



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 11 septembre 2019

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Par

Abderzak EL FARSY

**Détermination des fonctions de distribution des flux des espèces
neutres et ionisées en procédé HiPIMS et corrélations avec les
couches minces de type TiN déposées**

Composition de jury :

Anne-Lise THOMANN	Rapporteur	Directrice de Recherche, Laboratoire GREMI, CNRS - Université d'Orléans
Tibériu MINEA	Rapporteur	Professeur, Laboratoire LPGP, CNRS- Université Paris Sud
Agnès GRANIER	Examinatrice	Directrice de Recherche, Laboratoire IMN, CNRS - Université de Nantes
Amaël CAILLARD	Examineur	Chargé de Recherche, Laboratoire GREMI, CNRS - Université d'Orléans
Jean-François PIERSON	Examineur	Professeur, Institut Jean Lamour, CNRS - Université de Lorraine, Nancy
Ludovic DE POUQUES	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy
Jamal BOUGDIRA	Invité Co-directeur de thèse	Professeur, Institut Jean Lamour, CNRS - Université de Lorraine, Nancy

Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM - CS 50840-54011 Nancy Cedex

Université de Lorraine – Ecole doctorale : Chimie, Mécanique, Matériaux, Physique (C2MP)

Je dédie cette thèse à mon père

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Plasmas - Procédés - Surfaces (PPS) de l'institut Jean Lamour (IJL, UMR 7198) à Nancy. Je voudrais en premier lieu remercier Monsieur Thierry BELMONTE, actuel directeur de l'IJL, ainsi que Monsieur Eric GAFFET, qui dirigeait cet institut lors de mon arrivée, de m'avoir accueilli.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse Ludovic DE POUQUES et Jamal BOUGDIRA qui ont encadré ce travail. Je les remercie pour leur disponibilité, leur patience et leurs conseils. Merci Ludovic, j'ai beaucoup appris de tes compétences scientifiques. Merci Jamal pour l'accueil lors mon arrivée du Maroc.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Anne-Lise THOMANN et Monsieur Tibériu MI-NEA qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Agnès GRANIER et Amaël CAILLARD d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit et de faire partie du jury de thèse.

Je tiens à remercier Jean-François PIERSON d'avoir fait partie du jury de thèse ainsi que d'avoir collaboré pour caractériser les couches minces déposées.

Je remercie vivement Hassan CHATEL, mon maître de stage de master, de m'avoir recommandé à ce sujet de thèse.

Un grand merci à tout les membres de l'équipe (PPS) : Robert, Mohammed, Damien, Stéphane, Cédric, Thierry B, Thierry C, Thomas, Grégory, Julien, Gégis, Fred et Jacky qui ont toujours été là quand j'avais besoin d'eux.

Je remercie Mikaël Désécures, post-doctorant dans l'équipe à mon arrivée, qui m'a formé sur le réacteur et m'as initié à utiliser PYTHON.

Je remercie vivement Christine GENDARME qui a réalisé les analyses à la microsonde électronique ainsi que m'a formé à utiliser le microscope électronique à balayage. Je tiens également à remercier les membres du centre de compétence X-Gamma, Pascal BOULET, Ghouti MEDJAHDI et Sébastien DILIBERTO pour les analyses XRD. Un grand merci à Denis MANGIN qui a réalisé les analyses SIMS.

Je remercie mes collègues et amis doctorants et post-doctorants, Alaa, Ziad, Mahmoud, Vincent, Jordan, Fahad, Julien, Dimitri, Joris, Homam, Firas, Claudia, Vitalis, Oussama, Lim, Christophe, Soufiane, Mostapha, Rami, Liliane ... avec qui j'ai passé de très bons moments qu'ils soient liés au travail ou aux loisirs.

Mes remerciements vont également aux stagiaires dont j'ai eu la chance de participer à l'encadrement et qui ont contribué à ce travail : Madjid, Fadwa, Soufian et Azdhin.

Enfin, je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille (ma mère, mes frères Mohammed, Fouad, Abdeltif et Fatima) pour leur soutien et leurs encouragements.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale.....	5
Chapitre 1 Pulvérisation réactive cathodique magnétron (DC et HiPIMS) et diagnostics optiques	9
1.1 La pulvérisation réactive cathodique magnétron pulsée haute puissance	9
1.1.1 La pulvérisation cathodique.....	9
1.1.2 Le développement de la décharge magnétron	11
1.1.3 La pulvérisation réactive	12
1.1.4 La décharge magnétron pulsée haute puissance (HiPIMS).....	14
1.2 Transport des atomes neutres dans le procédé magnétron	19
1.3 Les diagnostics optiques en magnétron DC et HiPIMS	24
1.4 Objectifs principaux de la thèse.....	28
Chapitre 2 Réacteur et outils de diagnostics	31
2.1 Le réacteur magnétron.....	31
2.1.1 L'enceinte	31
2.1.2 Génération du plasma	33
2.2 Spectroscopie de fluorescence induite par diode laser (TD-LIF)	35
2.2.1 Principe de la fluorescence induite par laser (LIF).....	35
2.2.2 Avantages et limites	36
2.2.3 La source laser.....	37
2.2.4 Mesure de la fonction de distribution en vitesse des atomes Ti en décharge DC (TD-LIF)	41
2.2.5 Mesure résolue en temps de la fonction de distribution en vitesse des atomes Ti en décharge HiPIMS (TR-TDLIF)	47
2.3 Spectrométrie de masse	52
2.3.1 Description du spectromètre.....	52

2.3.2 Les analyseurs	53
2.3.3 Mesures résolues en temps	55
2.4 Sonde électrostatique.....	56
2.5 Caractérisation des couches minces	57
2.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	57
2.5.2 Microsonde électronique.....	59
2.5.3 Microscopie électronique à balayage	60
Chapitre 3 Etude du transport des atomes de Titane neutres pulvérisés en décharges magnétron DC et HiPIMS (en mélange Ar/N₂).....	61
3.1 Caractérisation du transport des atomes Ti en décharge R-DC.....	61
3.1.1 Optimisation de la mesure TD-LIF et ajustement théorique des profils expérimentaux.....	62
3.1.1.1 Mise au point de la mesure TD-LIF des AVDFs des atomes Ti	62
3.1.1.2 Calibration des mesures TD-LIF par TD-LAS	63
3.1.1.3 Ajustement théorique des AVDFs.....	66
3.1.2 Caractérisation de la quantité d'atomes Ti pulvérisée (proche de la cible) en procédé R-DC et en mélange Ar/N ₂	69
3.1.2.1 Caractérisation préliminaire par spectroscopie optique d'émission.....	69
3.1.2.2 Caractérisation par TD-LIF	71
3.1.3 Etude du transport de la vapeur pulvérisée	72
3.1.3.1 Evolution des flux	72
3.1.3.2 Evolution de l'énergie moyenne des atomes EN	76
3.2 Caractérisation du transport des atomes Ti en décharge HiPIMS et R-HiPIMS	78
3.2.1 Identification des trois populations d'atomes.....	78
3.2.1.1 Analyse des signaux TR-TDLIF	78
3.2.1.2 Atomes quasi-thermalisés	80
3.2.1.3 Calibration des mesures TR-TDLIF par TR-TDLAS	84
3.2.2 Etude de transport de Ti neutre dans le plasma d'Argon	85
3.2.3 Caractérisation du transport des atomes neutres Ti en mélange Ar/N ₂ (procédé R-HiPIMS).....	90
3.3 Conclusion.....	95

Chapitre 4 Caractérisation du transport des ions en décharge R-HiPIMS (en mélange Ar/N₂)..... 97

4.1 Ionisation de la vapeur en décharge HiPIMS.....	98
4.2 Transport des ions en décharge HiPIMS.....	99
4.2.1 Procédure appliquée pour la mesure de la TR-IEDF.....	99
4.2.2 Mise en évidence des quatre populations d'ions.....	101
4.3 La pulvérisation réactive : effet du pourcentage de N ₂ sur l'IEDF des ions Ti ⁺	103
4.4 Caractérisation d'autres types d'ions (Ti ²⁺ , N ⁺ , N ₂ ⁺ , Ar ⁺).....	105
4.5 Discussion sur les origines physiques possibles des quatre populations de Ti ⁺	108
4.5.1 Population des ions thermalisés (entre 0 et 2 eV).....	109
4.5.2 Deuxième population (entre 2 et 15 eV).....	110
4.5.3 Troisième population (entre 15 et 40 eV).....	112
4.5.4 Quatrième population (entre 40 et 100 eV).....	115
4.6 Conclusion.....	117

Chapitre 5 Caractérisations des dépôts de TiN et corrélations avec les diagnostics plasma 119

5.1 Préparation des substrats.....	119
5.2 Corrélation entre l'épaisseur des films et flux des espèces déposées.....	120
5.2.1 En procédé R-DC.....	120
5.2.2 En procédé R-HiPIMS.....	121
5.3 Corrélation entre l'énergie des espèces déposées et les orientations cristallographiques.....	123
5.3.1 En procédé R-DC.....	123
5.3.2 En procédé R-HiPIMS.....	128
5.4 Stoechiométrie des échantillons.....	131
5.5 Morphologie des échantillons.....	134
5.6 Conclusion.....	135

Conclusion générale 137
Tables des figures 143
Références..... 150

Introduction générale

La compréhension des processus gouvernant les procédés de dépôt de couches minces, en particulier par pulvérisation cathodique magnétron, est nécessaire pour répondre à la demande actuelle dans l'industrie. En effet, le dépôt de couches minces exige une parfaite maîtrise des procédés afin d'obtenir des propriétés spécifiques (optiques, électriques, mécaniques, etc...). La pulvérisation cathodique magnétron est une technique qui repose sur la création d'un plasma localisé, grâce à des aimants permanents, au voisinage de la cible composée du matériau à déposer. Les ions créés sont attirés et accélérés vers la cathode magnétron, dans la gaine cathodique, et acquièrent de l'énergie cinétique, qui est en partie transférée à la surface de la cible, induisant alors sa pulvérisation. De plus, si le mélange gazeux contient un gaz réactif, tel que l'oxygène ou l'azote, la pulvérisation est dite « réactive ». Les phénomènes contribuant à la pulvérisation (hormis pour la pulvérisation réactive) sont essentiellement physiques, c'est pourquoi ce procédé fait partie de la famille des procédés PVD (physical vapor deposition). La pulvérisation transforme le matériau massique de la cible en atomes qui se transportent en phase gazeuse et se condensent à la surface du substrat à traiter. Cette technique est très largement utilisée pour déposer des films minces (tels que les métaux, les oxydes, les nitrures et les céramiques) grâce au développement des méthodes à courant continu (DCMS) et radiofréquence (RFMS).

La connaissance du flux et de l'énergie déposés sur le substrat par les particules pulvérisées (neutres et ionisées) est essentielle pour une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des couches minces. En effet, ces particules transfèrent leur énergie et peuvent influencer sensiblement les processus élémentaires de croissance (mobilité des atomes sur la surface du substrat, adsorption, vitesse des réactions chimiques de surface si le procédé est réactif, etc...). Il en résulte qu'elles déterminent les propriétés des dépôts (microstructure et nanostructure, taille des grains, cristallinité, stœchiométrie, porosité, contraintes, adhérence sur les substrats, etc...). En procédés magnétrons conventionnels, les atomes pulvérisés restent très majoritairement à l'état neutre durant leur transport entre la cible et le substrat, l'un des paramètres fondamentaux qui affecte leur distribution en énergie est le produit « pression \times distance du substrat ». En effet, en fonction de ce produit, les atomes pulvérisés subissent plus ou moins de collisions qui modifient leur transport (vitesse et direction).

Les couches minces de types nitrures et oxydes offrent une gamme de propriétés plus larges que celles obtenues avec des dépôts purement métalliques. Pour les réaliser, le procédé doit

fonctionner en mode réactif, c'est-à-dire qu'un gaz réactif est introduit dans le réacteur plasma. De la même manière que le gaz réactif interagit avec le substrat pour former la couche souhaitée, ce même processus se produit sur la surface de la cible. De plus, l'ajout du gaz réactif peut modifier tous les paramètres de la décharge (température électronique, densité du plasma, coefficient d'émission secondaire d'électrons à la cathode...). Dans le cadre de cette thèse, nous avons focalisé notre étude sur le procédé de dépôt de nitrure de Titane en mélange Ar/N₂.

La majeure partie des atomes pulvérisés en décharge magnétron conventionnelle (DCMS) et qui se dépose sur le substrat étant à l'état neutre, leur trajectoire est très difficile à contrôler. La limitation de ce procédé a été mise en évidence dans le cas de dépôts à forte valeur ajoutée, concernant notamment la réalisation de couches minces sur des surfaces à géométrie complexe (typiquement 3D ; e.g. tranchées en microélectronique, couches dures et adhérentes sur des pièces de dimensions centimétriques, etc...). Afin de s'adapter à ces nouvelles exigences, la pulvérisation cathodique magnétron pulsée haute puissance (HiPIMS : high power impulse magnetron sputtering) a été développée au début des années 2000. Grâce à l'ionisation d'une partie des particules pulvérisées, il a été par conséquent possible d'améliorer les dépôts, dans les régions où l'apport de matière était déficitaire (effet d'ombrage, pièces à fort rapport d'aspect, etc...), en polarisant les substrats.

L'objectif de cette thèse est l'étude du transport des espèces pulvérisées neutres et ionisées dans les décharges DCMS et HiPIMS. Le moyen de diagnostic mis au point pour la caractérisation des espèces neutres est la fluorescence induite par diode laser. Le développement de ces lasers à semi-conducteurs, d'une grande finesse spectrale, a permis d'améliorer considérablement le diagnostic des espèces gazeuses et a rendu possible l'investigation des atomes neutres pulvérisés (Titane dans ce travail). Les espèces ionisées sont caractérisées par spectrométrie de masse.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante. Le premier chapitre commence par introduire la pulvérisation réactive cathodique magnétron. On y décrit les processus fondamentaux, y compris les effets du gaz réactif, qui interviennent dans les procédés en courant continu (R-DC) et pulsé haute puissance (R-HiPIMS). Ensuite, nous décrivons les processus de transport des atomes neutres pulvérisés. De plus, ce chapitre introductif présente les principaux diagnostics optiques développés par la communauté « procédés magnétron », et particulièrement celui de la spectroscopie laser appliquée à la caractérisation du transport des espèces pulvérisées. Enfin, la problématique et les objectifs de la thèse terminent le chapitre.

Dans le chapitre 2, nous décrivons le réacteur et les diagnostics plasma utilisés pendant cette thèse. La première partie décrit le réacteur magnétron sur lequel tous les diagnostics et les dépôts ont été réalisés. La section suivante détaille les principes de la fluorescence induite par laser, en particulier l'utilisation des diodes laser (TD-LIF : tunable diode laser induced fluorescence). Les dispositifs expérimentaux et la procédure d'analyse des données

obtenues par TD-LIF sont détaillés. La méthode de synchronisation des signaux qui a permis de réaliser des mesures TD-LIF résolues en temps (TR-TDLIF) est présentée. Les dernières sections sont dédiées à la spectrométrie de masse et aux techniques de caractérisation des dépôts, telles que la microscopie électronique à balayage (SEM) et diffraction des rayons X (XRD).

Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation précise du transport des atomes neutres pulvérisés.

La première partie est consacrée au procédé R-DC (TD-LIF). On commence par les expériences qui ont permis d'optimiser la mesure de la fonction de distribution en vitesse. Puis, deux modèles d'ajustement théorique des données expérimentales, permettant de bien séparer la population des atomes énergétiques (EN) de celle des atomes thermalisés (TH), y sont étudiés. Ensuite, les mesures de fluorescence étant relatives, la méthode de calibration, qui permet d'obtenir des valeurs absolues, par spectroscopie d'absorption induite par diode laser (TD-LAS) est décrite. L'effet de l'ajout d'azote, sur la quantité d'atomes pulvérisés, est montré sur les mesures effectuées proches de la cible. A la fin de cette première partie, le transport des atomes neutres Ti est discuté en s'appuyant sur les évolutions, des flux, densités, températures de la population TH et énergies moyennes de atomes EN, obtenues en fonction de la distance par rapport à la cible.

La deuxième partie est dédiée à l'étude de la cinétique du transport en procédé R-HiPIMS. Les mesures TR-TDLIF des fonctions de distribution en vitesse axiale (perpendiculaire à la surface de la cible), réalisées avec une finesse spectrale très élevée, une bonne résolution spatiale et une très bonne résolution temporelle, ont permis d'identifier trois régimes de transport. En effet, une troisième population a été détectée sur le signal TR-TDLIF, et cette population est appelée « population d'atomes quasithermalisés (QTH) ». Elle a une distribution anisotrope et un régime de transport intermédiaire (transport quasi-diffusif) entre le transport balistique des atomes EN et le transport diffusif de la population TH. Nous avons suivi la même procédure expérimentale qu'en décharge DC pour la calibration et l'investigation des paramètres plasma (pression, tension, mélange gazeux, distance par rapport à la cible...). De plus, on montre que la chute du flux des atomes EN avec la distance par rapport à la cible est principalement due à la dispersion de ces derniers dans le cône d'émission/de pulvérisation. La fin de cette partie est consacrée à la caractérisation de l'effet de l'azote.

Pour bien caractériser le procédé réactif-HiPIMS, les ions (Ti^+ , Ti^{++} , N^+ , Ar^+ et N_2^+) sont mesurés par spectrométrie de masse. Dans le chapitre 4, on commence par présenter une comparaison entre les deux procédés DC et HiPIMS, en terme d'ionisation de la vapeur pulvérisée (Ti^+ et Ti^{++}). Ensuite, des mesures résolues en temps des fonctions de distribution en énergie des ions Ti^+ (TR-IEDF : time resolved-ions energy distribution function) sont montrées. Elles mettent en évidence quatre populations d'ions. La contribution de chaque population est calculée. Leur évolution temporelle est étudiée en fonction de la distance par rapport à la cible (5 et 12 cm), la pression (3, 5 et 20 mTorr) et le pourcentage de N_2 dans le

mélange gazeux (0, 1, 3 et 7 % de N_2). De plus, des mesures moyennées dans le temps ont également été effectuées pour pouvoir caractériser les ions avec plus de pourcentages de N_2 (une dizaine des mélanges gazeux entre 0 et 10 % en mesures moyennées alors que seulement quatre mélanges en mesures temporelles). Le but de ces dernières est de les corrélérer/discuter plus précisément avec les mesures réalisées sur les atomes neutres Ti par TR-TDLIF. Dans la dernière section, des hypothèses sur l'origine physique de chaque population d'ions sont proposées et discutées.

Le cinquième chapitre est consacré aux toutes premières corrélations entre les propriétés des espèces neutres et ionisées qui se déposent sur le substrat et celles des couches minces de nitrure de Titane obtenues en procédés R-DC et R-HiPIMS. La première section concerne la corrélation entre la vitesse de dépôt (déterminée par SEM) et les flux des atomes Ti neutres et ionisés. Dans la deuxième, la structure cristalline (XRD) et la stœchiométrie (microsonde électronique) des échantillons sont discutées.

Chapitre 1

Pulvérisation réactive cathodique magnétron (DC et HiPIMS) et diagnostics optiques

1.1 La pulvérisation réactive cathodique magnétron pulsée haute puissance

1.1.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique largement utilisée pour le dépôt des couches minces où le revêtement à la surface d'un matériau pour modifier les propriétés. Cette technique a connu un essor important avec le développement du système de type diode (RF ou DC). En effet, entre les deux électrodes, la cathode (cible) et l'anode (porte-substrat), le champ électrique créé par la tension appliquée conduit à l'ionisation du gaz introduit, formant ainsi un plasma. Les ions produits dans le plasma sont attirés et accélérés vers la cible dans la gaine cathodique et acquièrent de l'énergie cinétique de quelques dizaines à plusieurs centaines d'eV, qui est en partie transférée à la surface de la cathode. Le bombardement de la cible, par les ions énergétiques provoque des collisions en cascade entre les atomes de la cible, générant ainsi la pulvérisation d'atomes, comme illustré sur la figure 1.1. De plus, les interactions ions-surface induisent l'émission des électrons secondaires qui jouent un rôle crucial pour l'entretien de la décharge [1].

Le bombardement ionique de la cible produit une vapeur due à un processus purement physique, signifiant ainsi que la pulvérisation cathodique appartient à la classe des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD : physical vapour deposition) qui comprend plusieurs autres techniques comme l'évaporation par faisceau d'électrons et l'ablation laser.

Le taux de pulvérisation, défini comme étant le rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés et le nombre d'ions incidents, est un paramètre très important pour le procédé de pulvérisation. Ce paramètre dépend de l'énergie de liaison des atomes à la surface de la cible, de la masse des ions incidents et de celle des atomes de la cible. La figure 1.2 montre le taux de pulvérisation, en fonction de l'énergie des ions (Néon et Argon) incidents, d'une cible de Titane [2]. Dans la mesure où les atomes incidents sont peu énergétiques (<100 eV), ils

induisent peu de pulvérisation (effet de seuil) et pour des énergies supérieures à quelques keV, le phénomène d'implantation devenant conséquent, c'est-à-dire que les ions très énergétiques pénètrent profondément sous la surface de la cible, le taux de pulvérisation n'est pas forcément amélioré. C'est pourquoi les tensions d'accélération des ions optimales pour la pulvérisation sont souvent comprises entre 200 et 800 V.

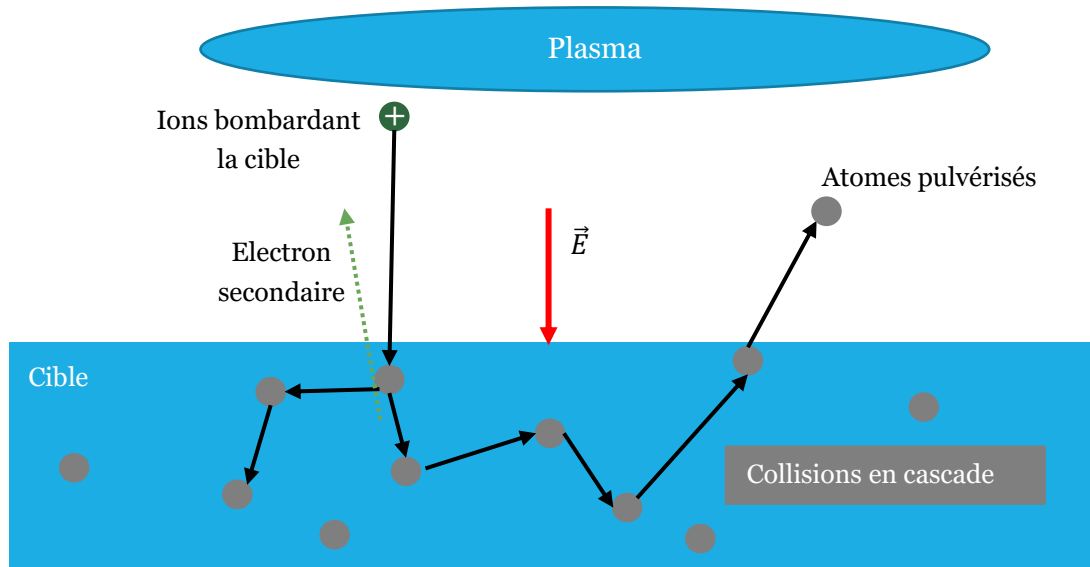


Figure 1.1 Illustration schématique du processus de pulvérisation.

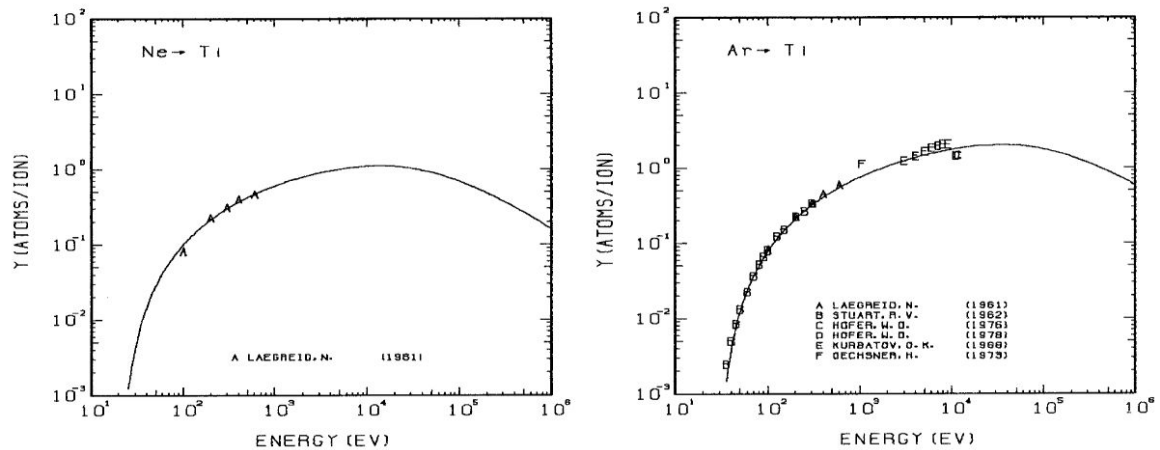


Figure 1.2 Taux de pulvérisation du Titane en fonction de l'énergie de l'ion incident (Néon à gauche et Argon à droite) [2].

1.1.2 Le développement de la décharge magnétron

Les atomes pulvérisés, en phase de transport entre la cible et le substrat, subissent des collisions avec le gaz porteur qui provoquent des changements de leur directivité et de leur distribution en énergie. La gamme de pressions de fonctionnement de la pulvérisation cathodique classique se situe généralement entre 100 et 750 mTorr. Le libre parcours moyen des atomes pulvérisés est alors faible (très inférieur au cm). Par conséquent, pour améliorer le transport, augmenter la vitesse de dépôt et ainsi rendre les procédés de pulvérisation cathodique rentables industriellement, il est nécessaire de diminuer la pression dans l'enceinte pour limiter les pertes (vers les parois du réacteur) des atomes pulvérisés. Cependant, produire et maintenir les décharges de type diode à pression relativement faible (quelques mTorr), demande des tensions extrêmement élevées (jusqu'à quelques dizaines de kV) d'après la loi de Paschen [3]. En effet, le libre parcours moyen des électrons et la longueur d'ionisation sont très grands. Pour minimiser la tension, il est donc nécessaire de confiner les électrons au voisinage de la cathode à l'aide d'un champ magnétique \vec{B} . C'est avec cet objectif que la décharge magnétron a été développée durant les années 60 en plaçant deux aimants permanents de polarités inverses à l'arrière de la cible à pulvériser [4].

Le principe consiste à modifier la trajectoire des électrons. Le mouvement des électrons suit une trajectoire cycloïdale correspondant à la fois à une rotation autour des lignes de champ magnétique (mouvement de Larmor) et à une vitesse de dérive azimutale circulaire perpendiculaire au champ électrique et à \vec{B} (Figure 1.3 - (a)) qui s'exprime comme suit :

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (1.1)$$

Ce type de trajectoire confine donc considérablement les électrons secondaires et augmente leur temps de résidence dans le plasma. Il en résulte le degré d'ionisation du gaz et le rendement de pulvérisation augmentent, et la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge diminue fortement (quelques centaines de volts). L'intensité du champ magnétique au voisinage de la cathode doit être suffisante pour confiner uniquement les électrons ($r_{L \text{ électron}} \ll r_{L \text{ ions}}$; r_L étant le rayon de Larmor). En général, les champs utilisés sont de quelques centaines de Gauss, les ions ne ressentent pas ce champ magnétique et sont simplement accélérés par le champ électrique vers la cathode.

La vitesse \vec{v}_d est maximale dans la région où \vec{B} est perpendiculaire au champ électrique, c'est-à-dire \vec{B} parallèle à la surface de la cible. Le plasma y est alors plus dense et l'érosion de la cible y est maximale (piste d'érosion visible sur la figure 1.3 - (b)). Pour augmenter la surface de pulvérisation de la cible, des cathodes cylindriques magnétron ont été développées. La configuration du champ magnétique est similaire à celle des magnétrons plans [5]. Ces dernières permettent d'améliorer la pulvérisation de la matière de la cible avec des valeurs globalement supérieures à 70% alors que celles des cibles planes ne sont comprises qu'entre 20 et 40 % [6–8].

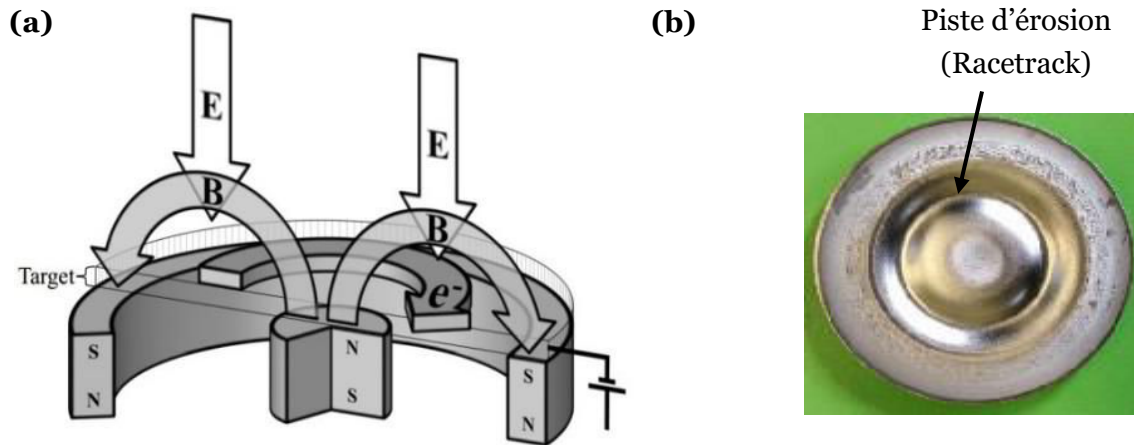


Figure 1.3 (a)- Schéma de la vitesse de dérive des électrons associée à une cathode magnétron circulaire et plane. (b) piste d'érosion (racetrack).

Obtenir des couches minces avec une bonne adhérence, une microstructure et une interface appropriées, contrôlables et reproductibles, est important pour toutes les applications. Néanmoins, la pulvérisation magnétron ne possède qu'un nombre limité de paramètres à ajuster pour contrôler le dépôt, tels que la pression du gaz et la température du substrat [9]. Mais il est bien connu que l'assistance des ions du plasma pour la croissance des films peut modifier considérablement leur microstructure et leurs propriétés. L'utilisation des magnétrons déséquilibrés était une première approche pour mettre à profit les ions durant la croissance [10]. En décharge magnétron conventionnelle (DC ou RF), les ions sont principalement ceux créés à partir du gaz porteur et ils sont transportés, en suivant les électrons, vers le substrat grâce à la configuration du champ magnétique (lignes de champ ouvertes jusqu'au substrat). Quant aux atomes pulvérisés, ils restent essentiellement neutres car ils passent trop vite (énergie de quelques eV) dans le plasma pour pouvoir être ionisés.

Enfin, le développement des méthodes de pulvérisation réactive cathodique à courant continu (R-DCMS) et radiofréquence (R-RFMS) a permis de déposer une large gamme de couches minces de matériaux tels que les métaux, les oxydes [11], les nitrures [12–14] et les céramiques [15].

1.1.3 La pulvérisation réactive

Les couches minces composées (nitrures et oxydes) offrent une gamme plus large de propriétés électriques, optiques et mécaniques. Pour les réaliser, un gaz réactif (N_2 ou O_2) est ajouté dans le gaz (Argon en général). La particularité avec le gaz réactif est qu'il a une certaine affinité chimique avec les atomes métalliques de la cible pour former une couche composée à la surface de cette dernière. Cette couche à la surface de la cible change alors

tous les paramètres du procédé, tels que la tension de décharge, le taux de pulvérisation, le coefficient d'émission des électrons secondaires (γ = nombre d'électrons secondaires / ion incident), etc... [16]. La formation de la couche composée peut impliquer plusieurs mécanismes dans le cas des nitrures. Le premier est l'adsorption des atomes neutres d'azote (ou des molécules N_2 , mais de manière générale l'adsorption des atomes est beaucoup plus probable que celle des molécules [17–19]) à la surface de la cible [20] quand l'affinité chimique entre le gaz et le métal est très forte. Le deuxième concerne le bombardement des ions N_2^+ et/ou N^+ sur la cible, pouvant ainsi former une couche plus épaisse que la méthode de formation précédente [21]. Il existe une autre possibilité de formation d'une couche de nitrure, mais elle nécessite de chauffer la cible, or la cible est activement refroidie en procédé magnétron. La formation du nitrure intervient sur toute la cible, mais elle reste limitée dans la piste d'érosion car la pulvérisation est la plus importante [22].

Lorsqu'il y a nitruration de la cible, on parle d'empoisonnement du métal parce que la liaison chimique (liaison covalente) entre les produits du gaz réactif et le métal est généralement plus forte que la liaison métallique. Cela a pour conséquence de diminuer le taux de pulvérisation et de modifier le coefficient d'émission d'électrons secondaires. Ce dernier diminue légèrement (~5 %) dans le cas du nitrure de titane (TiN) et peut augmenter pour d'autres composés comme par exemple le nitrure d'Aluminium (cela dépend du matériau de la cible [23]).

D'un point de vue technologique, le dépôt par pulvérisation réactive d'un film composé uniforme avec une composition ajustable et une vitesse de dépôt optimale est un véritable défi. La diminution du taux de pulvérisation à cause de la nitruration ou l'oxydation de la cible entraîne une chute de la vitesse de dépôt. Par conséquent, il est souhaitable de contrôler le procédé en ajoutant une quantité suffisante de gaz réactif dans le mélange gazeux de manière à obtenir un film composé de stœchiométrie souhaitée sur le substrat tout en maintenant une surface de la cible la moins empoisonnée possible afin de favoriser sa pulvérisation et donc une vitesse de dépôt raisonnable. Le processus de pulvérisation cathodique est non linéaire et présente généralement un comportement d'hystérésis par rapport au flux de gaz réactif injecté (voir Figure 1.4). Deux régions sont distinguées en fonction de ce dernier. La première, à faible débit d'oxygène, est définie comme étant le mode métallique et se caractérise par une vitesse de dépôt relativement élevée mais la stœchiométrie désirée n'est en général pas atteinte. La deuxième région, à fort débit de gaz réactif, est définie comme étant le mode composé où la couche déposée est stœchiométrique mais la vitesse de dépôt est faible. Entre ces deux régions, le procédé n'est pas stable, il dérive dans le temps et cette dérive dépend de l'historique des paramètres de fonctionnement du procédé et de la cible. Il est alors parfois très bénéfique de faire fonctionner le procédé dans la région d'hystérésis pour garder une raisonnable vitesse de dépôt et obtenir la bonne stœchiométrie. L'hystérésis est également liée au coefficient d'émission des électrons secondaires et dans le cas de la pulvérisation d'une cible de Titane en mélange Ar/ N_2 , une hystérésis très étroite a été détectée par Abadias et al [24] car la modification de ce coefficient reste faible.

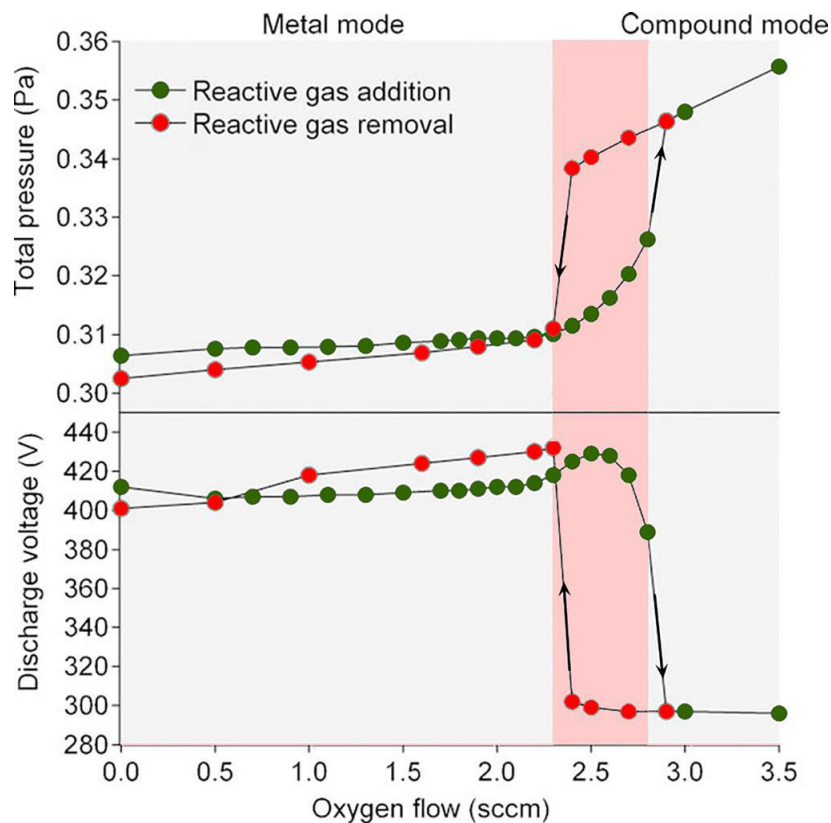


Figure 1.4 Evolutions de la tension (bas) et la pression totale (haut) en procédé DC magnétron avec une cible d'Aluminium en fonction du débit d'oxygène. Les courbes vertes correspondent à l'ajout d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ durant les mesures alors que pour les courbes rouges, le pourcentage d'oxygène a été diminué. La pression partielle d'argon et le courant ont été maintenus constants à 2.2 mTorr et 0.3 A respectivement [5].

1.1.4 La décharge magnétron pulsée haute puissance (Hi-PIMS)

En procédé magnétron conventionnel, le degré d'ionisation des particules pulvérisées reste très faible (~1%) durant leur transport entre la cible et le substrat [25–27]. Pour certaines applications, il est nécessaire d'améliorer la qualité des films déposés, par exemples en termes de propriétés mécaniques (film plus dense de porosité réduite, meilleure résistance à la corrosion, protection d'outils de coupe), et de conformité dans le cas de substrats à géométries complexes 3D. Ces objectifs sont très difficiles (pour ne pas dire impossible) à atteindre en procédé magnétron classique (DC) car les atomes déposés sont essentiellement neutres. L'augmentation de la fraction des particules ionisées est alors fondamentale car l'interface couche-substrat et la microstructure peuvent être plus efficacement modifiées en polarisant le substrat. Pour réaliser cela, des réacteurs de dépôt physique en phase vapeur

ionisée (IPVD_ ionized physical vapor deposition) ont été développés durant les années 90 [28–32] afin d’ioniser une fraction des atomes neutres provenant de la cible.

Les procédés IPVD consistent en une décharge magnétron assistée par une source de plasma supplémentaire qui ionise la vapeur pulvérisée, générée dans la zone située entre le substrat et la cathode magnétron. Parmi les sources plasmas utilisées, il y a la décharge hélicon [33], le plasma micro-onde [34], le plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance) [35], mais la plupart des réacteurs IPVD utilisent des décharges radiofréquences (RF-IPVD) [28,29,36,37]. La décharge secondaire crée typiquement un plasma relativement dense de densité électronique de l’ordre 10^{17} - 10^{18} m^{-3} [36] permettant de réduire la longueur d’ionisation de la vapeur pulvérisée à quelques centimètres [38]. Toutefois, certains inconvénients peuvent être rencontrés dans les procédés RF-IPVD. En effet, l’ajout d’une antenne radiofréquence implique des modifications de la chambre du réacteur, et elle peut également être pulvérisée et générée des impuretés indésirables dans les dépôts [39,40]. De plus, le degré d’ionisation peut être trop faible pour des applications spécifiques telles que le remplissage de tranchées, ainsi que pour les nouvelles demandes de revêtements fonctionnels.

Afin d’améliorer encore le degré d’ionisation de la vapeur pulvérisée, sans introduire une antenne supplémentaire dans le réacteur, Kouznetsov et al [41] ont proposé, à la fin des années 90, d’augmenter la puissance de la décharge mais de pulser la tension appliquée à la cible. Les évolutions du courant et de la tension obtenues pour une fréquence de 50 Hz et des impulsions d’environ 100 μs sont montrées sur la figure 1.5 – (b). L’idée générale est de générer une décharge DC à haute puissance pendant un temps T_D très court, puis de laisser une post-décharge environ 100 fois plus longue ($T_{PD} = 100 T_D$) (Figure 1.5 – (a)). C’est une décharge impulsionnelle haute puissance HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) [16,38,42–48]. Cette décharge pulsée permet d’atteindre dans la plupart des cas des degrés d’ionisation de la vapeur pulvérisée dépassant 50% [49–52], directement dans le plasma magnétron grâce à des impulsions de densité de puissance de l’ordre de quelques kW/cm^2 et des fortes densités électroniques ($\sim 10^{19}$ m^{-3} contre $\sim 10^{17}$ m^{-3} en magnétron conventionnel) [47,52–54].

Le caractère impulsionnel évite alors une trop grande élévation de la température de fonctionnement de la cathode/cible et les passages à l’arc. En effet, les arcs sont caractérisés par une forte augmentation du courant et une diminution de la tension [55]. La forte densité de courant peut générer des microparticules ou des gouttelettes qu’il faut généralement éviter durant la croissance des couches car elles représentent des défauts indésirables [56].

Le procédé HiPIMS a été utilisé avec succès pour la croissance de différentes couches composées de haute qualité. En effet, par comparaison avec le procédé classique DCMS, ce procédé a permis d’atténuer la rugosité de surface des couches minces [57,58], d’avoir des films de haute densité sur des substrats à basse température [59], d’améliorer la conductance électrique [60,61] et la cristallinité lorsque le dépôt est réalisé sur des substrats complexes [62].

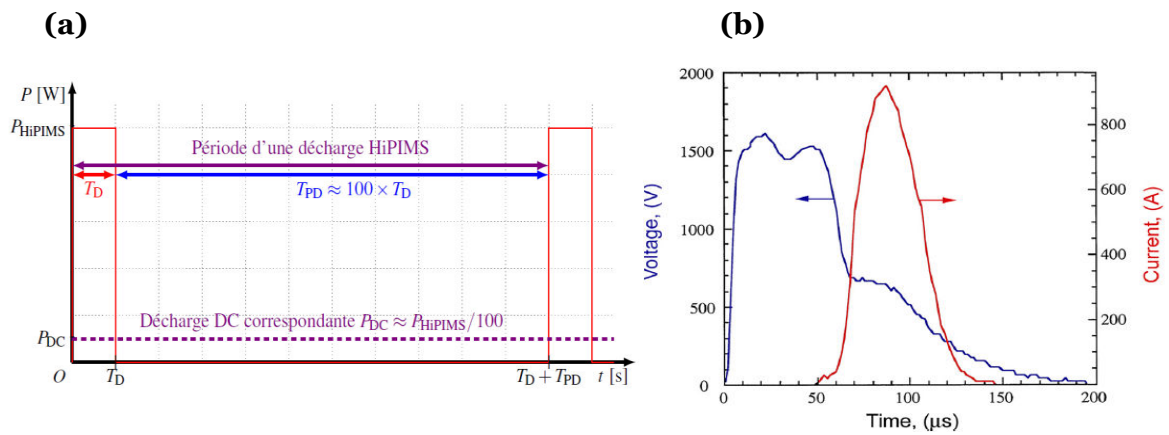


Figure 1.5 (a) Illustration schématique d'une décharge HiPIMS (en rouge) avec un rapport cyclique de 1% : à puissances moyennes identiques, la cible "voit" une décharge DC de puissance instantanée 100 fois plus faible que pendant la décharge HiPIMS. (b) Evolutions de la tension et du courant magnétron pendant une impulsion HiPIMS (d'après [41]).

De plus, au cours de sa thèse, Petr VASINA a montré la différence entre le remplissage des tranchées d'un substrat de Silicium par les deux procédés DCMS et HiPIMS (Figure 1.6) (voir [63], page 108). Lorsque la vapeur pulvérisée est essentiellement neutre (cas du procédé DCMS), les tranchées ne sont pas remplies par les atomes métalliques alors que dans le cas du procédé HiPIMS, la trajectoire des ions dans la gaine, perpendiculaire à la surface globale du substrat, a conduit à un remplissage parfait.

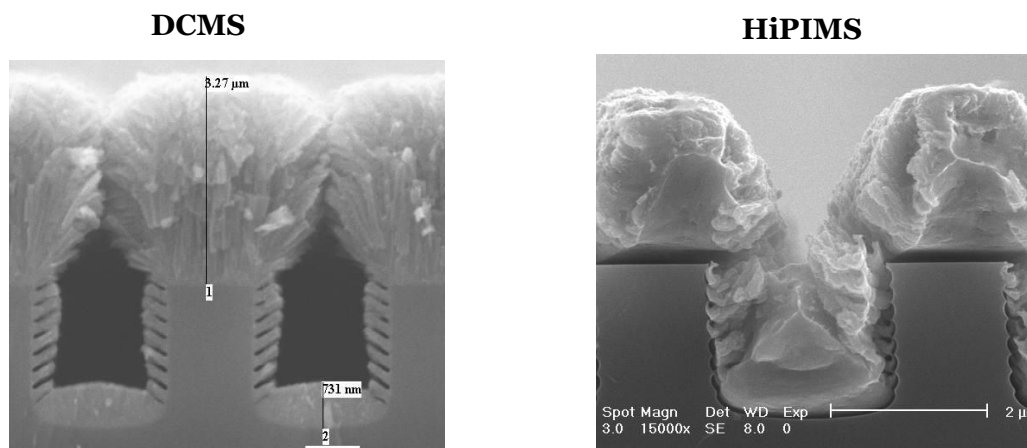


Figure 1.6 (a) Dépôt d'un film mince d'atomes neutres de Ti sur un substrat de Silicium (dcMS). (b) Dépôt d'un film mince lorsqu'une partie des atomes métalliques incidents sont ionisés (HiPIMS).

Auto-pulvérisation et recyclage du gaz

Les atomes métalliques ionisés dans le plasma de haute densité (HiPIMS) peuvent retourner vers la cible et participer à la pulvérisation de la cible. On parle alors d'auto-pulvérisation (self-sputtering). Anders et *al* [64] ont rapporté que l'utilisation d'une alimentation avec des impulsions à tension constante durant le temps de décharge provoque une forte augmentation du courant à cause du retour des ions métalliques sur la cible (voir figure 1.7 - (a)).

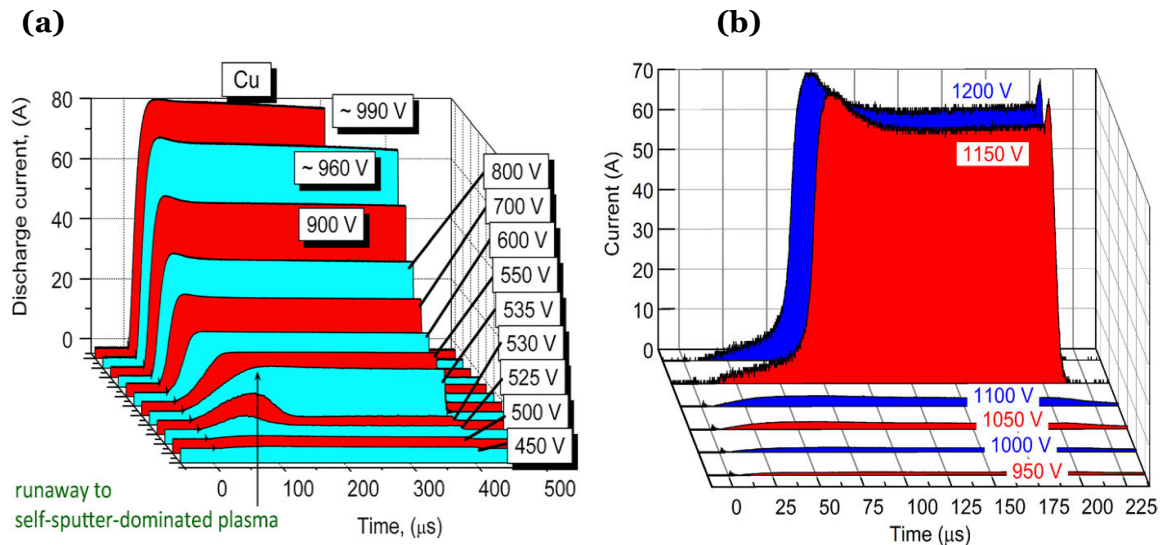


Figure 1.7 Evolution temporelle du courant durant : (a) une impulsion HiPIMS de 400 μs avec une cible de cuivre [64] et (b) une impulsion de 200 μs avec une cible de graphite [65], pour différentes tensions durant le temps de décharge.

Cela a été réalisé pour une cible d'un matériau de coefficient de pulvérisation élevé comme le cuivre. Ils ont supposé que cela ne peut se produire que dans le cas :

$$\alpha \beta Y_{\text{SS}} > 1 \quad (1.2)$$

où α est la probabilité d'ioniser les atomes pulvérisés, β est la probabilité du retour des ions métalliques vers la cible et Y_{SS} est le rendement de pulvérisation. Puisque $\alpha < 1$ et $\beta < 1$, la condition (1.2) ne peut être vérifiée que si les matériaux de la cible ont un coefficient de pulvérisation élevé, comme c'est le cas pour le cuivre, l'argent ou le zinc. Cependant, cette condition n'est pas validée pour de nombreux autres matériaux de faibles rendements de pulvérisation (comme par exemple le graphite). Pour des matériaux intermédiaires, comme le Titane ou le Tungstène, cet effet de forte augmentation du courant peut également être observé pour des tensions relativement élevées[43]. La figure 1.7 – (b) montre un effet semblable dans le cas d'une cible de graphite qui possède un coefficient de pulvérisation extrêmement faible. Le courant peut alors tout à coup atteindre des valeurs très élevées

qu'ils n'ont pas pu expliquer par l'auto-pulvérisation. Ils ont alors suggéré que les ions produits à partir du gaz porteur (argon) puis neutralisés sur la cible, deviennent des neutres rapides. Ces neutres sont à leur tour ionisés tout proche de la cathode et enfin recyclés en étant à nouveau attirés par cette dernière, comme indiqué à droite sur la figure 1.8.

Cet effet de courant est un des critères permettant de différencier le procédé HiPIMS de la pulvérisation conventionnelle pour laquelle l'auto-pulvérisation et le recyclage du gaz sont négligés. La contribution relative au courant de décharge provenant de l'auto-pulvérisation par rapport au recyclage du gaz dépend fortement du coefficient de pulvérisation de la cible considérée.

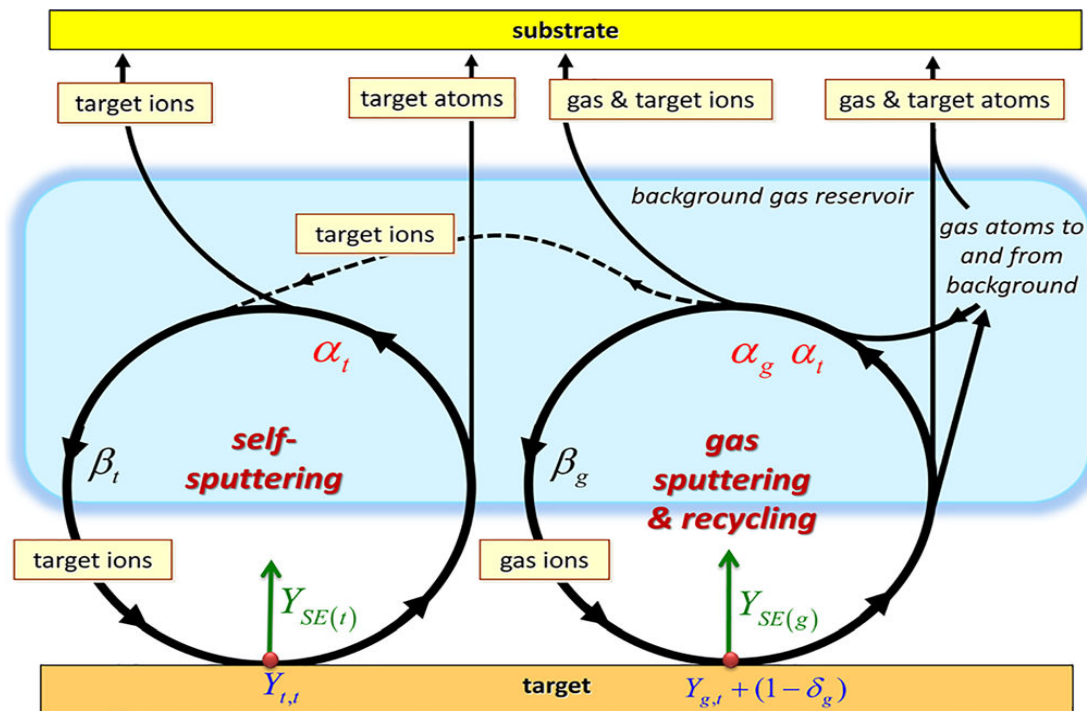


Figure 1.8 Représentation schématique de l'auto-pulvérisation et du recyclage du gaz en procédé HiPIMS. A gauche, le schéma décrit l'auto-pulvérisation de la cible. A droite, il illustre le processus de recyclage des ions du gaz porteur. Y_{SE} et $Y_{i,t}$ ($i=t$ ou g pour la cible (target) ou le gaz) représentent le coefficient d'émission des électrons secondaires et le rendement de pulvérisation respectivement. α est la probabilité d'ionisation et β est la fraction des ions qui retournent vers la cible. δ est la probabilité du retour à la cible d'un atome neutre du gaz porteur [65].

En procédé HiPIMS, à puissance moyenne identique, les vitesses de dépôt sont souvent plus faibles (typiquement de l'ordre de 20-80%) par rapport à celles obtenues en décharges magnétron conventionnelles [62,66,67]. La chute de la vitesse de dépôt peut être attribuée à l'auto-pulvérisation [64]. Une fraction des ions métalliques rétrodiffusent vers la cible. Konstantinidis et al [68] ont rapporté que la diminution de la durée d'impulsion de 20 μ s à

5 μs entraîne une augmentation de 20 à 70% (ces valeurs de pourcentage ont pour référence la vitesse de dépôt en magnétron DC) de la vitesse de dépôt. En fait, une durée d'impulsion de 5 μs ne serait pas suffisante pour établir le régime d'auto-pulvérisation. Le flux des espèces métalliques ionisées vers le substrat plus important induirait par conséquent une augmentation de la vitesse de dépôt. A fréquence fixée, il est alors possible d'atténuer cette chute de la vitesse de dépôt en HiPIMS en utilisant une série de courtes impulsions ($< 5 \mu\text{s}$) consécutives plutôt qu'une seule impulsion longue [69]. Cette chute de la vitesse de dépôt peut également être attribuée aux instabilités plasma appelées « spokes » qui induiraient un transport des ions métalliques vers les parois du réacteur [70,71] à cause de la vitesse de dérive azimutale \vec{v}_d (équation 1.1 ci-dessus) associée à ces instabilités. Nous reviendrons plus précisément sur ce phénomène de transport radial à la fin du chapitre 4. Enfin, concernant l'hystérésis en mode réactif, quelques travaux publiés ont prouvé que ce phénomène est réduit en procédé HiPIMS. En effet, comme le montre la figure 1.9 (issue de [50]), les courbes en formes de « S », caractéristiques du processus d'hystérésis, sont atténuées en procédé HiPIMS, en particulier dans le cas de l'oxygène.

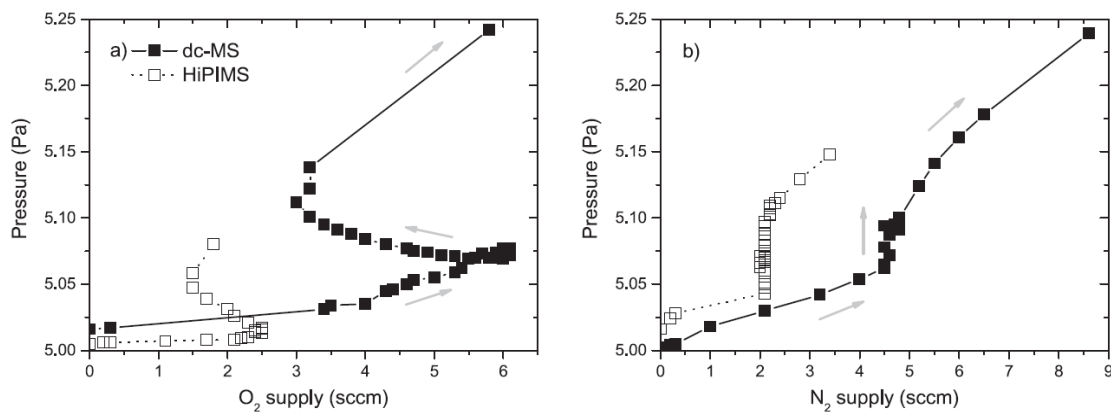


Figure 1.9 Evolution de la pression totale en fonction du débit d'oxygène (a) et d'azote (b) en décharge dc-MS et HiPIMS, avec une cible de Titane de 20 cm de diamètre, une pression partielle d'Argon fixée à 37 mTorr et puissance moyenne durant la décharge de 550 W/cm^2 ($T_{ON} = 200 \mu\text{s}$; $f = 120 \text{ Hz}$).

1.2 Transport des atomes neutres dans le procédé magnétron

Dans cette partie, avant de se limiter à la description du transport des atomes neutres en procédé magnétron, nous décrivons brièvement de manière globale les différents phénomènes physiques intervenant durant le transport des atomes pulvérisés et ionisés. Ce transport est considéré entre la cible et le substrat, et pour les deux types de procédés DC

(à faible degré d'ionisation) et HiPIMS (à fort degré d'ionisation), en nous appuyant sur le schéma de la figure 1.10 (issu de [44]).

- *Pulvérisation de la cible* : l'accélération des ions du plasma dans la gaine cathodique produit la pulvérisation de la cible. Deux types d'ions y contribuent : les ions du gaz porteur (I) et les ions métalliques (II) qui sont issus des atomes neutres pulvérisés et qui ont ensuite été ionisés. Ces deux types d'ions pulvérisent différentes quantités d'atomes de la cible dépendantes des coefficients de pulvérisation respectifs.
- *Ionisation de la vapeur pulvérisée* : les atomes métalliques (III) peuvent être ionisés dans le plasma dense (IV) ou plus loin de la cible (VIII), par collisions électroniques. Le degré d'ionisation est de l'ordre de quelques pourcents en DC et peut être supérieur à 50% en HiPIMS. La proportion qui reste neutre est symbolisée par la transition XII.
- *Auto-pulvérisation* : une fraction des atomes pulvérisés et ionisés proche de la cible retourne vers la cible (V) et participe à la pulvérisation (auto-pulvérisation : II).
- *Réflexion des ions énergétiques après neutralisation* : si ils ne s'implantent pas, les ions sont majoritairement neutralisés sur la cible (en provoquant également l'émission secondaire) et renvoyés dans le plasma sous forme d'atomes neutres rapides (XI) [72,73].
- *Dépôt des espèces provenant des espèces pulvérisées* : une partie des ions échappe de la gaine cathodique et est transportée dans le réacteur où ils sont, soit perdus sur les parois ("lost" à droite sur le schéma), soit déposés sur le substrat (VII). Les neutres ont également les deux possibilités (dépôt sur le substrat : IX).
- *Échauffement et raréfaction du gaz* : les atomes neutres métalliques subissent des collisions avec les atomes du gaz, causant ainsi des phénomènes (X) d'échauffement (baisse de la densité locale) et de raréfaction (les particules pulvérisées sont énergétiques et leurs collisions avec les atomes du gaz porteur tendent à entraîner ces derniers loin de la cathode magnétron) du gaz. C'est l'effet appelé « vent magnétron » [74–76].

Dans la suite de cette partie, on s'intéresse principalement au transport des atomes neutres de Titane, objet principal du travail de cette thèse, et qui sera caractérisé par la technique TD-LIF (tunable diode-laser induced fluorescence) en décharge R-DC et par la technique TR-TDLIF (time resolved-tunable diode laser induced fluorescence) en décharge R-HiPIMS (chapitre 3). En ce concerne les espèces ionisées, leur transport sera étudié par spectrométrie de masse (chapitre 4).

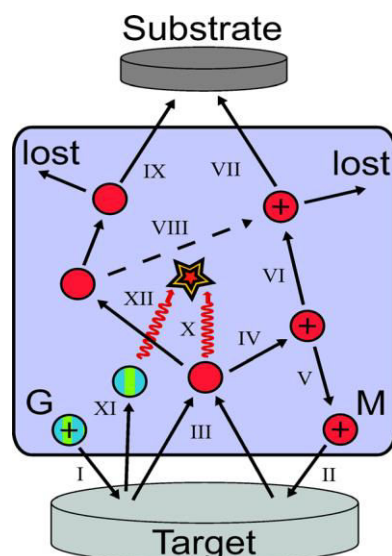


Figure 1.10 Schéma global des phénomènes intervenant dans le dépôt par procédé magnétron (issu de [44]). Les lettres G et M représentent les espèces du gaz et les espèces métalliques (en rouge), respectivement.

Le plasma magnétron a la forme d'un tore devant la cible dans le cas d'une cathode plane circulaire à cause des champs électrique et magnétique qui le créent. Par conséquent, le bombardement ionique de la cible n'est pas homogène et une piste d'érosion sur sa surface peut être observée. La majorité des atomes éjectés provient de cette piste. En prenant le cas du bombardement local en un point de la cible par un faisceau d'ions, les espèces pulvérisées ont une distribution angulaire en cosinus. En extrapolant cette distribution à tous les points de la piste de pulvérisation, il est alors considéré par la communauté « procédés magnétron » que la majorité des espèces pulvérisées sont éjectées dans un cône d'émission [77] qui est illustré sur la figure 1.1. Sa section est πR_0^2 à la surface de la cible, où R_0 est la position du centre de la piste d'érosion, et elle varie en $\pi (R_0 + z \tan \alpha)^2$ avec la distance z par rapport à la surface de la cible, α étant l'angle du cône par rapport à la normale à la cible. Avec cette approximation, plus de 70% de la vapeur est globalement émise dans un cône d'angle $\alpha=45^\circ$. Il est également supposé que les atomes pulvérisés au niveau de la piste d'érosion ont une vitesse majoritairement perpendiculaire à la surface de la cible (composante axiale).

Nous rappelons qu'en décharge DC, la quasi-totalité des atomes pulvérisés est à l'état neutre durant son transport entre la cible et le substrat. En décharge HiPIMS, la vapeur métallique est ionisée mais une fraction significative de cette dernière reste à l'état neutre et contribue au dépôt. L'énergie de la vapeur neutre est difficilement contrôlable. Nous ne pouvons agir que sur le produit « pression \times distance par rapport à la cible » et le mélange gazeux, et ces paramètres peuvent permettre de modifier légèrement les fonctions de distribution des espèces neutres pulvérisées en modulant leurs pertes en énergie et en densité par collisions avec le gaz porteur. La connaissance du nombre de particules atteignant le substrat et leurs

énergies déposées présente alors un grand intérêt pour mieux comprendre et contrôler les procédés de dépôt de couches minces. En fonction de la distance parcourue depuis la cible et de la pression, les atomes pulvérisés subissent plus ou moins de collisions avec le gaz porteur. Les sections efficaces de collisions (σ) ne sont pas forcément connues et nécessitent bien souvent des corrections, en particulier pour des atomes pulvérisés à relativement faible énergie (inférieure à quelques dizaines d'eV) [78]. C'est pourquoi la caractérisation expérimentale du transport de ces atomes neutres est fondamentale/cruciale. La probabilité de collision est souvent exprimée en fonction du libre parcours moyen (λ_{pm}), c'est-à-dire la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives. Par exemple, le libre parcours moyen d'un atome de Titane (Ti) se transportant dans un gaz d'Argon à la pression $p=10$ mTorr et à température du gaz (T_g) ambiante est de l'ordre de 2 cm.

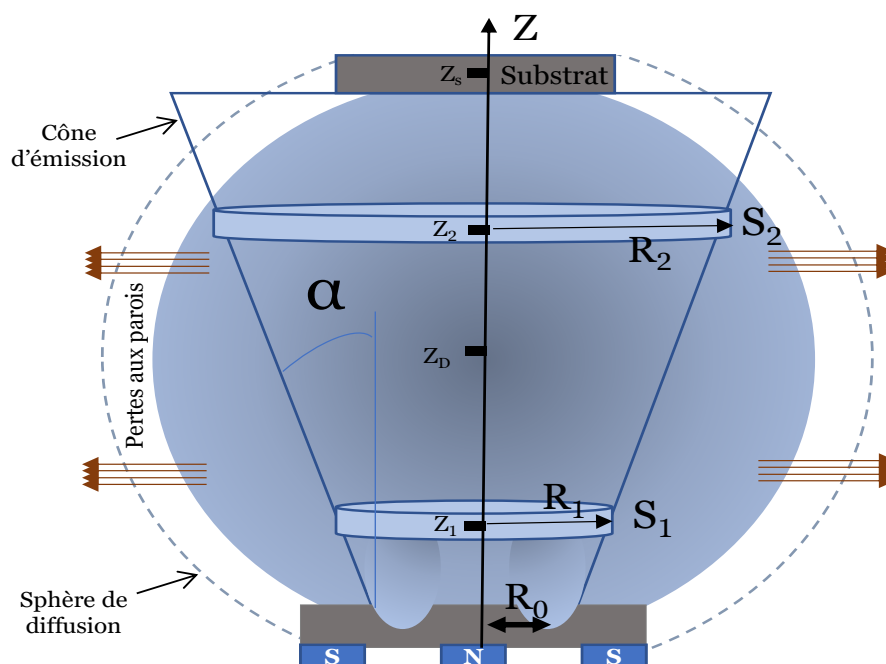


Figure 1.11 Représentation schématique du cône de pulvérisation et de la sphère de diffusion gouvernant le transport des atomes neutres entre la cible et le substrat.

Atomes énergétiques et thermalisés

Nous définissons les atomes thermalisés comme étant ceux qui ont subi un nombre de collisions suffisant pour atteindre une fonction de distribution en vitesse isotrope. Cette dernière est de type Gaussienne (distribution de Maxwell-Boltzmann) et la température de ces atomes est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur de la distribution Gaussienne. Leur transport est diffusif, c'est-à-dire qu'il dépend du gradient de densité et du coefficient de diffusion $D(p, T_g, \sigma)$. Les atomes énergétiques sont quant à eux les atomes pulvérisés

n'ayant pas (ou peu) subi de collisions. Leur transport est alors quasi-balistique et ils ont une distribution en vitesse anisotrope (composante axiale dominante) et de type Thompson [79] (voir section 2.2.4, page 41, du chapitre 2 pour plus de précisions sur cette distribution). Nous rappelons que pour un mélange gazeux donné, le passage du régime de transport balistique vers le régime diffusif dépend globalement du produit pression \times distance car il fixe en moyenne le nombre de collisions que subit un atome pulvérisé au cours de son transport entre la cible et le substrat. Cependant, pour être un peu plus précis, cette thermalisation des atomes rapides dépend également de l'échauffement du gaz et de la raréfaction devant la cible.

