



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>

UNIVERSITE DE NANCY I

FACULTE DES SCIENCES

U. F. R. SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LA MATIERE ET DES PROCEDES

G. F. D. MECANIQUE ET ENERGETIQUE

THESE

présentée devant l'université de Nancy I par

Thierry CZERWIEC

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I en Physique des Gaz et des Plasmas

**ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS EN VOLUME ET
DES PHENOMENES DE SURFACE DANS UN REACTEUR DE
PULVERISATION CATHODIQUE. APPLICATION AU
CONTROLE D'UN PROCEDE D'ELABORATION DE
REVETEMENTS DE NITRURES DE TITANE**

Soutenue publiquement le 14 février 1992 devant la commission d'examen.

Monsieur le Professeur	M. GANTOIS	Président	
Monsieur le Professeur	C. FRANTZ	}	Rapporteurs
Monsieur	A. RICARD		
Monsieur le Professeur	J. R. CUSSENOT	}	Examineurs
Monsieur	G. LEMPERIERE		
Monsieur	M. REMY		
Monsieur	H. MICHEL		

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (U.R.A. C.N.R.S. 1402), dirigé par Monsieur le Professeur M. GANTOIS, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (U.R.A. C.N.R.S. 835) dirigé par Monsieur le Professeur J. R. CUSSENOT.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. GANTOIS, président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Ce travail doit beaucoup à Monsieur le Professeur J. R. CUSSENOT, sans qui mon Diplôme d'Etudes Approfondies et cette thèse n'auraient pu être effectués.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur C. FRANTZ et Monsieur A. RICARD, directeur du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'université de Paris XI, pour l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation de ce travail dont ils ont accepté d'être les rapporteurs.

Que Monsieur G. LEMPERIERE, maître de conférence à l'université de Nantes, dont la thèse de doctorat d'état fut mon ouvrage d'initiation au monde des décharges de pulvérisation, trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a réservé en acceptant de prendre part au jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs M. REMY, chargé de recherche au C.N.R.S. et H. MICHEL, docteur ès-science, pour la compétence et la rigueur avec laquelle ils ont dirigé ce travail.

Que Messieurs J. L. BRIANCON, J. F. PAUTEX, C. THIEBAUT et A. FLEURET du L.P.M.I. soient assurés de ma reconnaissance, pour les supplices qu'ils ont endurés sans rechigner en réalisant avec compétence et efficacité les montages les plus diaboliques.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Monsieur J. P. PRELOT du L.S.G.S., pour avoir supporté ma naïveté d'universitaire vis-à-vis des problèmes techniques qui n'ont manqué de se poser durant la partie expérimentale de ce travail.

A tous les membres des deux laboratoires dans lesquels j'ai travaillé et aux membres des services annexes de l'école des Mines de Nancy qui, d'une manière où d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce travail, j'exprime tous mes remerciements.

Que Madame M. C. LEHMANN soit assurée de ma reconnaissance pour le soutien moral et administratif qu'elle prodigue avec une égale générosité à ses petits chercheurs. Je suis également reconnaissant envers S. COLINET pour les nombreux "1 bon point" qu'elle m'a généreusement distribués.

A mes compagnons chercheurs du L.P.M.I., F. PERRY le pollueur de sonde, C. SIMON le roi de la cathode creuse, M. BELMAHI le momo de l'INP, I. BOUCHER la reine de mirabelle, Youçef le gros nounours ... et du L.S.G.S., R. REZAKHANLOU le tribologue philosophe, X. ROIZARD l'emboutisseur fou, J. M. BRION le grand meusien, A. REDJAIMIA le R thèse, ... qu'ils sachent que j'ai apprécié leur aide, leur amitié et leur présence.

Qu'Isabelle soit grandement remerciée pour l'ampleur de la tâche dont elle s'est acquittée en corrigeant les multiples imperfections (fotes d'ortographe) des premières versions de ce document. Les mots me manquent pour remercier Quentin de m'avoir maintenu éveillé pendant les longues nuits de rédaction. Un grand merci à toute ma famille sans laquelle rien n'aurait pu être réalisé.

Je tient enfin à exprimer ma profonde gratitude à B. PETAT, amoureux des sciences, de bon vin et de la gent féminine, pour son aide active dans la réalisation du système d'acquisition par sonde électrostatique. Qu'A. BILLARD, même s'il n'est pas très bon au babyfoot, trouve ici le meilleur témoignage de l'amitié que je lui porte. Sans ce squatter d'encéphale, une grande partie de ce travail n'aurait en effet jamais vu le jour.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	10
------------------------------------	-----------

CHAPITRE I

PROCEDE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC	12
--	-----------

I-1	Intérêt et méthodes d'élaboration de revêtements de titane et de nitrures de titane	12
I-1.1	Intérêt des dépôts minces de titane et de nitrures de titane.....	12
a-	Intérêt des couches de titane	12
b-	Intérêt des couches de nitrures de titane.....	12
I-1.2	Les différentes méthodes d'élaboration de couches minces de nitrures de titane	13
a-	Classification générale.....	13
b-	Classification du système utilisé dans cette étude	14
I-2	Présentation du réacteur de traitement et de son environnement.....	14
I-2.1	Le réacteur.....	14
I-2.2	Les équipements extérieurs.....	14
a-	Le groupe de pompage	14
b-	La centrale débitmétrique.....	15
c-	Les générateurs haute tension	17
I-2.3	Les équipements intérieurs au réacteur.....	18
I-3	Principe de l'émission de la vapeur métallique et présentation de la cathode utilisée	19
I-3.1	Interaction ion-surface et pulvérisation cathodique.....	19
a-	Généralités sur l'interaction ion-surface.....	19
b-	Principe de la pulvérisation cathodique.....	19
I-3.2	La cathode utilisée et son fonctionnement	21
I-4	Les mesures par spectroscopie d'émission optique (SEO).....	23
I-4.1	Technique expérimentale	23
a-	Le système de visée par lentilles	23
b-	Réponse spectrale du système optique	24
I-4.2	Spectre optique obtenu dans les conditions standard d'élaboration de revêtements de nitrures de titane	25
a-	Excitation de l'argon neutre (Ar I)	25
b-	Excitation de l'argon ionisé (Ar II)	32
c-	Excitation du titane neutre (Ti I).....	32

d- Excitation du titane ionisé (Ti II).....	37
e- Excitation de l'hydrogène.....	37
f- Les éléments non détectés par SEO.....	40
I-4.3 Conclusion.....	40
I-5 Les mesures par sonde électrostatique simple ou sonde de Langmuir.....	41
I-5.1 Principe de la mesure et classification des théories de sonde.....	41
I-5.2 Dépouillement d'une caractéristique de sonde simple.....	42
a- Description phénoménologique des différentes régions d'une caractéristique de sonde simple	42
b- Obtention des paramètres électroniques et du potentiel plasma à partir d'une caractéristique de sonde simple.....	44
I-5.3 Le système d'acquisition des caractéristiques de sonde. Adaptation de la technique de mesure aux spécificités du réacteur de traitement.	45
a- La technique d'acquisition des caractéristiques.....	45
b- Problèmes liés à l'utilisation de la technique d'acquisition. Nécessité d'une synchronisation.	47
c- Les différentes formes de synchronisations du système de mesure par sonde.	48
I-5.4 Les sondes électrostatiques utilisées.....	50
I-6 Les substrats, leurs préparations et les différentes étapes d'un traitement	51
I-6.1 Les substrats à revêtir et leur préparation.....	51
a- Choix du substrat.....	51
b- Préparation des substrats.....	51
I-6.2 Description des différentes étapes d'un traitement.....	52
I-7 Les objectifs et le déroulement de cette étude.....	53

CHAPITRE II

ETUDE DE LA PHASE TRANSITOIRE DE LA DECHARGE SOUS ARGON ET SOUS ARGON-HYDROGENE.....55

II-1 Introduction.....	55
II-2 Mise en évidence des effets de la phase transitoire sur les caractéristiques d'une décharge de pulvérisation dans l'argon.....	56
II-2.1 Variations des caractéristiques courant-tension instantanées avec le temps de pulvérisation	56
II-2.2 Variations des paramètres électroniques avec le temps de pulvérisation	57
a- Variations de n_e , T_e et V_p en fonction du temps de pulvérisation.	57

b- Variations du potentiel flottant en fonction du temps de pulvérisation.....	60
II-2.3 Variations de l'émission des constituants du plasma avec le temps de pulvérisation	
.....	61
a- Variations de l'émission d'hydrogène avec le temps de pulvérisation.....	61
b- Variations de l'émission de l'argon avec le temps de pulvérisation.....	64
c- Variations de l'émission du titane avec le temps de pulvérisation.....	65
II-2.4 Effet de la phase transitoire sur le produit élaboré.....	67
II-3 Les réactions susceptibles de se produire dans le réacteur pendant la phase transitoire	
.....	68
II-3.1 Origine de l'hydrogène observé	71
II-3.2 La molécule H ₂ O dans la phase gazeuse.....	71
a- Produits de dissociation de la molécule H ₂ O observables par SEO.....	71
b- Autres réactions de la molécule H ₂ O dans la phase gazeuse.....	72
II-3.3 Mécanismes réactionnels sur une surface de titane	74
a- Chimisorption des gaz sur le titane à l'équilibre thermodynamique.....	74
b- Mécanismes d'absorption et de libération des gaz dans les plasmas.....	76
II-4 Interprétation des phénomènes observés pendant la phase transitoire	78
II-4.1 Les mécanismes se produisant dans le réacteur pendant la phase transitoire	78
II-4.2 Interprétation des résultats expérimentaux.....	80
a- Interprétation de l'évolution des caractéristiques tension-courant instantanées avec le temps de pulvérisation.....	80
b- Interprétation de l'évolution de l'émission des constituants du plasma avec le temps de pulvérisation	80
c- Interprétation de l'évolution de la concentration en oxygène dans le matériau avec le temps de pulvérisation.....	82
d- Influence de la vapeur d'eau sur les mesures par sonde électrostatique de Langmuir	83
II-5 La phase transitoire dans les conditions d'élaboration de revêtements de nitrures de titane. Influence de l'introduction d'un cache et de l'utilisation du décapage ionique	86
II-5.1 Influence d'un cache-émetteur sur le dégazage du réacteur pendant la phase transitoire.....	86
a- Observation par SEO des modifications induites par l'adjonction d'un cache-émetteur	86
b- Optimisation de la cinétique de dégazage.....	89
II-5.2 Influence du dégazage sur le décapage ionique	91
II-6 Influence de la vapeur d'eau sur les propriétés des revêtements de nitrures de titane....	92
II-6.1 Position du problème	92

II-6.2	Analyses de l'interface substrat-revêtement	92
a-	Influence de la vapeur d'eau sur les propriétés des revêtements (étude bibliographique).....	95
II-6.3	Corrélations entre l'analyse de la phase gazeuse et les caractéristiques des revêtements élaborés	96
II-7	La phase transitoire dans les conditions d'élaboration de revêtements de nitrures de titane. Action de l'hydrogène	97
II-7.1	Observation par SEO de la phase transitoire dans un mélange argon-hydrogène.....	98
II-7.2	Effet de l'hydrogène sur le matériau élaboré	99
a-	Effet de l'hydrogène dans le volume des revêtements.....	100
b-	Effet de l'hydrogène sur la surface d'échantillons non revêtus.....	100
II-8	Conclusion.....	101

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DECHARGE STABILISEE SOUS ARGON ET SOUS ARGON-HYDROGENE..... 103

III-1	Introduction.....	103
III-2	La décharge stabilisée sous argon.....	104
III-2.1	Notions élémentaires sur les décharges luminescentes basse pression à tension continue. Cas de la décharge diode.....	104
a-	Classification et architecture de la décharge diode	104
b-	Mécanismes physiques de la décharge diode	106
III-2.2	Notions élémentaires sur les décharges luminescentes basse pression à tension continue. Cas de la décharge en cathode creuse	108
III-2.3	Régime de la décharge du système de pulvérisation.....	110
a-	La décharge de pulvérisation est-elle une décharge en cathode creuse ?.....	110
b-	Caractéristiques courant-tension de la décharge de pulvérisation sous argon.....	112
III-2.4	Quelques considérations sur l'émission et l'excitation du gaz plasmagène (argon)	114
a-	Emission et excitation de l'argon neutre.....	114
b-	Emission et excitation de l'argon une fois ionisé.....	116
III-2.5	Comportement du matériau pulvérisé. Cas du titane	116
a-	Evolution de l'émission du titane neutre en fonction de la distance au centre de la cathode	116
b-	Température d'excitation électronique du matériau pulvérisé.....	117

c- Mesures par SEO et densité des atomes de titane au voisinage du substrat	120
III-2.6 Comportement du matériau pulvérisé. Cas du titane une fois ionisé	120
a- Caractérisation de l'émission du titane une fois ionisé dans les différentes régions de la décharge.....	120
b- Recherche des mécanismes d'excitation du titane une fois ionisé.....	123
III-2.7 Aspects particuliers de la décharge de pulvérisation. Mise en évidence par sonde électrostatique.....	126
a- Mesure des paramètres électroniques sur une période de la tension redressée doubles alternances	126
b- Emission thermoélectronique.....	128
III-3 La décharge stabilisée sous argon-hydrogène	129
III-3.1 Cinétique de mise en équilibre du mélange gazeux.....	129
III-3.2 Etude par SEO du plasma de pulvérisation dans les mélanges Ar-H ₂	131
III-3.3 Mécanismes réactionnels de la décharge de pulvérisation dans les mélanges Ar-H ₂ . Cas de l'excitation du titane une fois ionisé	132
a- Interactions dans les plasmas de mélange Ar-H ₂	132
b- Peuplement des états excités du titane une fois ionisé	136
III-3.4 Elargissement des raies d'émission de l'hydrogène atomique	138
III-4 Conclusion.....	140

CHAPITRE IV

ETUDE DU PROCEDE D'ELABORATION DE DEPOTS DE NITRURES DE TITANE.....	142
---	-----

IV-1 Introduction.....	142
IV-2 Influence des paramètres de traitement sur la nature des produits obtenus.....	143
IV-2.1 Aspects généraux.....	143
IV-2.2 Influence de la distance cathode-substrat sur la nature des produits obtenus.....	145
IV-2.3 Influence du débit d'azote sur la nature des produits obtenus.....	150
a- Nature des produits obtenus à différentes distances d'élaboration en fonction du pourcentage d'azote.....	150
b- Revêtement multicouche obtenu par augmentation progressive du débit d'azote.....	151
IV-3 Caractérisation du procédé par SEO	156
IV-3.1 Observation du plasma réactif par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO)	156
a- Variations de l'émission de l'argon avec la distance de visée et le débit d'azote	156

b- Variations de l'émission du titane neutre avec la distance de visée et le débit d'azote	157
c- Variations de l'émission du titane une fois ionisé avec la distance de visée et le débit d'azote.....	157
d- Variations de l'émission d'azote	161
IV-4 Tentative de modélisation du procédé d'élaboration de films de nitrures de titane	163
IV-4.1 Mécanismes généraux de la pulvérisation réactive.....	163
IV-4.2 Evolution des modèles de pulvérisation réactive.....	165
IV-4.3 Formulation simplifiée du modèle de A.Billard.....	166
IV-4.4 Détermination des paramètres à injecter dans le modèle	170
IV-4.5 Résultats numériques	171
IV-4.6 Examen des différentes techniques permettant d'obtenir des conditions stables en pulvérisation réactive.....	175
a- Auto-stabilisation	176
b- Stabilisation par augmentation de la vitesse de pompage.....	176
c- Stabilisation par découplage des phénomènes se produisant sur les différentes surfaces d'un réacteur	176
d- Stabilisation par contrôle actif sans accomplissement du critère de stabilité	177
IV-5 Conclusion.....	179
CONCLUSION GENERALE.....	181
ANNEXE I Les groupes d'électrons dans la lueur négative des décharges anormales	186
A-I.1 Le groupe des électrons rapides ou primaires.....	186
A-I.2 Le groupe des électrons lents, ultimes ou thermalisés	186
A-I.3 Le groupe des électrons secondaires	187
A-I.4 Estimation du libre parcours moyen électronique dans l'argon	187
ANNEXE II Les différents types de distribution énergétique électronique	189
A-II.1 La distribution de Maxwell.....	189
A-II.2 La distribution de Druyvesteyn	189
ANNEXE III Action des gaz oxydants sur les surfaces dans un milieu plasma.....	191
ANNEXE IV Procédure de traitement.....	194
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les différents procédés de modification des propriétés physiques et chimiques des surfaces, l'élaboration de couches minces se présente comme une alternative intéressante notamment dans le domaine de la mécanique. En particulier, un revêtement de nitrure de titane de quelques micromètres d'épaisseur permet d'améliorer la résistance à l'usure ainsi que la tenue à la corrosion des matériaux métalliques.

Les techniques d'élaboration de films minces peuvent être classées en deux familles principales : les méthodes de dépôts par voie chimique (CVD) et les méthodes de dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Les techniques PVD, telles que la pulvérisation cathodique, font généralement intervenir un gaz, ou un mélange de gaz, ionisés, ce qui présente l'avantage de permettre la synthèse de composés en dehors des conditions d'équilibre thermodynamique. La nature complexe du milieu réactif utilisé transforme souvent les réacteurs de traitements assistés plasma en "boîtes noires", dont les paramètres macroscopiques sont ajustés empiriquement pour obtenir la transformation escomptée. Outre que cette démarche est incompatible avec l'obtention de conditions stables et reproductibles, elle constitue une sérieuse entrave au contrôle et au pilotage de ce type de procédés à l'échelle industrielle.

Il est donc indispensable de comprendre et d'expliquer les phénomènes associés à la présence d'un plasma froid dans une enceinte de traitement. Une telle entreprise est rendue possible par l'utilisation de techniques de caractérisation de la phase gazeuse permettant d'établir un diagnostic du plasma. Si la connaissance des mécanismes réactionnels siégeant dans le volume du milieu réactif se précise actuellement grâce aux études des physiciens des plasmas, il n'en va pas de même en ce qui concerne l'interaction du plasma avec les différentes surfaces présentes dans un réacteur. La méconnaissance de ces phénomènes de surface est liée à la difficulté de mise en œuvre de moyens d'acquisition de données *in situ* relatives à l'état d'une surface en cours d'élaboration dans une installation proche des conditions industrielles. Cependant, si les informations fournies par des techniques de diagnostic relativement faciles à utiliser (spectroscopie d'émission optique et sondes électrostatiques de Langmuir) sont couplées à celles obtenues à l'aide de techniques d'analyse de surface traditionnelles, il est possible d'obtenir des renseignements sur l'interaction plasma-surface. Nous tenterons de montrer au travers de cette étude, que les phénomènes de surface ne se localisent pas seulement sur les échantillons en cours de revêtement, mais qu'ils interviennent aussi de façon significative au niveau des parois de l'enceinte de traitement.

Le procédé d'élaboration utilisé pour cette étude est une technique PVD mettant en œuvre le principe de la pulvérisation cathodique d'une cible en titane en conjonction avec la polarisation des substrats. La configuration géométrique de la cathode permet de travailler à des pressions relativement élevées par rapport à celles utilisées dans les autres techniques PVD assistées plasma. De ce fait, ce procédé est aisément utilisable dans un réacteur de nitruration ionique, ceci sans investissements supplémentaires. Avec la procédure expérimentale préconisée jusqu'à présent, l'élaboration de revêtements de nitrures de titane n'est possible qu'en présence d'hydrogène introduit dans le mélange Ar-N₂. Un des objectifs de ce travail est d'en préciser le rôle.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du matériel et des différentes étapes conduisant à l'élaboration de revêtements de nitrures de titane. Après avoir décrit le réacteur et ses différents accessoires, nous examinerons les conditions d'utilisation et l'exploitation des données fournies par les deux techniques de diagnostic adoptées : la spectroscopie d'émission optique et les sondes électrostatiques de Langmuir.

Le deuxième chapitre traite de la mise en condition du réacteur sous argon pur, préliminaire indispensable à l'élaboration des dépôts. Cette phase transitoire est caractérisée par la désorption de vapeur d'eau depuis les parois de l'enceinte de traitement. Après avoir examiné les conséquences de ce phénomène sur la nature des dépôts et son influence sur les mesures par sondes électrostatiques, nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer le rôle joué par l'hydrogène dans la fabrication des revêtements de TiN.

Le troisième chapitre concerne le régime de décharge stabilisé sous argon pur et dans différents mélanges Ar-H₂. Il traite de certains phénomènes se produisant dans la phase gazeuse, plus particulièrement de ceux concernant l'action de l'hydrogène sur les processus d'excitation du titane une fois ionisé.

Dans un quatrième chapitre, nous tenterons de caractériser le procédé de pulvérisation réactive dans les mélanges Ar-N₂ et Ar-N₂-H₂ par analyse des dépôts et par spectroscopie d'émission optique. L'exploitation d'un modèle de pulvérisation réactive mis au point au LSGS permettra de conclure sur les potentialités d'une technique de régulation des procédés de pulvérisation réactive par spectroscopie d'émission optique.

CHAPITRE I

PROCEDE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE DIAGNOSTIC

I-1 INTERET ET METHODES D'ELABORATION DE REVETEMENTS DE TITANE ET NITRURES DE TITANE

I-1. 1 Intérêt des dépôts minces de titane et de nitrures de titane

Déposer une couche mince d'un composé métal-métalloïde sur un matériau peut présenter des avantages pour de nombreuses applications industrielles. Parmi ces divers composés, les nitrures de titane sont très largement utilisés.

a- Intérêt des couches de titane

L'effet "getter", autrement dit le piégeage chimique des molécules d'un gaz par une surface propre de titane, est utilisé comme mécanisme de pompage dans les systèmes de production de l'ultra-vide ⁽¹⁾. Ce type de pompage nécessite le renouvellement de la surface propre de titane afin de maintenir une vitesse de pompage constante. Les pompes à sublimation de titane doivent donc incorporer un système de dépôt de titane ⁽²⁾.

Le titane est utilisé dans le domaine médical pour revêtir des implants en raison de sa biocompatibilité ⁽³⁾.

b- Intérêt des couches de nitrures de titane

Les nitrures de titane sont utilisés dans les domaines suivants :

- * en décoration, comme élément de substitution à l'or
- * en micro-électronique, comme barrière anti-diffusion ou comme produit de remplacement du silicium polycristallin ⁽⁴⁾
- * en conversion de l'énergie solaire, comme absorbeur sélectif du rayonnement solaire ⁽⁵⁾.

- * en fusion thermonucléaire, comme candidat pour les parois de réacteurs (6)
- * en mécanique, comme revêtement anti-usure et anti-corrosion (7-11).

Dans le domaine de la mécanique, qui nous intéresse plus spécialement, on peut citer :

- la protection des outils de coupes comme les forets (7, 9)
- la protection des fraises mères (10)
- la protection des plaquettes de coupe (11)
- la protection des outillages de frappe à froid (10).

I-1. 2 Les différentes méthodes d'élaboration de couches minces de nitrures de titane

a- Classification générale

Deux grandes familles sont à distinguer parmi les différentes méthodes d'élaboration de couches minces (12) :

- * les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes de dépôt par voie chimique à haute température. Elles ne font pas intervenir de plasma, sauf celles dites PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) (13)
- * les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) sont des méthodes de dépôt physique en phase vapeur faisant généralement intervenir un plasma.

Le plasma peut-être un dénominateur commun aux techniques CVD et PVD, mais il se présente sous des formes différentes suivant la technique utilisée (14-15). Le lecteur intéressé trouvera chez P. JACQUOT (16) une revue détaillée des différentes techniques d'élaboration de revêtements.

A. RINCHET (17) dresse, pour chaque méthode, un tableau bibliographique complet des conditions expérimentales permettant d'obtenir des dépôts de nitrures de titane. Il ressort de cette étude bibliographique que la nature et les propriétés des dépôts sont étroitement liées à leurs modes d'élaboration. Il préconise pour les revêtements appliqués à la mécanique, l'utilisation de l'ion Plating (dépôt ionique) réactif (18-19) ou celle de la pulvérisation réactive à grande vitesse, principalement de type magnétron (20-24).

b- Classification du système utilisé dans cette étude

La technique que nous utilisons pour réaliser des dépôts de titane ou de nitrures de titane est basée sur un brevet déposé en 1977 par le Laboratoire de Génie Métallurgique (25).

Ce dispositif combine la pulvérisation cathodique à haute température aux caractéristiques du dépôt ionique.

I-2 PRESENTATION DU REACTEUR DE TRAITEMENT ET DE SON ENVIRONNEMENT

L'unité de traitement est représentée sur le schéma de la figure I.1. On peut distinguer les équipements extérieurs (groupe de pompage, centrale débitmétrique, générateurs haute-tension) des équipements intérieurs au réacteur (émetteur de matière, porte-substrat, cache-émetteur, dispositif de mesure).

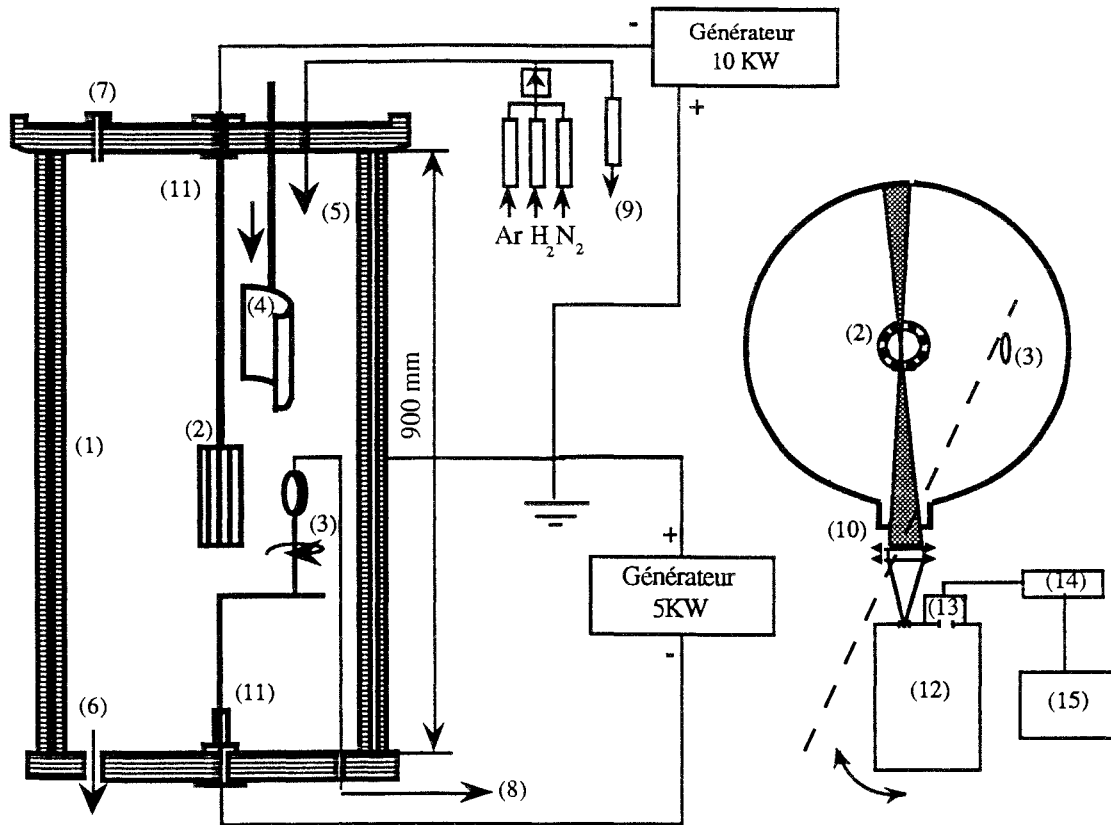
I-2. 1 Le réacteur

Le réacteur est en acier inoxydable avec double parois (1 sur la figure I.1) permettant l'établissement d'une circulation d'eau. L'eau peut être portée à 80 °C afin d'élever le réacteur entre les phases de traitement, elle sert aussi au refroidissement du réacteur en phase de dépôt. Le réacteur a un diamètre utile de 450 mm sur une hauteur utile de 900 mm correspondant à un volume utile de 0,14 m³. Les parois du réacteur sont reliées à la masse et servent d'anode à la décharge. Un hublot en pyrex (10 sur la figure I.1), placé à la hauteur de la cathode, permet d'effectuer des visées optiques dans l'espace inter-électrode.

I-2. 2 Les équipements extérieurs

a- Le groupe de pompage

Il est composé d'une pompe à palettes (Edwards E2M80) et d'une pompe "roots" (Edwards EH500). Le débit donné par le constructeur pour ce groupe de pompage est de 400 m³.h⁻¹ dans le domaine de pression $5 \text{ Pa} \leq P \leq 10 \text{ Pa}$. Nous avons effectivement mesuré un débit de pompage d'environ 16 l.s⁻¹ dans ce domaine de pression. Le vide limite est de l'ordre de 0,1 Pa.



- | | |
|--|---------------------------------------|
| (1) réacteur à double parois | (9) centrale débitmétrique |
| (2) cathode | (10) hublot pour les mesures optiques |
| (3) porte-substrat rotatif | (11) passages de courant |
| (4) cache-émetteur amovible | (12) monochromateur |
| (5) entrée du mélange gazeux | (13) photomultiplicateur |
| (6) orifice de pompage | (14) préamplificateur |
| (7) jauge pour les mesures de pression | (15) enregistreur |
| (8) thermocouple pour les mesures de température | |

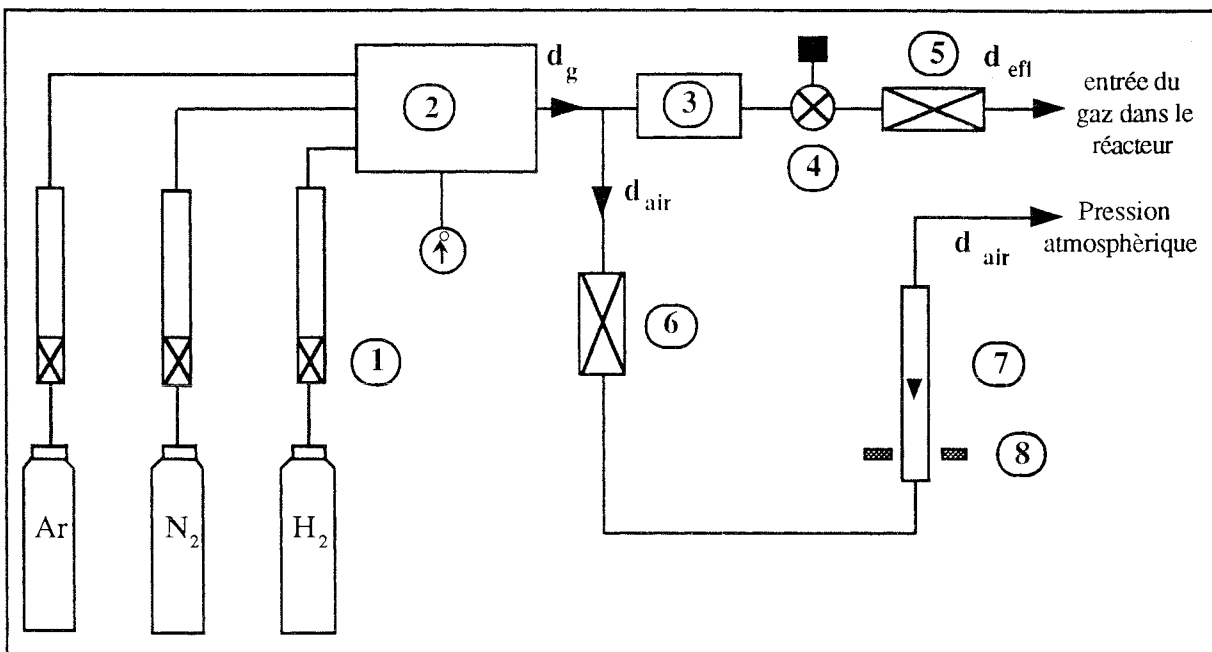
Figure I.1 *Représentation schématique de l'unité de traitement et du dispositif de diagnostic optique.*

b- La centrale débitmétrique

Le dispositif d'élaboration des atmosphères est schématisé sur la figure I.2. Les débits des gaz que l'on désire utiliser (Ar, N₂, H₂) sont ajustés séparément à l'aide de débitmètres volumétriques (1 sur la figure I.2). Les gaz sont mélangés dans une chambre d'homogénéisation (2 sur la figure I.2) maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique par un système de mise à l'air libre. Avec ce système de mise à la pression

atmosphérique par un système de mise à l'air libre. Avec ce système de mise à la pression atmosphérique, il faut éviter une entrée d'air dans le réacteur. Pour cela, le débitmètre volumique (7 sur la figure I.2) placé sur la canalisation d'évacuation des gaz est muni d'une cellule photoélectrique (8 sur la figure I.2) commandant la fermeture d'une électrovanne (6 sur la figure I.2). Le débit total du mélange gazeux est réglé par une micro-vanne à aiguille (4 sur la figure I.2). L'utilisation du système de mise à la pression atmosphérique a pour effet de soustraire une partie du débit de mélange gazeux allant effectivement dans le réacteur. Le débit effectif d_{eff} est égal à la somme des débits de chaque débitmètre de gaz d_g diminuée du débit rejeté à l'air libre d_{air} (figure I.2).

$$d_{\text{eff}} = d_g - d_{\text{air}} \quad (\text{I.1})$$



- (1) débitmètres volumiques avec vannes de réglage
- (2) chambre d'homogénéisation du mélange gazeux
- (3) dispositif d'élimination catalytique de la vapeur d'eau
- (4) vanne de réglage du débit d'entrée de mélange gazeux dans le réacteur
- (5) électrovanne d'entrée du mélange gazeux dans le réacteur
- (6) électrovanne de mise à la pression atmosphérique du mélange gazeux
- (7) débitmètre de mise à la pression atmosphérique
- (8) cellule photoélectrique permettant la fermeture de l'électrovanne 6

Figure I.2 Représentation schématique de la centrale débitmétrique

Les débitmètres (1 sur la figure I.2) ont été étalonnés pour chacun des gaz utilisés. Les mélanges gazeux sont composés en grande majorité d'argon et le débitmètre de mise à la pression atmosphérique (7 sur la figure I.2) est identique à celui utilisé pour l'argon. La conversion volume-débit du débitmètre d'argon est donc utilisée pour calculer d_{air} . L'erreur relative sur les débits est estimée à $\Delta d / d \sim 10 \%$. Une attention particulière est accordée à la pureté des gaz utilisés : Ar (99,9996 %), N₂ (99,999 %) et H₂ (99,9995 %).

c- Les générateurs haute tension

Le schéma électrique du principe des deux générateurs haute-tension disponibles est représenté sur la figure I.3. Ces générateurs, de puissance utile 5 et 10 kW, fournissent une tension monophasée redressée double alternance non filtrée. L'utilisation d'un tel type de tension permet de favoriser, par la diminution de la tension à chaque alternance, le désamorçage d'arcs éventuels. La commande de puissance est obtenue par un auto-transformateur réglable asservi à un moteur pilotable à partir du pupitre de commande général. Un système de coupure d'arc permet de couper l'alimentation, pendant quelques périodes, lors de l'apparition d'un arc.

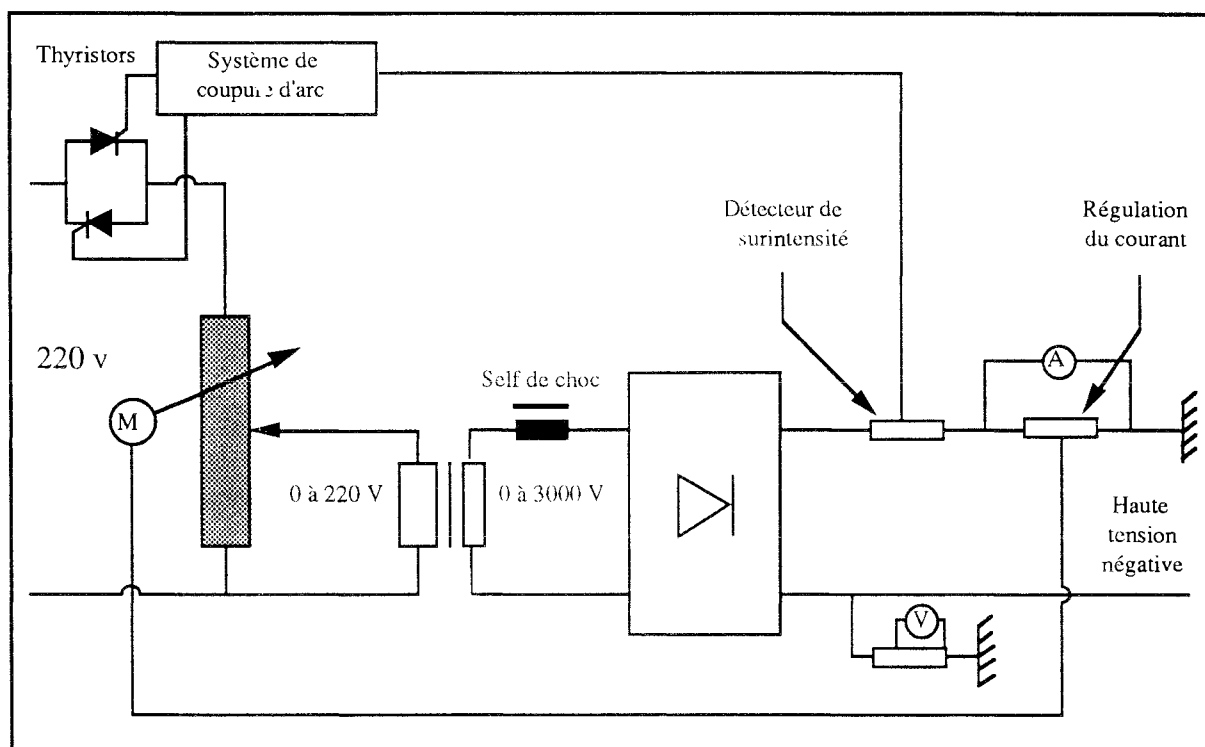


Figure I.3 Schéma électrique du principe des générateurs haute-tension. Points de mesure des paramètres électriques.

I-2. 3 Les équipements intérieurs au réacteur

Deux types de porte-substrat sont disponibles (3 sur la figure I.1). Un porte-substrat rotatif a été utilisé par P. Jacquot ⁽¹⁶⁾ et K. Anoun ⁽²⁶⁾ pour leurs études. Ce système garanti un recouvrement homogène des pièces et permet de diminuer la température moyenne d'élaboration. Cependant, l'utilisation de ce porte-substrat complique à plus d'un titre une tentative de caractérisation des mécanismes de la décharge. En effet, la nature des produits obtenus est fortement corrélée à la distance d'élaboration, comme nous le verrons au chapitre IV. D'autre part ce porte-substrat très massif complique la géométrie de la décharge. Le second porte-substrat est d'un encombrement minimal puisqu'il est constitué d'une simple tige en acier inoxydable sur laquelle vient se fixer le substrat à revêtir. Ce système n'est pas entraîné en rotation, mais il permet de traiter simultanément plusieurs échantillons à des distances différentes de la cathode.

Deux types de cache-émetteur en titane peuvent être utilisés (4 sur la figure I.1). Le premier, de forme concave (240 mm de large sur 200 mm de haut) a été utilisé par P. Jacquot ⁽¹⁶⁾ et K. Anoun ⁽²⁶⁾. Le second, de dimension réduite (130 mm de large sur 140 mm de haut) a été utilisé au cours de cette étude suite aux observations reportées dans le chapitre II. Ces caches sont amovibles, ils peuvent être placés temporairement entre la cathode et le substrat à revêtir.

Les passages de courant (11 sur la figure I.1) permettent de polariser indépendamment le porte-substrat et la cathode. Leur conception permet une utilisation à haute température dans un milieu où la métallisation est particulièrement importante.

Un capteur de pression absolu MKS instrument (7 sur la figure I.1) est placé en haut du réacteur, il permet de mesurer la pression totale régnant dans l'enceinte de décharge. L'erreur relative est estimée à $\Delta P / P \approx 3 \%$.

Un thermocouple chromel-alumel (8 sur la figure I.1) isolé par des perles d'alumine est placé à l'intérieur des substrats. Il permet de mesurer la température d'élaboration des revêtements (T_s) avec une erreur relative estimée à $\Delta T_s / T_s \approx 2 \text{ à } 3 \%$.

I-3 PRINCIPLE DE L'EMISSION DE LA VAPEUR METALLIQUE ET PRESENTATION DE LA CATHODE UTILISEE

Dans le vocabulaire des utilisateurs de plasmas de pulvérisation, les termes cibles, émetteur ou cathode sont employés pour désigner le même objet **note I.a** . L'existence de ces différentes dénominations est liée au principe physique utilisé pour obtenir de la vapeur métallique : la pulvérisation cathodique.

I-3. 1 Interaction ion-surface et pulvérisation cathodique

a- Généralités sur l'interaction ion-surface

Pour des pressions comprises entre 0.1 et 100 Pa, l'application d'un champ électrique suffisamment élevé entre une cathode et une anode permet l'amorçage d'une décharge. Les ions ainsi créés ont une énergie suffisante pour interagir non seulement avec la surface d'un matériau plongé dans le plasma, mais aussi avec son volume. La figure I. 4 schématise les différentes réactions engendrées par l'interaction entre les ions et une surface. Les phénomènes suivants peuvent se produire simultanément ou individuellement (27-28):

- * réflexion ou rétrodiffusion des ions incidents qui peuvent être neutralisés dans le processus,
- * éjection d'un électron secondaire (chapitre III),
- * implantation des ions incidents,
- * réarrangement structural du matériau cible,
- * pulvérisation de particules neutres.

b- Principe de la pulvérisation cathodique

Les ions issus du plasma bombardent la cathode (d'où le terme de cible) et provoquent l'éjection des atomes constituant la cathode (d'où le terme d'émetteur de matière ou émetteur de vapeur métallique). On distingue en général la pulvérisation physique (transfert d'énergie cinétique du projectile aux atomes de la cible) de la pulvérisation chimique (réaction chimique dont le produit est volatil) (27).

note I. a : Dans la suite de ce travail, nous utiliserons indifféremment les termes de cathode, cible ou émetteur pour désigner le même élément du dispositif.

