement à l'énergie fournie aux ions Ar^+ qui bombarde la cible, elle augmente avec la puissance P_{Rf} et sature lorsque la puissance est élevée (plus de 300 W).

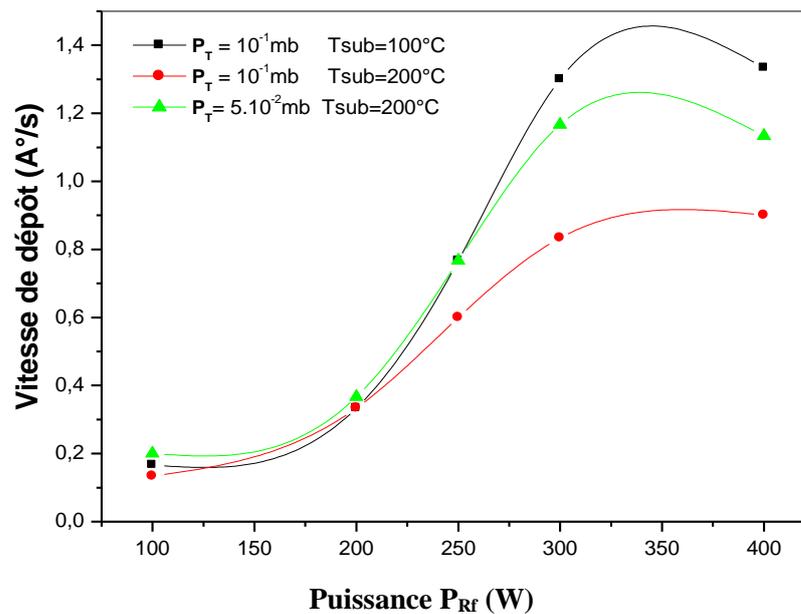


Figure IV-38 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance P_{Rf} pour différentes conditions de préparation ($P_{H_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mb}$).

La saturation de la vitesse de croissance est causée par le phénomène de répulvérisation de la couche déposée par le bombardement ionique qui devient important quand la puissance et la température du substrat sont élevées. Aida et al. [203] ont aussi montré que pour des puissances P_{Rf} élevées la microstructure des films évolue de la phase amorphe près du substrat à la phase polycristalline à la surface de la couche. Avec l'augmentation de la pression, l'espèce éjectée de la cible rencontre plus de collisions lors son parcours jusqu'au substrat induisant alors une chute dans la vitesse de croissance.

Afin de réduire le phénomène de répulvérisation de la couche en croissance provoqué suite à l'augmentation de la puissance Aida et al. [204] ont proposé une méthode originale

basée sur l'utilisation d'un mélange gazeux hélium/argon, ils sont parvenus à stimuler le nombre d'ions d'argon $[Ar^+]$ qui pulvérisent la cible tout en maintenant la puissance P_{Rf} à une valeur constante (100W). L'hélium a joué le rôle d'un excellent générateur, d'une part, d'électrons secondaires éjectés par la cible sous l'impact des ions He^+ qui servent à la création d'une quantité $[Ar^+]_1$, et d'autre part, d'une autre quantité $[Ar^+]_2$ grâce aux états métastables He^* par effet Penning (figure IV-39). Ils ont pu obtenir une vitesse de croissance de dépôt multipliée par un facteur égale à six par rapport au dépôt réalisé dans un plasma d'argon seul. Ce facteur a été atteint lorsque les deux concentrations $[He]$ et $[Ar]$ sont égales où il y a eu une génération maximale d'ions Ar^+ (figure IV-40).

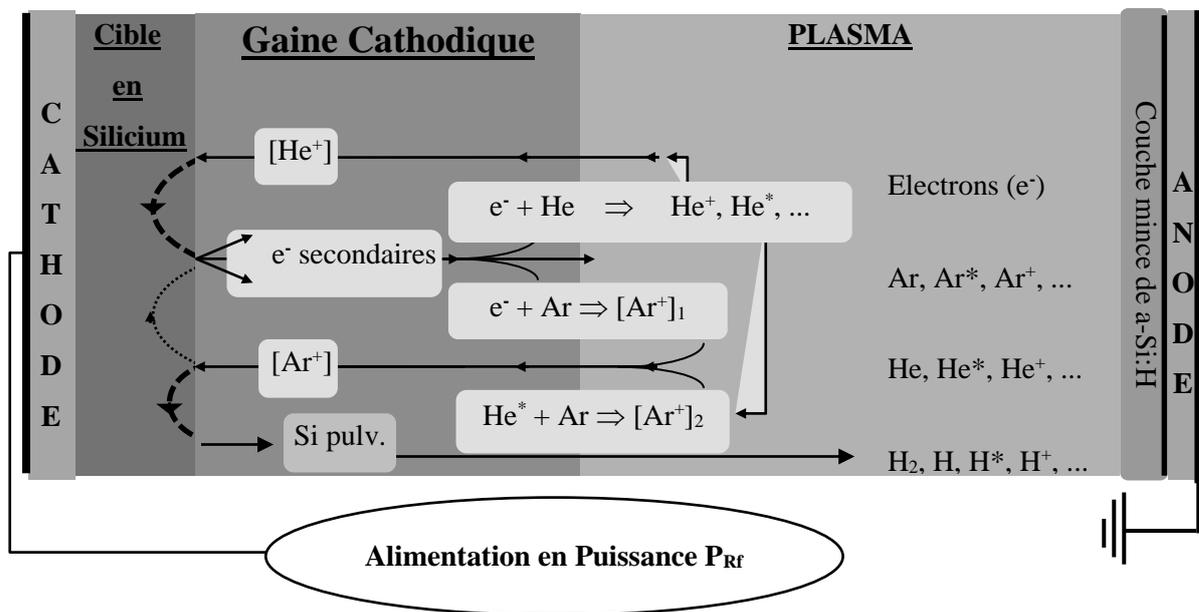


Figure IV-39 : Représentation schématique des différents processus entrant en compétition pour ioniser l'argon dans un plasma Ar/He.