Lorsque la pression est faible, (par exemple à 3 mTorr, lpm \sim 6 cm), les particules pulvérisées subissent, en moyenne, peu de collisions en considérant une distance cible-substrat typique d'environ 5-10 cm. Elles se sont transportées dans le cône d'émission et en s'éloignant de la cible dans la direction axiale au dessus de la piste de pulvérisation, elles ont des composantes radiales de vitesse de plus en plus faibles (sélection angulaire). Cette sélection angulaire s'accompagne d'une baisse en densité car ces atomes se transportent dans le cône ($S_2 > S_1$ sur la figure 1.11). Ainsi, sans tenir compte des pertes éventuelles (atomes purement balistiques), tous les atomes pouvant être captés par le substrat proche de la cible ($Z_{\text{substrat}} = Z_1$ en considérant $S_{\text{substrat}} = S_1$) ne le sont plus à z plus grand ($S_2 > S_{\text{substrat}}$ pour $Z_{\text{substrat}} = Z_2$ par exemple). C'est ce qui est appelé la dispersion (en $\sim z^2$) des atomes sur des surfaces du cône plus grandes quand z augmente. De plus, une collision entre un atome énergétique et le gaz porteur provoque une déviation angulaire par rapport à sa direction initiale [80]. L'angle de déviation est fixé par les propriétés des atomes (rayon, masse, énergie). Les atomes de Titane étant des atomes légers, comparés aux atomes de Tungstène étudiés précédemment par Désécures [81], ils sont déviés plus facilement après une collision avec un atome d'Argon et peuvent passer à côté du substrat de taille limitée.

Lorsque la pression est suffisamment grande (par exemple à $p = 20$ mTorr, lpm \sim 1 cm), une partie des atomes énergétiques de Titane se thermalise, c'est-à-dire que leur énergie devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz de l'ordre de 0.05 eV. Comme ils partent de la cible avec une énergie moyenne proche de 3 eV et qu'ils perdent en moyenne environ 50% de leur énergie après chaque collision, nous en déduisons que \sim 7-8 collisions sont nécessaires pour pouvoir être totalement thermalisés. Dans ces conditions, leur transport vers le substrat devient diffusif et il s'effectue dans la sphère de diffusion. La quantité d'atomes thermalisés déposés dépend de la position du substrat par rapport au centre de sphère de diffusion, noté z_D sur la figure 1.11, et qui correspond à la position de la densité maximale des atomes thermalisés. Logiquement, lorsqu'on s'approche le substrat de z_D , la quantité d'atomes thermalisés déposés doit augmenter car la surface de la sphère de diffusion est réduite (phénomène de dispersion également en z^2). La difficulté est bien entendu de connaître précisément la position de z_D en fonction des conditions plasma. Mais il est sûr que plus la pression est élevée, plus z_D est proche de la cible, ce qui induit de nombreuses pertes d'atomes vers les parois du réacteur.

1.3 Les diagnostics optiques en magnétron DC et HiPIMS

Pour mieux comprendre les processus qui interviennent en procédé magnétron, les espèces contribuant aux dépôts peuvent être caractérisées entre la cible et le substrat en termes de densité, de flux, d'énergie, de fonction de distribution en vitesse, de degré d'ionisation, de température, etc. Plusieurs méthodes de diagnostics sont accessibles, comme par exemple la mesure des fonctions de distribution en énergie des ions par spectrométrie de masse [82–84], la mesure des paramètres plasma (n_i , T_e , V_p) par sonde de Langmuir [85], l'investigation des « spokes » par spectroscopie optique d'émission ou par caméra rapide [86,87], etc. Dans cette dernière partie, nous nous focalisons sur les principales techniques optiques utilisées pour étudier les décharges magnétron DC et HiPIMS.

A cause de la configuration croisée des champs magnétique et électrique, la décharge magnétron est très inhomogène spatialement, et dans le cas du procédé HiPIMS, il faut également tenir compte de la dimension temporelle. La spectroscopie optique d'émission est une méthode limitée en résolution spatiale mais elle très facile à mettre en œuvre et c'est une méthode non intrusive. Elle peut donc être utilisée pour contrôler en temps réel les procédés industriels. Cependant, d'un point de vue plus fondamental, elle ne sonde que les niveaux radiatifs des espèces [49,51] alors que la majorité des espèces intervenant dans les dépôts sont à l'état fondamental et métastable. Comme ces niveaux radiatifs sont très sensibles aux paramètres plasma T_e et n_e [88], il est très difficile de pouvoir remonter aux états fondamentaux ou métastables. C'est pourquoi les techniques d'absorption et de fluorescence induite par laser ont été développées.

L'absorption laser permet de mesurer la fonction de distribution en vitesse des atomes dans les plasmas [89–92] et de déterminer les valeurs absolues de leur densité et leur température. Son principal désavantage est que le faisceau laser doit traverser un plasma relativement homogène car l'information est moyennée sur tout son trajet. Il en résulte qu'elle est bien adaptée pour étudier la cinétique du gaz porteur dans un plasma [92–94] mais pas pour sonder un ensemble d'espèces pulvérisées qui sont réparties de manière très inhomogène, comme c'est le cas en procédés magnétron. La fluorescence induite par laser permet justement d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques mm et donc d'étudier l'inhomogénéité des densités dans l'espace entre la cible et le substrat. Avec une procédure d'ajustement théorique, on est capable de distinguer les différentes populations qui correspondent aux particules qui restent énergétiques après l'éjection de la cible et celles qui sont thermalisées.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le transport des atomes neutres pulvérisés de Titane via la mesure de leur fonction de distribution en vitesse. Cette dernière, après analyse ou ajustement mathématique, est exploitée pour calculer les grandeurs physiques caractérisant le transport des atomes arrivant sur le substrat. La détermination de la fonction de

distribution avec une très bonne précision sur la vitesse des atomes exige par conséquent un laser accordable avec une excellente résolution spectrale.

Les lasers pulsés tels que Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminum garnet) ou OPO (Optical Parametric Oscillators,) ont une résolution de l'ordre du GHz (\sim du pm). Pour le Titane à température ambiante, la largeur à mi-hauteur de la distribution en vitesse est de 5×10^2 m/s (effet Doppler), ce qui correspond à un scan en longueurs d'ondes laser de 1 pm. Par conséquent, avec ce type de lasers, l'élargissement d'appareillage étant du même ordre de grandeur que ceux attendus, ils ne permettent pas de réaliser des mesures précises des fonctions de distribution (en particulier pour pouvoir bien distinguer les différentes populations d'atomes). Par exemple, Shibagaki et al. [95] ont employé un laser OPO pour étudier la variation de la fonction de distribution en vitesse (suivant la composante axiale perpendiculaire à la cible) des atomes métalliques en fonction de la pression et de la distance par rapport à la surface de la cible. Mais à cause des caractéristiques de leur source laser, les résultats sont fortement perturbés par la réflexion du laser sur la cible (puissance laser très élevée) et par un élargissement supplémentaire dû à sa largeur spectrale (\sim pm). Britun et al [96] ont utilisé un laser YAG à colorant pour caractériser la relaxation très rapide en procédé HiPIMS de la fonction de distribution en vitesse des atomes pulvérisés (suivant la composante radiale parallèle à la cible), ils ont montré que la source d'élargissement supplémentaire du dispositif influence le résultat final avec des barres d'erreur importantes. Palmucci et al [97] ont mesuré la fonction de distribution en vitesse des particules neutres et ionisées de Titane par la fluorescence induite par laser (YAG à colorant) résolue spatialement et temporellement dans la décharge HiPIMS (Figure 1.12). Les mesures ont été réalisées en direction radiale, et les atomes énergétiques et thermalisés ne sont pas bien séparés (thermalisés uniquement au centre et énergétiques sur toute la distribution). Parmi les études récentes menées en HiPIMS, nous trouvons aussi des mesures sur les atomes neutres à l'état fondamental Ti et les ions Ti^+ par la technique d'auto-absorption résolue en temps qui s'appuie sur la spectroscopie optique d'émission [49,51]. Ces études ont permis de déterminer l'évolution temporelle des densités de Ti neutre et Ti^+ (Figure 1.13) et par conséquent le degré d'ionisation a pu être calculé durant la décharge. Très récemment, Held et al [98] ont mesuré la fonction de distribution en vitesse (dans la direction axiale) des atomes Ti, dans la région proche de cible, en procédé HiPIMS, par spectroscopie d'émission optique (Figure 1.14). La résolution spectrale de 1.5 pm est obtenue avec un réseau de haute résolution et une longueur focale du monochromateur de 2 mètres. Ils ont montré que dans leurs conditions de très forte puissance HiPIMS (densité ionique de l'ordre de 10^{20} m⁻³), la distribution en vitesse des atomes pulvérisés est relaxée vers la distribution maxwellienne (la distribution isotrope de maxwell représente 70% des atomes et la distribution de Thomson 30%) dans la région proche de la cible. Sachant que, dans leurs conditions de pression, le libre parcours moyen des atomes Ti est trop grand (quelques cm) pour pouvoir obtenir ce fort degré de relaxation, ils ont supposé qu'il est majoritairement dû aux très nombreux échanges de charge entre la vapeur ionisée qui a un transport diffusif et les particules neutres.

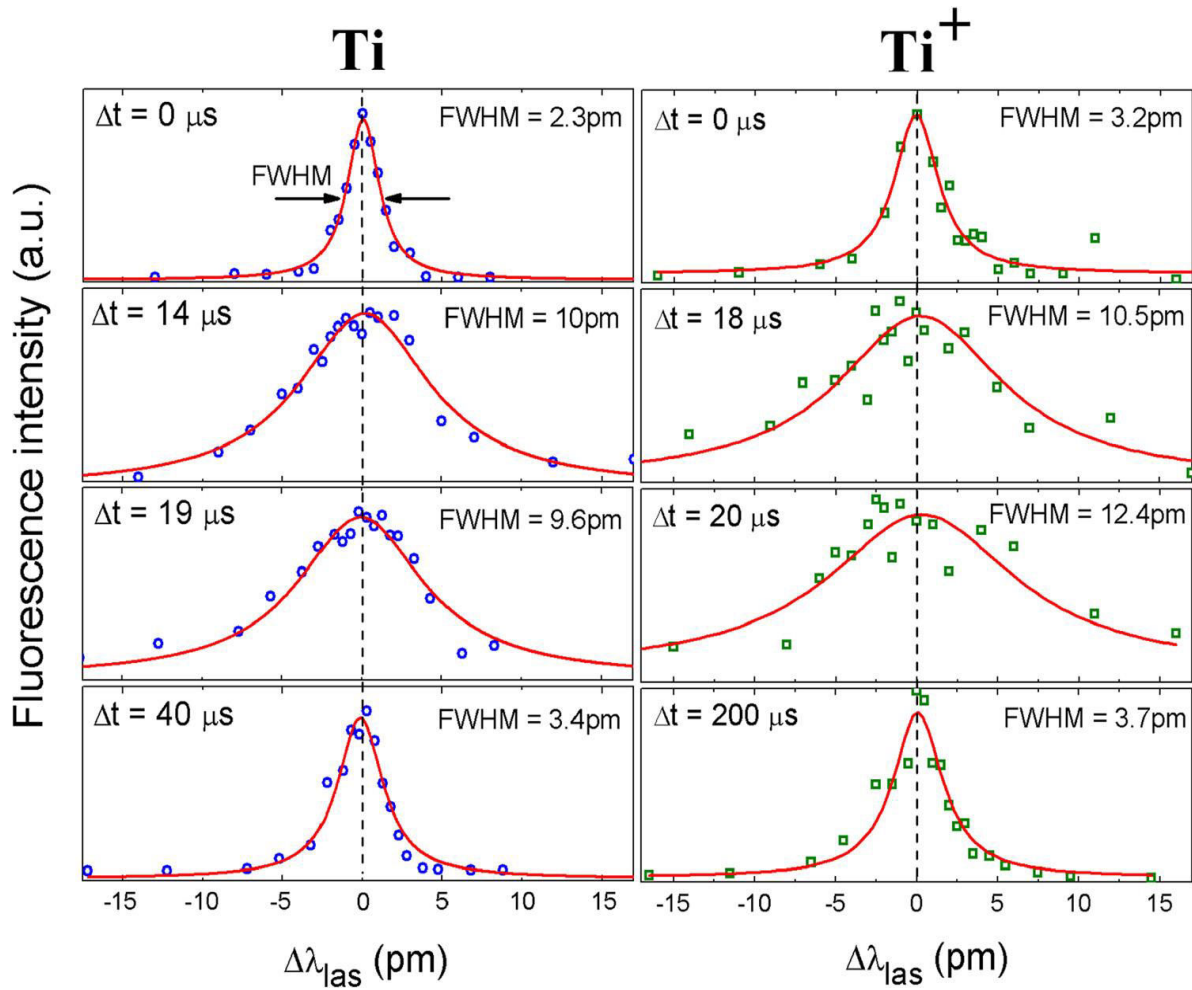


Figure 1.12 Fonctions de distribution en vitesse (suivant la direction radiale) des atomes pulvérisés neutres et ionisés de Titane à différents temps en procédé HiPIMS (figure issue de [97]).

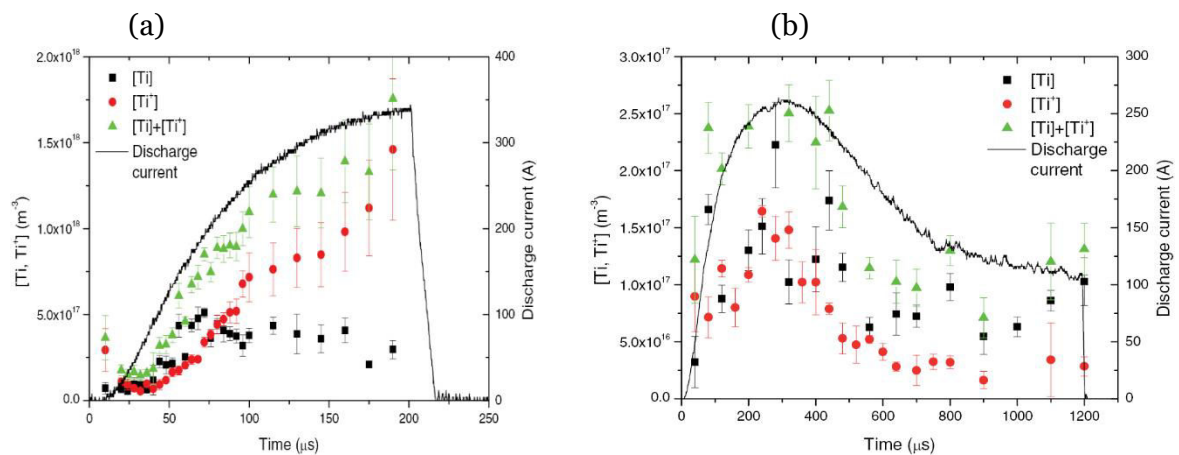


Figure 1.13 Mesures de la densité des atomes Ti et des ions Ti^+ pour des temps de décharge (a) $200 \mu s$ et (b) $1200 \mu s$ (figures issues de [51]).

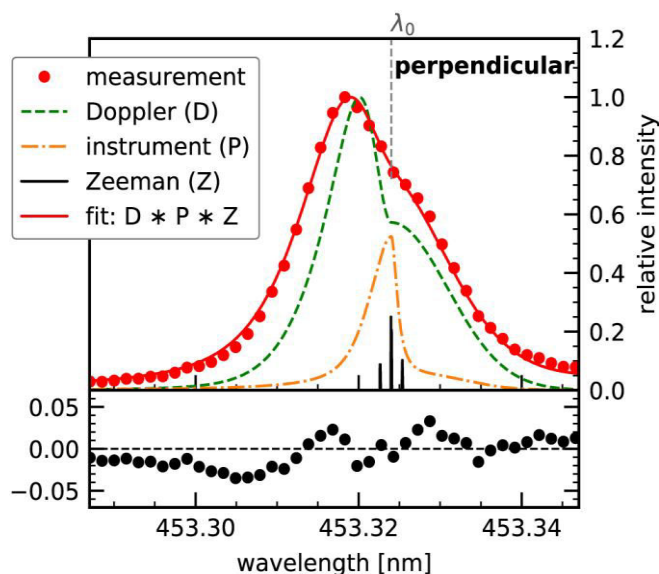


Figure 1.14 Mesure, par spectroscopie d'émission optique, de la fonction de distribution en vitesse des atomes neutres Ti dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible [98].

Pour pouvoir bien décrire toute la distribution, les techniques de fluorescence induite par diode laser (DL) ont été développées. En effet, la résolution spectrale des diodes laser est de l'ordre de quelques millièmes de picomètre (\sim MHz), et en l'absence de saut de mode laser sur une plage de balayage en longueurs d'ondes suffisante (\sim 10 pm), on peut mesurer l'ensemble des classes de vitesse des atomes pulvérisés (jusqu'à \sim 10 km/s). De plus, la puissance de ce type de laser étant relativement faible (quelques mW), cela permet, en prenant d'extrêmes précautions, de réaliser également des mesures suivant l'axe perpendiculaire à la surface de la cible.

En décharge magnétron DC conventionnelle, les techniques TD-LAS (tunable diode-laser absorption spectroscopy) et TD-LIF (tunable diode-laser induced fluorescence) ont été utilisées pour plusieurs types d'atomes tels que le Titane [99–102], l'Aluminium (Al) [99,103] et le Tungstène (W) [104]. En procédé HiPIMS, la spectroscopie d'absorption par diode laser résolue en temps (TR-TDLAS), a été développée pour étudier la cinétique des atomes de Titane, d'Argon métastable, de Fer et d'oxygène [105–108]. Cependant, comme mentionné ci-dessus, la spectroscopie d'absorption ne permet pas d'obtenir une résolution spatiale suffisante pour caractériser la décharge magnétron inhomogène.

La fluorescence induite par diode laser résolue en temps (TR-TDLIF) a donc été développée en décharge HiPIMS, pour la première fois durant la thèse de Mikaël Désécures [81], sur les atomes métastables de Tungstène [109]. La technique a permis d'atteindre les trois résolutions nécessaires pour le diagnostic des atomes pulvérisés en procédé HiPIMS (spatiale (3 mm^3), temporelle ($<1\mu\text{s}$) et spectrale (\sim 0.01 pm)). Le degré de liberté supplémentaire

qu'offre la dimension temporelle du plasma HiPIMS a permis de mieux comprendre la cinétique de transport en ayant la possibilité de séparer les temps caractéristiques des différents processus [110].

1.4 Objectifs principaux de la thèse

Dans la majorité des travaux publiés, les mesures expérimentales effectuées sur les atomes pulvérisés en procédés DC et HiPIMS sont peu corrélées avec les propriétés des dépôts. Pour pouvoir mieux contrôler et maîtriser ces propriétés, nous avons donc cherché à bien caractériser les fonctions de distribution en vitesse des atomes pulvérisés générés par ces procédés magnétrons, en particulier en mode réactif, et à établir des premières corrélations avec les dépôts. Pour cela, nous avons choisi le nitrure de titane (TiN) car c'est un des matériaux qui a de vastes applications industrielles. (C'est un revêtement protecteur, dur et décoratif [111], et dû à ses propriétés électroniques et sa faible conductivité thermique, il est également étudié dans le cadre de barrière de diffusion dans les dispositifs microélectroniques ou les cellules solaires [112,113].

Les objectifs principaux de la thèse sont par conséquent, d'une part, d'avancer dans la compréhension des phénomènes régissant le transport des atomes Ti neutres et ionisés, entre la cible et le substrat en décharges réactives magnétron conventionnelle (R-DC) et impulsionnelle (R-HiPIMS). D'autre part, de réaliser des couches minces de TiN afin d'apporter des informations qui permettraient de corréler les résultats obtenus.

En décharge réactive continue R-DC (en mélange Ar/N₂), nous avons optimisé la technique TD-LIF appliquée aux atomes Ti neutres (avec une diode laser centrée à $\lambda_0 = 398.176$ nm.) pour déterminer les fonctions de distribution, les densités, les flux, les températures des atomes thermalisés et l'énergie moyenne des atomes énergétiques. Nous avons effectué des mesures axiales proche de la cible et en face de la piste de pulvérisation pour caractériser les distributions initiales, et de plus en plus loin de la cible pour étudier le transport en fonction de la pression et du mélange Ar/N₂. Sachant que les mesures TD-LIF sont relatives, elles ont été calibrées grâce à la TD-LAS.

En décharge R-HiPIMS, en nous basant sur la TR-TDLIF mise au point durant la thèse précédente, nous avons cherché à étudier des paramètres comparables en termes de pression et de mélange gazeux à ceux du procédé DC. Cependant, le signal de fluorescence des atomes Ti étant très faible par rapport à celui obtenu avec le Tungstène, il a fallu tout d'abord considérablement améliorer la méthode pour pouvoir analyser les courbes temporelles et remonter à la cinétique des processus gouvernant le transport. Pour cela, nous avons en particulier, testé différentes transitions résonantes possibles, et limité la puissance HiPIMS afin de pouvoir extraire le faible signal de fluorescence de la forte émission plasma durant la décharge et au tout début de la post-décharge. Enfin, tout comme en DC, les mesures sont

calibrées par absorption (TR-TDLAS). De plus, les fonctions de distribution en énergie, résolues en temps, des ions Ti^+ ont été mesurées par spectrométrie de masse car il n'existe pas de diode laser permettant de les sonder.

Concernant les dépôts, ils ont été analysés par microscopie électronique à balayage (épaisseur), par diffraction des rayons X (structure cristalline) et par microsonde électronique (stoechiométrie).

Chapitre 2

Réacteur et outils de diagnostics

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les travaux de thèse. Nous commencerons par décrire le réacteur et les paramètres de la décharge HiPIMS. Ensuite, les principes de base des techniques de spectroscopie de fluorescence induite par diode laser (TD-LIF et TR-TDLIF) seront détaillées. Puis, on explicitera les montages optique et électrique (synchronisation des différents signaux) nécessaires pour pouvoir réaliser les mesures laser résolues en temps, développées à caractériser le transport des atomes neutres pulvérisés de Titane en plasma HiPIMS. Le spectromètre de masse utilisé pour caractériser le transport des ions en procédé HiPIMS sera également décrit. La fin de ce chapitre sera consacrée aux techniques de caractérisation du matériau, de type TiN, déposé (XRD, MEB, microsonde ...).

2.1 Le réacteur magnétron

2.1.1 L'enceinte

Les travaux de thèses qui concernent les diagnostics plasma ou les dépôts ont été réalisés intégralement dans le réacteur illustré par la photographie de la figure 2.1. C'est le même réacteur que celui utilisé dans le cadre de la thèse de Mikaël Désécures [81] qui précédait la mienne. La chambre du réacteur ① est une enceinte en acier inoxydable de forme cylindrique (35 cm de diamètre et 30 cm de hauteur). Elle est équipée d'une multitude de brides qui servent à installer les différents équipements (jauges, pompes, hublots, injection du gaz ...). La paroi du réacteur est reliée à la masse (anode). Des longs tubes de 30 cm de longueur et 4.5 cm de diamètre ②, sur lesquels des hublots sont montés, permettent d'effectuer des séries de mesures successives sans modifier la puissance laser entrant dans le réacteur, pendant des longues durées (plusieurs mois). En effet, ils limitent très efficacement le dépôt sur les hublots, même sur celui en face de la cible pulvérisée.

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire ③, c'est-à-dire une pompe à palettes (ADIXEN 2010SD) qui assure un vide primaire de 10^{-2} Torr, et le vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr est atteint par la pompe turbo-moléculaire Adixen ATP 400. Une vanne papillon (VAT) ④ a été placée entre l'enceinte et la

pompe turbo-moléculaire pour ajuster la pression de l'enceinte. Les gaz utilisés durant la thèse sont l'Argon (Ar) et l'Azote (N₂). Ils ont été injectés avec un débit total fixé à 18 sccm (standard cubic centimeter per minute). Le control de la composition du mélange gazeux est obtenu avec deux débitmètres massiques (Aera série FC-R7700CD). Les gaz sont mélangés avant l'entrée dans l'enceinte ④. Trois jauges de pression ont été installées sur le réacteur ③. Une jauge capacitive (PENNINGVAC PTR 90) mesure la pression de travail (la gamme de pression de nos études est compris entre 1 et 20 mTorr), une jauge à cathode froide (CERAVAC CTR 90) contrôle le vide secondaire et une jauge Pirani (THERMOVAC TTR91) permet de suivre la pression lors de la remise à l'air de l'enceinte et le vide primaire.

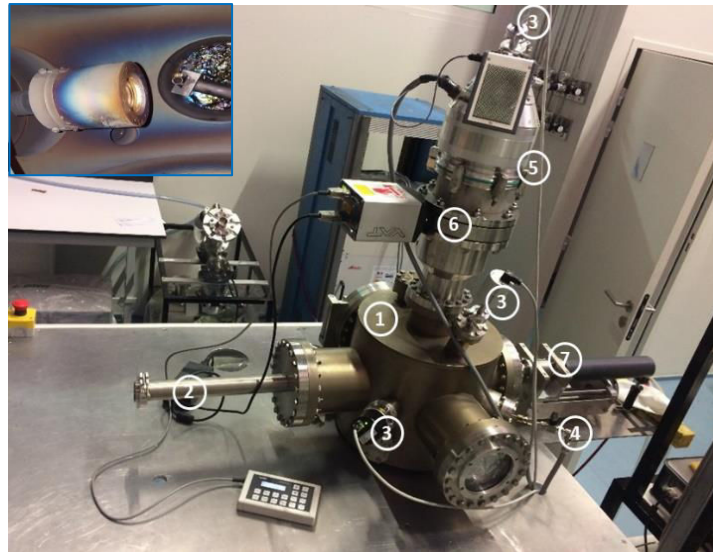


Figure 2.1 Le réacteur (image principale); Photographie de la cathode magnétron prise à l'intérieur de l'enceinte (image en haut à gauche de l'image principale).

La cathode magnétron (Figure 2.1) supporte une cible circulaire de Titane de 5 cm de diamètre et de pureté 99.99%. Elle est montée sur un soufflet ⑦ pour pouvoir la déplacer dans la chambre afin de réaliser des mesures optiques résolues spatialement (en fonction de la distance « z » par rapport à la surface de la cible) sans nécessité de remise à l'aire. Les aimants permanents de la cathode magnétron et la cible sont refroidis à l'eau.

Le magnétron est dit « équilibré », Mikaël Désécures a mesuré la configuration du champ magnétique devant la cible magnétron avec une sonde à effet Hall en relevant successivement la composante axiale puis radiale. La figure 2.2 (issue de [81]) montre la carte du champ B obtenue. A $z = 1.5$ cm, le champ B vaut 10 mT et peut être considéré comme quasi-homogène. Le plasma est créé très proche de la cible, préférentiellement dans la région où $||\vec{E} \wedge \vec{B}||$ est maximum (i.e. lorsque \vec{B} est parallèle à la surface de la cible, \vec{E} étant bien entendu perpendiculaire à cette dernière). Ce confinement électromagnétique bien particulier de la décharge forme un plasma très inhomogène. Les ions générés dans cette région, et qui

pulvérisent la cible, donnent alors une allure bien particulière à la cible avec l'apparition d'une piste d'érosion (ou racetrack) après plusieurs heures de plasma.

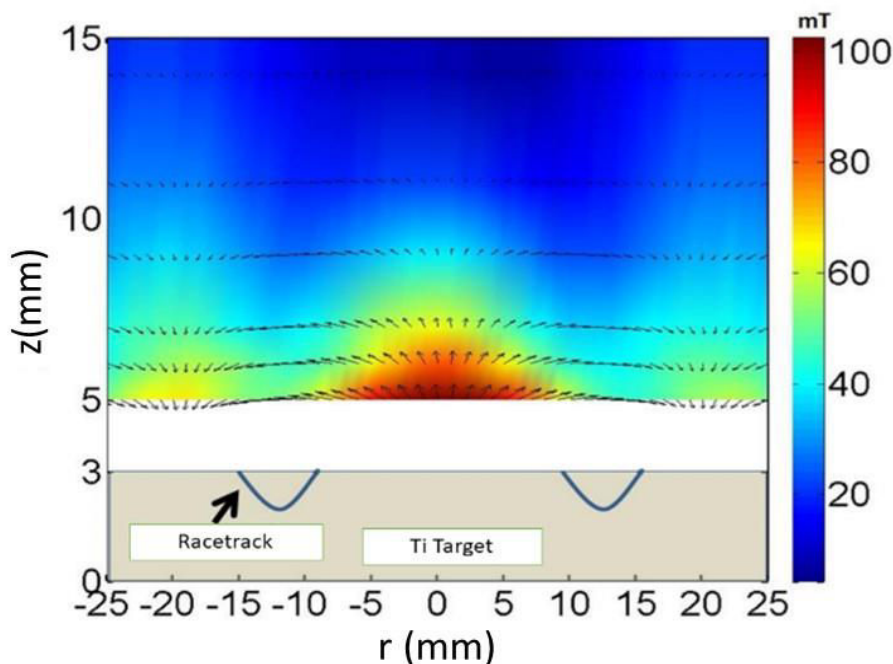


Figure 2.2 Configuration du champ magnétique mesuré devant la cathode magnétron. « z » est la distance par rapport à la surface la cible et « r » est la position radiale relative à l'axe de symétrie de la cible circulaire (issue de [81]).

2.1.2 Génération du plasma

Le générateur du plasma est une source (type SIPP2000USB) commerciale MELEC disposant de deux modes de fonctionnement : continu basse puissance (DC Direct Current) et pulsé haute puissance (HiPIMS High Power Impulse Magnetron Sputtering). En mode DC, le générateur peut délivrer une tension continue jusqu'à 1000 V et un courant maximum de 1 A. Dans nos conditions typiques de fonctionnement, c'est-à-dire des pressions comprises entre 1 et 20 mTorr, et en mélange gazeux Ar/N₂, le courant vaut 0.5 ± 0.2 A et la tension est 300 ± 100 V. En mode pulsé haute puissance, le principe consiste à appliquer des impulsions de forte puissance (~ 30 MW/m²) durant une durée très courte ($T_{\text{on}} \sim 10$ μ s dans notre cas) puis de laisser une post-décharge très longue par rapport au temps de décharge ($T_{\text{off}} \sim 100$ fois plus longue). Ce caractère impulsionnel permet ainsi d'éviter les passages à l'arc et la trop grande augmentation de la température de fonctionnement de la cathode. La figure 2.3 montre les évolutions temporelles du courant et de la tension mesurées à la cathode magnétron par sondes à effet Hall et haute tension respectivement. Cette figure illustre dans nos conditions, la tension est globalement, par rapport au mode DC, deux fois plus importante durant la décharge HiPIMS et que le courant I_{HiPIMS} est, en fin de décharge, multiplié par un facteur compris entre 30 et 50 par rapport à I_{DC} .

Les caractéristiques temporelles des impulsions HiPIMS sont contrôlées, soit par le logiciel du générateur HiPIMS, soit par un générateur de fonctions externe basse fréquence de fonctions. On a choisi de travailler avec des courts temps de décharge de $10\ \mu\text{s}$ (notons que le temps minimum fixé par le constructeur du générateur est de $5\ \mu\text{s}$), à une fréquence de $1\ \text{kHz}$, pour étudier le transport des atomes de Titane neutres pulvérisés en procédé HiPIMS. En effet, ces paramètres nous permettent de bien séparer le processus de pulvérisation généré pendant décharge et les processus de transport s'établissant pendant la post-décharge. Cela donne ainsi accès à l'étude des différents régimes de transport.

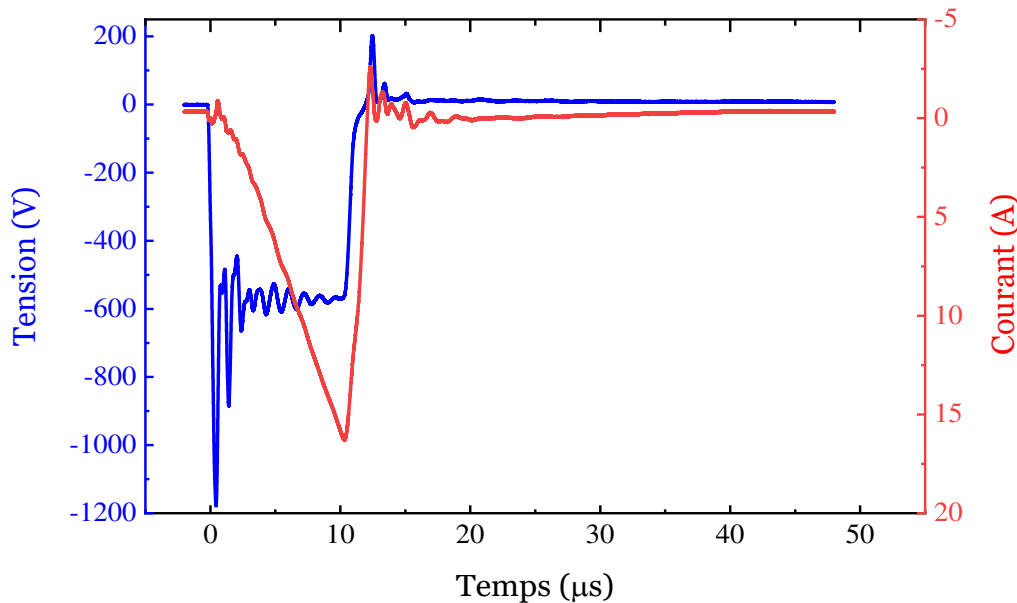


Figure 2.3 Evolutions temporelles typiques du courant et tension mesurés durant une impulsion HiPIMS ($P_{\text{HiPIMS}} = 350\ \text{W}/\text{cm}^2$, $20\ \text{mTorr}$, dans un plasma d'argon pur, $T_{\text{on}} = 10\ \mu\text{s}$ et $f = 1\ \text{kHz}$).

Afin d'illustrer qualitativement l'influence de la haute puissance injectée à la cathode dans la décharge HiPIMS, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie optique d'émission (SOE ou OES) en DC et en HiPIMS. Les résultats sont montrés sur la figure 2.4. Nous rappelons que le but principal de décharge HiPIMS est de créer l'ionisation de la vapeur pulvérisée. Il apparaît clairement que le rapport de l'intensité de la raie ionique sur l'intensité de raie neutre est considérablement amélioré en procédé HiPIMS. Cela signifie que même si la puissance choisie ($350\ \text{W}/\text{cm}^2$) est volontairement relativement faible par rapport aux puissances habituellement utilisées ($> 1\ \text{kW}/\text{cm}^2$), dans le but d'atteindre un plasma bien stable et permettre d'extraire le faible signal de fluorescence induite par diode laser de l'émission spontanée du plasma très intense en décharge HiPIMS, elle est bien suffisante dans nos conditions pour observer le régime d'ionisation de la vapeur.

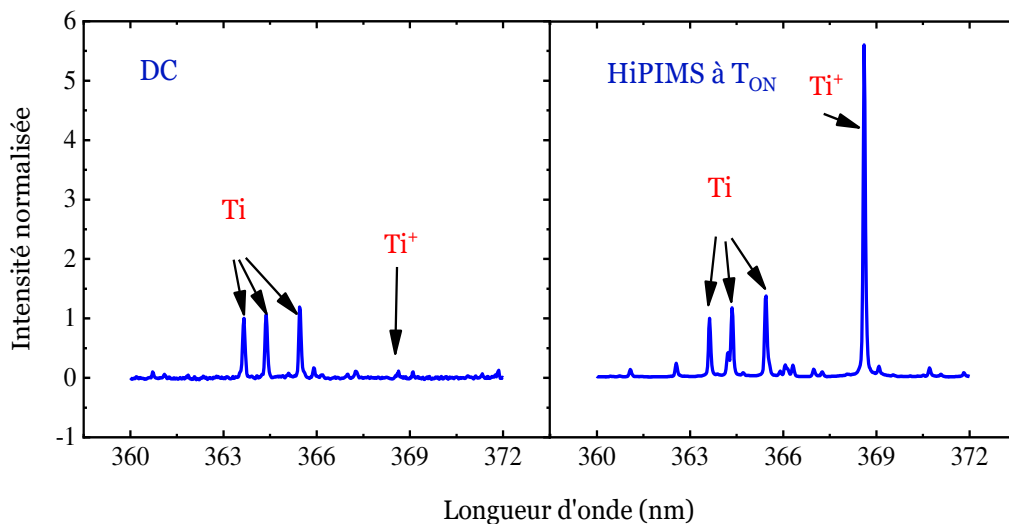


Figure 2.4 Spectres d'émission optique mesurés en mode DC et HiPIMS. 10 mTorr, $P_{DC} = 3.50$ W/cm², $P_{HiPIMS} = 350$ W/cm², Argon pur. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de l'intensité de la raie de Titane neutre à l'état fondamental ($\lambda = 363.5$ nm).

2.2 Spectroscopie de fluorescence induite par diode laser (TD-LIF)

2.2.1 Principe de la fluorescence induite par laser (LIF)

La spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) offre la possibilité de mesures résolues spatialement et temporellement des différentes espèces dans les plasmas inhomogènes et/ou pulsés. Le principe de LIF à trois niveaux énergétiques est schématisé sur la figure 2.5. Une population atomique à l'état d'énergie inférieur $|i\rangle$ est convertie par pompage optique en un état d'énergie supérieur $|j\rangle$. Cette transition optique doit respecter certaines règles basées sur des nombres quantiques [114]. L'absorption du laser se produit lorsque l'énergie du photon incident correspond à la différence en énergie des niveaux ($|i\rangle$ et $|j\rangle$). Ensuite, l'état $|j\rangle$ peut se désexciter radiativement vers un état d'énergie intermédiaire $|k\rangle$ en émettant un photon qui représente le signal de fluorescence ou en se désexcitant par phénomène de quenching (collisions avec les particules environnantes telles que les atomes, les molécules ou les électrons) [115]. L'intensité du signal de fluorescence (I_{flu}) peut alors fournir des informations sur la population des états initiaux $|i\rangle$ à partir desquels les photons du faisceau laser sont absorbés.

Un traitement rigoureux du procédé de fluorescence induite par laser nécessite l'application du formalisme de la mécanique quantique et l'utilisation des équations différentielles de

Bloch en décrivant la dynamique de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un système quantique à deux niveaux d'énergie [116]. Cependant, avec un laser basse puissance lumineuse comme la diode laser, une approche classique basée sur des équations de bilan est possible. En absence de saturation de la transition ($N_j \ll N_i$ et laser basse puissance), l'intensité du flux de photons de fluorescence (I_{fluo}) permet de déterminer la densité de particules N_i dans l'état $|i\rangle$ [117] :

$$I_{\text{fluo}} = K N_i \frac{A_{jk}}{A_j + R_j} \sigma_{ij} \int_{\nu} \int_t \frac{P_{\text{abs}} \otimes P_L}{h\nu} I_L(t) d\nu dt \quad (2.1)$$

où K est une constante liée au système optique de détection, A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, R est la fréquence de désexcitation par collisions (quenching), σ est la section efficace d'absorption, P_{abs} et P_L sont les profils spectraux de la transition d'absorption et du faisceau laser, et I_L est l'intensité du faisceau laser. Notons que dans nos conditions typiques de décharge magnétron à basse pression, la transition utilisée (précisée plus tard) et la faible puissance de la diode laser (~ 20 mW), les phénomènes de quenching et de saturation de la transition sont négligeables.

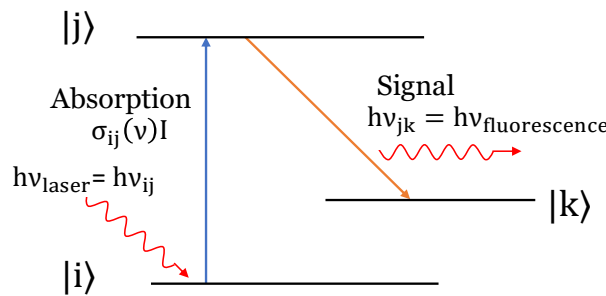


Figure 2.5 Schéma du principe de LIF. Un photon de l'énergie $h\nu = E_j - E_i$ excite la transition ($|i\rangle \rightarrow |j\rangle$). Le signal de fluorescence correspond à l'émission spontanée ($|j\rangle \rightarrow |k\rangle$).

Remarque : lorsque la longueur d'onde des photons issus du faisceau laser est identique à celle des photons de fluorescence, la technique est dite « LIF à deux niveaux énergétiques » et la transition correspondante est appelée « transition résonante » (ou schéma résonant de LIF). C'est une configuration particulière (notre cas) qui nécessite des précautions particulières pour le montage expérimental afin de ne pas mélanger une partie des photons du faisceau laser avec les photons de fluorescence.

2.2.2 Avantages et limites

La fluorescence induite par diode laser (TD-LIF : Tunable Diode-Laser Induced Fluorescence) semble être l'une des techniques les plus appropriées pour étudier le transport des

atomes neutres pulvérisés dans la décharge magnétron, plus spécifiquement de mesurer les fonctions de distribution en vitesse des atomes (AVDF).

Tout d'abord, elle permet la sélection d'une espèce ou d'un niveau d'énergie spécifique. En effet, le développement des diodes laser dans le domaine bleu permet l'excitation des niveaux fondamentaux et/ou métastables des atomes métalliques pulvérisés (grâce à des transitions entre les niveaux inférieurs et supérieurs autour de 3 eV) [118,119]. Ce sont des niveaux d'énergie de longue durée de vie et par conséquent leurs populations sont bien représentatives des espèces majoritaires participant aux dépôts de couches minces. Ces populations (ou niveaux) sont très difficiles à étudier par spectroscopie optique d'émission (SOE) car on ne mesure que des états excités radiatifs dont l'excitation est très sensible aux variations des paramètres de la décharge (densité et température électroniques). De plus, la méthode SOE n'est pas suffisamment résolue spectralement pour pouvoir déterminer les fonctions de distribution en vitesse des atomes pulvérisés (AVDF).

Ensuite, cette technique permet de caractériser un plasma (ou une pulvérisation) inhomogène tel que le plasma magnétron. En effet, les mesures de fluorescence sont résolues spatialement, c'est-à-dire que l'information n'est pas moyennée sur tout le trajet du faisceau laser (comme dans les méthodes d'absorption) mais est mesurée dans un volume limité et localisé le long du trajet du laser. Ce volume de mesure LIF est déterminé par la section du faisceau laser et l'angle solide du système de détection du signal de fluorescence placé perpendiculairement. De plus la synchronisation entre la diode laser et le générateur d'un plasma pulsé (HiPIMS dans notre cas) peut permettre l'acquisition des mesures avec bonne résolution temporelle (TR-TDLIF : Time Resolved-TDLIF).

Cependant, cette technique TD-LIF (et à fortiori TR-TDLIF) possède quelques inconvénients (limites). Comme mentionné précédemment, il est très délicat d'extraire le faible signal de fluorescence de la forte émission spontanée du plasma HiPIMS à haute densité électronique (cela signifie que le rapport signal sur bruit est très faible durant la décharge et en début de post-décharge). De plus, à cause de la réponse non connue du système de détection optique (la constante K de l'équation (2.1)), la technique LIF fournit des mesures relatives. Afin d'obtenir des valeurs absolues des grandeurs physiques caractérisant l'espèce mesurée dans l'état $|i\rangle$, les signaux obtenus par LIF doivent alors être calibrés (à ce sujet, nous verrons dans le chapitre 3 que nous avons réalisées des mesures par absorption laser (TD-LAS_Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy et TR-TDLAS_Time Resolved-TDLAS).

2.2.3 La source laser

La source laser utilisée durant la thèse est une diode laser bleue (λ proche de 398 nm) Topica DL 100 montée dans une cavité externe (appelée également cavité étendue) dont le but est d'affiner la largeur spectrale et d'assurer un fonctionnement monomode.

Principe de fonctionnement d'une diode laser

Lors du passage d'un courant dans une jonction (p-n) d'un semi-conducteur, les électrons et les trous se recombinent en émettant un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_g \quad (2.2)$$

où h est la constante de Planck et l'énergie E_g est déterminée par la différence en énergie entre les bandes de conduction des électrons et les bandes de valence des trous. Cette énergie E_g correspond à la bande d'énergie interdite (band-gap) du semi-conducteur (Figure 2.6 - (a)). La gamme spectrale du photon émis dépend bien entendu du matériau semi-conducteur et peut varier entre environ 0.4 et 40 μm . Le pompage optique (inversion de population) pour les diodes laser est assuré par le passage du courant électrique. La zone de recombinaisons électrons/trous est appelée « milieu actif ».

Comme pour les autres types de laser, le milieu actif doit être placé dans une cavité optique afin de réaliser un laser. Dans le cas de la diode laser, les faces latérales du milieu actif sont finement polies (Figure 2.6 - (b)) et forment deux miroirs plans parallèles qui jouent le rôle d'un résonateur optique de Fabry-Pérot en formant la cavité. Les photons résultant du passage du courant dans le milieu actif peuvent réaliser plusieurs allers-retours entre ces deux miroirs avant d'être émis vers l'extérieur.

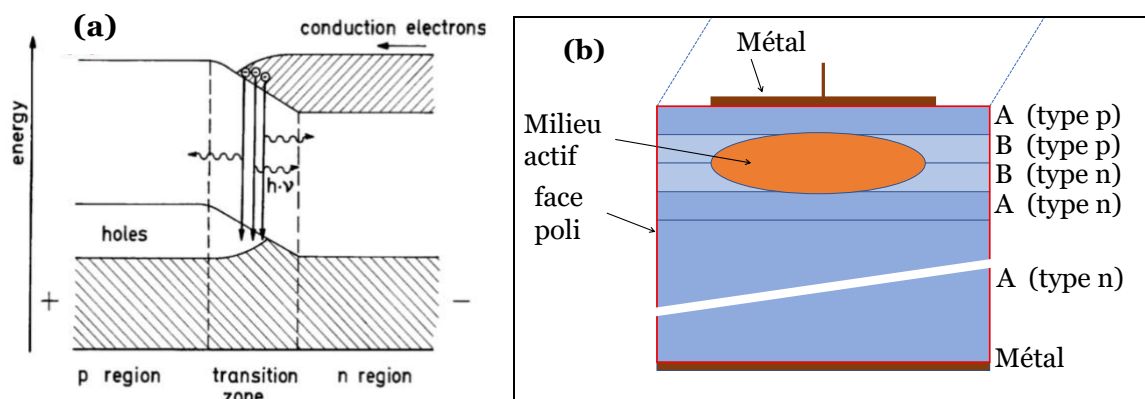


Figure 2.6 Recombinaison des électrons de la bande de conduction (région n) avec les trous de la bande de valence (région p) lors du passage d'un courant électrique dans une jonction (p-n) d'un semi-conducteur [120]. (b) Représentation schématique de l'empilement des hétérojonctions d'une diode laser (A et B du schéma représentent deux matériaux semi-conducteurs d'indices de réfraction différents).

Pour améliorer l'amplification du milieu actif, les photons réfléchis dans la cavité doivent y être confinés. C'est pourquoi une structure d'hétérojonctions est utilisée : un empilement des couches des matériaux semi-conducteurs avec différents indices de réfraction pour réaliser du milieu actif comme un guide d'onde (voir figure 2.6 - (b)). Cela amplifie la densité

des photons dans le milieu actif et augmente la probabilité de provoquer l'émission stimulée.

La figure 2.7 représente le profil du gain spectral laser de la diode et les modes lasers obtenus par la cavité. Si les faces polies sont séparées par une distance L , des interférences constructives se produisent et des ondes stationnaires s'établissent pour différentes longueurs d'ondes $\lambda_{N\pm k}$ suivant l'équation :

$$\lambda_{N\pm k} = \frac{2nL}{N\pm k} \quad (2.3)$$

où N est l'ordre du mode (mode fondamental), k est un entier représentant les différents modes possibles du mode fondamental N et n est l'indice optique du milieu entre les deux miroirs. L'intervalle spectrale libre entre deux modes successifs est donnée par :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nL} \quad (2.4)$$

Si la largeur du spectre d'émission de la diode (courbe rouge de la figure 2.7) est supérieure à $\Delta\nu$, plusieurs modes coexisteraient dans le faisceau à la sortie de la cavité et on dit alors que le laser fonctionne en multimodes « k ».

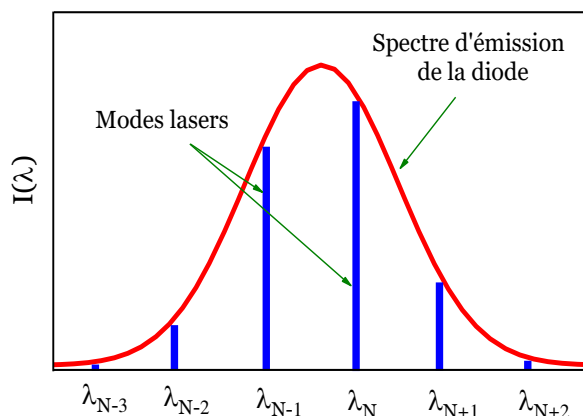


Figure 2.7 Illustration des modes lasers obtenus par la cavité de la diode

Diode laser accordable (TDL : Tunable Diode Laser)

Pour réaliser les mesures de la fonction de distribution en vitesse des atomes de Titane pulvérisés par TD-LIF, il est nécessaire d'avoir une source laser accordable en longueurs d'ondes.

On peut varier précisément la longueur d'onde de la diode laser (illustré par la fonction triangulaire asymétrique de la figure 2.8) en réglant le système couplé et asservi « courant injecté dans la diode + longueur de la cavité étendue schématisée sur la figure 2.9). La longueur de la cavité optique et l'orientation du réseau peuvent être ajustées de manière précise

à l'aide d'un élément piézo-électrique (« cale piézo » sur la figure 2.9) commandé en tension, ce qui détermine l'intervalle de balayage de la longueur d'onde. Cependant, pour un fonctionnement très stable autour d'une gamme de longueurs d'ondes choisie, il est indispensable de pouvoir fixer la température du support de la cavité étendue et si possible limiter la variation de la température de la salle d'expérience. Cette première fonction est gérée par un module comprenant un élément thermoélectrique (Peltier) et un capteur de température et nous avons travaillé dans une salle climatisée.

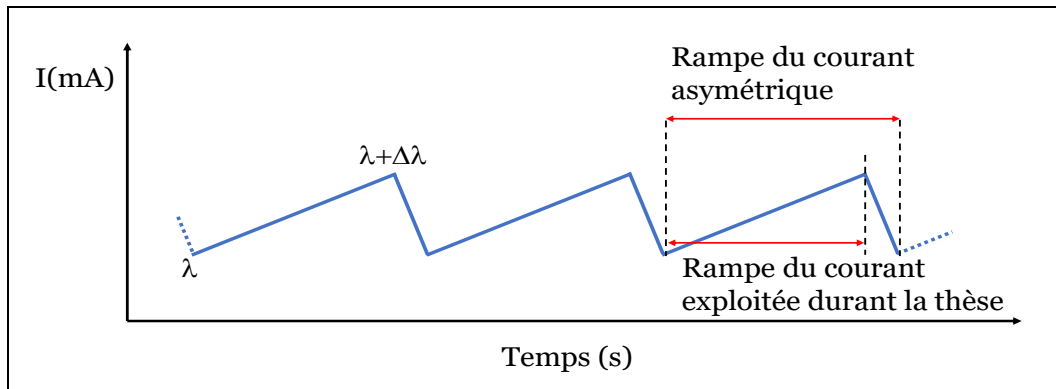


Figure 2.8 Rampe de courant asymétrique injectée dans la diode laser et générant ainsi un balayage périodique de la longueur d'onde.

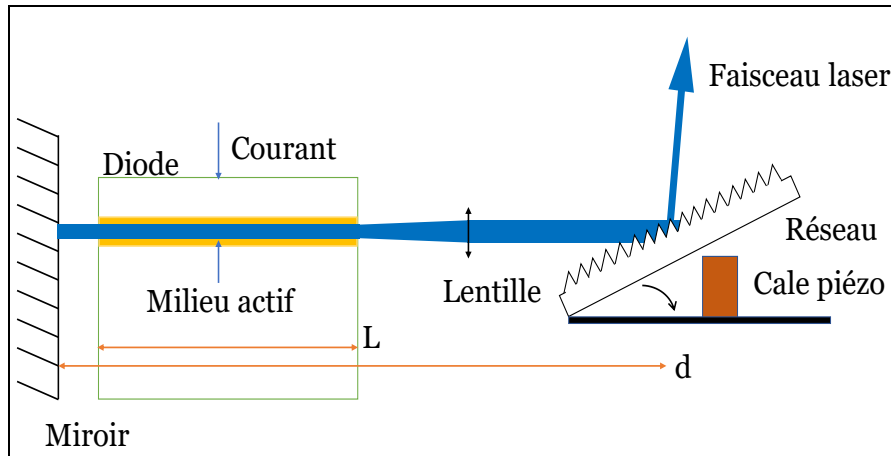


Figure 2.9 Schéma de principe de la cavité externe (étendue) en utilisant un réseau en montage Littrow.

De plus, à température constante, la largeur spectrale du faisceau laser de la diode sans cavité externe est de l'ordre quelques 100 MHz (quelques 0.1 pm). La finesse spectrale est considérablement améliorée par la cavité étendue en montage Littrow (1-10 MHz : 0.001-0.01 pm) car elle permet d'une part de sélectionner un seul mode k (qui est réinjecté et donc amplifié dans le milieu actif), c'est-à-dire de fonctionner en laser « monomode ». D'autre

part la largeur spectrale de ce mode k est affinée en augmentant, par comparaison avec la longueur de la cavité de la diode elle-même (les deux faces polies), la longueur du parcours du faisceau entre la diode et le réseau (d'où le terme « étendue » et c'est équivalent à la focale d'un monochromateur).

Ainsi, des réglages fins de l'alimentation de tout ce système permettent d'obtenir une variation de la longueur d'onde sans saut de mode sur environ 10 GHz (~ 10 pm) autour de la longueur d'onde λ_0 de la transition qui nous intéresse. La diode laser que nous avons utilisée a une puissance de 20 mW et une longueur d'onde accordable proche de $\lambda = 398.2$ nm.

2.2.4 Mesure de la fonction de distribution en vitesse des atomes Ti en décharge DC (TD-LIF)

Nous avons tout d'abord caractérisé le transport des atomes de Titane neutres à l'état fondamental ($3d^24s^2$; 3F_2 ; 0 eV) en décharge DC (continue basse puissance). D'après les tables de spectroscopie [121], le titane à l'état fondamental peut être sondé par deux transitions accessibles avec notre diode à 398 nm. Elles sont précisées dans le Tableau 2.1. En fait, bien que la diode laser soit bien plus compliquée à régler (ajustement des paramètres : température, courant, élément piézo-électrique) pour obtenir la longueur d'onde $\lambda_0 = \lambda_{\text{transition}} = 398.176$ nm, nous avons choisi, après de très nombreux tests, cette transition I pour toutes nos mesures (nous reviendrons sur ce choix dans le Chapitre 3).

Transition	I	II
λ_0 (nm)	398.176	398.248
i)	$3d^24s^2$ (3F_2)	$3d^24s^2$ (3F_2)
j)	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^o)$	$3d^2(^3P)4s4p(^1P^o)$
ΔE (eV)	3.1129	3.1123
Intensité relative (OES)	8800	3400

Tableau 2.1 Transitions possibles pour sonder l'état fondamental de Ti neutre avec la diode laser à 398 nm.

Les fonctions de distribution ont donc été mesurées autour de la longueur d'onde $\lambda_0 = 398.176$ nm de la transition I à l'aide du schéma de LIF résonnant (à seulement deux niveaux : $\lambda_{\text{laser}} = \lambda_{\text{fluorescence}}$) montré sur la figure 2.10.

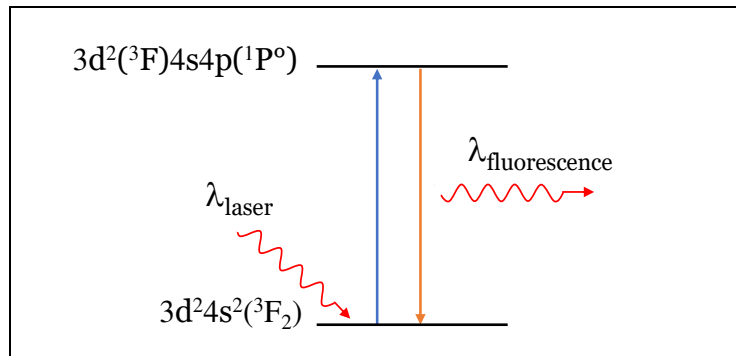


Figure 2.10 Schéma de la transition I utilisée pour les mesures de fluorescence.

Les vitesses des atomes sondés sont déterminées par la longueur d'onde du laser. En effet, un atome ayant une vitesse relative v_r par rapport à la source laser (v_r est la composante de la vitesse de l'atome projetée sur la direction de propagation du faisceau laser) n'absorbera pas le photon laser à $\lambda_{\text{laser}} = \lambda_0$ (nécessite $v_r = 0$) mais à $\lambda_{\text{laser}} = \lambda_0 \pm \Delta\lambda$. La relation entre cette vitesse v_r et $\Delta\lambda$ est donnée par la formule classique Doppler :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_r}{c} \quad (2.5)$$

où $\Delta\lambda$ est le déplacement Doppler en longueur d'onde, λ_0 est la longueur d'onde de la transition et c est la célérité de la lumière dans le vide.

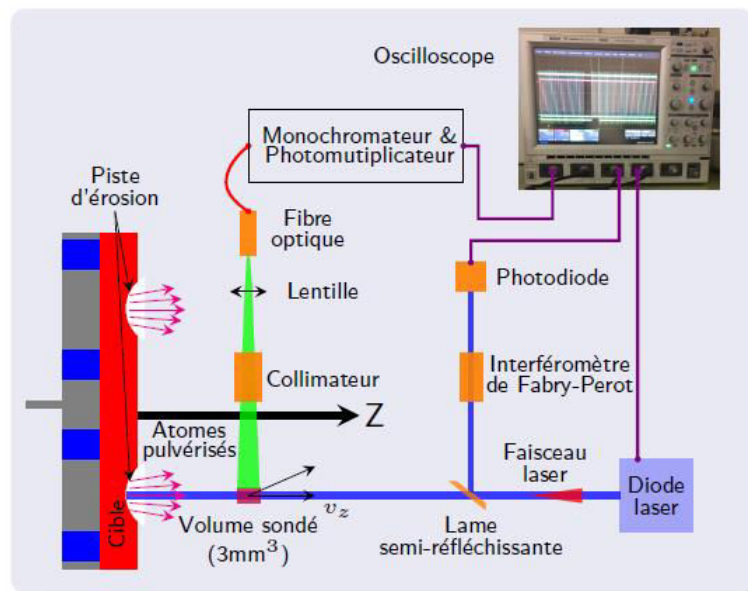


Figure 2.11 Représentation schématique du montage expérimental développé pour mener les mesures de fluorescence.

Le schéma de la figure 2.11 représente le dispositif expérimental développé pour réaliser les mesures TD-LIF et TR-TDLIF. Le faisceau émis par la diode laser est divisé en deux parties, le faisceau de mesure (80 % de la puissance totale laser) et le faisceau étalon (20 %), par une lame semi-réfléchissante (séparatrice).

Le faisceau étalon permet de convertir l'échelle temporelle mesurée à l'oscilloscope en échelle en longueur d'onde, cette dernière variant temporellement grâce à la rampe asymétrique de courant (Figure 2.8). En effet, le passage du faisceau étalon dans un interféromètre de Fabry-Pérot provoque des interférences. Ces dernières sont mesurées par une photodiode connectée à l'oscilloscope. L'interféromètre de Fabry-Pérot utilisé est un cylindre de BK7 d'indice de réfraction $n=1.52$ et de longueur $L=10$ cm. Cela définit alors l'intervalle spectrale libre de l'interféromètre à $\Delta\nu = 1$ GHz (Equation (2.4)). Nous reviendrons sur cette conversion en longueurs d'ondes ci-dessous (Equation (2.6) et figure 2.12).

Le système de détection du signal de fluorescence est constitué d'une lentille et d'une fibre optique placées perpendiculairement au faisceau laser. La lumière collectée par la fibre passe par un monochromateur (Chromex 500 IS/IM) réglé sur la longueur d'onde λ_0 et est mesurée par un photomultiplicateur (R928). L'intensité du signal est finalement enregistrée sur l'oscilloscope.

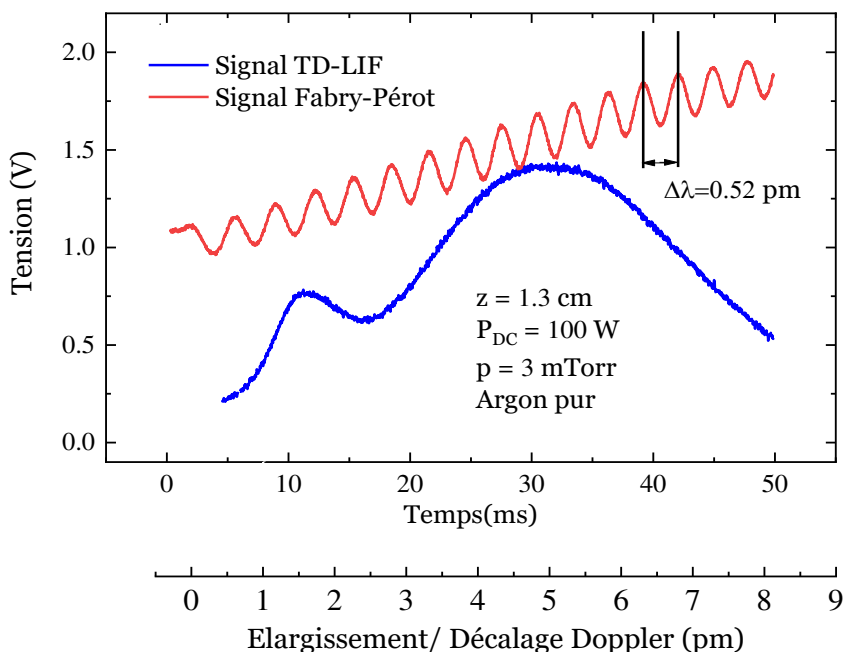


Figure 2.12 Profil de fluorescence typique des atomes de Titane neutres pulvérisés et signal de l'interféromètre Fabry-Pérot enregistrés sur l'oscilloscope pendant les mesures TD-LIF. La conversion de l'échelle temporelle en longueur d'onde a été obtenue en utilisant les équations (2.4) et (2.6).

Concernant maintenant l'orientation du faisceau de mesure, nous avons privilégié les mesures axiales (axe z ; $z=0$ correspondant à la surface de la cible) au-dessus du centre de la piste d'érosion ($R_0=1.3$ cm) car les atomes énergétiques ou balistiques ont des vitesses principalement orientées perpendiculairement à la cible ($v_z=v_{\perp}$). De plus, l'objectif final étant de caractériser le transport entre la cible et le substrat, la composante v_z est la plus importante. Le volume sondé, correspondant à l'intersection entre l'angle solide du système de détection de la fluorescence et la section du faisceau laser est estimé à 3 mm^3 . Afin de réaliser et pouvoir comparer les mesures obtenues à différentes distances z par rapport à la cible, le système de détection est fixé et la cathode est placée sur un système soufflet + déplacement linéaire. Ce dernier permet ainsi d'effectuer la caractérisation complète de l'évolution des fonctions de distribution en fonction de la distance z durant la même journée, c'est-à-dire sans nécessité de remise à l'air pour pouvoir déplacer la cathode magnétron. Sans ce système, une seule distance z peut être investiguée par jour.

Les deux signaux de fluorescence et Fabry-Pérot sont représentés sur la figure 2.12. Comme mentionné ci-dessus, l'interféromètre Fabry-Pérot est caractérisé par son intervalle spectral libre $\Delta\nu=1$ GHz (équation (2.4)). On peut alors en déduire la variation en longueur d'onde $\Delta\lambda$ (équation (2.6)) séparant deux extrema successifs du signal Fabry-Pérot et convertir l'échelle temporelle en longueur d'onde.

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu \lambda_{\text{transition}}^2}{c} = 0.52 \text{ pm} \quad (2.6)$$

Pour pouvoir exploiter/analyser les mesures TD-LIF, nous devons considérer les différentes sources possibles d'élargissements/décalages Doppler qui peuvent être rencontrées dans nos conditions plasma. Tout d'abord, sachant que le niveau sondé est un niveau fondamental et que l'élargissement naturel est inversement proportionnel à la durée de vie du niveau, il est bien entendu largement négligeable. Puis, le plasma magnétron fonctionnant à très basse pression, et ayant une densité électronique très inférieure à $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et en l'absence de champ électrique intense, nous pouvons négliger les élargissements de pression (collisionnel) et Stark [122,123]. Ensuite, l'élargissement isotopique de la transition sondée a été mesuré par Lu *et al.* à basse température pour minimiser l'élargissement Doppler [124]. Les isotopes de Titane ont un déplacement de l'ordre de 0.63 pm (1.2 GHz) et leur contribution est estimée à moins de 10%. Pour cette raison, l'élargissement isotopique a été négligé dans notre étude car il n'est pas clairement visible sur nos mesures.

Les mesures TD-LIF ont été faites au-dessus de la piste d'érosion et à différentes distances par rapport à la cible ($1.1 \leq z \leq 8$ cm). Pour la distance la plus proche ($z = 1.1$ cm), l'intensité du champ magnétique est de 20 mT , ce qui provoque un élargissement/déplacement Zeeman de l'ordre de 0.1 pm ($\sim 200 \text{ MHz}$) [125]. De plus, si proche de la cible, nous mesurons des élargissements supérieurs à 1 pm ($\sim 2 \text{ GHz}$) pour les atomes TH et bien sûr bien plus grands pour la population EN. Nous avons donc négligé cet effet Zeeman devant l'élargissement/déplacement Doppler qui reste finalement le principal phénomène pris en compte dans les distributions mesurées.

La figure 2.13 montre un profil TD-LIF typique de la fonction de distribution (AVDF : Atoms Velocity Distribution Function) mesurée en décharge DC, à basse pression (3 mTorr) et très proche de la cible. Ce profil fait apparaître deux pics qui correspondent à deux populations d'atomes. Le premier (à gauche) correspond aux atomes thermalisés (TH) et le second aux énergétiques (EN).

Avant de poursuivre l'analyse de ce signal, nous devons préciser les conditions de ce type de mesures en décharge DC. Elles ont été réalisées au début de la thèse avec une rampe laser permettant un scan de la longueur d'onde de 8 pm autour de $\lambda_0 = 398.176$ nm. Cette gamme de longueurs d'ondes était volontairement limitée afin d'assurer un fonctionnement très stable de la diode laser (faible dérive due à la température et sans saut de mode durant plusieurs heures). Cependant, avec les conditions particulières (basse pression et très proche de la cible) choisies afin de mesurer les atomes EN originels pulvérisés de la cible, c'est-à-dire ayant subi le moins de collisions possible avec le gaz Argon, la distribution complète est très étendue en longueur d'onde (ou en vitesse). Par conséquent, nous étions contraints de la centrer sur le scan de 8 pm, en particulier pour obtenir suffisamment de points sur la queue de la population des EN (à droite sur la figure 2.13). De plus, une partie du faisceau laser étant réfléchi sur la cible, même si elle est très diffuse, elle engendre un signal "parasite" à gauche de la distribution TH (supprimé par nos soins sur toutes les figures) qui correspond à quelques pourcents du signal de la population EN (symétrique par rapport au maximum de la population TH). Afin de limiter cette distribution parasite, en particulier pour les mesures très proches de la cible et dans des conditions où il y a beaucoup d'atomes EN, nous avons bien évidemment optimisé l'alignement du faisceau laser afin que la majeure partie de la réflexion ne traverse pas le volume sondé. Ainsi, son effet a été considérablement diminué mais pas complètement éliminé. Il en résulte que nous n'avons pas accès à la base du signal de fluorescence ($I_{\text{fluo}}=0$), ni à gauche des TH à cause du signal du faisceau diffusé, ni à droite des EN à cause de l'étendue trop importante de la queue de leur distribution. C'est pourquoi, nous l'avons mathématiquement imposé en faisant deux mesures. En effet, le signal mesuré ($I_{\text{mes}}(t)$) est composé du signal de fluorescence ($I_{\text{fluo}}(t)$) et de l'émission spontanée du plasma ($I_{\text{pla}}(= \text{constante})$). Ainsi, en mesurant $I_{\text{mes}}(t)$ et I_{pla} (sans laser), et en appliquant $I_{\text{fluo}}(t) = I_{\text{mes}}(t) - I_{\text{pla}}$, nous avons pu déduire $I_{\text{fluo}}=0$ (0 mV de l'oscilloscope). Cette procédure nous a particulièrement aidé pour l'ajustement théorique des courbes expérimentales. Bien entendu, ce scan de seulement 8 pm est bien moins contraignant lorsqu'on s'éloigne de la cible et/ou à plus haute pression car la queue de la fonction de distribution des atomes EN est moins étendue (voir par exemple les figures 3.2 et 3.4).