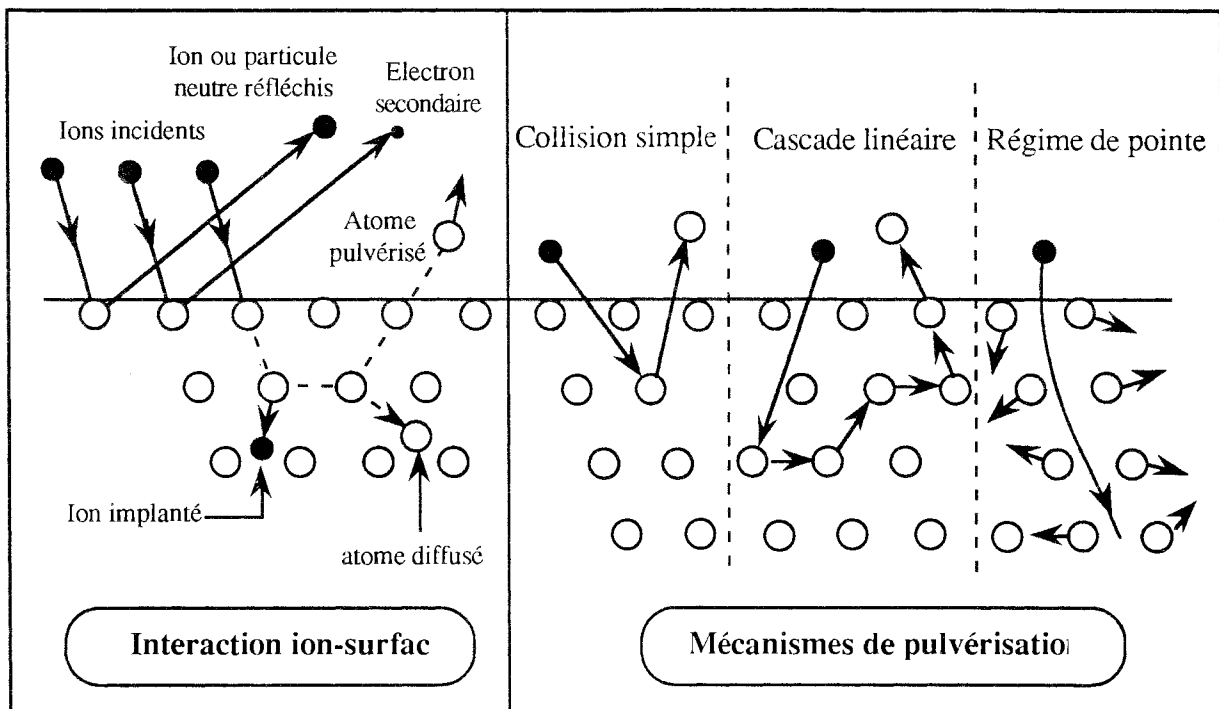


Figure I.4 Schéma synoptique de l'interaction ion-surface et des mécanismes de pulvérisation.

On distingue trois phénomènes en pulvérisation physique (figure I.4) (27) :

- * Le régime de simple collision,
- * le régime de cascade linéaire de collisions,
- * le régime de pointe thermique.

On définit un rendement de pulvérisation S par le rapport entre le nombre d'atomes éjectés et le nombre d'ions incidents. Pour des ions incidents de faible énergie ($E < 1 \text{ keV}$), le rendement de pulvérisation peut être évalué à l'aide de la relation suivante :

$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (\text{I.2})$$

- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses m_1 / m_2 ,
- m_1 : masse de l'ion incident,
- m_2 : masse de l'atome pulvérisé,
- E : énergie de l'ion incident,
- U_0 : énergie de liaison d'un atome à la surface.

Le rendement de pulvérisation dépend aussi de la nature du matériau bombardé, de l'orientation de la trajectoire de l'ion par rapport à la cible et de l'orientation cristalline du solide pulvérisé. Le gaz de pulvérisation le plus couramment utilisé est l'argon, en raison du fait qu'il présente un excellent compromis entre un rendement de pulvérisation très satisfaisant et un prix de revient assez faible.

I-3. 2 La cathode utilisée et son fonctionnement

La cathode est schématisée sur la figure I.5. Elle est constituée de huit barreaux de 10 mm de diamètre formant un cylindre de 50 mm de diamètre sur 150 mm de hauteur. La présence d'un alésage au centre de la flasque inférieure est indispensable pour obtenir un régime de décharge stable. La taille de cet alésage (25 mm de diamètre) a été optimisée pour des tensions comprises entre 1000 et 2000 V et une pression de décharge de 10 Pa ⁽¹⁶⁾. La cathode n'est pas refroidie, sa température est évaluée à ~ 1300 °C pour des tensions de polarisation comprises entre 1,5 et 2 kV. Le tableau I.1 donne le pourcentage en poids des impuretés de la cathode fabriquée en titane de qualité UT40.

éléments	C	N	H	O	Fe
% pds	0,009	0,007	0,002	0,12	0,047

Tableau I.1 *Impuretés dans le titane UT40.*

L. Menabeuf ⁽²⁹⁾ dans le cadre d'une étude sur la pulvérisation d'alliage MCrAlY a réalisé une étude paramétrique de ce type de cathode. Il a montré que la section droite d'un barreau d'émetteur ayant fonctionné une quarantaine d'heures révèle l'existence de deux zones distinctes (figure I.6) :

- * une zone de pulvérisation, correspondant à un méplat d'érosion est localisée sur la partie interne des barreaux de l'émetteur,
- * une zone latérale sur laquelle un dépôt se forme.

La partie de la cible effectivement pulvérisée est donc exclusivement localisée sur la partie interne des barreaux. La surface A_c de la zone de pulvérisation est difficile à identifier en raison de son évolution avec le temps de pulvérisation; elle est étroitement liée au temps d'utilisation de l'émetteur de matière. La détermination de la vitesse d'érosion, par l'intermédiaire de mesures de prise de poids, est délicate du fait de la formation d'un dépôt de titane sur les zones latérales de la cathode.

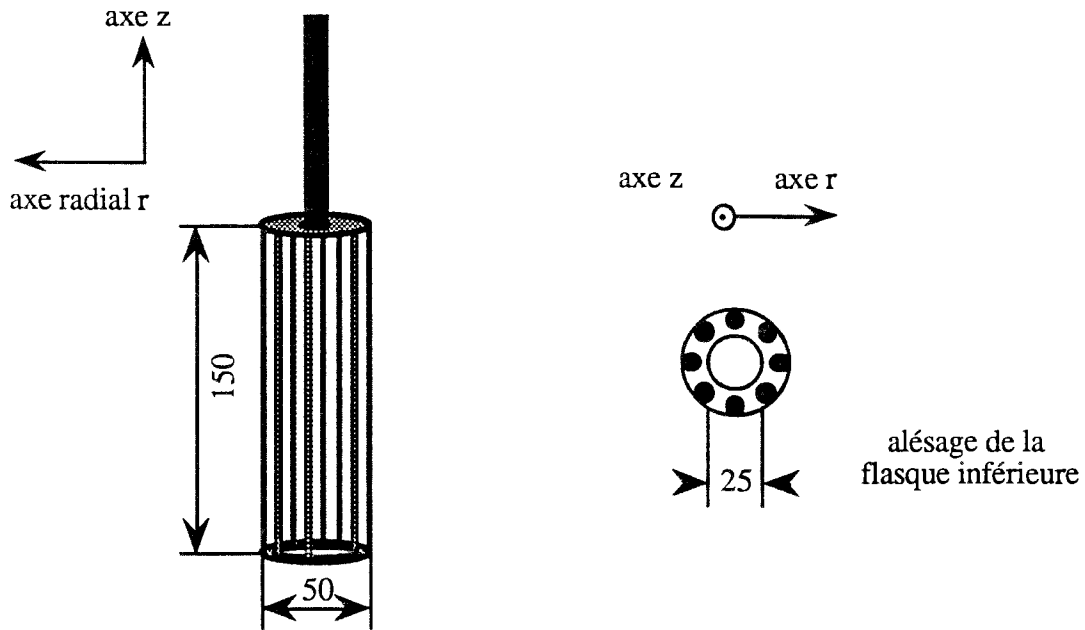


Figure I. 5 *Représentation schématique de la cathode*

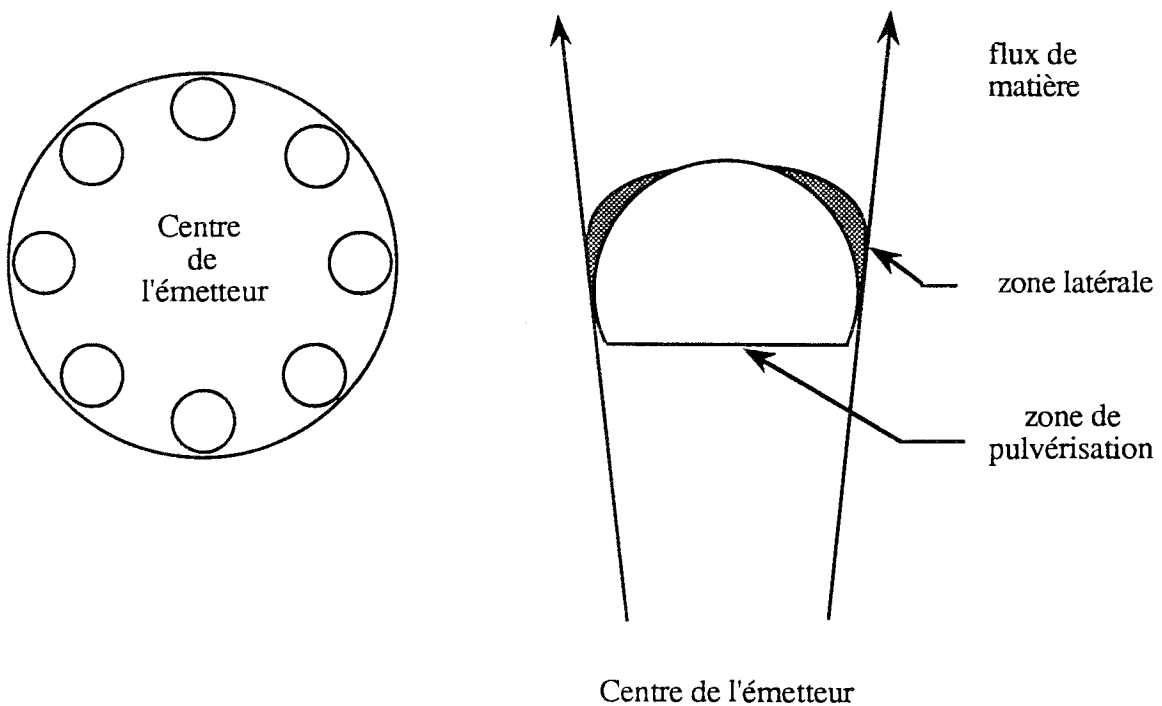


Figure I. 6 *Représentation schématique de la section droite d'un barreau d'émetteur érodé*

I-4 LES MESURES PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE (SEO)

La Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) est une méthode d'analyse in situ basée sur l'émission lumineuse du plasma. L'intensité I_{ij} , d'une raie de longueur d'onde λ correspondant à l'émission d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie j , est donnée par (30) :

$$I_{ij} = K_{ij} n_i h \nu_{ij} A_{ij} \quad (I.3)$$

- * K_{ij} : constante dépendant du volume gazeux détecté, de la réponse du système de mesure ainsi que de l'angle solide sous lequel on observe le volume gazeux.
- * n_i : densité du niveau i (en particules m^{-3}).
- * A_{ij} : probabilité d'émission spontanée de la transition $i \rightarrow j$ (en s^{-1}).
- * h : constante de Planck. $h = 6,625.10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$.
- * ν_{ij} : fréquence de la transition $i \rightarrow j$ (en s^{-1})

I-4. 1 Technique expérimentale

a- Le système de visée par lentilles

L'installation est représentée sur la figure I.1. Le plasma est observé à travers un hublot en pyrex (10 sur la figure I.1) disposé de telle sorte qu'après trois années d'utilisation intensive, il est resté transparent. Deux lentilles plan convexe en hérasil, de distances focales respectives 500 mm et 250 mm, assurent la focalisation de l'information lumineuse. La première lentille forme l'image du plasma, la seconde la focalise sur la fente d'entrée du monochromateur. Les fentes d'entrée et de sortie sont réglables de 5 μm à 2 mm en largeur et de 0 à 15 mm en hauteur. Le monochromateur (Jobin-Yvon HR-640, 12 sur la figure I.1) est de type Czerny-Turner, il a une distance focale de 640 mm. L'image du plasma diffracte sur un réseau mobile, isolant ainsi une bande de longueur d'onde du rayonnement reçu sur la fente de sortie. Le réseau du monochromateur est gravé de 1200 traits par mm, sa surface utile est de 110 x 110 mm^2 . Un photomultiplicateur (Hamamatsu R 636, 13 sur la figure I.1) transforme l'énergie lumineuse des photons en énergie électrique. L'utilisation d'un préamplificateur (MOS MS 11L Riber, 14 sur la figure I.1) permet d'obtenir une tension sur la voie verticale d'un enregistreur (15 sur la figure I.1). La résolution pratique est $\Delta\lambda = 0,035 \text{ nm}$ pour des fentes d'entrée et de sortie ouvertes à 20 μm . L'ensemble du système est monté sur une table pivotante, une rotation autour de l'axe des lentilles permet l'observation de l'espace inter-électrodes.

Avec un tel système, il est difficile de savoir d'où provient l'information lumineuse mesurée. Le volume effectivement intégré par le système de mesure peut être estimé par le double cône représenté en gris sur la figure I.1. Cette estimation ne permet pas un calcul suffisamment précis du coefficient K_{ij} pour pouvoir obtenir des mesures absolues de la densité des espèces excitées.

b- Réponse spectrale du système optique

Afin de comparer l'émission des différentes transitions optiques observées, il est indispensable de connaître la réponse spectrale du système de mesure. L'étalonnage de la chaîne de mesure (hublot, deux lentilles, monochromateur, photomultiplicateur, préamplificateur enregistreur), est obtenue à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène dont l'énergie spectrale relative est donnée par le laboratoire national d'essais. La réponse spectrale du système de mesure est représentée sur la figure I.7. Le hublot n'a pas d'influence sur la réponse spectrale du système.

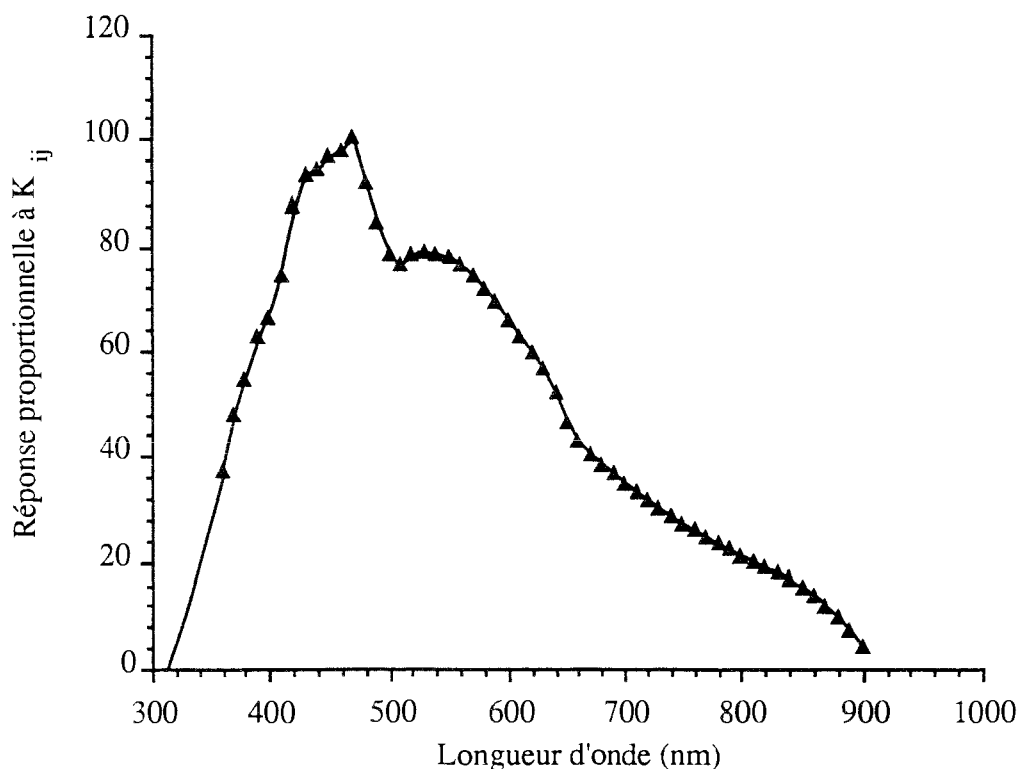


Figure I.7 *Réponse spectrale du système optique.*

I-4. 2 Spectre optique obtenu dans les conditions standard d'élaboration de revêtements de nitrures de titane

Le spectre total obtenu en visant directement la cathode dans les conditions standard d'élaboration de revêtement de nitrures de titane est représenté sur la figure I.8. Les conditions de décharge sont reportées sur la figure III. 11, notons que la décharge est établie dans un mélange d'argon, d'hydrogène et d'azote, le débit d'azote est tel que la cathode n'est pas nitrurée pendant l'élaboration des revêtements. Nous décrirons dans un premier temps l'excitation des différents constituants du plasma observés par SEO. Nous remarquerons ensuite, que certains éléments qui devraient être observés dans un tel type de mélange gazeux, sont absents du spectre d'émission.

a- Excitation de l'argon neutre (Ar I)

La configuration électronique de l'argon dans son état fondamental est : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$, qui est notée 1S_0 dans la notation du couplage LS **note I. b**. Les différents états excités de l'atome d'argon sont représentés en fonction de leur énergie sur le diagramme de la figure I.9. Les différentes transitions observées dans la décharge sont représentées par des flèches. Le couplage utilisé pour décrire les états excités de l'argon est le couplage JL. Les états excités sont notés suivant la nomenclature de G. Racah ⁽³²⁾ :

$$n \, l \, [K]_J \text{ ou } n \, l' \, [K]_J$$

$$l \text{ si } J_c = 1/2; l' \text{ si } J_c = 3/2$$

- * n : nombre quantique principal
- * l : moment cinétique orbital de l'électron optique.
- * K : moment angulaire, $K = J_c + l$ (J_c : moment angulaire du cœur de l'atome)
- * J : moment angulaire total, $J = K + S$ (S : spin de l'électron)
- * L'indice ° désigne un niveau impair (rien pour un niveau pair).

Il est possible de rencontrer dans la littérature la notation associée au couplage LS ou encore la notation empirique de Paschen. Parmi les quatre premiers états excités de l'argon,

note I. b : Le lecteur peu habitué aux notations utilisées en spectroscopie atomique ou moléculaire pourra consulter la référence 31.

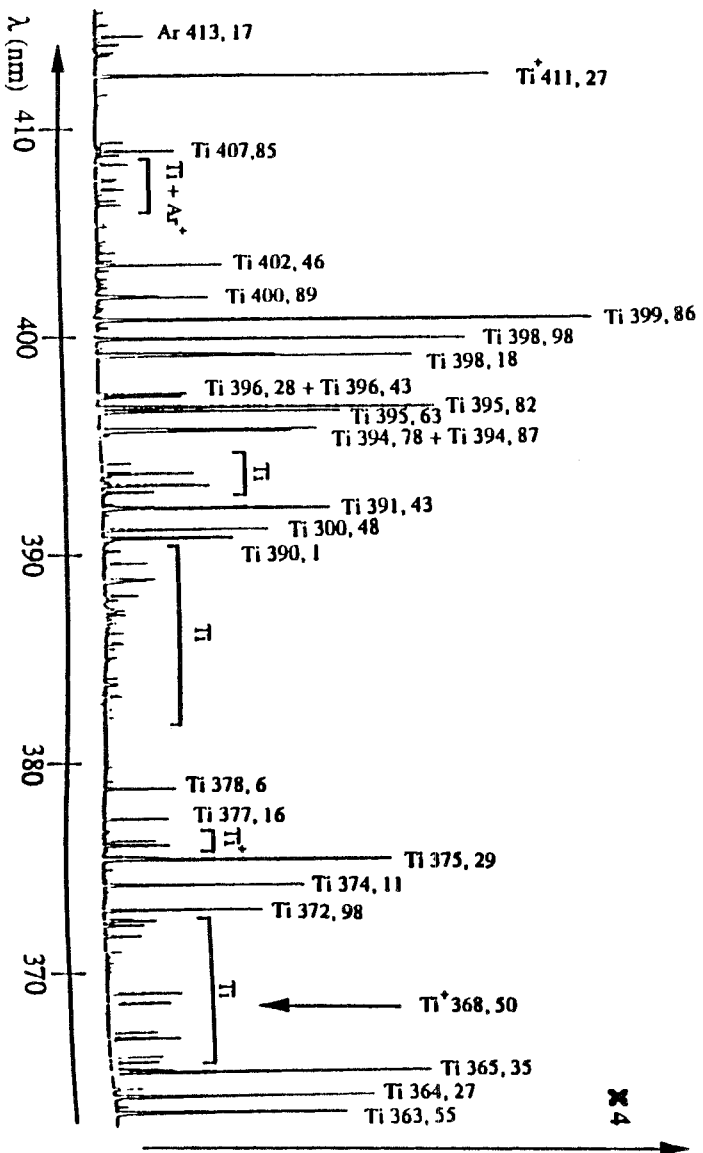
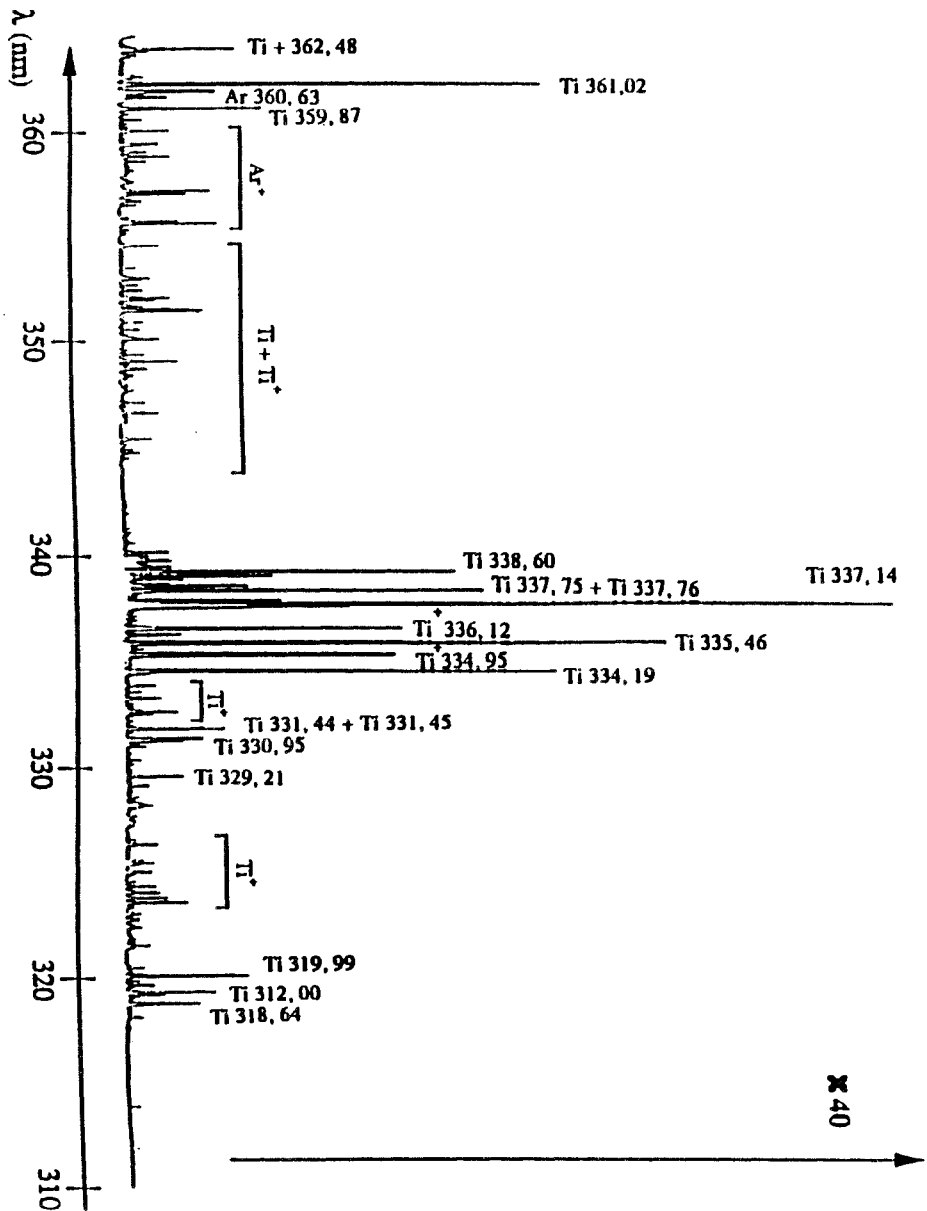


Figure I. 8

Spectre total obtenu en visant sur la cible dans les conditions
 d'élaboration de revêtements de nitrure de titane

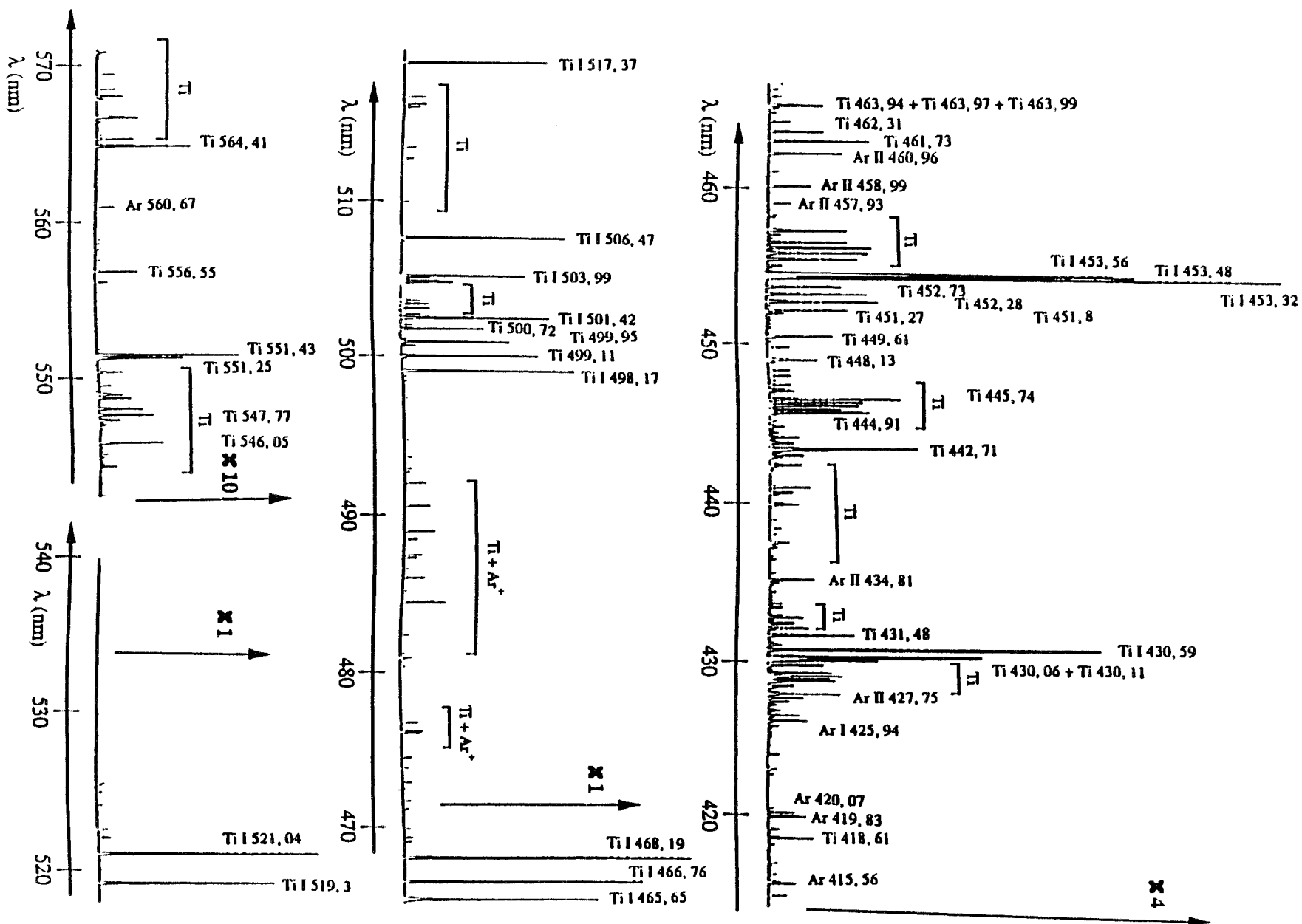


Figure I. 8 (suite) Spectre total obtenu en visant sur la cible dans les conditions d'élaboration de revêtements de nitrures de titane

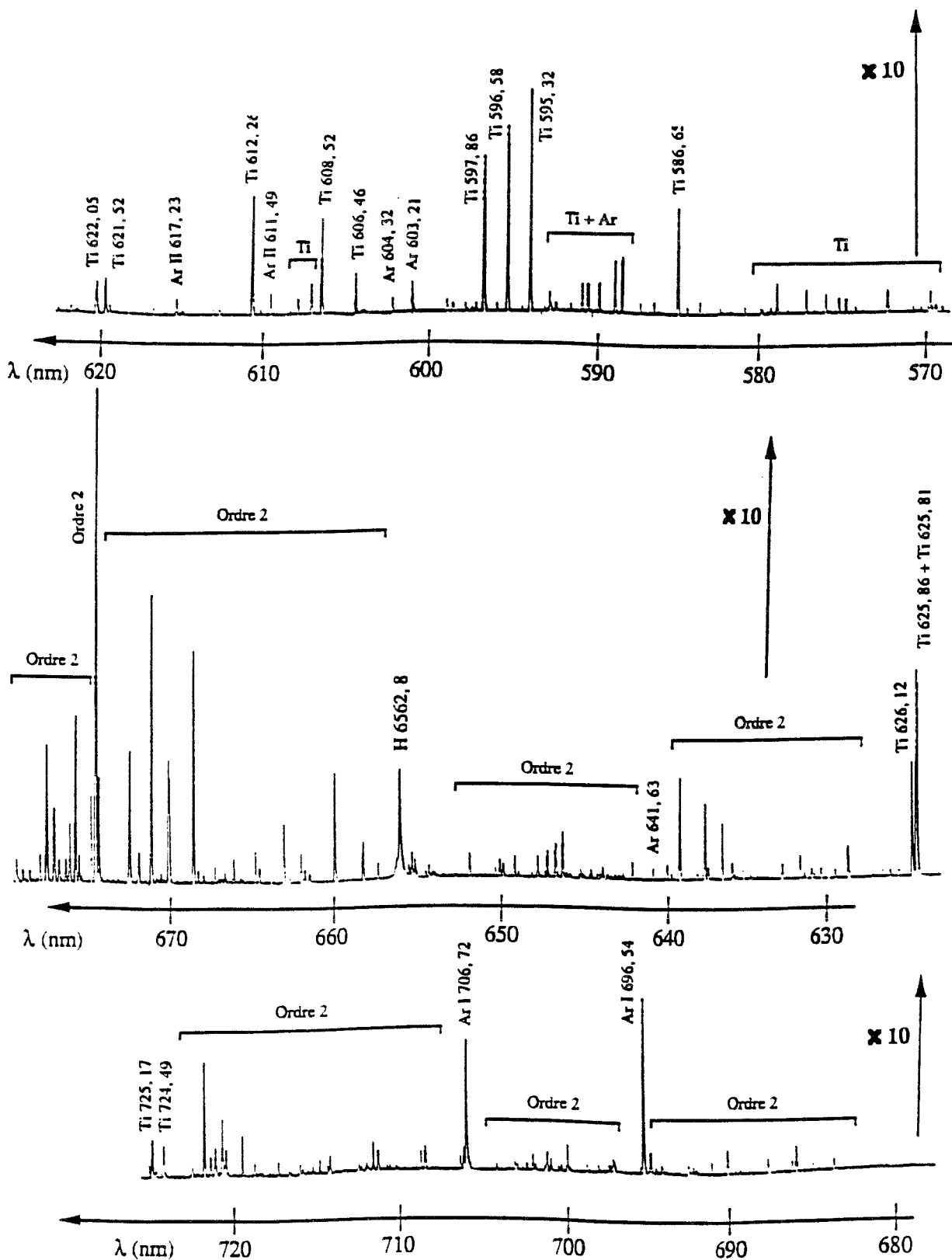


Figure I. 8 (suite) Spectre total obtenu en visant sur la cible dans les conditions d'élaboration de revêtements de nitrures de titane

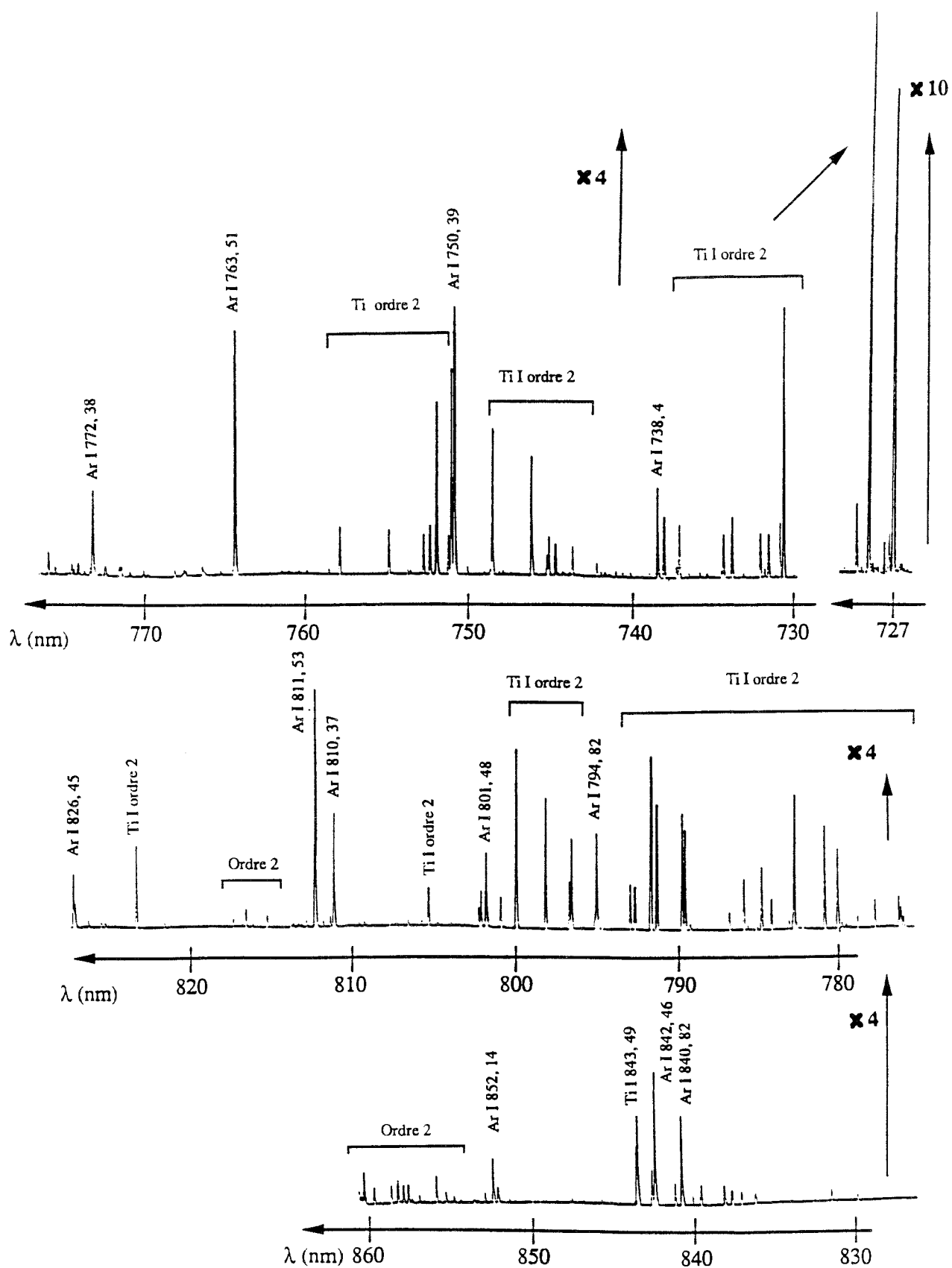


Figure I. 8 (suite) Spectre total obtenu en visant sur la cible dans les conditions d'élaboration de revêtements de nitrures de titane

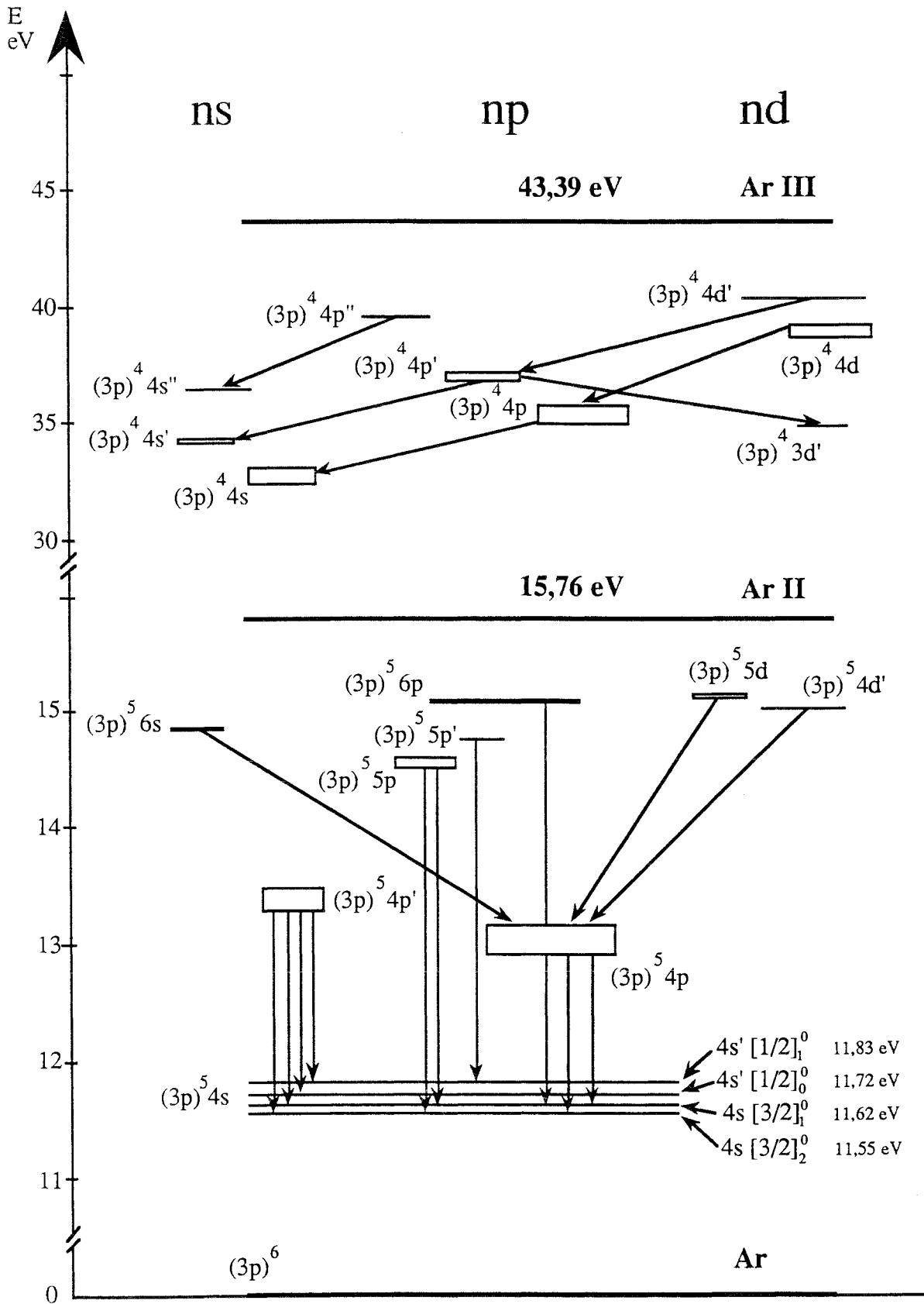


Figure I.9

Diagramme d'énergie et configuration de l'atome d'argon neutre et ionisé.

deux sont métastables **note I. c** ($4s [3/2]_2^0$ et $4s' [1/2]_0^0$), leurs durées de vie sont supérieures à 1,3 secondes ⁽³³⁾. Les deux autres états ($4s [3/2]_1^0$ et $4s' [1/2]_1^0$) sont radiatifs, ils émettent respectivement à 104,8 et 106,7 nm. Le tableau I.2 présente différentes transitions observées sans interférences avec d'autres raies d'émission. Il permet de comparer les intensités de différentes transitions de l'argon neutre obtenues en visant la cible (mesures incluant l'Espace Sombre) à celles obtenues en visant la zone de traitement (mesures dans la Lueur Négative) **note I. d**. On constate en examinant le tableau I.2 que la répartition de l'excitation de l'argon neutre dans l'ensemble de la décharge est assez uniforme **Note I. e**.

λ (nm)	Configuration état inf.	Configuration état sup.	Energie état inf. (eV)	Energie état sup. (eV)	Intensité ES	Intensité LN	Rapport ES / LN
840,82	$4s' [1/2]_1^0$	$4p' [3/2]_2$	11,83	13,30	34	31	1,10
810,37	$4s [3/2]_1^0$	$4p [3/2]_1$	11,62	13,25	43	47,6	0,91
751,46	$4s [3/2]_1^0$	$4p [1/2]$	11,62	13,27	67	46	1,46
750,39	$4s' [1/2]_1^0$	$4p' [1/2]_0$	11,83	13,48	103	65	1,58
706,72	$4s [3/2]_2^0$	$4p' [3/2]_2$	11,55	13,30	19,2	13,5	1,42
696,54	$4s [3/2]_2^0$	$4p' [1/2]_1$	11,55	13,33	26	16,5	1,58
641,63	$4p [1/2]_1$	$6s [3/2]_2^0$	12,91	14,84	1,6	1,9	0,84
603,21	$4p [5/2]_3$	$5d [7/2]_4$	13,08	15,13	6,2	7,7	0,8
591,21	$4p [1/2]_1$	$4d' [3/2]_1^0$	12,91	15,00	6,2	6,1	1,02
425,94	$4s' [1/2]_1^0$	$5p' [1/2]_0$	11,83	17,74	15	15	1
419,83	$4s [3/2]_1^0$	$5p [1/2]_0$	11,62	15,58	14,5	15,5	0,93
360,63	$4s [3/2]_1^0$	$6p [1/2]_0$	11,62	15,06	2,7	1,45	1,86

Tableau I.2 *Excitation de l'argon neutre dans l'espace sombre (ES) et dans la lueur négative (LN) **note I. f***

note I. c : Un état excité est dit métastable s'il ne peut se désexciter de manière radiative (c'est à dire en émettant un photon). Les états métastables sont caractérisés par des durées de vie plus longues que celles des états radiatifs.

note I. d : Ces allégations seront justifiées dans le chapitre III.