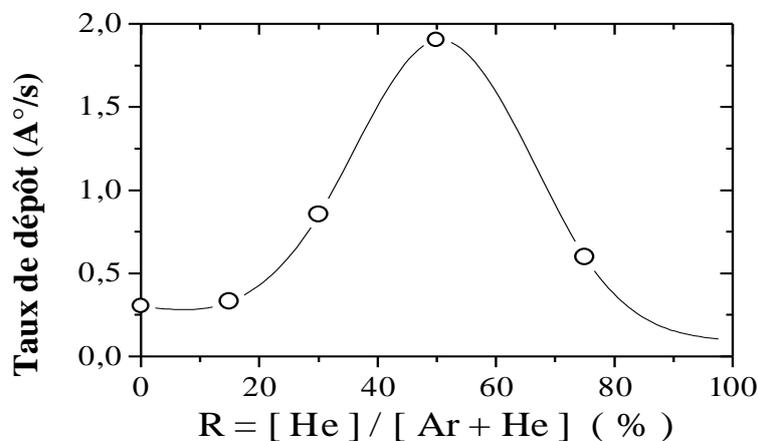


Figure IV-40 : Variation du taux de dépôt en fonction de R pour une puissance ($P_{Rf} = 100 \text{ W}$, $P_{H_2} = 4.10^{-3} \text{ mb}$) [204].

IV.3.2 Concentration en hydrogène

La figure IV-41 montre un spectre typique d'adsorption infra rouge de nos films pour lesquelles nous avons observé les trois pics caractéristiques de la présence de l'hydrogène : 640 cm^{-1} , 840 cm^{-1} et autour de 2100 cm^{-1} .

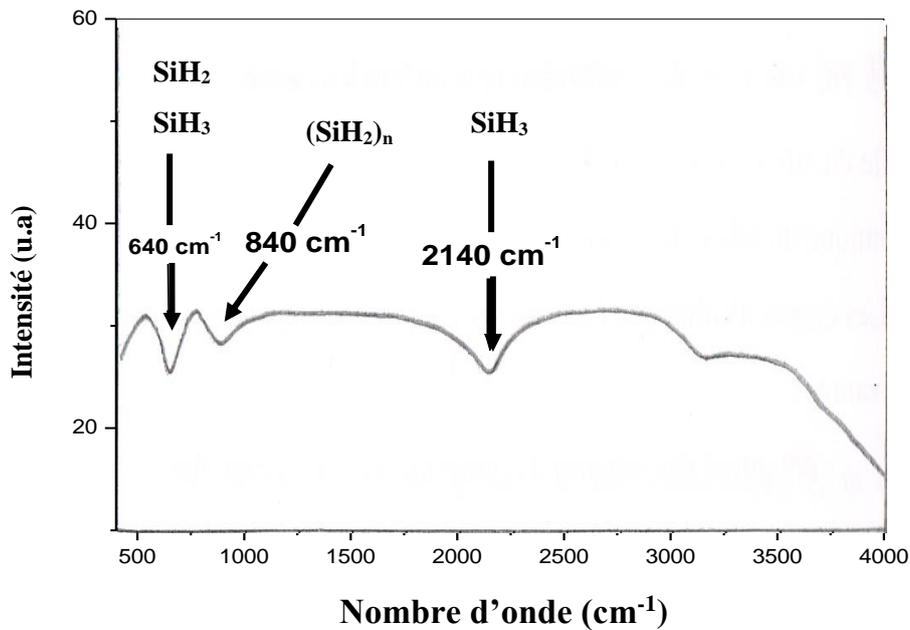


Figure IV-41 : Spectre typique de transmission infrarouge.

La concentration en hydrogène a été calculée à partir des relations (III-24) et (III-25) pour l'absorption autour de 640 cm^{-1} étant donné que ce dernier est le résultat de la contribution de tous les modes de vibration. La variation du taux d'hydrogène en fonction de la puissance P_{RF} est représentée sur la figure IV-42.

La figure IV-42 montre une fonction décroissante avec l'augmentation de la puissance P_{RF} , quels que soient les autres paramètres de dépôt tels que la température de substrat T_{sub} ou la pression du gaz. Le taux d'hydrogène que nous avons calculé varie de 30 à 7% dans la gamme de puissances étudiées. Nous avons remarqué une rapide décroissance au départ puis une tendance vers la saturation lorsque la puissance est élevée.

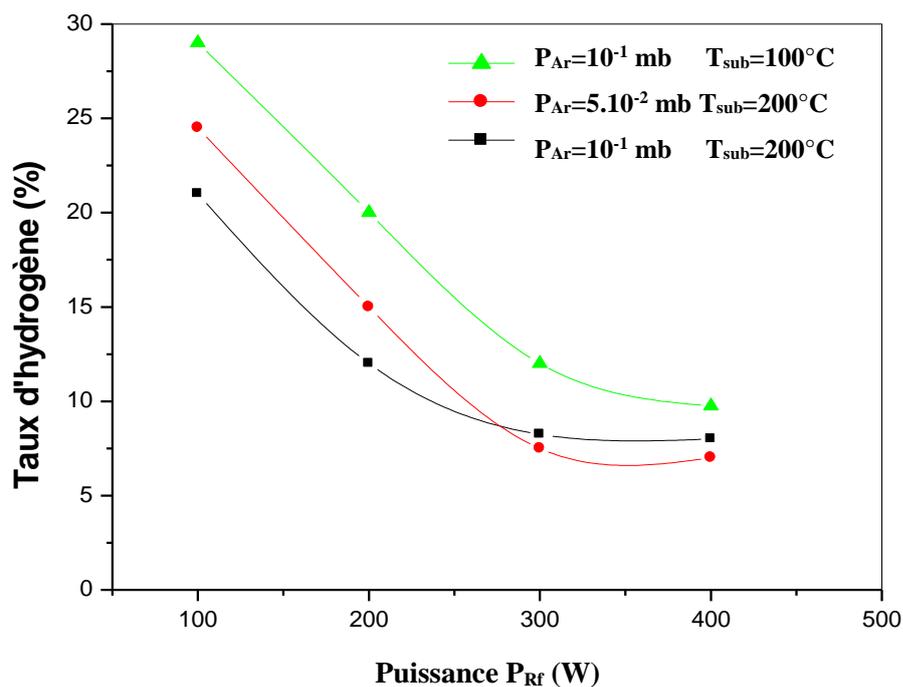
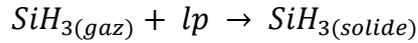
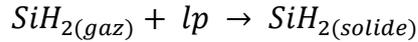


Figure IV-42 : Variation du taux d'hydrogène en fonction de la puissance P_{Rf} pour différentes conditions de préparation.