Comme observé sur la figure 2.13, la distribution TH est logiquement ajustable mathématiquement par une fonction gaussienne qui est symétrique autour de la composante axiale de la vitesse $v_z=0$ ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{laser}} - \lambda_0 = \lambda_{\text{laser}} - 398.176 \text{ nm} = 0$). Cette position de l'origine des vitesses v_z (maximum de la gaussienne des TH) correspond bien entendu à celle obtenue sur l'oscilloscope plus loin de la cible et/ou à plus haute pression durant la même série de mesures (même jour et par conséquent mêmes réglages de la diode vérifiés en suivant une courbe TD-LIF de référence durant la journée). La seconde population représentant les

atomes EN est quant à elle dominante (à cause des conditions de décharge choisie) et ajustée théoriquement par une fonction dite de Stepanova [126] (équation. (2.8)). En effet, de nombreuses études ont montré que les atomes pulvérisés sont éjectés de la surface de la cible en suivant la fonction de distribution en vitesse de Thomson [79].

$$f_T(v) = K_i \frac{1}{2} M v^2 \left(\frac{1}{2} M v^2 + U \right)^{-3+2b} \quad (2.7)$$

avec $b = 2$ est le paramètre d'interaction binaire, K_i est l'amplitude, v est la vitesse des atomes pulvérisés, M leur masse et U est l'énergie de liaison surfacique du matériau à pulvériser. Cependant, la distribution de Thompson surestime très largement la population des atomes les plus énergétiques. Stepanova et al [126] ont alors corrigé cette formule empirique pour améliorer l'ajustement théorique en introduisant un terme de coupure v_{\max} qui limite l'étendue de la queue de la distribution.

$$f_{\text{Stepanova}}(v) = f_T(v) \left[1 - \left(\frac{\frac{1}{2} M v^2 + U}{\frac{1}{2} M v_{\max}^2 + U} \right) \right] \quad (2.8)$$

Nous avons alors développé un programme d'ajustement théorique sous Python en utilisant la fonction `curve_fit` du package `scipy`. Les paramètres variables de l'ajustement sont les deux amplitudes des deux populations (Gaussienne + Stepanova), la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ de la fonction Gaussienne, v_{\max} et U de la fonction de Stepanova de manière à bien le superposer au signal TD-LIF mesuré.

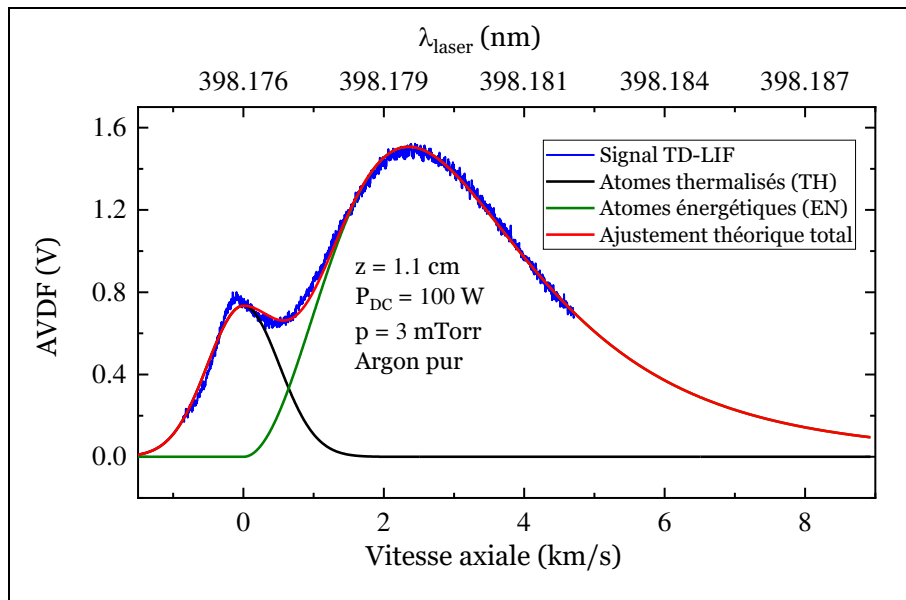


Figure 2.13. Profil typique de TD-LIF (AVDF), mesuré en décharge DC, et qui peut être ajusté par une fonction Gaussienne d'atomes thermalisés et une fonction de Stepanova d'atomes énergétiques.

Les fonctions d'ajustement théorique nous permettent ensuite de calculer les grandeurs physiques caractérisant la vapeur pulvérisée qui se dirige vers le substrat ($v_z \geq 0$). Les densités totales relatives des atomes thermalisés $[Ti]_{TH}$ et énergétiques $[Ti]_{EN}$ sont obtenues en calculant les aires des AVDF_{TH} et AVDF_{EN} :

$$[Ti]_i = \int_0^{\infty} AVDF_i(v_z) dv_z \quad \text{avec } i = TH \text{ ou } EN \quad (2.9)$$

De la même manière, les flux relatifs dirigés vers le substrat Φ_{TH} et Φ_{EN} sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\Phi_i = \int_0^{\infty} v_z AVDF_i(v_z) dv_z \quad (2.10)$$

L'énergie cinétique moyenne $\langle E_z \rangle$ des atomes est déterminée par l'équation suivante :

$$\langle E_i \rangle = \frac{1}{2} M \frac{\int_0^{\infty} v_z^2 AVDF_i(v_z) dv_z}{\int_0^{\infty} AVDF_i(v_z) dv_z} \quad (2.11)$$

La température T_{Ti} (K) des atomes thermalisés est déduite en utilisant l'équation suivante :

$$T_{Ti} = \left(\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_0} \times \frac{1}{7.16 \times 10^{-7}} \right)^2 \times M \quad (2.12)$$

où M est la masse de l'espèce sondée en unité de masse atomique (pour le Titane, $M = 48$).

2.2.5 Mesure résolue en temps de la fonction de distribution en vitesse des atomes Ti en décharge HiPIMS (TR-TDLIF)

La spectroscopie de fluorescence induite par diode laser résolue en temps a été mise au point pour la première fois par Désécures et *al.* [127] pour caractériser les atomes neutres de tungstène pulvérisés dans le procédé HiPIMS. En effet, lorsque la tension est appliquée à la cathode sous forme d'impulsions, comme c'est le cas en décharges HiPIMS (voir sous-section 2.1.2), tous les paramètres deviennent dynamiques, et en particulier la vapeur pulvérisée dont la distribution varie dans le temps et dans l'espace. La caractérisation spatiale et temporelle de cette dernière est par conséquent très importante pour mieux comprendre et contrôler ce type de procédé de dépôt. Cette dimension temporelle exige alors le développement des techniques de diagnostic résolues en temps. Le montage optique (Figure 2.11) et le schéma de fluorescence (Figure 2.10; $\lambda_0=398.176$ nm) étant les mêmes que ceux utilisés dans le cas de la décharge DC, nous décrivons dans cette sous-section principalement le dispositif de synchronisation permettant l'acquisition des mesures de fluorescence induite par diode laser résolues en temps (TR-TDLIF : time resolved-tunable diode laser induced fluorescence), et également l'amélioration qui a été nécessaire dans le cas du Titane pour pouvoir exploiter les mesures en début de post-décharge.

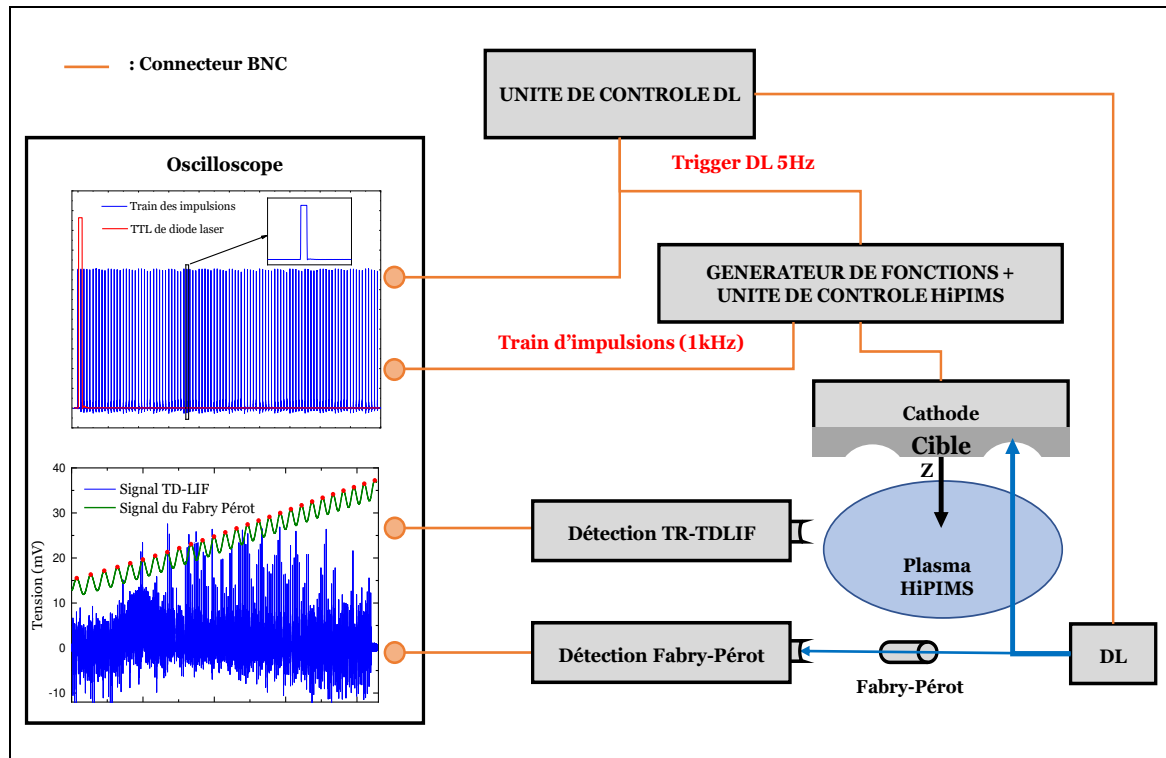


Figure 2.14 Schéma de de principe de la TR-TDLIF utilisé pour la synchronisation des différents signaux. La rampe de courant de la diode laser est cadencée à 5 Hz et déclenche 180 impulsions HiPIMS de fréquence 1kHz.

La figure 2.14 schématise le dispositif de synchronisation de tous les signaux (commandes et mesures). Le signal TTL qui synchronise tous les autres est celui défini par la fréquence de balayage (en courant donc en longueur d'onde) la plus faible, c'est-à-dire celle de la diode laser (DL) qui a été fixée à 5 Hz. Il est tout d'abord utilisé pour déclencher un train d'impulsions, à la fréquence de 1 kHz, fourni par un générateur de fonctions (Tektronix AFG3022C, temps de montée ≤ 14 ns et jitter de 500 ps rms). Ce dernier, qui commande l'alimentation HiPIMS, fixe alors le nombre d'impulsions haute puissance, 180 dans notre cas, pendant la rampe de courant montante de la DL (voir figure 2.15). Concernant maintenant la résolution temporelle proprement dite des AVDFs mesurées par TR-TDLIF, le schéma de principe est montré sur la figure 2.15. Tout d'abord, contrairement aux mesures réalisées en procédé DC sur le Titane (scan de 8 pm) ou en procédé HiPIMS sur le Tungstène (scan de 9 pm), il a fallu augmenter le scan jusqu'à 14 pm pour pouvoir obtenir une partie suffisante de la queue de la distribution des atomes EN. De très nombreux tests (réglages des différents paramètres de l'alimentation/unité de contrôle de la DL) ont été alors menés pour fonctionner avec cette grande rampe laser de manière stable et sans saut de mode. Ensuite, on enregistre à l'oscilloscope le signal de fluorescence mesuré pendant toute la durée de la rampe laser. On obtient donc l'évolution du signal de fluorescence pour les 180 périodes HiPIMS. Pendant une seule impulsion HiPIMS, la longueur d'onde ne varie que de 0.077 pm ($\Delta\lambda = 14$ pm / 180), ce qui génère une variation sur la vitesse des atomes de Titane

sondés que de 60 m/s. Cette dernière valeur étant largement inférieure aux vitesses qui nous intéressent (quelques 100 m/s $\leq v_z \leq$ quelques km/s), nous avons pu considérer que durant une période HiPIMS "i", la longueur d'onde laser reste constante ($\lambda_{\text{laser}} = \lambda_i = \lambda_1 + (i-1) \times 0.077$ pm). Il en résulte qu'une seule classe de vitesse $v_z(i)$ est sondée pendant l'impulsion "i" ($v_z(i+1) = v_z(i) + 60$ m/s) et on peut finalement suivre l'évolution temporelle, dans le volume sondé, des atomes ayant la vitesse $v_z(i)$ durant toute la période HiPIMS "i" ($0 \leq t \leq 1$ ms).

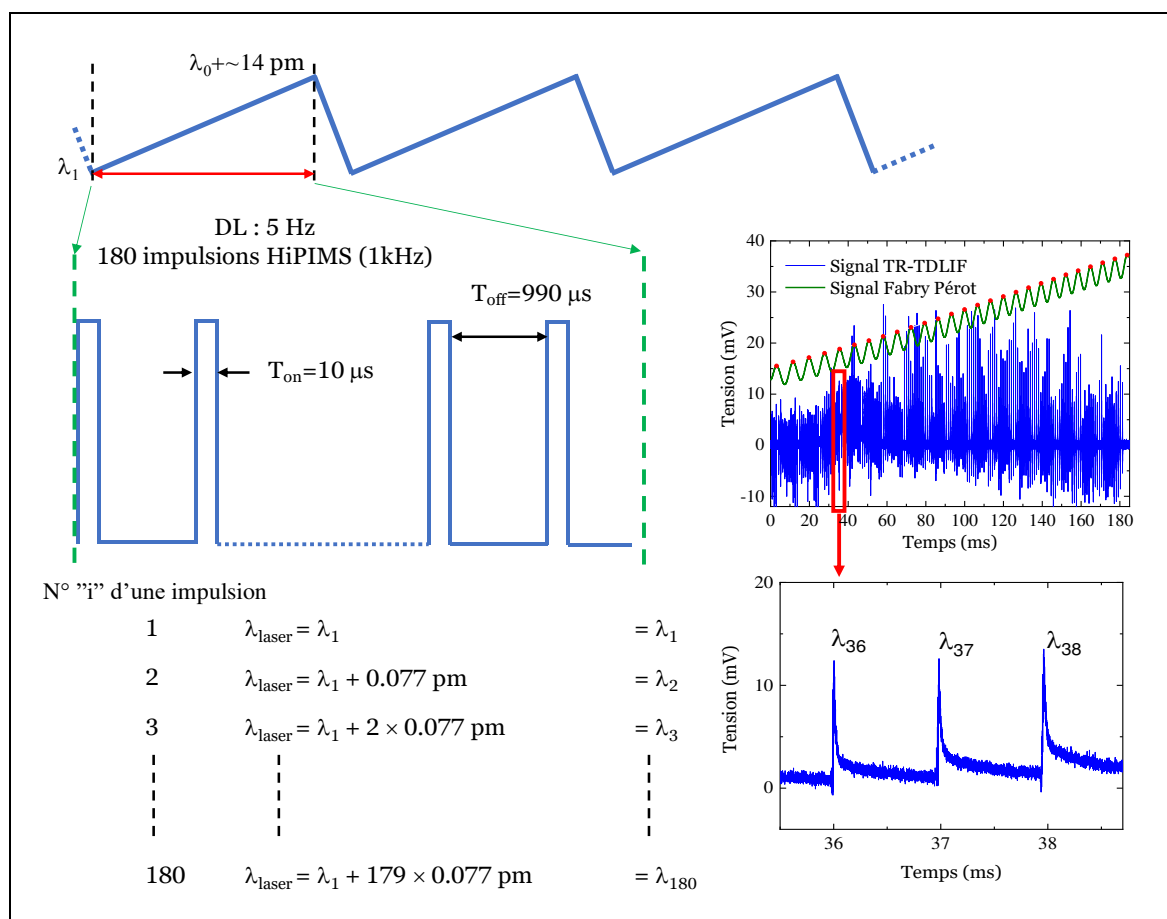


Figure 2.15 Principe de la méthode développée pour obtenir la résolution temporelle de la TR-TDLIF. Il est considéré que pendant l'impulsion HiPIMS N°i la mesure est faite à $\lambda_{\text{laser}} = \lambda_i$.

En isolant les signaux TR-TDLIF pour chaque impulsion HiPIMS et en écrivant une matrice $M(\lambda_i, t)$, les dimensions deviennent la longueur d'onde λ_i (pm) en abscisse, le temps (μs) en ordonnée, et chaque valeur de la matrice correspond au signal TR-TDLIF mesuré. Cette matrice est tracée sur la figure 2.16. Pour obtenir ces fonctions de distributions en vitesse résolues en temps exploitables, de nombreuses semaines de tests ont été nécessaires. Tout d'abord, la décharge magnétron haute puissance HiPIMS est caractérisée par une forte densité électronique et provoque par conséquent une forte émission plasma. Cela rend l'extraction du signal de fluorescence de l'émission plasma très délicate. En effet, l'intensité

du signal TR-TDLIF est très faible dans le cas du Titane, même en choisissant la transition la plus favorable. L'émission du plasma pouvant être trop importante en début de post-décharge (durant le passage des atomes EN), nous avons donc choisi de travailler en limitant la puissance durant la décharge à 350 W.cm^{-2} . Ensuite, pour améliorer le rapport signal/bruit, moyenniser l'acquisition du profil de fluorescence est indispensable pour obtenir un rapport satisfaisant. Pour cela, les signaux sont moyennés sur 1000 périodes DL ($200 \text{ ms} \times 1000$) et cette procédure demande par conséquent un temps d'enregistrement d'environ 8 minutes pour une seule mesure ($I_{\text{mes}}(t) = I_{\text{fluor}}(t) + I_{\text{pla}}(t)$, puis $I_{\text{pla}}(t)$, seule à soustraire). C'est pourquoi, cela exige de travailler dans des conditions de plasma et de laser extrêmement stables.

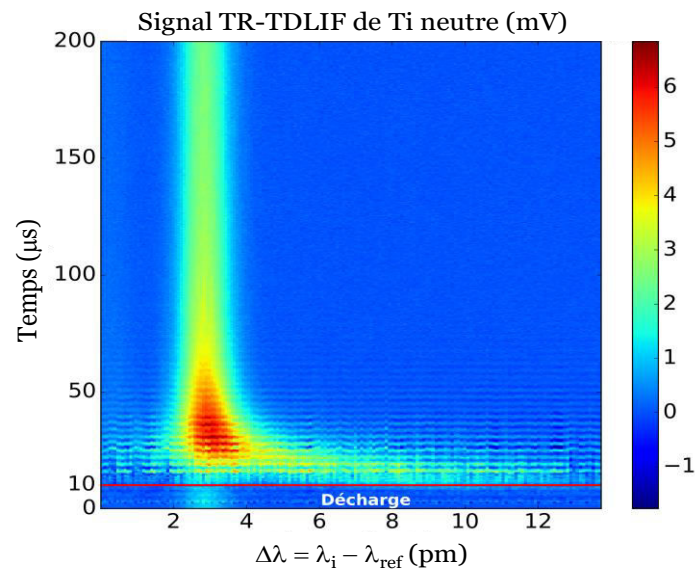


Figure 2.16 Signal typique de TR-TDLIF d'une mesure en procédé HiPIMS ($z = 1.3 \text{ cm}$, $R_0 = 1.3 \text{ cm}$, $p = 20 \text{ mTorr}$, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et Argon pur).

Enfin, lors d'une décharge HiPIMS, la haute puissance varie très rapidement durant des temps très courts (à la montée et à la coupure). Ces brusques variations s'accompagnent d'un bruit électrique de haute fréquence, après la montée et la coupure de la tension de la cathode, à cause du phénomène de Gibbs [128]. Les mesures brutes sont alors difficilement exploitables durant la décharge et au début de la post-décharge (jusqu'à environ $70 \mu\text{s}$), comme on peut le voir sur la figure 2.16. Afin d'atténuer ce bruit haute fréquence, nous avons décomposé le signal, mesuré à chaque période HiPIMS, en série de Fourier, et nous l'avons limité à l'ordre 60 car c'était le meilleur compromis pour ne pas trop déformer la variation temporelle du signal (Figure 2.17). L'application de ce filtre sur les 180 impulsions HiPIMS donne alors le résultat de la figure 2.18 – (a). De plus, l'élaboration de ce filtre nous a permis d'exploiter des mesures à basse pression (5 mTorr) et proche de la cible, ce qui n'était vraiment pas possible avant car le bruit électrique était trop important.

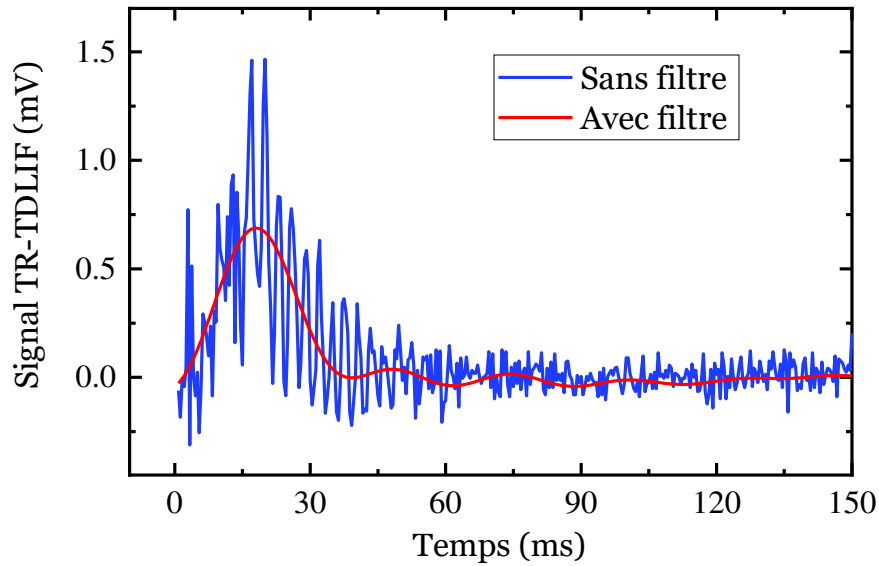


Figure 2.17 Exemple de signal TR-TDLIF mesuré durant la période HiPIMS N° 150 (en bleu) et filtré par décomposition en série de Fourier (en rouge).

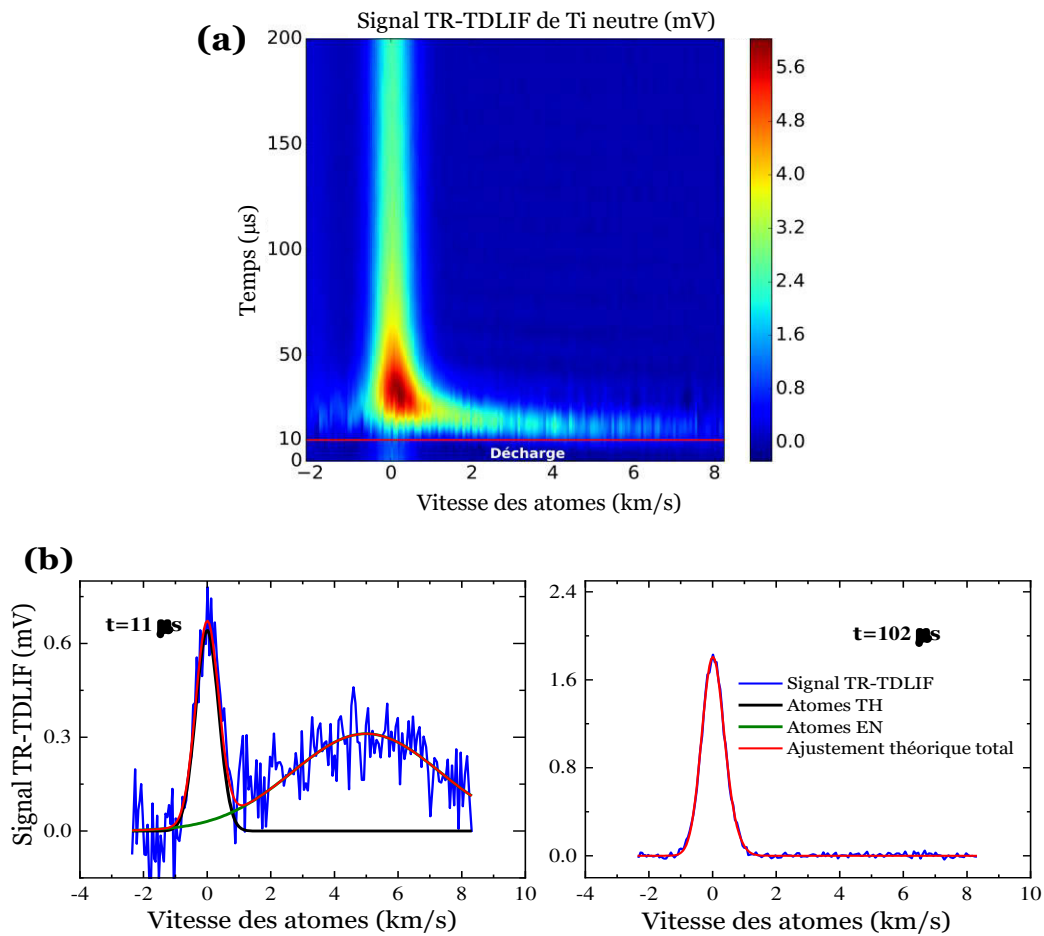


Figure 2.18 Signal TR-TDLIF complet et filtré par la décomposition en série de Fourier. (b) Coupes horizontales caractéristiques de la figure (a) montrant les AVDFs à $t = 11$ et $102 \mu\text{s}$. ($z = 1.3 \text{ cm}$,

$R_0 = 1.3 \text{ cm}$, $p = 20 \text{ mTorr}$, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et Argon pur).

Chaque coupe horizontale de la figure 2.18 – (a) représente l’AVDF des atomes neutres de Ti pour un temps donné (résolution temporelle de $0.5 \mu\text{s}$). La figure 2.18 – (b) montre les AVDFs pour deux temps caractéristiques (proche de la décharge et loin dans la post-décharge). En effet, pour les temps courts, l’AVDF est composée des deux populations EN et TH, alors que pour les temps plus longs (typiquement $t \geq 90 \mu\text{s}$ dans ces conditions à $z=1.3 \text{ cm}$ et $p=20 \text{ mTorr}$), seule la population TH traverse le volume sondé. Pour déterminer la position $v_z=0$ (ou $\lambda_{\text{laser}}=\lambda_0=398.176 \text{ nm}$), comme en procédé DC, elle correspond au maximum de la distribution des atomes TH. Pour nous assurer que cette dernière soit bien parfaitement isotrope (atomes ayant subi suffisamment de collisions avec le gaz), c’est-à-dire centrée sur $v_z=0$, nous avons mesuré la position du maximum de la gaussienne pour des temps suffisamment longs dans la post-décharge ($600 \leq t \leq 800 \mu\text{s}$).

2.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été utilisée durant la thèse pour caractériser les ions (Ti^+ , Ti^{++} , N^+ , Ar^+ et N_2^+) produits dans les décharges magnétron DC et HiPIMS. Dans cette section, nous décrivons le spectromètre utilisé, le principe de fonctionnement des analyseurs en énergie et en masse, et la méthode appliquée pour réaliser les mesures des fonctions de distribution en énergie résolues en temps dans le cas de la décharge HiPIMS.

2.3.1 Description du spectromètre

Notre spectromètre de masse (SM) est un Hiden EQP 300 montré sur la partie gauche de la figure 2.19 – (a). Le terme EQP signifie analyseur à « plasma-quadrupolaire-électrostatique ». Dans notre cas, nous l’avons uniquement utilisé pour mesurer les fonctions de distribution en énergie des différents ions issus des plasmas DC et HiPIMS, c’est-à-dire sans exploiter la chambre d’ionisation du spectromètre qui sert à détecter les espèces neutres. La mesure des flux des différents ions, en termes de masse (m) et de charge (z), est effectuée par le SM en sélectionnant le rapport m/z . La figure 2.19 – (b) illustre les différentes composantes du SM et nous ne décrivons que celles qui nous intéressent dans le cadre de nos mesures sur les ions et qui sont :

- **L’orifice d’entrée et l’extracteur** : le spectromètre EQP analyse le plasma avec une petite ouverture située devant l’extracteur des ions. Pour nos mesures, nous avons choisi un orifice circulaire de $100 \mu\text{m}$ de diamètre et optimisé la polarisation de l’extracteur afin d’obtenir un bon compromis entre l’intensité du signal mesuré et la perturbation possible due à cette polarisation qui pourrait modifier la réelle

distribution des ions issus du plasma. Une étude fine de ce paramètre a permis de définir qu'une polarisation de -2V était idéale dans nos conditions. De plus, afin de s'assurer que le diamètre de l'orifice d'entrée n'était pas réduit à cause du dépôt, nous avons pris d'extrêmes précautions sur celui-ci afin de pouvoir comparer toutes les mesures effectuées durant plusieurs jours ou semaines. Pour cela, nous avons contrôlé, et au besoin reconditionné délicatement le diamètre de l'orifice initial, en vérifiant, au minimum toutes les deux heures, la mesure obtenue pour une condition plasma de référence.

- **Le détecteur** : le SM possède un détecteur par comptage d'impulsions SEM (Secondary Electron Multiplier). C'est un multiplicateur à dynodes. La première dynode est polarisée à une tension de -1000 V (pour l'analyse des ions positifs). La collision des ions accélérés par cette tension avec la surface de la première dynode provoque l'émission d'une faible quantité d'électrons secondaires. Ces électrons sont alors accélérés vers la seconde dynode qui multiplie leur nombre, et ainsi de suite jusqu'à la dernière dynode. Le taux de comptage maximum recommandé est 5×10^6 impulsions par seconde, afin de ne pas saturer le détecteur.
- **Le vide** : pour avoir un bon transfert et éviter les pertes par collisions entre les ions et le gaz résiduel présent dans le SM, un pompage différentiel permet d'atteindre un vide poussé ($\sim 10^{-8}$ Torr) dans ce dernier. Le SM ne peut pas être activé lorsque la pression est supérieure à 5×10^{-6} Torr afin de protéger les filaments de la chambre d'ionisation et le détecteur. C'est pourquoi, en fonction de la pression dans le réacteur plasma, le diamètre de l'orifice d'entrée doit être adapté. Un bon compromis, entre le signal mesuré et la pression dans le SM, a été trouvé dans nos conditions avec le diamètre 100 μm .
- **Les analyseurs** : un analyseur en énergie (jusqu'à 100 eV) et un filtre de masse quadripolaire (jusqu'à 300 uma).
- Des lentilles de focalisation des ions.
- Le spectromètre de masse est contrôlé par un Logiciel MASsoft.

2.3.2 Les analyseurs

L'analyseur en énergie est un dispositif utilisé pour la dispersion en énergie d'un faisceau d'ions. L'EQP 300 possède un analyseur électrostatique qui est un condensateur à géométrie circulaire avec deux éléments polarisables (électrodes). Un ion pénétrant perpendiculairement à la face d'entrée de l'analyseur en énergie subit un champ électrostatique radial créé dans le condensateur (fixé par le constructeur) et décrit une trajectoire circulaire de rayon R.

L'analyseur permet alors de filtrer les ions en énergie car une seule valeur de $R \pm \Delta R$ leur permet de sortir de cet analyseur. En effet, pour que les ions z fois chargés traversent l'analyseur de l'EQP 300, ils doivent avoir une énergie à l'entrée de $z \times 40$ eV.

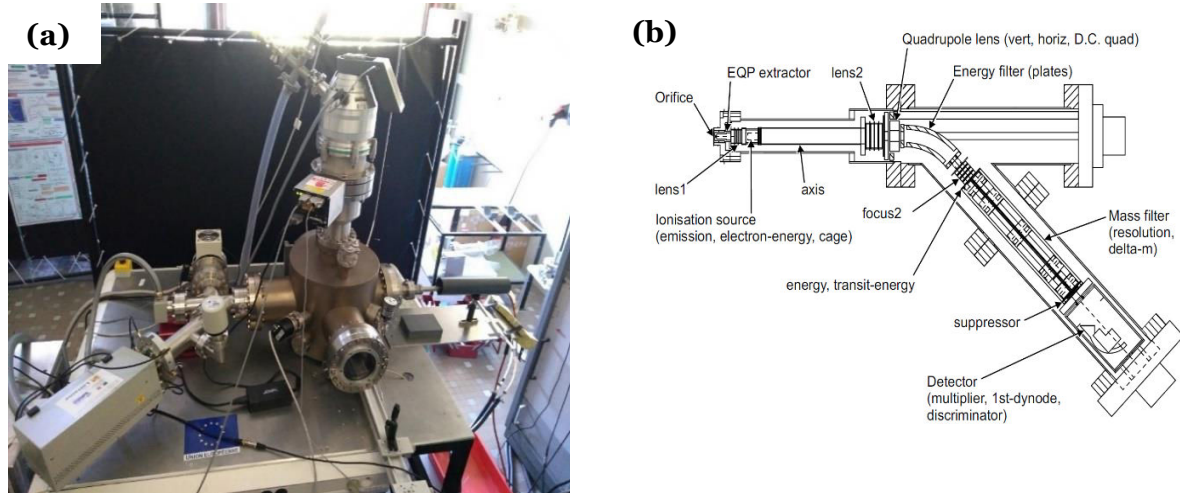


Figure 2.19 (a) Photographie du spectromètre Hiden EQP 300 monté sur le réacteur (gauche de la photographie). (b) Schéma du spectromètre.

Pour déterminer alors la fonction de distribution en énergie, un balayage en énergie est nécessaire. Pour cela, une différence de potentiel ($V_a - V_E$) est appliquée entre l'extracteur et l'analyseur en énergie (zone notée « axis » sur le schéma de la figure 2.19 - (b)). V_a est la polarisation à l'entrée de l'analyseur qui est fixée par le constructeur à 40 V et V_E est une tension variable à la sortie de l'extracteur. La quantité $e \times V_E$ est donc l'énergie qu'on peut lire sur l'axe des abscisses des spectres résolus en énergie. En effet, les ions provenant du plasma entrent dans le spectromètre de masse avec une énergie incidente E_i . Si ils sont chargés un fois ($z=1$), ils doivent alors vérifier la formule suivante pour pouvoir sortir de l'analyseur en énergie :

$$E_i + e (40 - V_E) = 40 e \quad (2.13)$$

Prenons à titre d'exemple le cas $E_i = 20$ eV. Les ions ayant cette énergie traversent l'analyseur si $V_E = 20$ V.

Pour les ions chargés z fois, l'équation (2.13) devient :

$$E_i + z e (40 - V_E) = 40 \times z e \quad (2.14)$$

En reprenant l'exemple des ions qui arrivent avec $E_i = 20$ eV, ces ions traversent le filtre si $V_E = 20/z$ Volts. Il ne faut donc pas oublier de multiplier l'axe des énergies des spectres mesurés par z pour obtenir l'échelle réelle des abscisses des ions chargés z fois. Le modèle de l'analyseur utilisé dans la thèse permet l'acquisition de spectres résolus en énergie entre 0 et 100 eV pour des ions chargés une fois, entre 0 et 200 eV pour des ions chargés deux fois, etc...

Ensuite, à la sortie de l'analyseur en énergie, pour pouvoir sélectionner seulement les ions de masse m qui nous intéressent, ils sont alors filtrés en masse par un quadripôle. Plus précisément, la sélection des ions dépend du rapport m/z . Le spectromètre de masse peut finalement balayer une plage de masses comprises entre 1 et 300 uma.

2.3.3 Mesures résolues en temps

La tête du spectromètre de masse est positionnée devant la surface de la cible, dans la position virtuelle du substrat. Les mesures TD-LIF locales ont été obtenues dans des volumes situés devant la piste de pulvérisation ($R_0 = 1.3$ cm, voir figure 2.11). Cependant, pour des raisons d'accessibilité, les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées en face du centre de la cible ($R_0 = 0$ cm) et à $z=5$ ou 12 cm (voir le schéma de la figure 2.20 – (a)). Pour les mesures résolues dans le temps, le générateur de fonctions (Tektronix AFG3022C), qui déclenche les impulsions HiPIMS, a également été utilisé pour synchroniser le détecteur SEM du spectromètre avec le générateur HiPIMS. Sur la figure 2.20 – (b), la prise de mesure au temps Δt_{mesure} est ajustée par une fonction intégrée dans le générateur de fonctions (delay entre les deux voies de sortie), qui permet de décaler la porte de mesure du SEM, et ainsi de décrire toute la période HiPIMS (décharge + post-décharge). La durée de la mesure de 20 μs a été choisie pour obtenir le meilleur compromis entre l'intensité du signal mesuré (bon rapport signal/bruit intégré durant le temps minimum possible de 1 ms) et le temps nécessaire pour décrire toute la post-décharge. Avec ces paramètres, en réalisant 25 mesures (à différents Δt_{mesure}) au cours de la période HiPIMS, pour chaque condition plasma investiguée et pour chaque type d'ions, l'obtention d'une courbe complète résolue en temps prend environ 1 heure.

De plus, comme on synchronise le détecteur SEM avec les impulsions plasma, le temps Δt_{mesure} de détection des ions par le SEM correspond alors à leur temps d'arrivée à l'orifice d'entrée plus leur temps de transport/transit dans le spectromètre (TOF_ time of flight). Par conséquent, pour pouvoir tracer les courbes finales en fonction du réel temps $\Delta t_{\text{réel}}$, par rapport au début de la décharge qui donne l'origine des temps, le temps de transit TOF dans le spectromètre de masse a été calculé et soustrait à Δt_{mesure} pour chaque type d'ions. Il est déterminé par la vitesse des ions dans chaque partie du spectromètre (extracteur, élément linéaire « axis » de la figure 2.19 - (b), analyseurs, détecteur ...). Ces vitesses sont obtenues par différentes tensions d'accélération ou de décélération, et Bohlmark et al. [42] ont proposé une formule pour calculer les temps nécessaires pour traverser chaque section du spectromètre. Les valeurs correspondantes aux différents ions mesurés au cours de la thèse

sont données dans le Tableau 2.2. On note que le temps de transit dépend fortement du rapport masse/charge des ions mais il n'est pas sensible à leur énergie à l'entrée du spectromètre de masse (pour des énergies comprises entre 0 et 100 eV) [72].

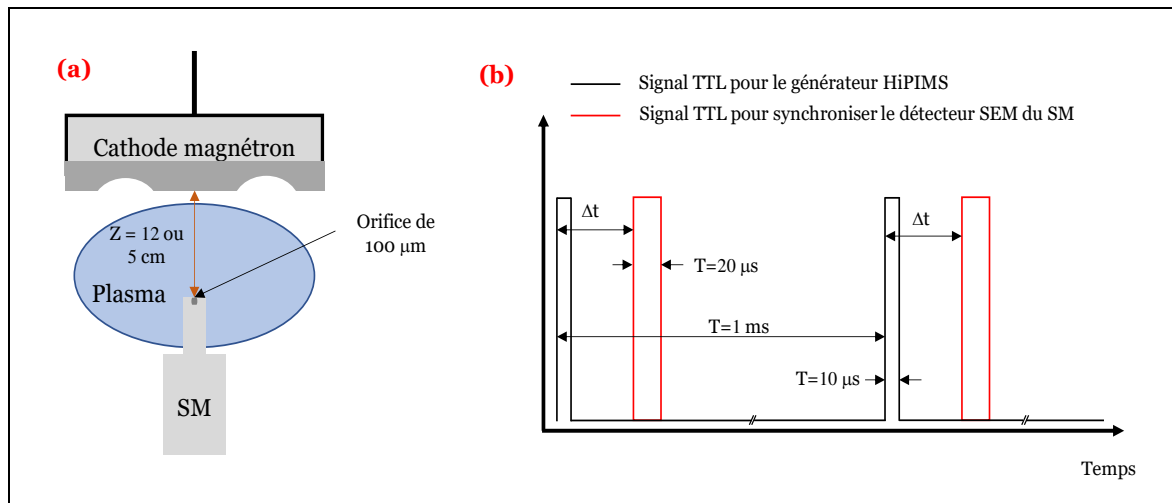


Figure 2.20 (a) Représentation schématique du montage expérimentale pour mener les mesures avec le spectromètre de masse (SM sur la figure). (b) Illustration des signaux permettant l'acquisition des mesures résolues en temps.

Ion	Masse/charge	TOF (μs)
Ti ⁺	48	83.30
Ti ²⁺	24	58.90
Ar ⁺	40	76.05
N ⁺	14	44.99
N ₂ ⁺	28	63.62

Tableau 2.2 Temps de transport/transit (TOF) pour différents ions dans le spectromètre de masse.

2.4 Sonde électrostatique

Nous avons utilisé une sonde électrostatique cylindrique (système SmartProbe : Scientific Systems Ltd) pour mesurer les paramètres du plasma et caractériser leurs variations. Le transport des ions est principalement influencé par la densité électronique du plasma, par le potentiel plasma et le potentiel à la cathode. Les mesures par sonde électrostatique sont

par conséquent indispensables pour nous aider à interpréter les fonctions de distribution en énergie des ions.

Brièvement, notre sonde cylindrique est un fil mince de tungstène de petites dimensions (300 μm de diamètre et 3 mm de longueur) plongée dans le plasma. Elle collecte des particules chargées (courant) lorsqu'on la polarise. Le courant collecté dépend du potentiel appliqué sur la sonde, des densités des particules chargées (positives et négatives) au voisinage de la sonde et leur distribution en énergie. La mesure de ce courant collecté en fonction de la tension appliquée sur la sonde donne la caractéristique $I_s - V_s$ (Figure 2.21). L'ajustement de cette dernière, par des modèles théoriques, permet alors de déterminer les paramètres plasma tels que la densité électronique, le potentiel plasma, le potentiel flottant et température électronique (voir la thèse de Xavier Glad pour plus d'informations sur ces modèles [129]).

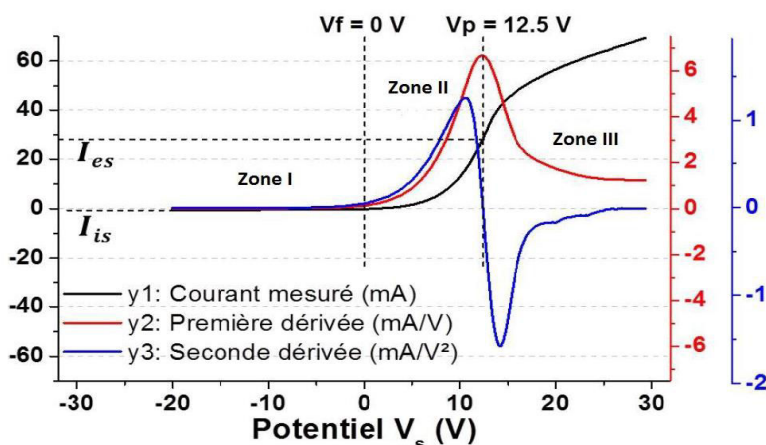


Figure 2.21 Caractéristique typique obtenue avec la sonde électrostatique (issue de [129]).

2.5 Caractérisation des couches minces

2.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe**

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courte longueur d'onde (quelques Angströms). Cette dernière étant de l'ordre des distances interatomiques dans les cristaux, elle peut sonder la structure cristalline des matériaux. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec un échantillon donne naissance à une diffusion inélastique dans toutes les directions : diffusion de rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Cette diffusion provoquée par de matière ordonnée (un ensemble d'atomes arrangés de façon périodique), entraîne des interférences entre les ondes cohérentes diffusées par les

différents atomes de la structure. La diffraction des rayons X ne fonctionne alors que sur la matière cristallisée mais pas sur la matière amorphe. Le spectre de diffraction (diffractogramme) donne alors l'accès à plusieurs informations sur l'échantillon caractérisé tels que les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité. Le phénomène de diffraction est gouverné par la loi de Bragg suivante :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.15)$$

Avec d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille (h,k,l) (voir figure 2.22), λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est l'ordre de diffraction et θ est l'angle de diffusion.

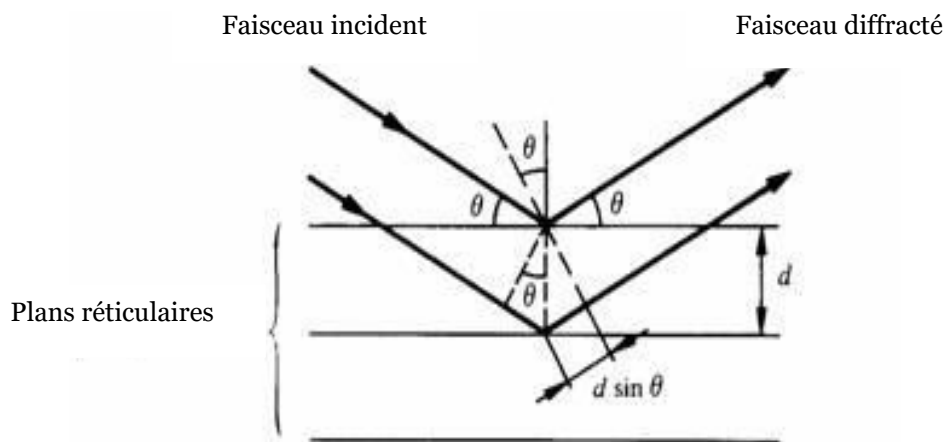


Figure 2.22. Représentation schématique du processus de diffraction de Bragg.

• Diffractomètre D8 Advance

Nous avons utilisé un diffractomètre D8 Advance en configuration $(\theta - 2\theta)$ de type Bragg Brentano (Figure 2.23). L'angle entre le faisceau incident et le plan de surface de l'échantillon et l'angle de mesure entre le détecteur et le plan de surface de l'échantillon sont égaux. L'échantillon ainsi que le détecteur sont animés d'un mouvement θ et 2θ , respectivement, sur la circonférence d'un cercle autour de l'échantillon placé en son centre. Ce mode de configuration permet d'identifier les plans parallèles à la surface de la couche déposée. L'appareil est équipé d'un tube de rayons X dont l'anticathode est le cuivre, d'un monochromateur de Germanium (111) permettant de discriminer la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), d'un détecteur LynxEye PSD et de fentes avant automatiques. Le balayage en θ est entre 20° et 120° , le temps d'acquisition du diffractogramme est réglable pour obtenir un meilleur statistique (bon rapport signal / bruit). Les échantillons sont collés sur le porte échantillons par une pâte adhésive, et positionnés au centre du cercle goniométrique.

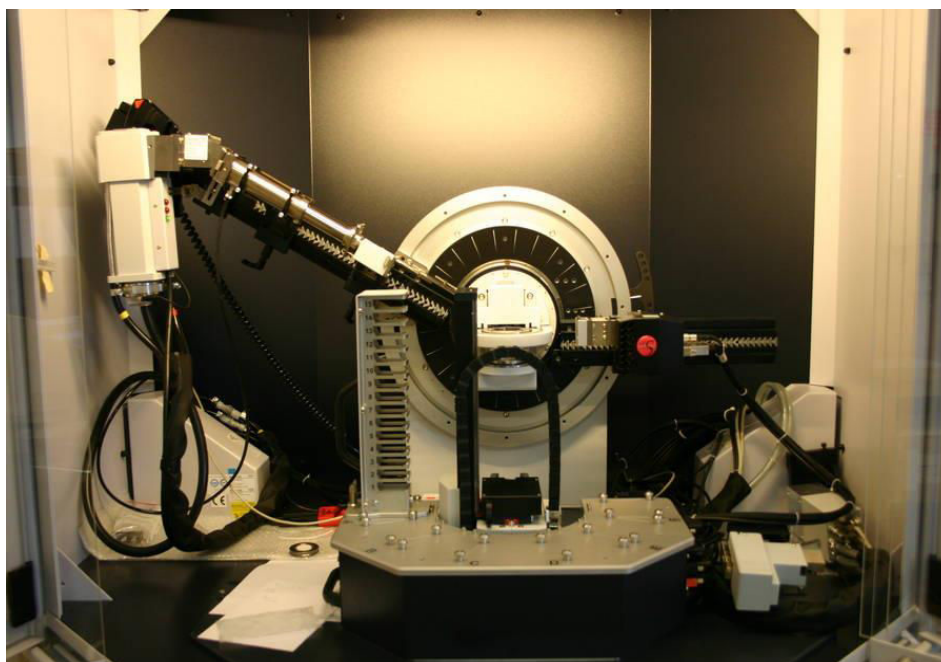


Figure 2.23. Photographie du diffractomètre D8 Advance.

2.5.2 Microsonde électronique

La microsonde électronique est une technique qui permet de déterminer la composition d'un microvolume d'un matériau à partir des intensités de rayons X caractéristiques émises par ce microvolume sous bombardement par un faisceau électronique de forte énergie. Elle suppose que le volume sondé est homogène. L'identification des atomes est réalisée par un spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde (WDS) : un monocristal diffracte le rayonnement X selon des angles bien définis (loi de Bragg : équation (2.15)). La technique permet l'analyse quantitative précise des éléments légers tels que le titane et l'azote grâce à sa haute sensibilité et son excellente résolution en énergie.

Le centre de compétence CC 3M de l'institut Jean Lamour nous a permis de déterminer la stœchiométrie des échantillons de nitrure de titane par la microsonde JEOL JXA 8530F. Cette dernière possède un canon à électrons de type Schottky, la tension d'accélération est comprise entre 1-30kV. Elle est équipée de 5 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) munis de 10 cristaux analyseurs. La résolution latérale est variable entre quelques micromètres et la centaine de nanomètres suivant les matériaux et les modes opératoires. La précision analytique quantitative est de l'ordre de 10% pour les éléments légers et 1% pour les éléments moyens. La microsonde utilisée ne peut analyser que des échantillons plans, polis, électriquement conducteurs et stables sous vide et sous irradiation électronique.

2.5.3 Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour mesurer l'épaisseur des dépôts de nitrure de titane, ainsi que pour observer la morphologie de leurs surfaces. Le microscope utilisé est un Philips XL-30 SFEG équipé d'un détecteur de haute résolution (TDL). Il permet d'obtenir des images de topographie et de répartition de phases de la surface d'un échantillon conducteur à des grossissements variables (pouvoir séparateur pouvant atteindre 5 nm et une grande profondeur de champ). Etant donné que le nitrure de titane est un conducteur, les échantillons ont été analysés sans métallisation. Les analyses ont été réalisées pour corrélérer les mesures TD-LIF de flux des atomes Ti neutres et les mesures de spectrométrie de masse des flux des ions avec la vitesse de dépôts mesurées sur la tranche des échantillons. Un exemple de photographie MEB d'une tranche d'un dépôt de TiN est présenté sur la figure 2.24.

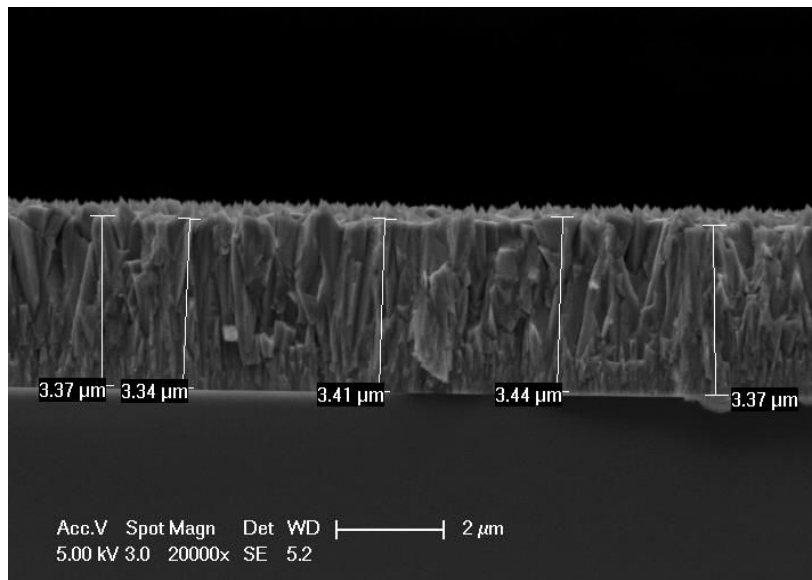


Figure 2.24. Imagerie MEB de la tranche d'un dépôt de nitrure de titane par procédé R-DC.

Chapitre 3

Etude du transport des atomes de Titane neutres pulvérisés en décharges magnétron DC et HiPIMS (en mélange Ar/N₂)

La principale application des procédés de pulvérisation cathodique magnétron est le dépôt de couches minces. La caractérisation du transport de la vapeur pulvérisée en termes de flux et d'énergie présente un grand intérêt pour mieux contrôler et améliorer les propriétés des films déposés. Ce chapitre est consacré aux mesures, réalisées par fluorescence induite par diode laser, des fonctions de distribution (AVDF) des atomes neutres de Titane pulvérisés en procédés magnétron basse puissance (DC) et pulsé haute puissance (HiPIMS).

La première partie concerne uniquement le procédé DC et montre l'effet de la pression et de la distance par rapport à la surface de la cible pulvérisée sur la modification des AVDFs. Pour obtenir des mesures en valeurs absolues, les signaux TD-LIF sont calibrés par TD-LAS (Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy). De plus, nous détaillons l'influence de l'ajout du gaz réactif N₂ sur la pulvérisation et le transport des atomes Ti (procédé R-DC : réactive-DC). La deuxième partie présente les mêmes types d'études mais cette fois-ci en décharges HiPIMS (TR-TDLIF et calibration par TR-TDLAS).

3.1 Caractérisation du transport des atomes Ti en décharge R-DC

Les films composés de type nitrures ou oxydes offrent une large gamme de propriétés électriques, optiques et mécaniques. Cependant, l'ajout du gaz réactif dans le mélange provoque des changements de l'état de surface des parois du réacteur, de l'empoisonnement de la cible ainsi que des modifications des paramètres de la décharge. Ces variations rendent le procédé magnétron très difficile à maîtriser. C'est pourquoi, dans cette section, nous caractérisons le transport de la vapeur pulvérisée en procédé magnétron DC et les conséquences de l'ajout l'azote (décharge R-DC).

3.1.1 Optimisation de la mesure TD-LIF et ajustement théorique des profils expérimentaux

3.1.1.1 Mise au point de la mesure TD-LIF des AVDFs des atomes Ti

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, notre diode laser permet de balayer en longueurs d'ondes autour de deux transitions possibles pour sonder les atomes neutres Ti à l'état fondamental (voir Tableau 2.1). Le choix de la transition pour mener les mesures TD-LIF est lié à plusieurs contraintes qui ont demandé de nombreux tests.

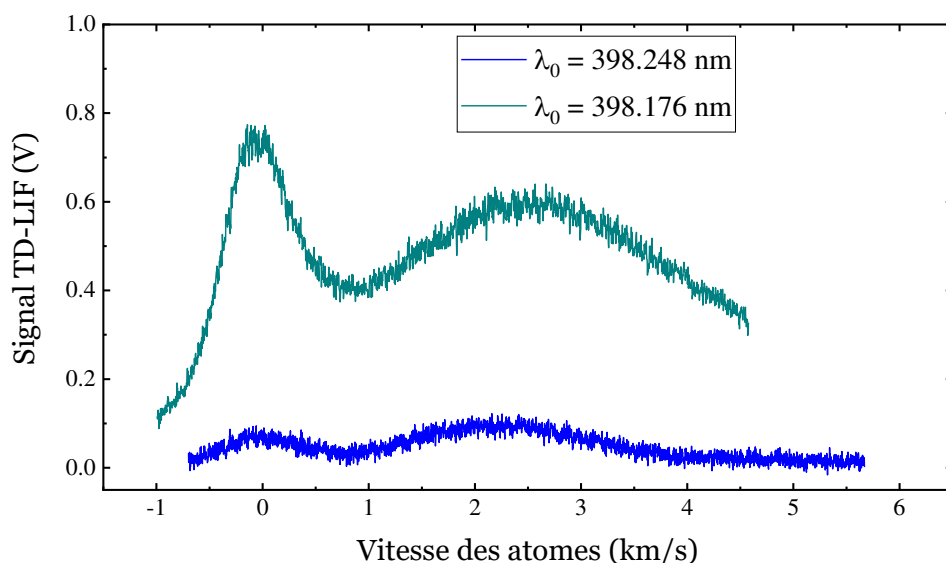


Figure 3.1 Signal de LIF en décharge à 100W-DC pour les deux transitions atteignables par la diode laser en argon pur, 3 mTorr, 2 cm et à $R_0 = 1.3$ cm.

Quand nous avons commencé cette campagne de mesures, nous avons accordé la diode laser sur la transition II du tableau 2.1 (à $\lambda_0 = 398.248$ nm). En effet, le réglage de la DL à cette longueur d'onde était relativement simple et la dérive de la DL durant la journée était, à première vue, acceptable et corrigée au fur et à mesure. Cependant, après avoir analysé plusieurs séries de mesures, nous nous sommes aperçus que le réajustement des paramètres de contrôle de la DL pouvait, parfois, ne pas permettre de corréler les mesures entre elles, en particulier les AVDFs des atomes EN. Cela introduisait donc des incertitudes de mesure qui n'étaient pas acceptables pour une parfaite reproductibilité et la comparaison des évolutions des populations en fonction des paramètres de la décharge (pression, distance z par rapport à la cible, mélange gazeux, ...). De plus, par comparaison aux mesures TR-TDLIF effectuées sur W dans la thèse précédente, le signal de fluorescence des atomes Ti s'est avéré bien plus faible, rendant les mesures TR-TDLIF difficiles à obtenir loin de la cible (jusqu'à $z = 8$ cm dans notre cas) et lorsque nous injectons de l'azote dans le mélange (forte chute de

la quantité d'atomes pulvérisés). C'est pourquoi, nous avons cherché une autre transition atteignable avec notre DL. Comme mentionné dans le chapitre précédent, bien que de la DL ait été très difficile à régler à $\lambda_0 = \lambda_{\text{transition}} = 398.176 \text{ nm}$ (transition I du tableau 2.1), nous avons pu gagner quasiment un ordre de grandeur sur le signal de fluorescence (comme nous pouvons le voir sur la figure 3.1) et sa dérive était bien plus facile à contrôler avec ces nouveaux réglages. Cette nouvelle transition nous a finalement permis d'obtenir un très bon rapport signal/bruit et une reproductibilité remarquable.

3.1.1.2 Calibration des mesures TD-LIF par TD-LAS

Comme nous l'avons mentionné précédemment dans la partie "avantages et limites" (voir section 2.2.2, page 36), la TD-LIF est une technique non intrusive qui donne accès aux mesures locales des AVDFs avec une bonne résolution spatiale (de l'ordre de 3 mm³ dans notre cas). Cependant, les valeurs obtenues sont relatives (mesurées en V par l'oscilloscope). La calibration des mesures TD-LIF nécessite alors, quand c'est possible, l'utilisation d'une autre technique. La spectroscopie d'absorption par diode laser (TD-LAS) est très appropriée car elle permet de remonter aux densités absolues. Toutefois, la technique TD-LAS comporte un désavantage majeur. Le faisceau laser traversant le milieu absorbant ne permet pas de mesurer la répartition spatiale des atomes sondés car le résultat est moyenné sur tout le trajet. La calibration doit par conséquent être effectuée dans des conditions spécifiques pour lesquelles le profil de densité est le plus homogène possible dans la direction du faisceau laser. Le plasma magnétron étant très inhomogène au voisinage de la cible, il génère un profil spatial d'atomes EN (vitesses anisotropes) présentant un fort gradient de densité matérialisé par la piste de pulvérisation de la cible (racetrack). C'est pourquoi nous avons dans un premier temps étudié, en analysant les mesures TD-LIF, les conditions permettant d'obtenir des profils quasi-homogènes et isotropes en vitesse, et de déterminer les distributions d'atomes TH. Dans un deuxième temps, nous avons vérifié que les profils des AVDFs des atomes TH mesurés par TD-LIF et TD-LAS étaient bien identiques (preuve d'isotropie de la vapeur thermalisée).

Une partie des atomes EN pulvérisés se thermalisent en subissant des collisions avec le gaz porteur durant le transport entre la cible et le volume sondé (gouverné par le produit pression \times distance). Afin de favoriser l'obtention d'une vapeur quasi-homogène, nous avons donc réalisé une série de mesures TD-LIF, à 100 W, à pression relativement élevée pour le procédé magnétron (10 mTorr ; libre parcours moyen de l'ordre du centimètre), en Argon pur, $P_{\text{DC}} = 5 \text{ W/cm}^2$ et surtout pour différentes distances par rapport à la cible ($z = 2, 3, 5$ et 8 cm). On cherchait à définir à partir de quelle distance z les conditions d'homogénéité et d'isotropie de la vapeur pulvérisée étaient quasiment atteintes, tout en gardant un rapport signal/bruit raisonnable, donc pas trop loin de la cible (d'où notre choix de limiter z à $z \leq 8$ cm).

Les AVDFs sont montrées sur la figure 3.2. Nous observons qu'à 10 mTorr, la fonction de distribution est asymétrique (due aux atomes EN ayant des vitesses $v_z > 0$ dirigées vers le

volume sondé et supérieures à environ 1 km/s) pour les distances proches de la cible ($z = 2$ et 3 cm) et tend vers une distribution symétrique (population TH très dominante et centrée sur $v_z=0$) lorsque la distance z par rapport à la cible augmente ($z = 5$ et 8 cm). A 10 mTorr, et avec les autres conditions de décharge, la distance $z=8$ cm semble donc suffisante. Il nous reste donc à vérifier l'isotropie (signe de probable quasi-homogénéité car cela nécessite beaucoup de collisions avec le gaz Ar qui dispersent les atomes) de la distribution en vitesse avec cette condition (10 mTorr et $z = 8$ cm) en comparant les profils obtenus par les deux techniques TD-LIF et TD-LAS, car la TD-LIF donne accès aux vitesses v_z (perpendiculaires à la cible) et la TD-LAS aux vitesses v_r (parallèles à la cible, comme décrit sur la figure 3.3 - (a)).

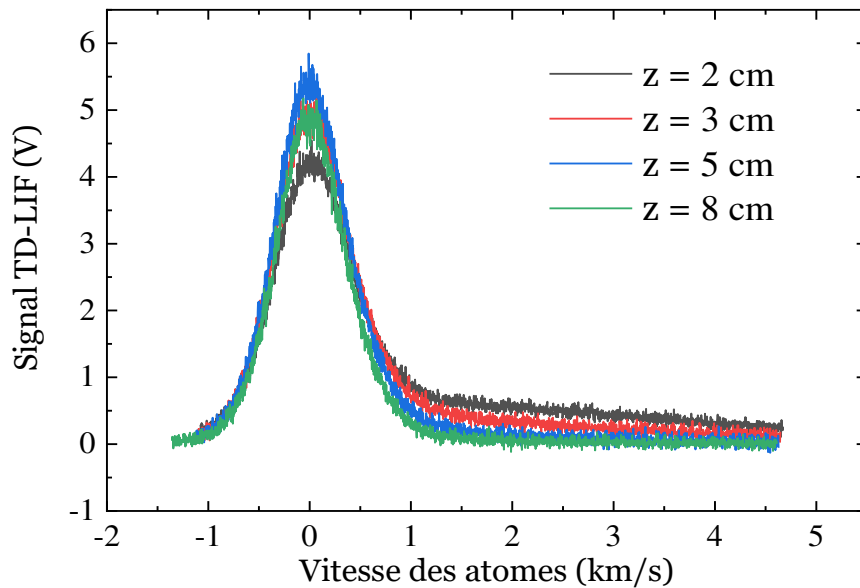


Figure 3.2 Signaux TD-LIF mesurés en fonctions de la distance z par rapport à la surface de la cible, en Argon pur, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{DC} = 5W.cm^{-2}$, $p = 10$ mTorr.

En effet, brièvement, le principe de la TD-LAS est le suivant. En spectroscopie d'absorption, on mesure les photons du faisceau laser transmis après leur passage par le milieu absorbant. Le profil d'absorption est obtenu en calculant simplement l'absorbance A :

$$A = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3.1)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau laser (sans plasma) et I_t est l'intensité transmise en présence de l'espèce sondée, c'est-à-dire lorsque le plasma est généré.

La figure 3.3 - (a) représente le montage expérimental utilisé pour réaliser les mesures TD-LAS. Il est très proche de celui de la TD-LIF. La seule différence est bien entendu que le faisceau laser est maintenant introduit parallèlement à la surface de la cible (sonde les vitesses radiales v_r).

Sur la figure 3.3 - (b), nous pouvons observer le type de signaux mesurés. La forme du profil d'absorbance $A(\lambda_{\text{laser}})$ de la population TH est bien entendu également une gaussienne centrée sur $v_r=0$ et dont la largeur à mi-hauteur est $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$. Le profil d'absorption permet alors de déterminer la densité absolue de l'espèce sondée [130] par l'équation suivante :

$$n_{\text{Ti}}(\text{cm}^{-3}) = \frac{A_{\text{max}}}{L} \times \frac{\Delta\lambda_{\text{FWHM}}}{8.25 \times 10^{-13} \times f \times \lambda_0^2} \quad (3.2)$$

où A_{max} correspond au maximum de la gaussienne ($\lambda_{\text{laser}} = \lambda_0$), L est la longueur d'absorption, et f est la force d'oscillateur de la transition I (à $\lambda_0=398.176$ nm), dont la valeur est $f = 1.05 \times 10^{-1}$ [121].

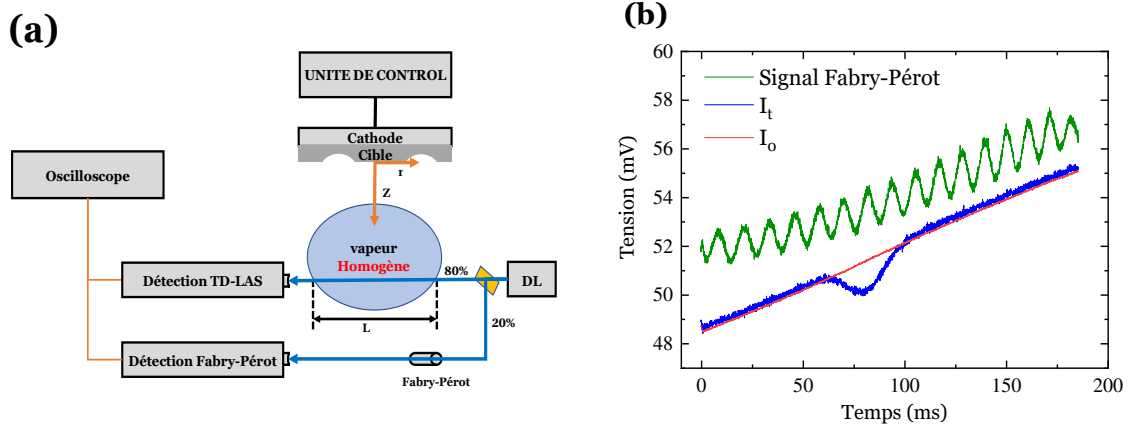


Figure 3.3 (a) Montage réalisé pour effectuer les mesures TD-LAS. (b) Signaux typiques mesurés à l'oscilloscope.