Note I. e : Les spectres ayant été enregistrées séparément dans l'espace sombre et dans la lueur négative, les rapports d'intensité (ES / LN) inférieurs à 1 doivent être considérés avec précaution.

note I. f : Dans les tableaux suivants, nous avons indiqué en gras les longueurs d'onde étudiées dans la suite de ce travail. Le choix de ces transitions a été dicté par les études antérieures réalisées au laboratoire et dans la littérature.

b- Excitation de l'argon ionisé (Ar II)

La configuration électronique de l'argon une fois ionisé dans son état fondamental est $(3s)^2 (3p)^5$. Cet état se trouve à 15,759 eV par rapport à l'état fondamental de l'argon neutre. La notation utilisée pour décrire les états excités de l'argon une fois ionisé est celle du couplage LS.

Les différentes transitions observées sur le spectre de la figure I.8 sont représentées par des flèches sur le diagramme de la figure I.9. On peut remarquer, en observant le tableau I.3, que les valeurs des rapports (ES / LN) sont globalement plus élevées que dans le cas de l'excitation de l'argon neutre.

λ (nm)	Configuration état inf..	Configuration état sup.	Energie état inf.. (eV)	Energie état sup. (eV)	Intensité ES	Intensité LN	Rapport ES / LN
611,49	$3d' \ ^2G_{9/2}^0$	$4p' \ ^2F_{7/2}^0$	34,87	36,9	3,2	1,2	2,67
480,60	$4s \ ^4P_{5/2}$	$4p \ ^4P_{5/2}^0$	32,4	34,98	4,8	17,1	0,28
472,69	$4s \ ^2P_{3/2}$	$4p \ ^2D_{3/2}^0$	32,9	35,52	14	6,2	2,26
460,96	$4s' \ ^2D_{5/2}$	$4p' \ ^2F_{7/2}^0$	34,21	36,9	28,5	11,8	2,41
427,75	$4s' \ ^2D_{5/2}$	$4p' \ ^2P_{3/2}^0$	34,21	37,11	28	12,4	2,26
405,29	$4s'' \ ^2S_{1/2}$	$4p'' \ ^2P_{3/2}^0$	36,5	39,56	7,5	3,6	2,08
358,16	$4p \ ^4D_{1/2}^0$	$4d \ ^4F_{3/2}$	35,4	38,86	1,1	0,5	2,2
356,10	$4p' \ ^2F_{7/2}^0$	$4d' \ ^2G_{9/2}$	36,9	40,38	2,6	1,5	1,73

Tableau I.3 *Comparaison de l'excitation de l'argon une fois ionisé dans l'espace sombre (ES) et dans la lueur négative (LN)*

c- Excitation du titane neutre (Ti I)

Le spectre de l'atome de titane est complexe. La première analyse de ce spectre a été faite par H. N. Russell ⁽³⁴⁾ qui a dénombré 43 niveaux singulets, 65 niveaux triplets et 35 niveaux quintuplets mettant en jeu 1400 raies d'émission. La configuration électronique du titane dans son état fondamental est $(4s)^2 (3d)^2$, notée $a \ ^3F_2$ dans la notation du couplage LS. Les différents niveaux d'énergie du titane neutre sont représentés sur les figures I.10, I.11 et I.12, les niveaux singulets, triplets et quintuplets ont été séparés. En examinant le tableau I. 4, on constate que l'excitation du titane neutre est prédominante au niveau de la cathode.

n°	λ (nm)	Configuration	E_i (eV)	E_k (eV)	g_i	g_k	A_{ki} (10^8 s^{-1})	I_{ES}	I_{LN}	ES / LN
2	521,04	$a^3F_4 - z^3F_0^4$	0,05	2,43	9	9	0,0357	340	35,8	9,5
2	517,37	$a^3F_2 - z^3F_0^2$	0	2,4	5	5	0,038	220	24,5	9
3	506,46	$a^3F_4 - z^3D_0^3$	0,05	2,5	9	7	0,0379	254	23,2	10,9
3	504,00	$a^3F_3 - z^2D_0^2$	0,83	3,3	7	5	0,0389	194	18,3	10,6
4	468,20	$a^3F_3 - z^3G_0^5$	0,05	2,7	9	11	0,0235	448	37,1	12,1
4	465,65	$a^3F_2 - z^3G_0^3$	0	2,66	5	7	0,0199	304	24,6	12,3
7	411,27	$a^3F_4 - z^1G_0^4$	0,05	3,6	9	9	0,00765	113	7,2	15,7
9	399,86	$a^3F_4 - y^3F_0^4$	0,05	3,15	9	9	0,408	143	25	5,7
9	398,18	$a^3F_2 - y^3F_0^2$	0	3,11	5	5	0,376	91	14,8	6,2
10	394,87	$a^3F_2 - y^3D_0^1$	0	3,14	5	3	0,485	63	10,4	6
12	394,78	$a^3F_2 - z^3P_0^2$	0,02	3,16	7	5	0,096	55,5	5,7	9,7
13	391,43	$a^3F_4 - y^5D_0^4$	0,05	3,21	9	9	0,023	65,5	5,6	11,7
16	375,29	$a^3F_4 - x^3F_0^4$	0,05	3,35	9	9	0,504	83	14,9	5,6
16	372,98	$a^3F_2 - y^3F_0^2$	0	3,32	5	5	0,427	45,5	7,8	5,8
17	368,99	$a^3F_3 - x^3D_0^3$	0,05	3,41	9	7	0,0353	21	1,65	12,7
18	365,35	$a^3F_4 - y^3G_0^5$	0,05	3,44	9	11	0,754	92,5	14,4	6,4
22	335,46	$a^3F_3 - x^3G_0^4$	0,02	3,72	7	9	0,69	15,5	3,5	4,4
24	319,99	$a^3F_4 - w^3G_0^5$	0,05	3,92	9	11	0,94	3,45	0,6	5,75
54	484,09	$a^1D_2 - y^1D_0^2$	0,9	3,46	5	5	0,176	68	4,5	15,1
55	378,6	$a^1D_2 - z^1P_0^1$	0,9	4,17	5	3	1,4	20,2	1,45	14
79	626,1	$b^3F_2 - y^3G_0^3$	1,43	3,41	21	27	0,089	17,2	3,9	4,4
88	445,74	$b^3F_4 - v^3F_0^4$	1,46	4,24	9	9	0,56	51	6,8	7,5
95	461,73	$a^5P_3 - w^5D_0^4$	1,75	4,43	7	9	0,851	38,5	2,7	14,2
111	573,95	$a^3H_5 - y^3H_0^5$	2,25	4,41	11	11	0,046	3,2	1,12	2,9
112	485,6	$a^3H_6 - z^3I_0^7$	2,26	4,81	13	15	0,52	34	2,8	12,1
131	580,43	$y^5G_0^6 - f^5H_7$	3,34	5,47	13	15	0,68	4,4	1,4	3,1

Tableau I.4 Comparaison de l'excitation du titane neutre dans l'espace sombre (ES) et dans la lueur négative (LN). Les probabilités de transition A_{ki} sont tirées de la référence 35.

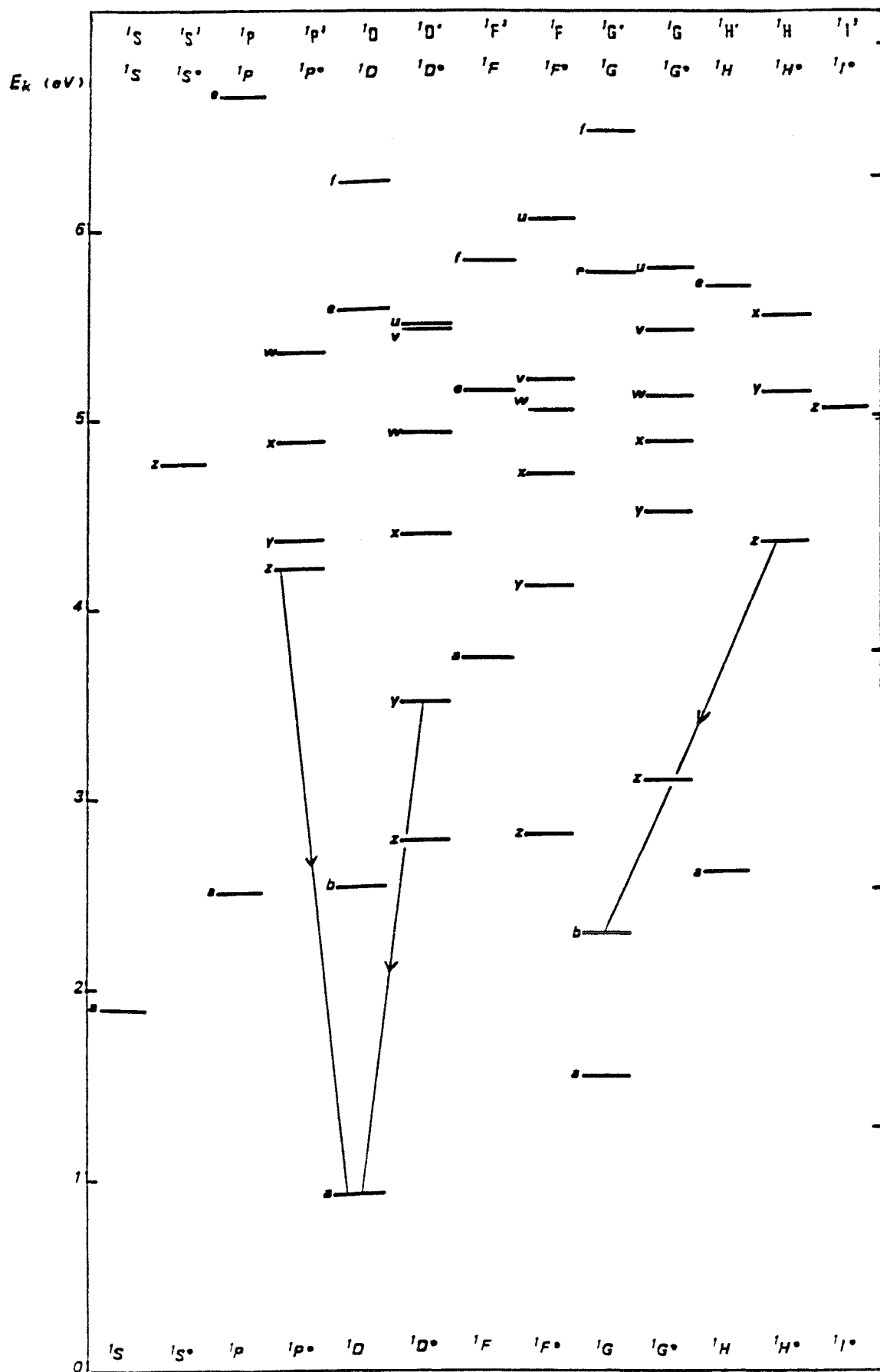


Figure I. 10

Diagramme d'énergie et transitions observées pour le système des termes singulets de Ti I (d'après la référence 39).

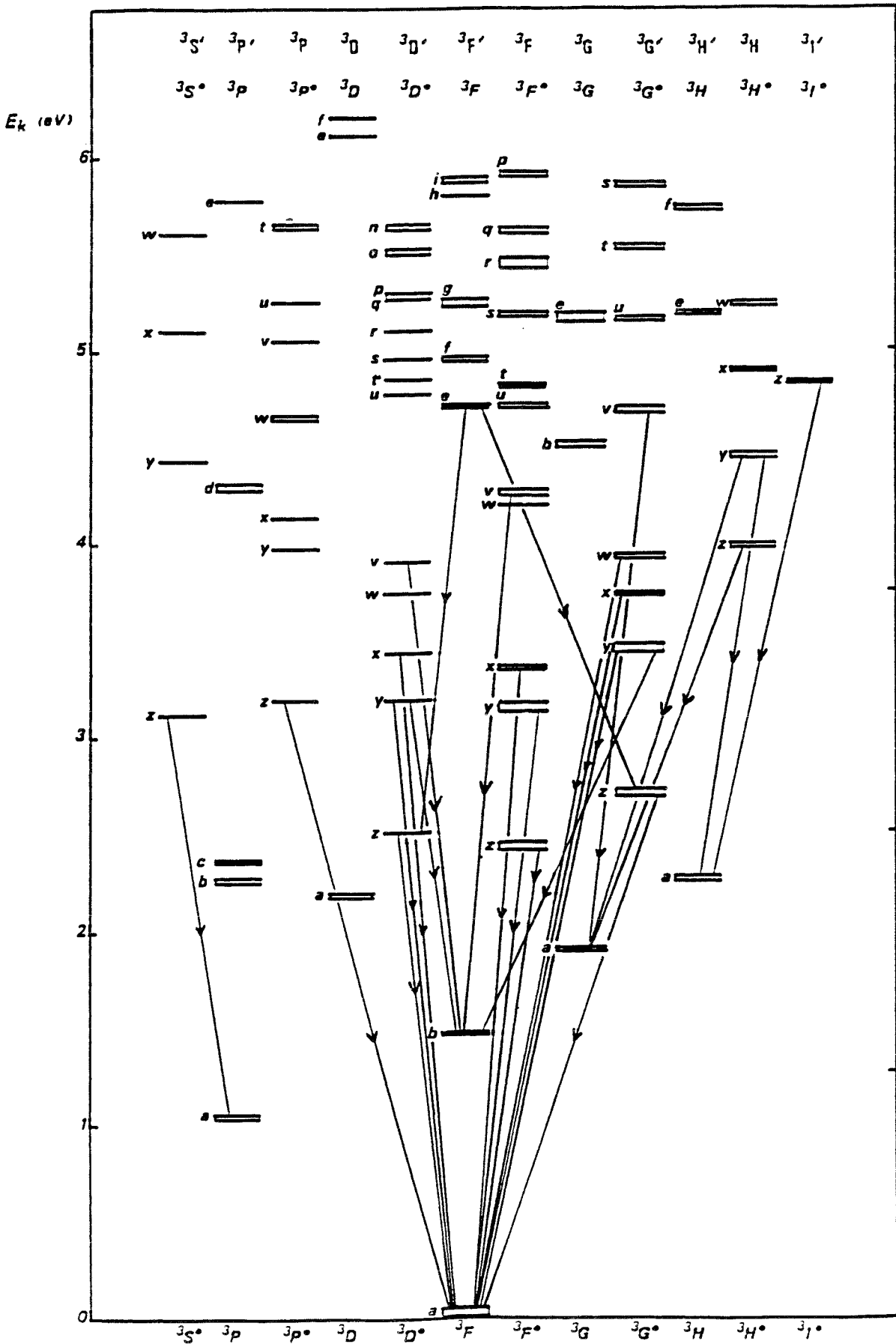


Figure I. 11 *Diagramme d'énergie et transitions observées pour le système des termes triplets de Ti I (d'après la référence 39).*

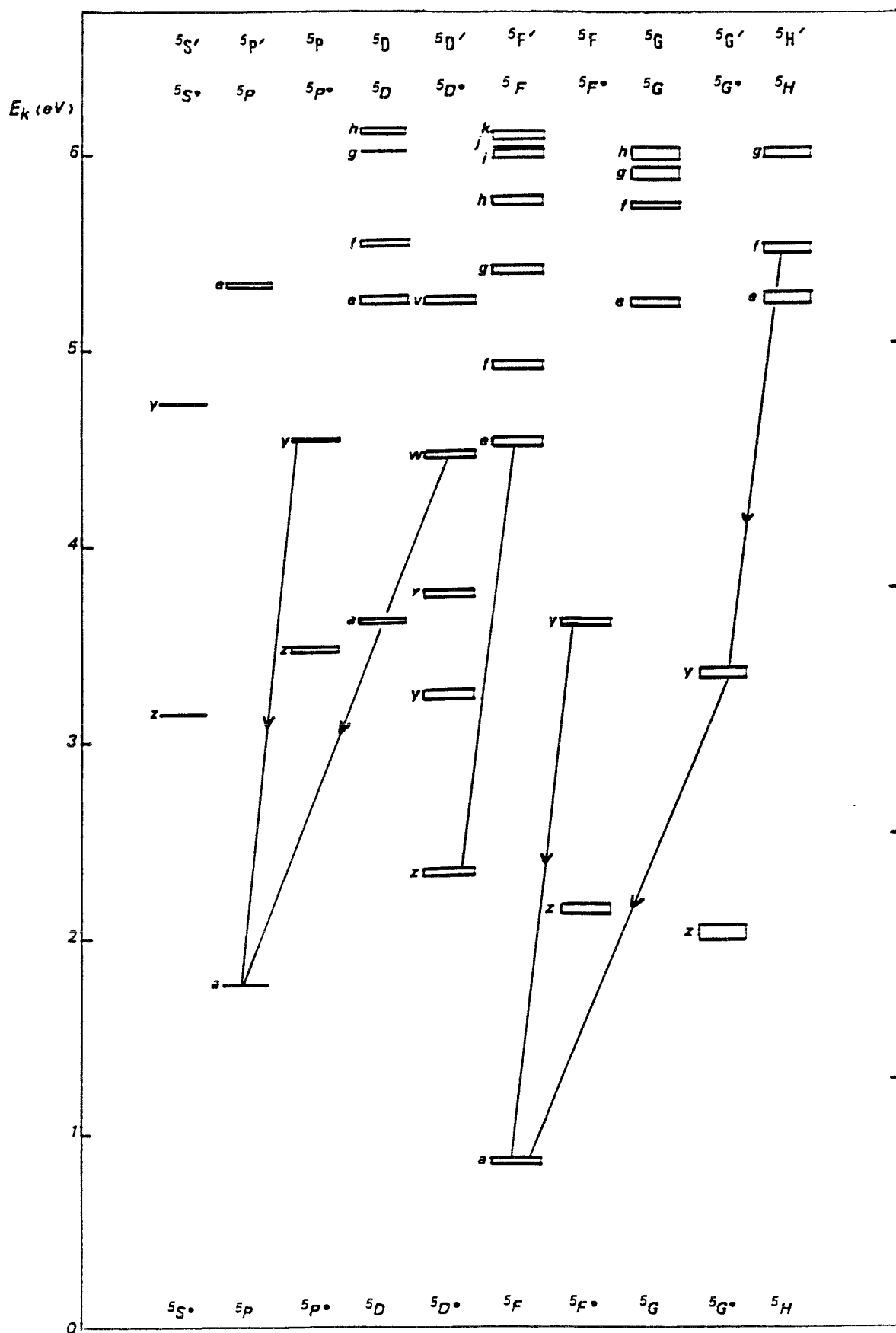


Figure I. 12

Diagramme d'énergie et transitions observées pour le système des termes quintulets de Ti I (d'après la référence 39).

d- Excitation du titane ionisé (Ti II)

Pour le titane une fois ionisé, on dénombre 33 niveaux doublets, 17 niveaux quadruplets mettant en jeu environ 500 raies d'émission. La configuration électronique du titane une fois ionisé dans son état fondamental est notée $4F_{3/2}$ dans la notation du couplage LS. Les différents niveaux d'énergie du titane une fois ionisé sont représentés sur les figures I.13 et I.14, les niveaux doublets et quadruplets ont été séparés. On remarque, en observant le tableau I. 5, que les valeurs du rapport (ES / LN) sont globalement plus faibles pour le titane ionisé que pour le titane neutre.

λ (nm)	Configuration	E_i (eV)	E_k (eV)	g_i	g_k	A_{ki} 10^8 s^{-1}	I_{ES} ArH ₂	I_{LN} ArH ₂	I_{ES} I _{LN}	I_{ES} Ar	I_{LN} Ar	I_{ES} I _{LN}
334,94	a $4F_{7/2} - z \ 4G_{9/2}^0$	6,87	10,57	10	12	1,3 *	7,75	3,55	2,2	14,8	17,75	0,83
323,90	a $4F_{5/2} - z \ 4F_{5/2}^0$	6,83	10,65	6	6	0,987	0,85	0,7	1,2	1,6	1,65	0,97
347,72	b $4F_{5/2} - z \ 4G_{7/2}^0$	6,94	10,51	6	8	0,06	0,8	0,4	2	1,6	2,1	0,76
332,95	b $4F_{7/2} - z \ 4F_{7/2}^0$	6,95	10,68	8	8	0,325	1	0,4	2,5	3,8	3,1	1,22
375,93	a $2F_{9/2} - z \ 2F_{7/2}^0$	7,39	10,68	8	8	0,94	19	3,1	6,1	26	15,45	1,7
323,61	a $2D_{3/2} - y \ 2D_{3/2}^0$	7,9	11,73	4	4	0,7	1,2	0,7	1,7	2,2	2,35	0,94
353,54	b $2P_{3/2} - x \ 2D_{5/2}^0$	8,88	12,39	4	6	0,55	1,3	0,7	1,9	1,8	0,85	2,1
345,64	b $2P_{3/2} - y \ 2P_{3/2}^0$	8,88	12,47	4	4	0,82	1,15	0,35	3,3	1,7	0,55	3,1
348,36	z $2G_{7/2}^0 - e \ 2F_{5/2}$	11,13	14,69	10	8	0,97	0,7	0,1	7	2,3	2,2	1
350,49	b $2G_{9/2} - y \ 2G_{9/2}^0$	8,71	12,25	10	10	0,82	2,4	0,6	4	2,6	0,65	4

Tableau I.5 Comparaison de l'excitation du titane une fois ionisé dans l'espace sombre (ES) et dans la lueur négative (LN). Les probabilités de transition A_{ki} sont tirées de la référence 35 *note I. g*.

e- Excitation de l'hydrogène

Etant donné le domaine spectral accessible, on observe uniquement les raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique.

note I. g : La probabilité de transition de la transition à $\lambda = 350,49 \text{ nm}$ est tirée de la référence 36.

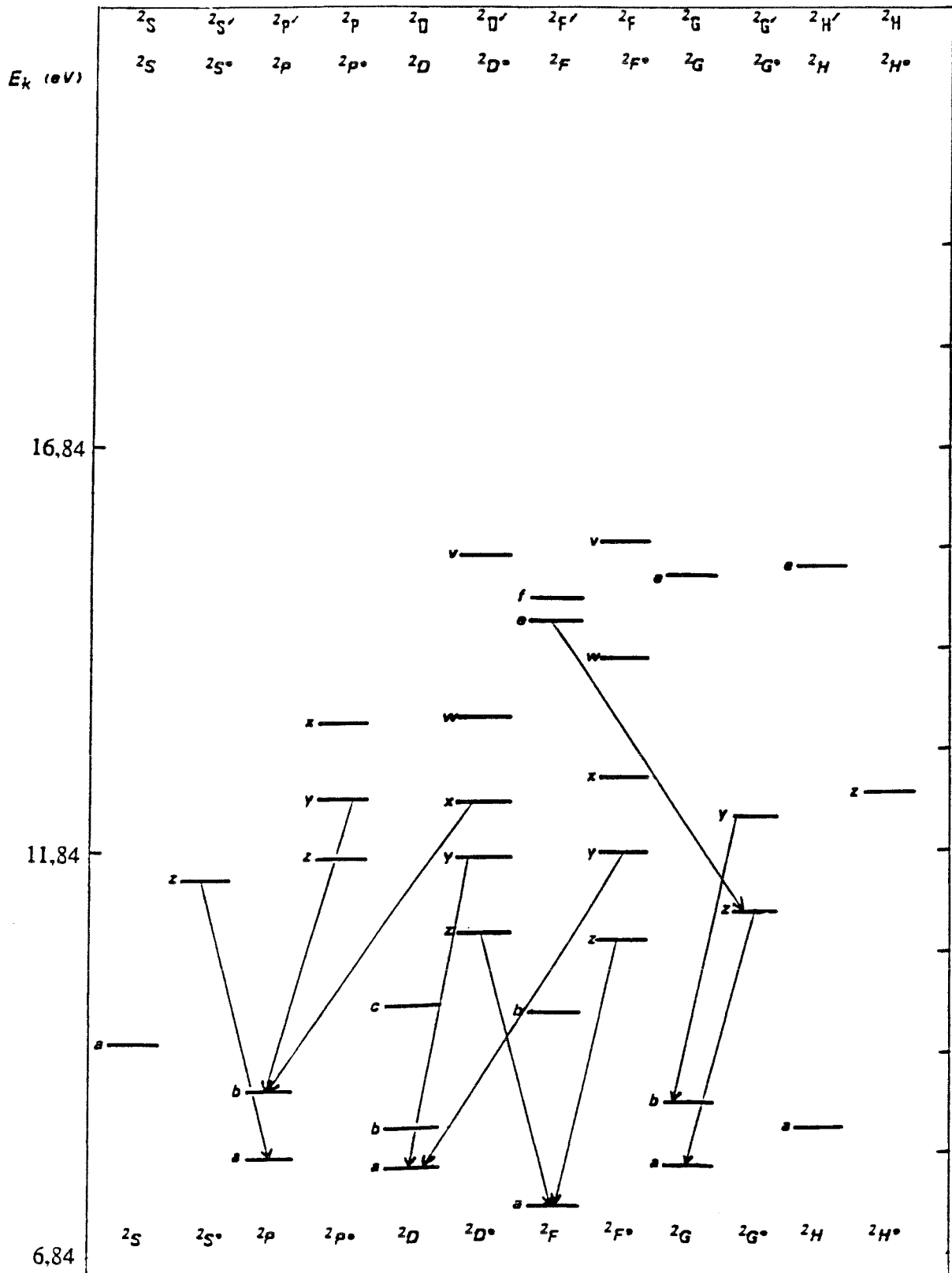


Figure I. 13 Diagramme d'énergie et transitions observées pour le système des termes doublets de Ti II (d'après la référence 39).

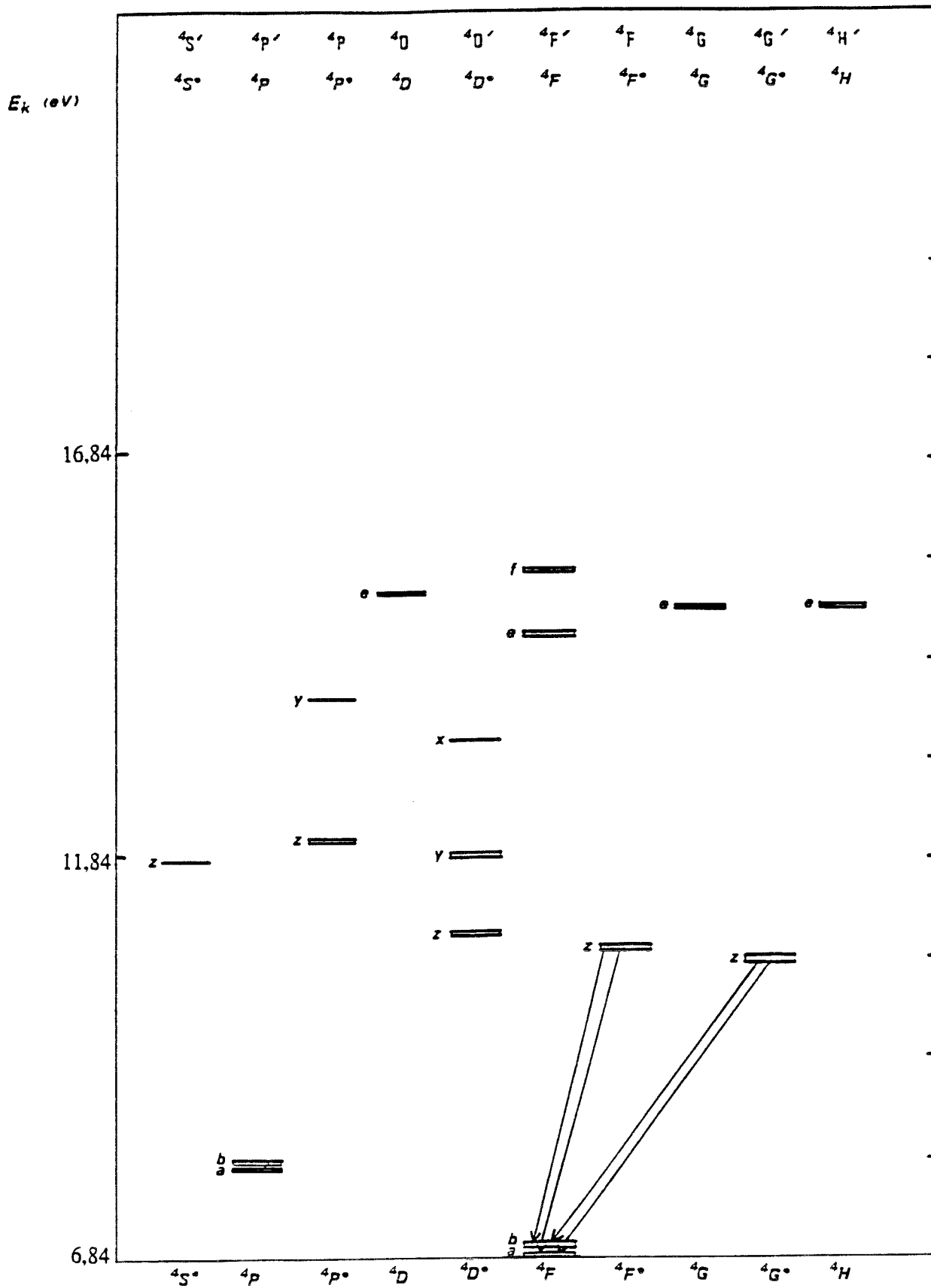


Figure I. 14

Diagramme d'énergie et transitions observées pour le système des termes quadruplets de Ti II (d'après la référence 39).

f- Les éléments non détectés par SEO

Dans les conditions standard d'élaboration de revêtements de nitrures de titane, il n'est pas possible de détecter l'émission d'azote atomique. En particulier, nous ne détectons pas les raies à 746,83 et à 567,96 nm (correspondant respectivement à l'émission de N I et N II) qui sont les plus intenses dans une décharge dans l'azote à 150 Pa ⁽³⁷⁾.

Dans le domaine spectral étudié, il est possible d'observer des transitions provenant de l'hydrogène moléculaire ⁽³⁸⁾. Les bandes de Fulcher (transitions $d\ ^3\Pi_u \rightarrow a\ ^3\Sigma_g$) sont identifiables dans le domaine spectral $610 \leq \lambda \leq 640$ nm. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'émission d'hydrogène moléculaire.

Nous ne détectons pas non plus l'émission de TiN. Les bandes (0-0) ont été observées en PECVD à travers les têtes de bande à 619,95 nm et 613,86 nm. Des bandes situées dans le proche UV ont été observées dans des arcs électriques, les têtes de bande les plus intenses se trouvant à 301,3 et 301,4 nm .

Nous avons été surpris de ne pas observer l'émission de l'azote moléculaire dans les conditions standard d'élaboration de revêtements de nitrures de titane (voir chapitre IV). A. RINCHET ⁽¹⁷⁾ observe, dans une décharge diode avec 2,7 % d'azote, une émission très intense de la transition 0-0 du premier système négatif de N_2^+ ($B\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+$, $\lambda = 391,4$ nm).

I-4. 3 Conclusion

Nous avons étudié les intensités des quelques raies issues de la décharge établie dans un mélange Ar-N₂-H₂. L'étude du rapport des intensités obtenues en visant sur la cible avec celles obtenues au voisinage des substrats, montre qu'il est difficile de trouver une seule et unique raie représentative de l'ensemble du spectre d'un des constituants du plasma. Un profil de variation observé par SEO entre les électrodes doit donc intégrer plusieurs raies d'un même élément afin d'être représentatif.

Dans les conditions d'élaboration de revêtement de nitrures de titane, il n'est pas possible d'observer l'émission d'azote. Néanmoins, il existe des conditions dans lesquelles nous observons l'émission des molécules d'azote. Ce point particulièrement important sera discuté au chapitre IV.

I-5 LES MESURES PAR SONDE ELECTROSTATIQUE SIMPLE OU SONDE DE LANGMUIR

I-5. 1 Principe de la mesure et classification des théories de sonde

Le principe des sondes électrostatiques est extrêmement simple. Lorsque l'on polarise un conducteur de petite dimension plongé dans un plasma, on recueille un courant qui dépend de la densité et de la température des particules chargées présentes dans ce plasma. Cette simplicité relative fait des sondes électrostatiques une des méthodes les plus populaires de diagnostic du plasma. B. E. CHERRINGTON ⁽⁴⁰⁾ ne dénombre pas moins de 2000 articles sur l'emploi de sondes dans les plasmas entre 1970 et 1982. Pour déduire du courant collecté par une sonde les paramètres des particules chargées, il faut connaître leurs trajectoires dans la région proche de la sonde. Cette région de forte séparation de charges, dans laquelle le plasma tend à faire écran à la perturbation électrique imposée par la sonde, est désignée sous le nom de gaine.

Différentes théories décrivent le mouvement des particules chargées dans les gaines. Elles peuvent être classées en fonction de trois grandeurs : la longueur de Debye (λ_D), le rayon de la sonde (R_s) et le libre parcours moyen des électrons (λ_e). Cependant, l'estimation de λ_D et de λ_e nécessite la connaissance des paramètres que l'on veut obtenir par sonde électrostatique; à savoir la densité (n_e) et la température (T_e) des électrons thermalisés du plasma. Nous anticiperons donc les résultats obtenus dans la suite de ce travail afin de savoir quelle théorie nous devons utiliser pour les obtenir. A partir de la relation

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 K T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.4)$$

et des données suivantes : $0,15 \leq K T_e \leq 0,6$ eV et $10^{15} \leq n_e \leq 4.10^{16} \text{ m}^{-3}$, on obtient $9.10^{-3} \leq \lambda_D \leq 2.10^{-2} \text{ cm}$. Pour estimer λ_e ($4 \leq \lambda_e \leq 50 \text{ cm}$), nous utilisons les données exploitées en **annexe I**. Le rayon de la sonde étant $R_s = 0,018 \text{ cm}$, on trouve les valeurs suivantes : $200 \leq \lambda_e/\lambda_D \leq 5555$ et $0,9 \leq R_s/\lambda_D \leq 2$. Si on reporte ces grandeurs sur un diagramme (figure I.15), on constate qu'il est possible d'exploiter nos résultats de sonde à partir de la théorie de la gaine fine conventionnelle.

Le lecteur intéressé trouvera dans les ouvrages de J. D. SCHWIFF et M. J. R. SCHWAR⁽⁴²⁾ ou de P. M. CHUNG, L. TALBOT et K. J. TOURYAN⁽⁴³⁾ les calculs relatifs aux différentes théories.

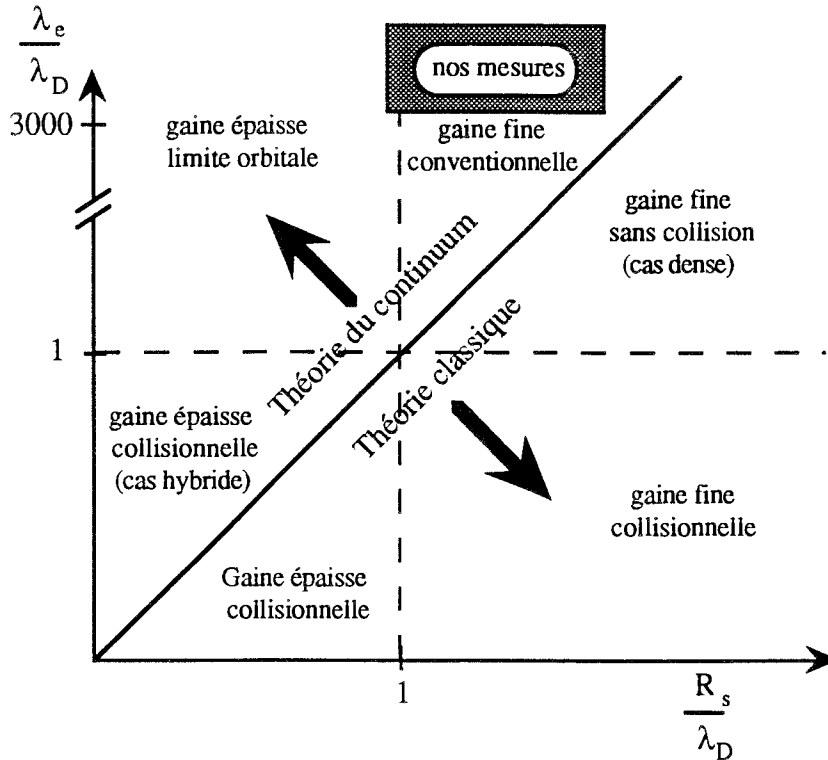


Figure I.15 *Diagramme de classification des théories de sonde (d'après la référence 41)*

I-5. 2 Dépouillement d'une caractéristique de sonde simple

a- Description phénoménologique des différentes régions d'une caractéristique de sonde simple

Pour une sonde simple cylindrique, plane ou sphérique, la courbe représentant le courant de sonde (I_s) en fonction de la tension de polarisation de la sonde (V_s) est appelée une caractéristique de sonde. Nous avons représenté l'allure générale d'une caractéristique de sonde simple sur la figure I.16. On y distingue les trois régions suivantes : la branche ionique, la région de sélection et la branche électronique⁽⁴⁵⁾.

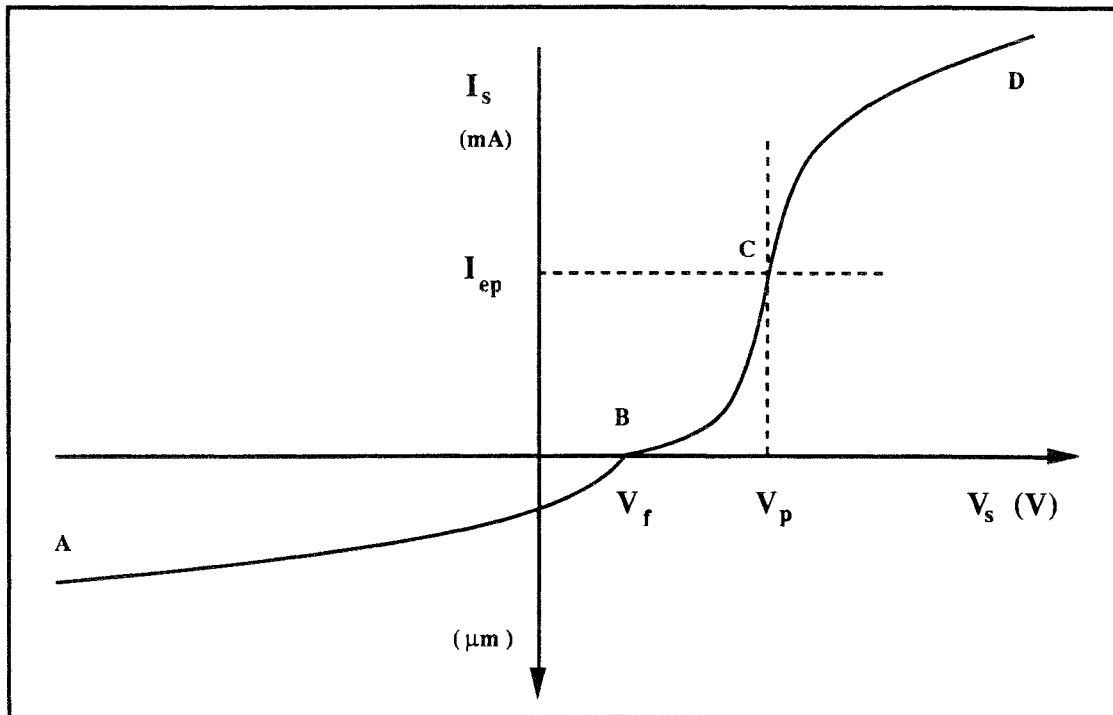


Figure I.16 Représentation schématique d'une caractéristique de sonde simple.

*** La branche ionique (région AB sur la figure I.16)**

La sonde est portée à un potentiel négatif par rapport au potentiel du plasma. Le courant collecté par la sonde est faible (quelques μA) car essentiellement ionique. La formation d'une charge d'espace autour de la sonde tend à produire une saturation du courant ionique pour les potentiels de sonde très négatifs. En B la sonde collecte autant d'ions que d'électrons ($I_s = 0$). Le potentiel en ce point est appelé potentiel flottant (V_f) ou potentiel de paroi, c'est à ce potentiel qu'est porté un corps isolé placé en contact avec le plasma.

*** La région de sélection (région BC sur la figure I.16)**

Dans cette partie, la sonde recueille un courant ionique et un courant électronique. Si on reporte le logarithme de la partie BD de la caractéristique en fonction de V_s , on distingue un point d'inflexion C. Le potentiel en ce point est appelé potentiel plasma (V_p) ou potentiel d'espace. En C il n'y a plus de gaine autour de la sonde, le courant de sonde correspondant (I_{ep}) est négatif. En raison de la plus grande mobilité des électrons, la sonde collecte beaucoup plus d'électrons que d'ions.

*** La branche électronique (région CD sur la figure I.16)**

La sonde est portée à un potentiel positif par rapport au potentiel plasma. Une gaine électronique se forme autour de la sonde, le courant I_s tend vers une saturation plus ou moins marquée suivant la forme de la sonde utilisée.

b- Obtention des paramètres électroniques (n_e, T_e) et du potentiel plasma V_p à partir d'une caractéristique de sonde simple.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I-5.1, il est possible d'utiliser les calculs effectués dans le cadre de la théorie d'une gaine fine conventionnelle. La théorie, développée par I. LANGMUIR et H. M. MOTT-SMITH ⁽⁴⁶⁾ fait l'hypothèse d'une fonction de distribution énergétique des électrons de type MAXWELL-BOLTZMANN (**annexe II**). Le courant électronique est donné par la relation suivante :

$$I_e = n_e A_{so} e \left(\frac{KT_e}{2\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{e(V_s - V_p)}{KT_e} \right] \quad (I.5)$$

n_e : densité électronique (m^{-3})

A_{so} : surface de la sonde (m^2)

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

K : constante de Boltzmann. $K = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹.

T_e : température électronique (K)

m_e : masse de l'électron ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)

Le courant électronique de sonde I_e est obtenu en soustrayant le courant ionique (I_i) extrapolé à la saturation ionique. Dans notre cas nous considérons que $I_s = I_e$, le courant ionique est en effet trop faible pour pouvoir être mesuré par notre système. On détermine T_e par l'utilisation du logarithme de la valeur absolue de I_e .

$$\ln |I_e| = \frac{e(V_s - V_p)}{KT_e} + \text{cste} \quad (I. 6)$$

La courbe $\ln(I_e)$ en fonction de V_s possède une partie linéaire (R_1 la figure I.16) la pente de cette droite (e / KT_e) permet de calculer T_e . La détermination de n_e nécessite la connaissance de V_p , en plus de celle de T_e . Pour $V_s = V_p$, l'équation I.1 devient :

$$I_{ep} = n_e A_{so} e \exp \left(\frac{KT_e}{2\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I. 7)$$

I_{ep} : courant au potentiel plasma.