Les deux facteurs principaux qui influent directement sur la nature de la couche en croissance sont la température du substrat T_{sub} et le bombardement de la couche elle-même qui a un effet majeur sur la pulvérisation de l'hydrogène et la création des liaisons pendantes. D.C. Marra et al. [199] ont étudié l'influence de la température sur la composition chimique du film a-Si:H élaboré dans un plasma à couplage inductif à partir du silane SiH_4 dilué dans l'argon, ils ont conclu que les basses températures du substrat ($T_{sub} \approx 40^{\circ}C$) sont favorables pour la domination du radical SiH_3 en surface, à fur et mesure que T_{sub} augmente, la surface subit une transition de la composition chimique en faveur de SiH_2 à $200^{\circ}C$ et de SiH à $400^{\circ}C$.

Dans ce qui suit, le flux d'ions est ajusté à travers la puissance fournie P_{Rf} afin d'étudier l'influence des liaisons pendantes créées en surface sur la composition de la surface elle-même (figure IV-43).

SiH_2 et SiH_3 sont adsorbés à une liaison pendante sur la surface du film comme suit [199] :



lp : liaison pendante.

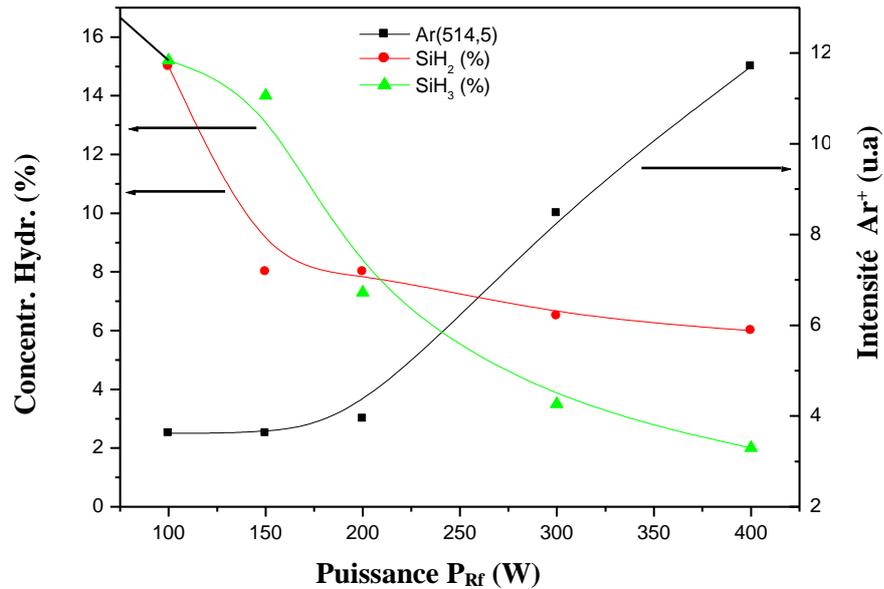
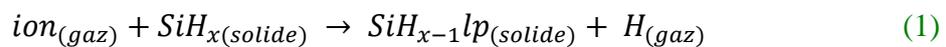


Figure IV-43 : Variation en fonction de la puissance P_{Rf} de l'intensité d'émission de $\text{Ar}^+(514,5\text{nm})$ au voisinage du substrat ($x=5\text{cm}$) et des concentrations de SiH_2 , SiH_3 dans la couche $a\text{-Si:H}$

($P_T = 2.10^{-1} \text{mb}$, $P_{H_2} = 2.10^{-2} \text{mb}$; $T_{sub} = 100^\circ\text{C}$) [205].

Nos résultats montrent qu'à 150 W la concentration en surface de SiH_3 est supérieure à celle du SiH_2 , on en conclut qu'à cette puissance ce radical est dominant dans notre plasma.

Des liaisons pendantes sont créées par le biais des ions du plasma près du substrat en bombardant la surface comme suit [199] :



En augmentant le flux d'ions le taux des liaisons pendantes augmente aussi au même titre que la réaction de dissociation (1) et (2) produisant une transformation de SiH_3 à SiH_2 , ce qui justifie le taux élevé de SiH_2 par rapport à SiH_3 pour une puissance élevée supérieure à 200W.

Notons que nos couches ne contiennent pas de l'hydrogène lié sous forme monohydrure Si-H (absence du mode classique à 2000 cm^{-1} dans les spectres correspondants). Ceci est en accord avec les résultats obtenus, par d'autres auteurs, dans le silicium pulvérisé [206-207]. Cette liaison monohydrure n'est généralement présente que dans les couches obtenues par décharge lumineuse, ce qui pourrait expliquer la meilleure qualité de leurs bonnes propriétés optoélectroniques (la photoconductivité). Les couches obtenues par pulvérisation cathodique se caractérisent par la présence des liaisons polyhydrides, et de ce fait, par une concentration de micro porosités qui se comportent comme des pièges vis-à-vis des porteurs photogénérés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse a consisté à étudier les plasmas radiofréquence utilisés pour les dépôts de couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Cette étude avait pour objectif d'accéder à une meilleure compréhension du plasma. Pour cela, un banc expérimental de mesure optique a été mis au point afin de comprendre certains phénomènes se produisant dans la phase gazeuse et de les concorder avec les paramètres essentiels, à savoir le type de gaz, la puissance, la pression et le pourcentage du mélange gazeux.

En effet, l'analyse des spectres d'émission obtenus nous ont permis, d'une part, d'identifier les diverses espèces chimiques émissives et de suivre leur évolution en terme d'intensité dans l'espace séparant la cible et le substrat. Les résultats des caractérisations spatiale et ponctuelles effectuées sur des décharges dans des gaz purs (Ar, He, H₂) ont montré que :

- La variation des intensités d'espèces émissives, dans l'espace inter-électrodes, présente une allure gaussienne, le phénomène d'excitation est plus important au cœur de la décharge que celui d'ionisation. La distribution d'énergie dans le plasma varie avec l'augmentation de la puissance.
- Les ions du silicium ne sont pas uniquement produits dans le plasma, mais sont aussi éjectés à partir de la cible dans l'état ionique ainsi que dans l'état neutre dans pratiquement les mêmes proportions avec une vitesse d'éjection de l'ordre de $6,10^6$ cm/s
- Près de la cible, l'intensité des raies d'émission varie linéairement avec la puissance. Celle des espèces Ar⁺, Si et Si⁺ ont la même dépendance.
- Les électrons près du substrat sont les moins énergétiques dans l'espace inter-électrodes, ils excitent beaucoup plus les faibles niveaux que les niveaux les plus élevés.
- Une transition abrupte entre le régime (α) et le régime (γ) a été observé à une puissance de l'ordre de 150 W
- Pour un plasma d'hélium, les collisions inélastiques sont très importante dans la zone cathodique, les électrons sont plus énergétiques, leur densité est plus importante.