La comparaison des signaux obtenus (à 10 mTorr et $z = 8$ cm) par les deux techniques est tracée, en valeurs normalisées, sur la figure 3.4 – (a). On peut observer qu'ils ont la même distribution en vitesses v_z et v_r . Cela semble bien confirmer que la vapeur en plasma DC est quasi-homogène (sur la longueur d'absorption L que nous avons estimée à 10 cm) dans ces conditions (distribution en vitesse isotrope).

De plus, afin de nous assurer de la bonne détermination du coefficient de calibration, c'est-à-dire favoriser encore l'homogénéité de la vapeur sur $L = 10$ cm en augmentant le nombre de collisions, nous avons étudié, de manière similaire, le cas d'une mesure supplémentaire effectuée à une pression plus élevée de 20 mTorr (Figure 3.4 – (b)). En intégrant les AVDFs non normalisées, déterminées par TD-LIF, correspondantes aux mesures brutes de la figure 3.4 avant normalisation, nous obtenons les densités relatives valant 4080 V·m/s et 6430 V·m/s (pour 10 et 20 mTorr respectivement). En utilisant les courbes de TD-LAS et l'équation (3.2), les densités absolues des atomes Ti correspondent à 1.0×10^{16} et 1.7×10^{16} m⁻³ (pour 10 et 20 mTorr respectivement). Nous en déduisons alors, sachant que le système de détection/acquisition n'a jamais été déplacé ou modifié et que la DL était réglée chaque jour

pour fournir le même scan en longueurs d'ondes et en puissance (vérification systématique par une mesure référence), que le coefficient de calibration pour toutes les mesures effectuées en décharges DC est :

$$\alpha_{DC} \approx 2.5 \times 10^{12} \text{ (s.V}^{-1}.\text{m}^{-4}) \quad (3.3)$$

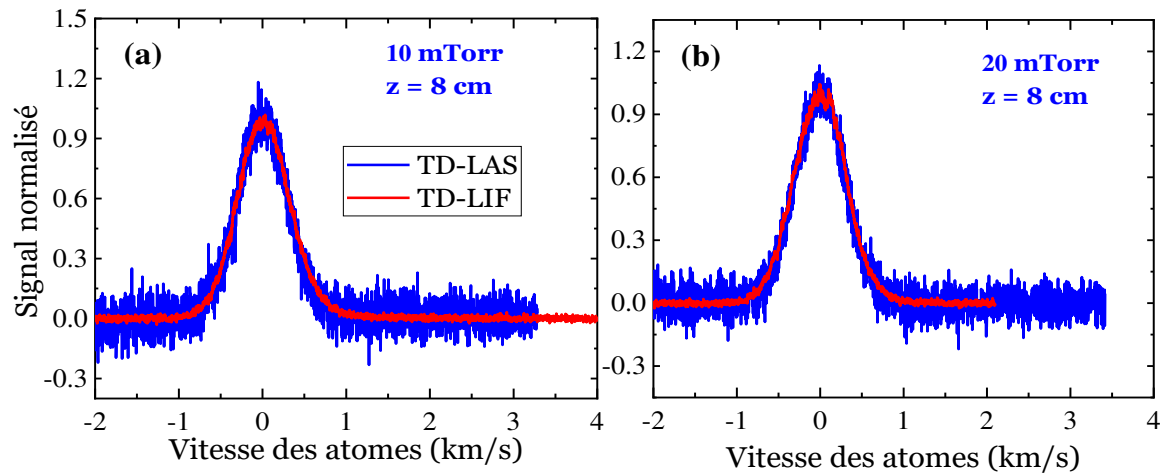


Figure 3.4 Comparaison entre les AVDFs mesurées par TD- LIF (vitesses axiales v_z) et par TD-LAS (vitesses radiales v_r), à $z=8$ cm de la cible, en Argon pur, $P_{DC}=5W/cm^2$, pour les deux pressions 10 mTorr (a) et 20 mTorr (b).

3.1.1.3 Ajustement théorique des AVDFs

Nous rappelons que, dans nos conditions de mesure TD-LIF, l'effet Doppler est le processus très majoritaire qui détermine la forme et l'élargissement du signal. Tous les autres processus ont pu être négligés (voir section 2.2.4, page 41). Le profil mesuré en fonction de $\Delta\lambda = \lambda_{laser} - \lambda_0$ est alors seulement dû à la distribution en vitesses des atomes sondés. Si on réalise une mesure très proche de la cible (peu ou pas de collisions avec le gaz porteur), le signal TD-LIF des atomes énergétiques (EN) doit être ajusté par le modèle de Stepanova (équation (2.8)) [126]. Lorsque les atomes pulvérisés EN se transportent dans l'espace entre la cible et le volume sondé à z , ils subissent des collisions avec le gaz porteur (mélange Ar/N₂). L'effet des collisions se traduit alors par une perte en énergie et un changement de leur trajectoire (directivité qui induit une variation de la projection sur la direction du faisceau laser de leur vitesse v_z). L'AVDF est par conséquent modifiée en tenant compte de ces deux processus (pertes d'énergie et directivité suivant l'angle θ défini par rapport à l'axe de la collision). En considérant un modèle très simple de collisions élastiques de type "sphères dures", la valeur moyenne sur θ du rapport des énergies finales après les collisions (E_f) et initiales avant les collisions (E_i) des atomes pulvérisés est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{1}{2} \frac{4 M_m M_g}{(M_m + M_g)^2} \quad (3.2)$$

où M_m est la masse des atomes métalliques pulvérisés, M_g est la masse des éléments formés dans le plasma par le gaz porteur (Ar, N₂, N). Le rapport $(4M_m M_g)/(M_m + M_g)^2$ correspond au transfert d'énergie maximum d'un atome pulvérisé au gaz porteur au cours d'une collision élastique.

Atomes pulvérisés \ Gaz	Ar (40 amu)	N ₂ (28 amu)	N (14 amu)
W (183 amu)	0.70	0.76	0.86
Ti (48 amu)	0.50	0.53	0.65

Tableau 3.1 Valeur moyenne du rapport des énergies E_f/E_i des atomes W et Ti pulvérisés avant (E_i) et après (E_f) une collision élastique avec le gaz porteur.

Le Tableau 3.1 précise le rapport des énergies E_f/E_i des atomes Ti et W (Tungstène). Dans le cas d'un atome lourd pulvérisé tel que l'atome W, le transfert de son énergie est relativement faible (30%) après une collision avec un atome d'Argon et sa masse importante favorise le maintien de sa trajectoire avant et après la collision. Par conséquent, les atomes énergétiques conservent la forme de leur distribution initiale, même après plusieurs collisions. C'est pourquoi Désécures et al. [81,104] ont pu ajuster leurs profils TD-LIF par une distribution de Stepanova quelles que soient les conditions de mesure en décharge DC.

Avec une cible de Titane, les atomes EN pulvérisés perdent rapidement leur directivité initiale en subissant des collisions avec le gaz et ils gardent en moyenne seulement 50% de leur énergie après une collision avec un atome d'Argon. Ces deux phénomènes peuvent alors induire une déformation très importante de la fonction de Stepanova dès quelques collisions. Il en résulte que la déconvolution des AVDFs, permettant d'extraire les deux distributions des populations EN et TH, peut s'avérer très fastidieuse. En effet, nous avons dû précisément étudier l'ajustement théorique des AVDFs, en fonction de la position z du volume sondé et de la pression, afin de déterminer les conditions à partir desquelles la distribution de Stepanova des atomes EN n'est plus valide et nécessite alors une fonction qui se rapprocherait d'une gaussienne. Bien entendu, la détermination de l'expression mathématique correspondant à l'évolution de la fonction de distribution en s'éloignant de la cible est très complexe. Cela demande le développement de modèles de transport spécifiques. Lundin et al. [78] ont développé un code 3D MC (OMEGA) pour simuler le transport des atomes de Titane pulvérisés. Le modèle a permis d'obtenir des sections efficaces plus précises (à dépendance angulaire et en énergie) pour les collisions Ti-Ar, en le validant par des mesures expérimentales TD-LIF. Cependant, ce modèle n'a pas été exploité pour définir comment évoluerait l'expression mathématique de la fonction de distribution de Stepanova.

Notre but étant de calculer le plus précisément possible les grandeurs physiques décrivant la vapeur pulvérisée en termes de densité, flux et énergie, nous avons donc développé un

programme pour ajuster systématiquement la population des atomes EN avec une distribution de Stepanova ou une gaussienne. Dans les deux cas, celle des atomes TH est ajustée par une gaussienne centrée sur $v_z = 0$ et dont la largeur à mi-hauteur dépend de la température de la vapeur thermalisée. Ensuite, on a sélectionné le meilleur ajustement théorique possible, en particulier pour les atomes EN car une mauvaise déconvolution peut induire une erreur importante sur le calcul des flux.

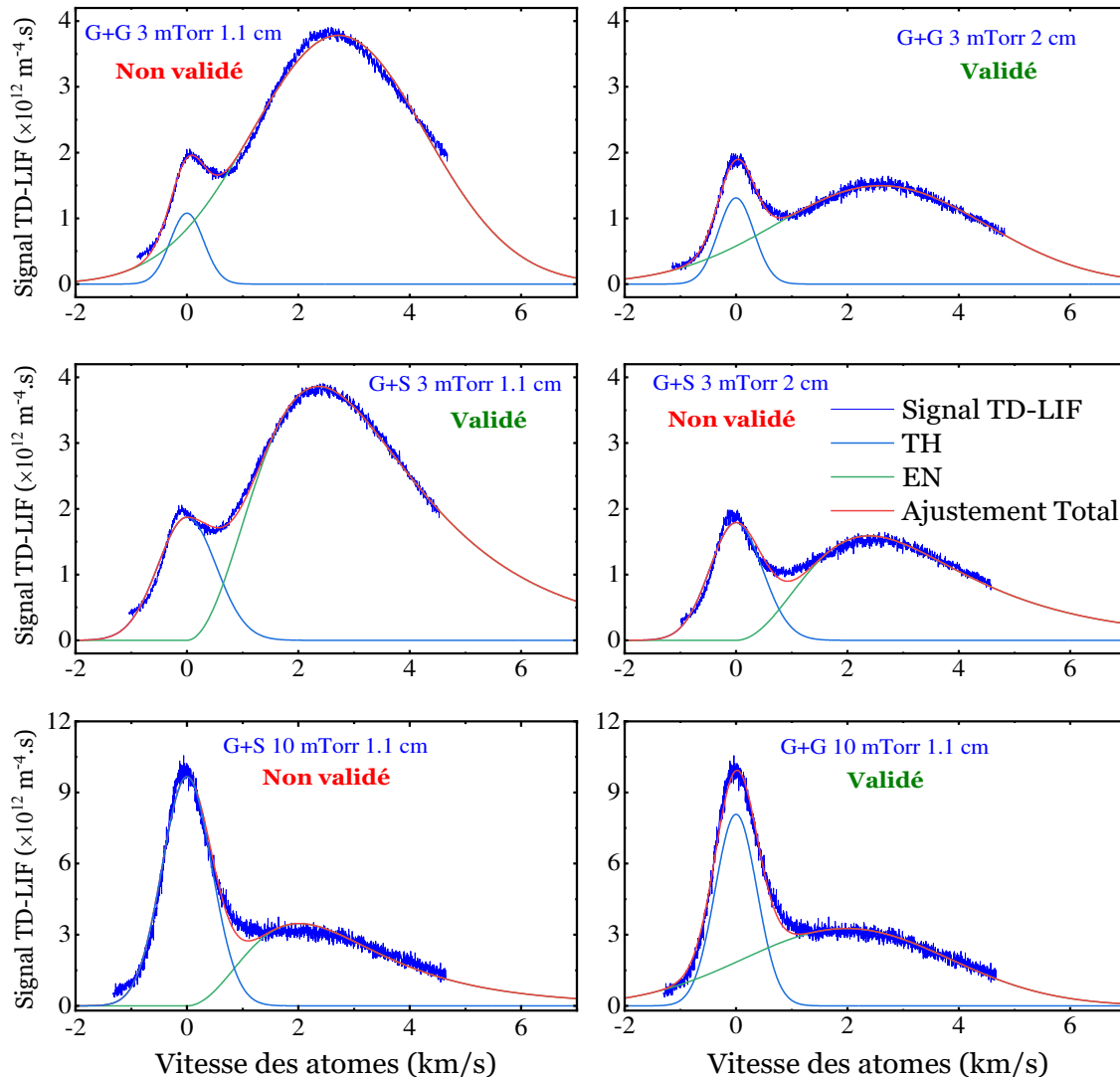


Figure 3.5 Analyses des signaux TD- LIF, d'une part à 3 mTorr et pour $z = 1.1$ et 2 cm, et d'autre part à 10 mTorr et pour $z = 1.1$ 2 cm. $P_{DC} = 5 \text{ W/cm}^2$ et en Ar pur. G+G : signifie que nous avons ajusté par une fonction gaussienne la population des atomes TH et également par une gaussienne celle des atomes EN. G+S : nous avons ajusté par une fonction gaussienne la population des atomes TH et par une fonction de Stepanova celle des atomes EN.

Un exemple de ce type d'études est représenté sur la figure 3.5. Il correspond à une série des mesures effectuées à 3 et 10 mTorr, pour $z = 1.1$ cm et 2 cm, et en argon pur. Nous avons

ajusté théoriquement les courbes expérimentales avec deux gaussiennes G+G, ou bien avec une gaussienne et une fonction de Stepanova G+S. Sur la figure 3.5, nous observons qu'à $z = 1.1$ cm et 3 mTorr, le modèle G+S ajuste bien mieux le signal TD-LIF que le modèle G+G. En effet, ce dernier sous-estime la queue de la distribution des atomes EN ($v_z > 4.2$ km/s) et le maximum de cette population n'est pas bien décrit. A $z = 2$ cm et 3 mTorr, les deux modèles semblent acceptables pour déconvoluer les atomes les plus énergétiques mais le modèle G+S ne permet pas de bien ajuster la partie intermédiaire entre les deux populations TH et EN. A 10 mTorr, nous pouvons remarquer que le modèle G+S ne fonctionne pas dès $z = 1.1$ cm pour la zone intermédiaire. Il est à noter que ces résultats n'étaient pas forcément attendus si proche de la cible et à si basse pression (couples (3 mTorr \times 2 cm) et (10 mTorr \times 1.1 cm)). En effet, avec ces conditions, le nombre de collisions entre les atomes EN et le gaz est très faible (voir la partie 1.2 du chapitre 1, page 19). Cependant, cela concerne principalement les atomes EN les moins énergétiques, c'est-à-dire ceux qui peuvent, probablement, intégrer la population TH avec peu de collisions. En conclusion de cette étude, nous avons finalement ajusté avec le modèle G+S uniquement la courbe TD-LIF à $z = 1.1$ cm à 3 mTorr, et pour toutes les autres conditions utilisées en décharges DC (mélange gazeux, distances z , pressions, ...), le modèle G+G a été appliqué.

3.1.2 Caractérisation de la quantité d'atomes Ti pulvérisée (proche de la cible) en procédé R-DC et en mélange Ar/N₂

Comme évoqué dans le Chapitre 1, l'ajout d'un gaz réactif dans le gaz Argon permet le dépôt d'une grande variété de matériaux composés. Cependant il modifie les paramètres du plasma ainsi que l'état de surface de la paroi du réacteur et de la cible [16,131]. En effet, en plus de la réaction du gaz réactif avec les atomes déposés à la surface du substrat, les produits du gaz réactif réagissent également avec la surface de la cible [23]. Cela modifie par conséquent considérablement le taux de pulvérisation, le taux d'émission d'électrons secondaires et affecte alors les conditions du procédé (et du plasma). Cette section est donc dédiée aux effets du mélange Ar/N₂ sur la pulvérisation, donc au plus proche de la cible et à basse pression (3 mTorr) afin de limiter l'effet des collisions, en mesurant la fonction de distribution en vitesse des atomes Ti par la technique TD-LIF.

3.1.2.1 Caractérisation préliminaire par spectroscopie optique d'émission

Avant de commencer les mesures par la technique TD-LIF en décharge magnétron avec l'ajout d'un gaz réactif, nous avons réalisé une étude préliminaire par spectroscopie optique d'émission. Le but principal était de définir le plus simplement et rapidement possible (ce qui est bien plus compliqué et demande plus de temps avec la technique TD-LIF) la gamme de mélanges gazeux à explorer précisément et planifier par conséquent un programme de

mesures TD-LIF. Pour cela, nous avons utilisé un système très compact, et très facile à installer et exploiter (spectromètre AVANTES). Néanmoins, ce type d'appareillage ayant bien évidemment une résolution spectrale très limitée (plusieurs nm), nous avons tout d'abord cherché une raie d'émission du titane neutre bien isolée des autres raies liées à l'Argon et l'azote moléculaire. La longueur d'onde de la raie d'émission optique retenue était $\lambda = 363 \text{ nm}$ (363.293 nm précisément d'après les bases de données de spectroscopie). Cette étude a été effectuée à 3 mTorr et à $P_{DC}=5\text{W}/\text{cm}^2$. En même temps que les mesures nécessaires pour notre but principal, nous avons bien entendu cherché à vérifier si nous avions un phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire que les mesures obtenues en augmentant le pourcentage d'azote ne sont pas identiques à celles lorsqu'on le diminue. Comme attendu, et en accord avec la littérature (Abadias et al. [24]), aucune hystérésis n'a pu être clairement mise en évidence dans le cas de l'azote. Ce type de phénomène est surtout visible avec un gaz très réactif tel que l'oxygène [5].

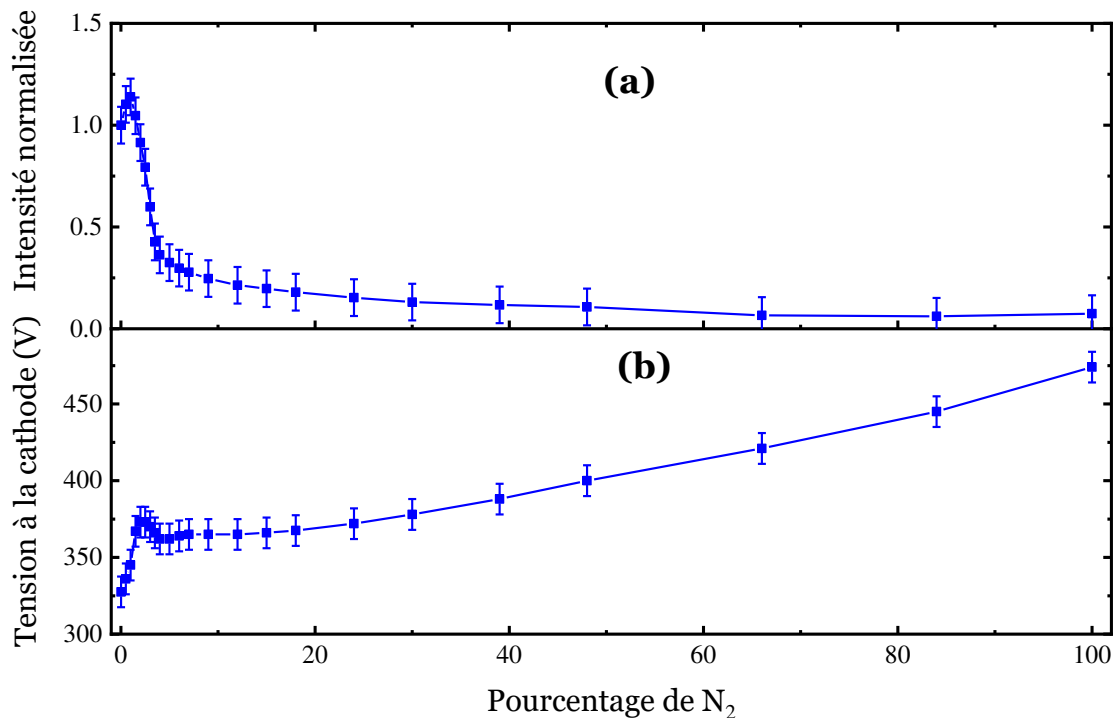


Figure 3.6 (a) Evolution, en fonction du % de N₂ dans le mélange Ar/N₂, de l'intensité de la raie d'émission optique du titane neutre à $\lambda=363 \text{ nm}$. Les mesures ont été normalisées par rapport à l'intensité mesurée en Ar pur. (b) Variation de la tension à la cathode. À 3 mTorr et $P_{DC} = 5\text{W}/\text{cm}^2$.

Sur la figure 3.6 – (a), nous pouvons observer que la raie d'émission optique varie principalement, et fortement, entre 0 et 10% de N₂ puis semble tendre vers une valeur limite lorsqu'on augmente encore la fraction de N₂. De plus, les mesures effectuées à 10 mTorr (non présentées ici) montrant le même comportement pour l'évolution de l'intensité d'émission en fonction du pourcentage de N₂, afin de limiter les mesures TD-LIF, nous avons utilisé, dans la plupart des cas, quatre compositions gazeuses entre 0 et 10 % (%N₂=0, 2, 5

et 7), puis seulement trois jusqu'à 100 % (%N₂=15, 50 et 100). Notons enfin que l'intensité d'émission de Ti augmente légèrement pour les premiers pourcentages, puis s'effondre jusqu'à environ %N₂=10. Sans vouloir expliquer précisément ce phénomène inattendu, cette augmentation est accompagnée par celle de la tension de décharge (Figure 3.6 - (b)). Il semblerait par conséquent qu'elle soit due à la modification des conditions d'excitation des atomes Ti qui sont plus favorables en ajoutant une faible quantité d'azote. Nous verrons plus tard que ce phénomène n'est pas observable sur les mesures TD-LIF (voir figures 3.8 et 3.9)

3.1.2.2 Caractérisation par TD-LIF

Comme mentionné précédemment, l'ajout d'azote dans le gaz Argon modifie complètement le procédé de pulvérisation. Toutes les surfaces présentes dans l'enceinte du réacteur réagissent avec le gaz réactif et le plasma évolue également avec le % de N₂, en termes de densité électronique, de température électronique et de composition de la population des ions qui pulvérisent la cible (Ar⁺, N₂⁺, N⁺). Les effets de ces variations sont très difficiles à prendre en compte pour déterminer la quantité d'atomes Ti pulvérisés, c'est-à-dire pour pouvoir exploiter les mesures de spectroscopie optique d'émission car les états radiatifs mesurés par cette dernière sont très sensibles aux conditions d'excitation et ne représentent pas forcément la quantité réellement pulvérisée (à l'état fondamental). De plus, cette méthode ne donne pas accès aux AVDFs. C'est pourquoi nous avons développé la technique TD-LIF afin de mesurer précisément les AVDFs des atomes à l'état fondamental. Avec la géométrie de notre cathode magnétron, en particulier la position de l'anneau de garde situé à z=0.8 cm de la surface de la cible, la localisation la plus proche du centre du volume sondé (de 0.3 cm de longueur dans la direction z) est située à z=1.1 cm (afin d'éviter tout ombrage possible dû à la cathode elle-même).

La première série de mesure des AVDFs en fonction du % de N₂, à 3 mTorr, P_{DC}=5W/cm² et z=1.1 cm, est tracée sur la figure 3.7. Les signaux TD-LIF bruts sont en traits pleins et leurs ajustements théoriques obtenus par le modèle G+S en tirets. Comme attendu, en augmentant le pourcentage de N₂, nous mesurons une baisse progressive de la densité des atomes Ti. L'effet principal associé à cette diminution est le changement de l'état de surface de la cible. En effet, l'énergie de liaison entre les atomes de la surface dans le mode composé Ti-N (empoisonnement de la cible), soit 8.04 eV [132], est plus élevée que celle dans le mode métallique Ti-Ti qui vaut 6.6 eV [133]. La surface de la cible devenant de plus en plus nitrurée avec l'augmentation de la fraction d'azote, cela se répercute directement sur le rendement de pulvérisation des atomes Ti. En considérant le maximum de la population EN (situé à v_z = 2.5 km/s), nous pouvons observer que la chute de la quantité d'atomes pulvérisés se produit en deux phases. La première, qui s'explique principalement par le passage du mode métallique au mode composé (ou inversement), provoque une variation considérable du rendement de pulvérisation de plus de 60 % entre %N₂ = 0 et %N₂ = 10. La

deuxième, concernant $10 \leq \% N_2 \leq 100$, est moins importante (variation progressive atteignant finalement 90 % entre $\%N_2 = 0$ et $\%N_2 = 100$) et pourrait être attribuée aux modifications du plasma, en particulier la composition des ions qui pulvérisent la cible.

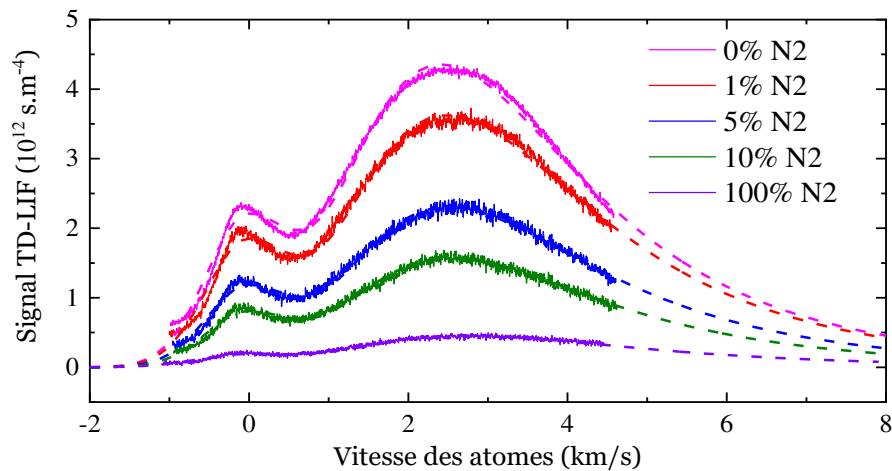


Figure 3.7 Evolution, en fonction du % de N₂ dans le mélange Ar/N₂, du signal TD-LIF, à 3 mTorr, $P_{DC}=5W/cm^2$, $R_0 = 1.3$ cm et $z = 1.1$ cm. Les signaux bruts sont en traits pleins, et en tirets l'ajustement théorique correspondant (le modèle G+S a été utilisé ici).

3.1.3 Etude du transport de la vapeur pulvérisée

Nous venons de décrire la mise au point de la méthode TD-LIF pour les atomes Ti, la calibration des mesures TD-LIF par TD-LAS, et de présenter comment l'ajustement mathématique a été réalisé en fonction des conditions de mesure. Nous allons maintenant exploiter les résultats obtenus pour étudier le transport de la vapeur pulvérisée. Les grandeurs physiques, déterminées à partir des mesures TD-LIF des AVDFs et caractérisant ce dernier, sont les flux, les densités, les énergies moyennes (pour les atomes EN) et les températures (pour les atomes TH). Les paramètres qui ont été variés sont : $p= 3$ et 10 mTorr, $z=1.1, 2, 3, 5$ et 8 cm, $\%N_2=0, 2, 4, 7, 15, 50$ et 100 . Le paramètre fixé est $P_{DC} = 5$ W/cm².

3.1.3.1 Evolution des flux

Nous rappelons que l'objectif principal, à moyen terme, de ce type d'études est d'apporter des informations pour essayer de mieux comprendre les interactions plasma/surface/dépôt. Plus précisément, dans le cadre des procédés de pulvérisation cathodique magnétron, le but final sera d'établir des corrélations entre les propriétés des espèces réagissant avec les substrats, en termes de densité et énergie, et celles des dépôts obtenus. Dans ce contexte, la connaissance du nombre d'atomes EN et TH se dirigeant vers le substrat ($v_z > 0$) par unité de surface et par unité de temps, c'est-à-dire le flux, ainsi que leurs énergies, est fondamentale pour mieux contrôler et maîtriser ces procédés de dépôts.

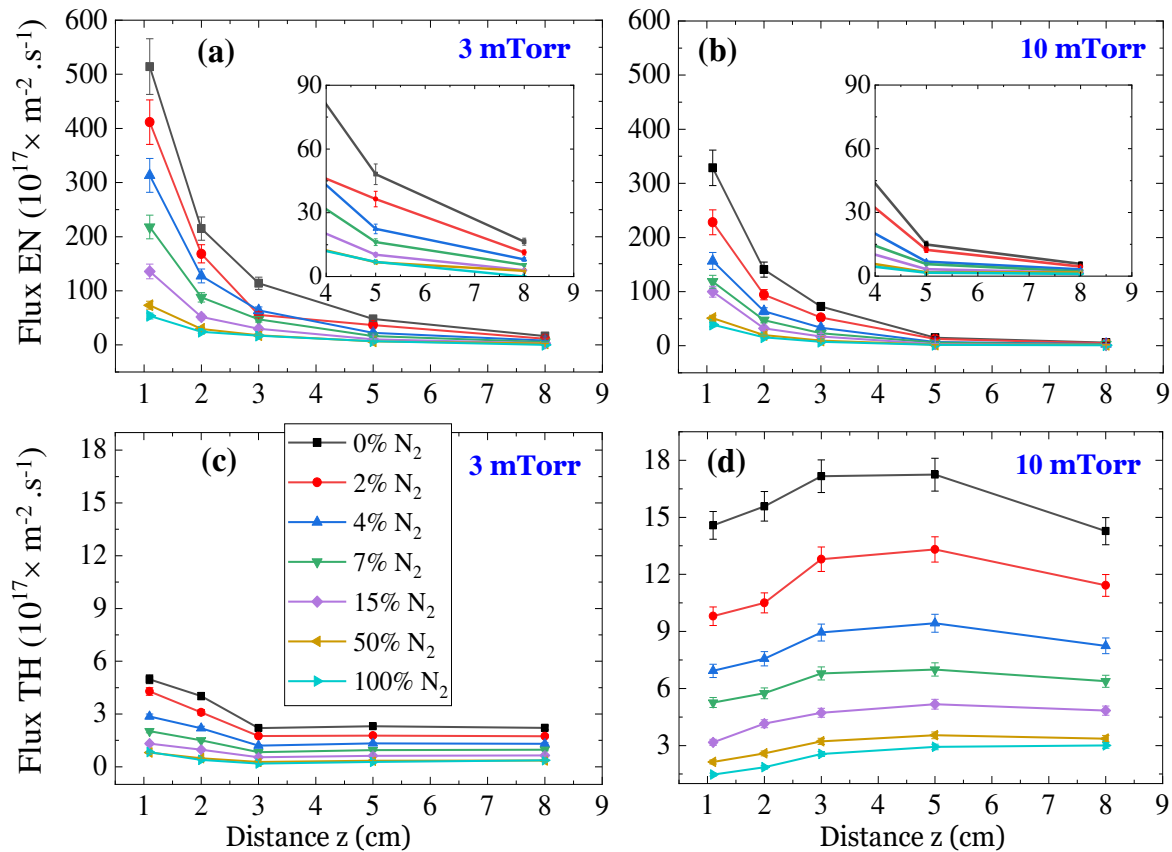


Figure 3.8 Evolutions des flux des atomes énergétiques (a)-(b) et thermalisés (c)-(d), en fonction de la distance z , pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à $P_{DC}=5\text{W}/\text{cm}^2$, $R_0 = 1.3 \text{ cm}$, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.

A partir des AVDFs, comme celles montrées sur la figure 3.7, nous avons donc calculé les flux (Φ_{EN} et Φ_{TH}) de chaque population en utilisant l'équation 2.10. Les figures 3.8 – (a) et 3.8 – (b) présentent les évolutions des flux des atomes EN, en fonction de la distance z , à 3 mTorr et 10 mTorr respectivement, et pour les différents mélanges Ar/N₂. Comme décrit dans le chapitre 1 (section 1.2 , page 19), les atomes énergétiques ayant subi peu ou pas de collisions (transport quasi-balistique) se transportent dans le cône de pulvérisation (voir figure 1.11, page 22) [77,104]. En s'éloignant de la cible, ils se répartissent (ou se dispersent) donc sur des sections du cône ($S(z)$) de plus en plus grandes ($S(z) = \pi (R_0 + z \times \tan(\alpha))^2$). Proche de la cible (jusqu'à au moins $z \leq 3 \text{ cm}$) et pour les deux pressions, ce phénomène géométrique permet d'expliquer la forte chute des flux puisque cette perte ne se retrouve absolument pas, en terme de gain, sur la population TH (Figures 3.8 - (c) et 3.8 - (d) respectivement) car cette dernière nécessite beaucoup de collisions (une dizaine en moyenne pour des atomes EN d'environ 3 eV). Nous reviendrons plus précisément sur cet effet géométrique à la fin de la partie concernant le procédé HiPIMS. Cependant, en comparant $\Phi_{EN}(3 \text{ mTorr})$ et $\Phi_{EN}(10 \text{ mTorr})$, nous remarquons que Φ_{EN} à $z=1.1 \text{ cm}$ diminue

d'un facteur ~ 1.5 lorsque la pression augmente d'un facteur 3. Dans nos conditions, la pression n'a pas d'influence majeure sur la pulvérisation car nous travaillons à puissance constante ($P_{DC}=5W/cm^2$), donc même si la tension de décharge et le courant de décharge varient en changeant la pression, c'est la puissance qui impose la quantité d'atomes pulvérisés [2,80,81,134,135]. Cela prouve par conséquent que l'effet d'une ou deux collisions (perte d'énergie et changement de directivité) est déjà bien visible très proche de la cible et à 10 mTorr (libre parcours moyen d'environ 1.5 cm), et ce résultat est en accord avec l'étude précédente concernant le passage d'une distribution de Stepanova à une gaussienne (Figure 3.5).

Concernant Φ_{TH} , comme nous venons de le mentionner en comparant les courbes de la figure 3.8, ils sont créés à partir d'une partie, plus ou moins importante en fonction de la pression et de la distance z , du flux Φ_{EN} . En effet, le nombre de collisions est fixé par le produit pression \times distance, donc en s'éloignant de la cible la probabilité de collision entre un atome EN et le gaz croît. Néanmoins, nous devons tenir compte du fait que $S(z)$ augmente en fonction de z ($S(z) \sim z^2$), ce qui a pour conséquence de diminuer fortement la quantité Φ_{EN} (qui varie en $1/z^2$) disponible pour créer localement Φ_{TH} . De plus, la quantité finale Φ_{TH} mesurée dans le volume sondé est affectée par les pertes dues au transport diffusif jusqu'à ce dernier. Les atomes TH se transportent, dans toutes les directions, dans la sphère de diffusion dont le centre principal, le coefficient de diffusion et le gradient de densité dépendent de la pression [1]. Il est donc très difficile, sans une modélisation complète du procédé (ce qui est également très complexe), de déterminer précisément l'influence de tous ces processus en fonction de z . C'est là l'intérêt majeur d'avoir développé la technique TD-LIF car elle nous permet de mesurer parfaitement l'évolution de ces flux Φ_{EN} et Φ_{TH} et donc de connaître les propriétés des atomes pulvérisés qui participent au dépôt de couches minces. Ainsi, grâce à la figure 3.8, nous pouvons calculer les rapports Φ_{EN} / Φ_{TH} . Ces rapports montrent d'une part que l'ajout d'azote dans le mélange ne semble pas modifier sensiblement le transport (uniquement la pulvérisation). D'autre part, par exemple à $z = 8$ cm (ce qui est proche de la position typique des substrats ; \sim une dizaine de cm), nous avons une idée précise des atomes qui atteignent le substrat. A 3 mTorr, le flux est très majoritairement énergétique ($\Phi_{EN} \approx 8 \times \Phi_{TH}$) alors qu'il est représenté à plus de 60% par les atomes TH à 10 mTorr ($\Phi_{EN} \approx 0.3 \times \Phi_{TH}$). Nous verrons leur influence sur les propriétés des dépôts grâce aux premières caractérisations des échantillons qui seront présentées dans le chapitre 5.

Enfin, concernant les résultats de cette figure 3.8, il reste encore un point à éclaircir. Il concerne le comportement radicalement différent des flux $\Phi_{TH}(3 \text{ mTorr})$ et $\Phi_{TH}(10 \text{ mTorr})$ en fonction de la distance z . Pour essayer d'apporter une réponse, nous avons donc tracé, sur la figure 3.9, les évolutions des deux grandeurs fondamentales caractérisant la distribution isotrope des atomes TH, leur densité $[Ti]_{TH}$ (équation (2.9)) et leur température T_{Ti} (équation (2.12)).

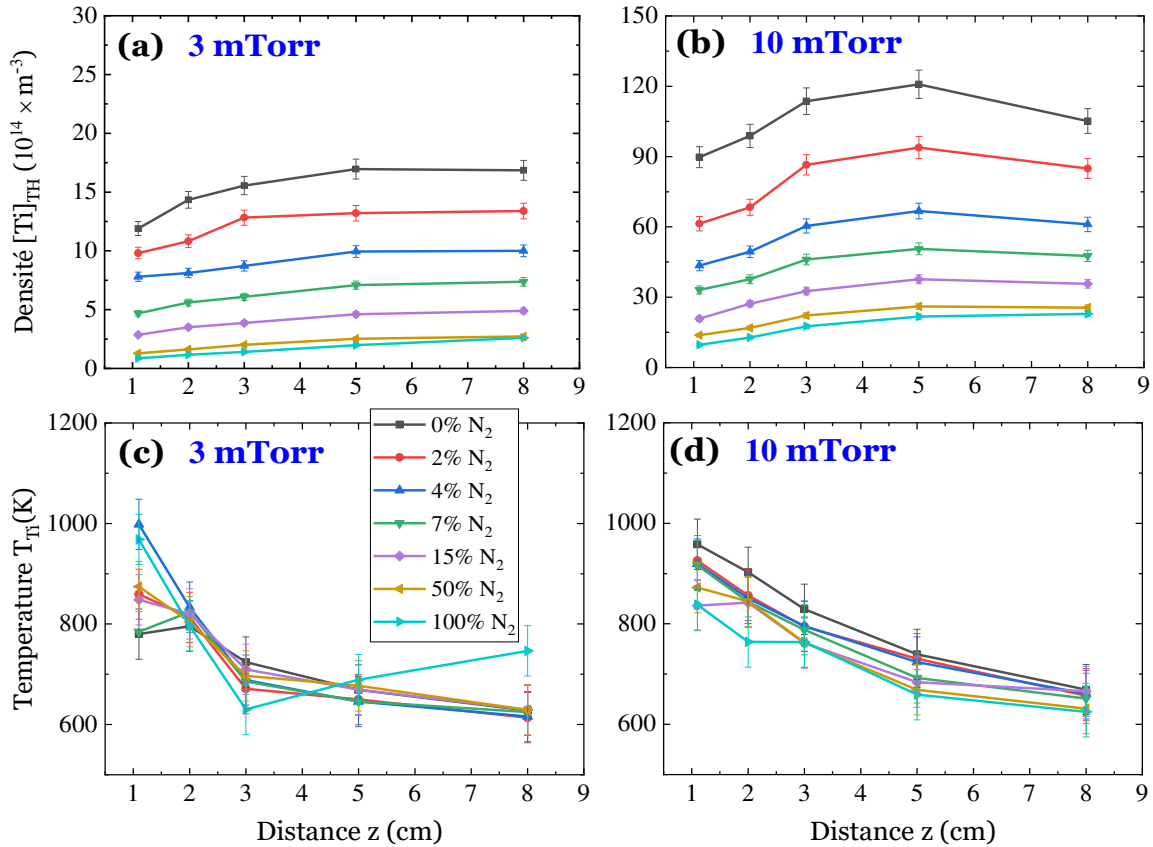


Figure 3.9 Evolutions des densités (a)-(b) et des températures (c)-(d) des atomes thermalisés, en fonction de la distance z , pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à $P_{DC} = 5W/cm^2$, $R_0 = 1.3$ cm, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.

Alors qu'à 10 mTorr, les évolutions en fonction de z de $[Ti]_{TH}$ et Φ_{TH} ont le même comportement, on s'aperçoit que ce n'est pas le cas à 3 mTorr puisque globalement $[Ti]_{TH}$ augmente et Φ_{TH} diminue. Par contre, les densités $[Ti]_{TH}$ à 3 et 10 mTorr évoluent bien de manière relativement semblable sous l'effet des collisions qui thermalisent de plus en plus les atomes EN et ralentissent peu à peu les atomes TH en s'éloignant de la surface de la cible. Cette baisse de Φ_{TH} à 3 mTorr ne peut donc n'être due qu'à la variation importante de la fonction de distribution en vitesse (par conséquent T_{Ti}) proche de la cible. C'est justement ce que nous pouvons observer sur la figure 3.9 - (c). Même si le signal TD-LIF des atomes TH est très faible, ce qui rend leur ajustement théorique plus difficile qu'à 10 mTorr, T_{Ti} semble tout de même chuter rapidement jusqu'à $z = 3$ cm, d'où la diminution de Φ_{TH} car la thermalisation à cette faible pression ne compense pas la variation importante du transport de ces atomes TH proche de la cible. Pour le cas 10 mTorr, la baisse de la température est relativement monotone avec z et cela induit des variations comparables entre Φ_{TH} et $[Ti]_{TH}$.

3.1.3.2 Evolution de l'énergie moyenne des atomes EN

Un des paramètres dont la connaissance peut apporter une information complémentaire pour mieux comprendre les interactions avec la surface de dépôt est l'énergie moyenne des atomes EN et TH. Pour chaque population, elle est obtenue avec l'équation (2.11). Nous avons calculé celle des atomes EN, en fonction de la distance z et pour les différents mélanges, aux deux pressions 3 et 10 mTorr (voir figures 3.10 - (a) et 3.10 - (b) respectivement). A 3 mTorr, les atomes EN ont une énergie moyenne $\langle E_{EN} \rangle$ d'environ 4 eV à $z=1.1$ cm et elle décroît de manière quasi-monotone jusqu'à $z=8$ cm (en restant légèrement supérieure à 1 eV). A 10 mTorr en revanche, elle chute de manière quasi-monotone entre $z=1.1$ cm ($\langle E_{EN} \rangle \sim 2.5$ eV) et $z = 5$ cm ($\langle E_{EN} \rangle \sim 0.3$ eV), puis diminue très faiblement jusqu'à $z=8$ cm pour atteindre finalement ~ 0.2 eV. Cette valeur limite de 0.2-0.3 eV correspond en fait à la condition pour laquelle il devient très difficile de séparer convenablement les populations EN et TH. En effet, l'énergie associée aux atomes TH, c'est-à-dire à la vitesse thermique à ~ 600 K vaut $\langle E_{TH} \rangle \sim 0.03$ eV. Cela signifie qu'une ou deux collisions supplémentaires suffisent pour que la population des atomes EN soit confondue avec celle des TH.

De même, nous avons regardé l'évolution de la vitesse moyenne des atomes EN (Figures 3.10 - (c) et 3.10 - (d)). Afin d'essayer de comprendre les variations quasi-linéaires de cette vitesse moyenne entre $z=1.1$ et 8 cm à 3 mTorr, et entre $z=1.1$ et 5 cm à 10 mTorr, nous avons fait le calcul écrit ci-dessous et basé sur un modèle fluide très simplifié. Tout d'abord, rappelons que les résultats précédents, en fonction du % de N₂, nous indiquent que le transport n'est pas modifié par l'ajout d'azote, donc qu'une collision Ti/Ar est équivalente à une collision Ti/N₂. Nous avons déjà vu dans le Tableau 3.1 que le rapport E_f/E_i est bien équivalent puisque dans les deux cas, les atomes Ti conservent ~ 50 % de leur énergie initiale après une collision mais nous ne connaissions pas les sections efficaces de collisions qui semblent donc, d'après les mesures expérimentales, du même ordre de grandeur. Dans ce modèle, nous supposons que les atomes sont éjectés de la cible ($z = 0$) avec une vitesse moyenne u_0 (la valeur moyenne de la composante axiale $\langle v_{z=0} \rangle$ des atomes EN) et ont une densité n_0 . Afin de prendre en compte l'effet des collisions, nous considérons un problème de transport du fluide des atomes EN suivant l'axe perpendiculaire à la cible (z). Concernant la perte en vitesse des atomes, nous introduisons une fréquence de collisions ν_{coll} (identique pour les collisions Ti/Ar et Ti/N₂). Pour la perte en densité des atomes EN, on introduit une fréquence de thermalisation ν_{TH} (qui est supposée être la seule source de perte).

Les équations de ce modèle très simplifié sont :

- l'équation de continuité en régime stationnaire qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial n u}{\partial z} = -n \nu_{TH} \quad (3.3)$$

- et l'équation d'Euler suivante :

$$M n u \frac{\partial u}{\partial z} = - \frac{\partial p}{\partial z} - M n u \nu_{coll} \quad (3.4)$$

où n , u et p sont respectivement la densité, la vitesse moyenne et la pression du fluide. La pression cinétique peut s'écrire $p = M n \cdot u^2$, et n et u ne dépendent que de z .

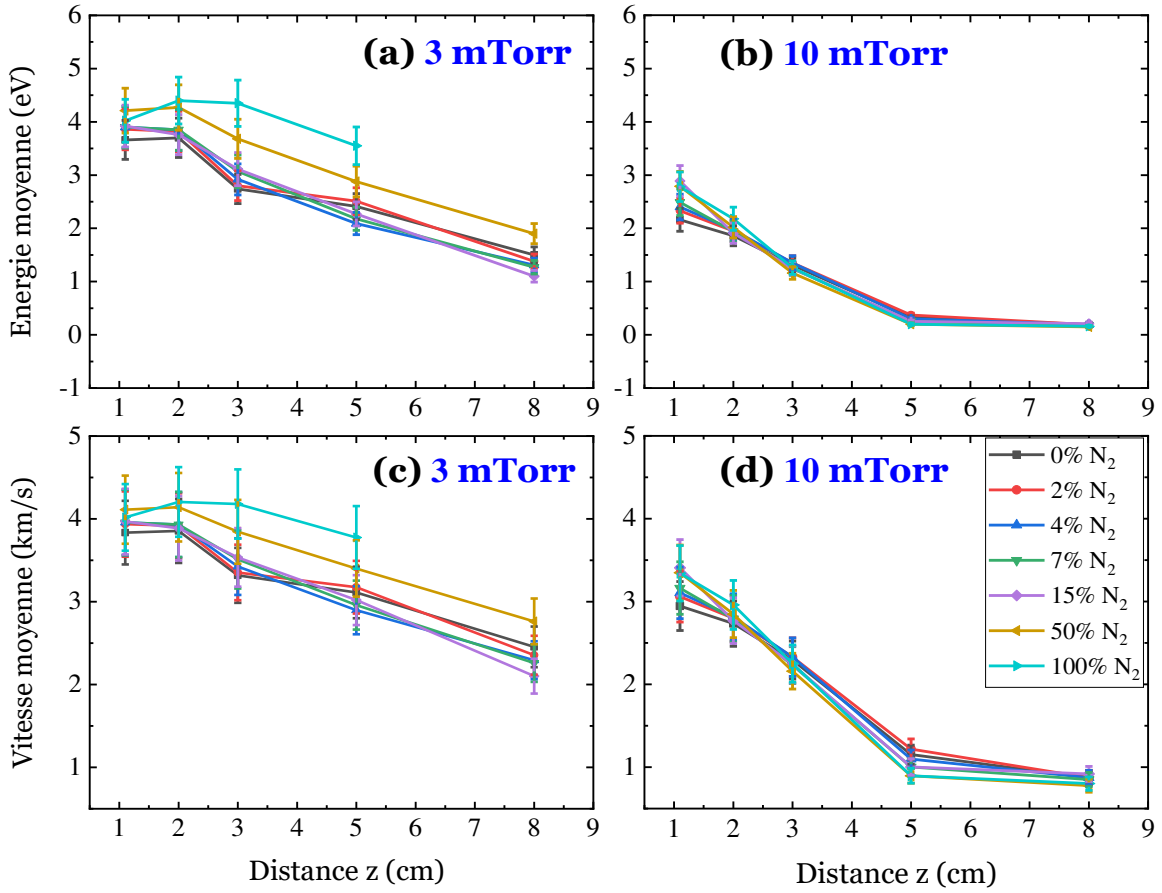


Figure 3.10 Evolutions des énergies moyennes $\langle E_{EN} \rangle$ (a)-(b) et des vitesses moyennes $\langle v_{z,EN} \rangle$ (c)-(d) des atomes énergétiques, en fonction de la distance z , pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à $P_{DC} = 5W/cm^2$, $R_0 = 1.3$ cm, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.

La solution de ce système est :

$$u(z) = u_0 - \frac{\alpha-1}{2\alpha} \cdot v_{coll} \cdot z \quad (3.5)$$

où α est le nombre moyen de collisions nécessaires pour la thermalisation d'un atome EN ($\alpha = v_{coll}/v_{TH}$; $\alpha \sim 10$). Nous obtenons bien une décroissance linéaire de $u(z)$, la pente de cette décroissance étant proportionnelle à v_{coll} . D'après les courbes, la pente calculée à 3 mTorr entre $z=1$ cm et $z=8$ cm est de -0.22×10^5 s⁻¹ et celle à 10 mTorr entre $z=1$ cm et $z=5$ cm est de -0.57×10^5 s⁻¹, ce qui est en relativement bon accord avec $v_{coll}(10 \text{ mTorr}) \sim 3 \times v_{coll}(3 \text{ mTorr})$.

3.2 Caractérisation du transport des atomes Ti en décharge HiPIMS et R-HiPIMS

Dans cette section, nous présentons les mesures résolues en temps obtenues par TR-TDLIF. Avec une très bonne résolution spatiale et temporelle, nous étudions la cinétique de transport de la vapeur pulvérisée dans une décharge HiPIMS (Argon pur) et une décharge R-HiPIMS (mélange Ar/N₂). Nous identifions une troisième population, intermédiaire entre EN et TH, que nous avons appelée QTH (population des atomes quasi-thermalisés).

3.2.1 Identification des trois populations d'atomes

3.2.1.1 Analyse des signaux TR-TDLIF

Les atomes pulvérisés quittent la surface de cible avec la distribution en vitesse de Stepanova. En décharge DC, nous avons montré, dans la section 3.1.1.3, que l'ajustement théorique des atomes EN par une fonction de Stepanova n'est en fait, dans nos conditions étudiées, valable qu'à très basse pression (3mTorr) et très proche de la cible ($z < 2$ cm) dans le cas du Titane. De plus, même si la fonction de Stepanova était correcte pour des pressions et des distances plus élevées, comme c'est le cas en décharge DC avec les atomes de Tungstène, cette procédure n'est pas applicable en décharge HiPIMS. En effet, à une distance donnée « z » et à un temps donné « t », on ne mesure que des atomes EN ayant des vitesses de l'ordre de $v_z = z/t \pm \Delta v_z$, avec Δv_z dépendant de plusieurs contributions. Tout d'abord, la longueur du volume sondé étant de 0.3 cm (la distance z correspond au centre de cette longueur), les atomes EN détectés dans le volume ont des vitesses majoritairement comprises entre $v_z = z/t + 0.15/t$ et $v_z = z/t - 0.15/t$. En d'autres termes, on ne sélectionne qu'une partie de la fonction de distribution (gaussienne ou de Stepanova), et cela constitue la contribution principale qui impose d'utiliser une gaussienne pour décrire la population EN. Ensuite, la distribution en vitesse v_z est bien entendu également modifiée par les collisions avec le gaz porteur (comme en procédé DC), et Lundin et *al* [78] ont montré l'influence de la contribution des différentes zones de la piste de pulvérisation sur l'AVDF mesurée dans le volume sondé (en décharge DC). Pour préciser ce dernier point, en s'éloignant de la cible, les atomes qui sont issus d'une région de la piste de pulvérisation plus éloignée du volume sondé subissent forcément plus de collisions et ont une composante v_z plus faible (à cause de l'angle de leur trajectoire jusqu'au volume sondé). Pour toutes ces raisons, la première étant la plus importante, la population EN (W ou Ti) ne peut pas être déconvoluée avec une fonction de Stepanova. Ces considérations sont bien illustrées par la figure 3.11 sur laquelle nous pouvons observer que la population des atomes EN de Titane neutre est bien ajustée par une gaussienne à un temps donné ($t = 10.7 \mu\text{s}$), proche de la cible ($z = 1.3$ cm) et quelle que soit notre pression de travail.

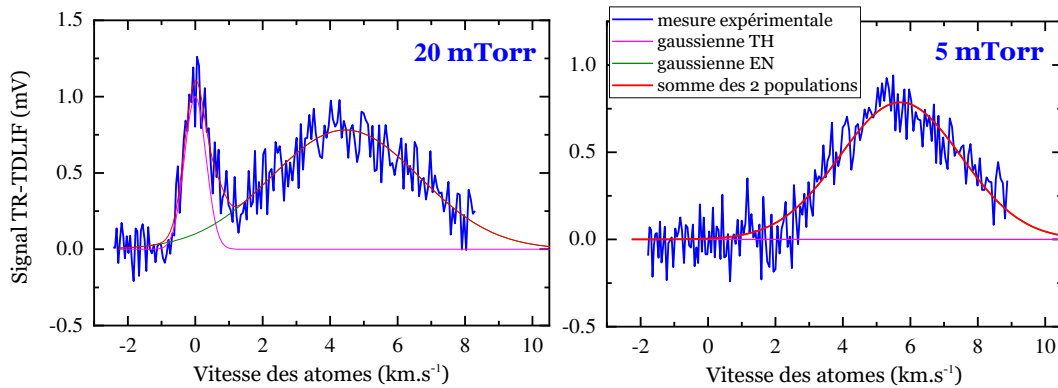


Figure 3.11 Ajustement théorique, à $t=10.7 \mu\text{s}$ du début de la décharge ($T_{on}=10 \mu\text{s}$ et $T_{off}=990 \mu\text{s}$), de la population des atomes énergétiques par une gaussienne, à 20 et 5 mTorr, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $z = 1.3 \text{ cm}$, $R_0 = 1.3 \text{ cm}$ et en argon pur.

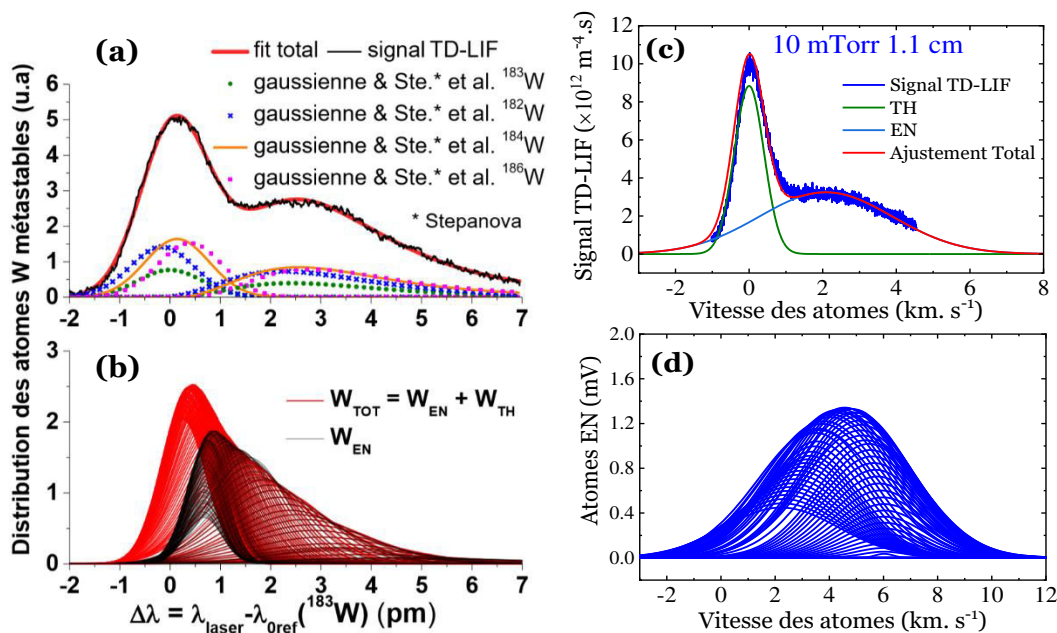


Figure 3.12 (a) Signal TD-LIF mesuré en décharge DC sur les atomes W à l'état métastable. L'ajustement théorique des atomes EN est réalisé par une fonction de Stepanova. (b) Superposition des gaussiennes des atomes W-EN (en noir) mesurées entre $t=8$ et $60 \mu\text{s}$ en procédé HiPIMS. Les deux graphes (a) et (b) sont issus de [81] et ont été obtenus à $z = 2 \text{ cm}$ et $p = 30 \text{ mTorr}$. (c) Signal TD-LIF des atomes Ti en décharge DC. L'ajustement théorique des atomes EN est réalisé par une gaussienne. (d) Superposition des gaussiennes des atomes Ti-EN mesurées entre $t=5$ et $30 \mu\text{s}$ en procédé HiPIMS, à $p = 5 \text{ mTorr}$ et $z = 1.3 \text{ cm}$.

De plus, dans le cas des atomes W, même à haute pression (30 mTorr), la fonction de Stepanova peut être reconstruite en superposant les gaussiennes de l'ajustement théorique des atomes EN mesurées entre $t=8$ et $60 \mu\text{s}$ (courbes noires sur la figure 3.12 - (b)). Mais dans le cas des atomes Ti, la superposition donne, même à basse pression (5 mTorr), une distribution qui ressemble plutôt à une gaussienne (Figure 3.12-(d)). Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons déjà vu en décharge DC sur la figure 3.5. En effet, avec des conditions comparables, la distribution de Stepanova est très facilement détruite par les collisions avec les atomes d'Argon et nécessite dans la très grande majorité des cas une gaussienne pour ajuster la population des atomes EN (Figure 3.12 - (c)).

3.2.1.2 Atomes quasi-thermalisés

Les très bonnes résolutions spectrale, spatiale et temporelle de la technique TR-TDLIF permettent de caractériser la vapeur pulvérisée en identifiant les différents mécanismes régissant la cinétique du transport. Dans un travail précédent, sur le même réacteur, Décésures et *al.* [110] ont étudié le transport des atomes pulvérisés de tungstène en procédé HiPIMS avec des paramètres comparables à ceux utilisés dans notre étude (durée de l'impulsion, fréquence de répétition, puissance ...). Ils ont pu montrer, après l'analyse des évolutions temporelles des densités et énergies de la population EN, que cette dernière était en fait constituée de deux populations anisotropes (AN) : les atomes réellement énergétiques (EN) et les atomes quasi-thermalisés, c'est-à-dire à vitesse moyenne $\langle v_z \rangle$ non nulle. Trois régimes de transport ont alors été identifiés : diffusif pour les atomes TH, balistique pour les atomes EN et quasi-diffusif pour les atomes quasi-thermalisés. Dans cette section, nous allons montrer une étude similaire mais sur les atomes Ti. Comme mentionné précédemment, lorsqu'un atome Ti entre en collision avec un atome Ar, il perd en moyenne 50% de son énergie initiale, alors qu'un atome W n'en perd que 30% (voir Tableau 3.1). En fait, un atome Ti pulvérisé ayant une énergie de l'ordre de 4 eV (l'énergie moyenne des atomes Ti éjectés de la cible est généralement comprise entre 3 et 5 eV, en fonction de la tension de la cathode), il se thermalise après environ 7-8 collisions avec les atomes Ar (~11-12 collisions pour un atome W de même énergie). Il est également important de souligner que, alors que les atomes W conservent leur quantité de mouvement (en termes de direction et vitesse) plus longtemps durant leur transport en raison de leur masse importante, les atomes Ti se relaxent plus facilement vers une distribution isotrope.

Pour commencer à étudier le transport des atomes Ti, nous avons tracé sur la figure 3.13 les fonctions de distribution en vitesse pour différents temps caractéristiques dans la post-décharge. On rappelle que $t = 0 \mu\text{s}$ correspond au début de la décharge HiPIMS et t légèrement supérieur à $10 \mu\text{s}$ est le début de la post-décharge temporelle. Comme déjà discuté avec la figure 2.18, au tout début de la post-décharge ($t = 10.7 \mu\text{s}$: Figure 3.13 - (a)), le profil TR-TDLIF montre clairement les deux populations EN et TH, anisotrope et isotrope respectivement, et pour un temps plus long ($t = 102 \mu\text{s}$: Figure 3.13-(d)), seuls les atomes TH sont détectés dans le volume sondé ($z = 2 \text{ cm}$) car les atomes EN ont déjà traversé ce dernier

pour des temps bien plus courts. De plus, nous devons faire remarquer que si proche de la cible et au tout début de la post-décharge, la population TH mesurée ne peut pas provenir de nouveaux atomes thermalisés par collisions entre $t=0$ et $10.7 \mu\text{s}$. Elle correspond en fait majoritairement aux atomes résiduels TH de la fin de la post-décharge précédente.

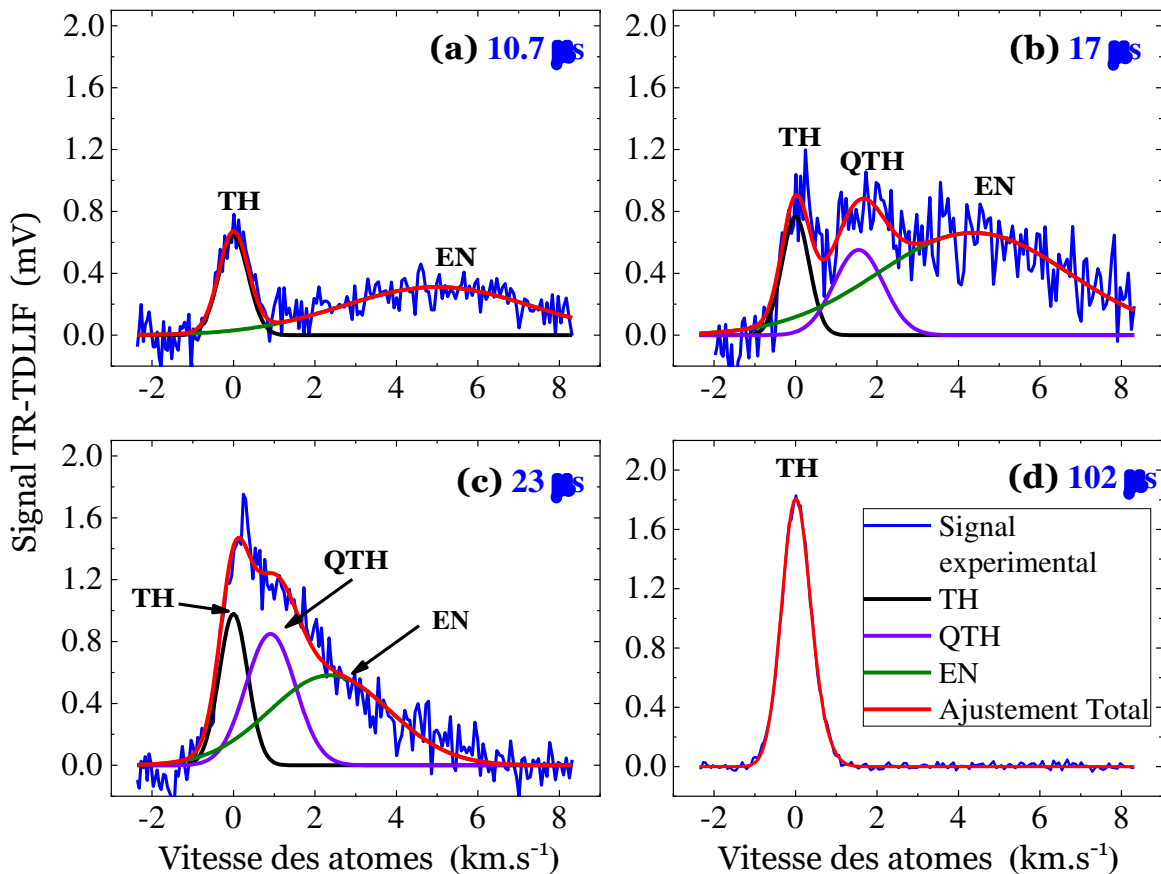


Figure 3.13 Fonctions de distribution en vitesse des atomes de Ti neutre mesurées par TR-TDLIF, à $p = 20 \text{ mTorr}$, $z = 2 \text{ cm}$, $R_0 = 1.3 \text{ cm}$, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur, et pour différents temps caractéristiques dans la post-décharge ($T_{\text{on}}=10 \mu\text{s}$ et $T_{\text{off}}=990 \mu\text{s}$) : (a) $10.7 \mu\text{s}$, (b) $17 \mu\text{s}$, (c) $23 \mu\text{s}$ et (d) $102 \mu\text{s}$ [136].

Par contre, les figure 3.13 - (b) et 3.13 - (c) mettent en évidence des profils très atypiques pour les temps intermédiaires $t = 17$ et $23 \mu\text{s}$ (notons que ce type de profils n'avait pas été vu dans le cas de W). Ils indiquent clairement la nécessité d'introduire une troisième population à $v_z \sim 1.5 \text{ km.s}^{-1}$ pour $t = 17 \mu\text{s}$ et à $\sim 1 \text{ km.s}^{-1}$ pour $t = 23 \mu\text{s}$. Cette troisième population, en terme de vitesse, est une population intermédiaire entre celle des atomes EN (transport balistique) et celle des TH (transport diffusif). L'énergie moyenne de cette 3^e population est $\sim 0.5 \text{ eV}$ ($\langle v_z \rangle = 1.5 \text{ km.s}^{-1}$) à $t = 17 \mu\text{s}$ et $\sim 0.2 \text{ eV}$ ($\langle v_z \rangle = 1 \text{ km.s}^{-1}$) à $t = 23 \mu\text{s}$. De plus, elle diminue, en fonction du temps et des conditions expérimentales (pression et

distance z), jusqu'à environ 0.05 eV, ce qui est très proche de l'énergie thermique des atomes de TH (~ 0.03 eV). C'est la raison pour laquelle nous avons appelé cette population « QTH : atomes quasi-thermalisés ». En fait, cette valeur limite de 0.05 eV correspond à celle qui nous permet de séparer les populations QTH et TH. Cette population QTH apparaît pour des temps permettant suffisamment de collisions entre les atomes EN et le gaz porteur. Nous reviendrons plus précisément sur l'origine de cette population dans les paragraphes suivants.

Nous passons maintenant à l'ajustement des profils TR-TDLIF, pour tous les temps t , par trois gaussiennes. Nous avons utilisé le package *lmfit* du langage *PYTHON* pour déterminer chaque population constituant les AVDFs. Pour guider un peu la déconvolution, des conditions sur les différentes gaussiennes ont été imposées. Les températures (via la largeur à mi-hauteur des gaussiennes) des populations TH et QTH sont comprises entre 300 et 2000 K, l'énergie moyenne des atomes EN est toujours supérieure à celle des atomes QTH.

A partir de l'ajustement théorique des mesures TR-TDLIF avec trois gaussiennes, nous pouvons alors en déduire les évolutions temporelles des différents paramètres caractérisant chaque population, en termes de densité, de flux et d'énergie (équations (2.9), (2.10) et (2.11)). La figure 3.14 - (a) montre les évolutions temporelles de la densité des atomes Ti à une distance proche de la cible ($z = 1.3$ cm), à 20 mTorr (Ar pur) et à une puissance HiPIMS de 350 W.cm⁻². Tout d'abord, on peut remarquer que dans ces conditions tous les atomes EN traversent le volume sondé durant les premières 50 μ s (transport balistique) alors que les atomes TH (transport diffusif) peuvent être détectés pendant toute la période HiPIMS (1 ms). Ensuite, on peut observer une légère diminution de la densité des atomes TH entre 0 et 15 μ s, suivie de deux augmentations successives, c'est-à-dire deux pentes qui semblent, à première vue, traduire deux processus de création différents. La diminution se produit pendant la décharge de haute densité électronique [16,44] et est probablement majoritairement due à l'ionisation de la vapeur résiduelle. Concernant les deux pentes, elles ne sont pas du tout induites par deux termes sources mais sont corrélées avec l'évolution temporelle de la densité (et l'énergie) des atomes QTH. La première augmentation semble correspondre à un terme source de $[Ti]_{TH}$, par collisions des atomes QTH avec le gaz porteur, à relativement faible $[Ti]_{QTH}$ et des énergies $\langle E \rangle_{QTH}$ comprises entre 0.5 et 0.2 eV. La deuxième, qui est plus importante, apparaît lorsque le maximum de $[Ti]_{QTH}$ est atteint et des énergies $\langle E \rangle_{QTH}$ faibles comprises entre 0.2 et 0.05 eV (ce qui nécessite moins de collisions pour les rendre parfaitement thermalisés). La chute des atomes QTH est simplement le résultat de la destruction des atomes QTH, qui s'accélère car ils ont de moins en moins d'énergie, et qui n'est plus compensée par leur terme source (collisions des atomes EN avec le gaz porteur). Pour résumer, nous pouvons estimer que la production des atomes QTH à partir des atomes EN ($\langle E \rangle_{EN} \sim 4$ eV) nécessite environ 5-6 collisions et qu'ils deviennent parfaitement thermalisés (distribution isotrope ; $\langle v_z \rangle = 0$) après 1 ou 2 collisions supplémentaires.