On distingue deux méthodes pour obtenir V_p :

- * la courbe $I_s = f(V_s)$ présente un point d'inflexion en V_p , la dérivée de la caractéristique de sonde passe donc par un maximum en V_p .
- * sur la courbe $\ln(I_e) = f(V_s)$, l'intersection des droites R_1 et R_2 (droite de la saturation électronique) correspond à $V_s = V_p$.

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont tout à fait comparables (47).
Connaissant I_{ep} et T_e , il est possible de calculer n_e à partir de l'équation I.7.

G. LEMPERIERE (45) calcule n_e à partir de l'exploitation de la branche ionique en utilisant les calculs de J. G. LAFRAMBOISE (48). Le manque de précision sur les courants ioniques obtenus à partir de nos mesures de caractéristiques a rendu ce type de calcul impossible à mettre en œuvre.

I-5. 3 Le système d'acquisition des caractéristiques de sonde. Adaptation de la technique de mesure aux spécificités du réacteur de traitement.

Comme nous l'avons vu précédemment, une caractéristique de sonde doit être convenablement traitée afin de fournir les paramètres électroniques. Pour faciliter ce traitement, nous avons utilisé un système d'acquisition reproduisant les caractéristiques sur un micro-ordinateur.

a- La technique d'acquisition des caractéristiques

Le système d'acquisition est constitué d'un châssis Lecroy avec une horloge, un amplificateur-atténuateur et un enregistreur de transitoire. L'enregistreur est un échantillonneur bloqueur (TR 8837 Lecroy) de 32 MHz. Il est composé d'une mémoire tampon de 8 KO et d'un convertisseur analogique numérique 8 bits. L'ensemble peut être entièrement piloté par une horloge externe. Les différents modules Lecroy se partagent un bus rapide CAMAC avec une

interface GPIB (8913 A), qui assure la gestion des signaux fonctionnels du bus et des transferts de données entre le micro-ordinateur et l'ensemble des modules Lecroy ⁽⁴⁹⁾.

Les caractéristiques du systèmes d'acquisition nous imposent le montage décrit sur le schéma de principe de la figure I.17. La sonde est reliée à la sortie d'un générateur de fonction (Toellner TOE 7751) qui assure la polarisation de la sonde (la tension V_s).

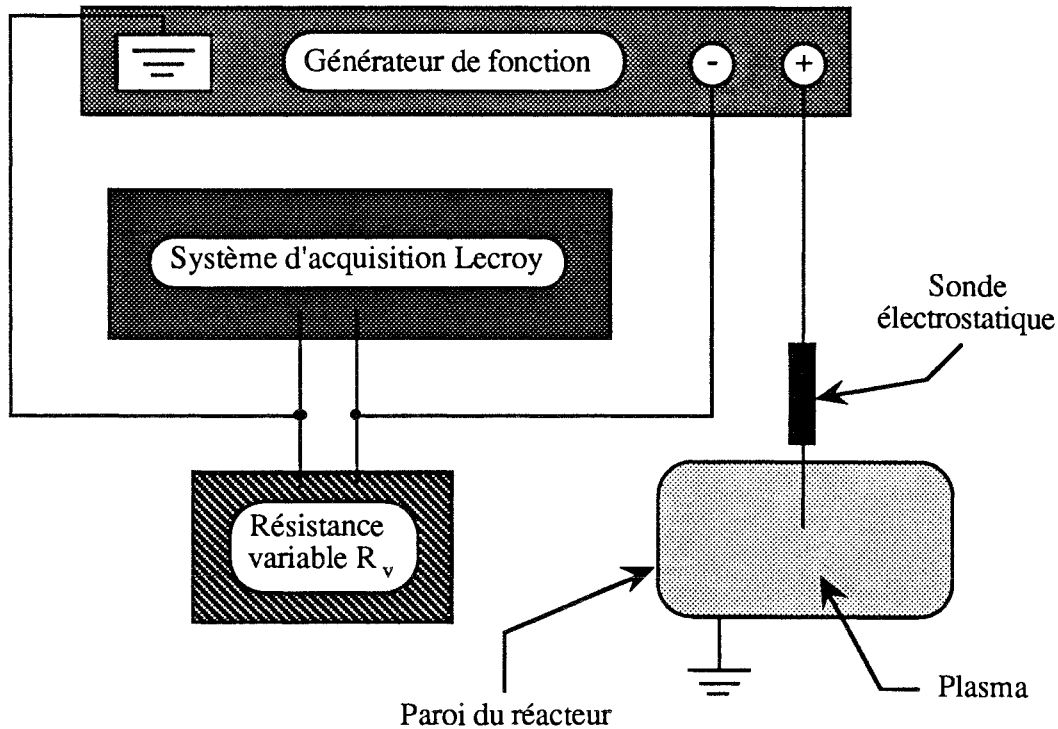


Figure I.17 Schéma de principe pour le relevé de caractéristiques de sonde simple

Le circuit est fermé par la masse au travers d'une résistance variable (R_v). La masse est commune au générateur de fonction, au châssis Lecroy et à la décharge de pulvérisation. La mesure du courant se fait par l'intermédiaire de la tension (U) aux bornes de la résistance variable R_v , soit directement soit en intercalant un ampli (Lecroy 6102) entre la résistance et le système d'acquisition. La tension U est convertie en courant de sonde I_s en utilisant la relation

$$U = R I_s \text{ avec } R = \frac{R_{8837} R_v}{R_{8837} + R_v} \quad (\text{I. 8})$$

R_{8837} : résistance interne de l'échantillonneur, $R_{8837} = 50 \, \Omega$.

La résolution numérique de l'échantillonneur est de 2 mV pour une échelle allant de 0 à 512 mV. La résolution numérique en courant est donc au mieux de 40 μA . En fait, le bruit électronique et l'utilisation d'une résistance variable dans le circuit de mesure définissent une résolution moyenne en courant de 0,05 mA. Ceci justifie l'impossibilité de mesurer des courants ioniques avec notre système.

**b- Problèmes liés à l'utilisation de la technique d'acquisition.
Nécessité d'une synchronisation.**

Le montage présenté sur la figure I.17 ne permet la détermination des paramètres du plasma que lorsque les paramètres électriques de la décharge sont parfaitement stables dans le temps (courant continu). Dans le cas contraire, on peut enregistrer un signal tel que celui reproduit sur la figure I.18.

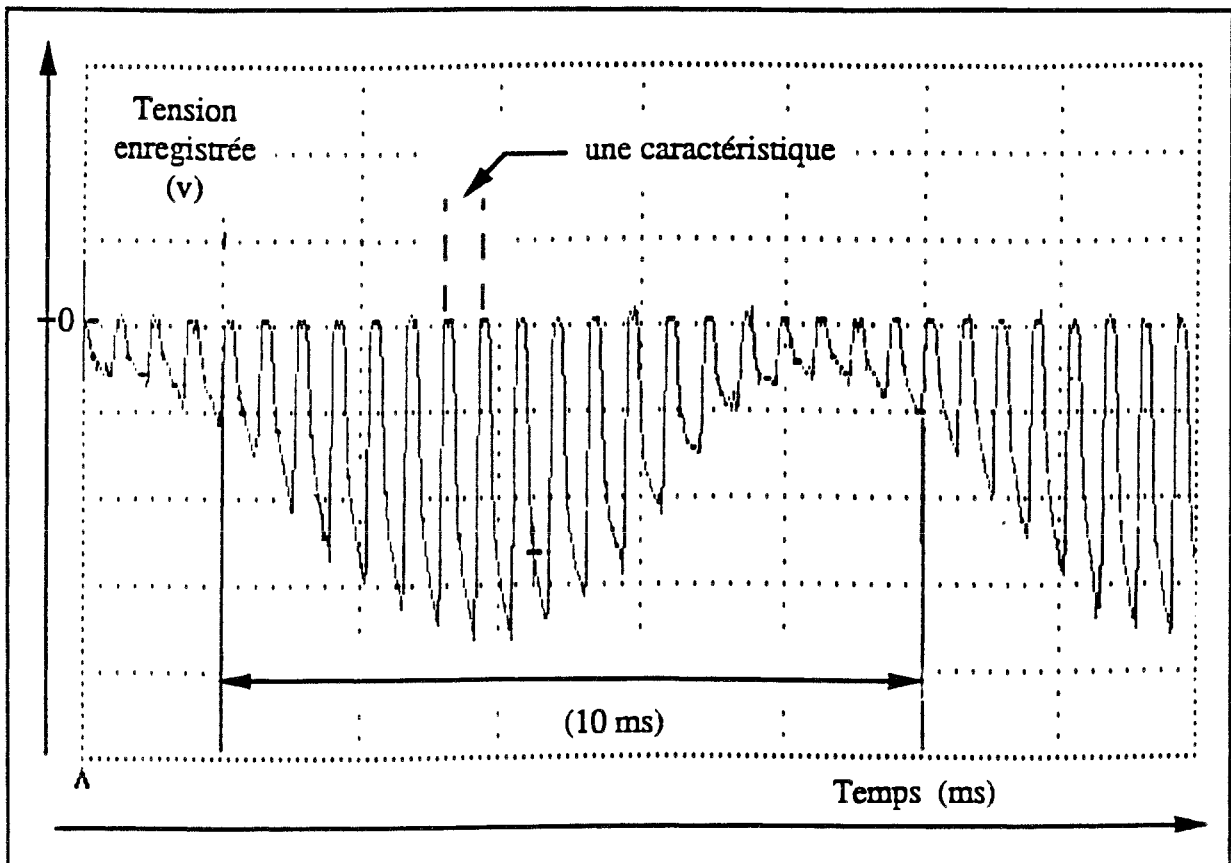


Figure I.18 *Illustration de l'influence du courant de décharge sur les conditions d'acquisition des caractéristiques de sonde*

Sur la figure I.18, le courant de sonde (en fait la tension U) est représenté en fonction du temps d'acquisition. Le temps est converti en tension de polarisation de sonde V_s de la façon suivante. Connaissant le nombre de points enregistrés et les valeurs des tensions $V_{\min}$ et $V_{\max}$ entre lesquelles la sonde est polarisée linéairement par le générateur de fonction, il est possible d'obtenir une relation entre le temps d'acquisition et V_s (figure I.19). La fréquence d'échantillonnage est constante, elle est fixée par l'utilisateur. Etant donné que nous avons choisi une fréquence de 2 KHz pour la rampe de polarisation de la sonde, une trentaine de caractéristiques sont présentes sur la figure I. 18. On peut constater que la branche électronique de la caractéristique est fortement dépendante de la forme du courant de décharge I_E . Il s'avère donc indispensable de synchroniser la mesure avec les variations temporelles du courant de décharge I_E .

c- Les différentes formes de synchronisations du système de mesure par sonde.

Le problème de synchronisation auquel nous sommes confrontés est double. Il faut d'une part synchroniser le début de la rampe de polarisation de la sonde avec le début de l'acquisition de la caractéristique. D'autre part, il est nécessaire que l'acquisition soit synchronisée avec le courant de décharge I_E . Ces synchronisations sont nécessaires afin que chaque point de la caractéristique de sonde soit obtenu pour un même courant de décharge instantané. La solution que nous avons adoptée et mise en œuvre avec l'aide de B. PETAT (50,51) s'inspire d'une technique mise au point au LPMI (44,47,52,53). La figure I.19 montre comment le système de mesure synchrone pour l'acquisition de caractéristiques de sonde a été greffé sur le réacteur de traitement. La partie droite de la figure I.19 représente le chronogramme d'acquisition qui peut être expliqué de la manière suivante :

- (I) Le générateur polarisant la cathode délivre une tension monophasée redressée double alternance de fréquence 50 Hz. Les mesures doivent être synchronisées sur cette tension.
- (II) Pour ce faire, une horloge 50 Hz secteur génère un pulse synchronisé sur l'alimentation de la cathode. Ce pulse peut-être déplacé sur l'ensemble de la période de la tension redressée (I), il déclenche la mesure à un moment choisi par l'opérateur.
- (III) Le générateur de fonction permet d'obtenir une rampe de polarisation dont les tensions $V_{\min}$ et $V_{\max}$ sont ajustables. Le début de la rampe est déclenché par l'horloge (II).

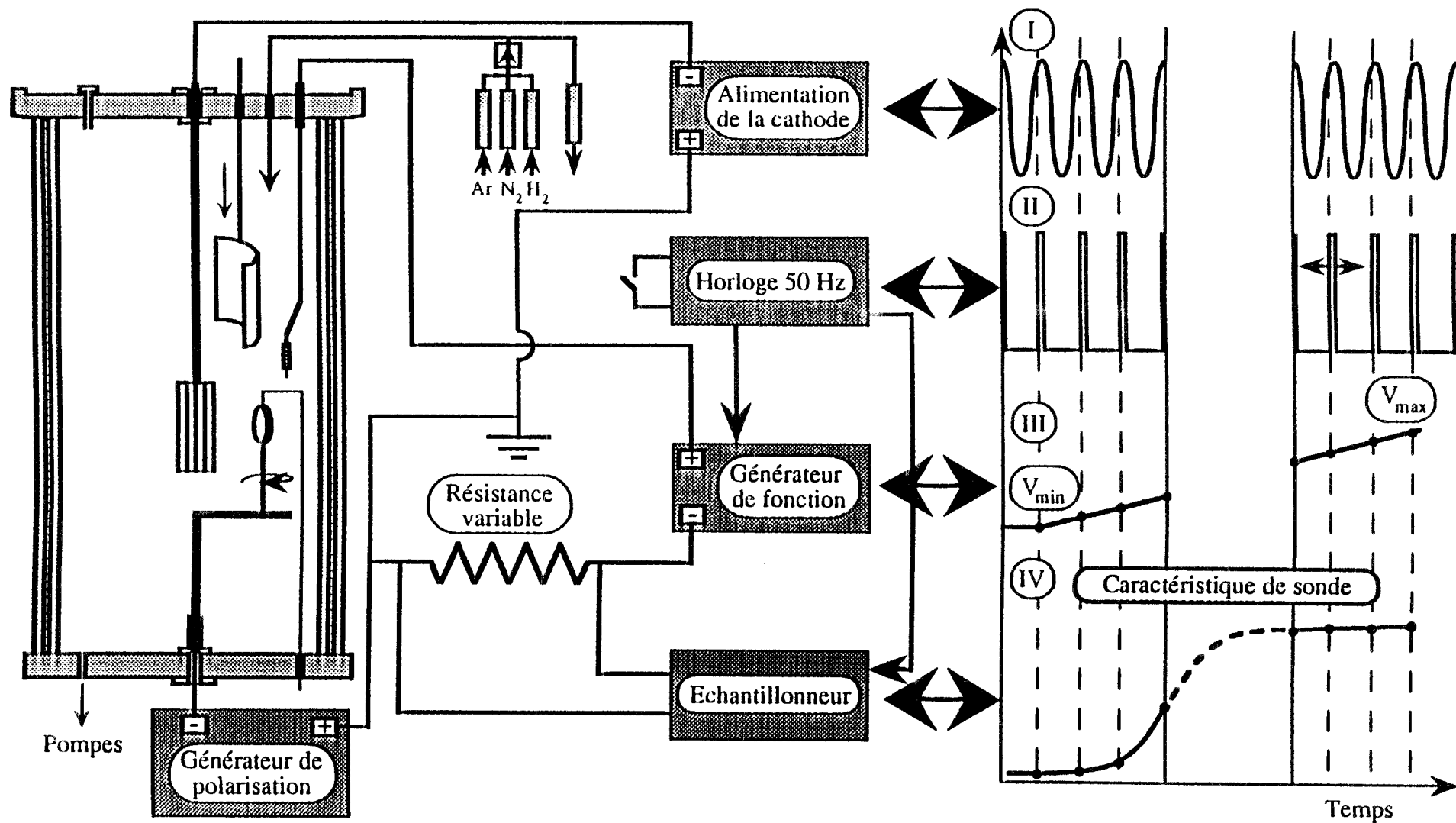


Figure I. 19 Représentation schématique de l'adaptation sur le réacteur de traitement du système de mesure par sonde électrostatique. Chronogramme de l'acquisition des caractéristiques de sonde.

- (IV) L'échantillonneur piloté en fréquence d'acquisition par l'horloge (II) mesure le courant de sonde.

Il est possible d'obtenir une caractéristique à tout moment de la période de (I), de la stocker sur disque et de la traiter pour obtenir les paramètres électroniques (n_e et T_e) et le potentiel plasma.

I-5. 4 Les sondes électrostatiques utilisées

Les premières études ont été réalisées avec une sonde cylindrique en alliage nickel-chrome représentée schématiquement sur la figure I.20.

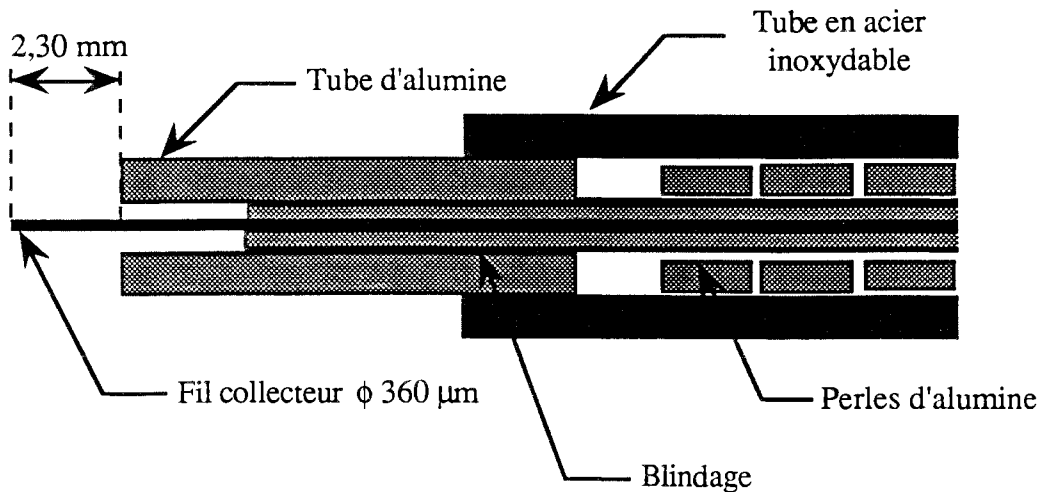


Figure I.20 Représentation schématique de la première sonde utilisée

Dans un plasma contenant de la vapeur métallique susceptible de se condenser sur les surfaces, il est important d'assurer l'isolation du fil collecteur de la sonde. Celle-ci est réalisée à l'aide d'un tube d'alumine dont la section intérieure est adaptée au diamètre du fil collecteur.

Cette sonde a permis de mieux cerner les difficultés inhérentes aux mesures des paramètres électroniques d'une décharge de pulvérisation. Comme nous le verrons au chapitre II, la sonde est particulièrement contaminée pendant une bonne partie de la décharge. Il nous a donc semblé indispensable d'étudier la contamination des sondes électrostatiques et l'influence des procédures de nettoyage qui doivent théoriquement permettre d'éviter ce phénomène. Une deuxième sonde a été conçue par F. PERRY ⁽⁵⁴⁾ afin de pouvoir observer et analyser la surface du fil de collection. Cette sonde est cylindrique, le fil collecteur en tungstène a un diamètre de 200 μm pour une longueur de 7 mm. Un dévidoir, placée dans le corps de la

sonde permet de renouveler et de récupérer le fil collecteur de la sonde à la fin de chaque expérience.

I-6 LES SUBSTRATS, LEURS PREPARATIONS ET LES DIFFERENTES ETAPES D'UN TRAITEMENT

I-6. 1 Les substrats à revêtir et leur préparation

a- Choix du substrat

Pour les applications mécaniques, les revêtement de nitrures de titane sont réalisés sur des matériaux présentant une dureté élevée. L'acier rapide Z 85 WDCV (6-5-2) a été utilisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces par P. JACQUOT ¹⁶, par R. GROS ⁵⁵ et par K. ANOUN ²⁶ comme substrat à revêtir. Cet acier est complexe, il contient en effet de nombreux carbures primaires de type MC et M₆C. Dans un soucis de simplification, nous avons choisi des substrats en acier inoxydable Z2 CND 17-12 (AISI 316 L) dont la composition est donnée dans le tableau I.7.

Eléments	C	Cr	Mo	Ni	Fe
% pds	0,03	16,5-18,5	2-2,5	11-11,4	70,5-67,5

Tableau I.7 *Composition des substrats en acier inoxydable.*

Les échantillons se présentent sous forme de cylindres de 30 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Le spectre de diffraction des rayons X des substrats est représenté sur la figure I.21. Il laisse apparaître une structure biphasée $\gamma + \alpha$. La phase α est uniquement présente en surface sur quelques micromètres, elle résulte de l'écrouissage du matériau en cours de polissage. Cette phase peut être éliminée par décapage ionique de la surface.

b- Préparation des substrats

Les substrats sont polis mécaniquement au papier abrasif puis au feutre diamanté, le dernier polissage est effectué avec une granulométrie de 3 μm . La surface à revêtir doit ensuite être convenablement préparée. En effet, son état chimique est déterminant vis-à-vis du processus de germination d'un dépôt, puis du développement ultérieur de sa microstructure (texture, taille des grains, niveau de porosité...). L'état de surface de l'échantillon conditionne aussi l'adhérence du revêtement ⁽⁵⁵⁾. Il s'agit avant tout d'éliminer les graisses provenant des

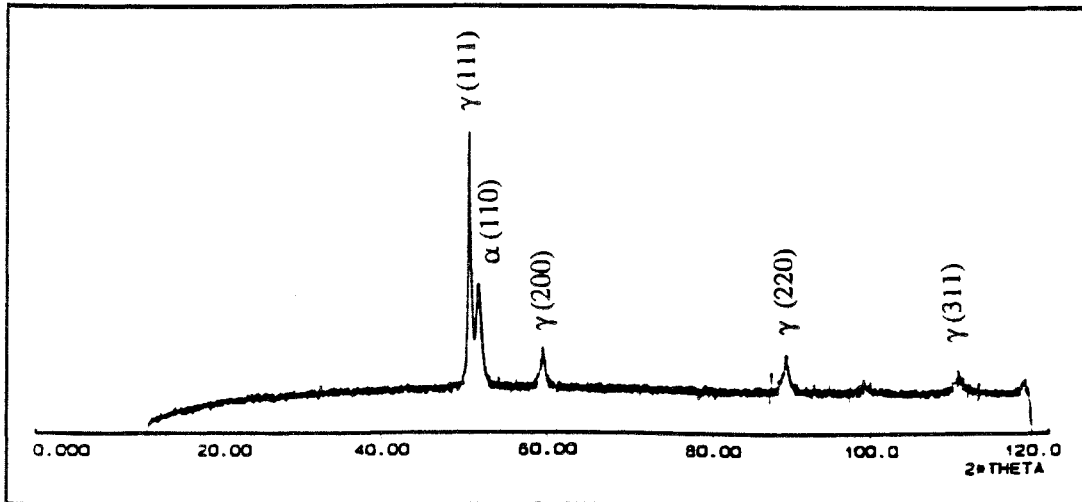


Figure I.21 *Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon en acier inoxydable poli mécaniquement à la pâte diamantée $3\ \mu\text{m}$.*

lubrifiants d'usinage et de stockage des échantillons. La méthode de dégraissage utilisée est la suivante :

- * les substrats sont plongés dans un bain de trichloréthylène chaud.
- * ils sont ensuite rincés à l'alcool éthylique et séchés à l'air chaud.

Après un dégraissage, les pièces à revêtir présentent en surface une couche d'adsorption, dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 1 nm, qui recouvre une couche d'oxydes, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 1000 nm. Avant de réaliser un dépôt, la couche d'adsorption et la couche d'oxydes devront être éliminées et l'état des contraintes devra être minimisé. Le plasma employé pour l'élaboration des revêtements peut aussi être utilisé pour nettoyer la surface des échantillons. Ce type de nettoyage, réalisé à l'intérieur même du réacteur par bombardement ionique est appelé "décapage ionique".

I-6. 2 Description des différentes étapes d'un traitement

P. JACQUOT ⁽¹⁶⁾ a mis au point une procédure de traitement permettant d'obtenir des dépôts de nitrures de titane dans des conditions satisfaisantes. Les différentes étapes de traitement qu'il préconise ont été scrupuleusement suivies par K. ANOUN ⁽²⁶⁾.

Une fois dégraissés, les substrats à revêtir sont placés dans le réacteur dont les parois sont étuvées au moyen d'une circulation d'eau à 80 °C. Ensuite, un vide limite de 0,1 Pa est

maintenu pendant plusieurs heures. On peut alors distinguer trois étapes dans la réalisation des revêtement :

Première étape : décapage ionique des substrats. Une pression de l'ordre de 5 Pa est établie en admettant de l'argon pur dans l'enceinte de traitement. Les pièces à revêtir sont soumises à un bombardement ionique par application d'une tension négative de 1500 V entre le porte-substrat et les parois du réacteur (courant de 0,5 A). La cible est portée à -600 V pendant toute la durée de la phase de décapage comprise entre 15 et 20 minutes. La décharge est interrompue à l'issue de cette phase afin de permettre l'intervention des générateurs de polarisation entre la cible et le porte-substrat **note I. h**.

Deuxième étape : phase de mise en condition de la cible. La cible est progressivement portée à une tension négative de l'ordre de 1700 V, le courant de décharge est régulé à 2,8 A. Le porte-substrat est polarisé à - 600 V et une pression d'environ 5 Pa est établie en admettant de l'argon pur dans l'enceinte de traitement. Pendant cette étape, dont la durée est d'environ 30 minutes, un cache est placé entre les pièces à revêtir et la cathode. La cible atteint une température de l'ordre de 1300 °C, la température des échantillons est comprise entre 300 °C et 350 °C suivant la distance cible-substrat.

Troisième étape : phase de dépôt. Le mélange gazeux (Ar-74 %, N₂-10 %, H₂-16 %), conduisant à la formation de dépôts de nitrures de titane sur les échantillons, est admis dans le réacteur de traitement. Après stabilisation de la pression totale autour de 10 Pa, le cache interposé entre la cathode et les substrats est levé. Le porte-substrat est polarisé pendant toute la durée du traitement à une valeur de -150 V pour 0,3 A. La température des échantillons varie de façon cyclique entre 450 °C et 550 °C, car le porte-substrat est entraîné en rotation pendant cette phase de traitement.

I-7 LES OBJECTIFS ET LE DEROULEMENT DE CETTE ETUDE

Pour élaborer des produits ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes, il est nécessaire d'obtenir des conditions de dépôt stables et reproductibles. Pour parvenir à un tel résultat, il est indispensable d'étudier individuellement les différentes étapes de la procédure de traitement, par une approche couplant l'étude de la phase gazeuse et l'analyse des dépôts élaborés. Comme l'ordre dans lequel ces étapes sont effectuées détermine certaines propriétés

note I. h : Cette interruption est imposée par le manque de puissance d'un des deux générateur disponibles.

des revêtements réalisés ⁽⁵⁶⁾, la procédure de traitement préconisée doit aussi être examinée avec un esprit critique.

Il est possible de répartir les trois étapes d'un traitement en deux catégories.

- * Le nettoyage des substrats par décapage ionique (première étape d'un traitement) et la mise en condition thermique de la cible (deuxième étape d'un traitement) sont caractérisés par l'instabilité temporelle de certains paramètres de décharge. Nous avons convenu de regrouper ces phases sous l'appellation de "**phase transitoire**" dont l'étude fera l'objet du chapitre II. La période nécessaire à la stabilisation du mélange gazeux consécutive à l'introduction d'hydrogène, doit elle aussi être considérée comme une phase transitoire. Elle sera abordée dans le chapitre III.
- * L'étude des phases de décharge stabilisée sera abordée dans le chapitre III (plasma permettant l'élaboration de revêtements de titane sous argon pur et dans le mélange Ar-H₂), et dans le chapitre IV (plasma d'élaboration de revêtements de nitrures de titane dans les mélanges Ar-N₂ et Ar-N₂-H₂).

CHAPITRE II

ETUDE DE LA PHASE TRANSITOIRE DE LA DECHARGE SOUS ARGON ET SOUS ARGON-HYDROGENE

II-1 INTRODUCTION

Avec les outils de diagnostic que nous avons mis en place au chapitre I, il est possible de caractériser la décharge de pulvérisation. Le diagnostic du plasma n'est toutefois réalisable que dans des conditions stables et reproductibles qui ne sont obtenues que quand l'évolution de l'ensemble des paramètres de la décharge est stabilisée dans le temps. Nous avons convenu de regrouper sous le terme de "**phase transitoire**", toutes les périodes d'un traitement pendant lesquelles les paramètres de la décharge ne sont pas en régime permanent. La mise en équilibre thermique de la cible, le nettoyage des substrats par décapage ionique ainsi que le temps de stabilisation d'un mélange gazeux sont des périodes transitoires. Comme ces étapes sont obligatoirement intégrées dans le processus de traitement, il est indispensable de bien gérer les périodes transitoires qui leurs sont associées. Pour répondre à des préoccupations industrielles, il sera nécessaire de minimiser la durée de ces périodes.

Nous commencerons par mettre en évidence les phénomènes se produisant pendant la période transitoire consécutive à l'initiation d'une décharge dans l'argon, sans décapage préalable des surfaces et sans cache-émetteur. Les observations expérimentales, effectuées avec une méthode de diagnostic donnée, sont insuffisantes pour analyser les mécanismes réactionnels dans la phase gazeuse et les processus d'interaction avec les surfaces. Nous présenterons donc dans un premier temps l'ensemble des résultats expérimentaux, puis nous envisagerons ensuite les différents mécanismes et interactions possibles. Nous tenterons d'interpréter les phénomènes observés pendant la phase transitoire ainsi que leurs effets sur le matériau et sur les techniques de diagnostic du plasma. Nous examinerons ensuite l'effet d'un cache-émetteur sur la période de mise en équilibre de la cible, puis nous considérerons le cas du décapage ionique des substrats. L'étude de la phase transitoire consécutive à l'introduction d'hydrogène dans le plasma d'argon complétera l'examen de cette période de la décharge.

II-2 MISE EN EVIDENCE DES EFFETS DE LA PHASE TRANSITOIRE SUR LES CARACTERISTIQUES D'UNE DECHARGE DE PULVERISATION DANS L'ARGON

Quand la décharge est initiée sous argon, les paramètres électriques (caractéristiques tension-courant instantanées de décharge), les paramètres électroniques (T_e , n_e , V_p et V_f mesurés par sonde électrostatique) et l'émission des constituants du plasma (mesurée par SEO) évoluent avec le temps de pulvérisation **note II. a**.

II-2. 1 Variations des caractéristiques courant-tension instantanées avec le temps de pulvérisation

Les paramètres électriques instantanés de la décharge (tension $V_{E \text{ inst}}$ et courant $I_{E \text{ inst}}$) sont enregistrés, sur une période de la tension redressée double alternance, à l'aide d'une table traçante numérique (Hewlett-Packard 7090A).

Une décharge, dont les conditions sont reportées dans le tableau II.1 est établie dans l'argon.

Temps de décharge (min)	$V_{E \text{ eff}}$ (V)	$I_{E \text{ eff}}$ (A)	Pression (Pa)	Débit d'argon (nccm) note II. b
15	- 1500	2,4	5,5	45
25	- 1500	3,2	5,5	45
50	- 1500	3,2	5,5	45

Tableau II.1 Conditions de décharge pour l'obtention des paramètres électriques instantanés.

L'évolution typique des paramètres électriques sur une période de la tension redressée double alternance est représentée sur la figure II.1. On peut constater que la tension et le courant de décharge sont en phase. A partir des valeurs instantanées du courant et de la tension, il est possible d'obtenir des caractéristiques tension-courant instantanées **note II. c** en fonction du

note II. a : Nous définirons le temps de pulvérisation comme le temps déterminé à partir de l'allumage de la décharge.

note II. b : Les débits sont exprimés en $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression ($T = 293 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$). La notation nccm sera utilisée dans la suite de ce travail.

note II. c : Les caractéristiques courant-tension instantanées ont été obtenues à partir des variations naturelles des paramètres électriques. Elles sont à distinguer des caractéristiques statiques qui sont déterminées en agissant sur les paramètres électriques.

temps de pulvérisation (figure II.2). L'examen de la figure II.2 montre que la décharge semble stabilisée 25 minutes après son allumage.

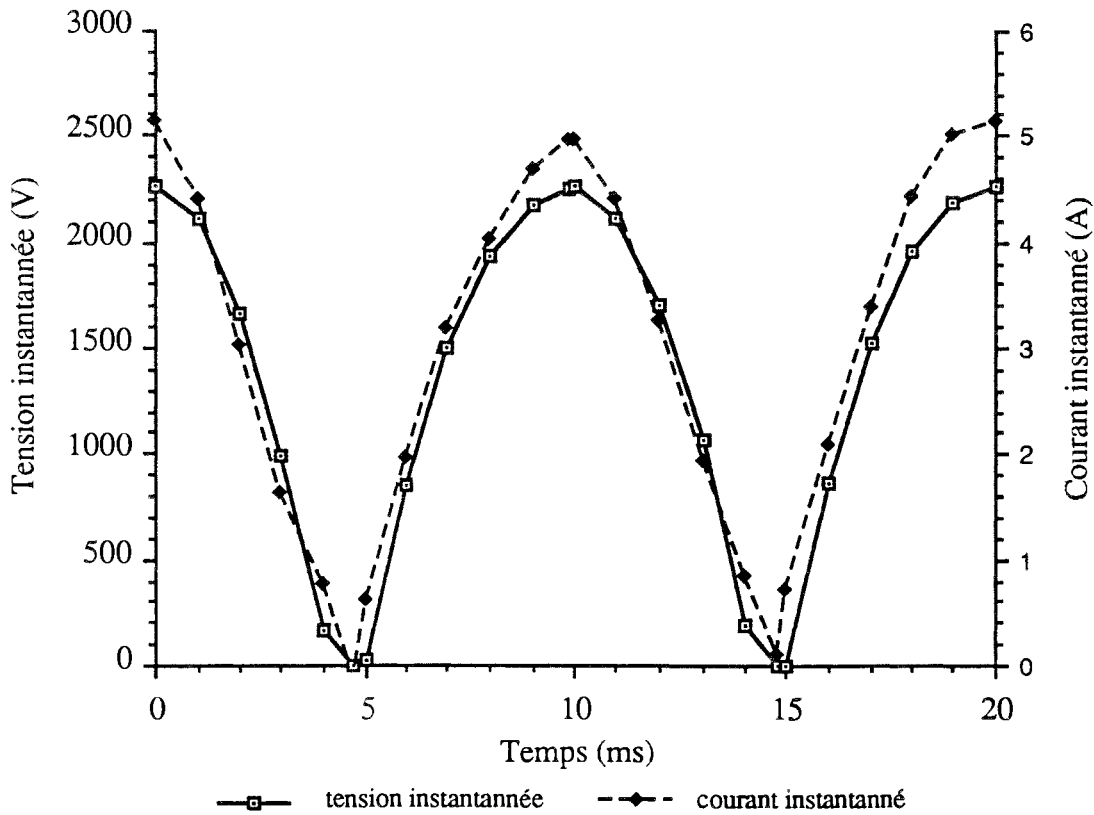


Figure II.1 *Evolution typique de la tension (V_E) et du courant (I_E) de décharge sur une période de la tension redressée double alternance.*

II-2. 2 Variations des paramètres électroniques avec le temps de pulvérisation

a- Variations de n_e , T_e et V_p en fonction du temps de pulvérisation.

La sonde est placée à 85 mm du centre de la cathode (axe radial r sur la figure I.6) à la hauteur du milieu de la cathode (axe z sur la figure I.6). Elle n'est soumise à aucune procédure de nettoyage durant les expériences. Une décharge, dont les conditions sont reportées sur le tableau II.2, est établie dans l'argon. Contrairement à l'expérience présentée au paragraphe II-2.1, la décharge est régulée en courant. La tension de décharge V_E varie avec le temps de pulvérisation pour atteindre des valeurs stables après plusieurs minutes de pulvérisation.

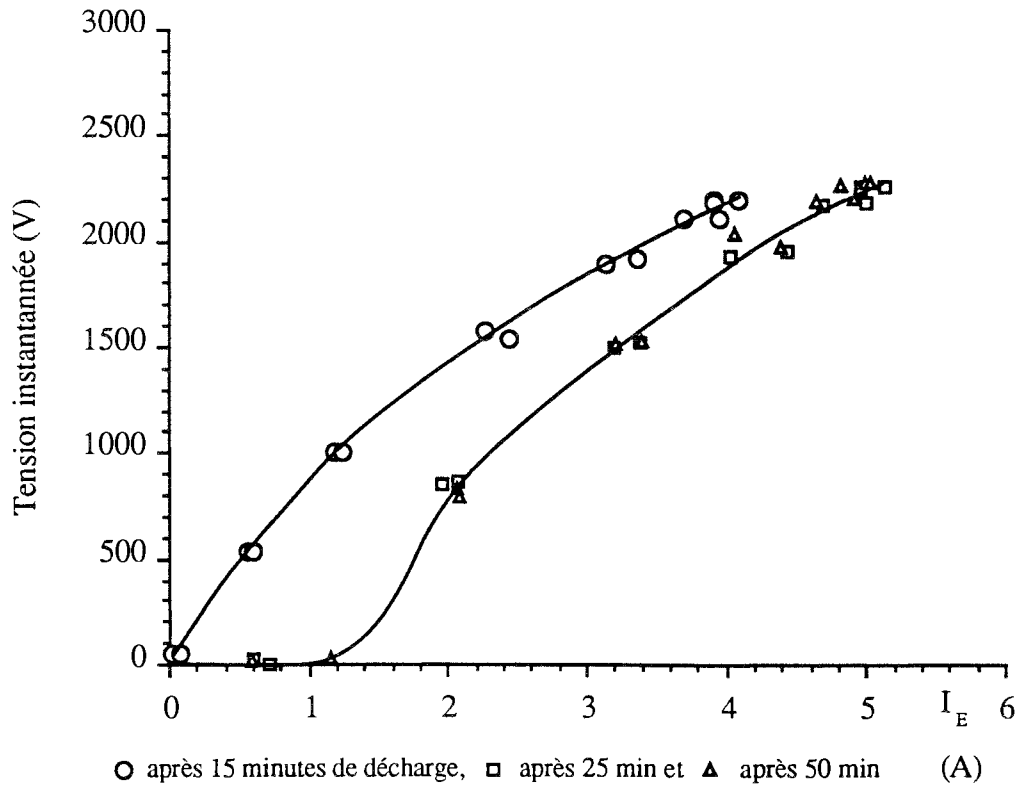


Figure II.2 Evolution des caractéristiques tension-courant instantanées en fonction du temps de pulvérisation.

Temps de décharge (min)	15	30	40	60	90
Tension de décharge V_E (V) note I. d	- 1900	- 1850	- 1850	- 1500	- 1550
Courant de décharge I_E (A)	2,4 régulé				
Pression (Pa)	5				
Débit d'argon (nccm)	45				

Tableau II.2 Conditions de décharge pour l'obtention des paramètres électroniques.

L'enregistrement des caractéristiques de sonde est réalisé au maximum de la tension redressée double alternance. La figure II.3 représente les variations de la température (T_e), de la densité (n_e) du groupe des électrons thermalisés et du potentiel plasma (V_p) en fonction du

note II. d : La tension V_E est en fait la tension de décharge efficace $V_{E\text{ eff}}$. Par soucis de simplification, nous parlerons de tension de décharge V_E en omettant le terme efficace. Il en sera de même pour le courant de décharge efficace que nous noterons I_E .

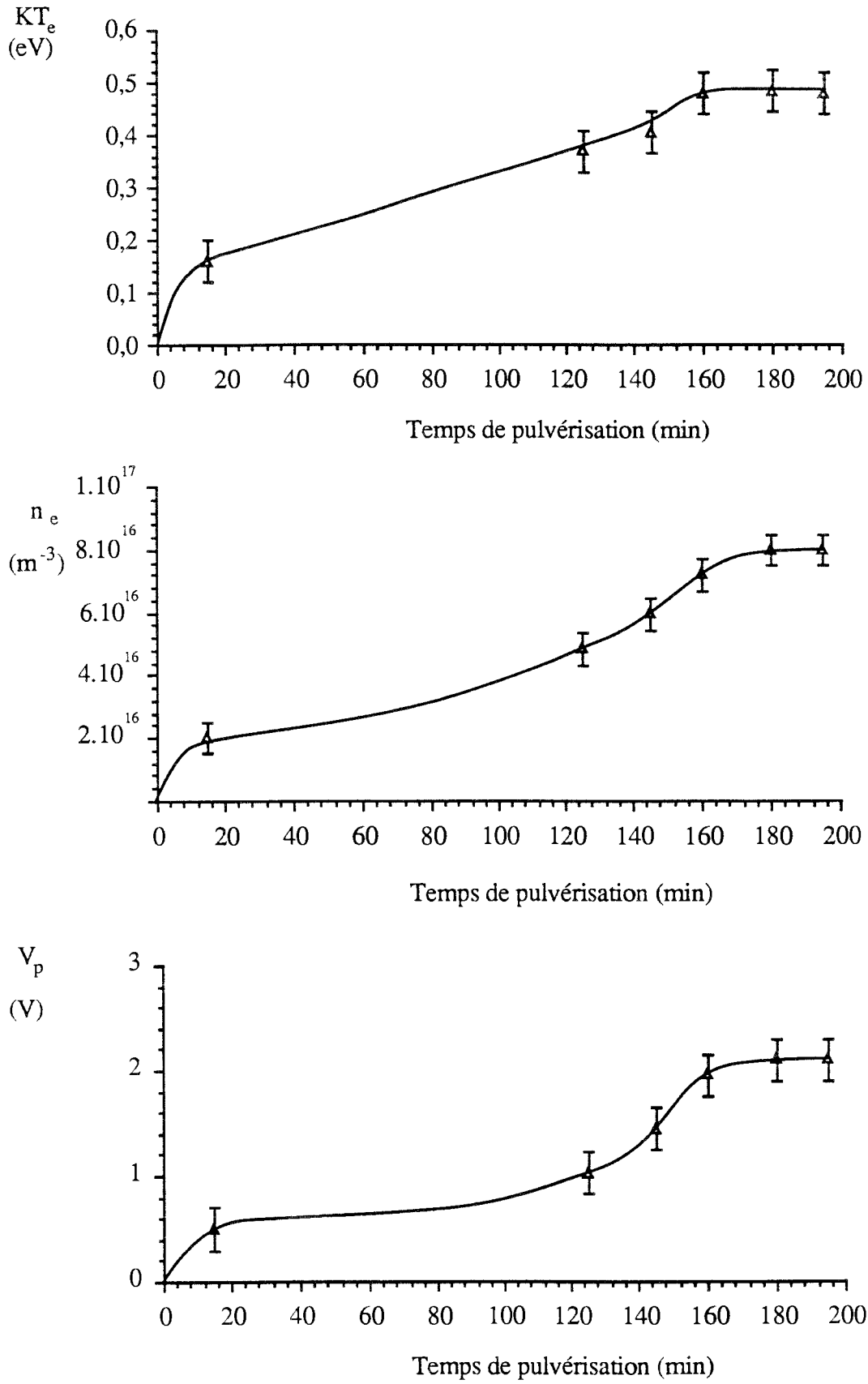


Figure II.3 Variations de T_e , n_e et V_p (obtenus par sonde) en fonction du temps de pulvérisation.

temps de pulvérisation **note II. e** . Notons qu'un régime de décharge stable est obtenu pour des temps de pulvérisation supérieurs à 180 minutes.

b- Variations du potentiel flottant en fonction du temps de pulvérisation

Pour les conditions de décharge indiquées dans le tableau II.2, nous avons observé l'évolution du courant de décharge ($I_{E\ inst}$) et du potentiel flottant (V_f) en fonction du temps de pulvérisation. Ces deux grandeurs ont été enregistrées simultanément sur une période de la tension redressée double alternance. Le potentiel flottant est mesuré à l'aide de la table traçante, la sonde étant isolée électriquement par rapport au plasma. La figure II.4 présente l'évolution de V_f et de $I_{E\ inst}$ sur une période de la tension redressée double alternance après 30 minutes de décharge.