- Les radicaux SiH_m sont formés dans le plasma, comme ils peuvent être formés en surface suite à une réaction de l'hydrogène avec le silicium de la cible.

Nous avons proposé un nouvel outil pour estimer le rendement de pulvérisation se basant sur le rapport d'intensités de l'espèce qui pulvérise la cible et celle éjectée. Grâce à une corrélation entre les valeurs du rendement théorique, basé sur les équations de Sigmund, et celles déduites expérimentalement nous avons pu mettre en évidence la présence de l'espèce neutre rapide créée suite à une collision de transfert de charge symétrique. Un facteur F a été défini afin d'estimer le pourcentage de contribution de cette espèce dans le processus de la pulvérisation cathodique. Ce facteur nous a permis de décrire le comportement de l'espèce rapide sous l'influence de la puissance et de la pression. Les résultats ont montré que :

- La présence de l'espèce neutre rapide est importante dans la zone adjacente à la cible.
- À basse pression, les espèces du plasma subissent moins de collisions, l'énergie des ions est plus importante qu'à haute pression, ce qui induit une génération augmentée de l'espèce rapide d'où une quantité plus importante de ce facteur.
- À haute pression, les collisions sont considérables, la génération des atomes rapides est moins importante, le facteur F est remarquablement réduit.
- Avec l'augmentation de la puissance, on obtient un accroissement de la production d'atomes rapides, la contribution des atomes rapides dans la pulvérisation augmente en même temps jusqu'à elle atteint une valeur maximale (entre 100 et 200W pour un plasma d'argon pur) où le processus d'ionisation qui l'emporte sur le processus de transfert de charge symétrique.
- La contribution des atomes rapides dans la pulvérisation de la cible est moins importante dans le plasma d'hélium que celle d'argon. Cette contribution chute rapidement avec l'augmentation de la puissance.

Nous avons pu observer l'effet du mélange gazeux sur l'émission des espèces dans les plasmas (Ar/H_2), (Ar/He), ($\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$), et fixer un taux optimal pour le dépôt.

Une caractérisation physico-chimique a été effectuée sur les dépôts réalisés, les résultats d'analyses ont montré que :

- La vitesse de croissance de la couche obtenue dans le cas d'un plasma d'argon sature lorsque la puissance est élevée (plus de 300 W).
- Le bombardement ionique du film en croissance réduit le taux d'hydrogène dans le film ainsi que le nombre d'atomes d'hydrogène liés à un seul atome de silicium.
- Lorsque la puissance augmente, les liaisons d'hydrogène SiH_3 se transforment en SiH_2 .
- Les liaisons monohydrides SiH sont absentes dans toute la gamme de puissance étudiée.

Références bibliographiques

- [1] R.C. Chittick, J.H. Alexander et H.S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).
- [2] L. Pawlowski, Dépôts Physiques, PPUR, Lausanne, Suisse (2003).
- [3] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: *Solid-State Science and Technology* 135, 980 (1988).
- [4] B. Grolleau, *Le vide, les couches minces*, 204 (1980).
- [5] A. Zairi, Thèse de doctorat ParisTech, Cluny (2013).
- [6] M.S Awamat, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (2008).
- [7] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis et L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 79-96 (2000).
- [8] A. Cornet et J.P. Deville « *Physique et Ingénierie des Surfaces* », Edition EDP Sciences (1998).
- [9] D. Bouchier, thèse de doctorat, Orsay (1985).
- [10] Société Française du Vide « *Cours d'obtention des couches minces* » vol. 3 (1994).
- [11] L. Tomasini, *La revue de métallurgie-CIT*, 411-419 (2001).
- [12] O. Burat, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (1991).
- [13] K.H. Muller, *J.Appl. Phys.*, A40, 209-213 (1986).
- [14] http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation_laser.
- [15] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>.
- [16] Y.W. Sun et Y.Y. Tsui, *Opt. Mater.*, 29, 1111 -1114 (2007).
- [17] J.L. Vossen et W. Kern, *Thin film processes*, Ed.Academic press (1978).
- [18] A. Richardt et A.M. Durand, « *La pratique du vide et des dépôts de couches minces* », Editions in fine, ISBN 2-84046-038-6 (1995).
- [19] R. Happop et P.S. Happop, *Thin Solid Films* 3, 109 (1969).
- [20] M.S Aida, thèse de doctorat d'état de l'Université Mentouri, Constantine (1994).
- [21] C. Nouveau, Thèse de doctorat, ENSAM, Cluny (2001).
- [22] A. Vapaille « *Résistivité des semi-conducteurs* », *Techniques de l'ingénieur*, K720, 1-13 (1989).
- [23] H.F. Sterling et R.C.G. Swann, *Solid-State Electronic*, 8, 653-654 (1965).
- [24] W.E. Spear et P.G. Le Comber, *Solid State Com.* 17, 1193 (1975).
- [25] M. Popescu, *J. Phys. IV C4* 6 33 (1996).
- [26] I. Solomon « *Amorphous semiconductors* » Ed. M.H. Brodsky Springer-Verlag, 189 (1979).