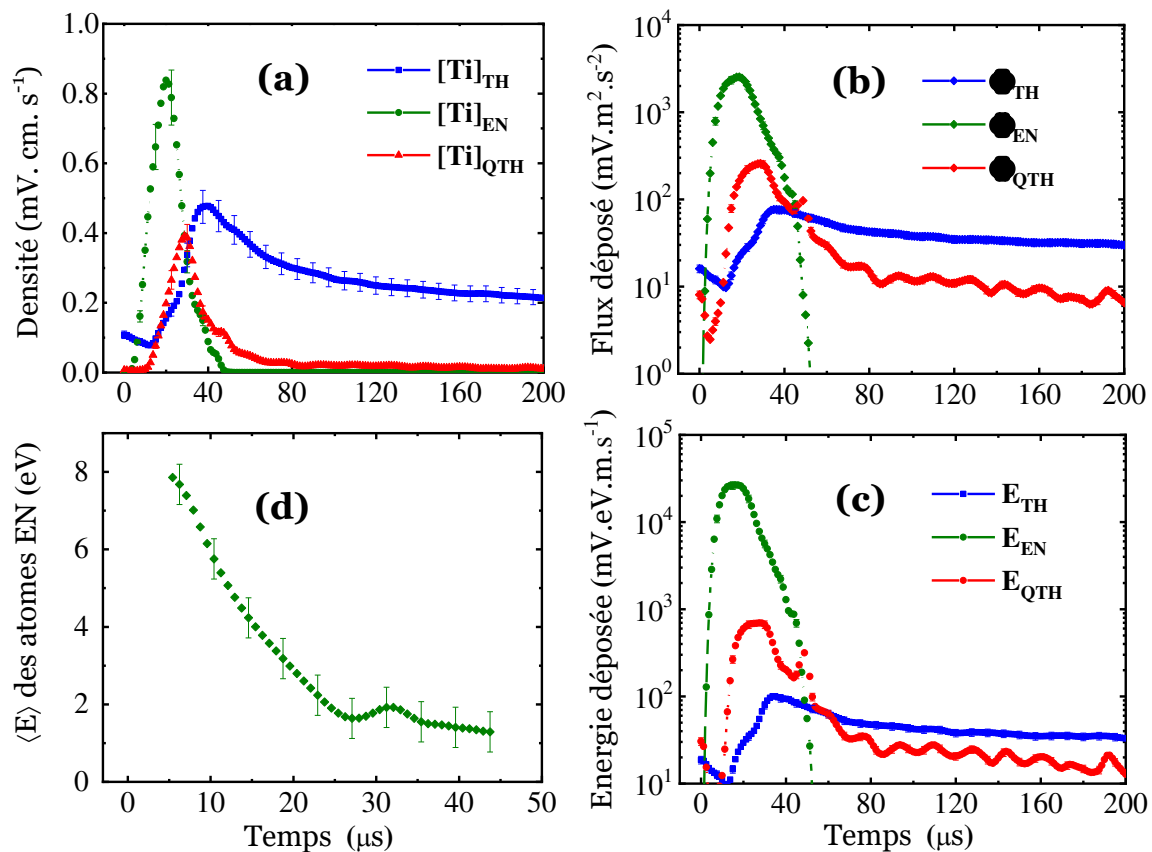


Figure 3.14 Variations temporelles de la densité (a), du flux déposé (b) et de l'énergie déposée (c) des atomes thermalisés (TH), énergétiques (EN) et quasi-thermalisés (QTH). Variation temporelle de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ des atomes EN (d). $p = 20$ mTorr, $z = 1.3$ cm, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{HiPIMS} = 350W.cm^{-2}$, en argon pur [136].

Les évolutions temporelles du flux déposé et de l'énergie déposée par chaque population, qui sont les paramètres les plus importants pour contrôler les dépôts, sont représentées sur les figures 3.14 - (b) et 3.14 - (c). Contrairement aux densités des trois populations, pour pouvoir tracer sur le même graphe les flux (ou les énergies déposées), celui des atomes EN étant au moins dix fois plus élevé que ceux des populations QTH et TH, nous avons été contraints d'utiliser des échelles logarithmiques.

Nous avons supposé que les atomes QTH sont principalement produits par collisions des atomes EN avec les atomes du gaz porteur, et que cette troisième population (anisotrope et de faible énergie moyenne) a un régime de transport intermédiaire (quasi-diffusif) entre le transport balistique des atomes EN et le transport diffusif des atomes TH. Cependant, d'autres mécanismes pourraient être attribués à la création de cette population. Par exemple, Sushkov et al. [89] ont montré, à l'aide de mesures de spectroscopie d'absorption par diode laser résolue en temps et un modèle de diffusion de la vapeur, que le processus de recombinaison entre les électrons et les ions Ti⁺ peut être une possibilité. Ils ont observé ce phénomène sur la population des atomes TH en soulignant une ré-augmentation de leur

densité après environ 1 ms (voir figure 11 de la référence [89]). Dans notre cas, nous n'avons pas remarqué un tel comportement sur les atomes TH. De plus, les atomes QTH apparaissent juste après le passage des premiers atomes EN (Figure 3.14 – (a)), quelle que soit la distance z (voir figure 3.18), et le temps caractéristique de passage de la majorité des atomes QTH mesurés dans le volume sondé est bien inférieur à ~ 1 ms.

Cette mise en évidence des atomes QTH a finalement été possible grâce au développement de ce type de diagnostic, résolu en temps, avec une finesse spectrale très élevée et une bonne résolution spatiale (la spectroscopie d'absorption n'est pas appropriée). De plus, la détection de cette population QTH aurait été probablement plus difficile, pour ne pas dire impossible à obtenir en sondant les vitesses parallèles à la surface de la cible.

3.2.1.3 Calibration des mesures TR-TDLIF par TR-TDLAS

En Décharge DC, les mesures TD-LIF ont été calibrées par TD-LAS. Nous avons déterminé le coefficient de calibration dans des conditions du plasma répondant aux exigences d'une mesure correcte par absorption. La pulvérisation en DC étant stationnaire, nous avons alors seulement cherché à identifier pour quelle pression et quelle distance l'isotropie/homogénéité de la vapeur pulvérisée est atteinte. Cependant, la dimension temporelle s'ajoute en décharge HiPIMS. Pour calibrer les mesures TR-TDLIF, il faut donc en plus étudier à quel(s) temps la vapeur de Ti est homogène et isotrope.

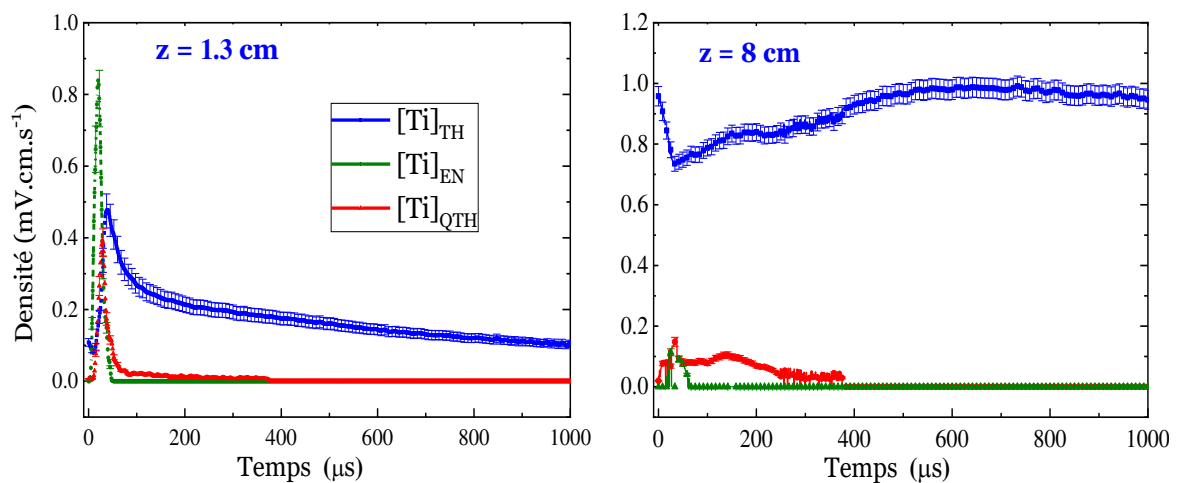


Figure 3.15 Variations temporelles des densités des populations TH, QTH et EN. $p = 20$ mTorr, $z = 1.3$ et 8 cm, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.

La figure 3.15 montre les évolutions temporelles des densités des trois populations TH, EN et QTH mesurées par TR-TDLIF, pour deux distances ($z = 1.3$ et 8 cm), en Argon pur, et $p = 20$ mTorr. Nous observons qu'il n'y a plus d'atomes EN et QTH (les distributions anisotropes) à partir d'un certain temps dans la post-décharge ($t > \sim 300$ μs à $z = 1.3$ cm et $t > \sim 400$ μs à $z = 8$ cm). Nous avons donc calibré le signal TR-TDLIF dans les conditions les

plus favorables pour avoir une vapeur homogène et isotrope, c'est-à-dire à relativement haute pression (20 mTorr), loin de la cible ($z = 8$ cm) et pour des temps longs (entre 600 et 1000 μ s).

Sur la figure 3.16, nous pouvons voir que la variation temporelle de la densité absolue $[Ti]_{TH}$ mesurée par TR-TDLAS a bien le même comportement que celle de la densité relative déterminée par TR-TDLIF. On note également que la température des atomes obtenue pendant cet intervalle de temps par les deux techniques donne la même valeur (~ 600 K). Les conditions étant bien vérifiées, nous en déduisons alors le facteur de calibration en décharge HiPIMS :

$$\alpha_{HiPIMS} = 2 \times 10^{14} \text{ (s. V}^{-1} \cdot \text{m}^{-4}) \quad (3.6)$$

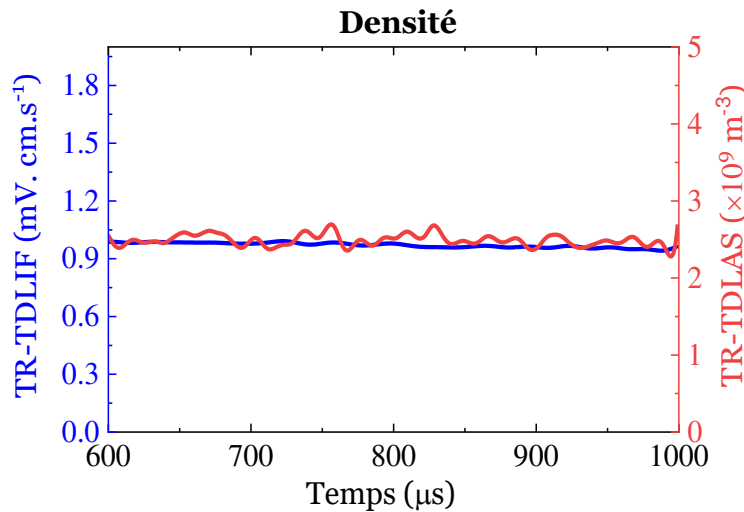


Figure 3.16 Evolutions temporelles de la densité absolue des atomes TH mesurée par TR-TDLAS et de la densité relative des atomes TH mesurée par TR-TDLIF, entre 600 et 1000 μ s, $p = 20$ mTorr, $z = 8$ cm, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.

3.2.2 Etude de transport de Ti neutre dans le plasma d'Argon

Dans cette section, nous étudions les phénomènes de transport des atomes Ti pulvérisés en caractérisant les effets de la distance z et de la pression sur les évolutions temporelles et intégrées durant une période HiPIMS des flux déposés et de l'énergie déposée par les trois populations EN, QTH et TH.

A partir de l'analyse des signaux TR-TDLIF de la figure 3.17, les variations temporelles des flux et énergies des trois populations ont été déterminées et sont présentées, pour trois distances z et à 20 mTorr, sur la figure 3.18. Comme attendu, et quelle que soit la population,

plus on s'éloigne de la cible, plus le temps d'arrivée du maximum du flux mesuré dans le volume sondé est grand. De plus, avec ces conditions expérimentales, les atomes TH sont détectés durant toute la post-décharge car leur transport diffusif est très lent [137]. On peut également remarquer que le maximum des évolutions des flux et des énergies déposées des atomes EN chute d'un facteur ~ 10 en passant de $z = 1.3$ cm à 5 cm (Figures 3.18 – (a) et 3.18 - (d)), d'un facteur ~ 5 pour les atomes QTH et d'un facteur ~ 2 pour les atomes TH.

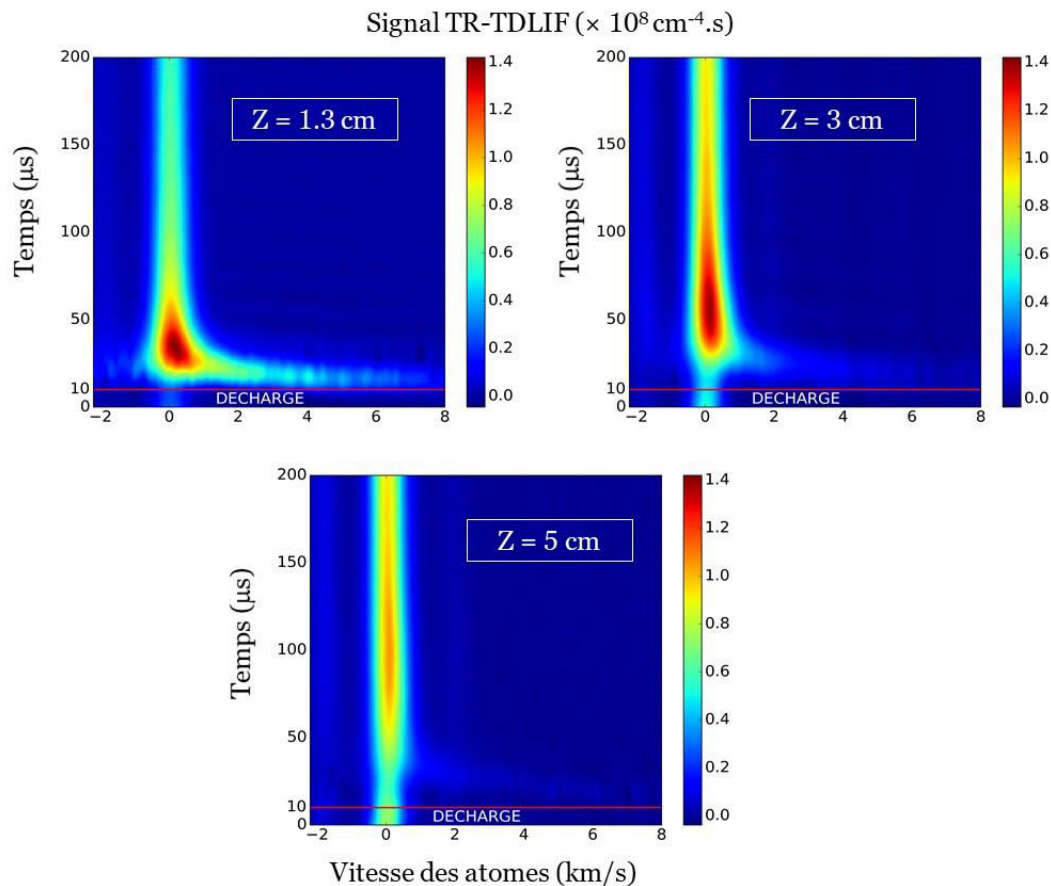


Figure 3.17 Signaux TR-TDLIF, mesurés à $z=1.3, 3$ et 5 cm, $p = 20$ mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, en argon pur.

En intégrant les courbes de la figure 3.18, l'énergie (E_i^{int}) totale déposée durant une période HiPIMS est donnée par :

$$E_i^{\text{int}} = \int_0^{1\text{ms}} E_i(t) dt \quad \text{avec } i=\text{TH ou EN ou QTH} \quad (3.7)$$

Le flux total est quant à lui calculé avec :

$$\Phi_i^{\text{int}} = \int_0^{1\text{ms}} \Phi_i(t) dt \quad (3.8)$$

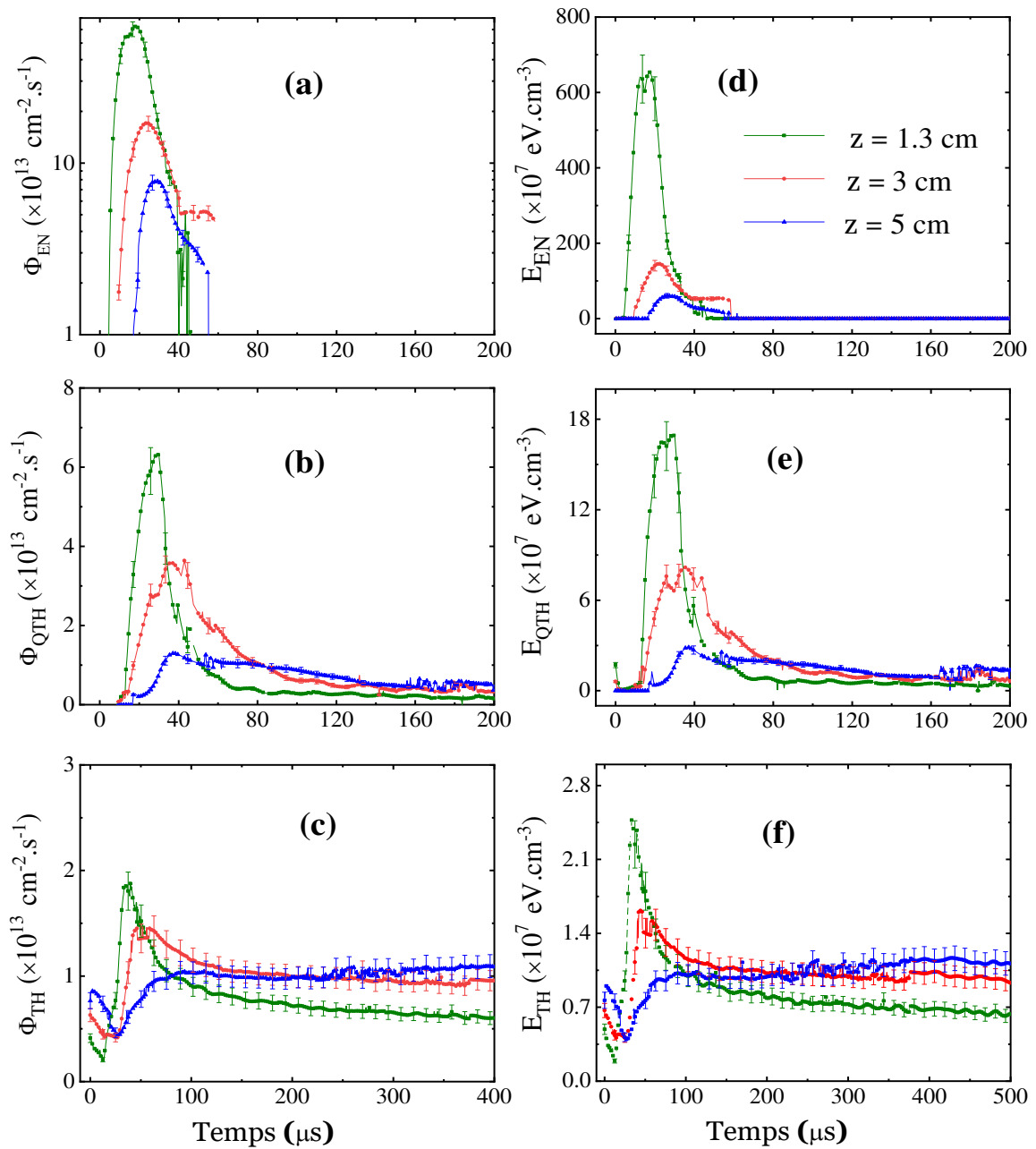


Figure 3.18 Évolutions temporelles des flux déposés (a), (b) et (c) et énergies déposées (d), (e) et (f) des atomes Ti EN, QTH et TH, à $z=1.3, 3$ et 5 cm, $p = 20$ mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{\text{HiPIMS}}=350\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, en argon pur.

Les résultats obtenus pour la pression 20 mTorr sont tracés sur les figures 3.19 – (b) et 3.19 – (d). A partir de l'analyse des signaux TR-TDLIF de la figure 3.20 (5 mTorr), les calculs déterminent les valeurs des figures 3.19 - (a) et 3.19 - (c).

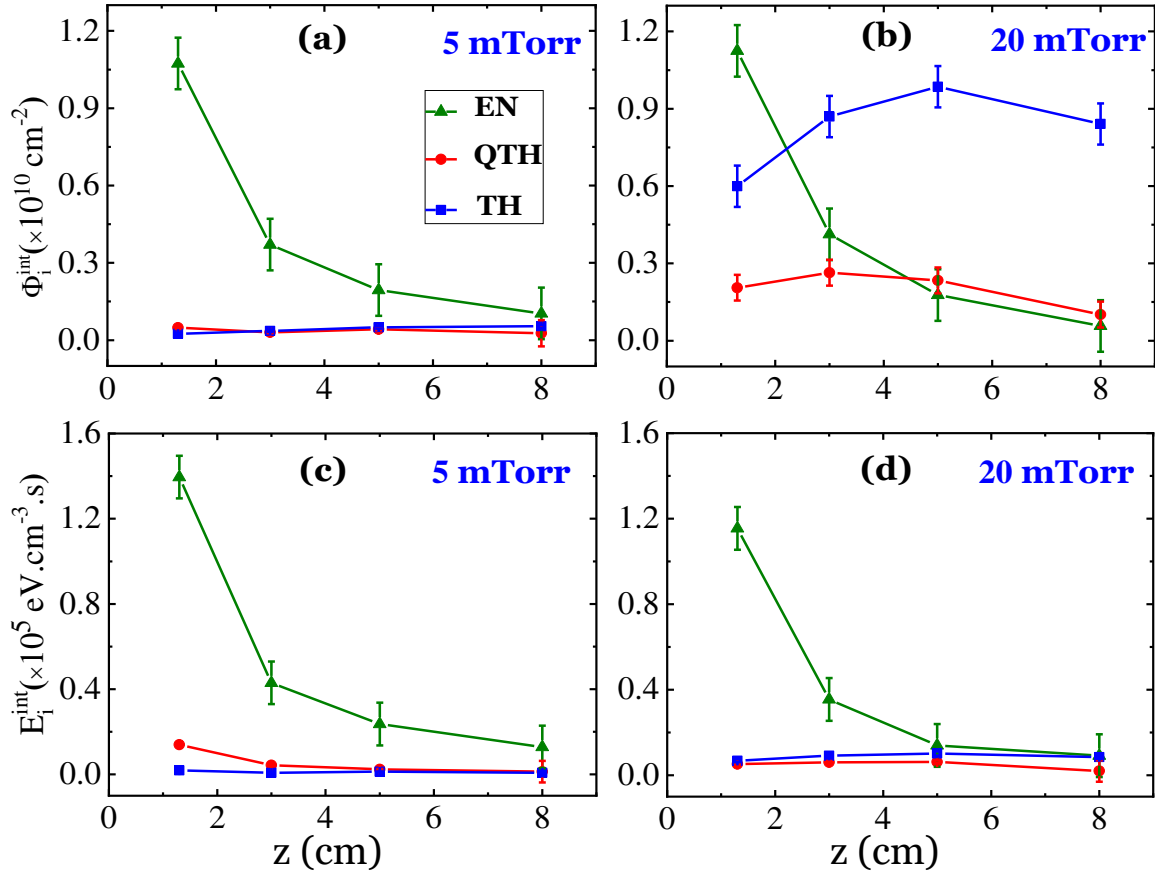


Figure 3.19 Variations, en fonction de la distance z , des flux déposés (Φ_{EN}^{int} , Φ_{QTH}^{int} , Φ_{TH}^{int}) ((a) et (b)) et des énergies déposées (E_{EN}^{int} , E_{QTH}^{int} , E_{TH}^{int}) ((c) et (d)), intégrés durant une période HiPIMS (1 ms), à $p = 5$ et 20 mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, en argon pur.

Tout d'abord, le flux et l'énergie déposés pendant une période HiPIMS sont dominés par la population des atomes EN à basse pression (5 mTorr), et cela même très loin de la cathode magnétron (à $z = 8$ cm) (Figures 3.19 - (a) et 3.19 - (c)). Ensuite, comme on aurait pu s'en douter, en augmentant la pression à $p = 20$ mTorr, les atomes pulvérisés subissant plus de collisions, le terme source des atomes TH augmente et leur transport diffusif est encore plus lent à haute pression. Ces deux processus induisent par conséquent des flux mesurés, liés à la population TH, plus importants dans les volumes sondés pendant une période HiPIMS. Il en résulte que le flux dominant dépend de la distance par rapport à la cible (Figure 3.19 - (b)) et que le transport est majoritairement diffusif pour $z > 2$ cm. En revanche, en raison de leur énergie, l'énergie totale déposée par les atomes EN reste la plus élevée jusqu'à $z = 8$ cm (Figure 3.19 - (d)). De plus, Φ_{EN}^{int} (5 mTorr) et Φ_{EN}^{int} (20 mTorr) diminuent de manière très similaire avec la distance z (jusqu'à $z = 5$ cm). Cela signifie que le flux des atomes EN dépend très peu de la pression avec ces gammes de paramètres étudiées ($5 \leq p \leq 20$ mTorr et $z \leq 5$ cm). En fait, pour ces conditions de procédé HiPIMS typiques, l'effet des collisions semble limité, c'est-à-dire que, comme déjà mentionné dans la partie décharge

DC, seulement quelques pourcents des atomes EN produits pendant une décharge HiPIMS sont thermalisés. Alors bien sûr, la question qui reste ouverte est comment expliquer la forte augmentation de $\Phi_{TH}^{int}(20 \text{ mTorr})$, par rapport à $\Phi_{TH}^{int}(5 \text{ mTorr})$, et cela même tout proche de la cible ? Nous pensons qu'elle est probablement due à une accumulation d'atomes résiduels TH durant plusieurs décharges HiPIMS successives.

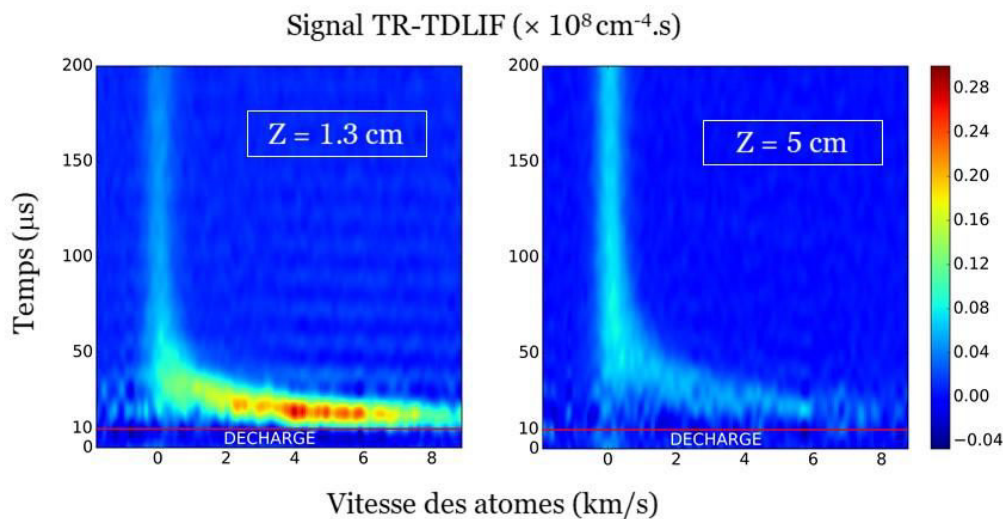


Figure 3.20 Signaux TR-TDLIF, mesurés à $z=1.3$ et 5 cm , $p = 5 \text{ mTorr}$, $R_0 = 1.3 \text{ cm}$, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.

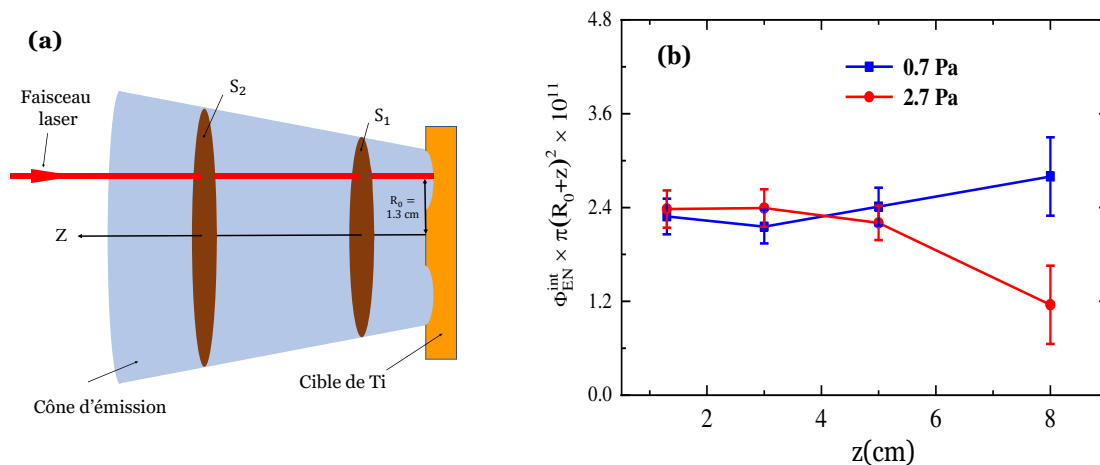


Figure 3.21 (a) Schéma du cône de pulvérisation. (b) Flux déposés des atomes EN corrigés par l'effet de la dispersion des atomes dans le cône d'émission, en fonction de la distance z , à $R_0 = 1.3 \text{ cm}$, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.

Revenons maintenant plus précisément à cette similarité entre $\Phi_{EN}^{int}(5 \text{ mTorr})$ et $\Phi_{EN}^{int}(20 \text{ mTorr})$ jusqu'à $z \leq 5 \text{ cm}$. Comme déjà discuté dans la partie 3.1.3.1 (en procédé DC), les

atomes pulvérisés sont émis avec une distribution angulaire en cosinus (voir le chapitre 1, page 37, de la réf [77]). Nous supposons que la chute de $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}}(z)$ est par conséquent majoritairement due à l'effet géométrique lié au cône d'émission des atomes pulvérisés (Figure 3.21– (a)). En effet, environ 70% de la vapeur pulvérisée est globalement émise dans un cône d'angle $\theta = 45^\circ$ par rapport à la normale à la surface de la cible. Afin de vérifier cette possible explication, nous avons supposé que l'aire de la section du cône d'émission est donnée par $S(z) \approx \pi (z + 1.3)^2$. Les flux déposés corrigés en tenant en compte de la section du cône d'émission, $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}}(z) \times S(z)$, pour les deux pressions considérées, sont représentés sur la figure 3.21 – (b). À $p = 5$ mTorr, les résultats montrent que les variations des flux corrigés sont très faibles. La légère différence observée à $z = 8$ cm est liée au faible signal TR-TDLIF mesuré à cette distance et par conséquent à l'incertitude de l'ajustement théorique, que nous avons illustrée par une barre d'erreur plus grande sur la figure. Nous pouvons donc en conclure que la perte de $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}}(z)$ mesurée en s'éloignant de la cible semble principalement due à la dispersion des atomes EN dans le cône de pulvérisation. À pression plus élevée (20 mTorr), l'effet réel des collisions sur la perte des atomes EN, durant une période HiPIMS, ne peut pas être clairement distingué dans nos conditions pour $z \leq 5$ cm.

3.2.3 Caractérisation du transport des atomes neutres Ti en mélange Ar/N₂ (procédé R-HiPIMS)

Les mesures TR-TDLIF précédentes ont permis d'étudier le transport des atomes neutres de Titane pulvérisés en procédé HiPIMS sans gaz réactif. Le but de cette section est d'approfondir ce travail en examinant les fonctions de distribution en vitesse des atomes Ti en décharge R-HiPIMS, en fonction du débit de N₂, à 20 mTorr et $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W cm}^{-2}$.

Comme mentionné auparavant, nous rappelons que l'ajout de N₂ dans le mélange gazeux (% N₂) induit des modifications de tous les paramètres de la décharge, parmi lesquels la tension à la cathode (U_{cathode}), la densité électronique (donc les conditions d'ionisation des atomes neutres pulvérisés), le coefficient d'émission des électrons secondaires par la cathode et le rendement de pulvérisation de la cible Ti. Dans nos conditions, en passant de 0 à 10% d'azote dans le mélange, la tension U_{cathode} varie entre 450 et 550 V et le coefficient d'émission secondaire des électrons est légèrement modifiée avec la formation d'une couche de type TiN sur la surface de la cible [23]. On note également que nous n'aborderons pas ici l'apparition, la réduction ou la disparition d'une possible hystérésis [16,17,138–140] en décharge R-HiPIMS car l'objectif principal est de présenter des mesures TR-TDLIF fiables.

Afin d'évaluer l'influence du pourcentage de N₂ sur le rendement de pulvérisation cathodique, nous avons mesuré les AVDFs pour différents mélanges, et proche de la cible, à $z = 1.3$ cm (Figure 3.22). On peut voir que, dans la décharge en Argon pur, le maximum de l'AVDF(t) atteint $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-4} \cdot \text{s}$. En ajoutant de l'azote, comme en décharge DC, on peut bien entendu constater que la quantité d'atomes Ti pulvérisés diminue (maximum du signal TR-TDLIF de l'ordre de $0.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-4} \cdot \text{s}$ dès qu'on ajoute 1% de N₂ dans le mélange gazeux).

Cependant, contrairement au procédé R-DC pour lequel la diminution de la pulvérisation était progressive en fonction de %N₂, l'empoisonnement de la cible semble très important et beaucoup moins progressif dans nos conditions R-HiPIMS.

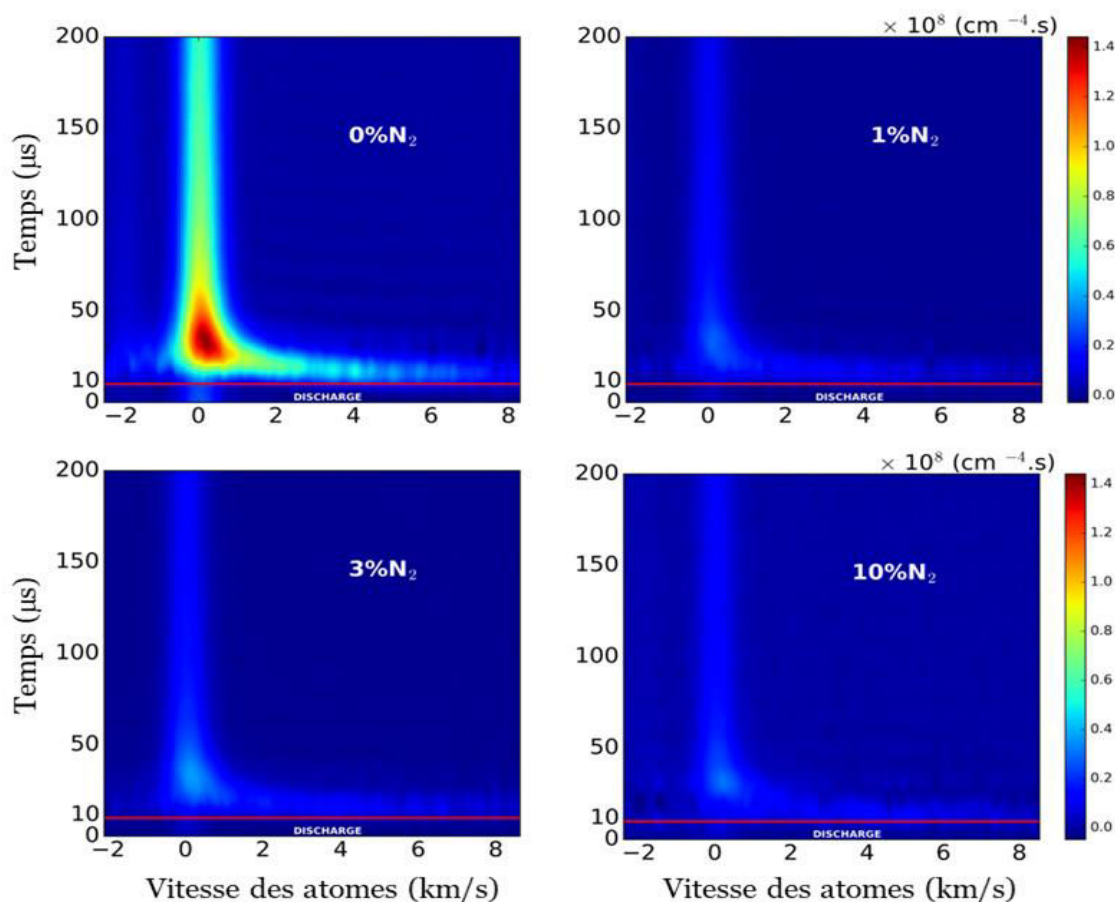


Figure 3.22 Mesures TR-TDLIF sur les atomes Ti pour différents mélanges Ar/N₂, à $p = 20$ mTorr, $z = 1.3$ cm, $R_0 = 1.3$ cm et $P_{HiPIMS} = 350$ W cm⁻².

Pour pouvoir mieux nous en rendre compte, nous avons tracé sur la figure 3.23 les variations temporelles du flux et de l'énergie déposés par les trois populations EN, TH et QTH. Les flux et les énergies diminuent considérablement dès 1% N₂ (il fallait environ 10-15% de N₂ en procédé R-DC pour atteindre une telle chute sur les flux, voir figure 3.8 page 73) et aucun changement significatif ne peut être ensuite observé sur les évolutions temporelles jusqu'à 10% N₂.

Pour pouvoir étudier maintenant l'effet de l'azote sur le transport, les flux et les énergies déposés (Φ_i^{int} et E_i^{int}), intégrés sur une période HiPIMS (calculés par les équations (3.7) et (3.8)), en fonction de % N₂, à $z = 1.3, 3$ et 5 cm, sont représentés sur la figure 3.24. On note que $\Phi_{Total}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{QTH}^{int} + \Phi_{TH}^{int}$ et $E_{Total}^{int} = E_{EN}^{int} + E_{QTH}^{int} + E_{TH}^{int}$.

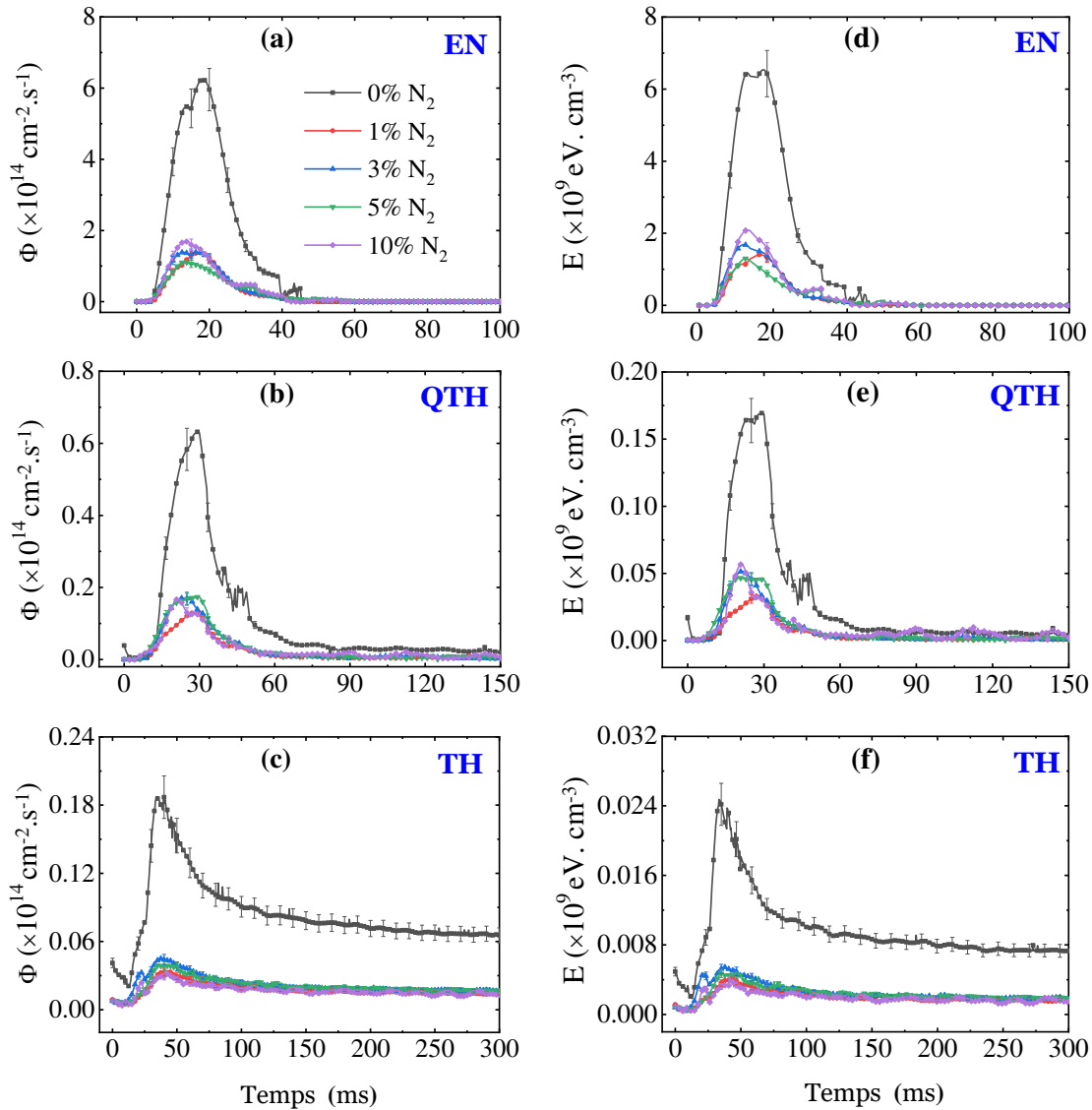


Figure 3.23 Évolutions temporelles, en fonction du % de N₂, des flux déposés (a), (b) et (c) et énergies déposées (d), (e) et (f) des atomes Ti EN, QTH et TH, à $z=1.3$ cm, $p = 20$ mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $P_{HiPIMS} = 350W.cm^{-2}$.

Le flux et l'énergie dirigés vers le volume de mesure, pour chaque population, varient de manières comparables avec le pourcentage de N₂ jusqu'à $z = 5$ cm. En effet, on a une forte diminution lorsqu'on ajoute 1% de N₂, puis plus de variations significatives en augmentant encore le % de N₂. Cette constatation semble prouver que cette chute est bien due au fort empoisonnement de la cible et que la surface de cette dernière est saturée en azote dès 1% de N₂. De plus, la non variation de ces grandeurs, pour chaque population, quelle que soit z et pour $1 \leq \% N_2 \leq 10$, semble confirmer (comme en procédé DC) que les processus de transport (les effets des collisions avec le gaz porteur) ne sont pas influencés par la quantité d'azote insérée dans le mélange gazeux. On peut également déduire de la figure 3.24 les

proportions (en %) des flux de chaque population (voir figure 3.25 pour la pression 20 mTorr). A $z = 1.3$ cm, quel que soit le % de N₂, Φ_{EN}^{int} représente $\sim 60\%$ du flux total Φ_{Total}^{int} , $\Phi_{TH}^{int} \sim 30\%$ et $\Phi_{QTH}^{int} \sim 10\%$. A $z = 3$ cm, la proportion du flux des atomes EN diminue jusqu'à 25-30%, Φ_{TH}^{int} devient le plus élevé (55-60%) et Φ_{QTH}^{int} a légèrement augmenté (15%). En s'éloignant encore de la cible ($z = 5$ cm), Φ_{TH}^{int} est clairement dominant (70-75%) mais, quelle que soit la distance z , la distribution étendue en vitesse des atomes EN implique que l'énergie déposée E_{EN}^{int} reste la plus élevée dans nos conditions (figure 3.24).

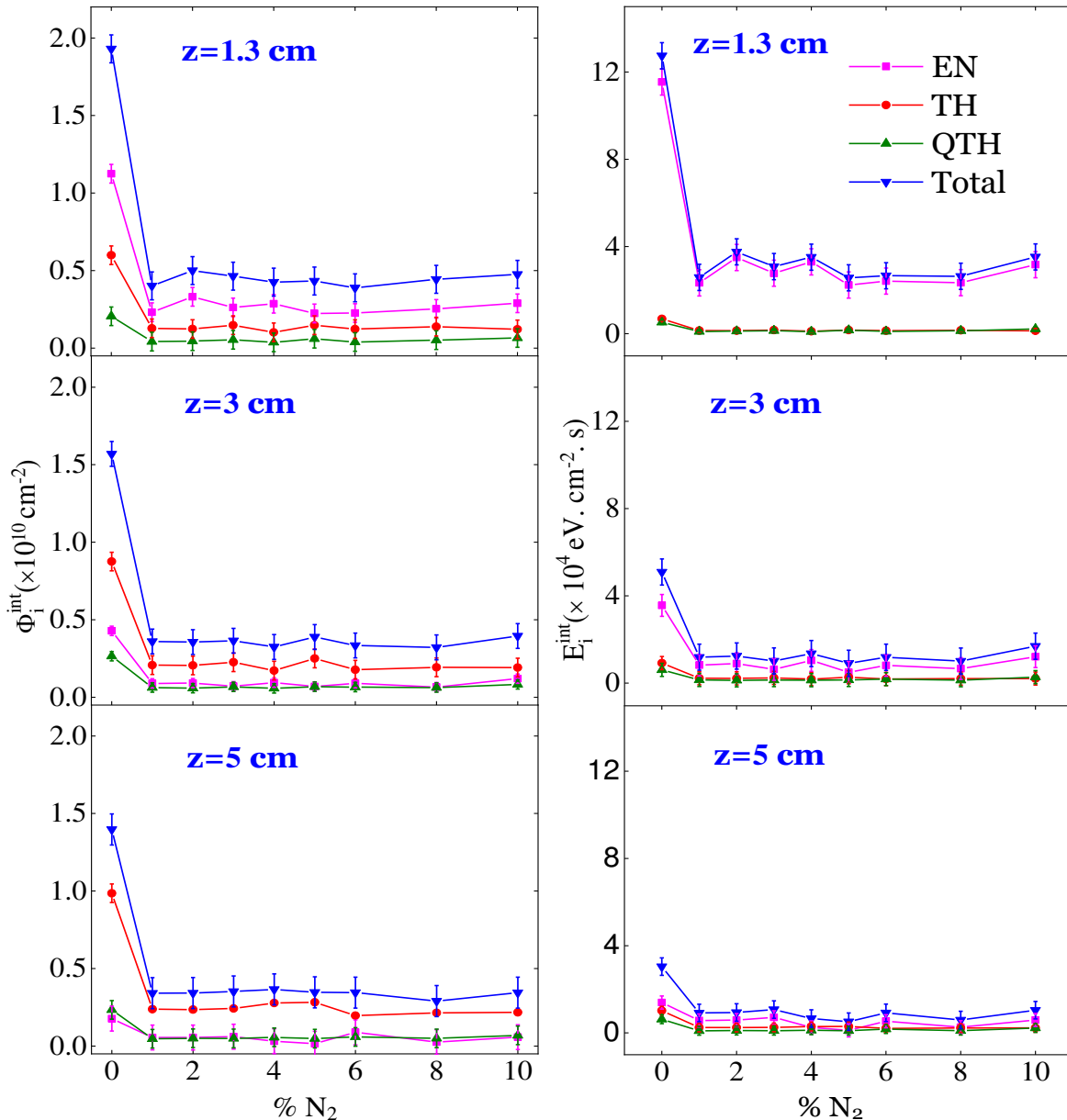


Figure 3.24 Variations des flux déposés durant une période HiPIMS (Φ_{EN}^{int} , Φ_{QTH}^{int} , Φ_{TH}^{int} , Φ_{Total}^{int}) en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange. Evolutions des énergies déposées correspondantes (E_{EN}^{int} , E_{QTH}^{int} , E_{TH}^{int} , E_{Total}^{int}). $p = 20$ mTorr, $z = 1.3, 3$ et 5 cm, $R_0 = 1.3$ cm et $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻².

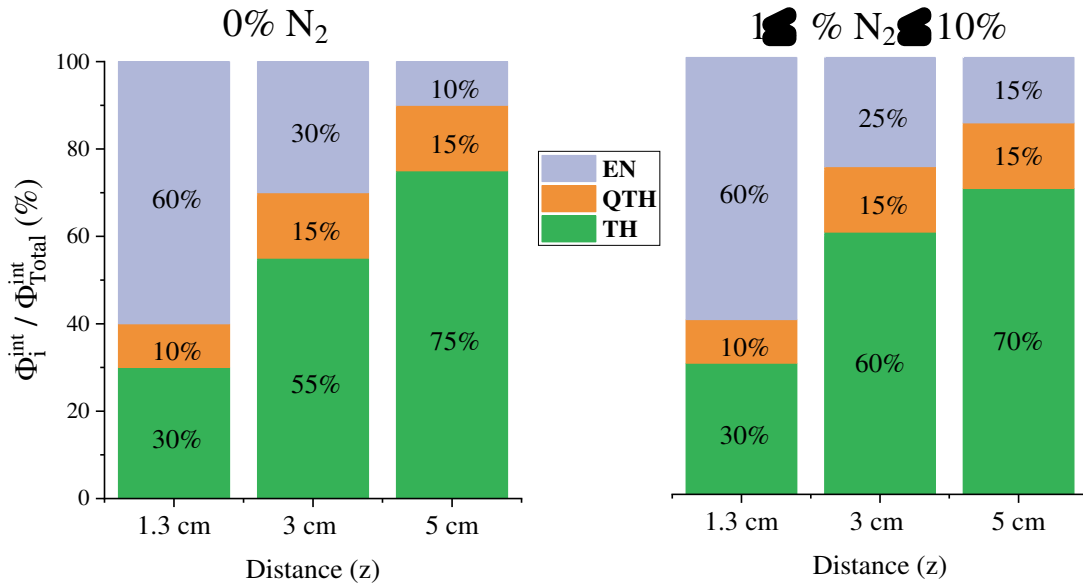


Figure 3.25 Fraction (en %) du flux déposé par chaque population en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange. $p = 20$ mTorr, $z = 1.3, 3$ et 5 cm, $R_0 = 1.3$ cm et $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻².

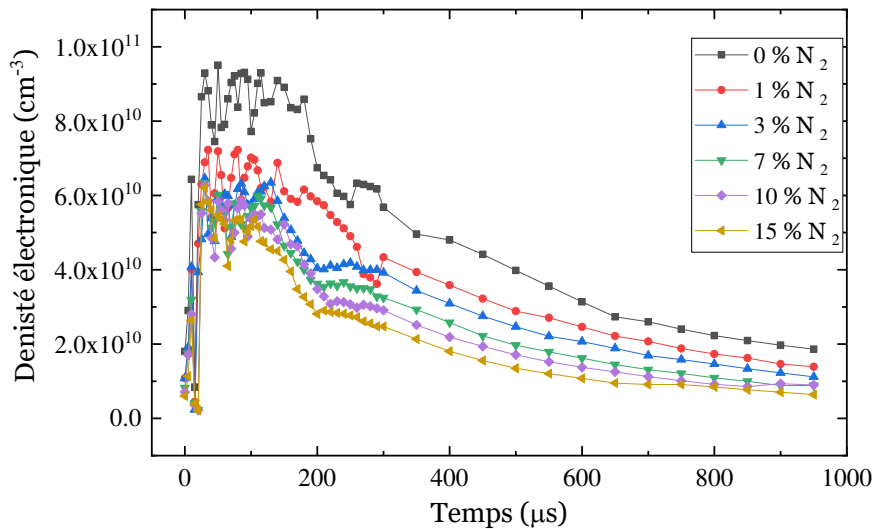


Figure 3.26 Variations temporelles de la densité électronique mesurée par sonde de Langmuir en fonction de %N₂ dans le gaz. A $p = 20$ mTorr, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻² et $z = 6.5$ cm.

Ce comportement des flux dès 1% de N₂ est très surprenant en décharge HiPIMS car on s'attendait à avoir une chute progressive en fonction de l'azote ajouté, comme vu en décharge DC sur les figures 3.7 et 3.8. Cependant, un des processus possibles qui pourrait apporter une information supplémentaire pour pouvoir expliquer cet effet inattendu et que nous n'avons pas encore abordé concerne l'ionisation de la vapeur pulvérisée. En effet, il est

bien connu que l'introduction d'une molécule (dans notre cas N₂) dans le gaz Argon engendre des pertes énergétiques, pour les électrons, par collisions inélastiques qui excitent très efficacement les niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule. Ce refroidissement des électrons entraîne une diminution progressive, avec le % de N₂, de la densité électronique, comme nous avons pu le constater (Figure 3.26) en la mesurant avec une sonde électrostatique (système SmartProbe : Scientific Systems Ltd). Il en résulte alors une baisse possible de l'efficacité d'ionisation des atomes pulvérisés, et par conséquent, une mesure des flux de neutres plus importante que prévue au fur et à mesure que l'azote est introduit dans le mélange. C'est pourquoi, afin de caractériser comment varie la population des ions Ti⁺, nous avons réalisé des mesures par spectrométrie de masse que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

3.3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation, par spectroscopie de fluorescence induite par diode laser, du transport de la vapeur pulvérisée dans les décharges magnétron DC basse puissance et pulsée haute puissance HiPIMS.

En procédé DC, les mesures TD-LIF des fonctions de distribution en vitesse des atomes neutres de Titane ont montré que la distribution initiale de Stepanova (ou Thompson) est très facilement détruite par les collisions avec le gaz en devenant une distribution gaussienne et une étude fine de ce phénomène a permis de déterminer les conditions limites pression × distance. En mode réactif (mélange Ar/N₂), nous avons obtenu, comme attendu, une diminution progressive de la quantité d'atomes pulvérisés avec le pourcentage de N₂. De plus, nous avons mis en évidence que lors de leur transport, les collisions Ti/Ar et Ti/N₂ sont équivalentes et que la vitesse moyenne des atomes énergétiques pulvérisés décroît linéairement avec la distance par rapport à la surface de la cible.

En procédé HiPIMS, les mesures TR-TDLIF des fonctions de distribution en vitesse axiale (perpendiculaire par rapport à la cible) résolues en temps, avec une finesse spectrale très élevée et une bonne résolution spatiale, ont permis de détecter et d'étudier trois populations : les atomes énergétiques EN (distribution anisotrope avec régime de transport balistique), les atomes thermalisés TH (distribution isotrope et transport diffusif) et surtout une troisième population que nous avons nommée "QTH : atomes quasithermalisés" (distribution anisotrope et transport quasi-diffusif). Nous avons supposé que cette dernière population est produite à partir des atomes EN pulvérisés ayant subi jusqu'à 5 à 6 collisions avec le gaz, alors que 7 à 8 collisions sont nécessaires pour obtenir une fonction de distribution en vitesse isotrope TH (vitesse moyenne axiale = zéro). Cela signifie que cette population d'atomes QTH a un régime de transport très proche de celui des atomes TH mais avec une vitesse moyenne axiale dirigée vers le substrat (ou le volume sondé). De plus, il a été montré que la chute du flux des atomes EN avec la distance par rapport à la cible est

principalement due à la dispersion de ces derniers dans le cône d'émission/de pulvérisation. L'effet des collisions avec les atomes du gaz sur les pertes d'atomes EN n'est pas clairement observé jusqu'à $z = 5$ cm de la cible, même à relativement (pour un procédé magnétron) haute pression de 20 mTorr. Cela signifie que seul un faible pourcentage du flux des atomes EN est transformé en populations TH et QTH durant leur transport et pendant une période HiPIMS (1 ms).

Il a également été souligné, en décharge réactive-HiPIMS, que les quantités flux et énergie déposés par les atomes neutres de Titane EN, QTH et TH chutent fortement dès l'introduction de 1% d'azote dans le gaz Argon et qu'elles ne varient ensuite pas de manières significatives, dans nos conditions, avec la proportion d'azote dans le mélange gazeux ($1 \leq \% \text{ de N}_2 \leq 10$). Afin d'apporter des informations complémentaires, sur les processus de pulvérisation et de transport (dont l'ionisation de la vapeur pulvérisée), qui pourraient nous permettre de mieux comprendre ce comportement inattendu, nous avons effectué des mesures par spectrométrie de masse que nous allons maintenant présenter dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Caractérisation du transport des ions en décharge R-HiPIMS (en mélange Ar/N₂)

Comme mentionné dans le premier chapitre, le bombardement des films minces durant leur croissance par des ions à basse énergie (de quelques eV jusqu'à quelques centaines d'eV) est employé depuis plusieurs années pour améliorer la diffusion des atomes déposés sur la surface [141,142]. Le développement de la pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance (HiPIMS), qui génère de grandes quantités d'ions du matériaux pulvérisé [13], a ouvert la voie à un « bombardement autonome », ce qui peut permettre d'obtenir des meilleures propriétés [143,144].

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le transport des atomes pulvérisés neutres en décharge R-HiPIMS. Un résultat surprenant a été obtenu dans nos conditions de travail. En effet, dès l'ajout de 1% de N₂ dans le mélange gazeux (Ar/N₂), les quantités flux et énergies déposés restent constantes. Ce résultat mesuré par TR-TDLIF [136] nous a alors motivé à caractériser la vapeur ionisée par spectrométrie de masse. Des mesures, résolues en temps, ont par conséquent été réalisées avec pour objectifs principaux, d'une part d'étudier le transport des ions dans le procédé HiPIMS en mélange Ar/N₂, et d'autre part d'apporter des informations complémentaires qui pourraient permettre d'expliquer la constance du flux des atomes neutres pulvérisés dès l'ajout de 1% de N₂.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des effets de l'azote sur l'ionisation de la vapeur pulvérisée. Afin de bien séparer les processus gouvernant le transport des ions, les différentes populations observées sur les fonctions de distribution en énergie des ions (IEDF : ions energy distribution function) ont été dissociées. Dans la deuxième partie, nous comparerons les IEDFs des différents types d'ions. Nous terminerons ce chapitre en proposant des hypothèses qui expliqueraient les origines physiques des différentes populations.

Comme déjà précisé précédemment (section 2.3.3 page 55), les mesures de spectrométrie de masse ont été effectuées en face du centre de la cible ($r=0$ cm). Afin de caractériser le transport des ions et l'effet de l'ajout d'azote dans le mélange gazeux, nous avons mesuré les IEDFs « résolues en temps (time resolved : TR) » des ions Ti⁺, Ti⁺⁺, N⁺, Ar⁺ et N₂⁺, à deux distances entre la cible et l'orifice d'entrée du spectromètre de masse (5 et 12 cm), pour trois

pressions (3, 5 et 20 mTorr) et en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux (0, 1, 3 et 7% N₂). De plus, les mesures « moyennées dans le temps (time averaged : TA) » nécessitant beaucoup moins de temps, nous avons également réalisé ce type de mesures afin d'étendre la gamme de %N₂ étudiée (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 et 15% N₂). Notons dès maintenant que dans tout le chapitre, nous ne comparerons pas les intensités (en coups par seconde : c/s) obtenues pour deux ions différents car la réponse de la première dynode du détecteur SEM dépend fortement de la masse et de la charge de l'ion considéré.

Enfin, comme pour les mesures TR-TDLIF, les temps de décharge et de post-décharge ont été fixés à 10 μ s et 990 μ s respectivement, la puissance moyenne durant la décharge HiPIMS de 10 μ s est de 350 W cm⁻². A titre de comparaison, quelques mesures ont également été effectuées en décharge DC avec une puissance de 3.5 W cm⁻². Cette valeur a été choisie pour travailler à puissance moyenne identique de 3.5 W cm⁻² en procédés DC et HiPIMS (durant la période HiPIMS totale de 1 ms ; rapport cyclique de 1 %).

4.1 Ionisation de la vapeur en décharge HiPIMS

Dans la section 2.1.2 (page 33), nous avons illustré par la spectroscopie optique d'émission que la puissance de 350 W/cm², que nous avons volontairement limitée en décharge HiPIMS pour pouvoir extraire le faible signal TR-TDLIF de la forte émission du plasma en début de post-décharge, est tout de même suffisante pour ioniser une partie significative de la vapeur pulvérisée. Cependant, la spectroscopie optique d'émission ne permet d'obtenir que des valeurs très qualitatives des ions atteignant réellement le substrat en comparant les procédés DC et HiPIMS car cette technique est très sensible aux variations de la fonction de distribution en énergie des électrons et ne sonde que des états excités (pas l'état fondamental ni les états métastables). De plus, elle ne donne pas accès aux flux et se limite à des positions z proches du plasma (donc de la cible ; $z < 3-4$ cm, même à basse pression). Pour pouvoir effectuer des comparaisons plus précises et montrer que cette puissance est bien suffisante pour que le procédé fonctionne en régime d'ionisation de la vapeur, nous avons mesuré les IEDFs moyennées dans le temps des ions Ti⁺ et Ti²⁺ en procédés HiPIMS et DC. Sur la figure 4.1, on peut remarquer que le signal correspondant au flux des ions Ti⁺ est amplifié par un facteur ~ 6 pour les ions à relativement basse énergie (0-10 eV) et par un facteur ~ 100 pour les ions à plus haute énergie (> 10 eV). Pour les ions Ti²⁺, qui ont un flux très faible en décharge DC, le signal est, en procédé HiPIMS, amplifié par un facteur ~ 400 pour les ions à relativement basse énergie (0-20 eV) et par un facteur ~ 4000 pour les ions à plus haute énergie (> 20 eV). La puissance de 350 W/cm² en décharge HiPIMS semble donc suffisamment importante pour que les ions métalliques contribuent de manières plus significatives, par rapport au procédé DC, aux dépôts. Néanmoins, même si cette technique permet de mesurer, en particulier loin de la cible ($z \geq 5$ cm), l'état majoritaire des ions, c'est-

à-dire l'état fondamental, nous ne pouvons malheureusement pas calculer le degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée car ces mesures ne permettent pas d'obtenir des valeurs quantitatives des densités ou des flux d'ions.

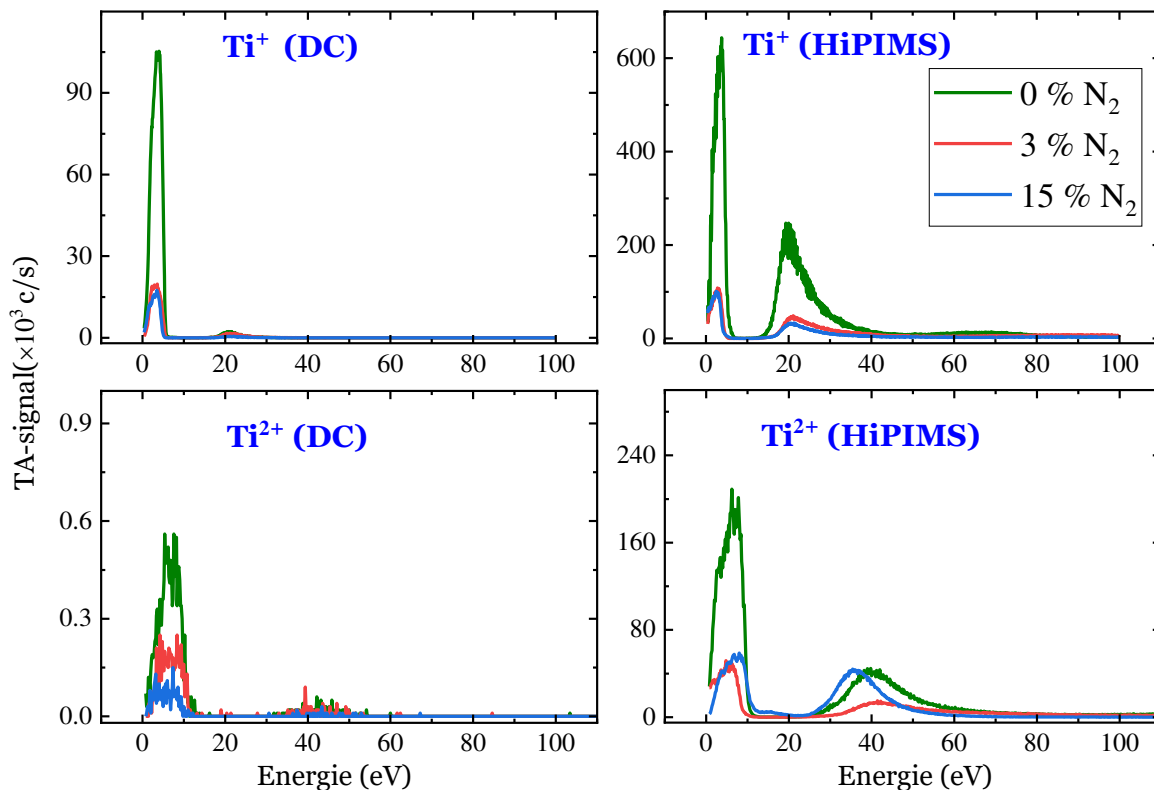


Figure 4.1 IEDFs moyennées en temps (TA) de Ti⁺ et Ti²⁺, mesurées avec les mêmes réglages du spectromètre de masse, en procédé DC à gauche ($P_{DC} = 3.5$ W/cm²) et en procédé HiPIMS à droite ($P_{HiPIMS} = 350$ W/cm²). $p = 5$ mTorr, $z = 5$ cm, $r = 0$ cm et pour différents mélanges gazeux Ar/N₂.

4.2 Transport des ions en décharge HiPIMS

Dans cette section, nous précisons tout d'abord la procédure appliquée pour mesurer l'IEDF résolue en temps (TR-IEDF) en décharge HiPIMS. Ensuite, nous mettons en évidence les différentes populations constituant la distribution en énergie des ions.