Le comportement de V_f sur une période de la tension redressée double alternance est complexe. Quand le courant de décharge instantané décroît ($t = 4\ ms$ et $t = 14\ ms$), V_f passe par des maxima relatifs traduisant une amorce de coupure de la décharge. Le potentiel flottant passe ensuite par des minima ($t = 5\ ms$ et $t = 15\ ms$) correspondant à des valeurs nulles du courant $I_{E\ inst}$. Le potentiel flottant tend ensuite vers zéro pour prendre des valeurs positives pendant un court instant correspondant au début de la remontée de $I_{E\ inst}$. La valeur de V_f redevient négative ($t = 6\ ms$ à $t = 12\ ms$) pour décroître ensuite lentement avec le temps de pulvérisation.

Les valeurs de V_f évoluent elles aussi en fonction du temps de pulvérisation. La figure II.5 présente l'évolution du potentiel flottant pour différents temps de pulvérisation sur une période de la tension redressée double alternance. On peut observer que la valeur moyenne de V_f devient moins négative au fil du temps de pulvérisation. D'autre part, le potentiel flottant ne prend plus de valeurs positives pour des temps de pulvérisation supérieurs à 90 minutes.

note II. e : Les valeurs de T_e et de n_e sont surévaluées à cause de la pollution de la sonde (paragraphe II-4.2d).

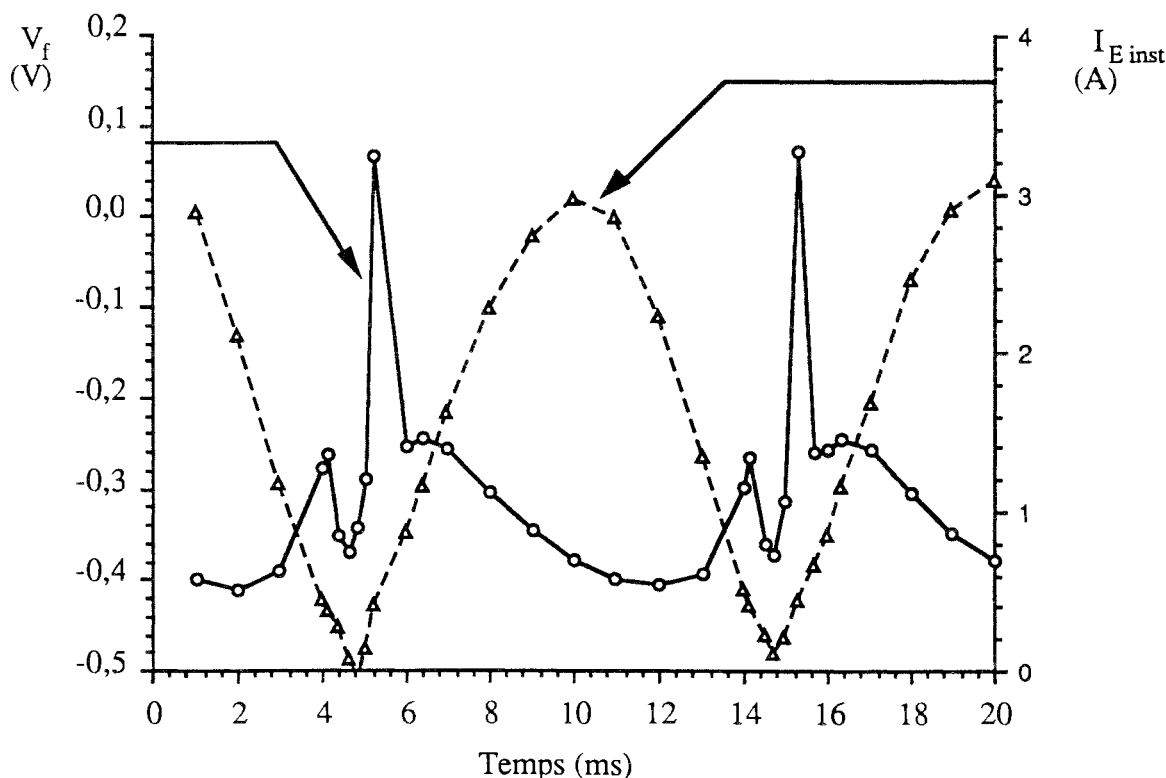


Figure II.4 *Evolution de V_f et de I_E sur une période, 30 minutes après le début de la pulvérisation.*

II-2. 3 Variations de l'émission des constituants du plasma avec le temps de pulvérisation

Les observations par SEO montrent que l'émission des constituants du plasma varie avec le temps de pulvérisation. Toutes les mesures optiques présentées ci-dessous ont été réalisées en visant directement au centre de la cathode. Avant chaque expérience, le réacteur est remis à l'air afin d'être nettoyé.

a- Variations de l'émission d'hydrogène avec le temps de pulvérisation

Lorsque la décharge est établie sous argon pur, on observe l'émission de raies de l'hydrogène atomique en plus de celles des autres constituants du plasma. Ce phénomène a été mis en évidence par A. RICARD et al. (57-59). Toutes ces raies, appartenant à la série de Balmer, ont un comportement identique. Dans la suite de ce travail, nous étudierons uniquement la raie H_{α} pour laquelle les conditions de détection sont optimales. L'évolution typique des intensités lumineuses des raies H_{α} : 656,3 nm et Ti I : 655,4 nm ($b\ ^3F_3 \rightarrow x\ ^3F_0$)

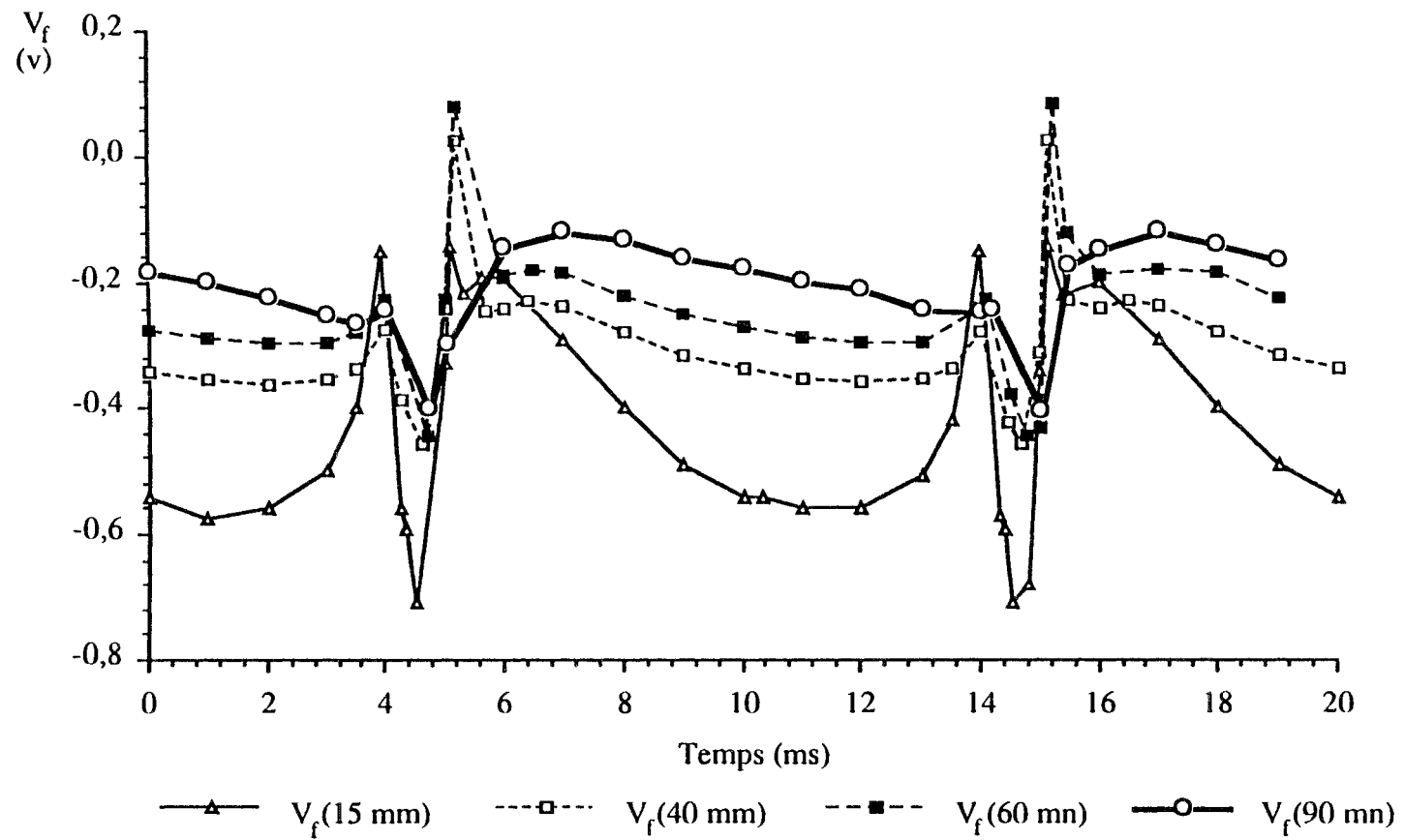


Figure II. 5

Evolution du potentiel flottant (V_f) sur une période de la tension redressée double alternance pour différents temps de pulvérisation dans l'argon.

est représentée sur la figure II.6 en fonction du temps de pulvérisation. Le courant de décharge est réglé à 1,5 A pour une tension de décharge stabilisée à -1300 V. Un débit d'argon de 42 nccm permet d'obtenir une pression totale de 10 Pa. L'émission d'hydrogène croît exponentiellement pour atteindre un maximum après 50 minutes de pulvérisation. Le signal d'hydrogène décroît ensuite exponentiellement pour finalement ne plus être détecté après plus de quatre heures de pulvérisation. L'agrandissement pratiqué sur les premières minutes montre l'existence d'un deuxième maximum après une minute de décharge. Parallèlement, l'émission de titane croît d'abord rapidement ($0 < t < 2$ min), puis très lentement pour atteindre des valeurs stables après environ 130 minutes de pulvérisation.

Les variations de l'émission d'hydrogène, observées pour différentes conditions de décharges reportées dans le tableau II.3, sont reportées sur la figure II.7.

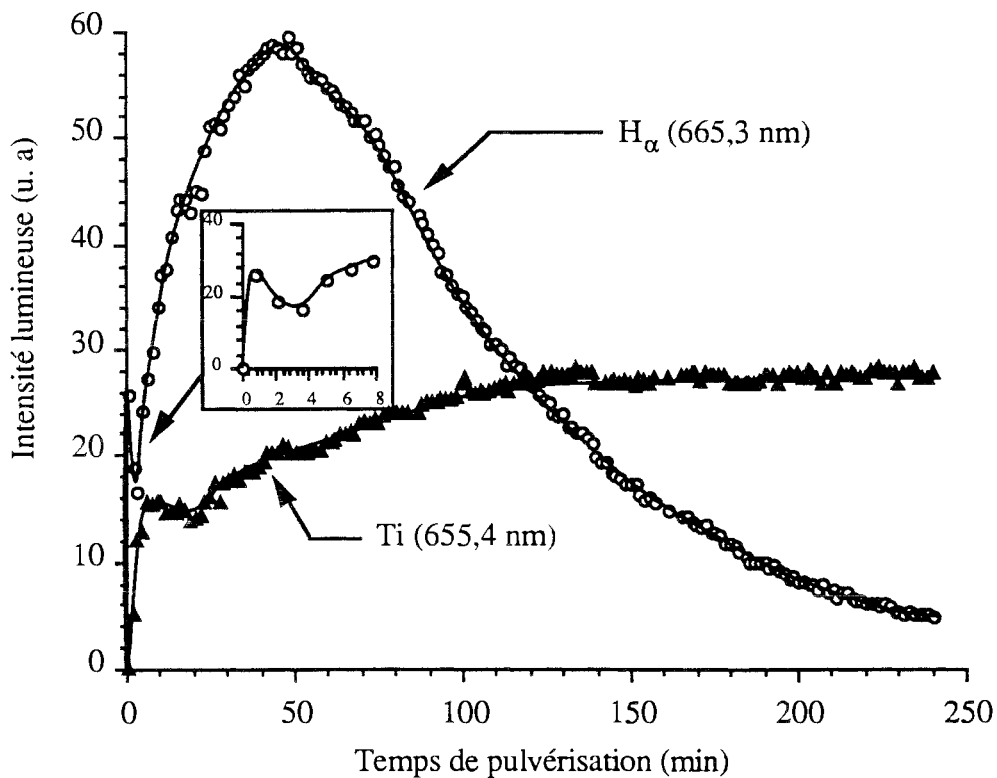


Figure II. 6 Variations de l'intensité de la raie H_{α} : $\lambda = 656,3$ nm et de la raie Ti : 655,4 nm avec le temps de pulvérisation.

L'examen de la figure II.7 permet de constater que plus la puissance de décharge est élevée, plus le maximum d'émission de l'hydrogène est important. L'augmentation de puissance déplace ce maximum vers des temps de pulvérisation plus faibles et permet de réduire le temps nécessaire à l'élimination de l'hydrogène.

Expérience	I	II	III
Tension de décharge V_E (V)	- 1000	- 1350	- 1900
Courant de décharge I_E (A)	1,5	2	2,4
Puissance de décharge W_E (kW)	1,5	2,7	4,6
Pression de décharge (Pa)	10	10	4,5
Débit d'argon (nccm)	37	37	31

Tableau II.3 Conditions de décharge pour l'obtention de l'émission des constituants du plasma pendant la phase transitoire.

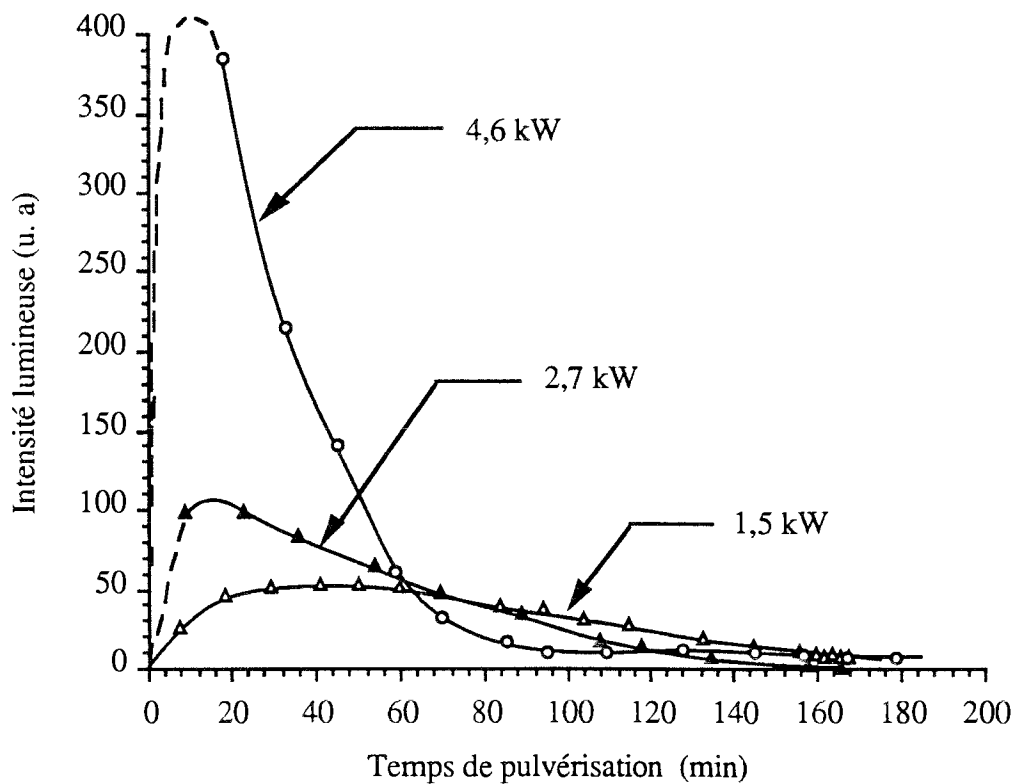


Figure II. 7 Variations de l'intensité de la raie H_α : $\lambda = 656,3 \text{ nm}$ avec le temps de pulvérisation pour différentes conditions de décharge.

b- Variations de l'émission de l'argon avec le temps de pulvérisation

Les variations de deux raies d'argon neutre ($\lambda = 419,2 \text{ nm}$ et $\lambda = 696,5 \text{ nm}$) et de deux raies d'argon une fois ionisé ($\lambda = 427,7 \text{ nm}$ et $\lambda = 480,6 \text{ nm}$) ont été observées en fonction du temps de pulvérisation. Les quatre raies d'argon ayant un comportement identique, la

figure II.8 présente uniquement les variations de Ar I : $\lambda = 480,6 \text{ nm}$. On observe que l'émission d'argon se stabilise d'autant plus rapidement que la puissance de la décharge est faible.

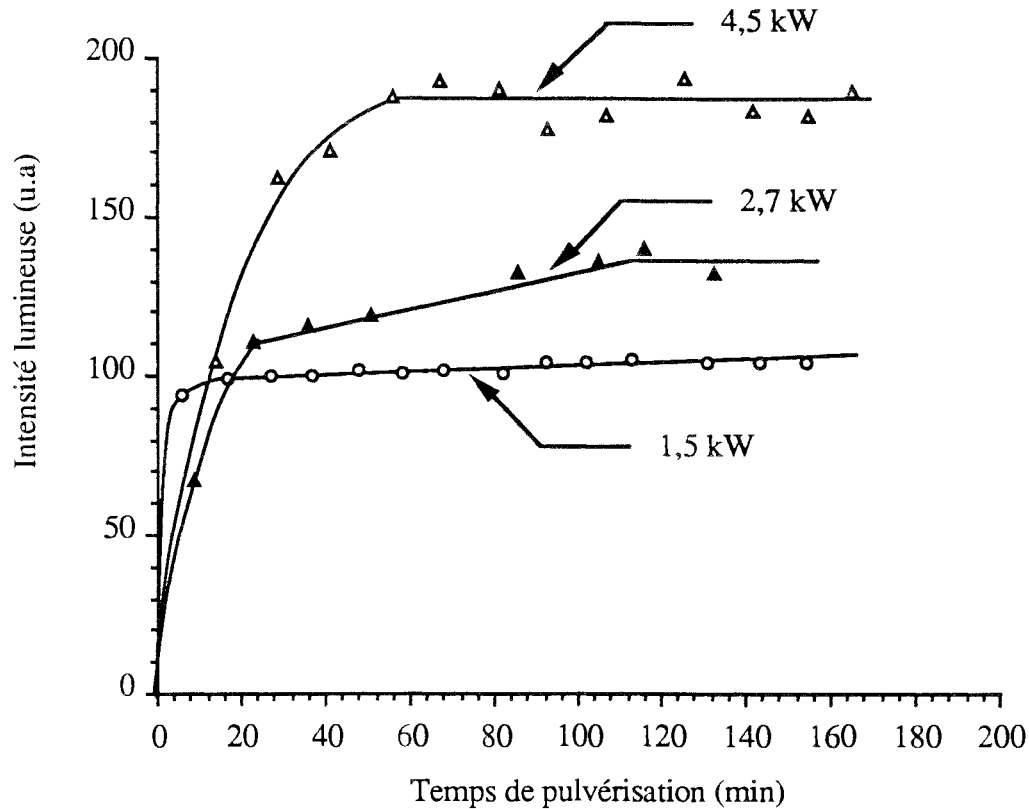


Figure II. 8 Variations de l'intensité de la raie Ar II : $\lambda = 480,6 \text{ nm}$ avec le temps de pulvérisation pour différentes conditions de décharge.

c- Variations de l'émission du titane avec le temps de pulvérisation

Les variations de deux raies de titane neutre ($\lambda = 334,9 \text{ nm}$ et $\lambda = 521 \text{ nm}$) et de deux raies de titane une fois ionisé ($\lambda = 334,9 \text{ nm}$ et $\lambda = 368,5 \text{ nm}$) ont été observées en fonction du temps de pulvérisation. La figure II.9 présente les variations de Ti II : $\lambda = 368,5 \text{ nm}$ et la figure II.10 celles de Ti I : $\lambda = 521 \text{ nm}$. L'émission des raies de Ti I et de Ti II évolue comme l'émission de Ar I, le temps de stabilisation de l'émission de Ti I étant toutefois supérieur à celui de l'émission de Ti II.

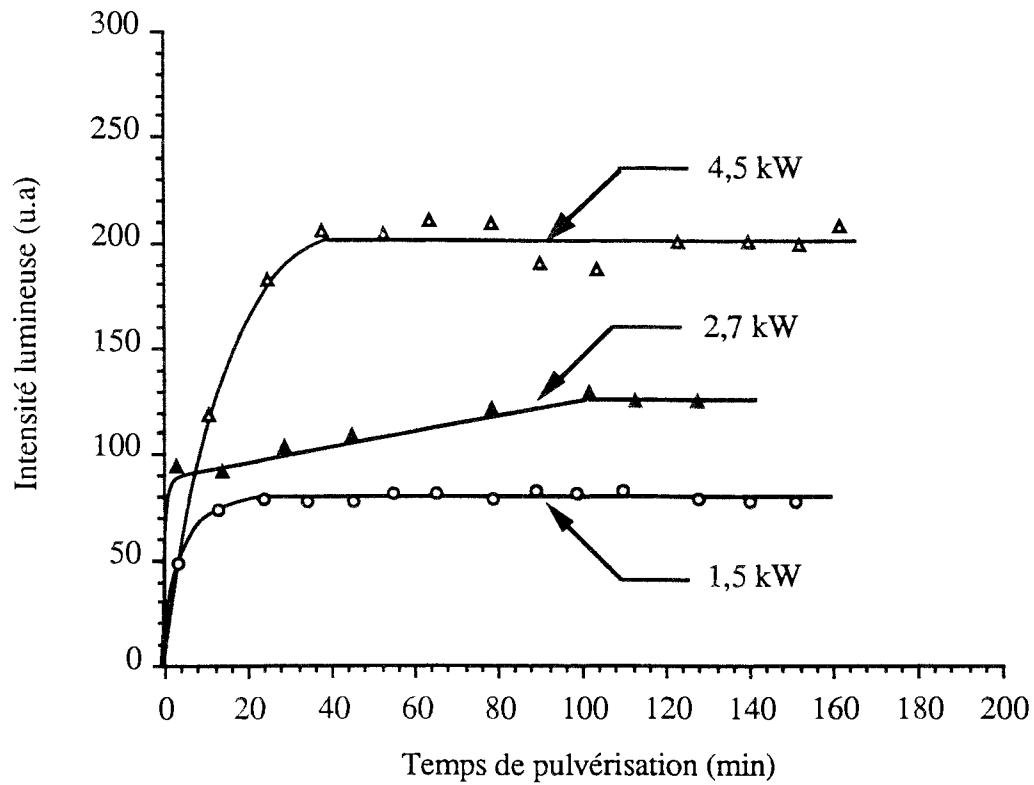


Figure II. 9 Variations de l'intensité de la raie Ti II : 368,5 nm avec le temps de pulvérisation pour différentes conditions de décharge.

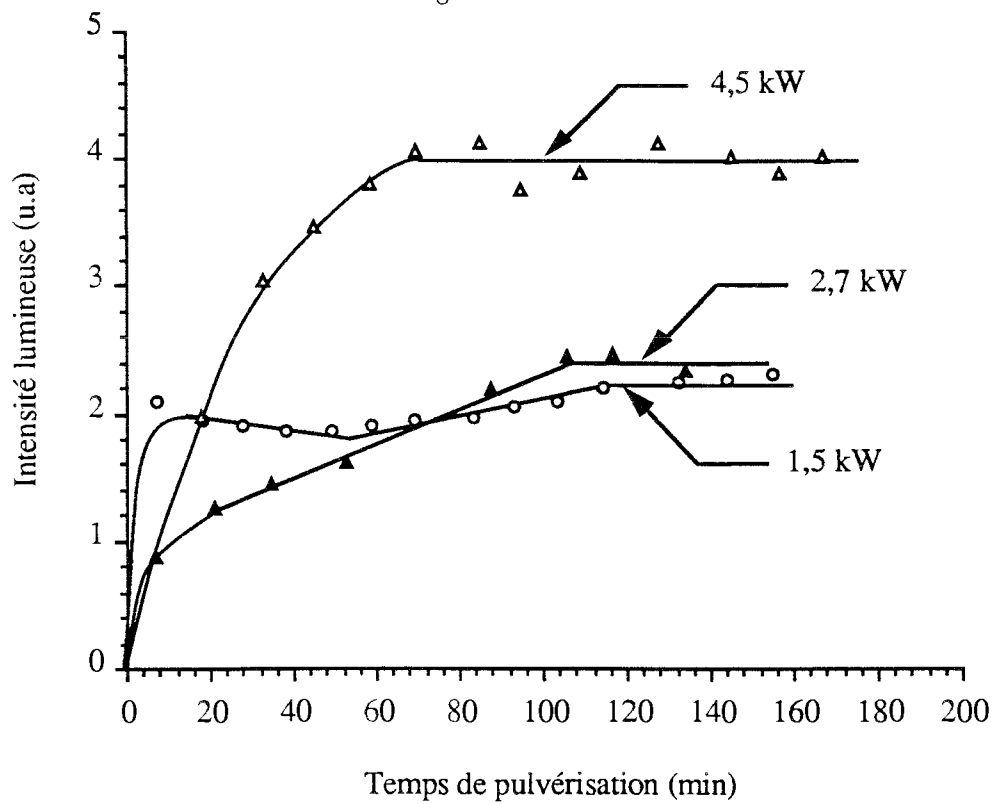


Figure II. 10 Variations de l'intensité de la raie Ti I : $\lambda = 521$ nm avec le temps de pulvérisation pour différentes conditions de décharge.

II-2. 4 Effet de la phase transitoire sur le produit élaboré

Nous avons vu que les propriétés du plasma sont modifiées pendant la phase transitoire. Il est donc intéressant d'observer les conséquences de ces modifications sur le produit élaboré. Pour ce faire, un échantillon est placé dans le réacteur à 70 mm du centre de la cathode, une décharge est ensuite établie dans les conditions décrites par l'expérience III du tableau II.3. Le substrat, porté au potentiel flottant n'est soumis à aucune procédure de décapage. Dans ces conditions, le revêtement élaboré témoigne des phénomènes qui se sont produits pendant la phase transitoire. Une coupe transversale de l'échantillon, poli mécaniquement à la pâte diamanté 3 μm , permet de suivre l'évolution de la composition du revêtement à l'aide d'une microsonde de Castaing. La figure II.11 présente l'évolution des deux principaux constituants du revêtement (le titane et l'oxygène) réalisé sur la face avant de l'échantillon, en fonction de la distance à l'interface substrat-dépôt. La résolution spatiale de la micro-sonde électronique est d'environ 1 μm . On constate que la forme du profil de l'oxygène dans l'épaisseur du revêtement est identique à celle du signal d'hydrogène observé par SEO en fonction du temps de pulvérisation (figure II.7). **Pour une épaisseur de dépôt supérieure à 12 μm , le signal oxygène de celui-ci est identique à celui du substrat en acier inoxydable.** Cette épaisseur correspond à un temps d'élaboration pour lequel nous n'observons plus l'émission d'hydrogène.

Eléments	Dosage de la face arrière au minimum de concentration en oxygène (at %)	Dosage de la face arrière au maximum de concentration en oxygène (at %)	Dosage de la face avant au minimum de concentration en oxygène (at %)	Dosage de la face avant au maximum de concentration en oxygène (at %)
Titane	91	88,6	92,1	89,7
Oxygène	9	11,4	7,9	10,3

Tableau II.4 *Concentration en titane et en oxygène d'un revêtement réalisé lors de la phase transitoire (face avant et face arrière).*

Le titane et l'oxygène ont été dosés à différentes profondeurs dans le revêtement correspondant aux valeurs minimales et maximales du signal oxygène. Le dosage du titane est réalisé par l'intermédiaire de la raie K_{α} du titane, celui de l'oxygène par l'intermédiaire de la raie K de l'oxygène. Les témoins utilisés pour ces dosages sont le titane pur et l'oxyde de fer Fe_3O_4 . Le tableau II.4 présente les résultats des dosages sur la face avant et sur la face arrière de l'échantillon.

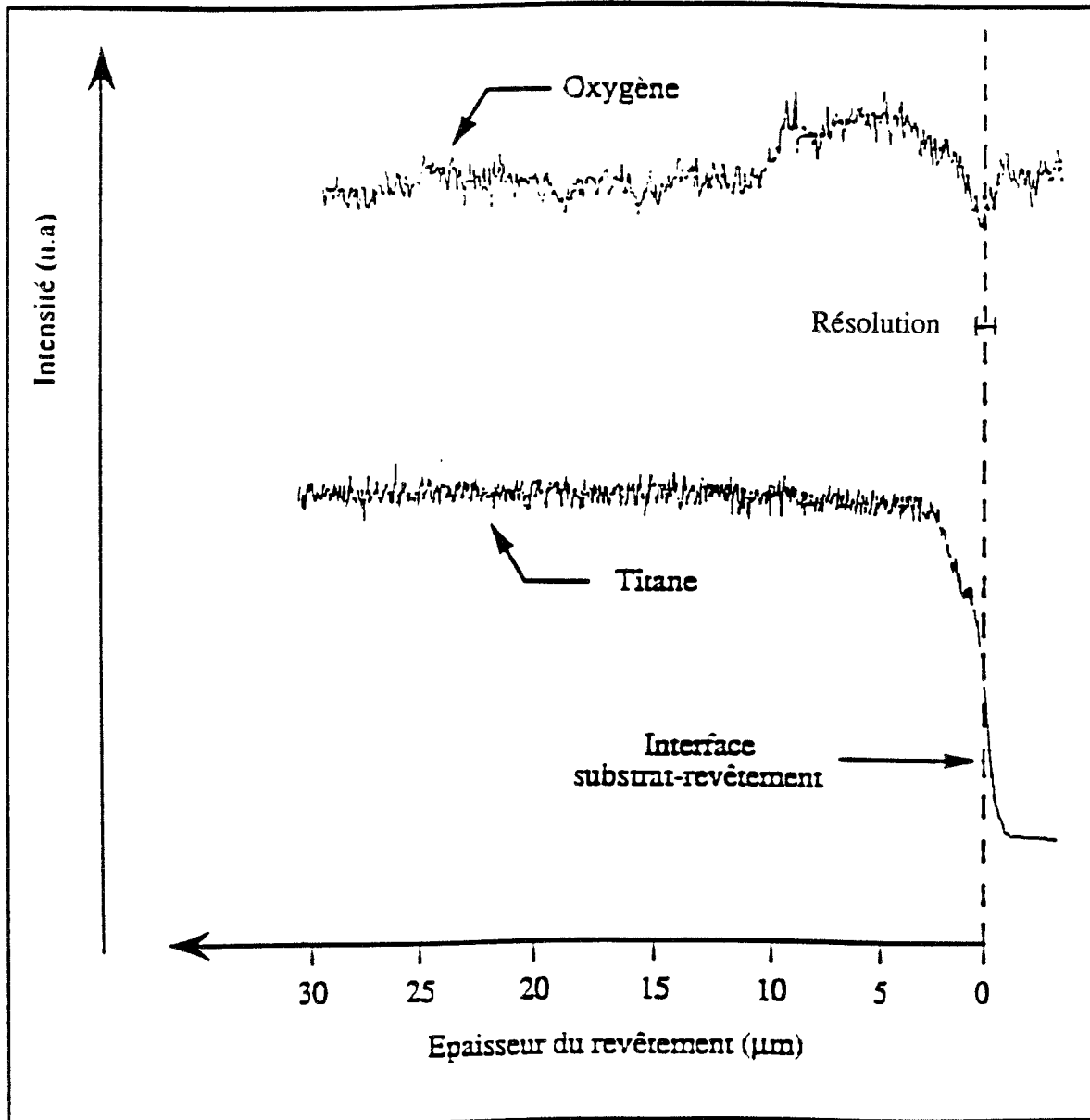


Figure II.11 *Evolution du titane et de l'oxygène dans l'épaisseur d'un revêtement de titane réalisé pendant la phase transitoire*

II-3 LES REACTIONS SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE DANS LE REACTEUR PENDANT LA PHASE TRANSITOIRE

Afin d'identifier la nature des phénomènes observés au paragraphe II-2, nous avons comparé nos résultats à ceux existant dans la littérature. La vapeur d'eau, adsorbée sur les parois du réacteur joue un rôle fondamental sur les processus de la phase transitoire. Pour comprendre comment cette eau engendre l'hydrogène observé par SEO, il faut étudier les réactions potentielles de H_2O dans le volume de la phase gazeuse. Nous verrons alors, qu'il est indispensable d'appréhender le problème sous l'aspect des phénomènes de surface.

II-3. 1 Origine de l'hydrogène observé

Plusieurs auteurs évoquent la production d'hydrogène dans des décharges de pulvérisation sous argon. Ce phénomène a été observé en spectrométrie de masse par : E. STERN et H. L. CASWELL ⁽⁶⁰⁾ durant la pulvérisation de nickel-chrome et par J. W. COBURN et E. KAY ⁽⁶¹⁾ lors de la pulvérisation du cuivre. J. M. POITEVIN et al. ^(17, 62-64) ont observé ce phénomène en spectroscopie d'émission optique (SEO) durant la pulvérisation de titane. M. SAMIRANT et G. PERNY ⁽⁶⁵⁾ l'ont aussi constaté par SEO lors de la pulvérisation du cuivre. L'utilisation combinée de la spectrométrie de masse et de la SEO a permis à W. D. WESTWOOD et R. J. BOYNTON ⁽⁶⁶⁾ de mettre en évidence ce phénomène durant la pulvérisation du tantale et du platine.

E. STERN et H. L. CASWELL ⁽⁶⁰⁾ ont montré que la production d'hydrogène n'est pas imputable aux phénomènes suivants : diffusion des huiles de pompe, contamination des gaz de décharge et teneur résiduelle en hydrogène ou en vapeur d'eau dans le réacteur. La production d'hydrogène est importante uniquement après une remise à l'air du système de pulvérisation ^(60, 63, 66). En effet, plusieurs monocouches de vapeur d'eau s'adsorbent sur les surfaces métalliques de l'enceinte à vide lorsque cette dernière est exposée à l'atmosphère. Quand le pompage du réacteur commence, le volume de gaz présent dans l'enceinte ainsi que les gaz physisorbés sur les parois, avec une énergie de liaison inférieure à 0,5 eV, sont très rapidement éliminés ⁽⁶⁷⁾. La pression est alors déterminée par l'équilibre entre la vitesse de pompage, le taux de désorption et la diffusion des gaz depuis les parois du réacteur. Les espèces fortement chimisorbées, avec une énergie de liaison supérieure à 1,5 eV, ne contribuent pas de manière significative à la pression résiduelle du réacteur. L'eau, en raison de son énergie de liaison intermédiaire, environ 1 eV, désorbe très lentement pendant les temps typiques de pompage à la température ambiante. Les surfaces du réacteur constituent donc une réserve de vapeur d'eau à prendre en compte lors de l'initiation de la décharge. Comment cette eau est-elle à l'origine de l'hydrogène atomique observé? C'est ce que nous allons tenter de comprendre.

II-3. 2 La molécule H₂O dans la phase gazeuse.

a- Produits de dissociation de la molécule H₂O observables par SEO

La figure II.12 présente un diagramme des niveaux d'énergie pour la molécule d'eau ⁽⁶⁸⁾. L'état fondamental de H₂O est $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2$, noté



Les principaux états excités de H_2O , de H_2O^+ et de H_2O^- sont représentés sur la partie gauche du diagramme de la figure II.12. Pour une description plus complète des états excités de la molécule d'eau, on consultera S. TSURUBUCHI ⁽⁶⁹⁾; A. J. LORQUET et al. ⁽⁷⁰⁾ et J. C. LECLERC et al. ⁽⁷¹⁾ pour les états excités de H_2O^+ . Les principaux produits de dissociation commençant à 5 eV sont représentés par des lignes pointillées sur la partie gauche de la figure II.12. Les états excités que nous serions susceptible d'observer en SEO (H^* , OH^* et O^*) note II. f sont représentés dans le tableau II.5.

λ (nm)	Transition	Nom
281-295	OH {A $^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (1-0), (2-1), (3-2)}	
306-350	OH {A $^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (0-0), (1-1), (2-2)}	système 306,4 nm
410,2	H ($n = 6 \rightarrow n = 2$)	Balmer δ
434,0	H ($n = 5 \rightarrow n = 2$)	Balmer γ
486,1	H ($n = 4 \rightarrow n = 2$)	Balmer β
656,3	H ($n = 3 \rightarrow n = 2$)	Balmer α
777,4	O I (3p $^5P \rightarrow 3s^5S^0$)	
844,7	O I (3p $^3P \rightarrow 3s^3S^0$)	

Tableau II.5 *Transitions susceptibles d'être observées lors de la dissociation de H_2O par impact électronique.*

Ces transitions ont été observées par C. I. M. BEENAKKER et al. ⁽⁷²⁾ lors de l'impact d'électrons (0-1000 eV) sur de la vapeur d'eau à des pressions inférieures à 0,1 Pa. Dans leurs expériences, l'émission du radical hydroxyle OH (A $^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) est de loin la plus intense du spectre.

Nous avons cherché à mettre en évidence ces transitions lors de la phase transitoire de la décharge. De nombreuses tentatives ont été effectuées en recherchant des conditions de détection optimales : fentes du monochromateur ouvertes au maximum, visées les plus éloignées possible de la cathode, enregistrement du signal optique sur des temps de pulvérisation très courts... Il n'a jamais été possible d'observer les états excités OH^* ou O^* , seules les raies de la série de Balmer apparaissent dans le spectre d'émission. On peut incriminer la réponse spectrale du système optique dans le domaine d'émission des radicaux hydroxyles. Par contre la réponse spectrale du système est bonne dans le domaine d'émission de l'oxygène; de plus, les interférences avec d'autres constituants du plasma y sont fortement

note II. f : L'exposant * indique que l'espèce considérée est excitée.

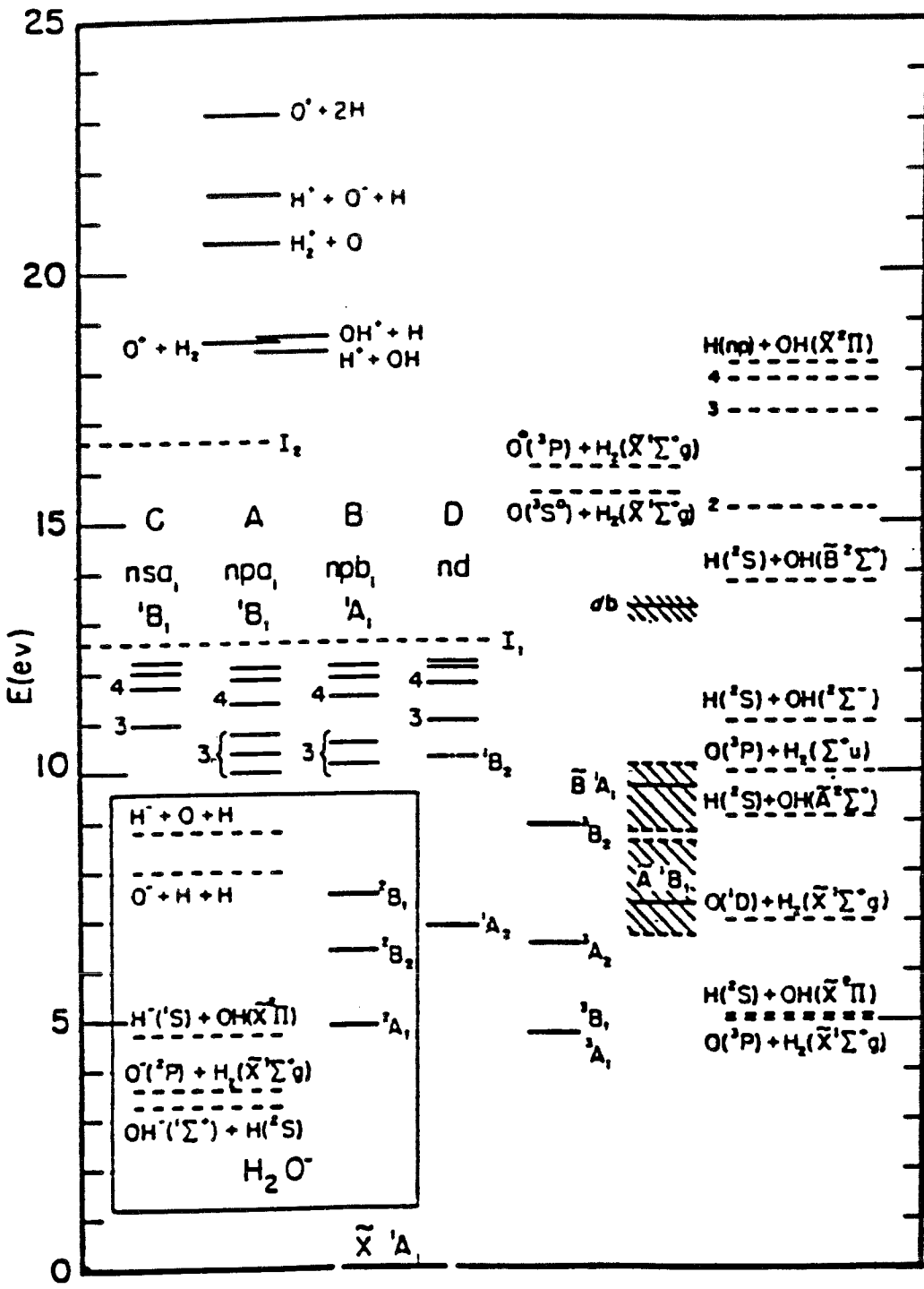


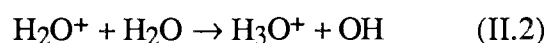
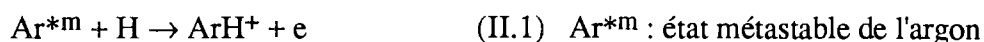
Figure II. 12 *Diagramme d'énergie simplifié et produits de dissociation de la molécule H_2O (référence 68).*

improbables. W. D. WESTWOOD et R. J. BOYNTON ⁽⁶⁶⁾ n'ont pas détecté les espèces O* et OH* lors de la pulvérisation du platine ou du tantale. S. SCHILLER et al. ⁽⁷³⁾ ont mis en évidence, pour de faibles puissances de décharge magnétron uniquement, l'émission de bandes de radicaux hydroxyles. Nous ne sommes jamais parvenu à observer l'émission de O* ou de OH*, même avec des puissances de décharge très faibles.