- [27] J.C. Knights, R. Lujan, *Appt. phys. Lett.* 35, 244 (1979).
- [28] D. Adler, *Solar Cells*, 2, 199 (1980).
- [29] H.J. Moller «*Semiconductors for solar cells*» Boston: Artech House 343 (1993).
- [30] C.H. Novion, D. Lesueur «*L'état métallique, propriétés électroniques et physiques* », Techniques de l'ingénieur, M40 1-19 (1979).
- [31] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 1492 (1958).
- [32] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
- [33] A. Ricaud «*Modules photovoltaïques, Filières technologiques* », Techniques de l'ingénieur D3 940, 1-11 (2006).
- [34] K. Zellama, L. Nedialkova, Y. Bounouth, L. Chahed, M. Benlahsen, A. Zeinert, V. Paret et M.L. Theye, *J. Non-Cryst. Solids* 198-200 81 (1996).
- [35] H. Okaniwa, K. Nakatani, M. Asano, K. Suzuki, M. Yano, M. Hirasaka et Y. Hamakawa, Institute of Electronics and Communication Engineers of Japan, *Transactions*, E66 34 (1983).
- [36] F. Lévy «*Physique et technologie des semiconducteurs* », presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [37] A. Scholz, B. Schehr et B. Schroder, *Solid State Communications* 85 (9) 753-757 (1993).
- [38] T.A. Abtew et D.A. Drabold, *Phys. Rev. B* 74 085201 (2006).
- [39] S. Yamasaki, U.K. Das et T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids* 299-302 185 (2002).
- [40] D.L. Staëbler et G.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 292 (1977).
- [41] M. Aguet et M. Ianoz, *Traité d'électricité, Haute tension*, École polytechnique fédérale de Lausanne, vol. XXII, éd. Presses polytechniques et universitaires romandes (1990).
- [42] G. Cuttone, C. Marchetta, L. Torrisi, G. Della Mea, A. Quaranta, V. Rigato et S. Zandolin, *IEEE. Trans. DEI*, Vol. 4, 218-223 (1997).
- [43] R.V. Latham «*High Voltage Vacuum Insulation: Basic concepts and technological practice* » Academic Press, London (1995).
- [44] K. Vollrath et G. Thomer, *Kurzzeitphysik*, Springer, Wien (1967).
- [45] J. M. Meek et J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, Clarendon Press, Oxford (1953).
- [46] L. Thérèse, thèse de doctorat l'Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [47] R. QOTBA, thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2005).

- [48] A.M. Pointu, J. Perrin et J. Jolly, Plasmas froids de décharge, techniques de l'ingénieur, D 2 830 (1998).
- [49] Köhler, K., D.E. Horne, et J.W. Coburn, J. Appl. Phys. 58, 3350 (1985).
- [50] S. Agouram, thèse de doctorat l'Université de Notre-Dame de la Paix, Namur (2003).
- [51] F.F. Chen, « Introduction to Plasma Physics » Plenum Press (1974).
- [52] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen, Spectrochim. Acta Part B, 57, 609 (2002).
- [53] P. Atkins et L. Jones « CHIMIE : Molécules, matière, métamorphoses » (trad. André Pousse), de boeck, États-Unis d'Amérique (trad. Bruxelles), 3^e éd. (1998)
- [54] S. Konstantinidis, Thèse de l'Académie Universitaire Wallonie-Bruxelles (2004).
- [55] R. Weller « *Handbook of Modern Ion-Beam Materials Analysis* » eds J. R. Tesmer et M. Nastasi, Materials research Society, Pittsburgh, Pa (1995)
- [56] J. A. Thornon, J. Vac. Sci. Technol. 15, 188 (1978)
- [57] A.V. Phelps, A.V. et B.M. Jelenkovic, Phys. Rev. A, 38 2975 (1988)
- [58] B. Chapman « *Glow Discharge Processes* » J. Wiley & Sons, New York, USA (1980).
- [59] S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo et W.D. Westwood « *Handbook of Plasma Processing Technology* » Noyes Publications (1990)
- [60] K.R. Hess et W.W. Harrison, Anal. Chem., 60, 691 (1988)
- [61] R. Payling, D. Jones and A. Bengston « *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* » John Wiley & Sons, New York, USA (1997).
- [62] I. Revel, thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse (1999).
- [63] Colin S. Willett « *Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms* » Pergamon Press (1974).
- [64] ASM Handbook, Surface Engineering : Volume 5, 1605-1625, USA (1994).
- [65] A. Lieberman et A. Lichtenberg « *Principles of plasma Discharge and Materials Processing* » John Wiley & Sons, New York, USA (1994).
- [66] M. Kaminsky « *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces* » Academic Press, New York (1965).
- [67] H.D. Hagstrum, Phys. Rev., 123(3) 758-765 (1961).
- [68] H. F. Winters, H. Coufal, C.T. Rettner, et D.S. Bethune, Phys. Rev., B 41 6240 (1990).
- [69] J.W. Cuthbertson, W.D. Langer et R.W. Motley, J. Nucl Materials, 196-198 (1992).
- [70] A. von Keudell « *Plasma surface interactions, Course on low temperature plasma physics and applications* » Eidhoven (1998).
- [71] M. W. Thompson, Phil. Mag., 18, 377-414 (1968).

- [72] G. Betz et K. Wien, *International J. Mass Spectrom. And Ion Processes* 140, 1-110 (1994).
- [73] C. Pedoussat, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1999).
- [74] R. Kenneth et R. Marcus, *Glow Discharge Spectroscopies*, New York: Plenum Press (1993).
- [75] P. Sigmund, R. Behrisch (Ed.), *Topics in Applied Physics*, Vol. 47, Springer-Verlag, Berlin, 9-72 (1981).
- [76] O. Durand-Drouhin, Thèse de l'Université d'Amiens (2001).
- [77] Y. Yamamura et H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62 (2), 149-253 (1996).
- [78] D. A. Thompson, *Radiat. Eff.* , 56,105 (1981).
- [79] G.K.Wehner et G.S. Anderson, « *The nature of physical sputtering, in Handbook of Thin Film Technology* » Eds. L.I. Maissel et R. Glang, McGraw-Hill Book Co. USA (1970).
- [80] J.A. Thornton et J.E. Greene « *Sputter deposition processes, in Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings* » Ed. R.F Bunshah, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1994).
- [81] K. Wasa, H. Adachi et M. Kitabatake « *Thin Film Materials Technology* » Springer, William Andrew Pub., NY, USA (2004).
- [82] R.V Stuart et G.K Wehner, *J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 7, 2345-2352 (1962).
- [83] D.E. Harrison et G.D. Magnuson, *Phys. Rev.* 122, 1421 (1961).
- [84] C. Lejeune Ed. « *Interactions Plasmas Froids Matériaux* » Editions de Physique, Les Ulis, France (1988).
- [85] P. Sigmund, *phys. Rev.*, 184, 383 (1969).
- [86] J. Bohdanský, J. Roth et H.L. Bay, *J. Appl. Phys.*, 51, 2861 (1980).
- [87] J. Bohdanský, *Nucl. Instrum. Methods B*, 587 (1984).
- [88] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth et W. Ottenberger. IPP 9/82, Inst. Plasma Physics, Garching, Germany (1993).
- [89] E.W. Thomas, R.K. Janev, J. Botero, J.J. Smith, et Y. Yanghui Qiu, INDC (NDS)-287 (1993).
- [90] L. Marchildon, « *Mécanique Quantique* » Université De Boeck, Bruxelles (2000).
- [91] J. Lindhard et M. Scharff, *phys. Rev.* 124, 128 (1969).
- [92] K.S.S. Harsha « *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films* » Elsevier Ltd. 955, 552-618 (2006)