4.2.1 Procédure appliquée pour la mesure de la TR-IEDF

Le principe général des mesures résolues en temps a été présenté dans la section 2.3.3 , page 55. Afin de bien décrire la dynamique des ions durant toute la post-décharge, en un minimum de temps de mesure, nous avons utilisé une porte d'intégration de $T=20$ μ s que nous décalons par rapport à la décharge HiPIMS (voir figure 2.20 - (b), page 56) avec un pas variable. Nous avons commencé avec un pas temporel entre chaque point de mesure de

$\Delta t = 20 \mu\text{s}$ jusqu'à voir apparaître les ions nouvellement créés. Une fois cette première étape atteinte, nous revenons alors au temps précédent ($\Delta t = -20 \mu\text{s}$) et nous avons choisi un nouveau pas de $\Delta t = 5 \mu\text{s}$ pour bien déterminer ce temps d'apparition et bien décrire l'évolution temporelle de cette nouvelle distribution. Ce pas $\Delta t = 5 \mu\text{s}$ a été appliqué ensuite jusqu'à mesurer, durant la décroissance du signal, environ la moitié du signal maximum obtenu à t_{max} . Pour finir, en tenant compte de la variation temporelle de moins en moins rapide de l'IEDF, nous avons augmenté au fur et à mesure le pas Δt jusqu'à la fin de la post-décharge. Avec cette procédure et pour chaque condition plasma, l'évolution temporelle de l'IEDF de chaque type d'ions est caractérisée avec environ 25 temps de mesure (25 spectres résolus en énergie). La figure 4.2 illustre le résultat obtenu pour une condition plasma typique (5 mTorr, $z = 5 \text{ cm}$ et en Argon pur). On peut y voir la variation temporelle des TR-IEDFs des ions Ti^+ durant une période HiPIMS. Cette figure montre également trois groupes d'ions dans les distributions résolues en énergie. Le premier groupe est entre 0 et 5 eV, le deuxième entre 15 et 40 eV et pour le troisième, les ions ont des énergies supérieures à 45-50 eV. Le temps indiqué sur la figure, et sur toutes les figures de ce chapitre, correspond au temps $\Delta t_{\text{réel}}$ d'arrivée des ions à l'orifice d'entrée du spectromètre de masse, et l'origine $\Delta t_{\text{réel}} = 0 \mu\text{s}$ correspond au début de la décharge HiPIMS. On rappelle que pour obtenir ce temps $\Delta t_{\text{réel}}$, le temps de transport/transit (TOF) (voir Tableau 2.2) dans le spectromètre de masse (jusqu'au détecteur SEM) a été soustrait à Δt_{mesure} (qui commande la prise de mesure du détecteur SEM pendant $T = 20 \mu\text{s}$).

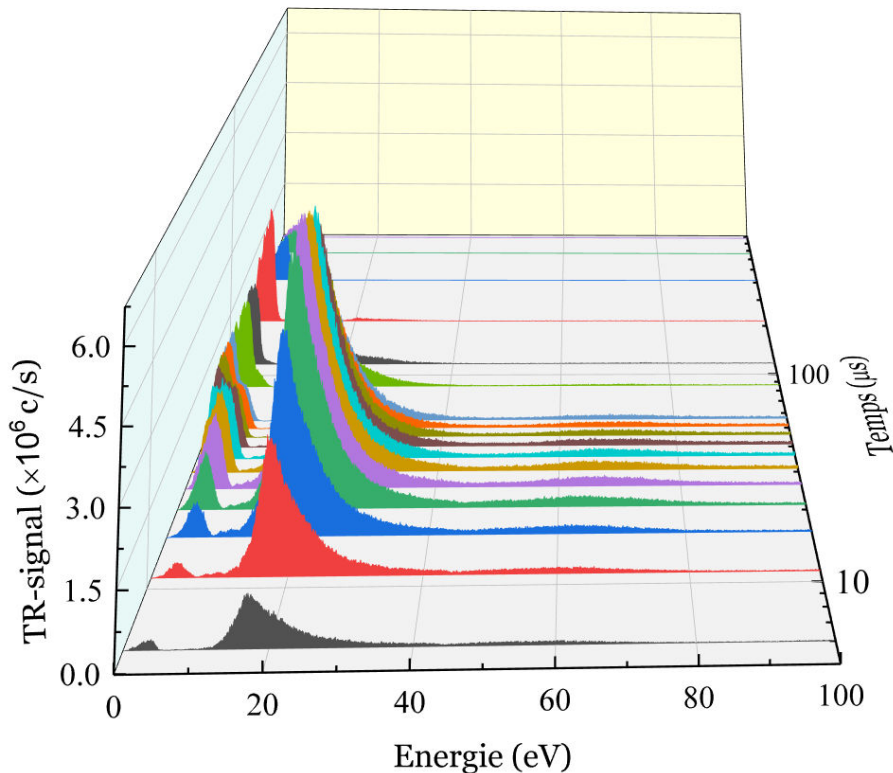


Figure 4.2 Mesure typique des TR-IEDFs des ions Ti^+ en procédé HiPIMS (en argon pur, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W/cm}^2$, $p = 5 \text{ mTorr}$ et à $z = 5 \text{ cm}$).

4.2.2 Mise en évidence des quatre populations d'ions

Sur la figure 4.2 ci-dessus, à 5 mTorr, nous pouvons observer l'existence de trois groupes d'ions Ti⁺. Mais en augmentant la pression de travail, par exemple à $p=20$ mTorr, on peut remarquer sur la figure 4.3 que quatre populations d'ions peuvent coexister :

- La première population (pop1) à des énergies comprises entre environ 0 et 2 eV. C'est la population qui apparaît, de manière significative, la plus tardivement dans la post décharge, c'est-à-dire après environ $t=40$ μ s du début de la décharge (donc $\Delta t > 20$ μ s). Dans nos conditions, cette population est faible par rapport aux autres populations et est délicate à distinguer de la population 2 à basse pression (5 mTorr).

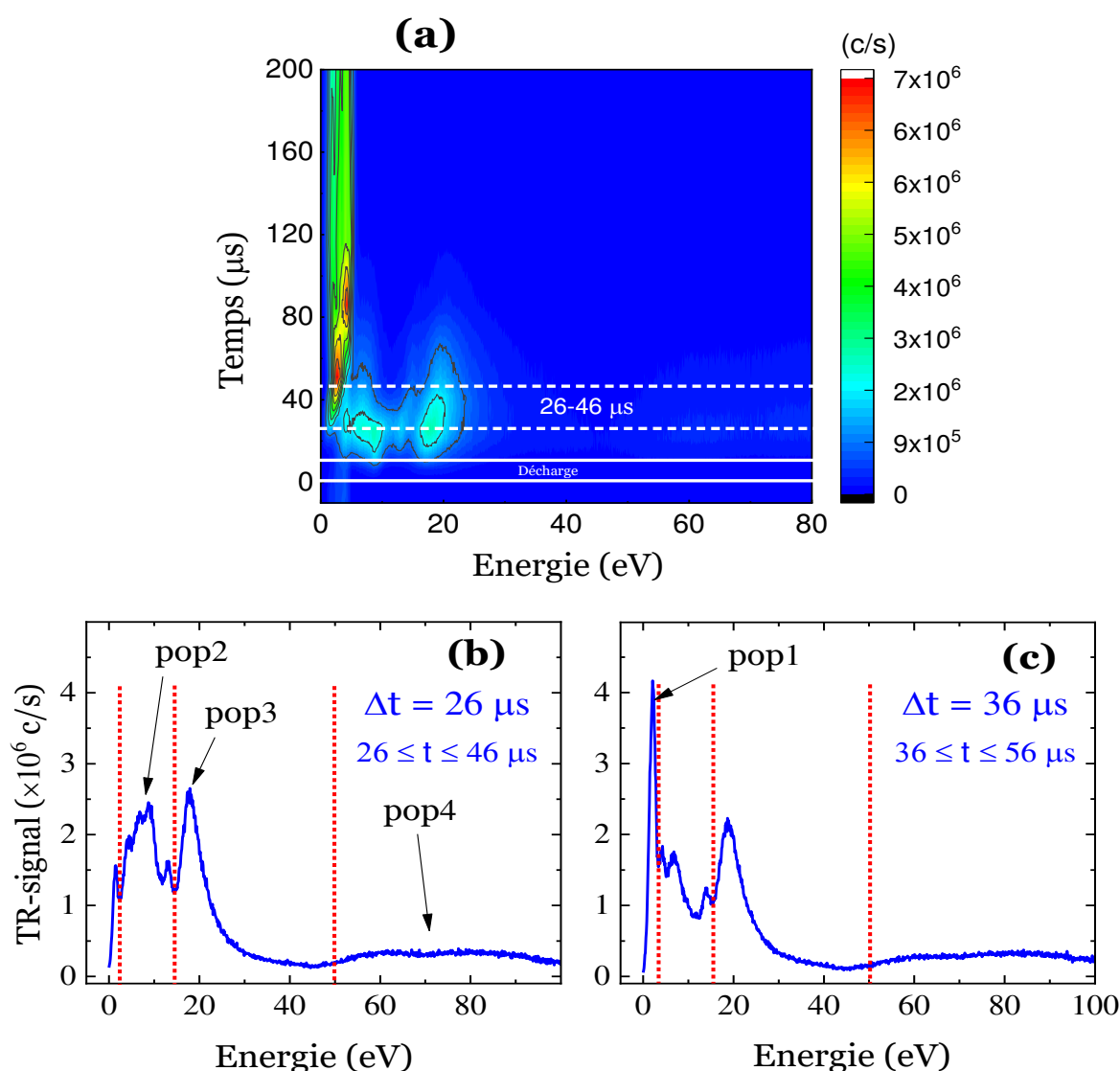


Figure 4.3 (a) TR-IEDFs des ions Ti⁺ mesurées en argon pur, $P_{\text{HiPIMS}} = 350$ W/cm², $p = 20$ mTorr et à $z = 5$ cm. TR-IEDF obtenue à $\Delta t = 26$ μ s, donc pour les temps compris entre 26 et 46 μ s (représentés entre les tirets en pointillés sur (a)) car la porte de mesure est de $T=20$ μ s (b), et à $\Delta t = 36$ μ s (c) du début de la décharge.

- La deuxième population (pop2) entre 2 et 15 eV. Elle dépend de la pression de travail et est moins significative à 5 mTorr.
- La troisième population (pop3) entre 15 et 50 eV. Elle possède un pic autour du 20 eV, est très majoritaire à basse pression et encore importante à relativement haute pression (20 mTorr).
- La quatrième population (pop4) représente des ions Ti⁺ ayant des énergies supérieures à 50 eV. Comme pour pop2, elle augmente sensiblement avec la pression.

Nous reviendrons sur ces différentes populations, notamment leurs possibles origines physiques, dans la dernière section de ce chapitre.

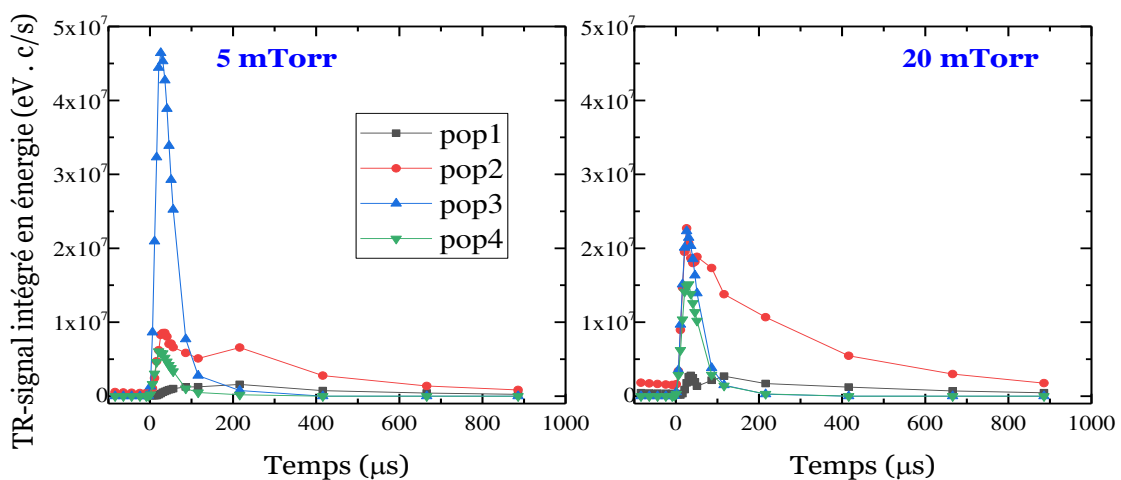


Figure 4.4 Evolutions temporelles des quatre populations de Ti⁺ en décharge HiPIMS, en argon pur, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $z = 5 \text{ cm}$ et à 5 et 20 mTorr.

En intégrant les distributions par rapport à l'énergie, on obtient, pour chaque temps Δt dans la post-décharge, la quantité d'ions correspondant à chaque population. Nous déterminons ainsi l'évolution temporelle de chaque population dans la post-décharge (voir figure 4.4). On peut alors classer les populations en 2 groupes grâce à leurs temps d'arrivée dans le spectromètre, c'est-à-dire les populations détectées entre 0 et 150 µs et les populations qui sont présentes durant toute la post-décharge. Cette distinction semble montrer que pop3 et pop4 ont un transport proche du balistique (arrivent sur le substrat/spectromètre juste après la décharge comme dans le cas des atomes neutres EN), alors que pop1 et pop2 auraient un transport collisionnel proche de la diffusion (leurs évolutions temporelles ressemblent à celle des atomes neutres TH). Notons de plus, dès à présent, que pop3 a un comportement qui semble bien différent des trois autres populations. En effet, en augmentant la pression, pop3 décroît fortement au profit des trois autres populations (pop3 alimenterait les autres populations par collisions avec le gaz porteur).

Alors bien sûr, une des possibilités était de réaliser des mesures des évolutions temporelles avec des pas de temps bien plus rapprochés, comme rapporté récemment par Avino et *al* [145]. Mais dans ce cas, ces mesures prenant également beaucoup de temps, seules quelques énergies ont été considérées (ils les ont effectuées en sélectionnant l'énergie correspondant au maximum de la distribution de chaque population). Nous avons préféré utiliser la procédure inverse, c'est-à-dire caractériser toute la distribution en énergie mais avec une résolution temporelle plus faible. En effet, notre objectif était de mesurer précisément les IEDFs afin de nous permettre de mieux étudier l'influence des paramètres plasma sur les distributions des différentes populations et d'essayer d'apporter des informations sur leurs origines physiques.

4.3 La pulvérisation réactive : effet du pourcentage de N₂ sur l'IEDF des ions Ti⁺

La figure 4.5 représente l'évolution temporelle des quatre populations des ions Ti⁺ en fonction du pourcentage d'azote, à 20 mTorr, pour une distance de 5 cm entre l'entrée du spectromètre de masse et la cible (cathode). On observe une forte diminution des populations dès l'ajout de 1% d'azote dans le mélange gazeux, puis lorsqu'on augmente encore le % de N₂, les évolutions temporelles de chaque population ne varient plus. En fait, ce comportement est identique à celui déjà remarqué sur les atomes neutres Ti caractérisés par TR-TDLIF (voir figure 3.23 page 92). Cela semble signifier que, dans nos conditions, la proportion d'azote dans le mélange gazeux n'impacte pas la quantité d'ions Ti⁺ créée. En d'autres termes, même si la densité électronique diminue avec le % de N₂ (voir figure 3.26, page 94), l'efficacité d'ionisation de la vapeur pulvérisée reste constante.

Pour pouvoir exploiter plus de mesures en fonction du % de N₂, nous avons calculé la contribution de chaque population (intégration par rapport à l'énergie) à partir des mesures moyennées dans le temps (TA-IEDF). Les résultats sont tracés sur la figure 4.6, pour les deux pressions 5 et 20 mTorr. Tout d'abord, nous retrouvons bien le même comportement, lorsqu'on ajoute d'azote, que celui obtenu avec les TR-IEDFs. Ensuite, nous observons que l'effet de l'azote sur l'ionisation de la vapeur est reproductible également à pression relativement basse (5 mTorr), même si le TA-signal intégré en énergie reste constant à 20 mTorr et diminue légèrement entre 1 et 15 %N₂ à 5 mTorr.

Grâce à ces mesures, on peut donc en conclure que ce comportement surprenant, observé initialement par TR-TDLIF sur les neutres (Figures 3.23 et 3.24), puis conforté par spectrométrie de masse sur les ions (Figures 4.5 et 4.6), n'est pas dû aux variations possibles avec N₂ de l'ionisation de la vapeur en procédé HiPIMS.

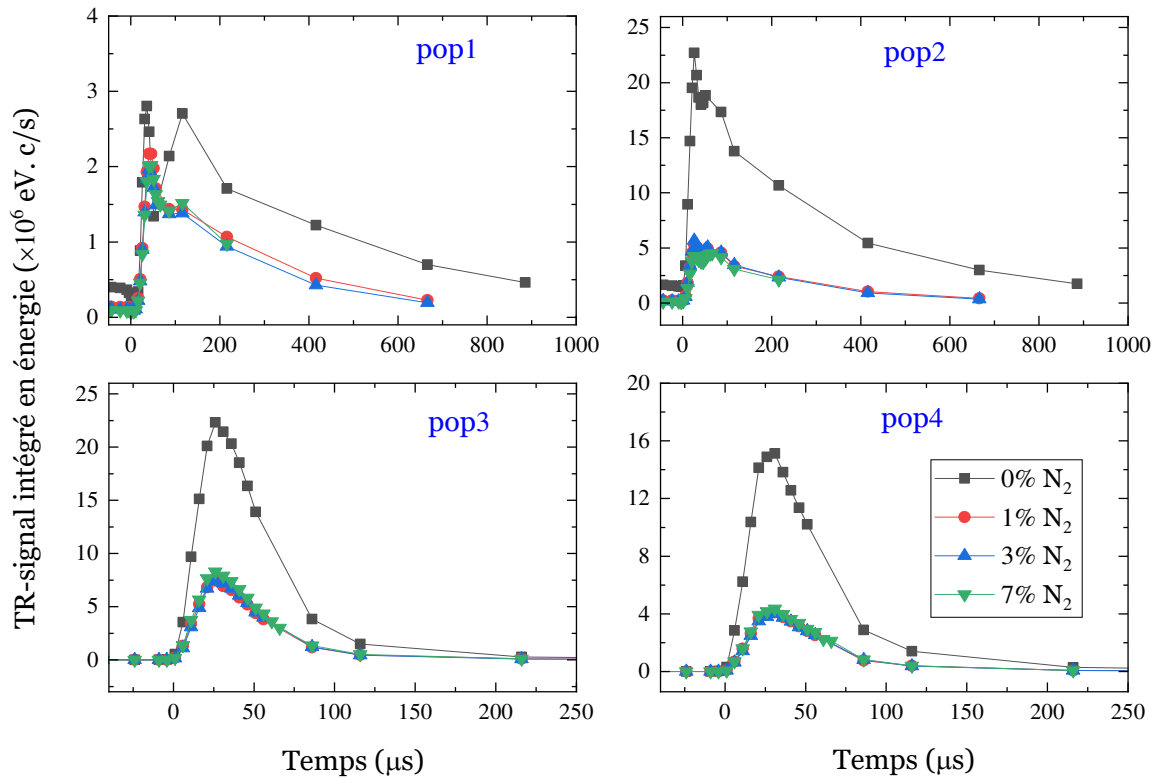


Figure 4.5 Evolutions temporelles des quatre populations des ions Ti^+ durant une période HiPIMS, avec différents mélanges gazeux, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $z = 5 \text{ cm}$ et à $p = 20 \text{ mTorr}$.

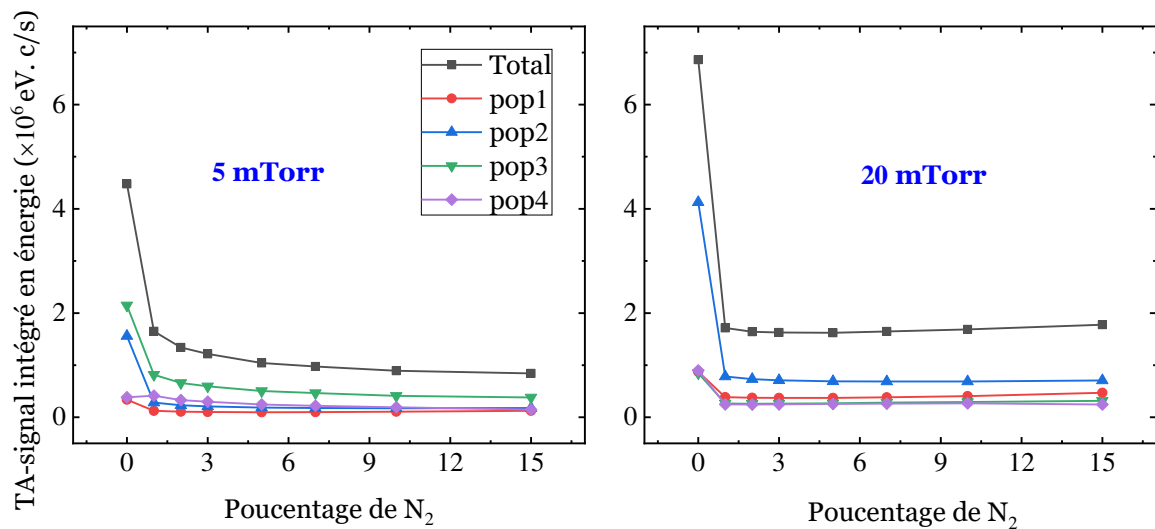


Figure 4.6 Variations des populations des ions Ti^+ en fonction de la proportion de N_2 dans le mélange Ar/N_2 , à $z = 5 \text{ cm}$, $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, et à $p = 5$ (à gauche) et 20 (à droite) mTorr .

En fait, il serait généré par un changement radical d'état de la surface de la cible dès 1% de

N₂. Par comparaison avec le procédé DC, pour lequel le rendement de pulvérisation (associé à l'état de surface de la cible), diminue progressivement avec le % de N₂ (voir figure 3.7, page 72), il chute très fortement en ajoutant une faible quantité d'azote en procédé HiPIMS, puis reste constant. Notre hypothèse est que, dans nos conditions, la cible est saturée en azote dès 1% de N₂. En effet, nous travaillons volontairement avec un temps de décharge très court (10 μs) et un long temps de post-décharge (~1ms). De plus, nous avons choisi de travailler à une puissance relativement faible (350 W.cm⁻²). Nous pensons donc que, dès 1% de N₂, le courant ionique (voir figure 2.3) frappant la cathode pendant la décharge n'est pas suffisant pour pouvoir pulvériser la couche de nitrure qui s'est formée sur la cible durant la période HiPIMS. Ainsi, durant le temps de décharge, la cible reste dans un état fortement nitruré et ne semble pas pouvoir se rapprocher de l'état métallique qui pourrait consommer plus d'azote et par conséquent permettre d'observer des variations en fonction du % de N₂.

4.4 Caractérisation d'autres types d'ions (Ti²⁺, N⁺, N₂⁺, Ar⁺)

Pour une meilleure caractérisation du procédé HiPIMS, en particulier mieux connaître les autres types d'ions créés dans le plasma, nous avons également mesuré quelques TR-IEDFs des ions Ti²⁺, N⁺, N₂⁺ et Ar⁺. Avec ce type de procédé HiPIMS, le temps et l'espace (entre la cible et le spectromètre de masse) sont des paramètres fondamentaux. La difficulté majeure est de pouvoir analyser les distributions des différents types d'ions mesurées par le spectromètre de masse car ils peuvent être créés dans tout l'espace pendant le temps de décharge. Par conséquent, suivant la population considérée (pop1 à pop4) et le type d'ions, le temps Δt ne correspond pas forcément au temps de transport entre la cible (ou le plasma le plus dense) et le spectromètre mais représente simplement le temps d'arrivée des ions dans ce dernier (qui dépend bien entendu de l'endroit où ils ont été créés). L'objectif principal était donc de mieux comprendre leur production, en particulier pour les ions N⁺, et de comparer les TR-IEDFs, en terme de distribution en énergie, afin d'apporter des informations complémentaires qui pourraient nous permettre d'avancer sur les possibles explications des quatre populations observées sur l'ion Ti⁺.

La figure 4.7 montre les TR-IEDFs des ions Ti⁺, Ti²⁺ et N⁺, avec 3% de N₂ dans le mélange gazeux, et aux deux pressions 5 mTorr et 20 mTorr. Pour les ions Ti²⁺ et N⁺, on observe également les quatre populations et leurs distributions en énergie sont similaires à celles de Ti⁺ (avec bien entendu des énergies deux fois plus grandes pour Ti²⁺). Cette similitude entre Ti⁺ et Ti²⁺ est évidente puisque ces deux types d'ions proviennent de la même source initiale, c'est-à-dire la pulvérisation de la cible. Les atomes Ti sont pulvérisés à l'état neutre, puis une partie d'entre eux est ionisée dans le plasma de haute densité pour former les ions Ti⁺ et une fraction de ces derniers est ionisée pour créer les ions Ti²⁺.

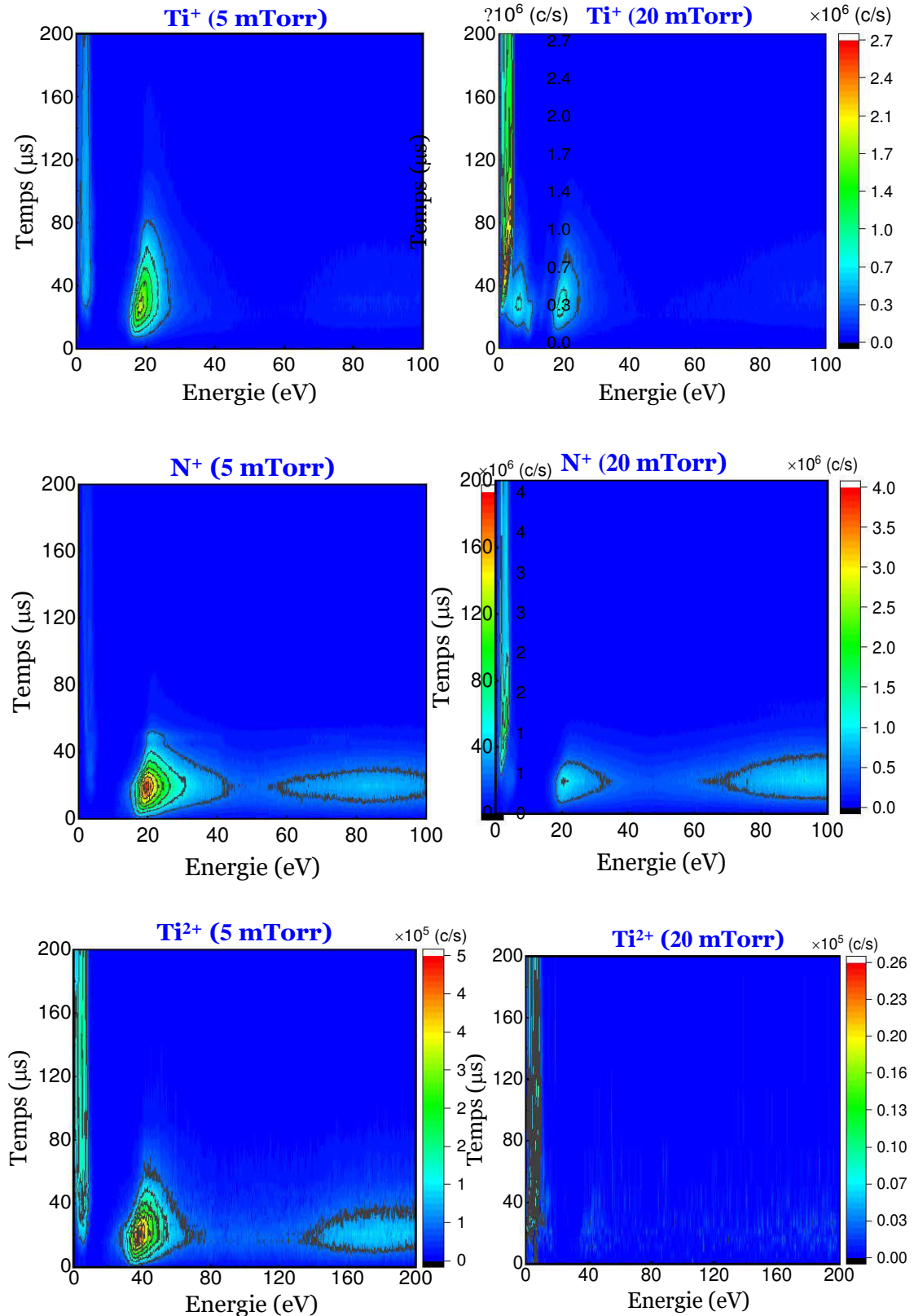


Figure 4.7 TR-IEDFs des ions Ti^+ , N^+ et Ti^{2+} , à $z = 5$ cm, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻², $p = 5$ et 20 mTorr, et 3% de N₂ dans le mélange gazeux.

Les distributions des ions N⁺ sont également proches de celles de Ti⁺. L'atome d'azote N peut être créé par deux processus principaux. Le premier est évidemment la dissociation de la molécule N₂ qu'on injecte dans le mélange et le deuxième pourrait être lié à la pulvérisation de la cible. En effet, l'azote présent à la surface de la cible est pulvérisé de la même manière que les atomes de Titane et peut être ionisé ensuite dans le plasma durant son transport. La très forte similitude de la population 3, qui est majoritaire à basse pression pour ces trois types d'ions, semble montrer qu'une fraction importante des atomes d'azote proviendrait de la pulvérisation (nous y reviendrons plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre).

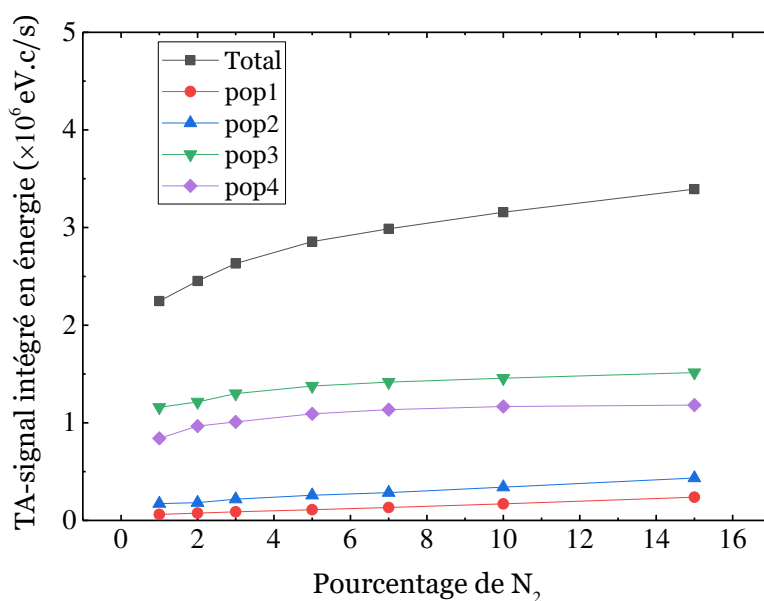


Figure 4.8 Variations des populations des ions N⁺ en fonction du pourcentage d'azote, à $z = 5$ cm, $P_{\text{HiPIMS}} = 350$ W.cm⁻² et $p = 5$ mTorr.

De plus, en analysant la variation, en fonction du % de N₂, de la quantité d'ions N⁺ (obtenue à partir des TA-IEDFs), on peut remarquer sur la figure 4.8 qu'elle n'augmente que légèrement avec le % de N₂. On aurait pu s'attendre à ce qu'elle croisse quasi-proportionnellement avec le % de N₂ mais ce n'est pas du tout le cas (elle n'augmente que d'un facteur 1.5 alors qu'on fait varier le % de N₂ entre 1 et 15). Cette faible croissance semble confirmer que la majeure partie des atomes N proviendrait de la pulvérisation et que la faible augmentation représenterait majoritairement l'apport dû à la dissociation en volume de la molécule N₂ puisque la cible serait saturée en azote dès 1 %.

A titre de comparaison, les ions Ar⁺ et N₂⁺ provenant de l'ionisation des espèces neutres présentes en permanence dans le mélange gazeux ont des distributions très similaires entre elles (Figure 4.9) et différentes de celles des ions précédents dont la source des neutres associés est totalement ou en partie générée par la pulvérisation. La population 3, qui

correspondrait à la production et l'accélération des ions dans la région du plasma proche de la cible, reste visible mais est très largement minoritaire par rapport à la population 1, en particulier en tenant compte de toute la post-décharge temporelle.

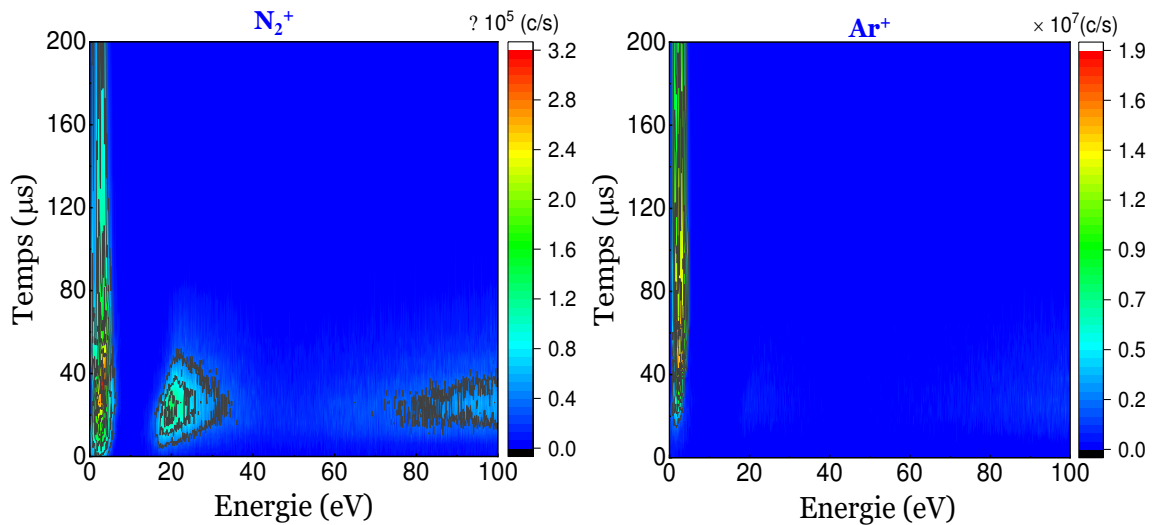


Figure 4.9 TR-IEDFs des ions Ar^+ et N_2^+ , à $z = 5$ cm, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻², $p = 5$ mTorr et 3% de N_2 dans le mélange gazeux.

4.5 Discussion sur les origines physiques possibles des quatre populations de Ti^+

L'étude du transport des ions associés au matériau de la cible dans le plasma HiPIMS est beaucoup plus compliquée que celle de transport des atomes neutres. Tout d'abord, les ions sont créés à partir des atomes neutres pulvérisés de la cible qui ont une distribution initiale (distribution en vitesse de Stepanova) qui varie en fonction des collisions avec le gaz porteur durant leur transport. Ensuite, une fois créés, les ions ressentent les potentiels/champs électriques. Par conséquent, toutes variations de la tension à la cathode et du potentiel plasma influencent leur transport. De plus, l'existence des structures appelées « spokes » qui transportent les charges dans la direction azimutale [84, 147, 148] peuvent également jouer un rôle très important sur le transport des ions dans la direction axiale. De nombreuses études ont été réalisées en mesurant le flux des ions par spectrométrie de masse [42, 69, 71, 149, 150] mais la majorité de ces travaux ont été menés avec des longs temps de décharge ($T_d > 30$ µs). Palmucci et al [148] ont effectué des mesures avec une résolution temporelle de 2 µs et des impulsions HiPIMS courtes (5 µs) mais ils n'ont obtenu que deux populations d'ions (ions froids à 0-5 eV et ions chauds à 5-30 eV).

Dans cette dernière partie, nous proposons des hypothèses sur les origines physiques des populations mises en évidence dans la section 4.2.2 en nous appuyant sur nos mesures de spectrométrie de masse, de sonde électrostatique et de sonde de tension.

4.5.1 Population des ions thermalisés (entre 0 et 2 eV)

Nous avons évoqué dans la section 4.2.2 que cette population est détectable durant toute la post-décharge (1 ms). Deux processus peuvent être derrière sa création. Le premier processus correspond à la thermalisation des ions rapides provenant des autres populations énergétiques (pop 2 à pop 4) durant leur transport entre la cible et l'orifice d'entrée du spectromètre de masse. Le deuxième processus correspond à l'ionisation des atomes neutres thermalisés (les atomes Ti neutres TH de la figure 3.14, page 83).

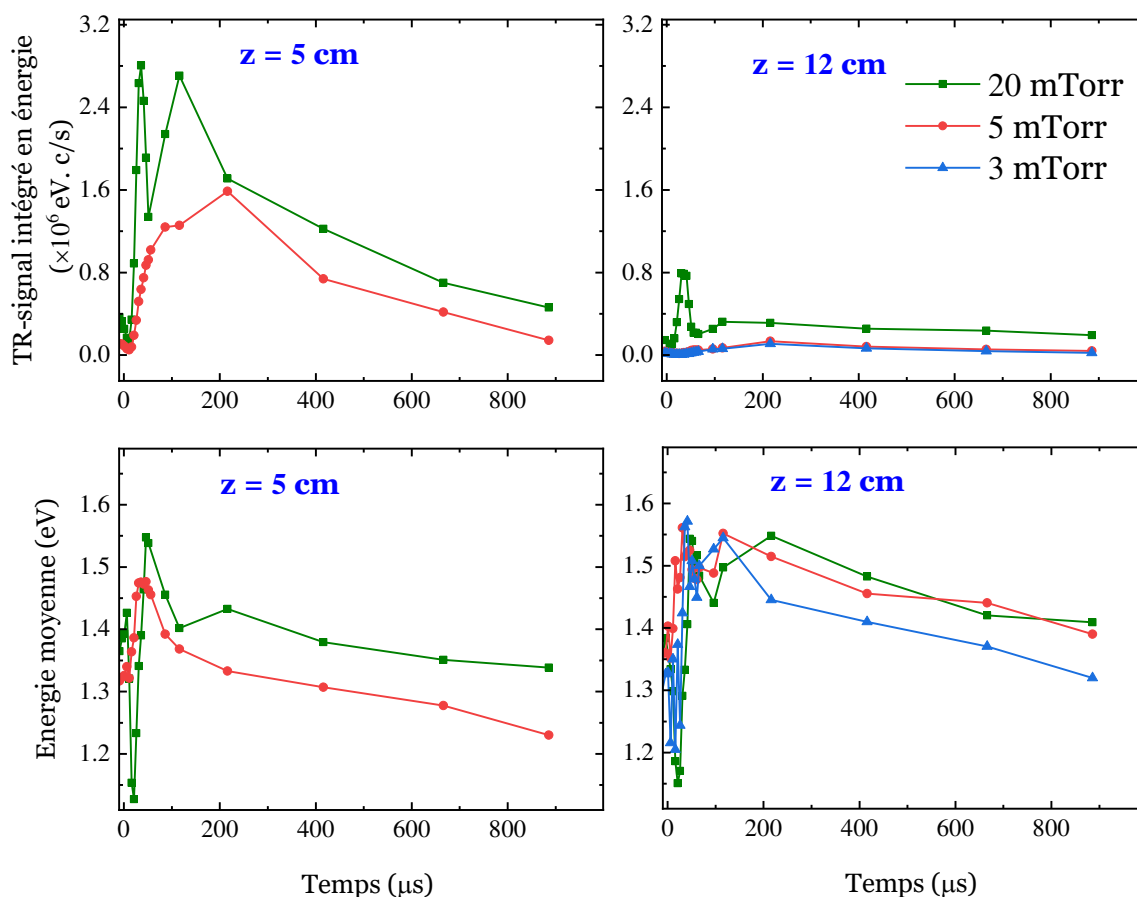


Figure 4.10 Evolutions temporelles de la population 1 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 0 et 2 eV (courbes du haut), et de l'énergie moyenne (courbes du bas), en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻², argon pur.

La figure 4.10 montre les évolutions temporelles de pop1 et les énergies moyennes correspondantes, à $z = 5$ et 12 cm et en fonction de la pression de la décharge. À 20 mTorr, nous

apercevons clairement deux pics. Le premier pic apparaît juste après la décharge et le deuxième pic un peu plus tard dans la post-décharge. À faible pression (3 et 5 mTorr), nous ne détectons plus le premier pic. De plus, en terme d'énergie moyenne, on observe une baisse de cette dernière quand le premier pic est présent. Ces résultats prouvent que le premier pic correspond au deuxième processus de création des ions Ti⁺, c'est-à-dire à l'ionisation des atomes neutres thermalisés résiduels qui restent à la fin de la post-décharge. En effet, à basse pression, on crée beaucoup moins d'atomes thermalisés (voir figure 3.19 - (a) page 88) et par conséquent l'ionisation de ces derniers n'est pas visible. Ces atomes neutres TH étant relativement froids à la fin de la post-décharge ($T \sim 500 - 600\text{K}$), cela implique cette diminution de l'énergie moyenne de pop1 à 20 mTorr. En effet, pour les ions de faible énergie, il reste à la fin de la post-décharge principalement la population 2, d'énergie plus élevée, d'où une énergie moyenne relativement importante au début de la décharge ($\sim 1.4 \text{ eV}$ à $z=5$ et 12 cm). Quand le premier pic est présent, il est difficile de bien pouvoir distinguer pop1 et pop2 entre 0 et 2 eV. En fait, l'ionisation des atomes neutres résiduels TH correspond à l'apparition de la toute première distribution, très fine, qui est clairement observable sur les TR-IEDFs des figures 4.3 - (b) et 4.3 - (c). Notons de plus que le maximum de ce premier pic ($\sim \Delta t = 30 \mu\text{s}$) est justement très proche du temps correspondant au minimum mesuré sur les atomes TH par TR-TDLIF (Figure 3.18 - (c) ; $z=5 \text{ cm}$, page 89), et que nous avons attribué à l'ionisation de ces atomes neutres résiduels dès le début de la décharge. Quant au deuxième pic que nous pouvons voir sur les courbes de la figure 4.3, il correspondrait finalement à pop2 de faible énergie (entre 0 et 2 eV) créée par les collisions entre le gaz et les ions de pop2 de plus grande énergie (entre 2 et 15 eV), de pop3 et de pop4 (processus de thermalisation des ions mentionné ci-dessus).

4.5.2 Deuxième population (entre 2 et 15 eV)

Nous venons de préciser ce que nous appelons en réalité pop1, c'est-à-dire la distribution des ions créés à partir des atomes neutres TH résiduels. En réalité, pop2 est détectée entre 0 et 15 eV mais comme il est difficile de pouvoir séparer pop1 et pop 2 entre 0 et 2 eV, nous avons gardé le découpage présenté sur la figure 4.3 pour pop2 (entre 2 et 15 eV). Comme nous pouvons le confirmer sur la figure 4.11, cette deuxième population est bien favorisée (voir courbes du haut) à pression de décharge magnétron relativement élevée (20 mTorr) et l'énergie moyenne (courbes du bas) de pop 2 chute avec la pression et la distance z . De plus, on a observé sur la figure 4.3 que la population 2 augmente avec la pression alors que pop 3 diminue. C'est pourquoi nous avons déjà supposé qu'une partie des ions de pop 3 alimenterait pop2 par collisions avec le gaz, sachant que ce processus collisionnel dépend du produit « pression \times distance de parcours ».

Cependant, même s'il est évident que ce processus de création de pop2 par collisions avec le gaz est fondamental (lorsqu'elle est visible, pop2 est la population intermédiaire entre pop3 et pop1, qui serait équivalente aux atomes QTH détectés pour les neutres), un deuxième processus de création de pop2 pourrait également contribuer. En effet, il concerne la

recombinaison entre les ions Ti^{2+} et les électrons, où bien l'échange de charge entre les ions Ti^{2+} et les atomes d'argon (comme discuté dans [149] pour les ions Cr^{++} et Cr^+).

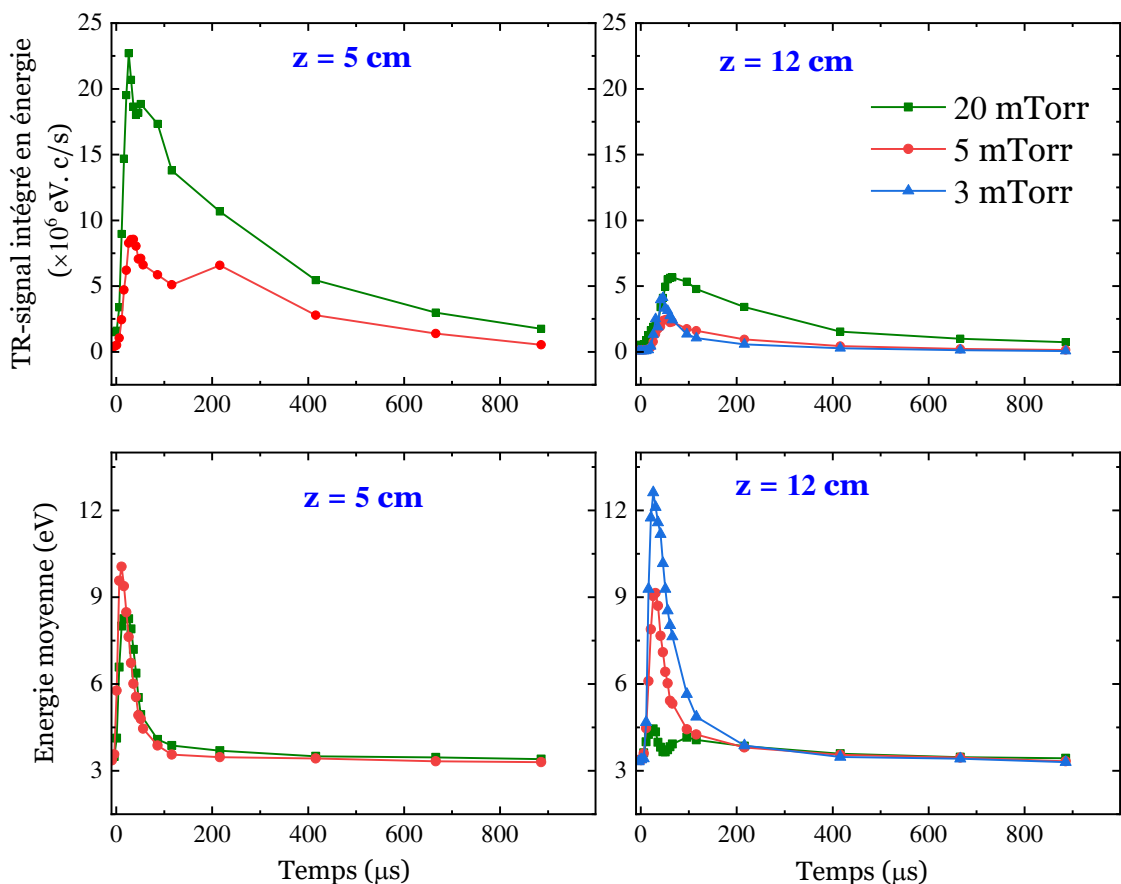


Figure 4.11 Evolutions temporelles de la population 2 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 2 et 15 eV (courbes du haut), et de l'énergie moyenne (courbes du bas), en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm $^{-2}$, argon pur.

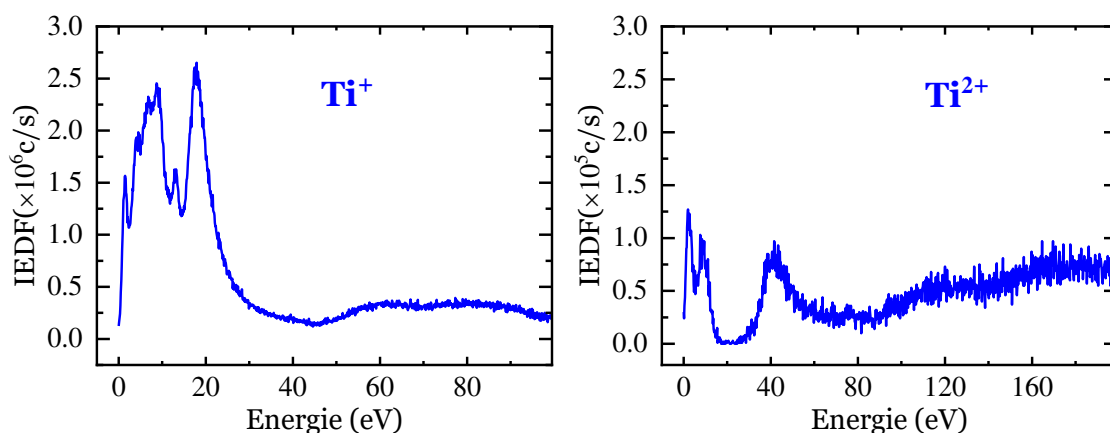


Figure 4.12 Comparaison des distributions en énergie des ions Ti^+ et Ti^{2+} , à 20 mTorr, 5 cm de la cible, $\Delta t = 26$ μ s, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm $^{-2}$ et en argon pur.

La mesure de la distribution en énergie des ions de Titane (Figure 4.12) montre que la population 2 des ions Ti⁺ et celle des ions Ti²⁺ ont des énergies très proches (entre 2 et 15 eV) alors que pop3 et pop4 sont deux fois plus énergétiques pour les ions Ti²⁺. Même si nous ne comprenons pas à ce jour cette équivalence, en particulier le fait qu'il n'y ait pas d'ions entre 15 et 30 eV sur la distribution de Ti²⁺, il semblerait que la recombinaison entre les ions Ti⁺ et les électrons permettrait d'alimenter directement la population 2 de Ti⁺ dans cette gamme d'énergie (entre 0 et 15 eV). Néanmoins, ce processus semble être minoritaire dans nos conditions car la pop2 des ions Ti²⁺ est au moins une décade plus faible que celle des ions Ti⁺.

4.5.3 Troisième population (entre 15 et 40 eV)

Cette population est la plus compliquée à expliquer, en particulier en terme d'énergie. Plusieurs explications possibles sont proposées dans la littérature. Tout d'abord, les ions accélérés dans la gaine cathodique vers la cible peuvent être réfléchis élastiquement avec une énergie relativement importante [148]. Ensuite, un des processus envisagés serait que cette population correspond aux ions créés à partir des atomes neutres pulvérisés à haute énergie (queue de la distribution de Thompson [149]). Enfin, des mesures de spectroscopie d'émission optique, obtenues par caméra rapide, ont révélé la formation de structures appelées « spokes » qui tournent au-dessus de la cible dans la direction azimutale ($\vec{E} \times \vec{B}$) [86,147]. Un exemple de ces spokes est illustré par la figure 4.13 - (a). Les mécanismes de génération de ces structures et leur influence sur les propriétés du transport des ions ne sont pas encore aujourd'hui parfaitement connus.

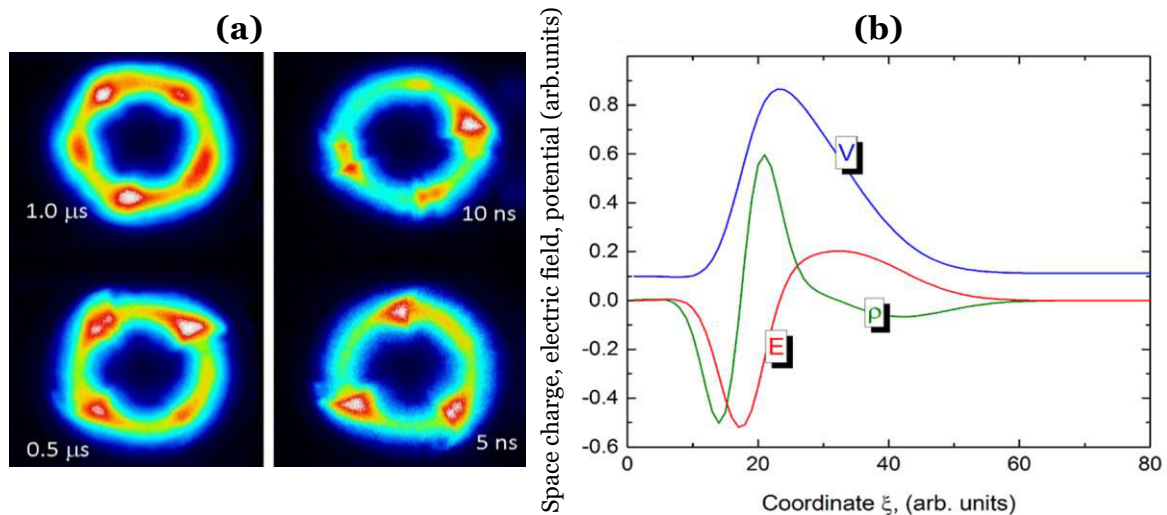


Figure 4.13 (a) Exemples de zones d'ionisation « spokes » se déplaçant dans la direction azimutale $\vec{E} \times \vec{B}$. Les images ont été obtenues avec une caméra ICCD et avec différents temps d'exposition (issues de [147]). (b) Modélisation d'une structure spokes par une configuration « double layer » montrant une forme asymétrique du potentiel dans la direction azimutale (issue de [150]).

Anders et al [150] ont mesuré la fonction de distribution des ions de Niobium par spectrométrie de masse, dans un plan proche de la cible et avec deux différentes configurations géométriques (spectromètre de masse placé parallèlement à la surface de la cible, dans la direction du racetrack, à r et $-r$). Ils ont ainsi pu mettre en évidence qu'il y a plus d'ions énergétiques libérés radialement (à r) dans la direction azimutale $\vec{E} \times \vec{B}$ que dans la direction inverse $-\vec{E} \times \vec{B}$ (à $-r$) (voir la figure 2 de la référence [150]). Pour expliquer cela, ils ont proposé un modèle qui prend en compte une configuration « double layer » du potentiel, avec une forme asymétrique, dans la direction azimutale (le long de la piste de pulvérisation), du potentiel dans ces structures spokes (Figure 4.13 - (b)). Selon eux, l'existence de cette forme de potentiel peut expliquer l'accélération des particules chargées dans toutes les directions (dont la direction axiale) et l'asymétrie détectée sur les fonctions de distribution de la population 3 des ions (15-50 eV).

Dans nos conditions, comme déjà brièvement mentionné dans la section 4.2.2 (Figure 4.4), la population 3 des ions Ti^+ est fortement influencée par les collisions avec le gaz. En effet, comme nous pouvons le voir plus précisément sur la figure 4.14, pop 3 diminue drastiquement lorsque le produit "pression \times z" est augmenté.

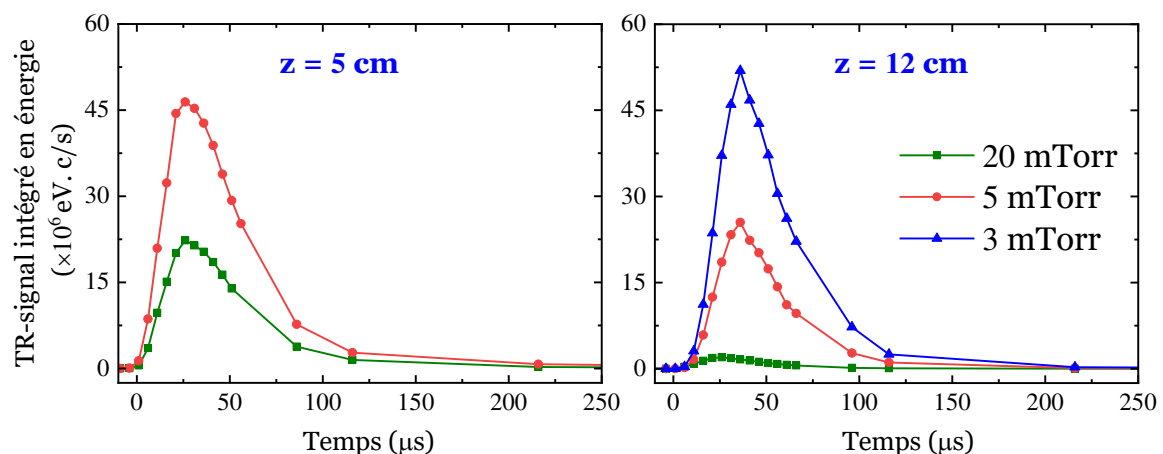


Figure 4.14 Evolutions temporelles de la population 3 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 15 et 50 eV, en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻², argon pur.

A très basse pression (3 mTorr), pour laquelle les collisions entre les espèces sont minimisées, les mesures résolues en temps réalisées sur les ions Ti^+ , N^+ et Ti^{++} montrent que pop 3 est largement majoritaire (Figure 4.15). Nous rappelons qu'elle diminue au profit de pop2 d'ions Ti^+ quand le nombre de collisions est augmenté (voir figure 4.4). En d'autres termes, concernant les ions Ti^+ , pop3 provient de la nouvelle vapeur créée par la décharge HiPIMS et elle est la population source de pop2. Pour les ions Ar^+ et N_2^+ , la contribution de la population 3 est clairement minoritaire. En effet, l'ionisation des atomes thermalisés du gaz

porteur peut se produire dans tout l'espace entre la cathode et le spectromètre de masse. Ils sont présents en permanence et peuvent par conséquent être ionisés par les électrons dans tout l'espace en fonction du développement spatio-temporel de la décharge et de la gaine cathodique (d'où la production majoritaire de pop1 pour les ions Ar⁺ et N₂⁺). Il semble donc que la population 3 représente les ions créés au voisinage du plasma le plus dense, c'est-à-dire proche de la cible. De plus, en pulvérisation cathodique, les atomes neutres pulvérisés ont une distribution en énergie moyenne de quelques eV (énergie de surface/2, soit environ 3.3 eV pour la liaison Ti-Ti et 4 eV pour Ti-N). Les pics de pop3 observés à 20 eV pour Ti⁺, N⁺, N₂⁺ et Ar⁺, et à 40 eV pour Ti²⁺, ne peuvent donc être expliqués que par l'accélération de ces ions dans le plasma principal qui les produit.

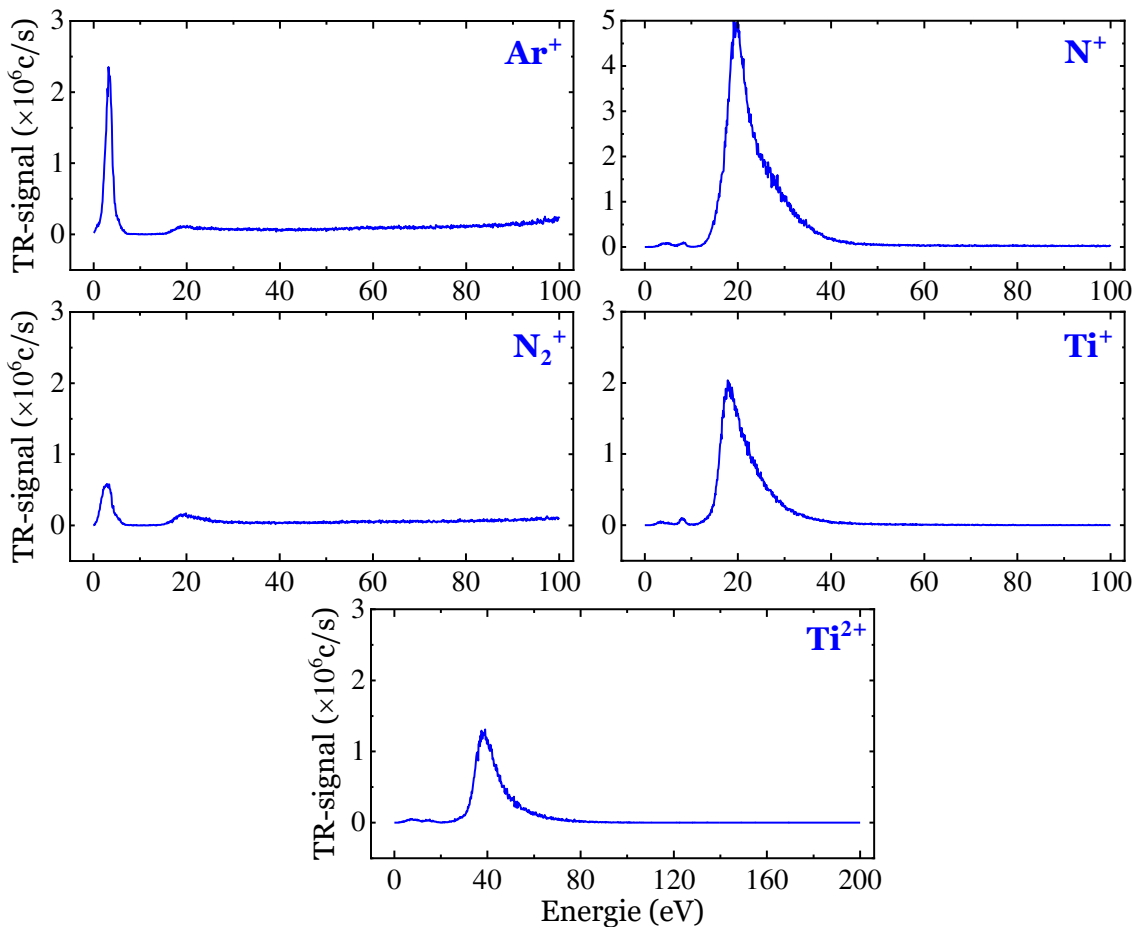


Figure 4.15 TR-IEDFs des ions Ar⁺, N₂⁺, Ti⁺, N⁺ et Ti²⁺ à 3 mTorr, $z = 5 \text{ cm}$ de la cible, $\Delta t = 30 \mu\text{s}$, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et 3% N₂ dans le gaz.

Pour résumer, dans la littérature [148], cette troisième population peut provenir des ions rapides réfléchis par la cible. Notre cible étant à un potentiel de 600 V, si pop3 était générée par les ions réfléchis par la cible, on trouverait très probablement la population 3 centrée sur une énergie plus élevée que ~20 eV (quelques centaines d'eV) et cette énergie devrait

varier avec la pression et la distance. De plus, cette population est détectée sur tous les types d'ions, donc si elle était liée uniquement aux espèces neutres pulvérisées (Ti et N), elle ne pourrait pas être détectée sur les IEDFs des ions du gaz porteur (Ar⁺ et N₂⁺). Enfin, le lien entre les ions ayant des vitesses azimutales produites par les spokes et les vitesses axiales correspondantes n'est pas clairement établi dans la littérature, en particulier comment évoluent-elles en fonctions des conditions de travail ?

Pour toutes ces raisons et nos observations, nous proposons donc une explication/hypothèse alternative qui reste une question ouverte et à discuter/prouver. Il est bien connu que le potentiel plasma est négatif et très souvent compris entre -20 et -15 eV durant la décharge (HiPIMS ou DC) et à quelques centimètres de la cible (voir [151]), quelles que soient les conditions plasma. Les ions de pop3 devraient donc être attirés par ce potentiel négatif vers le plasma (ou vers la cathode) et non pas accélérés vers le spectromètre de masse dont la tête/orifice d'entrée est à la masse. C'est pourquoi nous pensons plutôt qu'une partie importante d'électrons est éjectée du plasma avec cette énergie et pourrait entraîner dans son sillage, lors de leur transport peu collisionnel, des ions jusqu'au spectromètre de masse. Ce phénomène de transport pourrait être appelé "transport ambipolaire peu collisionnel" (ce qui le distinguerait de la diffusion ambipolaire proprement dite qui est, par opposition, très collisionnelle et pourrait expliquer le transport lent de pop1 et pop2 en post-décharge). Néanmoins, il est clair qu'à ce stade, due à la complexité du problème, cette piste reste une forte hypothèse qu'il faudrait prouver par la modélisation et/ou expérimentalement.

4.5.4 Quatrième population (entre 40 et 100 eV)

Pour nous aider à interpréter cette dernière population énergétique des ions, et qui n'est pas rencontrée dans la littérature, nous avons mesuré l'évolution temporelle de la tension à la cathode au moyen d'une sonde haute tension. Une mesure à 20 mTorr et en Argon pur est montrée sur la figure 4.16. On peut remarquer qu'à la coupure de la décharge, quatre pics de tensions positives apparaissent entre 12 et 14 μ s. Ces pics sont bien réels et n'ont pas de lien avec le bruit électrique généré par le transitoire de la haute puissance (comme on peut le voir au début de la décharge). En effet, si c'était du bruit électrique, il apparaîtrait dès la coupure de la décharge et oscillerait autour de la valeur réelle de la tension en prenant alternativement des valeurs positives et négatives. Ces pics de tension positive sur la cathode peuvent alors repousser les ions et attirer les électrons. Cette caractéristique est certainement propre à notre générateur et est probablement le moyen mis en œuvre par le constructeur, non décrit dans la documentation, pour permettre de travailler avec des impulsions courtes (spécificité demandée lors de l'achat) en repoussant les charges positives au voisinage de la cathode. Notons qu'ils disparaissent lorsque le temps de décharge est augmenté.

Keraudy et al [152] ont étudié l'effet de l'ajout d'une impulsion de tension positive après l'impulsion HiPIMS principale de tension négative. Ils ont exploré une gamme d'impulsions positives entre 10 et 150 V. Ils ont clairement mis en évidence par spectrométrie de masse

qu'une proportion importante d'ions métalliques est accélérée avec une énergie qui correspond à la tension positive. Ils ont par conséquent supposé que ces ions provenaient de la région très proche de la cible car c'est à cet endroit qu'ils ressentent pleinement la tension de la cathode.

Sur la figure 4.17, nous observons bien pop4 à haute pression (20 mTorr) et pas du tout à basse pression (3 mTorr). De plus, les deuxième et troisième pics de tensions positives (~100 V sur le zoom de la figure 4.16) sont très proches de celui de la quatrième population de l'ordre de 90 eV (figure 4.17-gauche). Cette faible différence de 10 eV peut facilement s'expliquer par les collisions jusqu'au spectromètre de masse. Elle est d'ailleurs atténuée à plus basse pression et lorsque ce dernier est approché de la cathode. Notons également que pop4 n'existe pas en procédé DC. Toutes ces constatations semblent confirmer le phénomène décrit ci-dessus.

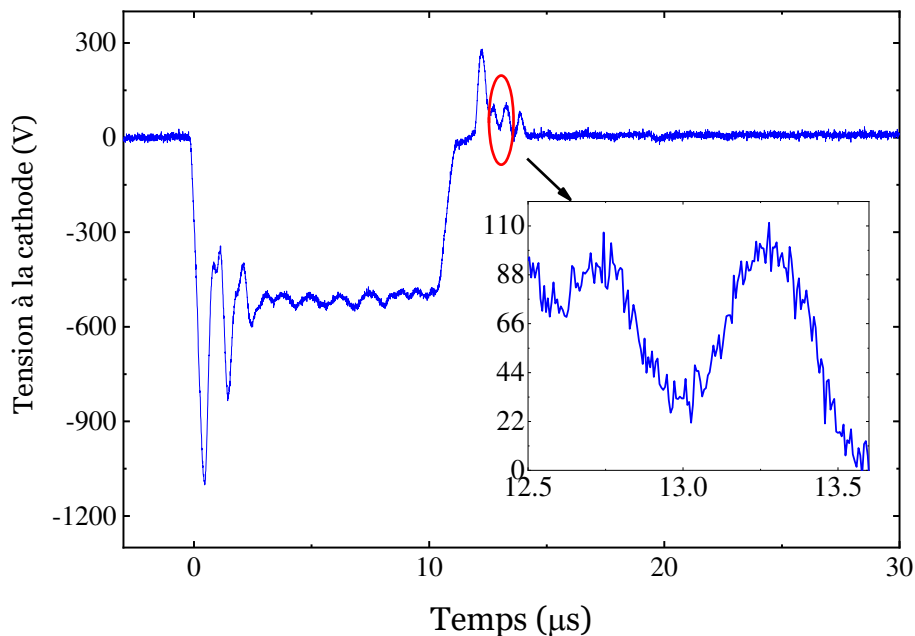


Figure 4.16 Evolution de la tension sur la cathode magnétron, à $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, 20 mTorr et en argon pur.

Enfin, les effets de la pression et de la distance sur pop 4 (Figure 4.18) sont similaires à ceux observés pour pop1 et pop2. En effet, la création de pop4 est favorisée par les collisions car il est nécessaire de créer suffisamment d'ions au voisinage de la cible pour faire apparaître pop4. En d'autres termes, si les conditions de travail (très basse pression) ne permettent de produire que les ions énergétiques de la population 3, ils ne pourront pas être accélérés par la tension positive de la cathode car ils s'en éloignent très rapidement au début de la post-décharge. Il semble donc que pop4 soit majoritairement due à l'accélération des ions de pop1 et/ou pop2, c'est-à-dire des ions thermalisés ou en cours de thermalisation. C'est pourquoi, même à 3 mTorr, pop 4 est observable sur les TR-IEDFs des ions N₂⁺ et Ar⁺ (voir

figure 4.15).