On peut tenter d'expliquer ce phénomène en examinant les sections efficaces de production de O*, H* et OH* à partir de la vapeur d'eau. J. J. OLIVERO et al. ⁽⁶⁸⁾ ont calculé l'efficacité **note II. g** de différents processus pour la production de ces états excités. A partir des données rassemblées sur la figure II.13, on constate que pour des électrons ayant une énergie supérieure à 100 eV, le processus de formation de H* est 100 fois plus efficace que celui conduisant à la formation de O*. Pour OH*, les résultats de J. J. OLIVERO et al. ⁽⁶⁸⁾ ne permettent pas d'expliquer complètement nos observations; surtout si on prend en compte la grande disparité des sections efficaces reportées dans la littérature ^(66-69, 74). Il apparaît donc fort probable que les processus conduisant à la production d'hydrogène excité à partir de la vapeur d'eau ne sont pas directs.

b- Autres réactions de la molécule H₂O dans la phase gazeuse

L'existence d'ions ArH⁺, H₂O⁺ et H₃O⁺ dans la lueur négative de décharges fonctionnant sous argon est reportée dans la littérature. P. F. KNEWSTUBB et A. W. TICKNER ⁽⁷⁵⁾ détectent les ions ArH⁺ et H₃O⁺ dans une décharge faiblement anormale avec de la vapeur d'eau résiduelle pour une pression totale de 50 Pa. Ils attribuent la formation de ces ions aux processus secondaires suivants :



L'addition d'hydrogène dans leur décharge augmente considérablement la densité des ions ArH⁺ confirmant ainsi la validité de la réaction II.1. W. LINDINGER ⁽⁷⁶⁾ met en évidence les ions ArH⁺, H₂O⁺ et H₃O⁺ dans la lueur négative d'une décharge en cathode creuse de cuivre dans un mélange Ar-0,15 % H₂O à une pression de 40 Pa. La quantité d'ions H₃O⁺ est très importante, 49 % du total des ions contre 31 % pour les ions Ar⁺. Il calcule les taux de réaction pour les processus secondaires suivants :

note II. g : Dans la référence 68, l'efficacité est définie comme étant le rapport entre l'énergie transférée à une configuration énergétique et l'énergie des électrons primaires.

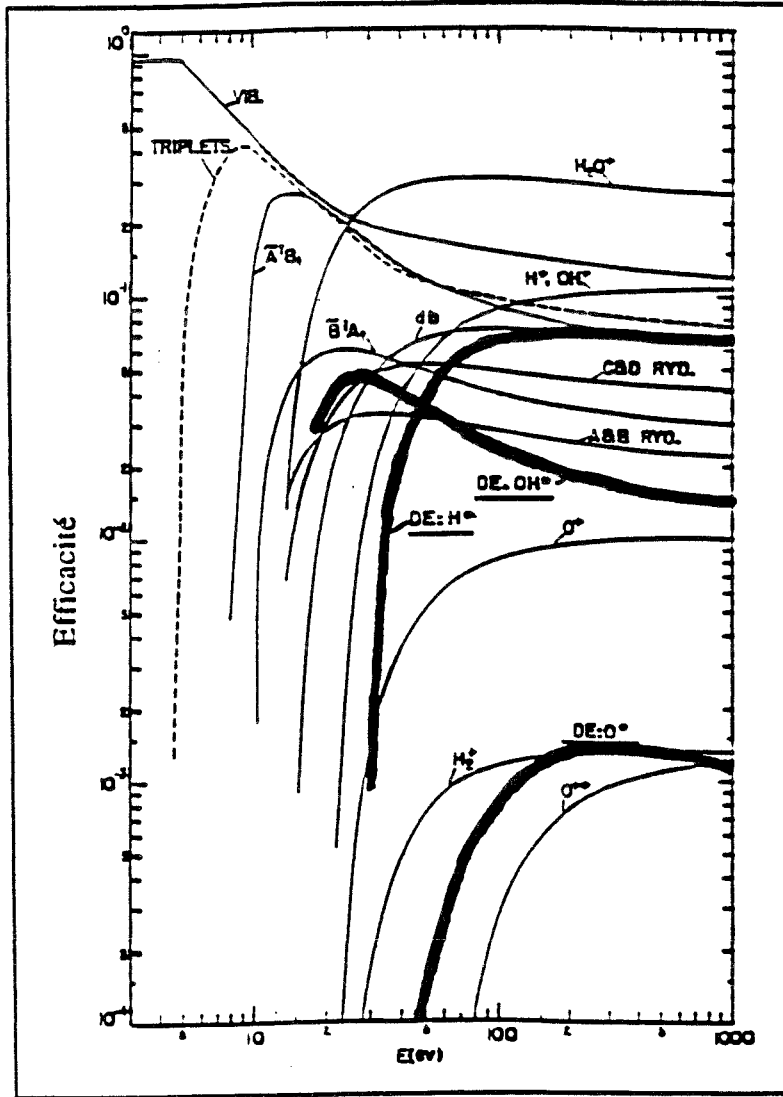


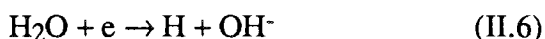
Figure II.13 Efficacité de différents processus de dissociation de la vapeur d'eau pour la production d'états excités (référence 68).



J. M. POITEVIN ⁽⁶²⁾ observe l'ion ArH^+ dans une décharge diode avec une cathode en titane et de la vapeur d'eau résiduelle pour des pressions comprises entre 5 et 15 Pa. L'ion ArH^+ n'est plus détecté après quelques instants de pulvérisation, cette disparition est attribuée à l'effet getter du film de titane déposé sur les surfaces du réacteur. J. W. COBURN et H. KAY ⁽⁶¹⁾ observent les ions ArH^+ , H_2O^+ et H_3O^+ durant la pulvérisation du cuivre dans

une atmosphère résiduelle de vapeur d'eau à une pression de 5 Pa. Ils constatent que le flux de ces ions est considérablement plus important que le flux des ions d'argon ou des ions du matériau pulvérisé. Les auteurs en concluent que la présence de ces espèces au voisinage des substrats accroît la contamination des revêtements. L'utilisation d'une pompe à sublimation de titane réduit considérablement la densité de ces ions.

Notons que G. J. SCHULTZ ⁽⁷⁷⁾ rapporte la formation d'ions négatifs dans un plasma de vapeur d'eau au travers des processus suivants :



Etant donné que nous n'observons pas d'états excités de OH, la réaction II.7 semble très peu probable dans notre décharge.

L'examen des réactions de la phase gazeuse n'est pas suffisante pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés. Il nous faut donc aborder l'interaction entre la phase gazeuse et les surfaces du réacteur de traitement.

II-3. 3 Mécanismes réactionnels sur une surface de titane

Les échanges entre les éléments du plasma et les surfaces du réacteur sont nombreux et de nature complexe. **Il faut, en particulier, considérer l'action du film de titane continuellement déposé sur les surfaces de l'enceinte de traitement.**

a- Chimisorption des gaz sur le titane à l'équilibre thermodynamique

La réaction chimique de piégeage qui se produit entre les molécules d'un gaz et une surface propre de titane est appelée effet "getter" du titane. Les gaz peuvent être classés en trois catégories suivant leur comportement vis-à-vis du titane ⁽⁷⁸⁾.

Les gaz rares sont chimiquement inactifs. La liaison entre ces gaz et une surface de titane est du type van der Waals, il ne se produit pas de chimisorption. L'oxygène, l'acétylène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau sont des gaz très actifs vis-à-vis d'une surface de titane. Le coefficient de collage de ces gaz (identique à celui de l'oxygène présenté sur la figure II.14) est très élevé, il décroît brutalement quand une monocouche est

adsorbée sur le film de titane. La température, la vitesse de dépôt et l'épaisseur du film de titane n'ont qu'un effet secondaire sur les caractéristiques d'adsorption. Certains gaz ont un comportement intermédiaire, c'est le cas de l'hydrogène et de l'azote. Ils sont pompés plus difficilement que les autres gaz par une surface de titane. Comme on peut le constater sur la figure II. 14, leurs caractéristiques d'adsorption sont très différentes. L'hydrogène a un coefficient de collage faible qui reste constant avec le recouvrement du film de titane. Contrairement au cas des gaz très réactifs, la température, la vitesse de dépôt et l'épaisseur du film de titane ont une influence sur les caractéristiques d'adsorption (79-80).

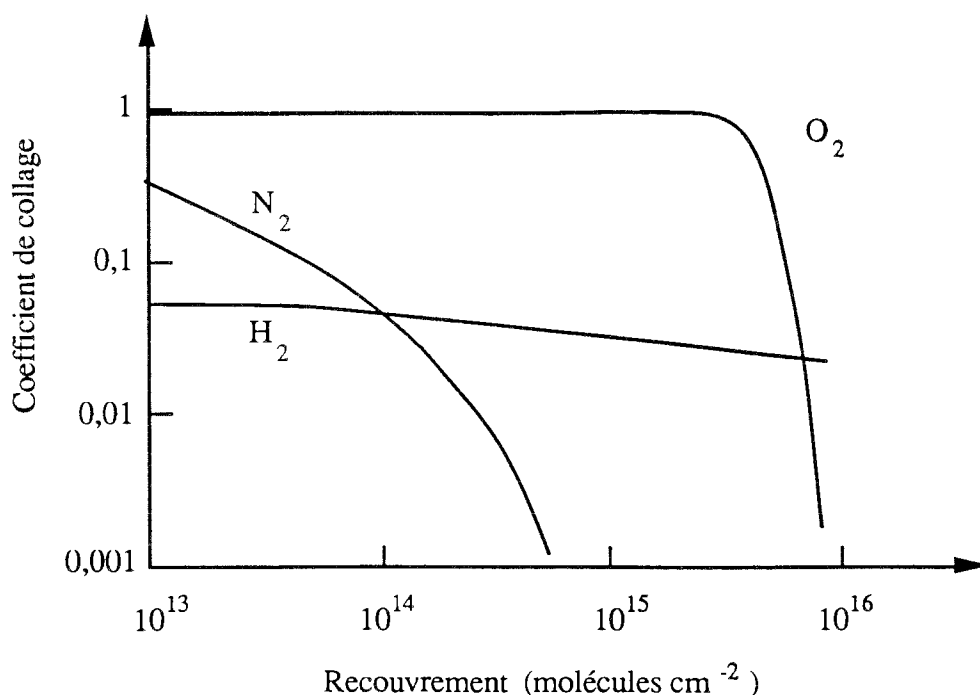


Figure II.14 *Caractéristiques d'adsorption à la température ambiante pour O₂, H₂ et N₂ sur un film de titane produit par évaporation (référence 78).*

Certaines molécules peuvent, en s'adsorbant, déplacer d'autres molécules déjà adsorbées en surface. Il existe un ordre de préférence bien défini pour ce phénomène de remplacement, l'oxygène déplaçant prioritairement tous les autres gaz.

b- Mécanismes d'absorption ^{note II. h} et de libération des gaz dans les plasmas, d'après V. DEMBOVSKY (81)

Dans l'interaction gaz-métal, absorption et dégazage coexistent. La proportion entre ces processus dépend de la composition chimique et de la température du métal mais aussi de la pression partielle et de l'état d'énergie du gaz. Dans un plasma, il ne faut pas seulement prendre en compte les espèces moléculaires, il faut aussi considérer les espèces atomiques, aussi bien sous forme ionique que sous forme excitée.

*** Absorption et libération de gaz sous forme moléculaire.**

Différents mécanismes peuvent se produire suivant le type de molécules mises en jeu dans l'interaction avec le métal. La figure II.15 illustre les mécanismes d'absorption et de dégazage pour certains gaz moléculaires.

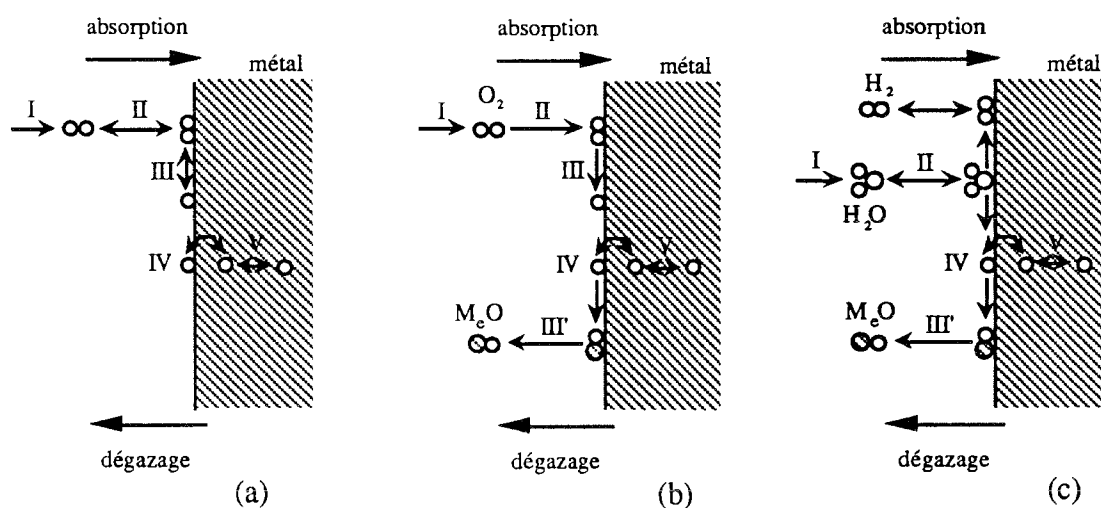


Figure II. 15 *Illustration schématique des mécanismes d'absorption et de libération des gaz à l'état moléculaire. (a) : cas d'un gaz diatomique, (b) : cas de l'absorption de l'oxygène et de l'évaporation d'un oxyde et (c) : cas de la dissociation de la vapeur d'eau et de l'évaporation d'un oxyde.*

I : diffusion des molécules du gaz vers la surface métallique

II : adsorption de ces molécules à la surface du métal

III : dissociation des molécules sur la surface métallique

note II. h : Le terme absorption regroupe l'ensemble des phénomènes régissant l'interaction gaz-solide (diffusion gazeuse, adsorption, diffusion dans le solide...)

III' : évaporation d'un oxyde

IV : transfert des atomes adsorbés dans la couche de surface du métal

V : diffusion des atomes dans le volume du métal

Le processus décrit sur la figure II.15 a s'applique à l'hydrogène et à l'azote, le mécanisme est réversible. Le processus décrit par la figure II. 15 b s'applique à l'interaction oxygène-métal dans la plupart des cas, celui de la figure II. 15 c décrit l'interaction vapeur d'eau-métal. La réaction d'absorption de l'oxygène est un processus irréversible.

Quand il y a des parois froides dans un système, les oxydes ont tendance à se condenser sur ces surfaces. Ce phénomène est fréquent quand des métaux sont chauffés dans un environnement de vapeur d'eau. Celle-ci se dissocie à la surface du métal, l'hydrogène s'échappe dans l'atmosphère et l'oxygène se dissout dans le métal (81). Un gaz moléculaire moyennement réactif, comme l'azote, peu devenir très réactif vis-vis d'une surface s'il se présente sous forme atomique.

* Absorption et libération de gaz sous forme atomique

Différents mécanismes peuvent se produire suivant l'état de l'atome mis en jeu dans l'interaction avec le métal. La figure II.16 illustre l'absorption et la libération d'atomes, sous formes neutres, ionisés et excités.

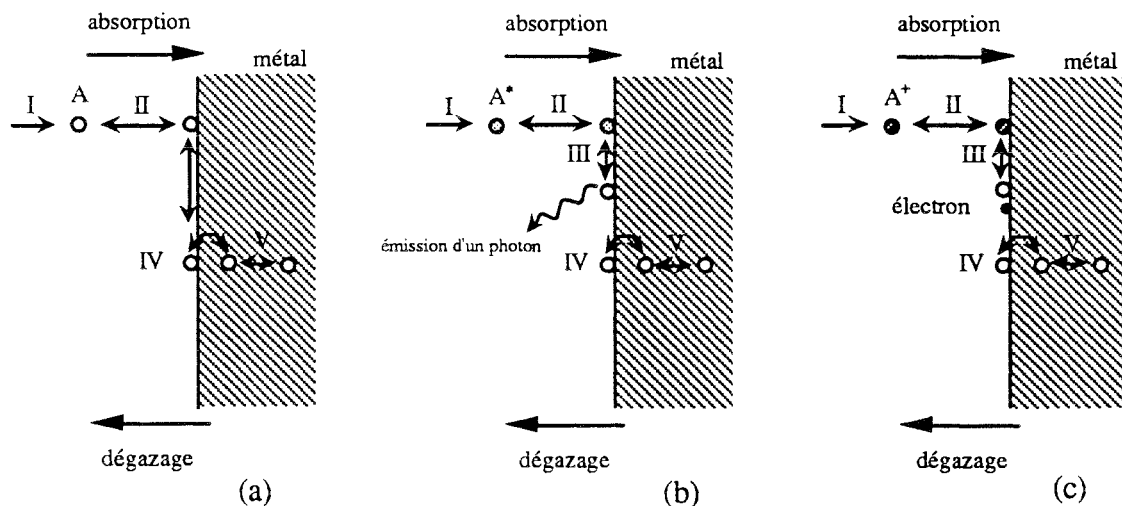


Figure II.16 Illustration schématique des mécanismes d'absorption et de libération des gaz sous différentes formes atomiques.

(a) : cas d'un atome neutre, (b) : cas d'un atome excité,

(c) : cas d'un atome ionisé.

- I : diffusion des atomes du gaz (sous forme neutre, excitée ou ionique) vers la surface métallique
- II : adsorption des atomes à la surface du métal
- III : neutralisation des atomes adsorbés; les atomes excités émettent un photon et les atomes ionisés se recombinent
- IV : transfert des atomes adsorbés dans la couche de surface du métal
- V : diffusion des atomes dans le volume du métal

Nous disposons maintenant de suffisamment d'atouts pour nous atteler à l'interprétation des phénomènes consignés dans le paragraphe II-2.

II-4 INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES PENDANT LA PHASE TRANSITOIRE

II-4. 1 Les mécanismes se produisant dans le réacteur pendant la phase transitoire

La figure II.17 représente schématiquement les événements les plus probables se produisant à l'intérieur du réacteur pendant la phase transitoire.

Les parois du réacteur peuvent être divisées en trois zones sous l'action combinée du flux de vapeur métallique et du rayonnement thermique issu de la cathode. La zone I comprend une partie des parois d'une quarantaine de centimètres de haut centrée sur la cathode. Cette région soumise au rayonnement thermique issu de la cathode non refroidie est continuellement revêtue par un film de titane. La zone II s'étend de part et d'autre de la zone I, elle est soumise au rayonnement thermique de la cathode et elle est faiblement revêtue de titane. La zone III occupe les parties du réacteur les plus éloignées de la cathode, elle est relativement froide et très faiblement revêtue par le titane. L'ensemble des parois du réacteur constitue un réservoir d'eau au moment où la décharge est allumée. Sous l'action du rayonnement thermique de la cathode, l'eau désorbe de l'ensemble des surfaces du réacteur (parois, substrat et cathode).

Au niveau de la cathode, l'eau adsorbée lors de la remise à l'air du réacteur se dissocie. L'hydrogène formé s'échappe dans le plasma sous forme moléculaire et l'oxygène réagit avec le titane pour former des oxydes du type TiO , TiO_2 ou Ti_2O_3 . Ces oxydes sont éliminés dans l'atmosphère du réacteur sous l'action de la température et du bombardement ionique. La source de vapeur d'eau au niveau de la cathode est donc rapidement épuisée par ces processus.

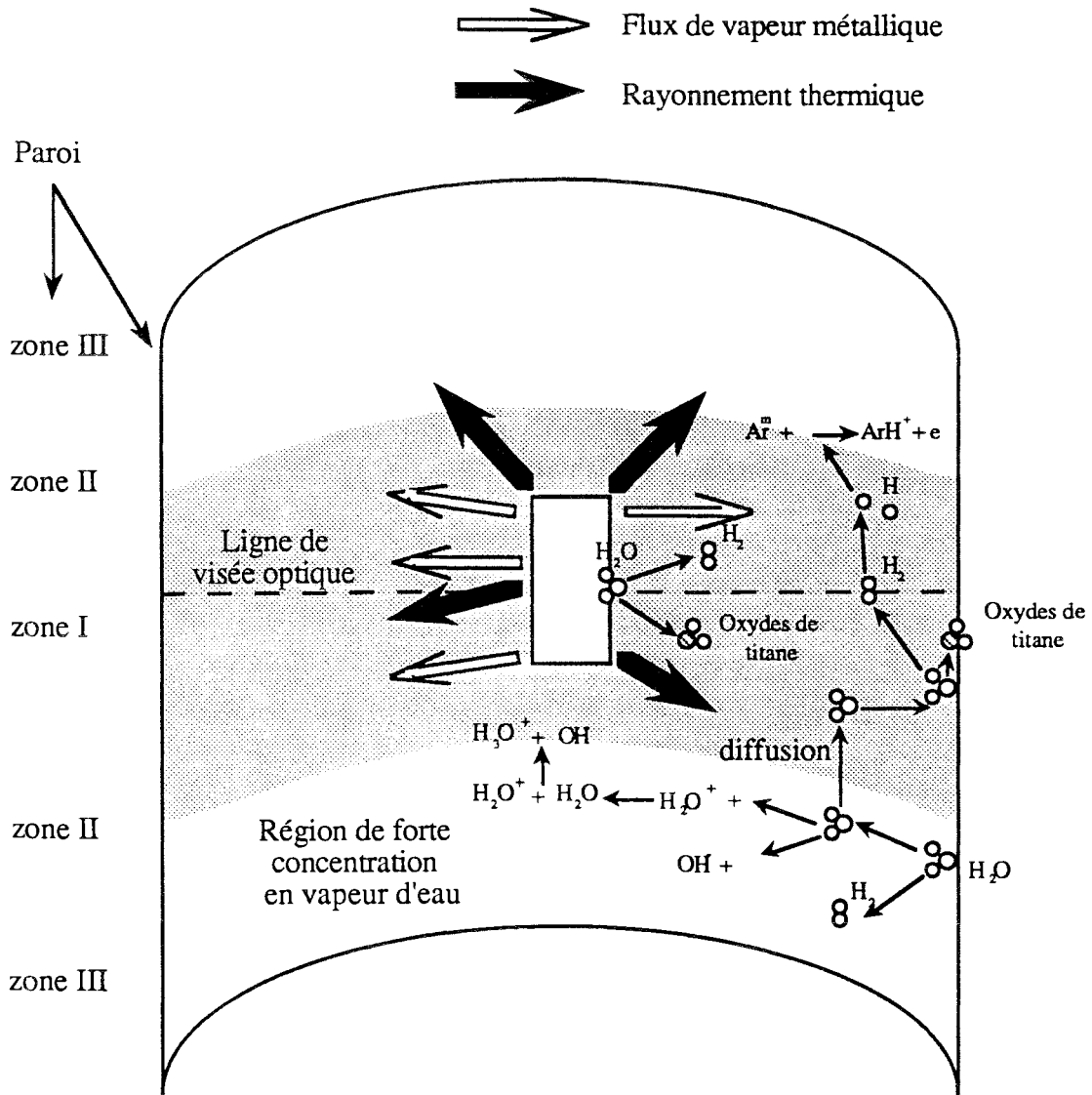


Figure II.17 Représentation schématique des phénomènes se produisant dans le réacteur pendant la phase transitoire.

Sous l'action du flux thermique, l'eau désorbe des parois du réacteur soit directement sous forme de vapeur d'eau soit sous forme d'hydrogène moléculaire. La zone I est très vite recouverte d'un film de titane continuellement renouvelé, elle cesse rapidement de fournir de la vapeur d'eau au système, ce n'est pas le cas des zones II et III. La vapeur d'eau peut diffuser vers la zone I et réagir avec le film de titane suivant une réaction du type :



Les indices s et g indiquent respectivement l'état solide et l'état gazeux. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II-3.2 a, il est fort peu probable que la vapeur d'eau soit

dissociée par collision électronique dans la phase gazeuse. La vapeur d'eau peut aussi être ionisée dans la périphérie de la décharge par l'intermédiaire d'électrons rapides, le processus de formation d'ions H_3O^+ étant très efficace pour des électrons ayant une énergie supérieure à 100 eV (figure II.13).

II-4. 2 Interprétation des résultats expérimentaux

a- Interprétation de l'évolution des caractéristiques tension-courant instantanées avec le temps de pulvérisation

L'évolution des caractéristiques tension-courant instantanées avec le temps de pulvérisation (figure II.2 du paragraphe II-2. 1), corrobore les explications données précédemment. On constate que pour une tension de décharge donnée, le courant de décharge augmente avec le temps de pulvérisation. Pour des temps de pulvérisation inférieurs à 25 minutes, la vapeur d'eau adsorbée sur la cathode se dissocie et conduit à la formation d'oxydes de titane qui sont ensuite vaporisés. A. RISK et al. ⁽⁸²⁾ observent le même phénomène, sur les caractéristiques de décharge, en pulvérisant du cuivre dans une atmosphère d'argon contaminée par de la vapeur d'eau. Comme les caractéristiques courant-tension n'évoluent plus après 25 minutes de pulvérisation, nous pensons que la source de vapeur d'eau est rapidement épuisée au niveau de la cathode.

b- Interprétation de l'évolution de l'émission des constituants du plasma avec le temps de pulvérisation

On peut distinguer deux parties dans les variations de l'intensité lumineuse émise par la raie H_{α} en fonction du temps de pulvérisation (figure II.6). La première partie correspond à l'augmentation de l'intensité lumineuse, les parois du réacteur dégazent de la vapeur d'eau sous l'action du rayonnement thermique issu de la cathode ^{note II. i}. La deuxième partie de la courbe d'émission, correspondant à la diminution du signal optique, résulte d'une diminution de la quantité d'eau disponible à partir des parois du réacteur. Pour décrire cette partie du profil de la raie H_{α} , nous sommes partis d'une loi de désorption thermique ⁽⁸³⁾ :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{(n)^{\alpha}}{\tau} \exp\left(-\frac{E_D}{KT}\right) \quad (II.9)$$

note II. i : L'augmentation puis la diminution du signal émis par la raie H_{α} pendant les premières minutes de décharge est probablement due à la teneur résiduelle du réacteur en hydrogène et en vapeur d'eau.

- * n : nombre de molécules adsorbées par unité de surface à l'instant t
- * τ : temps caractéristique de vibration des phonons du matériau (s)
- * α : ordre de la réaction
- * E_D : énergie d'activation pour la désorption (eV)
- * T : température des parois du réacteur (K).

Si on considère que les particules désorbent directement, la réaction est du premier ordre, $\alpha = 1$. Pour la deuxième partie de la courbe d'émission de l'hydrogène, on peut considérer que la température des parois a atteint un état d'équilibre ($T = \text{constante}$). Après intégration, l'équation II.9 donne :

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{1}{\tau} \exp \left(-\frac{E_D}{KT} \right) (t - t_0) \right] \quad (\text{II.10})$$

- * n_0 : nombre de molécules adsorbées par unité de surface à l'instant t_0
- * t_0 : temps à partir duquel la décroissance du signal hydrogène est exponentielle (s).

L'équation II.10 liant la quantité d'eau qui désorbe des parois du réacteur au temps, décrit parfaitement la décroissance exponentielle constatée pour la deuxième partie de l'émission de la raie H_α (figure II.6). L'élimination de la vapeur d'eau est alors réalisée par l'intermédiaire du pompage mécanique du système et par le pompage "getter" du film de titane déposé sur les parois du réacteur.

Une augmentation de la puissance de décharge s'accompagne d'une élévation du rayonnement thermique et d'un accroissement du taux de renouvellement du film de titane formé sur les parois du réacteur. La quantité d'eau dégazée est donc plus importante dans les premiers instants de décharge (figure II.7). L'équation II.10 montre que plus la température d'équilibre des parois est élevée, plus le rapport (n / n_0) diminue rapidement. La capacité de pompage par effet "getter" du film de titane est augmentée du fait de l'accroissement de la vitesse de dépôt du titane sur les parois du réacteur.

La présence d'une importante quantité d'hydrogène dans le gaz de décharge pendant la période transitoire est responsable des variations de l'émission d'argon neutre et ionisée. Il est connu que le taux de pulvérisation du titane décroît fortement avec le taux de recouvrement en oxygène ⁽⁸⁴⁾. Néanmoins, nous pensons que les variations de l'émission du titane sont à relier à la présence d'hydrogène dans le gaz de décharge. Le taux de pulvérisation de l'hydrogène étant plus faible que celui de l'argon, la vitesse de pulvérisation du métal se trouve diminuée ⁽⁶⁰⁾.

Le cas de l'émission du titane une fois ionisé est plus complexe. Le temps de stabilisation de l'émission de Ti^+ est comparable à celui de l'émission d'argon, il est plus court que celui nécessaire à la stabilisation de l'émission du titane (figure II.9). Ceci peut s'expliquer à partir des résultats de W. O. HOFFER et al. ⁽⁸⁵⁾ qui montrent que la fraction ionique du titane pulvérisé est considérablement accrue en présence d'oxyde.

c- Interprétation de l'évolution de la concentration en oxygène dans le matériau avec le temps de pulvérisation

Le profil de concentration en oxygène dans l'épaisseur du revêtement de titane réalisé pendant la phase transitoire (figure II.11) évolue comme le profil de l'émission de la raie $H\alpha$ en fonction du temps de pulvérisation (figure II.6). Ce résultat expérimental confirme que l'émission d'hydrogène est un bon indicateur de la contamination en vapeur d'eau dans le réacteur ⁽⁵⁶⁾. B. LAVILLE SAINT-MARTIN et J. C. SENS ⁽⁸⁶⁾ ont réalisé une expérience très intéressante en ce sens. Ils ont pulvérisé du titane dans de l'oxygène O^{17} et n'ont retrouvé qu'un faible pourcentage d'oxygène O^{17} dans les films de TiO_2 déposés. Plusieurs hypothèses sont à retenir sur la nature de la contamination en oxygène :

- * Diffusion de la vapeur d'eau depuis les zones II et III du réacteur puis condensation sur le substrat placé dans la zone I
- * Vaporisation d'oxydes de titane depuis la cathode puis condensation de ces oxydes sur l'échantillon en cours de revêtement (possible seulement dans les premières minutes de pulvérisation)
- * Bombardement du substrat par des ions H_2O^+ et H_3O^+ formés dans les zones II et III à partir de la vapeur d'eau.

Le fait de ne pas observer de produits de dissociation de la vapeur d'eau par SEO, ne doit pas conduire à négliger la diffusion de la vapeur d'eau sous forme neutre. En effet, il ne faut pas oublier que l'alimentation de la décharge est coupée toutes les 10 ms (figure II.1); la vapeur d'eau peut donc diffuser vers les substrats pendant la période de coupure. Les expériences de W. LINDINGER ⁽⁷⁶⁾ et de J. W. COBURN et E. KAY ⁽⁶¹⁾ soulignent le rôle primordial du flux d'ions H_3O^+ . Le bombardement dû à ces ions sera d'autant plus important quand on appliquera une polarisation négative aux substrats.

La concentration en oxygène dans l'épaisseur des revêtements est insuffisante pour former des oxydes de titane. Cependant, F. PERRY ⁽⁵⁴⁾ a mis en évidence la présence de l'oxyde de titane TiO_2 dans l'épaisseur d'un revêtement réalisé sur un ruban de tungstène placé

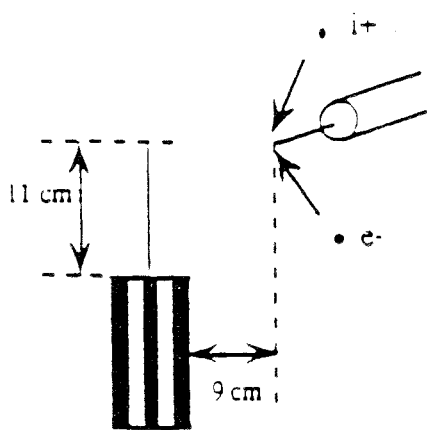
dans la zone de forte concentration en vapeur d'eau. La faiblesse du flux de titane alliée à la forte concentration en vapeur d'eau dans cette région pendant la phase transitoire explique ce résultat.

d- Influence de la vapeur d'eau sur les mesures par sonde électrostatique de Langmuir

La technique de mesure des paramètres électroniques par sonde de Langmuir est particulièrement sensible aux problèmes de contamination (87-91). Etant donné que la sonde est présente dans le réacteur pendant toute la durée de la phase transitoire, elle est soumise à une importante contamination due à la présence de vapeur d'eau. Pour obtenir des mesures fiables et reproductibles, il faut que la sonde passe l'étape de la phase transitoire dans les meilleures conditions possibles. F. PERRY (54) a recherché les conditions optimales de nettoyage pour une sonde électrostatique plongée dans le réacteur de traitement. Il a montré que certaines combinaisons entre le bombardement ionique et le bombardement électronique de la sonde pendant la phase transitoire, ont un effet catastrophique sur l'état du fil collecteur (figure II.18).

Etant données les conditions de décharge, il n'est pas possible d'empêcher la formation d'un dépôt de titane sur la sonde. La procédure de nettoyage doit donc permettre la réalisation d'un dépôt propre et uniforme pendant toute la durée de la phase transitoire. Elle doit aussi permettre de maintenir la surface de la sonde propre pendant les mesures, tout en minimisant la croissance du revêtement. La procédure de nettoyage répondant à l'ensemble de ces critères est décrite en détail dans la référence 54. Un phénomène d'hystérésis, caractéristique d'une contamination importante, se manifeste sur une sonde n'ayant pas été nettoyée pendant la durée de la phase transitoire (expérience a de la figure II.19). Le phénomène d'hystérésis est considérablement réduit quand la sonde est soumise à la procédure de nettoyage préconisée (expérience b de la figure II.19).

Il est possible d'interpréter nos résultats de sonde du paragraphe II-2. 2 a, à partir de la comparaison des paramètres électroniques (T_e , n_e et V_p) obtenus au cours des expériences a et b. Il apparaît que la température électronique est surévaluée par une sonde n'ayant pas été nettoyée pendant la durée de la phase transitoire. Ce phénomène s'explique par la formation d'une couche d'oxyde à l'interface sonde-film de titane induisant l'adjonction d'un couple capacité-résistance dans le circuit de mesure. Le potentiel plasma est également surévalué dans le cas de l'expérience a, ce phénomène est dû à un décalage du travail de sortie de la sonde contaminée. L'élévation de la température électronique et du potentiel plasma constatée lors de la phase transitoire (figure II.3) n'est donc pas représentative de la réalité. Par contre, les



Courant de décharge : $I = 2 \text{ A}$
 Différence de potentiel anode - cathode : $V = 17(X) \text{ V}$
 Pression : $P = 5,9 \text{ Pa}$
 Débit d'argon : $d\text{Ar} = 3,997 \text{ l/h}$
 Temps de décharge : $t = 182 \text{ mn}$
 De $t = 0$ à $t = 174 \text{ mn}$:
 - bombardement électronique
 tension de polarisation de la sonde : $V_a = + 20 \text{ V}$
 De $t = 174$ à $t = 182 \text{ mn}$:
 - bombardement ionique
 tension de polarisation de la sonde : $V_a = - 530 \text{ V}$

100 μm

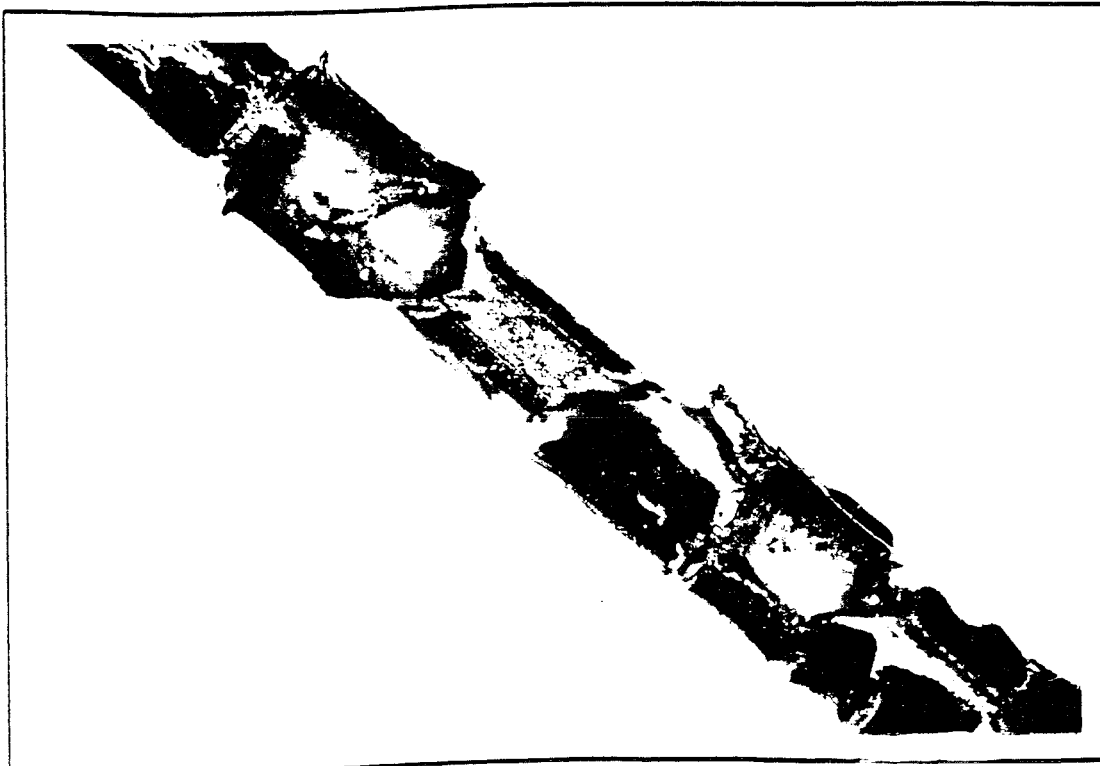


Figure II. 18 *Effet d'une mauvaise procédure de nettoyage sur l'état du fil collecteur d'une sonde placée dans la région de forte concentration en vapeur d'eau pendant la durée de la phase transitoire (référence 54)*

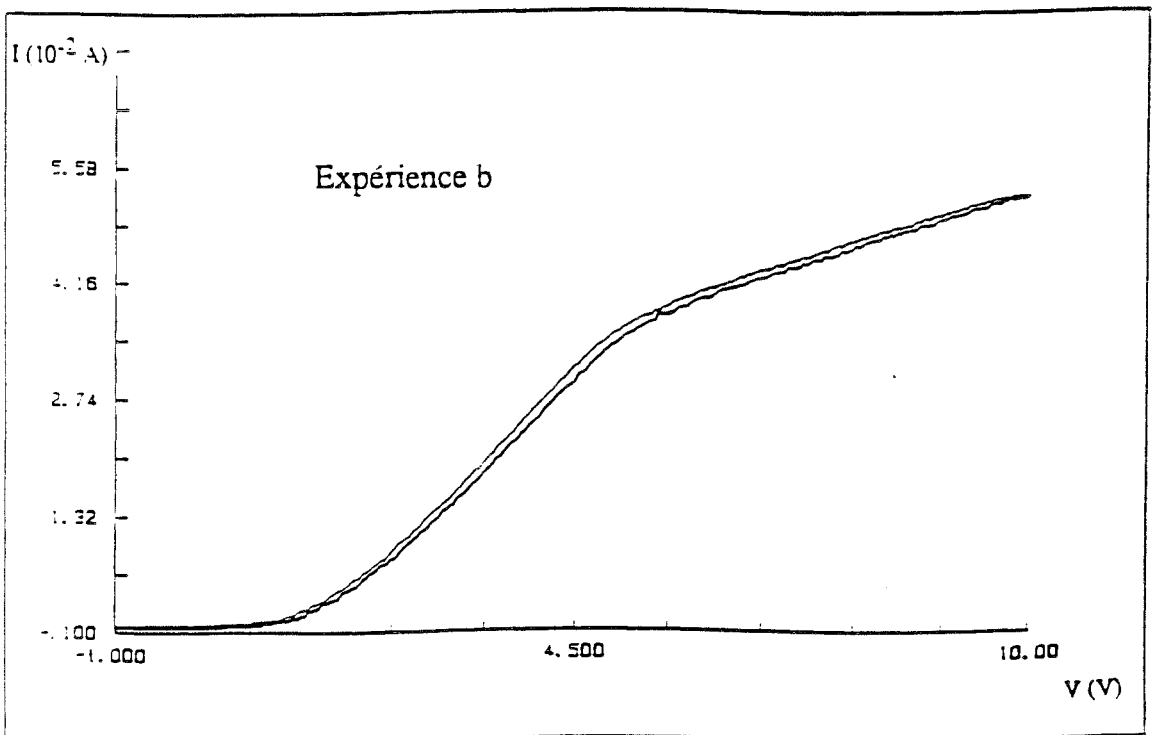
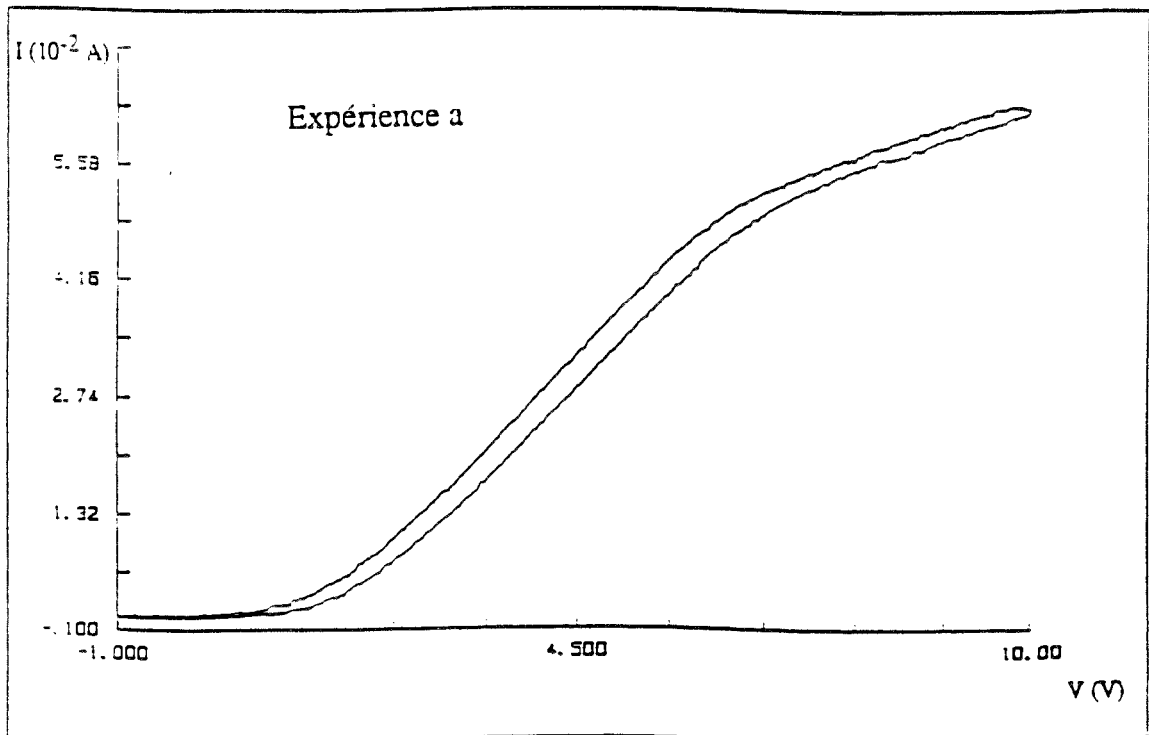


Figure II. 19 *Manifestation du phénomène d'hystérésis sur une sonde n'ayant pas été nettoyée (expérience a) et sur une sonde ayant été convenablement nettoyée (expérience b) pendant la durée de la phase transitoire (référence 54)*

résultats obtenus pour la densité électronique sont sensiblement les mêmes que la sonde ait été ou non nettoyée. L'augmentation de n_e constatée pendant la durée de la phase transitoire est cohérente avec l'augmentation de l'émission des espèces ioniques du plasma. V. BUCK ⁽⁹²⁾ détecte la présence d'ions OH^- , lors de l'élaboration de films de MoS_2 en présence de vapeur d'eau. Ces ions seraient susceptibles d'expliquer les valeurs positives prises par le potentiel flottant quand le courant de décharge est très faible (figure II.4). Cette hypothèse semble confirmée par le fait que V_f ne prend plus de valeurs positives pour des temps de pulvérisation correspondant à l'élimination de la vapeur d'eau dans le réacteur (figure II.5). L'augmentation du potentiel flottant au cours du temps de pulvérisation ne doit pas être considérée comme significative pour les mêmes raisons que celles invoquées pour l'augmentation du potentiel plasma.