- [93] B. Mauvernay, thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (2007).
- [94] O. E. Almen et G. Bruce, Nucl. Instr. Meth., 11, 257 (1961).
- [95] G. K. Wehner et D. Rosenberg, J. Appl. Phys., 32, 887 (1961).
- [96] H. Ismail, Appl. Phys. Rev, vol. 5, p. 759-764 (1970).
- [97] F. Simeon et R. Behrisch « *Note on the production of mirrors by cathodic bombardment, in On the Making of Reflecting Surfaces* » the Imperial College of Science and Technology, Fleetway Press, Ltd., London (1920).
- [98] R. Behrisch, Topics of Applied Physics, ed. H.K.V. Lotsch, vol. 52, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [99] R.G. Wilson, F.A. Stevie et C.W. Magee « *Secondary Ion Mass Spectrometry – A Practicall Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* » New York, John Wiley & Sons (1989).
- [100] D.M. Mattox « *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* » Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1998).
- [101] S. Rossnagel « *Sputtering and sputter deposition, in Handbook of Thin-Film Deposition Processes And Techniques* » 2nd Edition, Ed. K. Seshan, Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA (2002).
- [102] P. K. Rol, J. M. Fluit et J. Kistemaker, Physica, 26, 1000 (1960).
- [103] L.I. Maissel, « *The deposition of thin films by cathode sputtering, in Physics of thin films* » G. Hass et R. Thum Editors, New York. (1971).
- [104] G.K. Wehner, Phys. Rev., 102(3), 690-704 (1956).
- [105] A. Richardt et A.M. Durand, « *Les interactions ions énergétiques-solides* » Editions IN FINE (1997).
- [106] U.A. Arifov et R.R. Rakhimov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 24 666 (1960).
- [107] J.A. Montes de Oca, Thèse de doctorat Université de Bordeaux I (2002).
- [108] F. Mazen, Thèse de doctorat, INSA-Lyon (2003).
- [109] N. Guillon et R.Y. Fillit « *Analyse microstructurale de couches minces de Ti-B-N élaborées par pulvérisation cathodique magnétron* » J. Phys. IV France 08 Pr5-303-Pr5-308 (1998).
- [110] A. Richard et A.M. Durand, LE VIDE, Editions IN FINE (1994).
- [111] J.E. Greene « *Nucleation film growth and microstructural evolution, Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings* » ed. R.F. Bunshah, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1994).
- [112] F.C. Frank et J.H. Van Der Merwe, Proc. Soc. London A, 198, 205 (1949).

- [113] B.E. Aufderheide « Sputtered thin film coatings, in *Coatings Technology Handbook* » Ed. A.A. Tracton, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA (2006).
- [114] M. Ohring, « *The Material Science of Thin Films* », Academic Press, USA (1992).
- [115] J.E. Greene « *Physics of film growth from the vapor phase, in multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies : techniques, fundamentals, and devices* » Eds. O.Auciello, J.Engemann, Kluwer Academic Publisher, Netherlands (1993).
- [116] L. Gonzales, Phys. Rev. B 24, 3245(1981).
- [117] M. Volmer et A. Weber, Z. Phys. Chem., 119, 277 (1994).
- [118] M.M.R. Evans, J.C. Glueckstein et J. Nogami, Phys. Rev. B 53, 4000 (1996).
- [119] V. Musolino, A. Dal Corso et A. Selloni, Phys. Rev. Lett. 83, 2761 (1999).
- [120] I.N. Stanski, L. Krastanov, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Nat. Kl. Iib, 146, 797 (1939).
- [121] Y. Pauleau « *Handbook of Thin Films Materials, Deposition and Processing of Thin Films* » Academic Press, Volume 1, 455 (2002).
- [122] E. Lundgren, Phys. Rev. B 59, 2431(1999).
- [123] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk et J. Kirschner, Phys. Rev. B 52 8528 (1995).
- [124] A.M. Myers, J.R. Doyle, G.J. Feng, N. Maley, D.L. Ruzic et J.R. Abelson, J.Non-Cryst.Solids, 137&138, 783 (1991).
- [125] Y. Hoshi, E. Suzuki et H. Shimizu, Electrochim. Acta, 44, 3945 (1999).
- [126] S.P. Ju, C.I. Weng et J.G. Chang, J. Appl. phys., 89 (12), 7825 (2001).
- [127] L. Dong, R.W. Smith et D.J. Srolovitz, J. Appl. Phys., 80 (10), 5682 (1996).
- [128] R.W. Smith et D.J. Srolovitz, J. Appl. Phys., 79 (3), 1448 (1996).
- [129] B.A. Movchan et A.V. Demchishin, Fiz. Met. Metalloved., 28, 653 (1969).
- [130] J. A. Thornton, Annual Rev. of Mater. Sci., 7, 239 (1977).
- [131] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller et B. Rech, Thin Solid Films, 442, 80 (2003).
- [132] K. Meyer, I.K. Schuller et C.M. Falco, J.Appl.Phys., 52 (9), 5803 (1981).
- [133] G.M. Turner, I.S. Falconer, B.W. James et D.R. McKenzie, J. Appl. Phys., 65 (9), 3671(1989).
- [134] R.A. Hoffman, J.C. Lin et J.P. Chambers, Thin Solid Films, 206, 230 (1991).
- [135] M. Gilo et N. Croitoru, Thin Solid Films, 283, 84 (1996).