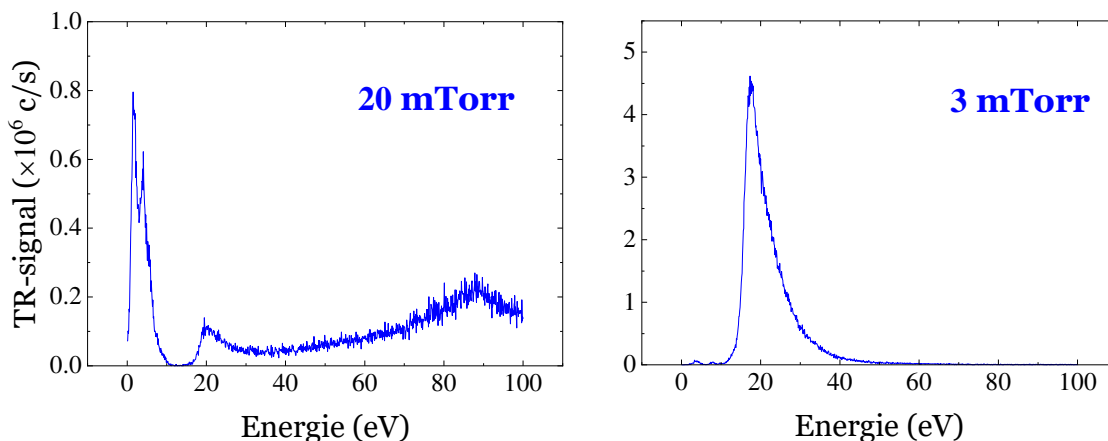


Figure 4.17 TR-IEDFs des ions Ti^+ , à 20 et 3 mTorr, $z = 12$ cm de la cible, $\Delta t = 30 \mu s$, $P_{HiPIMS} = 350 W.cm^{-2}$ et en argon pur.

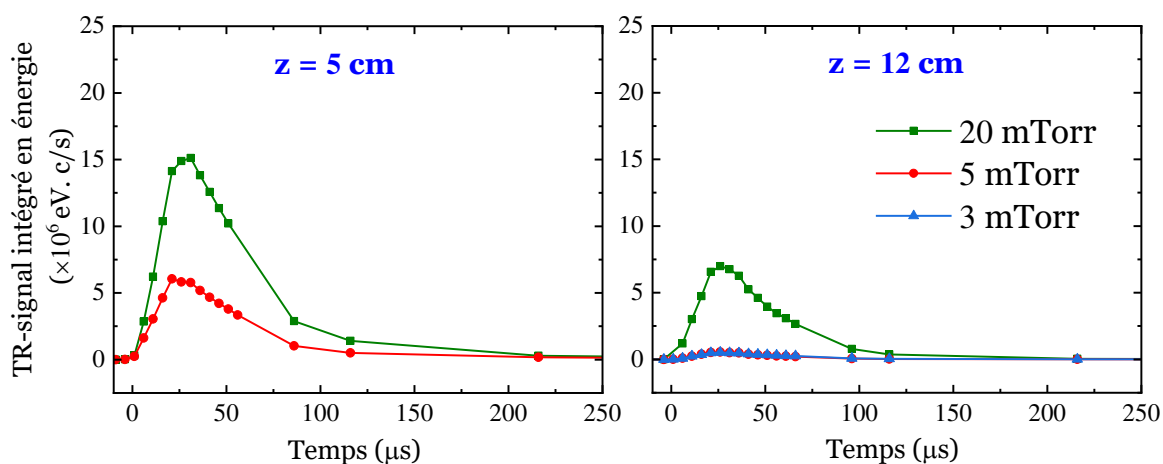


Figure 4.18 Evolutions temporelles de population 4 des ions Ti^+ intégrée en énergie (a) et (b), et de l'énergie moyenne en fonction de la pression à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite), $P_{HiPIMS} = 350 W.cm^{-2}$ et en argon pur.

4.6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation, par spectrométrie de masse, du transport des ions métalliques (Ti^+ et Ti^{2+}) et du gaz (N^+ , Ar^+ et N_2^+) produits dans le procédé HiPIMS.

Les mesures par spectrométrie de masse des fonctions de distribution en énergie résolues en temps (TR-IEDF) ont permis de mettre en évidence quatre populations d'ions (pop1 à

pop4 correspondent aux populations par ordre croissant en énergie). Ces 4 populations varient en fonction des conditions de travail (pression, pourcentage d'azote dans le mélange Ar/N₂ et la distance par rapport à la cible).

Les mesures TR-TDLIF (chapitre 3) ont montré que le flux des atomes neutres de titane pour les différentes populations (EN, TH, QTH) diminue fortement avec l'ajout de 1% de N₂ dans l'argon et qu'en augmentant encore ce pourcentage, le flux ne varie plus. Ce résultat a également été obtenu pour les différentes populations des ions Ti⁺, confirmant ainsi que cette constance du flux de neutres n'est pas due à la variation possible de la fraction d'ionisation de la vapeur pulvérisée en plasma HiPIMS. Ce comportement semble pouvoir par conséquent être expliqué par nos conditions de travail, en particulier la relativement faible puissance HiPIMS (350 W/cm²) volontairement choisie pour les mesures TR-TDLIF et le faible temps de décharge (10 μs) qui ne permet pas de pulvériser suffisamment la couche de nitrure qui s'est formée sur la surface de la cible. C'est pourquoi nous avons conclu à une saturation en azote de la cible dans ces conditions dès 1% de N₂.

La comparaison des IEDFs des ions Ti⁺, Ti²⁺ et N⁺, et l'analyse de la variation des ions N⁺ en fonction du % de N₂ semblent indiquer que la majorité des atomes neutres N provient de la pulvérisation de la cible et dans une moindre mesure de la dissociation de la molécule N₂.

Dans la dernière section de ce chapitre, nous avons discuté et proposé des hypothèses sur les origines possibles des 4 populations. Pour résumé, pop1 est créée à partir des atomes neutres thermalisés. Pop2 proviendrait d'une part des collisions entre pop3/pop4 le gaz porteur durant leur transport, et d'autre part peut-être d'une recombinaison entre les ions chargés deux fois et les électrons. Concernant pop3, différentes hypothèses sont proposées dans la littérature et il est très compliqué de conclure. Ce qui est sûr, c'est qu'elle représente la population d'ions créés par le plasma principal (le plus dense). Mais au sujet de son transport, le potentiel plasma étant négatif durant la décharge, les ions devraient être principalement attiré par ce potentiel or une fraction importante s'en échappe et atteint le spectromètre de masse. C'est pourquoi nous pensons que les électrons éjectés du plasma pourraient entraîner dans leur sillage, lors de leur transport peu collisionnel, des ions jusqu'au spectromètre de masse. Nous avons choisi d'appeler ce phénomène "transport ambipolaire non collisionnel " mais cela reste une forte hypothèse qui nécessiterait de nombreuses recherches complémentaires pour pouvoir le confirmer (ou infirmer). Enfin, la population 4 semble être induite par les spécificités de notre générateur HiPIMS, c'est-à-dire les pics de tensions positives qui apparaissent peu après la coupure de la courte décharge et qui accélèreraient les ions des populations 1 et/ou 2 présents au voisinage de la cathode.

Chapitre 5

Caractérisations des dépôts de TiN et corrélations avec les diagnostics plasma

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des couches minces de type TiN réalisées en procédé R-DC et R-HiPIMS. L'objectif principal de ce chapitre n'est pas de chercher à optimiser les propriétés spécifiques des dépôts TiN mais de corrélérer les paramètres plasma avec les propriétés des films. Nous commençons par décrire les conditions de préparation des substrats. Ensuite, la vitesse de dépôt mesurée par microscopie électronique à balayage est corrélée avec les flux déposés des espèces. Puis, les propriétés structurales sont discutées, en illustrant l'effet de l'ionisation de la vapeur en procédé HiPIMS. Ces dernières sont corrélées avec les énergies déposées. Enfin, nous présentons la stœchiométrie des échantillons.

5.1 Préparation des substrats

Le réacteur magnétron utilisé pour le dépôt est celui décrit dans la section 2.1. Les films de TiN ont été déposés sur des substrats de silicium orientés [100], soit en utilisant le générateur DC, soit le générateur HiPIMS. Le substrat est positionné parallèlement à la surface de la cible. Les dépôts ont été réalisés sans polarisation du porte-échantillon et sans chauffage externe.

Les substrats de silicium, avant d'être placés dans le réacteur, ont été nettoyés par ultrasons pendant 10 minutes dans de l'acétone et 10 minutes dans de l'éthanol, puis séchés sous flux d'argon. La vitesse de dépôt étant plus importante en procédé DC que celle en procédé HiPIMS, la durée de dépôt a été fixée à 2 heures en procédé DC et à 3 heures en procédé HiPIMS. Afin de minimiser l'effet du gaz résiduel, notamment celui de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, la chambre a été pompée à un vide secondaire autour de 2×10^{-6} Torr. Le tableau 5.1 récapitule les conditions expérimentales que nous avons utilisées et les photographies des films réalisés. La distance entre la cible et le substrat a été réglée à $z = 5$ cm. La puissance moyenne en mode DC a été fixée à 5 W.cm^{-2} et la puissance moyenne durant la décharge en mode HiPIMS à 350 W.cm^{-2} .

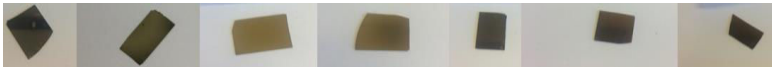
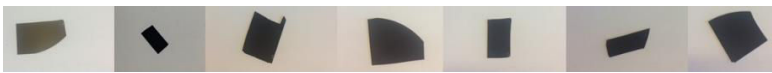
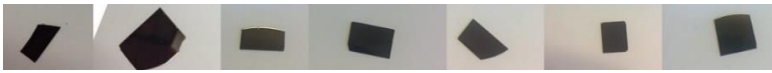
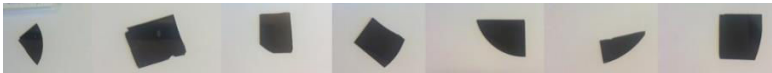

Pourcentage de N ₂		1%	2%	3%	5%	7%	10%	15%
DC (5W.cm ⁻²)	3 mTorr	358 V	345 V	340 V	351 V	344 V	350 V	337 V
								
	10 mTorr	302 V	285 V	280 V	340 V	337 V	334 V	348 V
								
HiPIMS (350W.cm ⁻²) T _{ON} = 10 μs T _{OFF} = 990 μs	3 mTorr	665 V	661 V	664 V	669 V	677 V	681 V	690 V
								
	5 mTorr	608 V	609 V	615 V	620 V	627 V	629 V	636 V
								
	20 mTorr	568 V	574 V	575 V	585 V	585 V	590 V	597 V
								

Tableau 5.1 Tensions de décharge et photographies des échantillons, en fonction des conditions expérimentales de dépôt de TiN.

5.2 Corrélation entre l'épaisseur des films et flux des espèces déposées

5.2.1 En procédé R-DC

Nous rappelons que nous avons mesuré l'épaisseur des films minces par microscopie électronique à balayage en prenant des clichés de la tranche des échantillons, comme montré précédemment dans la section 2.5.3, page 60.

Le flux des atomes neutres de titane pulvérisés en procédé DC et les vitesses de dépôt mesurés à $z = 5$ cm, à 3 et 10 mTorr, en fonction de la fraction de l'azote dans le mélange gazeux Ar/N₂ sont tracés sur la figure 5.1. Nous pouvons observer que le flux et la vitesse de dépôt présentent des évolutions similaires avec le pourcentage d'azote pour les deux pressions. L'augmentation du pourcentage d'azote induit l'empoisonnement de la cible et ce phénomène se traduit par une diminution de la quantité d'atomes de titane pulvérisée, et donc de la vitesse de dépôt. Dans la gamme des valeurs testées, la pression de travail ne semble pas jouer un rôle fondamental sur la vitesse de dépôt.

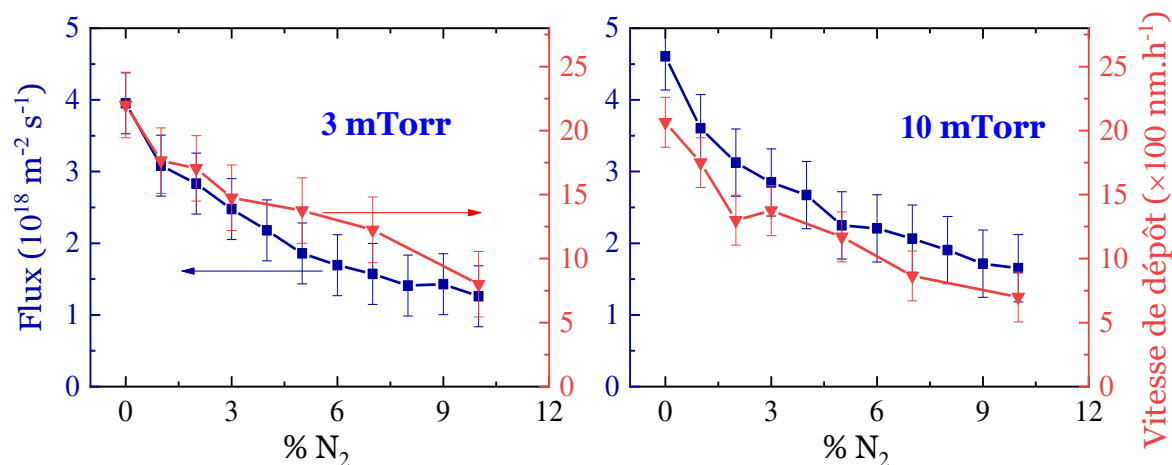


Figure 5.1 Variations du flux des atomes neutres Ti et de la vitesse de dépôt, en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux, avec $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, à 3 mTorr (à gauche) et 10 mTorr (à droite).

On rappelle que lors de la calibration des mesures TD-LIF par TD-LAS, nous n'avons pas pu étudier l'équilibre de Boltzmann des atomes Ti neutres à l'état fondamental qui est dégénéré 3 fois. Nos mesures représentent donc uniquement le niveau fondamental (3F_2 ; 0 eV). Le bon accord trouvé entre les flux des atomes déposés et les vitesses de dépôt permet de considérer que la mesure du niveau fondamental 3F_2 est bien représentative de la quantité d'atomes déposée en DC. En effet, la vitesse de dépôt en décharge DC est gouvernée par le flux des espèces neutres qui arrivent au substrat car le taux d'ionisation de la vapeur est très faible. Par ailleurs, les résultats obtenus dans le chapitre 3 montrent que l'ajout d'azote n'impacte pas le transport de la vapeur neutre. Le bon accord observé entre les vitesses de dépôt et les flux des atomes mesurés, permet finalement d'attribuer la diminution progressive (en fonction du % de N₂) de la vitesse de dépôt à la nitruration de la surface de la cible.

5.2.2 En procédé R-HiPIMS

En plasma HiPIMS, la vitesse de dépôt dépend du flux des atomes neutres pulvérisés mais également du flux des ions qui arrivent au substrat et de leur énergie. La figure 5.2 montre

les variations de la vitesse de dépôt, du flux des atomes neutres Ti et du flux des ions Ti^+ , à 20 mTorr. Pour cette pression, nous pouvons observer que l'évolution des flux des espèces neutres et ionisées sont en bon accord avec celle de la vitesse de dépôt. Cette dernière chute rapidement dès l'ajout de 1% de N_2 , et se stabilise à une valeur qui semble indépendante du pourcentage en gaz réactif.

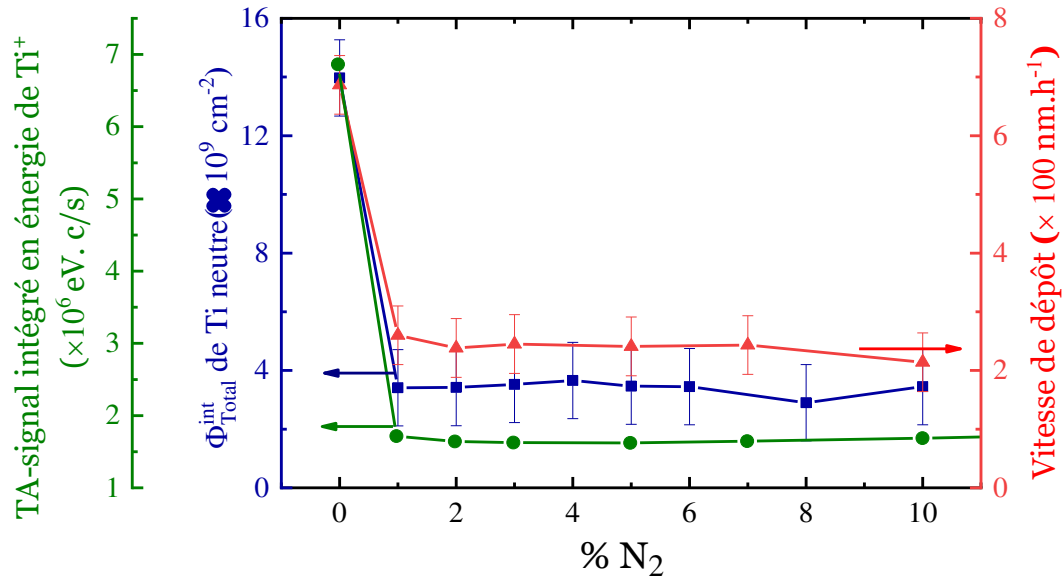


Figure 5.2 Variations du flux intégré en énergie des ions Ti^+ , du flux total des atomes neutres Ti et de la vitesse de dépôt, en fonction de la proportion de N_2 dans le mélange Ar/N_2 , en plasma HiPIMS, $z = 5$ cm, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻² et $p = 20$ mTorr.

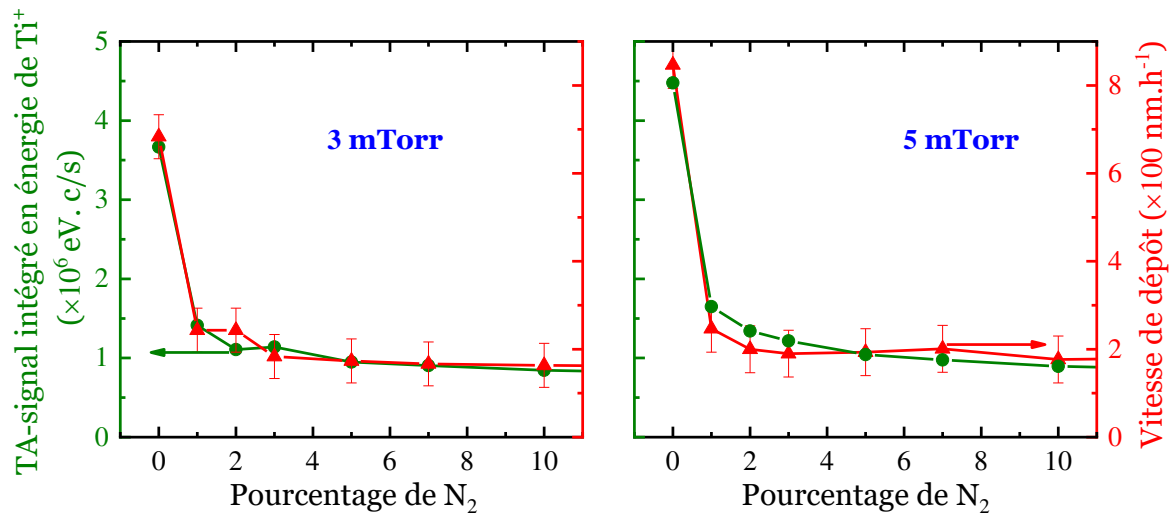


Figure 5.3 Variations de la vitesse de dépôt et du flux des ions Ti , en fonction du pourcentage d'azote, à $z = 5$ cm, $P_{HiPIMS} = 350$ W.cm⁻², $p = 3$ et 5 mTorr.

On note que nous n'avons pas pu exploiter les mesures TR-TDLIF à basse pression (3 et 5 mTorr) pour toute la gamme des mélanges entre 1 et 10% de N_2 à cause du faible signal de fluorescence. Les variations du flux intégré en énergie des ions Ti^+ et de la vitesse de dépôt à 3 et 5 mTorr sont représentées sur la figure 5.3. Nous observons une chute importante du flux entre 0% et 1% d'azote, suivie d'une très faible diminution avec l'augmentation du pourcentage d'azote. La variation de la vitesse de dépôt à 3 et 5 mTorr présente le même comportement que celui observé à 20 mTorr, c'est-à-dire une chute rapide dès l'ajout de 1% de N_2 , puis, plus de variation sensible en augmentant encore la fraction de N_2 (phénomène de saturation en azote de la surface de la cible mentionné dans les chapitres 3 et 4, et validé par la vitesse de dépôt).

5.3 Corrélation entre l'énergie des espèces déposées et les orientations cristallographiques

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure des revêtements et leurs orientations préférentielles éventuelles. Nous rappelons que nous avons utilisé le diffractomètre D8 Advance décrit dans la section 2.5.1, page 57. On rappelle également que dans la configuration de l'analyse (Bragg Brentano), les plans observés sont les plans parallèles à la surface du dépôt.

5.3.1 En procédé R-DC

La figure 5.4 présente les diffractogrammes des rayons X des couches minces de TiN déposées, en décharge DC, sur des substrats de Si (100), pour différents mélanges gazeux, à 3 et 10 mTorr.

Quel que soit le mélange gazeux à 3 mTorr, deux pics sont observés. Ils correspondent aux plans (111) et (002) de la structure cubique à faces centrées de TiN. Dans ces conditions, nous déposons toujours du TiN mais l'orientation préférentielle dépend de la pression et du mélange gazeux. La figure 5.5 montre les variations de l'intensité liée à ces plans, en fonction du pourcentage de N_2 . À 3 mTorr, l'intensité du pic qui correspond aux plans (200) diminue lorsque le pourcentage d'azote augmente. Ainsi, l'orientation préférentielle des films élaborés à 3 mTorr change en fonction du pourcentage d'azote. Elle passe de [200] à [111] pour de fortes valeurs d'azote. En revanche, pour une pression de 10 mTorr, la texture des films ne change pas en fonction du pourcentage en azote et reste de type [111] sur toute la gamme de compositions testée. A cette pression, nous observons également une absence quasi-totale du plan (200) à l'exception du cas à 1% N_2 .

Ces deux plans se distinguent notamment par leur énergie de surface. La famille de plans (111) présente une densité atomique supérieure à celle des plans (200), induisant ainsi une

énergie de surface plus faible. Les plans (111) peuvent donc être considérés comme plus stables que les plans (200). L'orientation selon la direction [111] est donc celle qui se forme dans les conditions les plus proches de l'équilibre. Autrement dit, la texturation selon [100] nécessite plus d'énergie que celle selon [111] [153]. On rappelle que nos couches ont été réalisées à température ambiante du substrat et en absence d'une polarisation. Le basculement de la texturation entre ces deux plans ne pourra alors être expliqué que par l'énergie des espèces déposées.

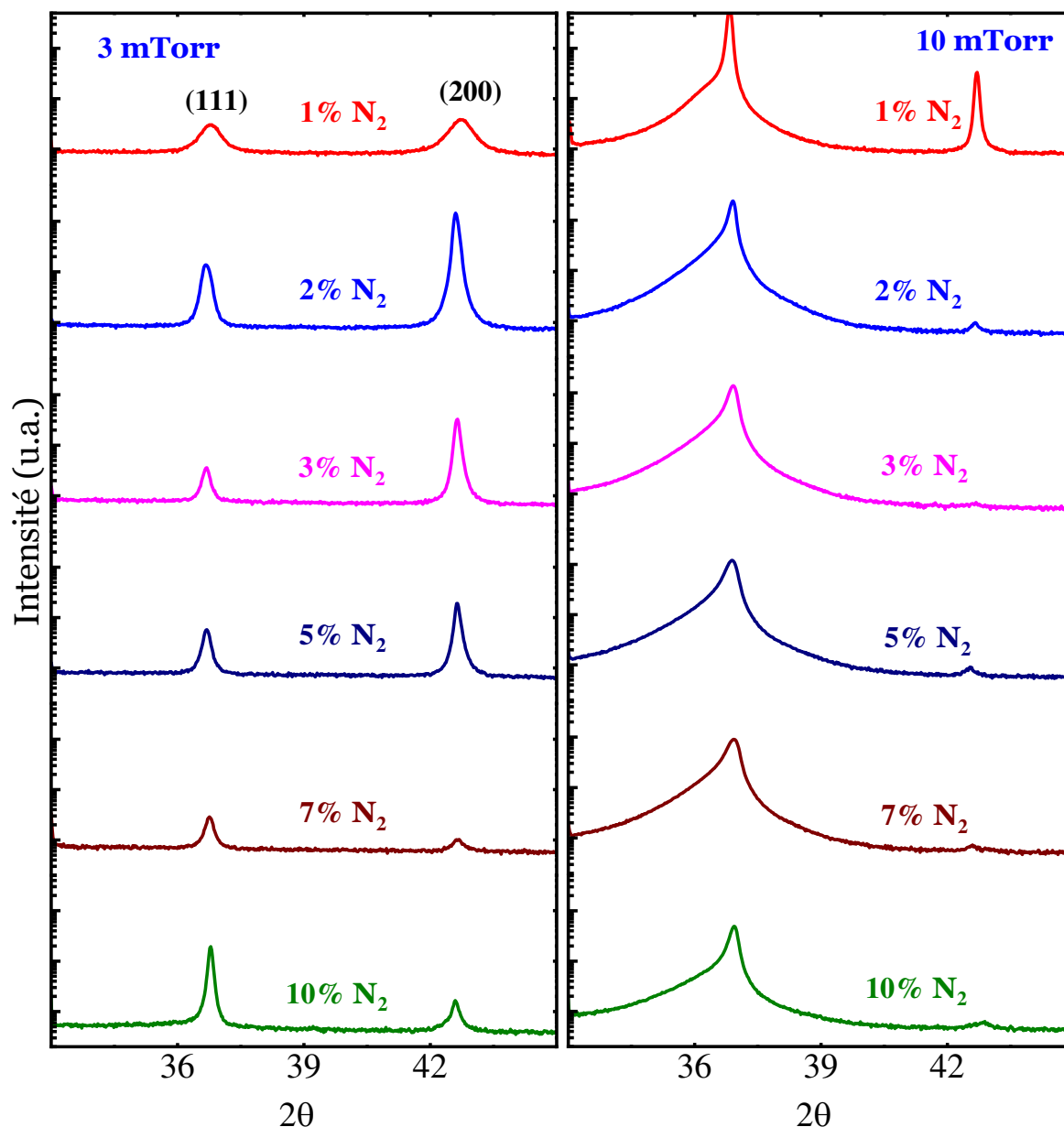


Figure 5.4 Diffractogrammes des rayons X des dépôts de TiN, en procédé DC, pour différents mélanges gazeux. $P_{DC} = 5 \text{ W/cm}^2$, $p = 3 \text{ mTorr}$ (à gauche) et 10 mTorr (à droite).

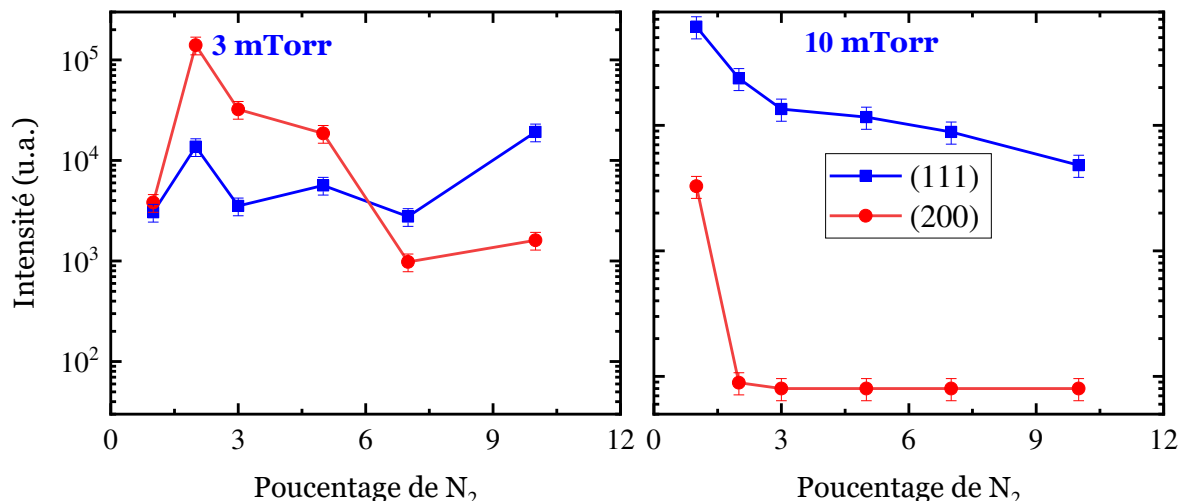


Figure 5.5 Variations de l'intensité XRD des plans (111) et (002) des dépôts TiN en fonction du % de N_2 . $P_{DC} = 5 \text{ W/cm}^2$, $p = 3 \text{ mTorr}$ (à gauche) et 10 mTorr (à droite).

En procédé DC, la contribution des ions métalliques est faible (voir figure 4.1, page 99) et les espèces métalliques déposées sont majoritairement neutres. La figure 5.6 représente la variation de l'énergie totale déposée en fonction du pourcentage d'azote, à $z = 5 \text{ cm}$, $p = 3$ et 10 mTorr . A partir des fonctions de distribution en vitesse des atomes neutres mesurées par TD-LIF, cette énergie a été calculée avec l'équation suivante :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} M \int_0^{\infty} v_z^2 \text{AVDF}_i(v_z) dv_z \quad (5.1)$$

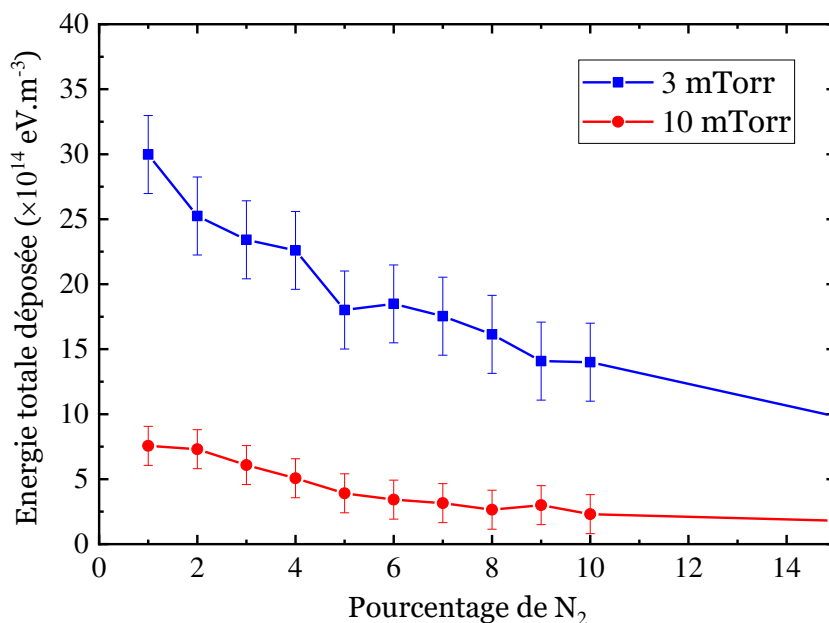


Figure 5.6 Energie totale déposée par les atomes neutres Ti, en fonction du pourcentage d'azote, en procédé DC ($P_{DC} = 5 \text{ W/cm}^2$, $z = 5 \text{ cm}$, $p = 3 \text{ mTorr}$ et 10 mTorr).

A 3 mTorr, cette dernière décroît progressivement de $30 \times 10^{14} \text{ eV.m}^{-3}$ à $10 \times 10^{14} \text{ eV.m}^{-3}$ lorsque le pourcentage d'azote est augmenté de 1 à 15 %. Cependant, à 10 mTorr, où la vapeur est plus thermalisée (voir figure 3.8, page 73), une énergie déposée maximale de l'ordre $7.5 \times 10^{14} \text{ eV.m}^{-3}$ est obtenue à 1 % de N_2 .

En corrélant alors l'énergie déposée des atomes Ti neutres (figure 5.6) avec l'orientation cristalline préférentielle (figure 5.5), nous pouvons remarquer que pour créer des plans métastables (200), il faut dépasser un seuil en énergie déposée. Dans nos conditions, à 10 mTorr et 1-2% de N_2 , ce seuil est évalué comme étant supérieur à $7 \times 10^{14} \text{ eV.m}^{-3}$.

• Taille des grains

A partir des diffractogrammes XRD obtenus, nous avons ajusté les pics de diffraction correspondant aux plans (111) et (200), puis déterminé la largeur à mi-hauteur de ces derniers. La taille de grains est déduite au moyen de la formule de Scherrer suivante[154]:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_i^2} \cos \theta} \quad (5.2)$$

où D est la taille moyenne des grains, θ l'angle de diffraction (angle entre le faisceau incident et le plan réticulaire), λ la longueur d'onde du faisceau (1.5406 Angström), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et κ est un coefficient correcteur qui vaut 0.9 et β_i est la largeur instrumentale du diffractomètre qui a été estimée à 0.066 (en 2 θ).

On note qu'à 10 mTorr, nous avons utilisé uniquement les données des pics de diffraction des plans (111), et l'ajustement a été réalisé par deux fonctions lorentziennes à cause de l'asymétrie du pic vers la gauche (nous n'en connaissons pas l'origine). La taille des grains est alors calculée par la fonction lorentzienne la plus intense en amplitude. Pour la pression de 3 mTorr, nous avons utilisé une fonction lorentzienne pour chaque pic correspondant aux plans (111) et (200). Nous avons alors moyenné les résultats obtenus pour calculer la taille des grains en fonction du pourcentage d'azote (Figure 5.7). Nous observons que la taille varie avec la pression de travail. Globalement, à partir de 3 % de N_2 , les grains sont de plus grande taille à basse pression qu'à haute pression, de l'ordre de 70 Angström à 3 mTorr et ~25-30 Angström à 10 mTorr. Il semble que la taille des grains soit également influencée par l'énergie totale déposée. Cet effet serait similaire à celui remarqué sur l'orientation préférentielle des films en fonction de l'énergie totale déposée. En effet, comme observé sur la figure 5.6, les atomes arrivent au substrat avec beaucoup moins d'énergie à plus haute pression (thermalisation). Récemment, Elmkhah et al. [154] ont mesuré une taille de grains de l'ordre de 100 Angström à 5 mTorr mais à une distance cible-substrat de 11 cm, une polarisation du substrat de -100V et une puissance plus élevée, par conséquent des énergies probablement plus importantes que celles obtenues dans nos conditions.

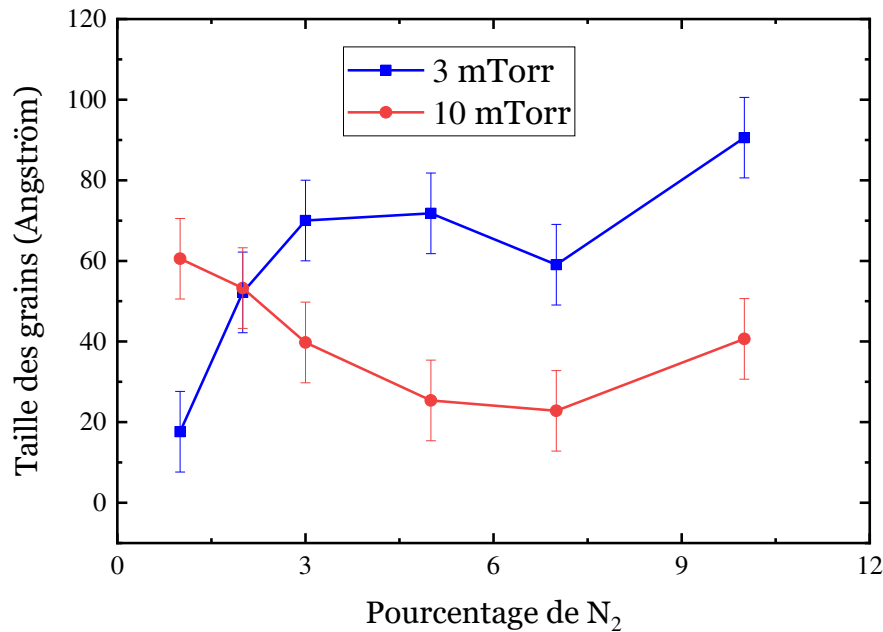


Figure 5.7 Variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de N₂, à $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3 \text{ mTorr}$ et 10 mTorr .

• Le paramètre de maille

Le paramètre de maille a été calculé à partir des profils de diffraction des rayons X en suivant la procédure suivante. Tout d'abord, nous avons aligné tous les diffractogrammes en utilisant le pic (400) de diffraction du substrat de silicium visible sur toutes les mesures. Ensuite, nous avons déterminé la distance interréticulaire entre les plans avec l'équation de Bragg (équation 2.15, page 58). Enfin, le paramètre de maille a été calculé par la formule suivante :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.3)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre deux plans successifs de la même famille (h,k,l).

On note que la même procédure d'ajustements mathématiques des pics de diffraction utilisée pour calculer la taille des grains nous a permis d'évaluer le paramètre de maille. À $p = 3 \text{ mTorr}$, nous avons moyenné les résultats obtenus à partir des deux plans (111) et (200), et seul le plan (111) a été exploité à 10 mTorr .

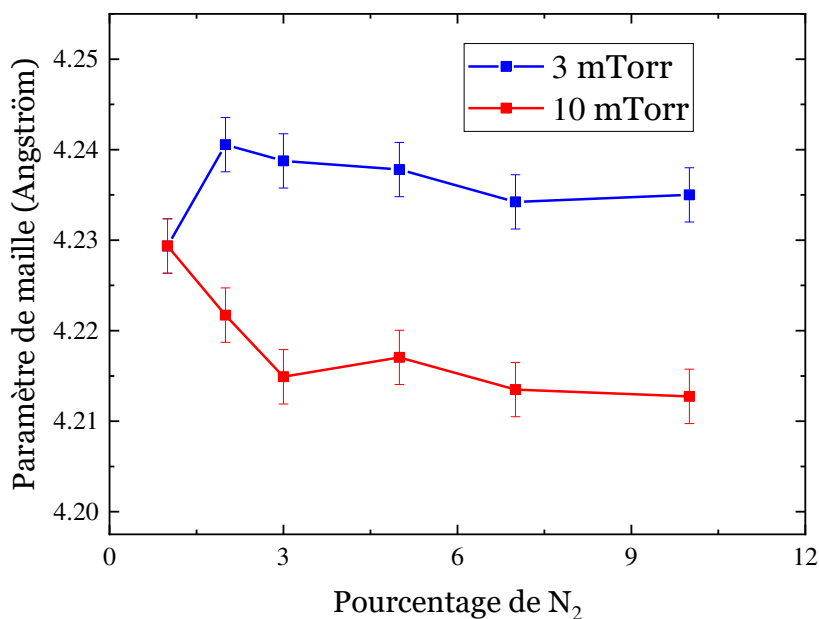


Figure 5.8 Variation du paramètre de maille en fonction du pourcentage de N₂, à $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3$ et 10 mTorr .

La figure 5.8 représente la variation du paramètre de maille, en fonction du pourcentage d'azote, à 3 et 10 mTorr. Cette figure montre que, à partir de 2 % de N₂, le paramètre de maille est quasi-constant à 3 mTorr (diminue légèrement de 4.240 à 4.235 Å). Une faible diminution progressive peut également être observée à 10 mTorr lorsque le pourcentage d'azote augmente. Le paramètre de maille de la structure cubique à faces centrées est de 4.24 Angström en l'absence de contraintes. Celui déterminé dans nos échantillons effectués à 3 mTorr est très proche de la valeur théorique. À 10 mTorr, ce paramètre est inférieur et il diminue de 4.23 à 4.21 Å avec l'ajout d'azote dans le mélange gazeux. Ces résultats semblent indiquer la présence de contraintes en tension dans les films qui peuvent être attribuées à la variation de la stœchiométrie (voir résultats d'analyse SIMS dans la suite du chapitre) ou bien à l'énergie des espèces déposées [153,155,156].

5.3.2 En procédé R-HiPIMS

Nous venons, entre autres, de montrer, dans le cas du procédé R-DC, que l'orientation préférentielle (200) apparaît lorsque l'énergie déposée des atomes pulvérisés neutres Ti dépasse une valeur seuil. Dans cette section, nous décrivons une étude similaire en décharge R-HiPIMS.

La figure 5.9 présente les diffractogrammes des rayons X des couches minces de TiN déposées en décharge R-HiPIMS, pour différents mélanges gazeux, à 5 et 20 mTorr. Nous observons que pour toutes les conditions de décharge, les couches de TiN déposées ont une

orientation préférentielle de croissance selon la direction [100]. Nous avons montré (figure 4.1, page 99) que dans ce procédé et avec puissance de travail limitée à 350 W.cm^{-2} , nous produisons beaucoup plus d'ions par rapport au procédé DC. Ces ions arrivant sur le substrat avec une énergie suffisante, contribuent à la croissance de films TiN et jouent un rôle important dans leur texturation selon l'orientation [200]. Ehiasarian et al. [156] ont étudié l'influence du degré d'ionisation du métal pulvérisé sur la microstructure de TiN. Ils ont montré que la texturation suivant le plan (200) apparaît lorsque le rapport entre la quantité d'ions Ti^+ déposée et celle des neutres Ti dépasse l'unité.

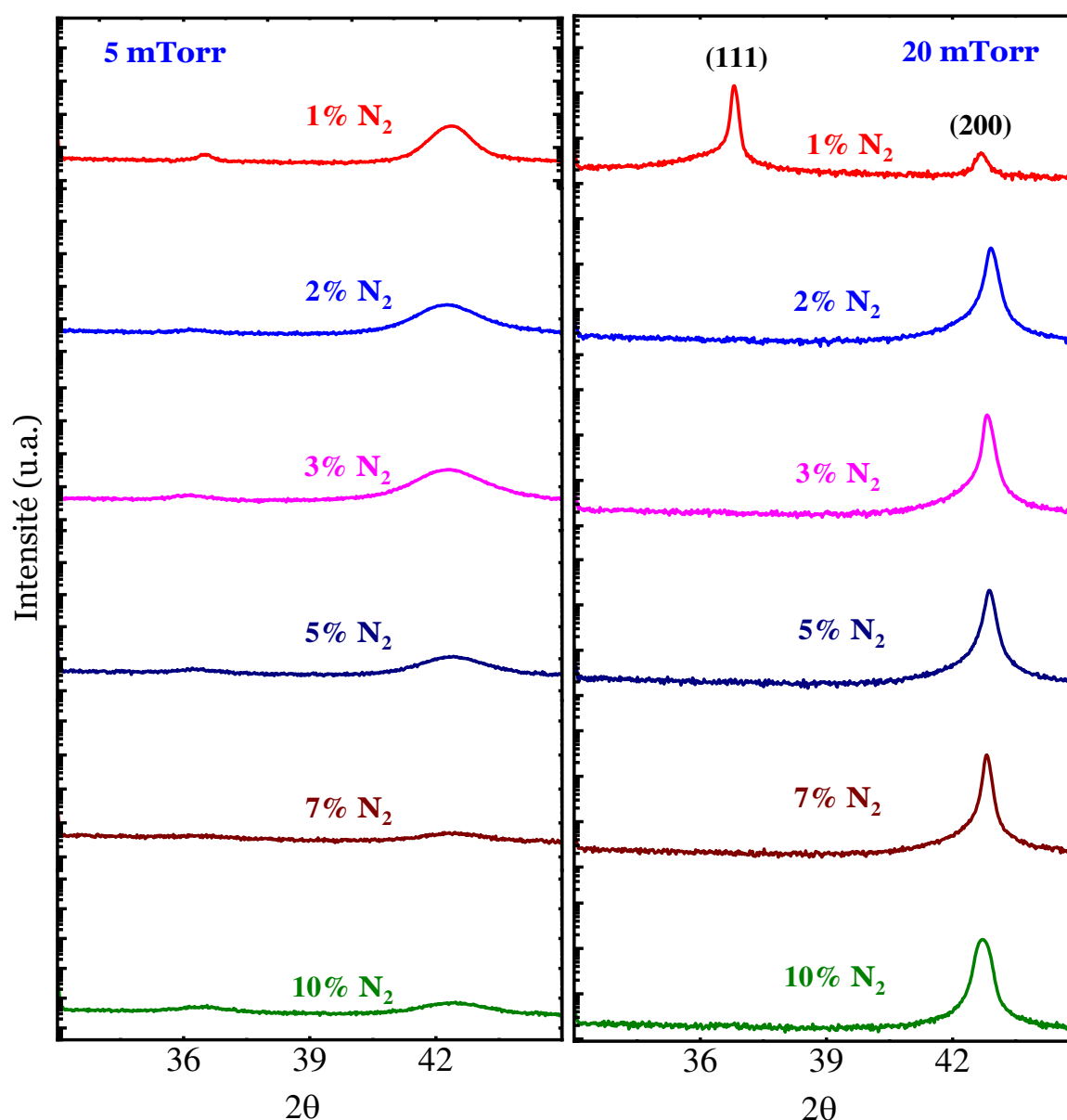


Figure 5.9 Diffractogrammes des rayons X des dépôts de TiN, pour différents mélanges gazeux, $P_{\text{HiPIMS}} = 350 \text{ W/cm}^2$, $p = 5$ et 20 mTorr , $z=5 \text{ cm}$.

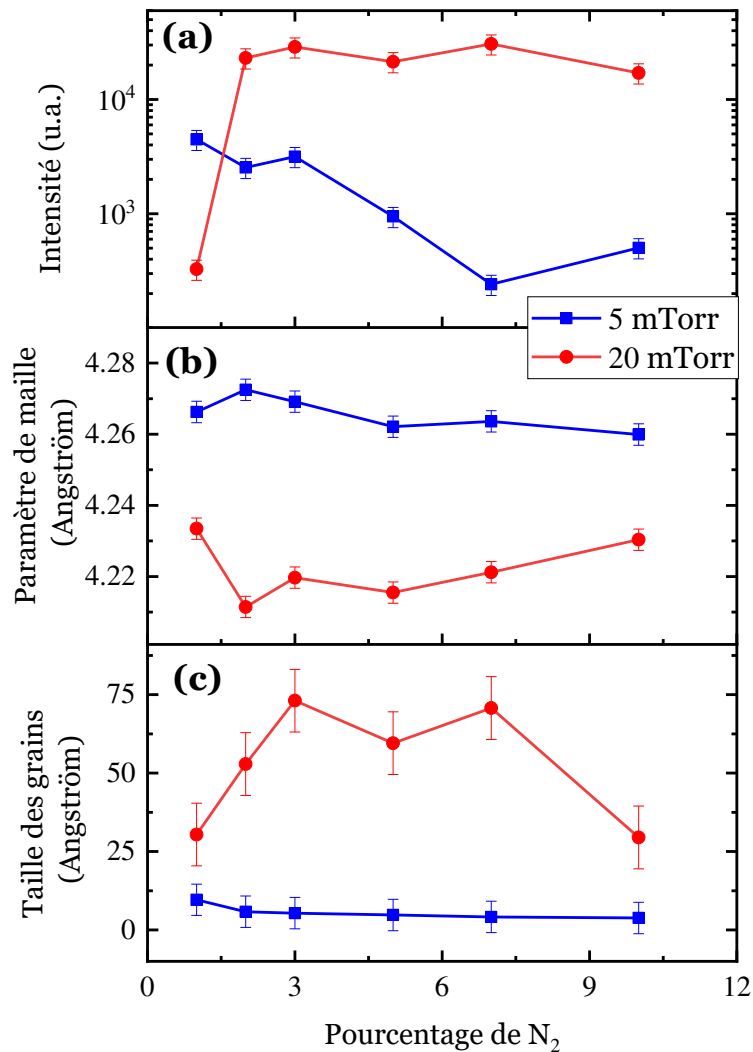


Figure 5.10 Variations de l'intensité du pic de diffraction X (200) (a), du paramètre de maille (b) et de la taille des grains (c), en fonction du pourcentage de N₂, $P_{\text{HIPIMS}} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 5 \text{ mTorr}$ et 20 mTorr , $z=5 \text{ cm}$.

L'intensité du pic (200) est tracée en fonction du pourcentage d'azote sur la figure 5.10 - (a). On peut remarquer qu'à 20 mTorr, ce pic de diffraction est quasi-constant, à l'exception du cas à 1 % de N₂. A basse pression (5 mTorr), ce pic perd de l'amplitude et diminue avec la proportion d'azote. Le paramètre de maille est tracé sur la figure 5.10 - (b). Il a été calculé en suivant la même procédure que celle utilisée en DC. A 20 mTorr, la valeur de ce paramètre, inférieure à celle du TiN massif (4.24 Å), fluctue très légèrement autour de 4.22 Å. A 5 mTorr, nous pouvons observer une déformation de la maille cristalline, caractérisée par un paramètre plus grand dont la valeur est de l'ordre de 4.26 Å. La taille de grains (figure 5.10 - (c)) a été également calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic d'intensité correspondant aux plans (200). Les grains déposés en R-HIPIMS ont une taille qui varie en

moyenne respectivement autour de 5 et 40 Å à 5 et 20 mTorr. Elmkhah et al. [153] ont déterminé une taille de grains de l'ordre de 150 Å dans des films de TiN réalisés sous polarisation du substrat à -100 V.

5.4 Stœchiométrie des échantillons

Nous avons caractérisé la stœchiométrie des films de TiN par microsonde de Casting décrite dans la section 2.5.2, page 59. Cette microsonde permet de réaliser des mesures quantitatives. La procédure consiste à étalonner le détecteur en mesurant un échantillon référence dont la concentration d'un élément est connue. Les substrats témoins utilisés pour déterminer la concentration des éléments Ti, N et O sont Pel6080 – Ti, Fe4N - std labo, Pel6080 – MgO et Pel6078 – C. Le volume minimal d'analyse étant de l'ordre du $1 \mu\text{m}^3$, seuls les échantillons ayant une épaisseur supérieure à $1 \mu\text{m}$ ont pu être caractérisés. Etant donné que les épaisseurs des films réalisés en HiPIMS sont inférieures à $1 \mu\text{m}$, seules les couches minces obtenues en procédé R-DC ont été analysées. Les résultats sont tracés sur la figure 5.11.

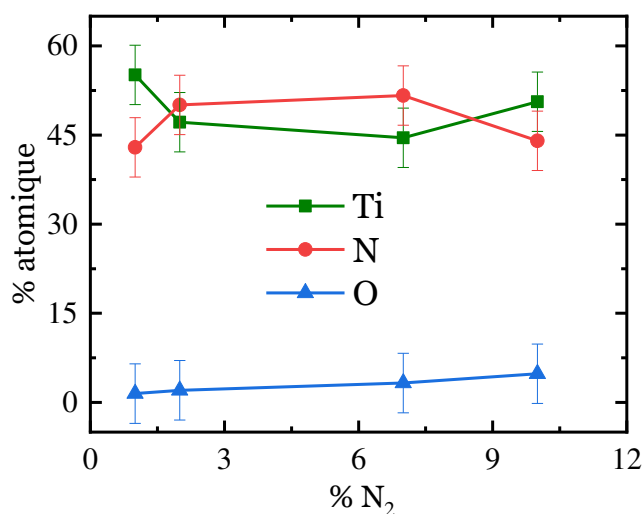


Figure 5.11 Variation du pourcentage atomique des éléments Ti, N et O, dans les films obtenus en procédé R-DC, $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3 \text{ mTorr}$, $z=5 \text{ cm}$.

Nous observons que les films déposés à 3 mTorr ont une stœchiométrie qui fluctue légèrement (dans la limite des barres d'erreur) avec le pourcentage d'azote. Cependant, bien que les gaz utilisés soient d'une grande pureté et que la pression limite dans la chambre avant chaque expérience est de l'ordre de 10^{-6} Torr, l'analyse des films révèle une contamination importante de ces derniers par l'oxygène dont la teneur augmente avec le pourcentage d'azote. Cette contamination est liée à l'oxygène présent dans le réacteur et qui provient des

fuites que nous estimons constantes durant toute la campagne de dépôts. L'augmentation de la teneur en oxygène avec le pourcentage d'azote est due à la chute de la vitesse de dépôt. En effet, la quantité d'oxygène dans le réacteur étant finie, les films qui croissent avec une faible vitesse de dépôt contiennent nécessairement plus d'oxygène.

Comme mentionné précédemment, les échantillons réalisés en procédé HiPIMS ayant une épaisseur inférieure à 1 μm , des mesures de la stœchiométrie ont été réalisées par la technique de spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS : secondary ion mass spectrometry).

Le principe de cette dernière est le suivant :

- Bombardement par un faisceau d'ions (ions primaires) de la surface à analyser.
- Les particules pulvérisées sont ionisées (ions secondaires) et accélérées vers un spectromètre de masse pour être caractérisées.

Nous avons utilisé l'appareil CAMECA IMS disponible à l'Institut Jean Lamour. Les mesures ont été effectuées par un faisceau d'ions primaires de 5 keV et d'ions secondaires de 3 keV. L'énergie d'impact est alors 2 keV. La surface analysée est de 100 μm^2 . Ces mesures permettent de réaliser des profils des éléments en fonction de la profondeur dans la couche.

Nous avons pu analyser les échantillons déposés en procédés R-DC et R-HiPIMS avec cette technique. La figure 5.12 représente les profils des rapports N/Ti des signaux SIMS, en fonction de la profondeur définie par rapport à la surface initiale de l'échantillon. On note que ces signaux sont difficiles à interpréter car l'ionisation de chaque élément dépend fortement de la composition chimique de son environnement. Nous avons supposé que la quantité d'oxygène dans les échantillons n'influence pas les signaux des éléments Ti et N, c'est-à-dire que le rapport N/Ti ne dépend que de la quantité de ces deux éléments dans la couche.

Tout d'abord, nous observons sur la figure 5.12 que les rapports N/Ti sont constants en fonction de la profondeur. Cela traduit une homogénéité des couches en profondeur. Ensuite, en procédé R-DC, nous pouvons observer une augmentation du rapport N/Ti lorsque le pourcentage d'azote augmente et elle est plus visible à 10 mTorr. Enfin, les rapports N/Ti ne varient quasiment pas en procédé R-HiPIMS.

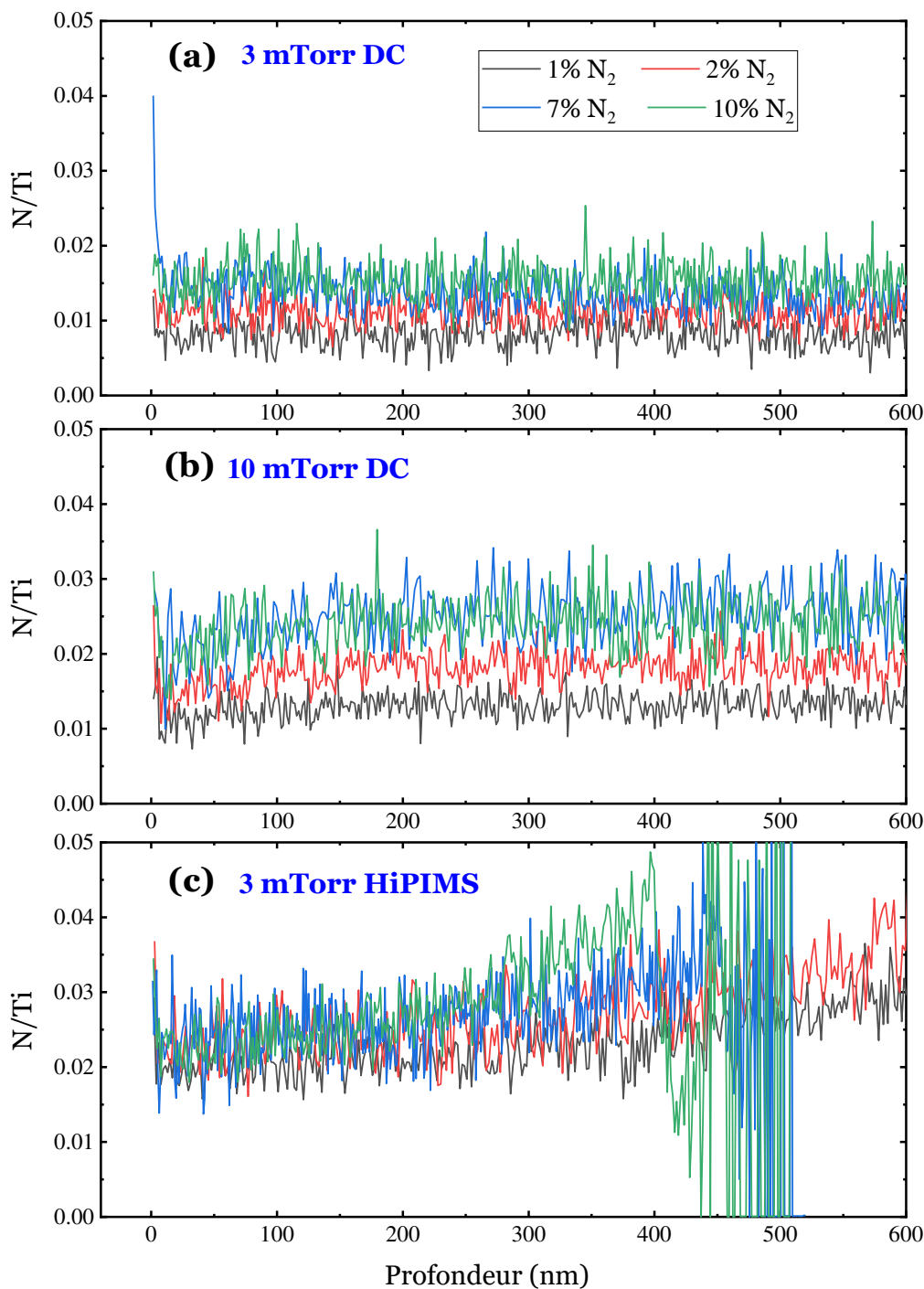


Figure 5.12 Rapports des intensités des signaux SIMS (N/Ti) en fonction de la profondeur dans les films, (a) et (b) à $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3 \text{ mTorr}$ et 10 mTorr , (c) $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3 \text{ mTorr}$, $z=5 \text{ cm}$.

Néanmoins, en procédé R-DC et à 3 mTorr, les mesures par microsonde ont montré que la teneur en azote est constante lorsqu'on augmente le pourcentage d'azote (figure 5.11). Ce résultat n'est pas cohérent avec celui obtenu par la méthode SIMS où l'on voit que le rapport

des signaux N/Ti augmente avec le pourcentage d'azote. Le titane et l'azote présentent en effet des raies d'émission X qui se superposent et qui rendent délicate la mesure de la composition de films de TiN par microsonde de Castaing. Ces résultats démontrent la difficulté de doser précisément nos films. Les résultats obtenus par SIMS montrent de manière qualitative que la concentration en azote dans les films tend à augmenter avec le pourcentage d'azote. Ainsi, la discussion sur les valeurs de paramètre de maille déterminées dans les paragraphes précédents devrait également tenir compte de cet effet.

Sur la figure 5.12, on constate aussi que les rapports N/Ti des signaux SIMS à 3 mTorr sont de l'ordre de 0.022 et 0.015 en procédés R-HiPIMS et R-DC, respectivement. Les échantillons élaborés en procédé R-HiPIMS semblent alors également, comme toutes les surfaces de la chambre plasma, saturés en azote. Le rapport N/Ti en procédé R-HiPIMS est égale à celui obtenu en procédé R-DC avec une forte concentration d'azote dans la chambre réactionnelle (10 mTorr et 10 % de N₂). Cette saturation des échantillons remarquée en mode R-HiPIMS, dès l'ajout de 1% d'azote, semble confirmer le phénomène supposé de saturation de la surface de la cible et est en très bon accord avec les comportements similaires déterminés grâce aux mesures des flux des atomes Ti (figure 3.24, page 93) et des ions Ti⁺ (figure 4.5, page 104).

5.5 Morphologie des échantillons

La morphologie des échantillons a été observée par microscopie à force atomique (AFM_ *Atomic Force Microscope*). La figure 5.13 montre des images AFM des échantillons réalisés en procédé R-DC. La topographie est plus lisse à 10 mTorr que celle à 3 mTorr. La rugosité de surface des échantillons est d'environ 400 nm à 3 mTorr et 70 nm à 10 mTorr.

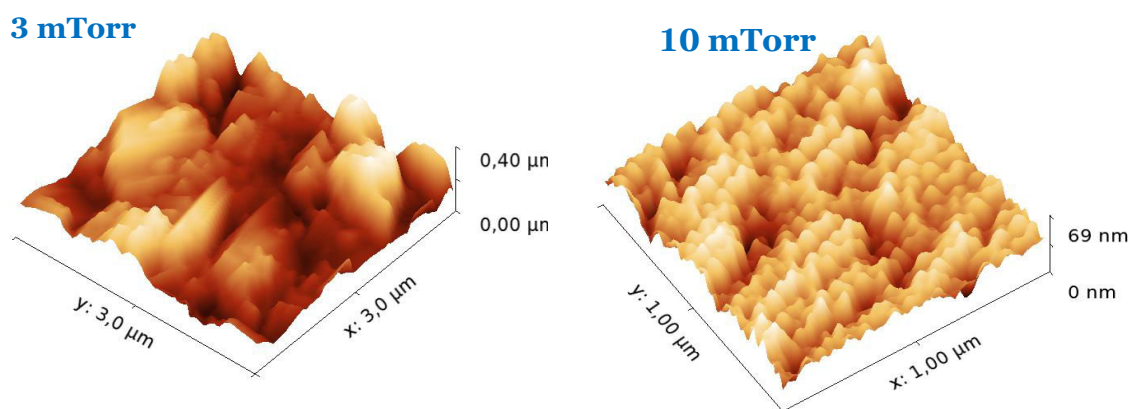


Figure 5.13 Images AFM des échantillons à 2% de N₂, $P_{DC} = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3 \text{ mTorr}$ (à gauche) et 10 mTorr (à droite), $z=5 \text{ cm}$.

Ce résultat est surprenant car on s'attendait à avoir un échantillon moins rugueux à 3 mTorr par rapport à 10 mTorr car les espèces pulvérisées apportent plus d'énergie (voir figure 5.6). Cette forte rugosité détectée à 3 mTorr pourrait être dû à la concurrence entre des colonnes d'orientations préférentielles différentes (voir figure 5.4) et aussi à la texture [100] de ces films.

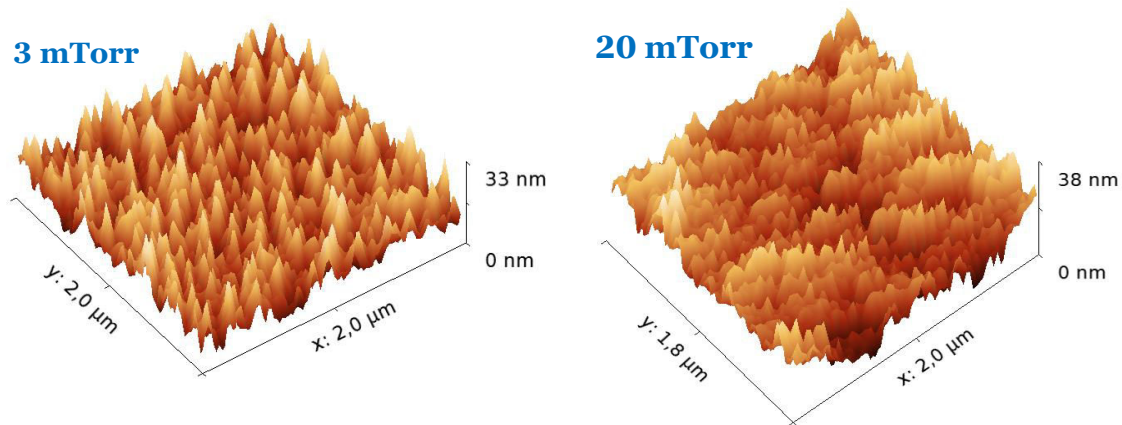


Figure 5.14 Images AFM des échantillons à 2% de N_2 , $P_{HiPIMS} = 350 W.cm^{-2}$, $p = 3 mTorr$ (à gauche) et $20 mTorr$ (à droite), $z=5 cm$.

En procédé HiPIMS, les échantillons ont une topographie lisse par rapport à ceux du R-DC. Une rugosité de l'ordre $\sim 35 nm$ a été mesurée. Ces surfaces lisses représentent probablement l'effet de dépôt des ions énergétiques (pop3 et pop4).

5.6 Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à la recherche de corrélations entre, les mesures des flux et des énergies déposés des espèces arrivant aux substrats, et les propriétés des films minces de TiN réalisés.

A partir des mesures d'épaisseurs déterminées par MEB, nous avons démontré que la vitesse dépôt évolue de manière semblable au flux des atomes Ti neutres, en fonction du pourcentage d'azote. En effet, l'évolution du flux mesuré par TD-LIF en procédé R-DC est en très bon accord avec la vitesse de dépôt. Ce résultat est très important car il valide les mesures réalisées par diode laser. En décharge R-HiPIMS, la vitesse de dépôt présente également une évolution similaire à celles des flux des espèces neutres (déterminés par TR-TDLIF) et ionisées (mesurés par spectrométrie de masse). L'effet surprenant observé, et supposé dû à la saturation de la surface de la cible dès l'ajout de 1% d'azote, a également été obtenu sur la vitesse de dépôt (celle-ci ne varie plus pour $\%N_2 \geq 1 \%$).

De plus, les mesures de diffraction des rayons X montre que les couches de nitrure de titane sont texturées suivant les deux familles de plans (111) et (200). Ces orientations ont été corrélées à l'énergie des espèces qui se déposent sur le substrat. En configuration DC, l'analyse de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction correspondant aux deux familles de plans et de l'énergie totale déposée des espèces, a permis de mettre en évidence que les plans métastables (200) apparaissent uniquement lorsque cette dernière est importante. Un seuil a été évalué/estimé à 10 mTorr et 1-2% N₂ et il correspond à 7.5×10^{14} eV.m⁻³. A 3 mTorr, l'énergie déposée étant plus grande que ce seuil, les films sont toujours texturés suivant les deux orientations [111] et [200]. [En procédé R-HiPIMS, les films réalisés sont uniquement orientés suivant les plans métastables (200) car l'énergie déposée est fortement influencée par les ions énergétiques.

Une partie du chapitre a été consacrée à la détermination de la stoechiométrie, par microsonde de Castaing et par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), des couches déposées en décharges R-DC et R-HiPIMS. L'analyse des films par microsonde a montré que la teneur en Ti se situe autour de 45%. La quantité d'oxygène parvenue à travers des fuites dans le réacteur étant constante, l'augmentation de la concentration en oxygène dans les films a été corrélée avec la vitesse de dépôt et par conséquent avec le flux des atomes Ti déposés. En procédé R-DC, les mesures SIMS montrent que le rapport N/Ti dans les couches augmente lorsque le pourcentage d'azote augmente dans le gaz, cette augmentation est plus visible à 10 mTorr. Les mesures SIMS en procédé R-HiPIMS confirme la saturation de toutes les parois du réacteur par l'azote dès l'ajout de 1% de N₂ dans le mélange gazeux.