II-5 LA PHASE TRANSITOIRE DANS LES CONDITIONS D'ELABORATION DE REVETEMENTS DE NITRURE DE TITANE. INFLUENCE DE L'INTRODUCTION D'UN CACHE ET DE L'UTILISATION DU DECAPAGE IONIQUE

La première et la deuxième phase de la procédure de traitement décrite au paragraphe I-6.2 (décapage ionique et phase de mise en condition de la cible), peuvent être considérées comme des phases transitoires. Cependant, la phase de décapage préalablement réalisée et l'interposition d'un cache entre le substrat et la cathode pendant la phase de mise en condition de la cible, introduisent des modifications à la phase transitoire étudiée au paragraphe II-2. Nous tenterons donc d'intégrer les conséquences de ces modifications, tant sur le plasma de décharge que sur le matériau élaboré.

II-5. 1 Influence d'un cache-émetteur sur le dégazage du réacteur pendant la phase transitoire

a- Observation par SEO des modifications induites par l'adjonction d'un cache-émetteur

La partie A de la figure II.20 présente l'évolution de la raie H_α en fonction du temps de pulvérisation, dans le cas où un cache est interposé entre le substrat et la cathode pendant la phase transitoire (figure I.1). Le tableau II.6 regroupe les conditions de décharge pour cette expérience, pendant laquelle les mesures optiques ont été réalisées en visant directement la cathode.

Conditions de décharge	A : mise en condition	B : décapage ionique	C : phase de traitement
Tension de décharge V_E (V)	- 1700	- 1700	- 1700
Courant de décharge I_E (A)	2,8	2,8	2,8
Pression de décharge (Pa)	10	10	10
Débit d'argon (nccm)	37	37	37
Tension appliquée au porte-substrat (V)	/	- 700	- 150
Courant du porte-substrat (A)	/	0,1	0,15
Distance centre de l'émetteur-substrat (mm)	120	120	120
Cache émetteur	en position	en position	levé

Tableau II.6 Conditions de décharge pour l'expérience reportée sur la figure II.20.

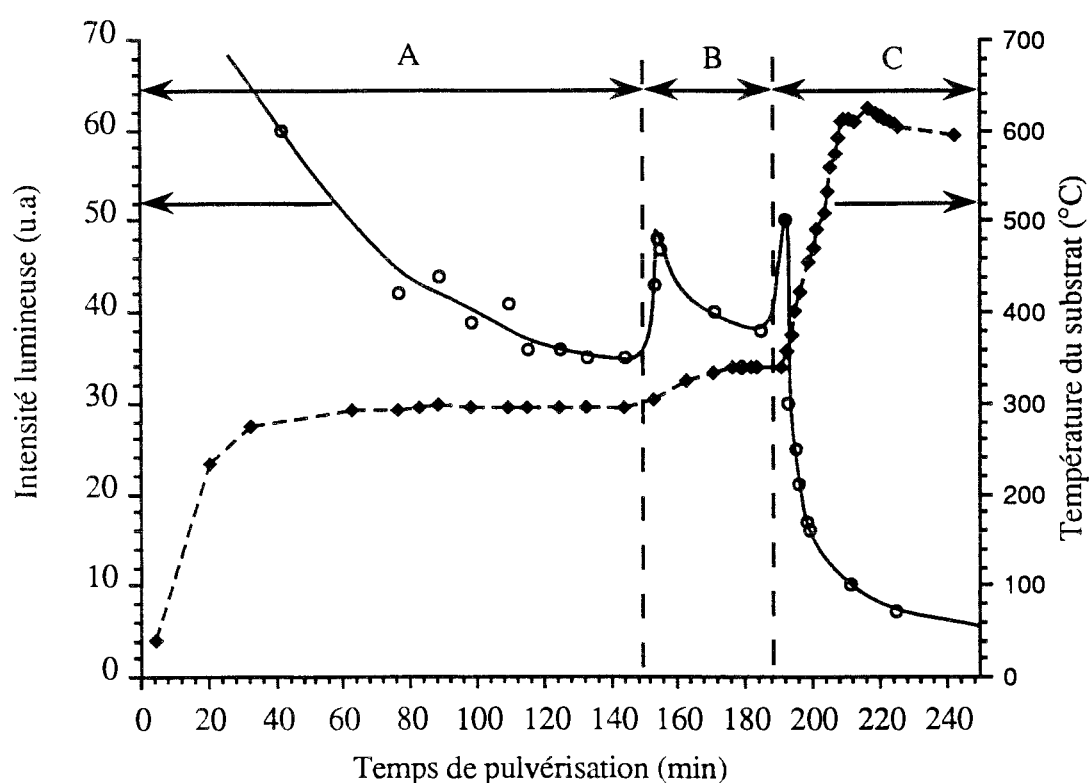


Figure II.20 Evolution de l'intensité de la raie $H\alpha$: $\lambda = 656,3$ nm et de la température d'un substrat en fonction du temps de pulvérisation.

A : mise en condition de la cible,

B : décapage ionique et

C : phase de revêtement.

Pour des puissances de décharge similaires à celles de l'expérience III du paragraphe II-2.3 a, on constate que la présence du cache augmente sensiblement le temps nécessaire à la réduction du signal hydrogène.

La raie H_{α} est toujours détectée après deux heures de pulvérisation quand le cache est présent (partie A de la figure II.20), alors qu'elle est considérablement réduite au bout d'une heure quand le cache est absent (expérience III de la figure II.7). **C'est ainsi que, contrairement à la configuration où la décharge fonctionne sans cache, nous ne parvenons pas à éliminer complètement l'émission d'hydrogène.**

La présence du cache a pour effet de soustraire une partie de la surface des parois au rayonnement thermique et au flux de titane issus de la cathode. A partir des dimensions du cache, de celles de la cathode et de la distance cache-cathode (35 mm), il est possible d'estimer cette surface à près du tiers de celle de la zone I décrite sur la figure II.17. L'eau désorbe beaucoup plus lentement de cette partie des parois isolée du rayonnement thermique directe de la cathode. La diminution de la surface du film de titane effectivement déposé sur les parois du réacteur, entraîne un ralentissement de la vitesse de pompage par effet "getter". **L'adjonction d'un cache entre le porte-substrat et la cathode, a pour effet de ralentir la cinétique de dégazage.**

Lors du décapage du substrat par bombardement ionique (partie B de la figure II.20), on constate une augmentation rapide de l'émission d'hydrogène. L'intensité de la raie H_{α} décroît ensuite, pour revenir à une valeur sensiblement égale à celle obtenue à l'issue de la phase A. L'influence du décapage ionique sur la température du substrat est relativement faible (augmentation de 50 °C), comparée à l'échauffement provoqué par le rayonnement thermique issu de la cathode (300 °C). L'augmentation initiale de l'émission d'hydrogène peut être attribuée à deux phénomènes : d'une part, la pulvérisation d'espèces contenant de l'hydrogène (radicaux hydroxydes) adsorbées à la surface de l'échantillon et d'autre part, l'excitation de la vapeur d'eau par la décharge annexe créée entre le porte-substrat et les parois. La phase de décapage ne permet pas de réduire l'émission d'hydrogène, il reste donc une quantité importante de vapeur d'eau à l'issue des phases A et B.

Une fois le cache levé (partie C de la figure II.20), on observe de nouveau une augmentation de l'émission d'hydrogène suivie d'une décroissance d'abord très rapide (30 % en 5 minutes), puis plus lente. Dans le même temps, la température du substrat augmente rapidement pendant une vingtaine de minutes, pour se stabiliser autour de 600 °C. Nous attribuons ces variations à l'action combinée de l'effet "getter" du film de titane déposé sur

l'échantillon et à la stabilisation thermique de la partie des parois initialement masquées par le cache.

b- Optimisation de la cinétique de dégazage

Nous avons essayé de minimiser le temps nécessaire à une diminution substantielle de la teneur en vapeur d'eau dans le réacteur. Deux types de solutions ont été envisagées :

- * augmentation du débit de gaz introduit dans le réacteur (93-94)
- * réduction de la surface des parois masquée par le cache.

Afin de diminuer la surface du cache projetée sur les parois du réacteur, un deuxième cache de dimension réduite a été placé le plus loin possible de la cathode (cache II). A partir des dimensions du cache, de celles de la cathode et de la distance cache-cathode (100 mm), il est possible d'estimer que la surface de la zone I n'est réduite que de 15 %. La figure II.21 compare la cinétique de désorption de la vapeur d'eau pour les deux caches disponibles.

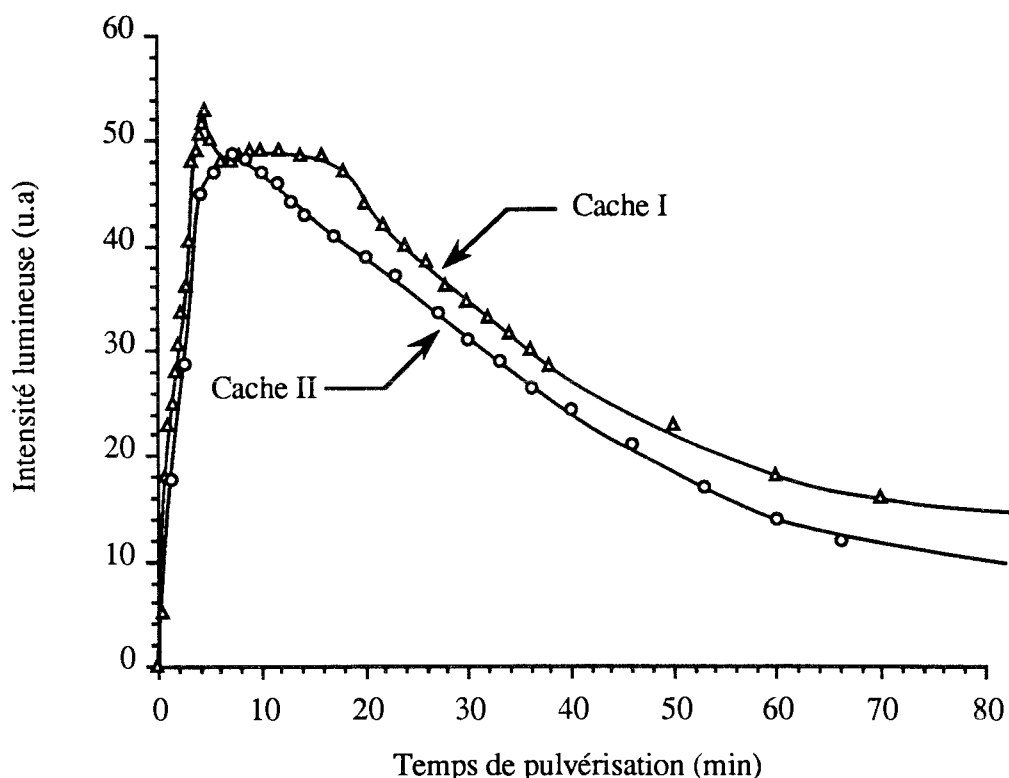


Figure II.21 Evolution de l'intensité de la raie $H\alpha$: $\lambda = 656,3 \text{ nm}$ en fonction du temps de pulvérisation, pour deux types de cache-émetteur.

Le réacteur a été remis à l'air avant ces deux expériences dont les conditions sont reportées dans le tableau II.7.

Conditions de décharge	cache I	cache II
Tension de décharge V_E (V)	- 1800	- 1700
Courant de décharge I_E (A)	2,6	2,8
Pression de décharge (Pa)	5	6
débit d'argon (nccm)	47	66
Distance centre de l'émetteur-cache (mm)	60	100

Tableau II.7 Conditions de décharge pour les expériences reportées sur la figure II.21.

En comparant les évolutions de l'émission des raies d'hydrogène reportées sur les figures II.20 et II.21, on constate que la cinétique de dégazage de la vapeur d'eau est améliorée par une combinaison de la vitesse de pompage et du débit d'argon introduit dans le réacteur. Il semble cependant exister une limite à l'efficacité de l'augmentation du débit de gaz injecté. L'utilisation du cache de dimension réduite (cache II) permet de minimiser le temps de dégazage du réacteur. Il est même possible d'obtenir l'élimination complète de l'émission d'hydrogène, ceci uniquement en utilisant le cache II.

Des mesures par SEO ont été effectuées sur un autre type de réacteur disponible au LSGS. Il s'agit d'un dispositif triode magnétron, utilisé pour élaborer des revêtements de Fe-Ni-Cr dopés en carbone, azote ou oxygène (95-96). L'enceinte de traitement, d'un volume de 30 litres, dispose d'une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide limite d'environ 10^{-5} Pa. Nous avons cherché à détecter l'émission d'hydrogène, durant la pulvérisation d'une cible en titane dans de l'argon (débit 50 nccm) à une pression de 0,4 Pa. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'hydrogène dans la décharge de pulvérisation. La raie H_{α} apparaît uniquement lors de la phase de décapage triode. Le signal est très faible, il reste constant pendant les 30 minutes de bombardement ionique du porte-substrat. Etant données la rapidité du taux de renouvellement de l'atmosphère ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$) et la faible pression de décharge, nous pensons que la vapeur d'eau issue des parois est rapidement éliminée dans ce système.

Le dégazage du réacteur n'est pas un phénomène parfaitement reproductible. Il dépend entre autre, du temps de mise à l'air libre du réacteur, du degré d'hygrométrie de l'atmosphère et surtout de l'état des parois de l'enceinte de traitement. Les observations réalisées, sur des

échantillons revêtus de titane, dans un réacteur préalablement nettoyé montrent que la concentration en oxygène des dépôts est considérablement réduite. Les intensités de la raie H_{α} , mesurées pendant la phase transitoire sur un réacteur propre, sont globalement plus faibles que celles obtenues sur un réacteur non nettoyé. *Cette dernière remarque, ainsi que l'ensemble des observations de ce chapitre, soulignent l'importance de la SEO comme moyen de contrôle du processus de traitement.*

II-5.2 Influence du dégazage sur le décapage ionique

Le nettoyage du substrat par bombardement ionique (décapage ionique) constitue l'ultime étape de la préparation d'un échantillon. La pièce à traiter est soumise au bombardement d'ions argon par application d'une tension négative au porte-substrat. Nous avons vu qu'une quantité importante de vapeur d'eau désorbe des parois quand une décharge est créée. Il faut donc considérer l'influence de la vapeur d'eau sur le décapage ionique. D'après J. L. VOSSEN ⁽⁹⁷⁾, on peut distinguer quatre mécanismes de base se produisant lors du bombardement ionique des substrats.

- * Pulvérisation d'atomes ou de molécules depuis la surface des substrats.
- * Réaction chimique entre les ions incidents et les atomes (ou radicaux) de surface pour former un composé volatil.
- * Désorption thermique ou sublimation des contaminants de surface volatils, résultant de l'augmentation de température provoquée par le bombardement ionique.
- * Croissance de films (oxydes, nitrures, carbures ou polymères) résultant de la présence de gaz réactifs durant le bombardement ionique (annexe III).

Quand on réalise le décapage ionique d'un substrat en présence d'espèces oxydantes, les phénomènes d'oxydation de la surface et de pulvérisation de l'oxyde natif se produisent simultanément; une de ces réactions pouvant prendre le pas sur l'autre. Il est très difficile d'obtenir des informations sur l'état de surface d'un échantillon ayant été soumis à un décapage ionique. La surface à analyser se recouvre d'impuretés lors de son transfert depuis le réacteur de traitement vers les instruments d'analyse (AES, SIMS ou ESCA). N. EGUCHI et al. ⁽⁹⁸⁾ ont mis en œuvre un système d'analyse par spectrométrie des électrons AUGER (AES) intégré à l'enceinte de traitement. Cette technique leur a permis d'étudier l'influence de la tension de polarisation et de la pression partielle de gaz résiduel (oxygène), sur l'efficacité du processus de décapage ionique. Leurs résultats montrent que pour des pressions partielles d'oxygène

supérieures à 0,02 Pa, l'oxydation des substrats se produit plus rapidement que la pulvérisation de l'oxyde natif; ceci malgré l'application d'une tension de -1000 V à l'échantillon pendant 30 minutes. **Nous pouvons donc penser qu'à l'issue de la phase de décapage, les échantillons sont recouverts d'une couche d'oxyde.**

II-6 INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LES PROPRIETES DES REVETEMENTS DE NITRURES DE TITANE

II-6. 1 Position du problème

Une des parties les plus importantes, sinon la plus importante de n'importe quel type de film mince est l'interface entre le film et le substrat ⁽⁹⁷⁾. C'est au niveau de cette interface que sont déterminées bon nombre de propriétés du revêtement, en particulier l'adhérence. Les techniques que nous avons pu mettre en œuvre, Micro-Sonde Electronique (MSE) et Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS), ont une résolution insuffisante (100-300 nm) pour fournir des renseignements précis sur l'état de l'interface substrat-revêtement. A titre d'illustration, nous présentons les résultats d'une analyse SIMS dynamique **note II. j** (figure II.22) obtenus sur un revêtement de nitrures de titane réalisé à une distance d'élaboration de 120 mm (conditions expérimentales de l'annexe A.IV et de l'expérience I du tableau IV.1). Sur cette figure, les signaux ont été normés afin de pouvoir être comparés.

Avec ce type d'analyse, il est difficile d'interpréter les phénomènes interfaciaux, c'est pourquoi nous présenterons des résultats acquis sur ce réacteur lors d'études antérieures. Nous nous intéresserons ensuite à quelques résultats consignés dans la littérature. L'analyse de l'ensemble de ces observations sera confrontée au diagnostic du plasma, ceci afin de mieux comprendre les mécanismes se produisant dans les tout premiers instants de l'élaboration des revêtements de nitrures de titane.

II-6.2 Analyses de l'interface substrat-revêtement

K. ANOUN ⁽²⁶⁾ a mis au point une technique permettant de réaliser des lames minces prélevées parallèlement et perpendiculairement à la direction de croissance des revêtements.

note II. j : Les analyses SIMS ont été réalisées à l'aide d'une sonde ionique (VG instruments). Un faisceau d'ions gallium est accéléré sous des tensions de l'ordre de 20 kV pour des courants compris entre 1 et 30 nA. La surface soumise au bombardement des ions primaires est de 400 μm^2 . La surface effectivement analysée en SIMS dynamique est plus petite, afin d'éviter les effets de bord dus à l'émission d'ions secondaires depuis les parois du cratère d'érosion.

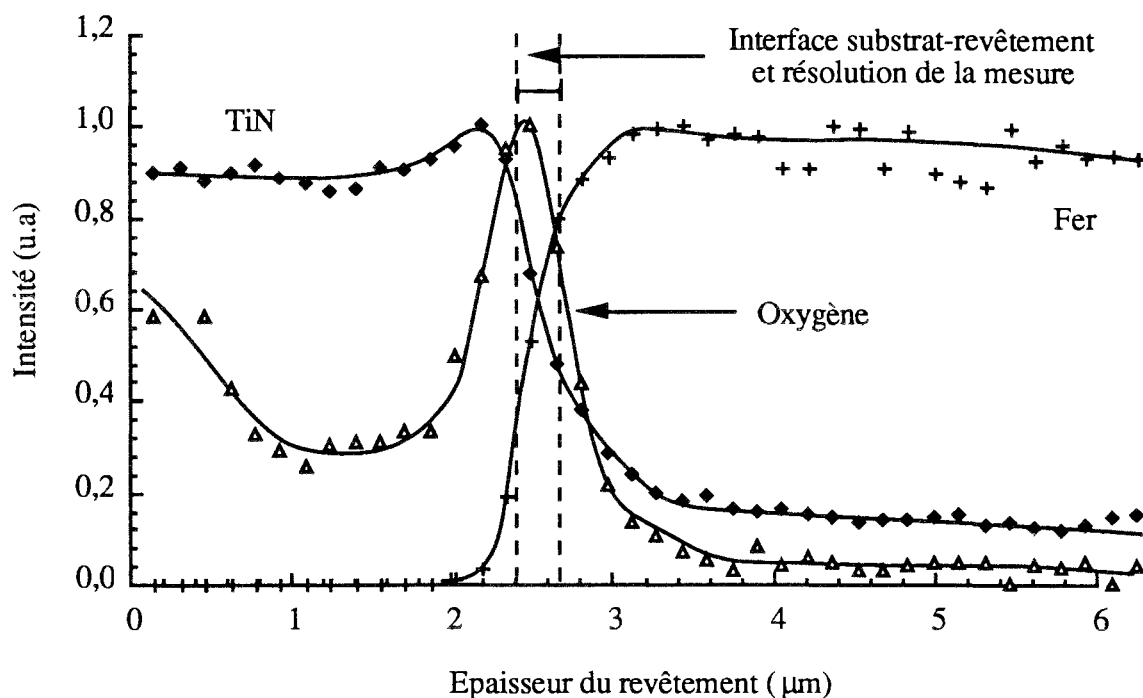


Figure II. 22 *Analyse SIMS d'un revêtement de titane élaboré dans les conditions de l'expérience I du tableau IV.1 (annexe A.4). Evolution des signaux correspondant à l'oxygène, au nitrure de titane et au fer dans l'épaisseur du dépôt.*

Une étude structurale par microscopie électronique en transmission a été réalisée sur des dépôts de titane et de nitrures de titane élaborés sur des substrats en acier 6.5.2. La figure II. 23 présente les micrographies électroniques de coupes transversales, obtenues à partir de revêtements de TiN_8 et de Ti_2N_8 réalisés en suivant la procédure de traitement décrite dans le chapitre I.

On constate la présence d'un film d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur, qui matérialise l'interface séparant le substrat de la zone microcristalline équiaxe des revêtements. L'analyse de lames minces prélevées parallèlement au niveau de cette interface, a mis en évidence le caractère amorphe de ce film interfacial (figure II.24).

La couche amorphe adhère fortement au substrat, si bien qu'après décollement du dépôt sous contrainte mécanique, il est possible de l'observer en microscopie électronique et de l'analyser par spectrométrie des électrons AUGER. Les résultats obtenus montrent que cette couche amorphe est riche en oxygène, carbone et azote.

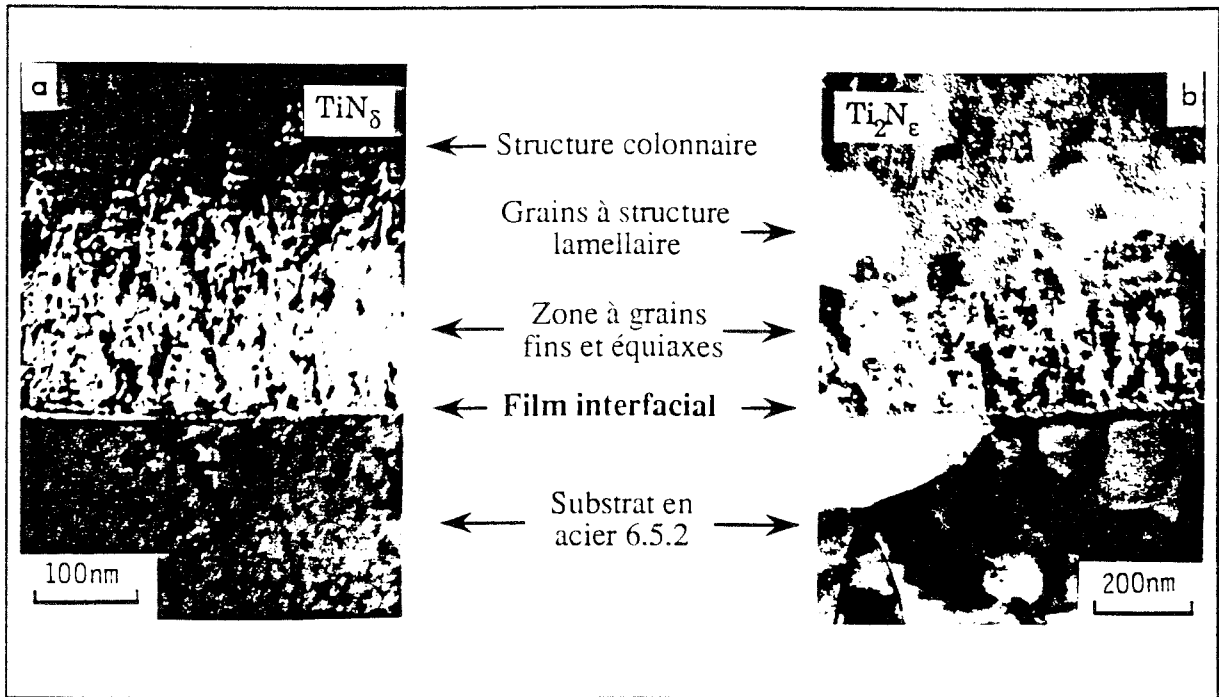


Figure II.23 Micrographies électroniques des coupes transversales de la zone interfaciale. a) dépôt de TiN_δ , b) dépôt de $\text{Ti}_2\text{N}_\epsilon$ (référence 26-56).

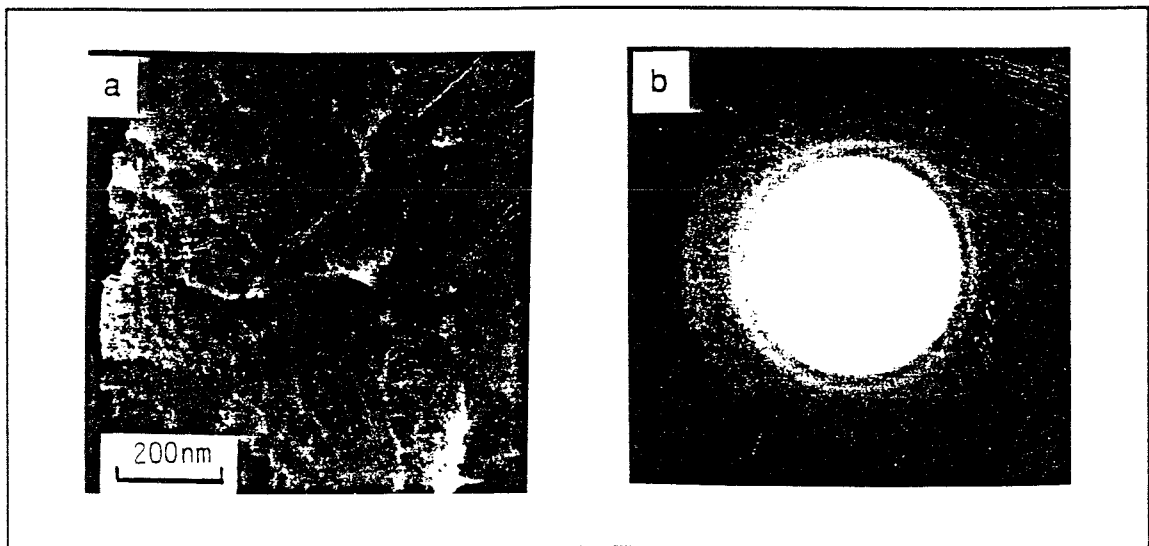


Figure II.24 Micrographies électroniques du film interfacial observées en sens parallèle. a) revêtement de TiN_ϵ sur acier 6.5.2. b) diagramme de microdiffraction associé (référence 26-56).

P. JACQUOT ⁽¹⁶⁾ a réalisé des dépôts de nitrures de titane de 100 nm d'épaisseur sur des substrats en béryllium et en carbone vitreux, ceci afin de simuler la zone interfaciale. Les analyses RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont montré que la teneur en oxygène est comprise entre 14 at % et 18 at % dans cette zone interfaciale.

Le test de rayure (scratch-test) permet d'obtenir des renseignements sur la tenue mécanique des revêtements ⁽⁹⁹⁾. L'observation des rayures, en microscopie à balayage, a permis de montrer que l'endommagement du dépôt sous l'action de l'indenteur est du type adhésif. Le décollement du revêtement se produit dans la zone de transition fragile entre la couche amorphe et le dépôt de nitrure de titane ⁽⁹⁹⁻¹⁰¹⁾. **Nous avons montré que l'existence de ce film amorphe était liée à la présence de vapeur d'eau dans le réacteur de traitement ⁽⁵⁶⁾.** D'autres auteurs ont constatés l'influence de la vapeur d'eau sur les propriétés de différents types de revêtements.

a- Influence de la vapeur d'eau sur les propriétés des revêtements (étude bibliographique)

La présence de vapeur d'eau dans l'enceinte de traitement peut avoir des effets bénéfiques ou néfastes sur les propriétés des revêtements élaborés. Ainsi, la présence à la surface des substrats d'oxygène ou de radicaux OH, formés par la réaction de H₂O avec les surfaces, est nécessaire pour la germination de la phase β du tantale ^(102,103). V. BUCK ⁽¹⁰⁴⁾ a montré que la pression partielle de vapeur d'eau a une influence capitale sur la stoechiométrie, la morphologie et le paramètre de maille de films de MoS₂ obtenus par pulvérisation. Cet auteur note que plus la pression partielle de vapeur d'eau est élevée durant l'élaboration de ce type de films, plus leurs propriétés tribologiques sont altérées ⁽¹⁰⁵⁾. Pour de fortes teneurs en vapeur d'eau, le dépôt de MoS₂, élaboré à une centaine de degrés, devient complètement amorphe. Récemment, J. MOSER et F. LEVY ⁽¹⁰⁶⁾ ont étudié l'influence de la vapeur d'eau, introduite volontairement dans l'enceinte, sur la microstructure de films de MoS₂ élaborés par pulvérisation à 300 °C. Leurs observations, réalisées par microscopie électronique en transmission haute résolution, portent sur des lames minces prélevées parallèlement à la région interfaciale. Pour des pressions partielles de H₂O (P_{H_2O}) inférieures à 5.10^{-3} Pa, la zone interfaciale est cristallisée.

- * Pour $P_{H_2O} = 5.10^{-3}$ Pa, la région interfaciale (d'épaisseur inférieure à 10 nm) est partiellement amorphisée.
- * Pour $P_{H_2O} = 1,3.10^{-2}$ Pa, une région totalement amorphe s'étend sur 40 nm à partir de l'interface.

- * Pour $P_{H_2O} > 0,1$ Pa, les dépôts élaborés sont complètement amorphes.

La présence de films amorphes interfaciaux est également rapportée pour des dépôts d'aluminium élaborés par évaporation (107-108). Pour le type de revêtements qui nous préoccupe, c'est surtout l'interaction entre l'oxygène et la formation d'un film de titane (3) ou de nitrure de titane (109-110) qui a été considérée. K. Sato et al. (6) rapportent l'existence d'un film interfacial d'une vingtaine de nanomètres, pour des dépôts de TiN élaborés par pulvérisation RF à 150 °C. La concentration en oxygène atteint 30 at %, elle est attribuée à la présence de vapeur d'eau dans le réacteur de traitement.

II-6. 3 Corrélations entre l'analyse de la phase gazeuse et les caractéristiques des revêtements élaborés

U. HELMERSON et al (109) ont effectué des mesures, en spectrométrie des électrons AUGER, sur des aciers rapides chauffés dans une atmosphère contenant une pression résiduelle d'oxygène. Ces auteurs montrent que, dans la gamme de température 250° C à 400° C, il se forme une couche d'oxyde de fer du type Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sur les substrats. Pendant la phase de mise en condition de la cible (phase 2 de la procédure de dépôt décrite dans le chapitre I), la température des échantillons n'excède jamais 400° C et l'atmosphère du réacteur est fortement contaminée, comme on peut le constater sur la figure II.20 A. Nous pensons qu'une couche d'oxyde de fer se forme sur les échantillons pendant cette phase de traitement. Comme le décapage ionique est réalisé dans une atmosphère oxydante (figure II.20 partie B), il est difficile, voire impossible d'obtenir une suppression complète de la couche d'oxyde. Afin d'expliquer la formation de la couche amorphe, les mécanismes suivants peuvent être envisagés.

- * Les oxydes de fer formés sur les substrats, pendant les phases antérieures à la phase de traitement, réagissent avec les atomes de titane pulvérisés pour former des oxydes de titane ou des oxynitrures de titane.
- * La réaction chimique (effet getter), entre les atomes de titane déposés dans les premiers instants de dépôt et les espèces oxydantes de la phase gazeuse, conduit à la formation d'oxydes de titane ou d'oxynitrures de titane.

Etant donné que les analyses par spectrométrie des électrons AUGER ne mettent pas en évidence la présence de fer dans la couche amorphe, nous pensons que le deuxième

mécanisme est prépondérant. Comme l'énergie libre de formation d'un oxyde de titane est plus grande que celle conduisant à la formation d'un nitrure de titane, tout l'oxygène disponible sera utilisé en premier lieu (paragraphe II-3.3 b). Nous pensons que la température relativement basse des substrats ($\sim 350^\circ \text{C}$) et la forte sursaturation du titane en éléments interstitiels, à ce moment précis, favorisent le développement de la structure amorphe (56).

La diminution rapide et substantielle de la pression partielle d'espèces oxydantes lorsque le cache est levé (figure II.20 partie C) explique la teneur relativement faible en oxygène dans l'épaisseur des revêtements comparée à celle de l'interface.

En raison de la perte d'adhérence à l'interface couche amorphe-revêtement, certains auteurs (111-112) préconisent le dépôt d'une couche intermédiaire de titane pur avant de former le nitrure de titane. Deux facteurs sont proposés pour expliquer l'augmentation d'adhésion obtenue à l'aide de cette technique.

- * Dissolution de la couche d'oxyde de fer présente à la surface de l'échantillon (effet chimique).
- * Approvisionnement d'une couche accommodante qui réduirait les contraintes de cisaillement à travers l'interface (effet mécanique).

Il semble exister une épaisseur optimale pour la couche intermédiaire de titane pur. Nous pensons que la disparité des valeurs rapportées dans la littérature, pour l'épaisseur optimale de cette couche, s'explique par la teneur spécifique d'espèce oxydante relative à un réacteur donné.

II-7 LA PHASE TRANSITOIRE DANS LES CONDITIONS D'ELABORATION DE REVETEMENTS DE NITRURES DE TITANE. ACTION DE L'HYDROGENE

La présence d'hydrogène, introduit volontairement dans le gaz de décharge, n'est pas indispensable pour obtenir des dépôts de titane. Par contre, si on n'utilise pas ce gaz dans le mélange Ar-N₂, il est impossible de faire croître une couche de nitrure de titane sur les substrats que dans des conditions bien particulières que nous aborderons dans ce paragraphe. Il est donc important de considérer l'action de l'hydrogène, aussi bien sur le plasma de la phase transitoire, que sur le matériau.

II-7.1 Observation par SEO de la phase transitoire dans un mélange argon-hydrogène

Une décharge est établie sans cache, dans un mélange Ar-18 % H₂ (débit total 45 nccm) à une pression de 10 Pa ($V_E = -1200$ V, $I_E = 1,5$ A réglé). Les figures II.25 et II.26 représentent respectivement, les variations de la raie H α et de la raie Ti : $\lambda = 655,4$ nm en fonction du temps de pulvérisation. Les résultats obtenus pour une décharge établie dans les mêmes conditions mais dans l'argon seul sont également reportés sur ces figures.

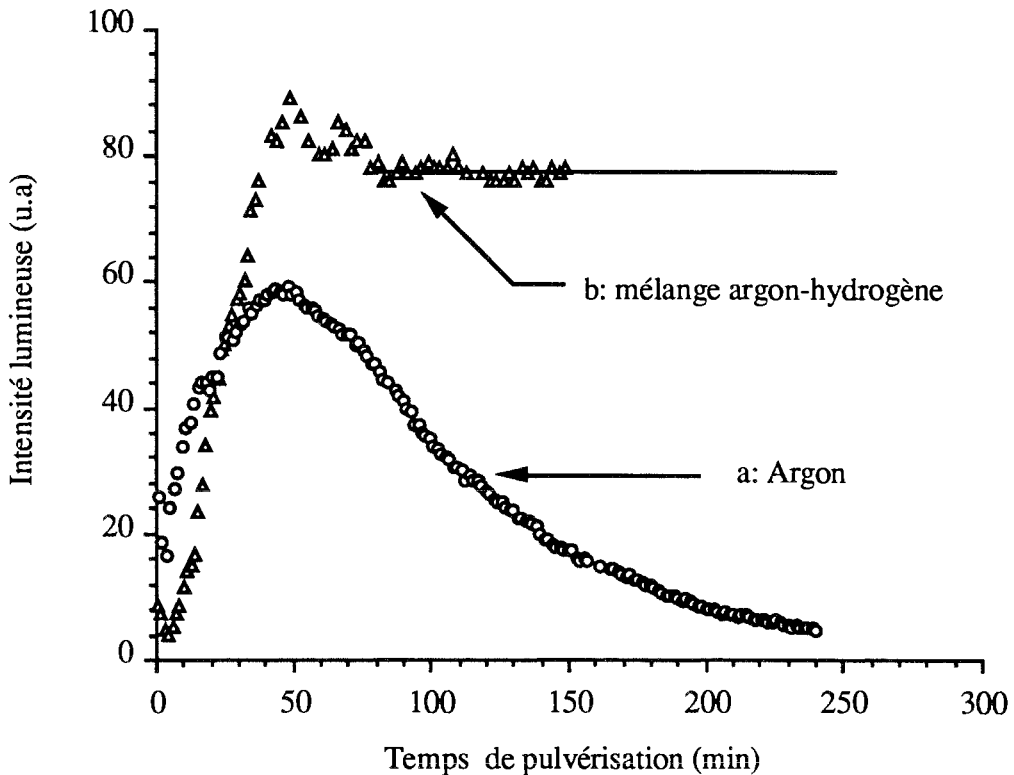


Figure II.25 Variations de l'intensité de la raie H α : $\lambda = 656,3$ nm avec le temps de pulvérisation
a: décharge dans l'argon
b: décharge dans un mélange Ar-18 % H₂.

La comparaison des intensités reportées sur la figure II.25, permet de se rendre compte à quel point la quantité d'hydrogène présente dans la décharge est importante pendant la phase transitoire sous argon. L'adjonction d'hydrogène dans l'argon diminue le temps nécessaire pour obtenir la stabilisation de l'émission du titane (figure II.26). Cependant, l'intensité stabilisée du signal titane est réduite d'un facteur 3 par la présence d'hydrogène introduit volontairement pendant la phase transitoire. La quantité de vapeur de titane pulvérisée en

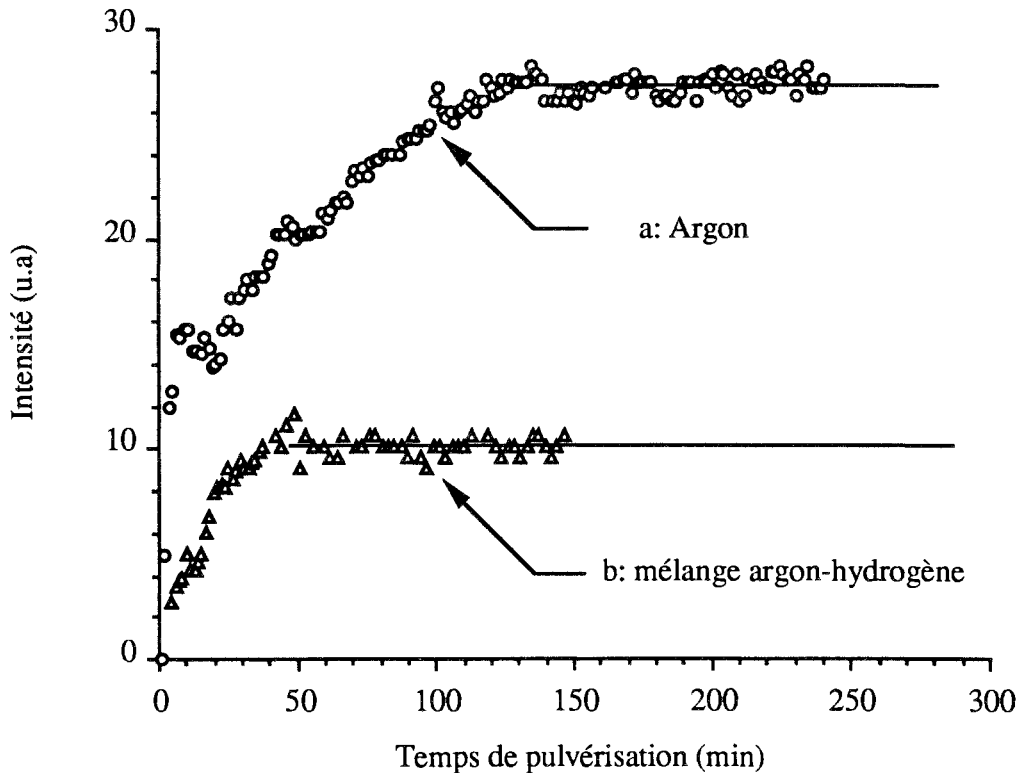


Figure II.26 Variations de l'intensité de la raie Ti : $\lambda = 655,4 \text{ nm}$ avec le temps de pulvérisation
 a: décharge dans l'argon
 b: décharge dans un mélange Ar-18 % H_2 .

présence d'hydrogène est donc plus faible que celle obtenue dans une décharge contenant uniquement de l'argon. Les vitesses de dépôt différentes que nous avons obtenues, pour des films de titane élaborés avec et sans hydrogène, confirment cette observation. La présence d'hydrogène permet de stabiliser une décharge établie dans un réacteur qui dégaze lentement de la vapeur d'eau. Il est ainsi possible d'obtenir des résultats reproductibles en ce qui concerne l'élaboration des revêtements (60).