- [136] S. Gautier, E. Champion et D. Bernache-Assollant, J. Mater. Sci.-Mater. El., 10 (7), 533 (1999).
- [137] H. Kubota, J.S. Chen, M. Nagata, E. Kolawa et M.A. Nicolet, Jpn. J. Appl. Phys.1, 32 (8), 3414 (1993).
- [138] J.D. Demaree, C.G. Fountzoulas et J.K. Hirvonen, Surf. Coat. Technol., 86-87, 309 (1996).
- [139] R. Messier, A.P. Giri et R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A, 2 (2), 500 (1984).
- [140] P.B. Barna et M. Adamik, Thin Solid Films, 317, 27 (1998).
- [141] J. Perrin, Thèse de doctorat d'état de l'Université de Paris VII (1983).
- [142] J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky (Eds.) « The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon » vol. 55 Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [143] P. Awakowicz, Mater. Sci. Forum 287-288, 3-22 (1998).
- [144] M. Baeva, X. Luo, B. Pflerzer, T. Reipsilber et J. Uhlenbush, Sci. Technol. 9, 128-145 (2000).
- [145] E. Braca, J.M Kenny, D. Korzec et J. Engemann, Thin Solid Films, 394, 30-39 (2001).
- [146] P. Spatenka et H. Suhr Chem. Plasma, 13, 555-556 (1993).
- [147] W.L. Weise, M.W. Smith et B.M. Glennon « *Atomic transition probabilities* » National Bureau of Standards Washington, USA (1969).
- [148] http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form.
- [149] J. Perrin et J. Schmitt « *Réactivité dans les plasmas : applications au laser et traitement de surface* » Les éditions de Physique, Aussois, Les Ulis (1983).
- [150] A. Corney, Atomic and laser spectroscopy, Oxford University Press, Oxford 93-114 (1977).
- [151] C. K. Hanish, J. W. Grizzle et F. L. Terry, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 12, 323-331 (1999).
- [152] J.W. Coburn et M. Chen, J. Appl. Phys. 51 3134-3136 (1980).
- [153] J.H.M. Katsch, A. Tewes, E. Quandt, A. Goehlich, T. Kawetzki et H.F. Döbele, J. Appl. Phys. 88, 6232-6238 (2000).
- [154] N.G. Ferreira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, N.F. Leite et R.C. H. Mendes de Barros *Diam. Relat. Mater.* 6 472-475 (1997).
- [155] N. Attaf, thèse de doctorat de l'Université de Mentouri, Constantine (2004).
- [156] A. Zaamouche, thèse de l'Université, Nantes (1984).
- [157] J.B. Boyce, M. Stutzmann, P. Moore et I. Marshall. J.Non-Cryst. Sol. 77&78, 265-268 (1985).

- [158] H. Fritzche, Solar energy Materials 3, 447-501 (1980).
- [159] F.R. Jeffrey et M.E. Lowry, J. Appl. Phys. 52 (9) (1981).
- [160] Y.J. Chabal et C.K.N. Patel, J. Non-Cryst. Sol. 77&78 201-212 (1985).
- [161] M.H. Brodsky, M. Cardonna et J.J. Cuomo, Phys. Rev. B16 3556 (1977).
- [162] J.C Knights, G. Lubovsky et R.J. Nemanich, Phil.Mag. B37 478 (1978).
- [163] D. Ernis, thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1986).
- [164] P.Laborie, J.M.Rocard et J.A.Rees « sections efficaces électroniques et coefficients macroscopiques » Dunod Paris (1968).
- [165] Nist Atomic Spectra Database : <http://Science/Physics/Atomic-Physics>.
- [166] A. Francis, U. Czarnetzki, H.F. Döble et N. Sadeghi, Appl.phys.Lett. 71, 26, 29 Dec. (1997).
- [167] W.L. Wiese, J.W. Brault, K. Danzman, V. Helbig et M. Kock, Phys.Rev. A39, 2461 (1989).
- [168] M. Takai, T. Takagi, T. Nishimoto, M. Kondo et A. Matsuda, Surf. Coat. Technol. 131 50 (2000).
- [169] V.A. Godyak, R.B. Piejak et B.M. Alexandrovich, Phys. Rev. Letters, 68, 1, 40 (1992).
- [170] P.Belenguer et J.P.Boeuf. Phys. Rev. A, 41, 8, 4447 (1990).
- [171] K. Rozsa, A. Gallagher et Z. Donko, Phys. Rev E, 52, 913 (1995).
- [172] A. Bogaerts et R. Gijbels, J. Anal. At. Spectrom. 13, 721-726 (1998).
- [173] N. Benchiheb, M.S. Aida et N. Attaf, Material Science and Engineering, B 172, 191-195 (2010).
- [174] F.J. Kampas, J. Appl. Phys. 54, 2276 (1983).
- [175] Z. Wronski, J. Sielanko et J.L. Sullivan, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 1509 (1996).
- [176] A.V. Phelps, J. Appl. Phys. 76, 747 (1994).
- [177] A. Bogaerts et R. Gijbels, Spectrochim. Acta Part B 57, 1071 (2002).
- [178] A. Bogaerts et R. Gijbels, IEEE Trans. Plasma Sci. 27, 1406 (1999).
- [179] A. Bogaerts, M. van Straateen et R. Gijbels, Spectrochim. Acta Part B, 50 179 (1995).
- [180] A. Bogaerts et R. Gijbels, Spectrochim. Acta Part B 55, 437 (1998).
- [181] N. Benchiheb, F. Belahreche, N. Attaf et M.S. Aida, L. Hadjeris, O. Bougdira et B. Assouar « *Influence de la puissance sur l'émission optique du plasma Ar/H₂* » Congrès international CIPA'2007 (02-04 décembre 2007), Université Mohamed Boudiaf, Oran (2007).