La fin du chapitre a été consacrée à la détermination de la morphologie des dépôts par microscopie à force atomique. Tout d'abord, les dépôts en procédé R-HiPIMS sont moins rugueux que ceux en procédé R-DC. Cela a été attribué à la contribution des ions énergétiques (pop3 et pop4) qui atteignent le substrat. Cependant, un résultat surprenant a été trouvé en procédé R-DC. Les échantillons sont plus rugueux lorsque les particules déposées sont énergétiques. La forte rugosité semble être due à la concurrence entre la croissance de colonnes d'orientations préférentielles différentes, c'est-à-dire correspondant aux plans (111) et/ou (200).

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude des procédés de pulvérisation réactive cathodique magnétron continue basse puissance (DC_direct current) et pulsée haute puissance (HiPIMS_high power impulse magnetron sputtering). L'objectif global était de mesurer les flux et les énergies des espèces déposées et de déterminer leur influence sur les propriétés des couches minces de type TiN. Le nitrure de Titane a été choisi car, grâce à ses propriétés mécaniques, électriques et sa biocompatibilité, il a de nombreuses applications industrielles. Il est utilisé comme revêtement dur pour les outils de coupe, comme couche conductrice ou barrière de diffusion en microélectronique, et également pour revêtir les instruments chirurgicaux ou les prothèses.

Le but principal était d'adapter la technique de fluorescence induite par diode laser résolue en temps (TR-TDLIF : time resolved-tuneable diode laser induced fluorescence) développée durant la thèse qui précède celle-ci. Elle a été mise au point sur les atomes de Tungstène et nous souhaitons l'appliquer pour mesurer les fonctions de distributions en vitesse des atomes pulvérisés de Titane neutre et à l'état fondamental ($\lambda_{\text{transition}} = 398.176 \text{ nm}$). En effet, ces mesures sont essentielles pour pouvoir étudier leur transport et ainsi permettre de contrôler et ajuster les propriétés des films déposés. La TR-TDLIF est un diagnostic très performant qui combine de très bonnes résolutions spatiale, temporelle et spectrale. Les espèces déposées en décharge HiPIMS sont neutres et ionisées. Jusqu'à aujourd'hui, à notre connaissance, il n'existe pas de diodes laser permettant de sonder les ions, c'est-à-dire les atomes pulvérisés à l'état neutre qui sont ensuite ionisés par le plasma dense. Pour cette raison, les fonctions de distribution des ions ont été caractérisées par spectrométrie de masse résolue en temps.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit le réacteur plasma et le montage expérimental réalisé pour les mesures TR-TDLIF et TD-LIF (tunable diode-laser induced fluorescence : pour le procédé DC). Nous nous sommes focalisés sur les mesures dans la direction axiale (perpendiculaire à la surface de la cible) afin de pouvoir déterminer les flux et énergies déposés sur le substrat situé en face de la cible. Il est important de souligner que contrairement au cas du Tungstène, le signal de fluorescence des atomes de Titane est très faible. Il en résulte qu'en procédé HiPIMS, l'extraction du signal TR-TDLIF est très délicate à cause de la forte émission du plasma durant la décharge (fixée à 10 μs) et en début de post-décharge (durée

totale de la post-décharge=990 μ s). De très nombreux tests ont par conséquent été effectués (choix de la meilleure transition spectrale possible et optimisation du montage optique) et la puissance moyenne durant la décharge a été limitée à 350 W.cm⁻². De plus, les impulsions HiPIMS de forte puissance générant un bruit électrique très contraignant, nous avons traité le signal avec un filtre numérique en série de Fourier pour obtenir des mesures exploitables.

Le chapitre 3 concerne les mesures réalisées en procédés DC et HiPIMS par fluorescence induite par diode laser. Tout d'abord, les mesures TD-LIF effectuées en procédé DC ont montré que la distribution initiale (atomes énergétiques quittant la cible) de Stepanova (ou Thompson) devient, dans nos conditions, très rapidement une distribution gaussienne à cause des collisions avec le gaz durant le transport. En d'autres termes, la queue formée par les atomes les plus énergétiques, caractéristique de la distribution de Stepanova, disparaît. Nous avons alors réalisé une étude fine de ce phénomène afin d'évaluer les conditions limites pour lesquelles la distribution reste de type Stepanova. Au plus proche de la cible (~1 cm), nous avons remarqué qu'elle devenait déjà gaussienne dès 10 mTorr. Avec notre pression de travail la plus basse (3 mTorr), l'analyse des données a permis de définir que pour une distance par rapport à la cible supérieure à ~2 cm, la distribution de Stepanova avait déjà disparu. Enfin, en mode réactif (mélange Ar/N₂), nous avons obtenu, comme attendu, une diminution progressive de la quantité d'atomes pulvérisés avec le pourcentage de N₂. De plus, nous avons remarqué que lors de leur transport, les collisions Ti/Ar et Ti/N₂ sont équivalentes en terme d'échange d'énergie et que la vitesse moyenne des atomes énergétiques pulvérisés décroît linéairement avec la distance.

En procédé HiPIMS, les mesures TR-TDLIF des fonctions de distribution en vitesse axiale, réalisées avec une haute finesse spectrale (~10⁻³ pm) et avec de bonnes résolutions spatiale (3 mm³) et temporelle (~1 μ s), ont permis de mettre en évidence trois régimes de transport distincts. Le premier est le régime de transport balistique des atomes énergétiques EN (distribution anisotrope), le second est lié au régime de transport diffusif des atomes thermalisés TH (distribution isotrope) et le dernier, jamais identifié dans la littérature, est un régime que nous avons appelé "quasi-diffusif". Il correspond à une troisième population que nous avons nommée "QTH" et qui contiendrait des atomes "quasi-thermalisés" ayant une distribution pas encore parfaitement isotrope. Cette dernière est une population intermédiaire entre les deux premières et serait créée à partir d'une faible quantité (estimée à quelques pourcents) d'atomes EN en phase de thermalisation. Le nombre de collisions nécessaire pour qu'un atome EN d'énergie 3 eV devienne un atome QTH a été estimé à 5-6 collisions et un minimum de 7-8 collisions est requis pour former la fonction de distribution en vitesse isotrope TH (vitesse moyenne axiale = zéro). Cela signifie que cette population d'atomes QTH a un régime de transport très proche de celui des atomes TH mais avec une vitesse moyenne axiale non nulle et dirigée vers le substrat (ou le volume sondé), et qu'un atome EN passe par cette distribution QTH avant d'être thermalisé. De plus, il a été démontré que la forte chute du flux des atomes EN en s'éloignant de cible ne peut pas être expliquée en termes de pertes par collisions (pour devenir des atomes QTH puis TH) mais qu'elle est

principalement due à leur dispersion dans le cône d'émission/de pulvérisation. L'effet de la thermalisation sur les pertes d'atomes EN n'est pas clairement observé jusqu'à 5 cm de la cible, même à relativement haute pression pour un procédé magnétron (20 mTorr). Enfin, en décharge réactive-HiPIMS, un comportement surprenant a été observé. En effet, à pression et distance fixées, les quantités flux et énergie déposés par les atomes neutres de Titane EN, QTH et TH chutent fortement dès l'introduction de 1% d'azote dans le gaz Argon et qu'elles ne varient ensuite plus de manières significatives, dans nos conditions, avec la proportion d'azote dans le mélange gazeux ($1 \leq \% \text{ de } \text{N}_2 \leq 10$). Au regard de la complexité du problème, il peut être la conséquence de plusieurs processus, tels que l'ionisation de la vapeur pulvérisée, le changement de l'état de surface de la cible et/ou l'utilisation d'un court temps de décharge (10 μs). Afin de trouver une explication possible, cet effet nous a motivé à caractériser le comportement des ions par spectrométrie de masse, en particulier pour étudier l'effet de l'azote sur le premier processus mentionné.

Le chapitre 4 a donc été consacré à la mesure, en procédé HiPIMS, des fonctions de distribution en énergie des ions (IEDF : ions energy distribution function) métalliques (Ti^+ et Ti^{2+}) et des ions créés à partir du gaz porteur (N^+ , Ar^+ et N_2^+). Quatre populations d'ions (notées pop1 à pop4 et correspondant aux populations par ordre croissant en énergie) ont été mises en évidence grâce aux IEDFs résolues en temps (TR-IEDF). Ces 4 populations varient en fonction des conditions de travail (pression, pourcentage d'azote dans le mélange Ar/ N_2 et la distance par rapport à la cible).

En intégrant en énergie les TR-IEDFs des ions Ti^+ , pour chaque population, nous avons retrouvé le même comportement que celui obtenu sur les neutres, c'est-à-dire qu'au-delà de 1% d'azote, les distributions ne varient plus. Ce résultat a confirmé que la constance du flux de neutres n'est pas due à la variation possible de la fraction d'ionisation de la vapeur pulvérisée en plasma HiPIMS. Ce comportement semble donc pouvoir être expliqué par nos paramètres plasma, en particulier la relativement faible puissance HiPIMS (350 W/cm²) volontairement choisie pour les mesures TR-TDLIF et le faible temps de décharge (10 μs). Ces conditions ne permettraient pas de pulvériser suffisamment la couche de nitrure qui s'est formée sur la surface de la cible. C'est pourquoi nous avons conclu à une saturation en azote de la cible dès 1% de N_2 .

Dans la dernière section du chapitre 4, des hypothèses sur les origines possibles des 4 populations ont été proposées et discutées. Pour résumer, la corrélation entre la variation temporelle du flux des atomes Ti neutres TH et celles du signal et de l'énergie moyenne de pop1 prouve que cette dernière est créée à partir des atomes neutres thermalisés résiduels en fin de post-décharge. En termes de quantité et d'énergie moyenne, Pop2 dépend des conditions de décharge (pression et distance). Cela indique qu'une grande partie de cette population proviendrait des collisions entre pop3/pop4 et le gaz porteur durant leur transport (pop2 serait l'équivalent de la population QTH). Concernant pop3, elle représente la

population d'ions créés par le plasma principal (le plus dense). Mais au sujet de son transport, le potentiel plasma étant négatif durant la décharge, les ions devraient être principalement attiré par ce potentiel, or une fraction importante s'en échappe et atteint le spectromètre de masse. Différentes hypothèses sont proposées dans la littérature mais pour aboutir à une explication certaine, de nombreuses recherches complémentaires sont nécessaires. Enfin, la population 4 semble être liée aux ions présents au voisinage de la cathode qui sont soumis aux pics de tensions positives qui apparaissent peu après la coupure de la décharge (spécificité propre à notre générateur HiPIMS) et qui accéléreraient les ions des populations 1 et/ou 2.

Dans le chapitre 5, nous avons cherché à corrélérer nos mesures plasma avec les propriétés des couches minces de type TiN. Concernant la corrélation entre les flux des atomes neutres Ti déposés et les vitesses de dépôt (déterminées par MEB), un très bon accord a été trouvé t en procédé DC. En procédé HiPIMS, un très bon accord a été également montré entre les flux des espèces neutres et ionisées, et la vitesse de dépôt, c'est-à-dire que cette dernière ne varie plus au-delà de 1% d'azote.

L'orientation cristalline des couches minces (mesurée par DRX), suivant les plans (111) et/ou (200), a été corrélée avec l'énergie totale déposée (équation 5.1 page 125). Nous avons supposé qu'en l'absence de chauffage et de polarisation du substrat, l'énergie apportée au film durant la croissance provenait majoritairement de l'énergie des espèces Ti et Ti⁺ déposées, ainsi que de tous les autres types d'ions.

En procédé DC, où seuls les atomes pulvérisés neutres participent au dépôt, l'orientation cristalline suivant les plans métastables (200) est détectée lorsque l'énergie déposée est importante. Un seuil en énergie déposée a été évalué (7.5×10^{14} eV.m⁻³) lorsque les plans (200) apparaissent. Cette évaluation a été déterminée à 10 mTorr et 1-2% de N₂, sachant qu'à plus fort pourcentage, l'énergie déposée étant plus faible, seuls les plans (111) sont présents. L'énergie déposée à 3 mTorr étant, quel que soit le % de N₂, supérieure à ce seuil, la croissance suivant les plans (200) est toujours présente (en plus de celle suivant les plans (111)). En procédé HiPIMS, les dépôts réalisés sont uniquement orientés suivant les plans métastables (200) car l'énergie déposée est fortement influencée par les ions énergétiques.

• Perspectives :

De nombreuses perspectives peuvent être proposées pour continuer les travaux menés durant cette thèse. Nous n'en proposons que quelques-unes.

Dans un premier temps, il est évident que notre hypothèse de saturation de la surface de la cible en azote dès 1 % de N₂, dans nos conditions HiPIMS, nécessite des mesures complémentaires pour la confirmer. Nous proposons donc d'étudier l'influence des temps de décharge (et de la puissance) et de post-décharge sur ce phénomène de saturation. En effet, augmenter le temps de décharge et/ou la puissance HiPIMS devrait permettre de pulvériser

suffisamment la cible pour pouvoir observer des variations progressives, en termes de coefficient de pulvérisation et de propriétés des couches minces déposées, avec le % de N₂ (comme en procédé DC).

Ensuite, à moyen terme, une étude comparable pourrait être menée dans le cadre du dépôt d'oxyde de Titane (en mélange gazeux Ar/O₂) car c'est un oxyde déjà utilisé dans l'industrie et il a de nombreuses applications potentielles. L'une d'entre elles serait de pouvoir réaliser des dépôts conformes sur des substrats à géométries complexes.

Enfin, de manières plus générales et à plus long terme, ce type d'études/procédures pourraient être appliqué à d'autres types de matériaux. Concernant les fonctions de distribution en vitesse des atomes neutres, les diodes laser actuelles ne permettent de sonder que très peu d'éléments. Quant aux ions, les mesures par spectrométrie de masse résolues en temps peuvent apporter des informations fondamentales sur leurs distributions en énergie en fonction des paramètres plasma (mélange gazeux, pression, distance, puissance, temps de décharge et de post-décharge, ...). De plus, ces travaux expérimentaux pourraient servir de données d'entrée et/ou valider les modèles de ce type de procédés magnétron (DC et HiPIMS) qui sont très compliqués à développer et très gourmands en temps de calculs.

Tables des figures

Figure 1.1 Illustration schématique du processus de pulvérisation..... 10

Figure 1.2 Taux de pulvérisation du Titane en fonction de l'énergie de l'ion incident (Néon à gauche et Argon à droite) [2]. 10

Figure 1.3 (a)- Schéma de la vitesse de dérive des électrons associée à une cathode magnétron circulaire et plane. (b) piste d'érosion (racetrack). 12

Figure 1.4 Evolutions de la tension (bas) et la pression totale (haut) en procédé DC magnétron avec une cible d'Aluminium en fonction du débit d'oxygène. Les courbes vertes correspondent à l'ajout d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ durant les mesures alors que pour les courbes rouges, le pourcentage d'oxygène a été diminué. La pression partielle d'argon et le courant ont été maintenus constants à 2.2 mTorr et 0.3 A respectivement [5]. 14

Figure 1.5 (a) Illustration schématique d'une décharge HiPIMS (en rouge) avec un rapport cyclique de 1% : à puissances moyennes identiques, la cible "voit" une décharge DC de puissance instantanée 100 fois plus faible que pendant la décharge HiPIMS. (b) Evolutions de la tension et du courant magnétron pendant une impulsion HiPIMS (d'après [41])..... 16

Figure 1.6 (a) Dépôt d'un film mince d'atomes neutres de Ti sur un substrat de Silicium (dcMS). (b) Dépôt d'un film mince lorsqu'une partie des atomes métalliques incidents sont ionisés (HiPIMS). 16

Figure 1.7 Evolution temporelle du courant durant : (a) une impulsion HiPIMS de 400 μ s avec une cible de cuivre [64] et (b) une impulsion de 200 μ s avec une cible de graphite [65], pour différentes tensions durant le temps de décharge..... 17

Figure 1.8 Représentation schématique de l'auto-pulvérisation et du recyclage du gaz en procédé HiPIMS. A gauche, le schéma décrit l'auto-pulvérisation de la cible. A droite, il illustre le processus de recyclage des ions du gaz porteur. Y_{SE} et $Y_{i,t}$ ($i=t$ ou g pour la cible (target) ou le gaz) représentent le coefficient d'émission des électrons secondaires et le rendement de pulvérisation respectivement. α est la probabilité d'ionisation et β est la fraction des ions qui retournent vers la cible. δ est la probabilité du retour à la cible d'un atome neutre du gaz porteur [65]. 18

Figure 1.9 Evolution de la pression totale en fonction du débit d'oxygène (a) et d'azote (b) en décharge dc-MS et HiPIMS, avec une cible de Titane de 20 cm de diamètre, une pression partielle d'Argon fixée à 37 mTorr et puissance moyenne durant la décharge de 550 W/cm² (TON = 200 μ s ; f = 120 Hz). 19

Figure 1.10 Schéma global des phénomènes intervenant dans le dépôt par procédé magnétron (issu de [44]). Les lettres G et M représentent les espèces du gaz et les espèces métalliques (en rouge), respectivement.21

Figure 1.11 Représentation schématique du cône de pulvérisation et de la sphère de diffusion gouvernant le transport des atomes neutres entre la cible et le substrat.22

Figure 1.12 Fonctions de distribution en vitesse (suivant la direction radiale) des atomes pulvérisés neutres et ionisés de Titane à différents temps en procédé HiPIMS (figure issue de [97]).26

Figure 1.13 Mesures de la densité des atomes Ti et des ions Ti+ pour des temps de décharge (a) 200 μ s et (b) 1200 μ s (figures issues de [51]).26

Figure 1.14 Mesure, par spectroscopie d'émission optique, de la fonction de distribution en vitesse des atomes neutres Ti dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible [98].27

Figure 2.1 Le réacteur (image principale); Photographie de la cathode magnétron prise à l'intérieur de l'enceinte (image en haut à gauche de l'image principale).32

Figure 2.2 Configuration du champ magnétique mesuré devant la cathode magnétron. « z » est la distance par rapport à la surface la cible et « r » est la position radiale relative à l'axe de symétrie de la cible circulaire (issue de [81]).33

Figure 2.3 Evolutions temporelles typiques du courant et tension mesurés durant une impulsion HiPIMS (PHiPIMS = 350 W/cm², 20 mTorr, dans un plasma d'argon pur, Ton = 10 μ s et f = 1kHz).34

Figure 2.4 Spectres d'émission optique mesurés en mode DC et HiPIMS. 10 mTorr, PDC = 3.50 W/cm², PHiPIMS = 350 W/cm², Argon pur. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de l'intensité de la raie de Titane neutre à l'état fondamental ($\lambda = 363.5$ nm).35

Figure 2.5 Schéma du principe de LIF. Un photon de l'énergie $h\nu = E_j - E_i$ excite la transition ($|i\rangle \rightarrow |j\rangle$). Le signal de fluorescence correspond à l'émission spontanée ($|j\rangle \rightarrow |k\rangle$).36

Figure 2.6 Recombinaison des électrons de la bande de conduction (région n) avec les trous de la bande de valence (région p) lors du passage d'un courant électrique dans une jonction (p-n) d'un semi-conducteur [120]. (b) Représentation schématique de l'empilement des hétérojonctions d'une diode laser (A et B du schéma représentent deux matériaux semiconducteurs d'indices de réfraction différents).38

Figure 2.7 Illustration des modes lasers obtenus par la cavité de la diode.39

Figure 2.8 Rampe de courant asymétrique injectée dans la diode laser et générant ainsi un balayage périodique de la longueur d'onde.40

Figure 2.9 Schéma de principe de la cavité externe (étendue) en utilisant un réseau en montage Littrow.40

Figure 2.10 Schéma de la transition I utilisée pour les mesures de fluorescence.42

Figure 2.11 Représentation schématique du montage expérimental développé pour mener les mesures de fluorescence.42

Figure 2.12 Profil de fluorescence typique des atomes de Titane neutres pulvérisés et signal de l'interféromètre Fabry-Pérot enregistrés sur l'oscilloscope pendant les mesures TD-LIF. La conversion de l'échelle temporelle en longueur d'onde a été obtenue en utilisant les équations (2.4) et (2.6).43

Figure 2.13. Profil typique de TD-LIF (AVDF), mesuré en décharge DC, et qui peut être ajusté par une fonction Gaussienne d'atomes thermalisés et une fonction de Stepanova d'atomes énergétiques.	46
Figure 2.14 Schéma de de principe de la TR-TDLIF utilisé pour la synchronisation des différents signaux. La rampe de courant de la diode laser est cadencée à 5 Hz et déclenche 180 impulsions HiPIMS de fréquence 1kHz.	48
Figure 2.15 Principe de la méthode développée pour obtenir la résolution temporelle de la TR-TDLIF. Il est considéré que pendant l'impulsion HiPIMS N°i la mesure est faite à $\square_{laser}=\square_i$	49
Figure 2.16 Signal typique de TR-TDLIF d'une mesure en procédé HiPIMS ($z = 1.3$ cm, $R0 = 1.3$ cm, $p = 20$ mTorr, $\text{PHiPIMS} = 350\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et Argon pur).....	50
Figure 2.17 Exemple de signal TR-TDLIF mesuré durant la période HiPIMS N° 150 (en bleu) et filtré par décomposition en série de Fourier (en rouge).	51
Figure 2.18 Signal TR-TDLIF complet et filtré par la décomposition en série de Fourier. (b) Coupes horizontales caractéristiques de la figure (a) montrant les AVDFs à $t = 11$ et 102 \square s. ($z = 1.3$ cm, $R0 = 1.3$ cm, $p = 20$ mTorr, $\text{PHiPIMS} = 350\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et Argon pur).	51
Figure 2.19 (a) Photographie du spectromètre Hiden EQP 300 monté sur le réacteur (gauche de la photographie). (b) Schéma du spectromètre.	54
Figure 2.20 (a) Représentation schématique du montage expérimentale pour mener les mesures avec le spectromètre de masse (SM sur la figure). (b) Illustration des signaux permettant l'acquisition des mesures résolues en temps.....	56
Figure 2.21 Caractéristique typique obtenue avec la sonde électrostatique (issue de [129]).	57
Figure 2.22. Représentation schématique du processus de diffraction de Bragg.	58
Figure 2.23. Photographie du diffractomètre D8 Advance.	59
Figure 2.24. Imagerie MEB de la tranche d'un dépôt de nitrure de titane par procédé R-DC.	60
Figure 3.1 Signal de LIF en décharge à 100W-DC pour les deux transitions atteignables par la diode laser en argon pur, 3 mTorr, 2 cm et à $R0 = 1.3$ cm.	62
Figure 3.2 Signaux TD-LIF mesurés en fonctions de la distance z par rapport à la surface de la cible, en Argon pur, $R0 = 1.3$ cm, $\text{PDC} = 5\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $p = 10$ mTorr.	64
Figure 3.3 (a) Montage réalisé pour effectuer les mesures TD-LAS. (b) Signaux typiques mesurés à l'oscilloscope.	65
Figure 3.4 Comparaison entre les AVDFs mesurées par TD- LIF (vitesses axiales v_z) et par TD-LAS (vitesses radiales v_r), à $z=8$ cm de la cible, en Argon pur, $\text{PDC}=5\text{W}/\text{cm}^2$, pour les deux pressions 10 mTorr (a) et 20 mTorr (b).	66
Figure 3.5 Analyses des signaux TD- LIF, d'une part à 3 mTorr et pour $z = 1.1$ et 2 cm, et d'autre part à 10 mTorr et pour $z = 1.1$ 2 cm. $\text{PDC} = 5$ W/cm ² et en Ar pur. G+G : signifie que nous avons ajusté par une fonction gaussienne la population des atomes TH et également par une gaussienne celle des atomes EN. G+S : nous avons ajusté par une fonction gaussienne la population des atomes TH et par une fonction de Stepanova celle des atomes EN.	68
Figure 3.6 (a) Evolution, en fonction du % de N ₂ dans le mélange Ar/N ₂ , de l'intensité de la raie d'émission optique du titane neutre à $\lambda=363$ nm. Les mesures ont été normalisées par	

rapport à l'intensité mesurée en Ar pur. (b) Variation de la tension à la cathode. À 3 mTorr et PDC = 5W/cm².70

Figure 3.7 Evolution, en fonction du % de N₂ dans le mélange Ar/N₂, du signal TD-LIF, à 3 mTorr, PDC=5W/cm², R₀ = 1.3 cm et z = 1.1 cm. Les signaux bruts sont en traits pleins, et en tirets l'ajustement théorique correspondant (le modèle G+S a été utilisé ici).72

Figure 3.8 Evolutions des flux des atomes énergétiques (a)-(b) et thermalisés (c)-(d), en fonction de la distance z, pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à PDC=5W/cm², R₀ = 1.3 cm, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.73

Figure 3.9 Evolutions des densités (a)-(b) et des températures (c)-(d) des atomes thermalisés, en fonction de la distance z, pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à PDC = 5W/cm², R₀ = 1.3 cm, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.75

Figure 3.10 Evolutions des énergies moyennes $\langle EEN \rangle$ (a)-(b) et des vitesses moyennes $\langle v_z \rangle_{EN}$ (c)-(d) des atomes énergétiques, en fonction de la distance z, pour plusieurs mélanges Ar/N₂, à PDC = 5W/cm², R₀ = 1.3 cm, et les deux pressions 3 mTorr et 10 mTorr.77

Figure 3.11 Ajustement théorique, à $t = 10.7 \mu s$ du début de la décharge ($T_{on}=10 \mu s$ et $T_{off} = 990 \mu s$), de la population des atomes énergétiques par une gaussienne, à 20 et 5 mTorr, PHiPIMS = 350 W/cm², z = 1.3 cm, R₀ = 1.3 cm et en argon pur.79

Figure 3.12 (a) Signal TD-LIF mesuré en décharge DC sur les atomes W à l'état métastable. L'ajustement théorique des atomes EN est réalisé par une fonction de Stepanova. (b) Superposition des gaussiennes des atomes W-EN (en noir) mesurées entre $t=8$ et $60 \mu s$ en procédé HiPIMS. Les deux graphes (a) et (b) sont issus de [81] et ont été obtenus à z = 2 cm et p = 30 mTorr. (c) Signal TD-LIF des atomes Ti en décharge DC. L'ajustement théorique des atomes EN est réalisé par une gaussienne. (d) Superposition des gaussiennes des atomes Ti-EN mesurées entre $t=5$ et $30 \mu s$ en procédé HiPIMS, à p = 5 mTorr et z = 1.3 cm.79

Figure 3.13 Fonctions de distribution en vitesse des atomes de Ti neutre mesurées par TR-TDLIF, à p = 20 mTorr, z = 2 cm, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS = 350W.cm⁻², en argon pur, et pour différents temps caractéristiques dans la post-décharge ($T_{on}=10 \mu s$ et $T_{off}=990 \mu s$) : (a) 10.7 μs , (b) 17 μs , (c) 23 μs et (d) 102 μs [136].81

Figure 3.14 Variations temporelles de la densité (a), du flux déposé (b) et de l'énergie déposée (c) des atomes thermalisés (TH), énergétiques (EN) et quasi-thermalisés (QTH). Variation temporelle de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ des atomes EN (d). p = 20 mTorr, z = 1.3 cm, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS = 350W.cm⁻², en argon pur [136].83

Figure 3.15 Variations temporelles des densités des populations TH, QTH et EN. p = 20 mTorr, z = 1.3 et 8 cm, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS = 350W.cm⁻², en argon pur.84

Figure 3.16 Evolutions temporelles de la densité absolue des atomes TH mesurée par TR-TDLAS et de la densité relative des atomes TH mesurée par TR-TDLIF, entre 600 et 1000 μs , p = 20 mTorr, z = 8 cm, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS = 350W.cm⁻², en argon pur.85

Figure 3.17 Signaux TR-TDLIF, mesurés à z=1.3, 3 et 5 cm, p = 20 mTorr, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS = 350W.cm⁻², en argon pur.86

Figure 3.18 Évolutions temporelles des flux déposés (a), (b) et (c) et énergies déposées (d), (e) et (f) des atomes Ti EN, QTH et TH, à z=1.3, 3 et 5 cm, p = 20 mTorr, R₀ = 1.3 cm, PHiPIMS=350W.cm⁻², en argon pur.87

Figure 3.19 Variations, en fonction de la distance z , des flux déposés (Φ_{ENint} , Φ_{QTHint} , Φ_{THint}) ((a) et (b)) et des énergies déposées (E_{ENint} , E_{QTHint} , E_{THint}) ((c) et (d)), intégrés durant une période HiPIMS (1 ms), à $p = 5$ et 20 mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.....88

Figure 3.20 Signaux TR-TDLIF, mesurés à $z = 1.3$ et 5 cm, $p = 5$ mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.....89

Figure 3.21 (a) Schéma du cône de pulvérisation. (b) Flux déposés des atomes EN corrigés par l'effet de la dispersion des atomes dans le cône d'émission, en fonction de la distance z , à $R_0 = 1.3$ cm, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, en argon pur.....89

Figure 3.22 Mesures TR-TDLIF sur les atomes Ti pour différents mélanges Ar/N₂, à $p = 20$ mTorr, $z = 1.3$ cm, $R_0 = 1.3$ cm et $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W cm}^{-2}$ 91

Figure 3.23 Évolutions temporelles, en fonction du % de N₂, des flux déposés (a), (b) et (c) et énergies déposées (d), (e) et (f) des atomes Ti EN, QTH et TH, à $z = 1.3$ cm, $p = 20$ mTorr, $R_0 = 1.3$ cm, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$92

Figure 3.24 Variations des flux déposés durant une période HiPIMS (Φ_{ENint} , Φ_{QTHint} , Φ_{THint} , $\Phi_{Totalint}$) en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange. Evolutions des énergies déposées correspondantes (E_{ENint} , E_{QTHint} , E_{THint} , $E_{Totalint}$). $p = 20$ mTorr, $z = 1.3, 3$ et 5 cm, $R_0 = 1.3$ cm et $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$93

Figure 3.25 Fraction (en %) du flux déposé par chaque population en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange. $p = 20$ mTorr, $z = 1.3, 3$ et 5 cm, $R_0 = 1.3$ cm et $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$94

Figure 3.26 Variations temporelles de la densité électronique mesurée par sonde de Langmuir en fonction de %N₂ dans le gaz. A $p = 20$ mTorr, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et $z = 6.5$ cm.94

Figure 4.1 IEDFs moyennées en temps (TA) de Ti⁺ et Ti²⁺, mesurées avec les mêmes réglages du spectromètre de masse, en procédé DC à gauche (PDC = 3.5 W/cm²) et en procédé HiPIMS à droite ($\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$). $p = 5$ mTorr, $z = 5$ cm, $r = 0$ cm et pour différents mélanges gazeux Ar/N₂.99

Figure 4.2 Mesure typique des TR-IEDFs des ions Ti⁺ en procédé HiPIMS (en argon pur, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $p = 5$ mTorr et à $z = 5$ cm)..... 100

Figure 4.3 (a) TR-IEDFs des ions Ti⁺ mesurées en argon pur, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $p = 20$ mTorr et à $z = 5$ cm. TR-IEDF obtenue à $\Delta t = 26 \mu\text{s}$, donc pour les temps compris entre 26 et 46 μs (représentés entre les tirets en pointillés sur (a)) car la porte de mesure est de $T = 20 \mu\text{s}$ (b), et à $\Delta t = 36 \mu\text{s}$ (c) du début de la décharge. 101

Figure 4.4 Evolutions temporelles des quatre populations de Ti⁺ en décharge HiPIMS, en argon pur, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $z = 5$ cm et à 5 et 20 mTorr..... 102

Figure 4.5 Evolutions temporelles des quatre populations des ions Ti⁺ durant une période HiPIMS, avec différents mélanges gazeux, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$, $z = 5$ cm et à $p = 20$ mTorr. 104

Figure 4.6 Variations des populations des ions Ti⁺ en fonction de la proportion de N₂ dans le mélange Ar/N₂, à $z = 5$ cm, $\Phi_{HiPIMS} = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, et à $p = 5$ (à gauche) et 20 (à droite) mTorr..... 104

Figure 4.7 TR-IEDFs des ions Ti^+ , N^+ et Ti^{2+} , à $z = 5$ cm, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 5$ et 20 mTorr, et 3% de N_2 dans le mélange gazeux. 106

Figure 4.8 Variations des populations des ions N^+ en fonction du pourcentage d'azote, à $z = 5$ cm, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et $p = 5$ mTorr..... 107

Figure 4.9 TR-IEDFs des ions Ar^+ et N^{2+} , à $z = 5$ cm, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 5$ mTorr et 3% de N_2 dans le mélange gazeux. 108

Figure 4.10 Evolutions temporelles de la population 1 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 0 et 2 eV (courbes du haut), et de l'énergie moyenne (courbes du bas), en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, argon pur. 109

Figure 4.11 Evolutions temporelles de la population 2 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 2 et 15 eV (courbes du haut), et de l'énergie moyenne (courbes du bas), en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, argon pur. 111

Figure 4.12 Comparaison des distributions en énergie des ions Ti^+ et Ti^{2+} , à 20 mTorr, 5 cm de la cible, $\Delta t = 26 \mu s$, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et en argon pur. 111

Figure 4.13 (a) Exemples de zones d'ionisation « spokes » se déplaçant dans la direction azimutale $E \times B$. Les images ont été obtenues avec une caméra ICCD et avec différents temps d'exposition (issues de [147]) . (b) Modélisation d'une structure spokes par une configuration « double layer » montrant une forme asymétrique du potentiel dans la direction azimutale (issue de [150]). 112

Figure 4.14 Evolutions temporelles de la population 3 des ions Ti^+ , intégrée en énergie entre 15 et 50 eV, en fonction de la pression, à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite). $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, argon pur..... 113

Figure 4.15 TR-IEDFs des ions Ar^+ , N^{2+} , Ti^+ , N^+ et Ti^{2+} à 3 mTorr, $z = 5$ cm de la cible, $\Delta t = 30 \mu s$, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et 3% N_2 dans le gaz. 114

Figure 4.16 Evolution de la tension sur la cathode magnétron, à $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, 20 mTorr et en argon pur. 116

Figure 4.17 TR-IEDFs des ions Ti^+ , à 20 et 3 mTorr, $z = 12$ cm de la cible, $\Delta t = 30 \mu s$, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et en argon pur..... 117

Figure 4.18 Evolutions temporelles de population 4 des ions Ti^+ intégrée en énergie (a) et (b), et de l'énergie moyenne en fonction de la pression à $z = 5$ cm (à gauche) et $z = 12$ cm (à droite), $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et en argon pur. 117

Figure 5.1 Variations du flux des atomes neutres Ti et de la vitesse de dépôt, en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux, avec $PDC = 5 \text{ W.cm}^{-2}$, à 3 mTorr (à gauche) et 10 mTorr (à droite)..... 121

Figure 5.2 Variations du flux intégré en énergie des ions Ti^+ , du flux total des atomes neutres Ti et de la vitesse de dépôt, en fonction de la proportion de N_2 dans le mélange Ar/N_2 , en plasma $HiPIMS$, $z = 5$ cm, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$ et $p = 20$ mTorr..... 122

Figure 5.3 Variations de la vitesse de dépôt et du flux des ions Ti , en fonction du pourcentage d'azote, à $z = 5$ cm, $PHiPIMS = 350 \text{ W.cm}^{-2}$, $p = 3$ et 5 mTorr. 122

Figure 5.4 Diffractogrammes des rayons X des dépôts de TiN , en procédé DC, pour différents mélanges gazeux. $PDC = 5 \text{ W/cm}^2$, $p = 3$ mTorr (à gauche) et 10 mTorr (à droite). 124

Figure 5.5 Variations de l'intensité XRD des plans (111) et (002) des dépôts TiN en fonction du % de N₂. PDC = 5 W/cm², p = 3 mTorr (à gauche) et 10 mTorr (à droite). 125

Figure 5.6 Energie totale déposée par les atomes neutres Ti, en fonction du pourcentage d'azote, en procédé DC (PDC = 5 W/cm²), z=5 cm, p = 3 mTorr et 10 mTorr..... 125

Figure 5.7 Variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de N₂, à PDC = 5 W.cm-2, p = 3 mTorr et 10 mTorr. 127

Figure 5.8 Variation du paramètre de maille en fonction du pourcentage de N₂, à PDC = 5 W.cm-2, p = 3 et 10 mTorr. 128

Figure 5.9 Diffractogrammes des rayons X des dépôts de TiN, pour différents mélanges gazeux, PHiPIMS = 350 W/cm², p = 5 et 20 mTorr, z=5 cm..... 129

Figure 5.10 Variations de l'intensité du pic de diffraction X (200) (a), du paramètre de maille (b) et de la taille des grains (c), en fonction du pourcentage de N₂, PHiPIMS = 350 W.cm-2, p = 5 mTorr et 20 mTorr, z=5 cm. 130

Figure 5.11 Variation du pourcentage atomique des éléments Ti, N et O, dans les films obtenus en procédé R-DC, PDC = 5 W.cm-2, p = 3 mTorr, z=5 cm..... 131

Figure 5.12 Rapports des intensités des signaux SIMS (N/Ti) en fonction de la profondeur dans les films, (a) et (b) à PDC = 5 W.cm-2 , p = 3 mTorr et 10 mTorr, (c) PHiPIMS = 350 W.cm-2 , p = 3 mTorr, z=5 cm..... 133

Figure 5.13 Images AFM des échantillons à 2% de N₂, PDC = 5 W.cm-2, p = 3 mTorr (à gauche) et 10 mTorr (à droite), z=5 cm. 134

Figure 5.14 Images AFM des échantillons à 2% de N₂, PHiPIMS = 350 W.cm-2, p = 3 mTorr (à gauche) et 20 mTorr (à droite), z=5 cm..... 135

Références

- [1] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.)
- [2] Yamamura Y and Tawara H 1996 Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence Atomic Data and Nuclear Data Tables 62 149–253
- [3] Phelps A V and Petrovic Z L 1999 Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons Plasma Sources Sci. Technol. 8 R21–R44
- [4] Kay E 1963 Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth Journal of Applied Physics 34 760–8
- [5] Depla D, Mahieu S and Greene J E 2010 Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology ed P M Martin (Amsterdam: Elsevier)
- [6] Kelly P J, West G, Kok Y N, Bradley J W, Swindells I and Clarke G C B 2007 A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes Surface and Coatings Technology 202 952–6
- [7] Park J-H, Ahn K-J, Na S-I and Kim H-K 2011 Effects of deposition temperature on characteristics of Ga-doped ZnO film prepared by highly efficient cylindrical rotating magnetron sputtering for organic solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells 95 657–63
- [8] Shin B-K, Lee T-I, Park J-H, Park K-I, Ahn K-J, Park S-K, Lee W and Myoung J-M 2011 Preparation of Ga-doped ZnO films by pulsed dc magnetron sputtering with cylindrical rotating target for thin film solar cell applications Applied Surface Science 258 834–8
- [9] Thornton J A 1974 Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings Journal of Vacuum Science and Technology 11 666–70
- [10] Window B and Savvides N 1986 Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 4 453–6
- [11] Krupanidhi S B and Sayer M 1984 Position and pressure effects in rf magnetron reactive sputter deposition of piezoelectric zinc oxide Journal of Applied Physics 56 3308–18
- [12] Mahieu S, Ghekiere P, De Winter G, Heirwegh S, Depla D, De Gryse R, Lebedev O I and Van Tendeloo G 2005 Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers Journal of Crystal Growth 279 100–9

- [13] Carrasco C, Segers L, Benavente B and Vergara V 2004 Titanium nitride coatings on copper alloy prepared by dc reactive magnetron sputtering *Journal of Materials Processing Technology* 145 371–6
- [14] Wu H Z, Chou T C, Mishra A, Anderson D R, Lampert J K and Gujrathi S C 1990 Characterization of titanium nitride thin films *Thin Solid Films* 191 55–67
- [15] Aita C R 1998 Tailored Ceramic Film Growth at Low Temperature by Reactive Sputter Deposition *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 23 205–74
- [16] Anders A 2017 Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiP-IMS) *Journal of Applied Physics* 121 171101
- [17] Strijckmans K, Schelfhout R and Depla D 2018 Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process *Journal of Applied Physics* 124 241101
- [18] Gartland P O 1977 Adsorption of oxygen on clean single crystal faces of aluminium *Surface Science* 62 183–96
- [19] Österlund L, Zoric-acute I and Kasemo B 1997 Dissociative sticking of O₂ on Al (111) *Phys. Rev. B* 55 15452–5
- [20] Depla D and De Gryse R 2004 Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering *Surface and Coatings Technology* 183 190–5
- [21] Depla D and De Gryse R 2004 Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation *Surface and Coatings Technology* 183 184–9
- [22] Güttler D, Grötzschel R and Möller W 2007 Lateral variation of target poisoning during reactive magnetron sputtering *Applied Physics Letters* 90 263502
- [23] Depla D, Mahieu S and De Gryse R 2009 Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties *Thin Solid Films* 517 2825–39
- [24] Abadias G, Koutsokeras L E, Dub S N, Tolmachova G N, Debelle A, Sauvage T and Villechaise P 2010 Reactive magnetron cosputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti–Zr–N and Ti–Ta–N *Journal of Vacuum Science & Technology A* 28 541–51
- [25] Konstantinidis S 2003 RF amplified magnetron source for efficient titanium nitride deposition *Surface and Coatings Technology* 174–175 100–6
- [26] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S, Dauchot J P, Wautelet M and Hecq M 2002 Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 1488–91
- [27] Christou C and Barber Z H 2000 Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 2897–907
- [28] Rosnagel S M and Hopwood J 1994 Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 12 449–53
- [29] Zhong G and Hopwood J 1999 Ionized titanium deposition into high aspect ratio vias and trenches *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 17 405–9

-
- [30] Rossnagel S M 1998 Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 16 2585–608
- [31] Hopwood J 1998 Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects *Physics of Plasmas* 5 1624–31
- [32] Bretagne J, Laporte C B, Gousset G, Leroy O, Minea T M, Pagnon D, Poucques L de and Touzeau M 2003 Fundamental aspects in non-reactive and reactive magnetron discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 S33–S42
- [33] Zhang J Q, Setsuhara Y, Ariyasu T and Miyake S 1996 Characterization of helicon wave plasma designed for direct current sputtering *Journal of Vacuum Science & Technology A* 14 2163–8
- [34] Boisse-Laporte C, Leroy O, de Poucques L, Agius B, Bretagne J, Hugon M C, Teulé-Gay L and Touzeau M 2004 New type of plasma reactor for thin film deposition: magnetron plasma process assisted by microwaves to ionise sputtered vapour *Surface and Coatings Technology* 179 176–81
- [35] Yonesu A, Kato T, Takemoto H, Nishimura N and Yamashiro Y 1999 Cylindrical DC Magnetron Sputtering Assisted by Microwave Plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 4326
- [36] Nouvellon C, Konstantinidis S, Dauchot J P, Wautelet M, Jouan P Y, Ricard A and Hecq M 2002 Emission spectrometry diagnostic of sputtered titanium in magnetron amplified discharges *Journal of Applied Physics* 92 32–6
- [37] Yamashita M, Setsuhara Y, Miyake S, Kumagai M, Shoji T and Musil J 1999 Studies on Magnetron Sputtering Assisted by Inductively Coupled RF Plasma for Enhanced Metal Ionization *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 4291
- [38] Gudmundsson J T 2010 The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool *Vacuum* 84 1360–4
- [39] Foster J E, Wang W, Wendt A E and Booske J 1998 Antenna sputtering in an internal inductively coupled plasma for ionized physical vapor deposition *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 16 532–5
- [40] Imbert J-C, de Poucques L, Boisse-Laporte C, Bretagne J, Hugon M C, Pagnon D, Pitach P, Teulé-Gay L and Touzeau M 2008 Experimental study of a radio-frequency Ionized Physical Vapour Deposition process: Contamination by the internal coil *Thin Solid Films* 516 4700–8
- [41] Kouznetsov V, Macák K, Schneider J M, Helmersson U and Petrov I 1999 A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities *Surface and Coatings Technology* 122 290–3
- [42] Bohlmark J, Lattemann M, Gudmundsson J T, Ehiasarian A P, Aranda Gonzalvo Y, Brenning N and Helmersson U 2006 The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge *Thin Solid Films* 515 1522–6
- [43] Anders A, Andersson J and Ehiasarian A 2007 High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering *Journal of Applied Physics* 102 113303
- [44] Gudmundsson J T, Brenning N, Lundin D and Helmersson U 2012 High power impulse magnetron sputtering discharge *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 030801
-

-
- [45] Anders A 2014 A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) *Surface and Coatings Technology* 257 308–25
- [46] Horwat D and Anders A 2010 Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges *Journal of Applied Physics* 108 123306
- [47] Gudmundsson J T, Lundin D, Brenning N, Raadu M A, Huo C and Minea T M 2016 An ionization region model of the reactive Ar/O₂ high power impulse magnetron sputtering discharge *Plasma Sources Science and Technology* 25 065004
- [48] Minea T M, Costin C, Revel A, Lundin D and Caillault L 2014 Kinetics of plasma species and their ionization in short-HiPIMS by particle modeling *Surface and Coatings Technology* 255 52–61
- [49] Fekete M, Hnilica J, Vitelaru C, Minea T and Vašina P 2017 Ti atom and Ti ion number density evolution in standard and multi-pulse HiPIMS *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 365202
- [50] Fekete M, Bernátová K, Klein P, Hnilica J and Vašina P 2019 Evolution of discharge parameters and sputtered species ionization in reactive HiPIMS with oxygen, nitrogen and acetylene *Plasma Sources Sci. Technol.* 28 025011
- [51] Vašina P, Fekete M, Hnilica J, Klein P, Dosoudilová L, Dvořák P and Navrátil Z 2015 Determination of titanium atom and ion densities in sputter deposition plasmas by optical emission spectroscopy *Plasma Sources Science and Technology* 24 065022
- [52] Ehiasarian A P, Münz W-D, Hultman L, Helmersson U and Petrov I 2003 High power pulsed magnetron sputtered Cr_Nx films *Surface and Coatings Technology* 163–164 267–72
- [53] Lundin D, Čada M and Hubička Z 2015 Ionization of sputtered Ti, Al, and C coupled with plasma characterization in HiPIMS *Plasma Sources Science and Technology* 24 035018
- [54] Tsikata S, Vincent B, Minea T, Revel A and Ballage C 2019 Time-resolved electron properties of a HiPIMS argon discharge via incoherent Thomson scattering *Plasma Sources Science and Technology* 28 03LT02
- [55] Anders A 2008 *Cathodic arcs: from fractal spots to energetic condensation* (New York, NY: Springer)
- [56] Panjan P, Gselman P, Kek-Merl D, Čekada M, Panjan M, Dražić G, Bončina T and Zupanič F 2013 Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques *Surface and Coatings Technology* 237 349–56
- [57] Sarakinos K, Alami J and Wuttig M 2007 Process characteristics and film properties upon growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 2108–2114
- [58] Sittinger V, Ruske F, Werner W, Jacobs C, Szyszka B and Christie D J 2008 High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides *Thin Solid Films* 516 5847–59
- [59] Magnus F, Ingason A S, Sveinsson O B, Olafsson S and Gudmundsson J T 2011 Morphology of TiN thin films grown on SiO₂ by reactive high power impulse magnetron sputtering *Thin Solid Films* 520 1621–4
- [60] Magnus F, Ingason A S, Olafsson S and Gudmundsson J T 2012 Nucleation and Resistivity of Ultrathin TiN Films Grown by High-Power Impulse Magnetron Sputtering *IEEE Electron Device Letters* 33 1045–7

-
- [61] Ruske F, Pflug A, Sittinger V, Werner W, Szyszka B and Christie D J 2008 Reactive deposition of aluminium-doped zinc oxide thin films using high power pulsed magnetron sputtering *Thin Solid Films* 516 4472–7
- [62] Shayestehaminzadeh S, Tryggvason T K, Karlsson L, Olafsson S and Gudmundsson J T 2013 The properties of TiN ultra-thin films grown on SiO₂ substrate by reactive high power impulse magnetron sputtering under various growth angles *Thin Solid Films* 548 354–7
- [63] Vasina P 2005 Plasma diagnostics focused on new magnetron sputtering devices for thin film deposition (Université Paris-Sud XI & Masaryk University in Brno)
- [64] Anders A, Andersson J and Ehiasarian A 2008 Erratum: “High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering” [*J. Appl. Phys.* 102, 113303 (2007)] *Journal of Applied Physics* 103 039901
- [65] Anders A, Čapek J, Hála M and Martinu L 2011 The ‘recycling trap’: a generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 012003
- [66] Samuelsson M, Lundin D, Jensen J, Raadu M A, Gudmundsson J T and Helmersson U 2010 On the film density using high power impulse magnetron sputtering *Surface and Coatings Technology* 205 591–6
- [67] Christie D J 2005 Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23 330–5
- [68] Konstantinidis S, Dauchot J P, Ganciu M, Ricard A and Hecq M 2006 Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges *Journal of Applied Physics* 99 013307
- [69] Antonin O, Tiron V, Costin C, Popa G and Minea T M 2014 On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 015202
- [70] Franz R, Clavero C, Kolbeck J and Anders A 2016 Influence of ionisation zone motion in high power impulse magnetron sputtering on angular ion flux and NbO_x film growth *Plasma Sources Science and Technology* 25 015022
- [71] Lundin D, Helmersson U, Kirkpatrick S, Rohde S and Brenning N 2008 Anomalous electron transport in high power impulse magnetron sputtering *Plasma Sources Science and Technology* 17 025007
- [72] Maszl C, Breilmann W, Benedikt J and von Keudell A 2014 Origin of the energetic ions at the substrate generated during high power pulsed magnetron sputtering of titanium *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 224002
- [73] Lu J and Kushner M J 2000 Effect of sputter heating in ionized metal physical vapor deposition reactors *Journal of Applied Physics* 87 7198–207
- [74] Rosnagel S M 1988 Gas density reduction effects in magnetrons *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6 19–24
- [75] Kozák T and Lazar J 2018 Gas rarefaction in high power impulse magnetron sputtering: comparison of a particle simulation and volume-averaged models *Plasma Sources Science and Technology* 27 115012
- [76] Kozák T and Dagmar Pajdarová A 2011 A non-stationary model for high power impulse magnetron sputtering discharges *Journal of Applied Physics* 110 103303

- [77] Ronald A. Powell and Stephen M. Rossnagel T J 1999 PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing
- [78] Lundin D, Vitelaru C, Poucques L de, Brenning N and Minea T 2013 Ti–Ar scattering cross sections by direct comparison of Monte Carlo simulations and laser-induced fluorescence spectroscopy in magnetron discharges *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 175201
- [79] Thompson M W 1968 II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 18 377–414
- [80] Depla D and Mahieu S 2008 *Reactive sputter deposition* (Berlin: Springer)
- [81] Désécures M 2015 *Mise au point de la fluorescence induite par diode laser résolue en temps. Application à l'étude du transport des atomes de tungstène pulvérisés en procédé magnétron continu ou pulsé haute puissance* (Université de lorraine)
- [82] Ehiasarian A P, Vetushka A, Hecimovic A and Konstantinidis S 2008 Ion composition produced by high power impulse magnetron sputtering discharges near the substrate *Journal of Applied Physics* 104 083305
- [83] Lundin D, Larsson P, Wallin E, Lattemann M, Brenning N and Helmersson U 2008 Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering *Plasma Sources Science and Technology* 17 035021
- [84] Aiempnakit M, Aijaz A, Lundin D, Helmersson U and Kubart T 2013 Understanding the discharge current behavior in reactive high power impulse magnetron sputtering of oxides *Journal of Applied Physics* 113 133302
- [85] Bradley J W and Welzel T 2009 Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 093001
- [86] Ehiasarian A P, Hecimovic A, de los Arcos T, New R, Schulz-von der Gathen V, Böke M and Winter J 2012 High power impulse magnetron sputtering discharges: Instabilities and plasma self-organization *Applied Physics Letters* 100 114101
- [87] Andersson J, Ni P and Anders A 2013 Spectroscopic imaging of self-organization in high power impulse magnetron sputtering plasmas *Appl. Phys. Lett.* 103 054104
- [88] Panjan M and Anders A 2017 Plasma potential of a moving ionization zone in DC magnetron sputtering *Journal of Applied Physics* 121 063302
- [89] Sushkov V, Do H T, Cada M, Hubicka Z and Hippler R 2012 Time-resolved tunable diode laser absorption spectroscopy of excited argon and ground-state titanium atoms in pulsed magnetron discharges *Plasma Sources Science and Technology* 22 015002
- [90] Cunge G, Ramos R, Vempaire D, Touzeau M, Neijbauer M and Sadeghi N 2009 Gas temperature measurement in CF₄, SF₆, O₂, Cl₂, and HBr inductively coupled plasmas *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27 471–8
- [91] Clarenbach B, Lorenz B, mer M K and Sadeghi N 2003 Time-dependent gas density and temperature measurements in pulsed helicon discharges in argon *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 345–357
- [92] Do H T, Sushkov V and Hippler R 2009 Tunable diode laser absorption spectroscopy of argon metastable atoms in Ar/C₂H₂dusty plasmas *New J. Phys.* 11 033020

-
- [93] Do H T, Kersten H and Hippler R 2008 Interaction of injected dust particles with metastable neon atoms in a radio frequency plasma *New J. Phys.* 10 053010
- [94] Stefanović I, Sadeghi N and Winter J 2010 The influence of C₂H₂ and dust formation on the time dependence of metastable argon density in pulsed plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 152003
- [95] Shibagaki K, Nafarizal N and Sasaki K 2005 Spatial distribution of the velocity distribution function of Fe atoms in a magnetron sputtering plasma source *Journal of Applied Physics* 98 043310
- [96] Britun N, Palmucci M and Snyders R 2011 Fast relaxation of the velocity distribution function of neutral and ionized species in high-power impulse magnetron sputtering *Applied Physics Letters* 99 131504
- [97] Palmucci M, Britun N, Konstantinidis S and Snyders R 2013 Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma *Journal of Applied Physics* 114 113302
- [98] Held J, Hecimovic A, von Keudell A and Schulz-von der Gathen V 2018 Velocity distribution of titanium neutrals in the target region of high power impulse magnetron sputtering discharges *Plasma Sources Science and Technology* 27 105012
- [99] Vitelaru C, Aniculaesei C, de Poucques L, Minea T M, Boisse-Laporte C, Bretagne J and Popa G 2010 Tunable diode-laser induced fluorescence on Al and Ti atoms in low pressure magnetron discharges *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 124013
- [100] Vitelaru C, de Poucques L, Minea T M and Popa G 2011 Space-resolved velocity and flux distributions of sputtered Ti atoms in a planar circular magnetron discharge *Plasma Sources Science and Technology* 20 045020
- [101] Poucques L de, Vitelaru C, Minea T M, Bretagne J and Popa G 2008 On the anisotropy and thermalization of the metal sputtered atoms in a low-pressure magnetron discharge *EPL (Europhysics Letters)* 82 15002
- [102] Vitelaru C, de Poucques L, Hytkova T, Minea T M, Boisse-Laporte C, Bretagne J and Popa G 2009 Pressure Effect on the Velocity and Flux Distributions of Sputtered Metal Species in Magnetron Discharge Measured by Space-Resolved Tunable Diode Laser Induced Fluorescence *Plasma Processes and Polymers* 6 S326–30
- [103] Wolter M, Do H T, Steffen H and Hippler R 2005 Aluminium atom density and temperature in a dc magnetron discharge determined by means of blue diode laser absorption spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 2390–2395
- [104] Desecures M, Poucques L de and Bougdira J 2014 Characterization of energetic and thermalized sputtered tungsten atoms using tuneable diode-laser induced fluorescence in direct current magnetron discharge *Plasma Sources Science and Technology* 24 015012
- [105] Vitelaru C, Lundin D, Stancu G D, Brenning N, Bretagne J and Minea T 2012 Argon metastables in HiPIMS: time-resolved tunable diode-laser diagnostics *Plasma Sources Science and Technology* 21 025010
- [106] Vitelaru C, Lundin D, Brenning N and Minea T 2013 Plasma reactivity in high-power impulse magnetron sputtering through oxygen kinetics *Applied Physics Letters* 103 104105
- [107] Vitelaru C, de Poucques L, Minea T M and Popa G 2011 Time resolved metal line profile by near-ultraviolet tunable diode laser absorption spectroscopy *Journal of Applied Physics* 109 053307

- [108] Velicu I-L, Tiron V and Popa G 2014 Dynamics of the fast-HiPIMS discharge during FINEMET-type film deposition *Surface and Coatings Technology* 250 57–64
- [109] Desecures M, de Poucques L, Easwarakhanthan T and Bougdira J 2014 Characterization of energetic and thermalized sputtered atoms in pulsed plasma using time-resolved tunable diode-laser induced fluorescence *Applied Physics Letters* 105 181120
- [110] Desecures M, de Poucques L and Bougdira J 2016 Determination of deposited flux and energy of sputtered tungsten atoms on every stages of transport in HiPIMS discharge *Plasma Sources Science and Technology* 26 025003
- [111] Sundgren J-E 1985 Structure and properties of TiN coatings *Thin Solid Films* 128 21–44
- [112] Shin B, Zhu Y, Bojarczuk N A, Jay Chey S and Guha S 2012 Control of an interfacial MoSe₂ layer in Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier *Appl. Phys. Lett.* 101 053903
- [113] Bouaouina B, Mastail C, Besnard A, Mareus R, Nita F, Michel A and Abadias G 2018 Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations *Materials & Design* 160 338–49
- [114] Cohen-Tannoudji C, Diu B and Laloe F 1991 *Quantum Mechanics vol 1 & 2* (Wiley, New York)
- [115] Mazouffre S 2009 *Spectroscopie de fluorescence induite par diodes laser : Application au diagnostic des plasmas. (Plasmas Froids: Systèmes d'analyse, Modélisation et Rayonnement, 67.)*
- [116] Berman P R and Malinovsky V S 2010 *Principles of laser spectroscopy and quantum optics* (Princeton: Princeton Univ. Press)
- [117] Mazouffre S 2016 *Laser-induced fluorescence spectroscopy applied to electric thrusters Electric Propulsion Systems: from Recent Research Developments to Industrial Space Applications—STO-AVT 263 1–10*
- [118] Nakamura S 1999 Blue light emitting laser diodes *Thin Solid Films* 343 345–9
- [119] Nakamura S, Pearton S and Fasol G 2000 *The Blue Laser Diode The Complete Story.* (Springer Verlag Berlin Heidelberg)
- [120] Demtröder W 2008 *Laser spectroscopy. Vol. 1: Basic principles vol 1* (Berlin: Springer)
- [121] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J and NIST ASD TEAM 2011 *Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0)* (Gaithersburg, MD: NIST)
- [122] Konjević N 1999 Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications *Physics Reports* 316 339–401
- [123] Lochte-Holtgreven 1968 *Plasma diagnostics* (Amsterdam : North-Holland)
- [124] Lu M-J, Hardman K S, Weinstein J D and Zygelman B 2008 Fine-structure-changing collisions in atomic titanium *Physical Review A* 77
- [125] Vitelaru C, Pohoata V, Aniculaesei C, Tiron V and Popa G 2011 The break-down of hyperfine structure coupling induced by the Zeeman effect on aluminum 2S_{1/2}→2P_{1/2} transition, measured by tunable diode-laser induced fluorescence *Journal of Applied Physics* 109 084911

-
- [126] Stepanova M and Dew S 2004 Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 215 357–65
- [127] Desecures M, de Poucques L, Easwarakhanthan T and Bougdira J 2014 Characterization of energetic and thermalized sputtered atoms in pulsed plasma using time-resolved tunable diode-laser induced fluorescence *Applied Physics Letters* 105 181120
- [128] Gibbs J W 1898 Fourier's Series *Nature* 59 200
- [129] Glad X 2014 Synthèse et étude de la formation de pyramides et cônes de graphite par gravure en plasma radiofréquence argon/hydrogène (Université de lorraine)
- [130] L'vov B V 1961 The analytical use of atomic absorption spectra *Spectrochimica Acta* 17 761–70
- [131] Depla D, Heirwegh S, Mahieu S and Gryse R D 2007 Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 1957–1965
- [132] Du L, Edgar J H, Kenik E A and Meyer H 2010 Sublimation growth of titanium nitride crystals *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21 78–87
- [133] Yu-Ran Luo 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (CRC Press, Boca Raton, FL)
- [134] Vossen J L and Kern W 1978 *Thin film processes* (New York: Academic Press)
- [135] Vitelaru C 2011 Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces (Université Paris-Sud 11 & Universitatea "Alexandru Ioan Cuza")
- [136] Farsy A E, Ledig J, Desecures M, Bougdira J and Poucques L de 2019 Characterization of transport of titanium neutral atoms sputtered in Ar and Ar/N₂ HIPIMS discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* 28 035005
- [137] Poucques L de, Imbert J-C, Boisse-Laporte C, Bretagne J, Ganciu M, Teulé-Gay L and Touzeau M 2006 Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high power pulsed magnetron sputtering device *Plasma Sources Science and Technology* 15 661–9
- [138] Strijckmans K, Moens F and Depla D 2017 Perspective: Is there a hysteresis during reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS)? *Journal of Applied Physics* 121 080901
- [139] Britun N, Konstantinidis S, Belosludtsev A, Silva T and Snyders R 2017 Quantification of the hysteresis and related phenomena in reactive HiPIMS discharges *Journal of Applied Physics* 121 171905
- [140] Kubart T, Aiempnakit M, Andersson J, Nyberg T, Berg S and Helmersson U 2011 Studies of hysteresis effect in reactive HiPIMS deposition of oxides *Surface and Coatings Technology* 205 S303–6
- [141] Wolf G K 1992 Ion beam assisted deposition of insulating layers *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 65 107–14
- [142] Harper J M E, Cuomo J J, Gambino R J and Kaufman H R 1985 Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms
7–8 886–92

- [143] Villamayor M M S, Keraudy J, Shimizu T, Viloan R P B, Boyd R, Lundin D, Greene J E, Petrov I and Helmersson U 2018 Low temperature ($T_s/T_m < 0.1$) epitaxial growth of HfN/MgO(001) via reactive HiPIMS with metal-ion synchronized substrate bias *Journal of Vacuum Science & Technology A* 36 061511
- [144] Lee T, Seo H, Hwang H, Howe B, Kodambaka S, Greene J E and Petrov I 2010 Fully strained low-temperature epitaxy of TiN/MgO(001) layers using high-flux, low-energy ion irradiation during reactive magnetron sputter deposition *Thin Solid Films* 518 5169–72
- [145] Avino F, Sublet A and Taborrelli M 2019 Evidence of ion energy distribution shift in HiPIMS plasmas with positive pulse *Plasma Sources Sci. Technol.* 28 01LT03
- [146] Anders A 2012 Self-organization and self-limitation in high power impulse magnetron sputtering *Applied Physics Letters* 100 224104
- [147] Anders A, Ni P and Rauch A 2012 Drifting localization of ionization runaway: Unraveling the nature of anomalous transport in high power impulse magnetron sputtering *Journal of Applied Physics* 111 053304
- [148] Palmucci M, Britun N, Silva T, Snyders R and Konstantinidis S 2013 Mass spectrometry diagnostics of short-pulsed HiPIMS discharges *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 215201
- [149] Hecimovic A and Ehiasarian A P 2009 Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 135209
- [150] Anders A, Panjan M, Franz R, Andersson J and Ni P 2013 Drifting potential humps in ionization zones: The “propeller blades” of high power impulse magnetron sputtering *Applied Physics Letters* 103 144103
- [151] Poolcharuansin P and Bradley J W 2010 Short- and long-term plasma phenomena in a HiPIMS discharge *Plasma Sources Science and Technology* 19 025010
- [152] Keraudy J, Viloan R P B, Raadu M A, Brenning N, Lundin D and Helmersson U 2019 Bipolar HiPIMS for tailoring ion energies in thin film deposition *Surface and Coatings Technology* 359 433–7
- [153] Ehiasarian A P, Vetushka A, Gonzalvo Y A, Sáfrán G, Székely L and Barna P B 2011 Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films *Journal of Applied Physics* 109 104314
- [154] Elmkhah H, Attarzadeh F, Fattah-alhosseini A and Kim K H 2018 Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques *Journal of Alloys and Compounds* 735 422–9
- [155] Machunze R, Ehiasarian A P, Tichelaar F D and Janssen G C A M 2009 Stress and texture in HIPIMS TiN thin films *Thin Solid Films* 518 1561–5
- [156] Machunze R and Janssen G C A M 2009 Stress and strain in titanium nitride thin films *Thin Solid Films* 517 5888–93

Détermination des fonctions de distribution des flux des espèces neutres et ionisées en procédé HiPIMS et corrélations avec les couches minces de type TiN déposées

La thèse s'inscrit dans la problématique du dépôt de couches minces en procédés de pulvérisation réactive cathodique magnétron continu basse puissance (R-DC) et pulsé haute puissance (R-HiPIMS). Le mode réactif consiste à ajouter, dans l'argon, un gaz réactif tels que l'oxygène ou l'azote. Les oxydes et les nitrures ont de très nombreuses applications industrielles. Néanmoins, les exigences des nouvelles applications nécessitent de mieux comprendre, contrôler et maîtriser les processus fondamentaux gouvernant le transport de la matière pour optimiser ces procédés plasmas. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le transport des atomes pulvérisés de titane (Ti) en mélange Ar/N₂ et d'établir des corrélations avec les propriétés des dépôts de type TiN. La fluorescence induite par diode laser (résolue en temps dans le cas du procédé HiPIMS) a été développée pour mesurer les fonctions de distribution en vitesse des atomes neutres Ti à l'état fondamental en fonction de la pression, de la distance par rapport à la cible et du mélange gazeux. Le degré de liberté supplémentaire qu'offre la dimension temporelle du plasma HiPIMS a permis de caractériser leur cinétique de transport en ayant la possibilité de séparer les temps caractéristiques des différents processus, et de mettre en évidence trois populations d'atomes (énergétique, quasi-thermalisée et thermalisée). Les fonctions de distribution en énergie des ions Ti⁺ ont été mesurées par spectrométrie de masse et des hypothèses sont proposées pour pouvoir expliquer les quatre populations identifiées. Enfin, les couches minces déposées ont été analysées par MEB, DRX et microsonde de Castaing.

Mots clés : Fluorescence induite par diode laser, HiPIMS, spectrométrie de masse, caractérisation des couches minces (MEB, DRX, microsonde de Castaing)

Determination of flux distribution functions of neutral and ionized species in HiPIMS process and correlations with deposited TiN thin layers.

The growth of thin layers in reactive-direct current magnetron sputtering (R-DC) and reactive-high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) processes is the general framework of this PhD. Reactive processes consist in the addition, in argon gas, of a reactive gas such as oxygen or nitrogen, and allow the deposition of oxides and nitrides which have many industrial applications. Nevertheless, the high level of expectations regarding new applications requires a better understanding, controlling, mastering of basic processes governing atoms transport in the view of process optimization. The main goal of this PhD is to study the transport of sputtered titanium atoms (Ti) in Ar/N₂ gas mixture and to establish correlations with TiN film properties. Tunable diode laser induced fluorescence technique (time resolved in the case of HiPIMS process) has been developed in order to measure velocity distribution functions of neutral Ti atoms at the ground state, function of the pressure, the distance from the target and the gas mixture. In HiPIMS, the additional degree of freedom, given by time dimension, allowed to characterize their kinetic of transport while at the same time providing the possibility to separate characteristic time scales of different processes. Three atoms populations have been highlighted (energetic, quasi-thermalized and thermalized ones). Energy distribution functions of Ti⁺ ions have been measured using mass spectrometry and four populations have been observed and explained. Finally, deposited thin films have been analyzed by means of SEM, XRD and electron microprobe methods.

Keywords: Diode laser induced fluorescence, HiPIMS, mass spectrometry, thin films analysis (SEM, XRD, Electron microprobe)