- [182] N. Benchiheb, N. Attaf et M.S. Aida « *Caractérisation optique d'un plasma de dépôt de couches minces de a-Si:H* » Congrès international ICO2004 (22-23 novembre 2004), Université Ferhat Abbas, Sétif (2004).
- [183] A. Ricard « *Plasmas réactif* » Edition : Société Française du vide (1995).
- [184] C. Böhm et J. Perrin, Rev. Sci. Instrm. 64, 1 (1993).
- [185] G. Franz « *Low Pressure Plasmas and microstructuring Technology* » Hardcover Springer-Verlag, Berlin (2009).
- [186] D. Ghose, Vacuum 46 13 (1995).
- [187] W.H. Cramer et J.H. Simons, J. Chem. Phys., 269(5), 1272-1275 (1957).
- [188] W.H. Cramer, J. Chem. Phys., 30(3), 641-642 (1959).
- [189] N. Hadj zoubir, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (1995).
- [190] G. Turban, B. Drévillon, D.S. Mataras et D.E. Rapakoulias, « *Diagnostic of amorphous silicon (a-Si) plasma processes* », Plasma deposition of amorphous silicon based-materials, ed. By B. Giovanni, C.Pio, A. Madan ; Academic Press (1995).
- [191] J. Perrin « *Reactor design for a-Si :H deposition* », Plasma deposition of amorphous silicon based-materials, ed. By B. Giovanni, C.Pio, A. Madan ; Academic Press (1995).
- [192] S. Moshkaylov, M. Machida et D. Campos, App. Phys. Lett. 70 (18) (1997).
- [193] G.J. Meeusen, J. Appl. Phys. 71, 9 (1992).
- [194] P.F. Knewstubb et A.W. Tickner, J. Chem. Phys. 36, 674–683 (1962).
- [195] R.F.G. Meulenbroeks, A.J. van Beek, A.J.G. van Helvoort, M.C.M. van de Sanden et D.C. Schram, Phys. Rev. E 49, 4397–4406 (1994).
- [196] R.S. Mason, P.D. Miller et I.P. Mortimer, Phys. Rev. E55, 7462–7472 (1997).
- [197] A. Bogaerts et R. Gijbels, Phys. Rev. E, Vol. 65, 056402-1 (2002).
- [198] A. Bogaerts, J. Anal. At. Spectrom., 17, 768–779 (2002).
- [199] D.C. Marra, W.M.N. Kessels, M.C.M. van de Sanden, K. Kashefzadeh et E.S. Aydil, Surf. Sci. 530, 1-16 (2003).
- [200] R.S. Berry. Radiation research 59, 367 (1974).
- [201] J.B. Moreau. Rev. Phys. Appl. 3, 286 (1968).
- [202] J.L. Delcroix, C. Matos Ferreira et A. Ricard. « *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés* » CNRS (1975).
- [203] M.S. Aida, S.Boudjaadar, A. Chari et L. Mahdjoubi, Thin Solid Films, 207, 1-3 (1992).

- [204] M.S. Aida, N. Attaf, A. Benzegouta, L. Hadjeris, M. Selmi, O. Abdelwahab, *Phyl. Mag. Let*, Vol 76, N°2, 117-123 (1997).
- [205] N. Benchiheb, N. Attaf et M.S. Aida « *Caractérisation optique d'un plasma lors de la croissance des couches minces de a-Si:H* » Congrès international ICO2008 (08-10 novembre 2008), Université Ferhat Abbas, Sétif (2008).
- [206] D. Anderson et W. Paul, *Phil. Mag.* B44, 187 (1981).
- [207] T.D. Moustakas, *J. Electronic Mater.* 8, 391 (1979).

Diagnostic of sputtering discharge for thin films process.

Abstract :

Our study was carried out to a better understanding of the phenomena governing Rf glow discharge plasmas used for the deposition of amorphous silicon thin films by sputtering technique. The optical emission spectroscopy (OES) diagnostic technique allowed us to identify the different excited species present in the plasma and to study the influence of preparation conditions on their distributions in the space between electrodes. The transition phenomena between α and γ regimes, as well as the multiplication by Penning effect, are observed.

A new tool to estimate the sputtering yield based on the rate of sputtered atom intensity to projectile atom is proposed. It allows us to estimate experimentally the contribution of the fast atom created from the symmetric charge transfer collision in the target sputtering process.

A physicochemical analysis shows the existence of a correlation between the three essential regions in the reactor : target / plasma / substrate.

Key Words : *Amorphous silicon - Sputtering - Plasma – Optical emission spectroscopy – Fast neutral.*

تشخيص بلازما ترسيب الشرائح الرقيقة بالرش المهبطي.

ملخص :

أجريت الدراسة لفهم أفضل للظواهر التي تتحكم في البلازما الناتجة عن تفريغ توهجي راديوي المستعملة لترسيب شرائح رقيقة من السيليسيوم لامتبلور، بواسطة تقنية الرش المهبطي. وقد سمحت تقنية التشخيص بواسطة مطيافية الانبعاث الضوئي التعرف على أنواع العناصر المهيجة المتواجدة في البلازما ودراسة تأثير الظروف التجريبية على توزيعها في الفضاء البيئي للأقطاب. قد لاحظنا كذلك ظاهرتي الانتقال بين النظامين α و γ فضلا عن التضاعف بتأثير " بينينغ ".

تقترح أداة جديدة تقديرية لمردود الرش المهبطي، والتي تعتمد على النسبة بين شدتي الانبعاث الضوئي للذرة المنبعثة و ذرة الغاز، حيث تسمح لنا بتقدير تجريبي لمساهمة العنصر الحيادي السريع ، الناتج عن انتقال الشحنة المتناظر، في عملية الرش.

يبين التحليل الفيزيوكيميائي وجود ارتباط بين المناطق الأساسية الثلاثة في المفاعل :

الهدف / البلازما / المسند.

الكلمات المفتاحية : سيليسيوم لامتبلور - رش مهبطي - بلازما - مطيافية الانبعاث الضوئي - الحيادي

السريع.

Résumé :

Notre étude est menée en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent les plasmas initiés par une décharge Rf, utilisés pour les dépôts des couches minces de silicium amorphe, par la technique de la pulvérisation cathodique. La technique de diagnostic par spectroscopie d'émission optique (SEO) nous permet d'identifier les différentes espèces excitées présentes dans le plasma et d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur leurs distributions dans l'espace inter-électrodes. Le phénomène de transition entre les deux régimes α et γ , ainsi que celui de la multiplication par effet Penning, sont observés.

Un nouvel outil d'estimation du rendement de pulvérisation, basé sur le rapport de l'intensité de l'atome pulvérisé sur celle de l'ion projectile, est proposé. Il nous permet d'estimer expérimentalement la contribution, dans le processus de pulvérisation, des neutres rapides créés par transfert de charge symétrique (Ar,Ar⁺).

Une analyse physicochimique montre l'existence d'une corrélation entre les trois régions essentielles dans le réacteur : cible / plasma / substrat.

Mots clés : *Silicium amorphe - Pulvérisation cathodique - Plasma - Spectroscopie d'émission optique - Neutre rapide.*