II-7. 2 Effet de l'hydrogène sur le matériau élaboré

Il faut distinguer deux aspects dans l'action de l'hydrogène sur le matériau. D'une part l'action sur le volume du dépôt et d'autre part, l'action sur la surface de l'échantillon avant que celui-ci ne soit revêtu.

a- Effet de l'hydrogène dans le volume des revêtements

Il est bien connu que l'hydrogène peut altérer considérablement la résistance mécanique et surtout la ductilité du titane et de ses alliages. Cet effet, connu sous le nom de fragilisation, a fait l'objet d'une revue bibliographique ⁽¹¹³⁾. L'allongement et la striction décroissent régulièrement avec la teneur en hydrogène dans le titane α . L'influence de l'hydrogène est bien plus néfaste sur les propriétés mécaniques lorsque la sollicitation est rapide (traction à très grande vitesse et chocs). Nous avons effectivement constaté que les dépôts de titane sont ductiles quand ils sont élaborés sans hydrogène alors qu'ils sont fragiles quand l'hydrogène est ajouté au gaz de décharge. La fragilisation des dépôts de titane ne doit pas être attribuée dans notre cas à des hydrures de titane présents dans l'épaisseur des revêtements.

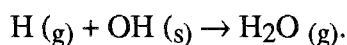
b- Effet de l'hydrogène sur la surface d'échantillons non revêtus

Le pouvoir réducteur d'un plasma d'hydrogène est souvent évoqué dans la littérature. Ainsi, un plasma d'hydrogène à une pression de 3 kPa réduit les oxydes d'un substrat en titane porté à une température de 650 °C ⁽¹¹⁴⁾. Une décharge rf établie dans l'hydrogène à une pression de 1 Pa désoxyde le cuivre à la température ambiante ⁽¹¹⁵⁾. Valli et al. ⁽¹¹⁶⁾ ont obtenu une amélioration des propriétés de leurs revêtements de nitrure de titane, pour des échantillons préalablement nettoyés dans un plasma d'hydrogène.

A la fin du temps consacré aux manipulations, une dernière expérience, qui semble très prometteuse, a été réalisée. A l'aide d'un porte-substrat chauffant, la température des échantillons a été maintenue autour de 500° C, pendant toute la durée de la phase transitoire. De cette façon, nous avons pu élaborer des revêtements de nitrures de titane sans introduire d'hydrogène dans le mélange gazeux. Les propriétés tribologiques des dépôts élaborés sont radicalement différentes de celles des revêtements réalisés en présence d'hydrogène ⁽¹¹⁷⁾. On comprend ainsi pourquoi il est généralement recommandé, dans les techniques d'élaboration industrielles de dépôts de TIN, de chauffer les pièces à revêtir à des températures comprises entre 400° C et 500°C, avant la phase de traitement proprement dite ^(20,118).

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est délicat d'avancer une explication à ce phénomène. Néanmoins, la théorie proposée par L. G. FEINSTEIN et R. D. HUTTEMANN ⁽¹⁰²⁻¹⁰³⁾ et M. J. VERKERK et al ⁽¹⁰⁷⁾ doit être considérée comme une interprétation potentielle. Cette théorie met en avant le rôle des radicaux hydroxydes OH formés par adsorption dissociative de la vapeur d'eau sur des surfaces d'aluminium ou de tantale, oxydées. L'élimination de la séquence oxydes-hydroxydes n'est obtenue que pour des

températures supérieures à 500° C. Si on admet cette théorie, on peut penser que l'hydrogène intervient à basse température pour éliminer les radicaux hydroxydes à travers une réaction du type :



II-8 CONCLUSION

Entre l'instant où une pièce est placée dans un réacteur de traitement et le moment où le revêtement qui doit recouvrir cette dernière commence à se construire, il se produit des événements qui détermineront en grande partie les propriétés du produit ainsi élaboré. Nous nous sommes intéressés à la période consécutive à l'établissement d'un plasma dans l'enceinte de traitement. Pour cela, nous avons convenu d'appeler **phase transitoire** le laps de temps qui comprend la mise en condition thermique de la cathode et le nettoyage des substrats par décapage ionique.

Pendant la phase transitoire sous argon, nous avons mis en évidence une évolution temporelle des caractéristiques courant-tension de décharge instantanées, de la température et de la densité du groupe des électrons thermalisés, du potentiel plasma et du potentiel flottant, de l'émission optique des constituants du plasma et de la composition en oxygène des revêtements élaborés.

Nous pensons que le mécanisme responsable de ces variations peut être décrit par la séquence suivante : désorption thermique de la vapeur d'eau, transformation éventuelle de cette dernière dans la phase gazeuse et chimisorption des espèces résultantes sur les surfaces du réacteur continuellement recouvertes de titane pulvérisé (essentiellement les parois de l'enceinte de traitement). Ce phénomène se répercute sur le diagnostic du plasma et sur les produits élaborés.

L'introduction d'un gradient de concentration en oxygène dans l'épaisseur du revêtement de titane élaboré sur la sonde électrostatique déforme ses caractéristiques et conduit à une détermination erronée des paramètres électroniques. La présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse durant la phase transitoire se traduit par la formation d'un film amorphe, riche en oxygène, à l'interface substrat-revêtement. Ce film amorphe provoque une altération de la tenue mécanique des dépôts de nitrures de titane. Il est donc essentiel d'éviter qu'il ne se forme.

Nous avons montré, en suivant l'évolution de l'émission d'une raie de l'hydrogène atomique, que la spectroscopie d'émission optique est une technique particulièrement adaptée au contrôle du taux de contamination en vapeur d'eau du milieu réactif de traitement.

Une étude a été réalisée en envisageant les diverses solutions technologiques permettant de présenter les pièces à revêtir au seuil de la phase d'élaboration dans des conditions optimales. De toutes les possibilités explorées, c'est le maintien des substrats à une température proche de 500 °C pendant toute la durée de la phase transitoire qui s'est révélée être la plus efficace. C'est uniquement à l'aide de cette procédure que nous avons pu élaborer des revêtements de nitrures de titane, sans avoir recours à l'introduction d'hydrogène dans le mélange gazeux.

Nous pensons que l'hydrogène introduit dans le mélange gazeux intervient uniquement en qualité d'agent réducteur des oxydes et éventuellement des radicaux hydroxydes présents à la surface des échantillons dans les premiers instants de la phase d'élaboration. Cette hypothèse est, dans l'état actuel de nos connaissances, difficile à vérifier. Elle constitue cependant une hypothèse de travail qu'il serait intéressant d'approfondir ultérieurement.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DECHARGE STABILISEE SOUS ARGON ET SOUS ARGON-HYDROGENE

III-1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en place des moyens permettant de déterminer, à l'échelle du plasma, des conditions stables pour la décharge de pulvérisation. Il est maintenant possible d'étudier la décharge utilisée pour cette étude. Celle-ci est complexe à plus d'un titre, en raison :

- * de la forme de la cathode
- * de la nature du courant délivré par les alimentations électriques
- * de l'influence du rayonnement thermique issu de la cathode non refroidie.

L'expérimentateur est amené à se poser de nombreuses questions : la décharge est-elle du type cathode creuse ? Quelle sont les influences respectives de la tension redressée double alternance et du rayonnement thermique sur les conditions de décharge ? ... Avant d'aborder ces problèmes, nous rappellerons quelques notions sur les décharges luminescentes basse pression à tension continue. La décharge diode, de par sa relative simplicité, permet de préciser quelques mécanismes de base indispensables à l'approche de décharges plus complexes. Nous nous attacherons, dans un premier temps, à lever l'ambiguïté introduite par la forme de la cathode sur le type de la décharge . Il nous sera alors possible d'approcher les particularités de la décharge liées au rayonnement thermique de la cathode et à la forme du courant. Après avoir examiné ces aspects dans une décharge d'argon stabilisée ^{note III. a}, nous aborderons l'étude du plasma de pulvérisation dans un mélange Ar-H₂. Notre attention se portera plus particulièrement sur les mécanismes d'excitation du titane une fois ionisé.

note III. a : Durant tout ce chapitre, nous travaillerons sur une décharge stable, après élimination de la vapeur d'eau

III-2 LA DECHARGE STABILISEE SOUS ARGON

III-2. 1 Notions élémentaires sur les décharges lumineuses basse pression à tension continue. Cas de la décharge diode

a- Classification et architecture de la décharge diode

Une décharge de type diode est une décharge créée entre une anode et une cathode planes, disposées parallèlement l'une par rapport à l'autre (figure III.1).

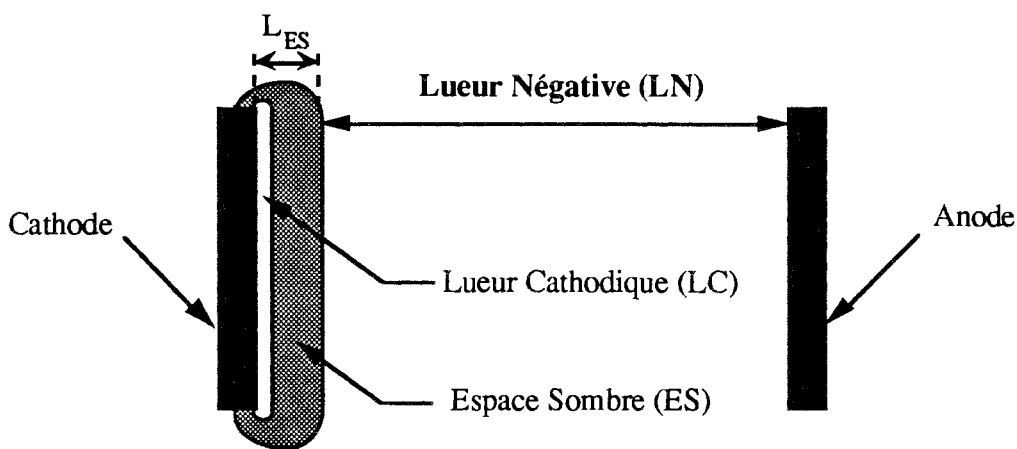


Figure III.1 *Représentation schématique de l'aspect d'une décharge diode*

Si on reporte I_E en fonction de V_E , on obtient ce qu'il est convenu d'appeler une caractéristique courant-tension de décharge. La forme de cette courbe caractérise différents régimes de fonctionnement (décharge non autonome, décharge lumineuse, décharge d'arc...), traités en détail dans de nombreux ouvrages et articles de synthèse (44, 119-121). En régime de décharge normale, l'augmentation du courant s'accompagne d'un accroissement de la surface couverte par la décharge. Lorsque la totalité de la surface cathodique est utilisée, la décharge devient **anormale**, elle est alors caractérisée par une augmentation simultanée du courant et de la tension. Les propriétés de la décharge anormale sont couramment exploités dans les applications aux traitements de surface assistés plasma.

L'architecture générale de la décharge diode est complexe (119-120), heureusement elle se trouve simplifiée dans la plupart des applications à la pulvérisation (figure III.1). On distingue trois zones de luminosité différentes (28, 39, 45, 62) :

- * la Lueur Cathodique (LC) fortement lumineuse localisée contre la cathode
- * l'Espace Sombre (ES) de CROOKES peu lumineux recouvrant la LC
- * la Lueur négative (LN) très lumineuse qui s'étend jusqu'à l'anode et aux parois du réacteur.
- * Il est possible qu'il existe une Colonne Positive (CP) localisée entre la LN et l'anode.

La longueur de l'espace sombre L_{ES} , est définie comme étant la distance entre la cathode et la LN. L'allure de la distribution du potentiel dans l'espace inter-électrodes est représentée sur la figure III.2.

Il faut noter qu'il existe encore à l'heure actuelle des controverses sur la forme du potentiel dans la gaine cathodique. Cette région déterminante est délicate à prendre en compte lors de tentatives de modélisation des procédés utilisant les plasmas (122).

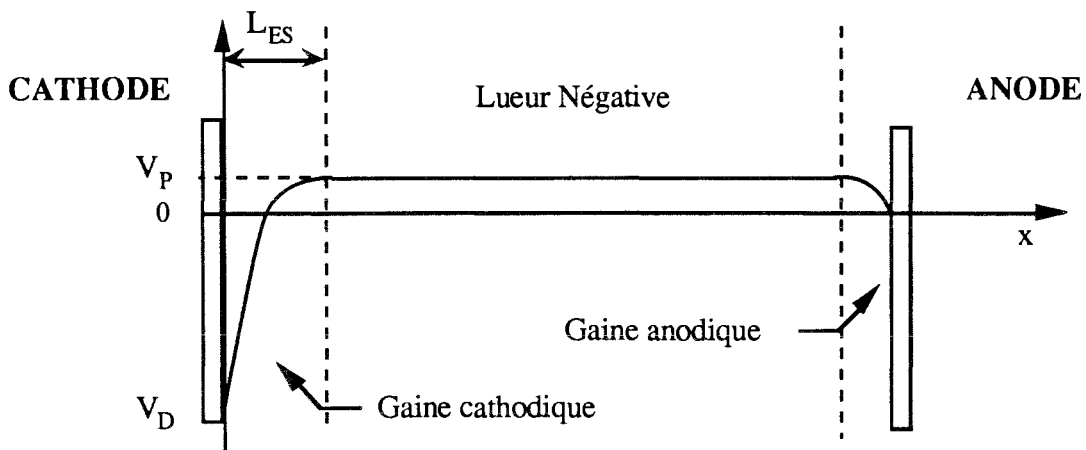


Figure III.2 *Représentation schématique de la distribution du potentiel entre les électrodes d'une décharge diode.*

On peut dégager les remarques suivantes :

- * seule la LN constitue un plasma au sens strict du terme
- * les champs électriques dans la décharge sont réduits aux gaines adjacentes aux électrodes
- * la tension de décharge représente à quelques volts près, la chute de potentiel cathodique ($V_P \ll |V_E|$).

b- Mécanismes physiques de la décharge diode

Pour comprendre les mécanismes régissant la décharge, il faut considérer l'**émission électronique secondaire** **note III. b** résultant du bombardement de la cathode par des ions positifs. Selon A. V. BONDARENKO ⁽¹²³⁾, au voisinage de la cathode, la densité des ions Ar^{2+} est négligeable devant celle des ions Ar^+ . Considérons donc uniquement des ions Ar^+ , qui bombardent la cathode et provoquent l'émission d'électrons secondaires caractérisée par un coefficient d'émission secondaire γ . Soit I_i le courant d'ions arrivant sur la cathode, le courant électronique qui en repart est alors γI_i (figure III.3).

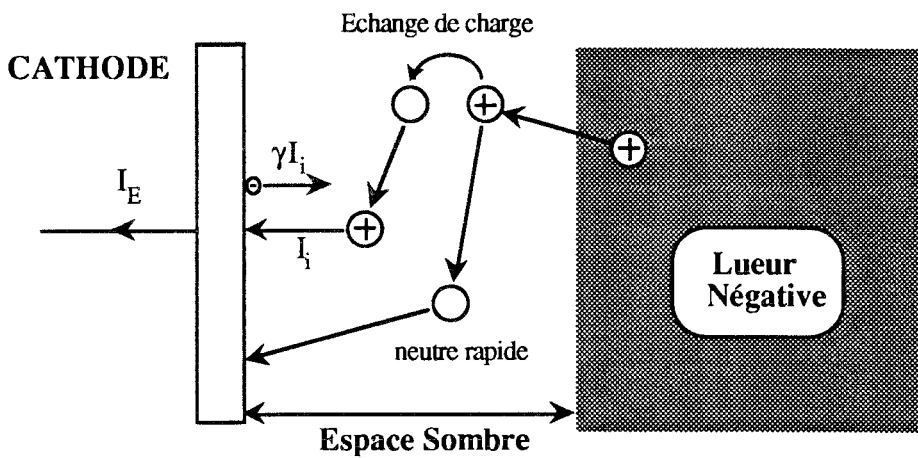


Figure III.3 *Echange de charge dans l'espace sombre et courants sur la cathode (d'après les références 45 et 28).*

Le bilan des courants donne $I_E = I_i + \gamma I_i$, d'où :

$$I_i = \frac{I_E}{1 + \gamma} \quad (\text{III. 1})$$

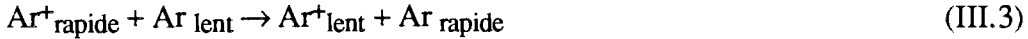
A partir de la surface de la cathode A_c effectivement pulvérisée, il est possible d'évaluer le nombre d'ions venant frapper la cathode par unité de surface et par unité de temps (j_{Ar^+}).

note III. b : En fait, l'émission électronique secondaire ne résulte pas seulement du bombardement par les ions. Ce phénomène peut aussi être provoqué par des photons ou des particules neutres (principalement dans un état métastable) ⁽¹¹⁹⁾. Dans la suite de ce travail, nous considérerons uniquement le cas de l'émission électronique secondaire résultant du bombardement de la cathode par des ions.

$$J_{Ar^+} = \frac{I_i}{e A_c} = \frac{I_E}{(1 + \gamma) e A_c} \quad (\text{III. 2})$$

La valeur de γ n'est pas connue avec précision, à l'instar de G. LEMPERIERE ⁽⁴⁵⁾, nous adopterons $\gamma = 0,1$.

Il est généralement admis que l'ionisation par impact électronique ou ionique au sein de la gaine cathodique est très faible ⁽²⁸⁾. Il faut considérer un mécanisme indirect mettant en jeu les ions issus de la LN (figure III.3). Ces derniers sont accélérés par la chute de potentiel cathodique et entrent en collision avec des neutres dans l'espace sombre. D'après W. D. DAVIS et T. A. VANDERSLICE ⁽¹²⁴⁾, ces collisions sont essentiellement des collisions d'échange de charge du type :



L'ion Ar^+ issu de la réaction repart vers la cathode avec une énergie nulle.

La distribution en énergie des ions venant frapper la cathode a été étudiée, dans une décharge anormale dans l'argon, par W. D. DAVIS et T. A. VANDERSLICE ⁽¹²⁴⁾ et A. V. BONDARENKO ⁽¹²³⁾. D'après ce dernier, les ions Ar^+ ont une énergie la plus probable située autour de $0,15 \text{ eV}_D$, l'intégration de cette distribution permet d'obtenir une énergie moyenne $\langle E \rangle = 0,3 \text{ eV}_D$ ⁽⁴⁵⁾.

Les électrons résultant de l'émission secondaire (courant γI_i) sont émis par la cathode avec une énergie de quelques eV. Ils sont accélérés à travers l'espace sombre par la chute de potentiel cathodique sans y subir de collisions ionisantes. Ils arrivent à la lisière de la LN avec une importante énergie cinétique et forment ce qu'il est convenu d'appeler **le groupe des électrons rapides ou primaires**. Ce groupe d'électrons a une importance fondamentale sur la production d'espèces excitées et ionisées dans la lueur négative. L'évaluation du libre parcours moyen des électrons de ce groupe (**annexe I**) montre qu'ils peuvent traverser la lueur négative sans subir de collisions. Il en résulte un bombardement important du substrat par ces électrons rapides capable d'influencer la qualité des films en cours de formation (accroissement de la densité de site de germination, réduction de la température d'épitaxie où changement d'orientation cristalline ⁽¹²⁵⁾). Ces électrons ne peuvent être détectés par la technique des sondes électrostatiques, leur contribution au courant de sonde est extrêmement faible. L'étude de ce groupe d'électrons nécessite l'utilisation d'analyseurs électrostatiques ⁽¹²⁵⁻¹²⁶⁾.

III-2. 2 Notions élémentaires sur les décharges luminescentes basse pression à tension continue. Cas de la décharge en cathode creuse

Quand une décharge de type diode est établie à l'aide de deux cathodes planes et parallèles séparées par une distance relativement grande, chacune des électrodes possède sa propre lueur négative. Si les deux cathodes sont suffisamment rapprochées, on assiste au recouvrement des lueurs négatives qui tendent à se joindre; ce phénomène est caractéristique de **l'effet cathode creuse**. L'effet cathode creuse, généralement obtenu par l'intermédiaire d'une configuration cylindrique, est caractérisé par des courants de décharge beaucoup plus importants que ceux obtenus en régime diode simple (à tension de décharge équivalente). Une nette distinction doit être faite entre les décharges en cathode creuse opérant à de faibles densités de courant et celles fonctionnant à des densités de courant élevées ($> 0,1 \text{ A. cm}^{-2}$) (127). Pour ces dernières, auxquelles nous nous intéressons, le matériau constituant la cathode est pulvérisé.

Les travaux de H. KOCH et H. J. EICHER (127) et de C. SIMON (44, 128), permettent de représenter schématiquement les principaux mécanismes de la décharge en cathode creuse (figure III. 4).

Dans les décharges à cathode froide, les électrons sont créés par **émissions secondaires** à la surface de la cathode (1 sur la figure III.4). Ce processus résulte du bombardement de l'intérieur de la cathode creuse par les ions du gaz plasmagène (Ar^+), les ions métalliques (Ti^+), les espèces métastables (Ar^{*m}) et les photons. Les électrons résultant de l'émission secondaire ont une énergie initiale de quelques eV, ils sont accélérés à travers l'espace sombre par la chute de potentiel cathodique et arrivent à la lisière de la LN avec une énergie proche de eV_D . Ils forment alors ce qu'il est convenu d'appeler **le groupe des électrons rapides ou primaires**. Ce groupe d'électrons a une importance fondamentale sur la production des espèces excitées et ionisées à l'intérieur de la cathode.

Les électrons primaires sont piégés à l'intérieur de la cathode creuse, où ils ont une trajectoire pendulaire (2 sur la figure III.4). Ils traversent la LN pour entrer dans l'ES opposé où ils sont freinés par répulsion électrostatique avant de subir un renversement de direction. Après avoir été accélérés de nouveau par le champs électrique de la gaine cathodique, ils retournent dans la LN, effectuant ainsi plusieurs passages dans la cavité. Les électrons primaires transfèrent une partie de leur énergie aux particules du gaz au cours de collisions

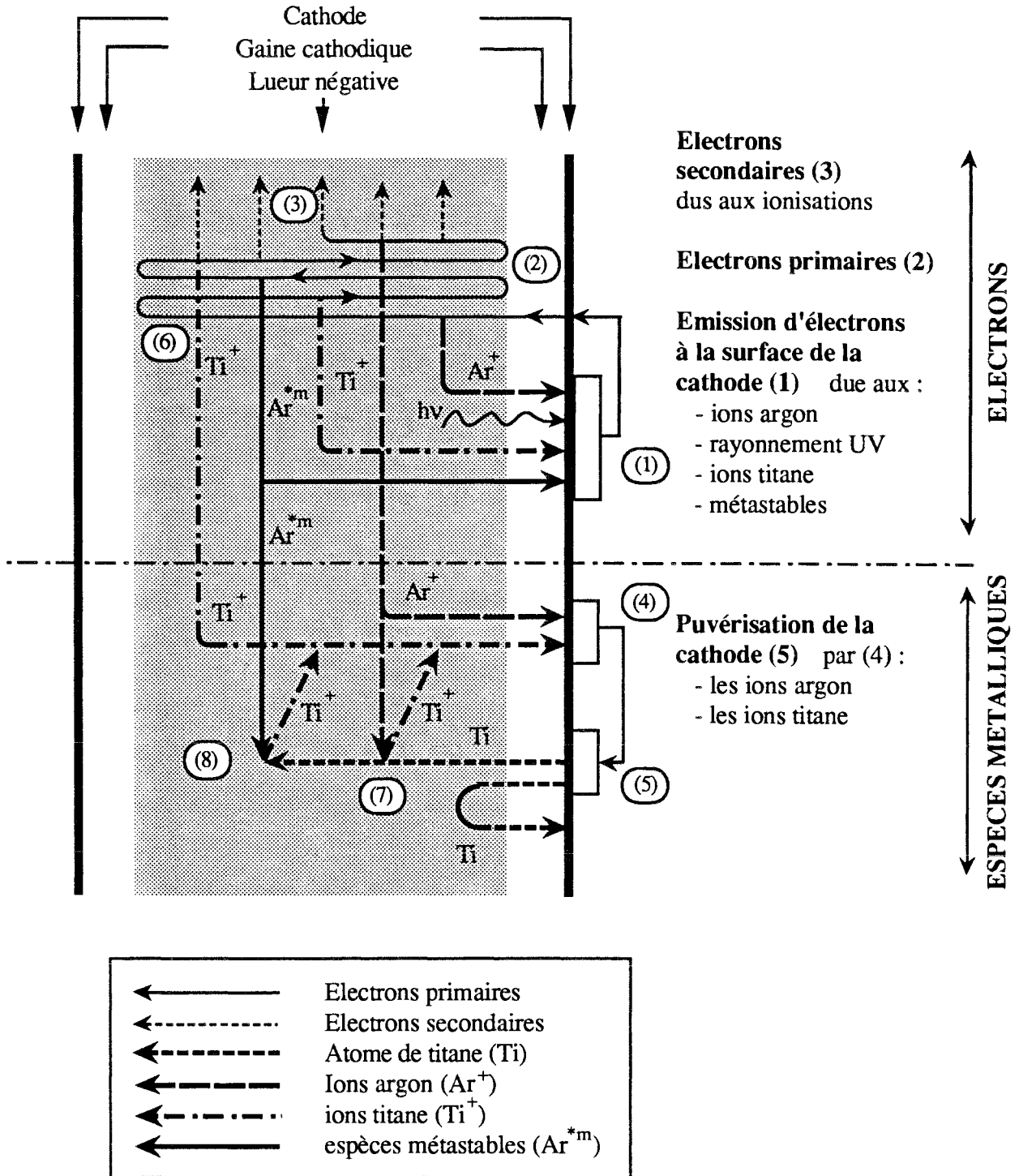


Figure III.4 Représentation schématique des principaux mécanismes de la décharge en cathode creuse (d'après les références 44, 127 et 128).

inélastiques **note III. c**, les électrons résultant forment le groupe des électrons secondaires (3 sur la figure III.4).

Les espèces métalliques sont produites par pulvérisation des parois internes de la cathode (5 sur la figure III.4), elles sont éjectées depuis l'intérieur de la cible principalement sous forme d'atomes neutres.

III-2. 3 Régime de la décharge du système de pulvérisation

a- La décharge de pulvérisation est-elle une décharge en cathode creuse ?

L'effet cathode creuse peut être mis en évidence en agissant sur la pression de décharge pour un courant fixé. Les résultats présentés sur la figure III.5 ont été obtenus par C. SIMON (128) avec une cathode cylindrique en titane ouverte à ses deux extrémités (diamètre intérieur 7 mm, diamètre extérieur 21 mm). Les conditions de décharge sont les suivantes : gaz plasmagène argon, $40 \text{ Pa} \leq P \leq 660 \text{ Pa}$, $200 \text{ V} \leq V_E \leq 450 \text{ V}$ et $I_E = 140 \text{ mA}$. Cet auteur interprète les variations de V_E en fonction de la pression, en terme de changements qualitatifs dans les processus de base mis en jeu dans la décharge et à la surface de la cavité cathodique. Il distingue 5 zones en s'appuyant sur l'observation visuelle de l'évolution spatiale de la décharge.

- Zone 1 :** Une Colonne Positive (CP) est observée sur l'axe de la cathode, elle s'étend dans le reste de l'enceinte à décharge. La Lueur Négative (LN) occupe une zone annulaire de faible épaisseur proche de la paroi intérieure de la cathode. L'Espace Sombre (ES) est de dimension très réduite (de l'ordre du dixième de mm).
- Zone 2 :** La CP est rejetée à l'extérieur de la cavité, alors que l'espace sombre de Faraday (ESF) la remplace sur l'axe de la cathode. La LN occupe un volume plus important.
- Zone 3 :** Il se produit un auto-recouvrement des lueurs négatives, la LN résultante commence à diffuser vers l'extérieur de la cathode. L'ESF sort de la cavité et la CP disparaît totalement du volume de l'enceinte.

note III. c : On dit qu'une collision est inélastique lorsqu'elle se produit avec un changement des états internes des particules et parfois apparition ou disparition de particules. Une réaction inélastique est synonyme d'une réaction physico-chimique.

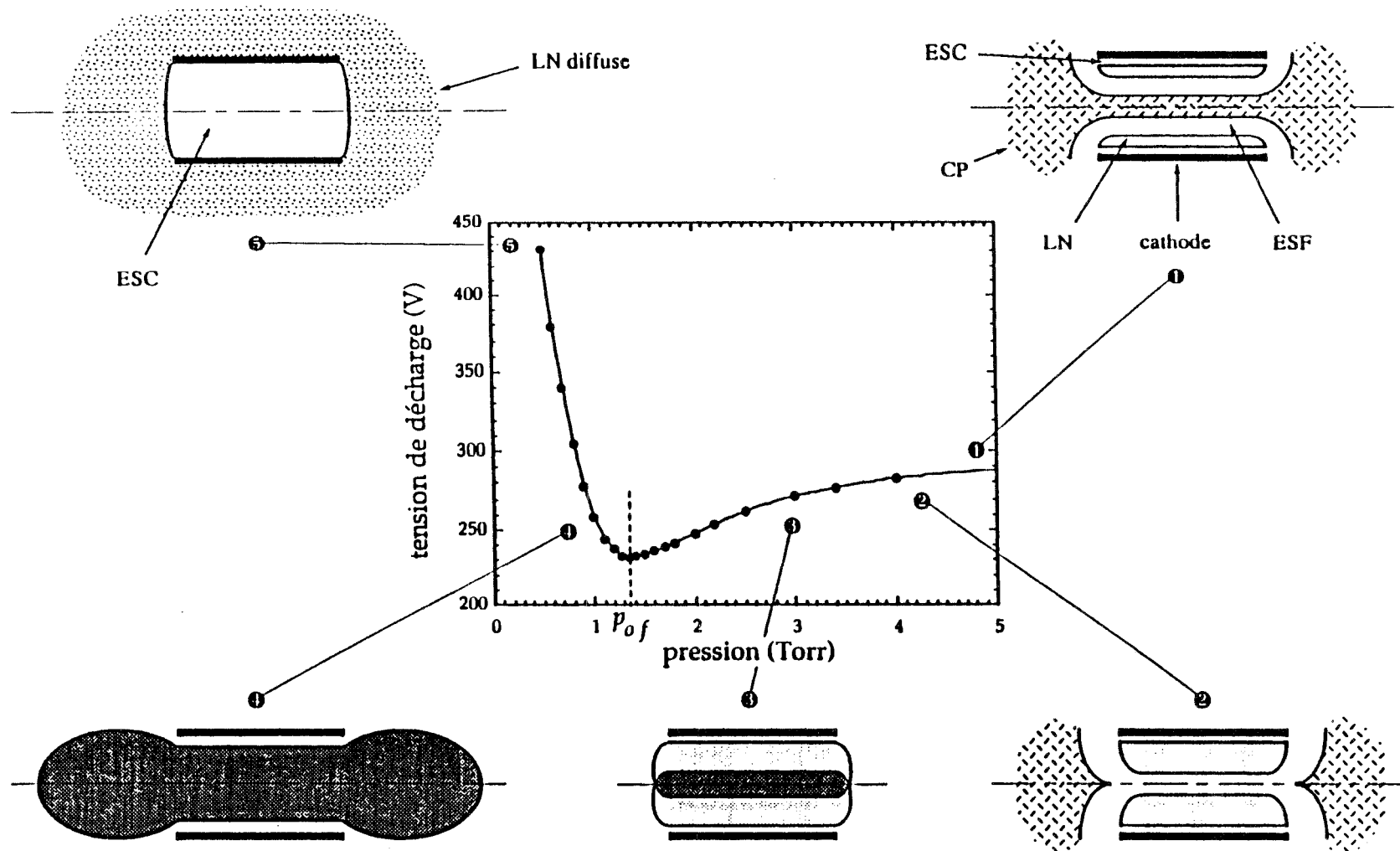


Figure III. 5

Variation de la tension de décharge en fonction de la pression de fonctionnement pour une cathode creuse. Evolution spatiale de la décharge (référence 44)).

- Zone 4 :** Pour des pressions inférieures à la pression optimale de fonctionnement (P_{of}), l'expansion de la LN à l'extérieur de la cathode apparaît de plus en plus comme un phénomène prépondérant. La longueur de l'ES augmente (environ 1 mm), alors que la LN est comprimée dans la cavité cathodique. La décharge se trouve dans un régime entravé.
- Zone 5 :** La LN sort totalement de la cavité cathodique pour occuper l'ensemble du volume de l'enceinte. La longueur de L'ES est de l'ordre du rayon de la cathode. La décharge quitte le mode cathode creuse pour passer dans ce que C. SIMON (44, 128) qualifie de régime **pseudo-décharge cathode plane**.

Etant donnée la forme de notre cathode, on peut penser que la décharge de pulvérisation est de type cathode creuse. Les variations de la tension de décharge en fonction de la pression sont représentées sur la figure III.6, pour différents courants de décharge fixés. Quel que soit le courant de décharge utilisé, V_E décroît à mesure que la pression augmente. Nous pouvons donc dire que la décharge se situe dans les zones 4 et 5 décrites par C. SIMON. Les observations visuelles de la décharge ne semblent pas montrer de limitation à la LN, il est donc raisonnable de penser que nous sommes proches du régime de **pseudo-décharge cathode plane**.

La figure III.6 montre que notre décharge ne fonctionne pas dans les conditions définies comme optimales (44) pour une décharge en cathode creuse. Pour ce faire, il faudrait travailler à des pressions de décharge plus élevées (pour atteindre la pression optimale de fonctionnement définie sur la figure III.5) au détriment de la qualité des revêtements ainsi réalisés.

b- Caractéristiques courant-tension de la décharge de pulvérisation sous argon

Les variations de la tension de décharge en fonction de I_E sont représentées sur la figure III.7; les débits d'argon sont respectivement de 14,5 nccm pour $P = 2$ Pa, 50 nccm pour $P = 4,8$ Pa et 67 nccm pour $P = 12,5$ Pa. Les points reportés sur cette figure ont été obtenus à l'issue de la stabilisation thermique du système (vérifiée par la mesure de la température d'un substrat placé à 200 mm du centre de la cathode). Les variations des caractéristiques courant-tension sont souvent exprimées sous forme de relation, ainsi A. GUNTERSCHULZE (129) propose l'équation suivante en se basant sur les principes de similitude des décharges :

$$\frac{I_D}{A_c} = A V_D^B \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont des constantes} \quad (\text{III. 4})$$

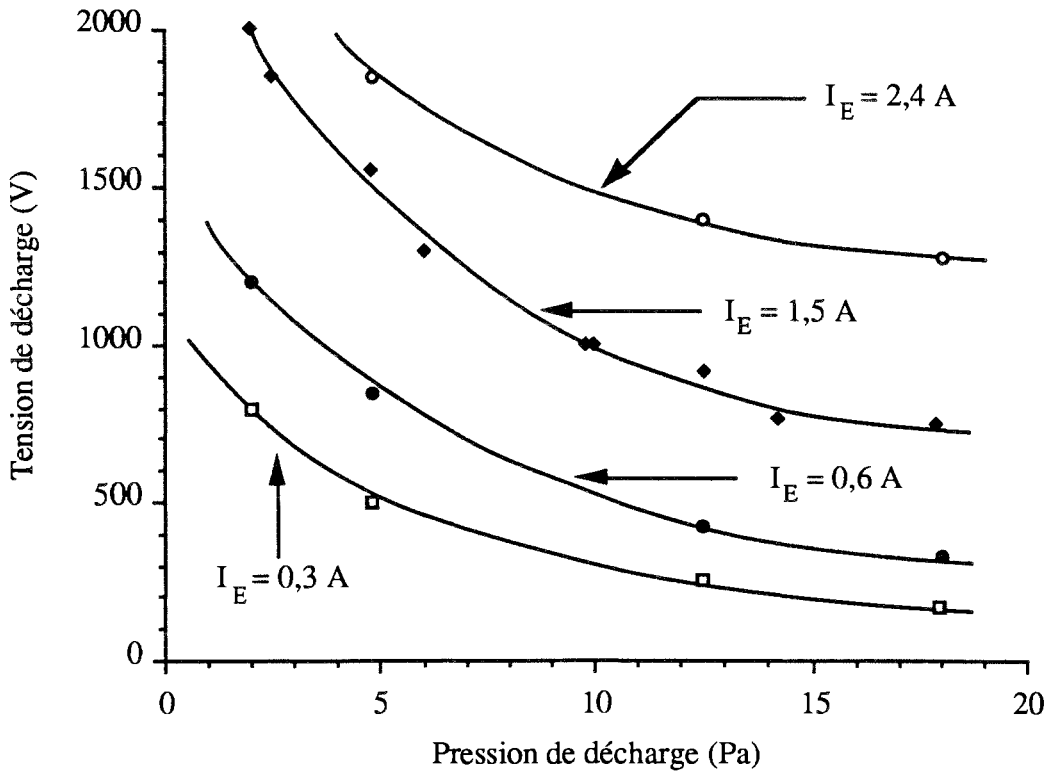


Figure III.6 Variations de la tension de décharge en fonction de la pression de fonctionnement pour différents courants de décharge fixés.

L'application de la relation III.4 aux caractéristiques de la figure III.7 montre que B n'est pas une constante, sa valeur est comprise entre 1,2 et 1,8 pour le domaine de pression exploré. Il faut noter que la polarisation des substrats reste sans effet sur les caractéristiques courant-tension de décharge.

L'ensemble des observations effectuées dans ce paragraphe permet une justification des équivalences faites au chapitre I à propos des mesures en SEO. Nous avons posé les propositions suivantes :

- 1) visées optiques sur la cathode $\Leftrightarrow$ mesures effectuées dans l'espace sombre
- 2) visées optiques dans la zone de traitement $\Leftrightarrow$ mesures dans la lueur négative.

Alors que la deuxième équivalence est justifiée, la première proposition est à nuancer. En effet, en visant le centre de la cathode, nous observons la LN entre la cathode et le hublot au travers duquel la mesure est réalisée, l'ES mais aussi la LN existant à l'intérieur de la cathode. L'observation de l'intérieur de la cathode est rendue délicate par la présence des barreaux. Un

important fond continu, dû à l'émission thermique de la cible, se manifeste quand la visée optique est effectuée sur un barreau de la cathode. Heureusement, ce fond continu disparaît totalement quand la visée est réalisée exactement entre les barreaux.

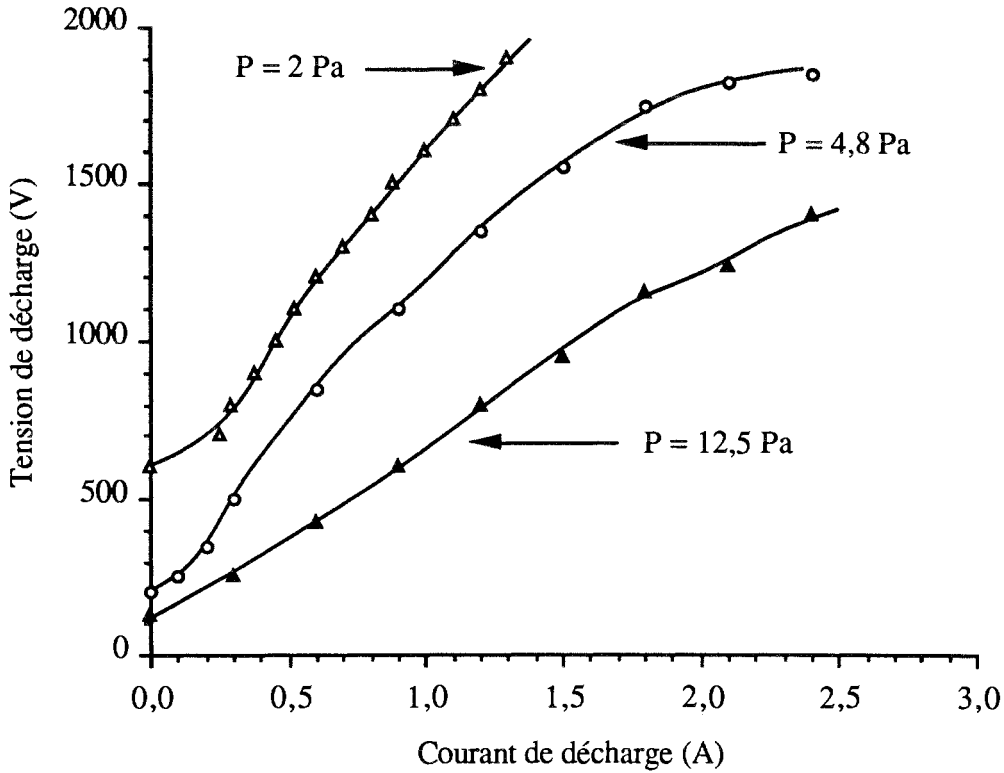


Figure III.7 *Caractéristiques courant-tension de décharge pour différentes pressions d'argon.*

III-2. 4 Quelques considérations sur l'émission et l'excitation du gaz plasmagène (argon)

Nous avons observé l'évolution spatiale (résolution estimée à ± 3 mm), entre le centre de la cathode et les parois, de l'émission de deux raies d'argon neutre : $\lambda = 419,83$ nm et $\lambda = 696,53$ nm et de deux raies d'argon une fois ionisé : $\lambda = 427,75$ nm et $\lambda = 480,60$ nm. Les résultats obtenus permettent, dans une certaine mesure, d'évaluer les différentes sources d'excitation du gaz plasmagène.

a- Emission et excitation de l'argon neutre

C'est à l'intérieur de la cathode que le spectre de l'argon neutre est le plus intense. La figure III.8 montre l'évolution spatiale typique de l'émission de l'argon neutre, seules les

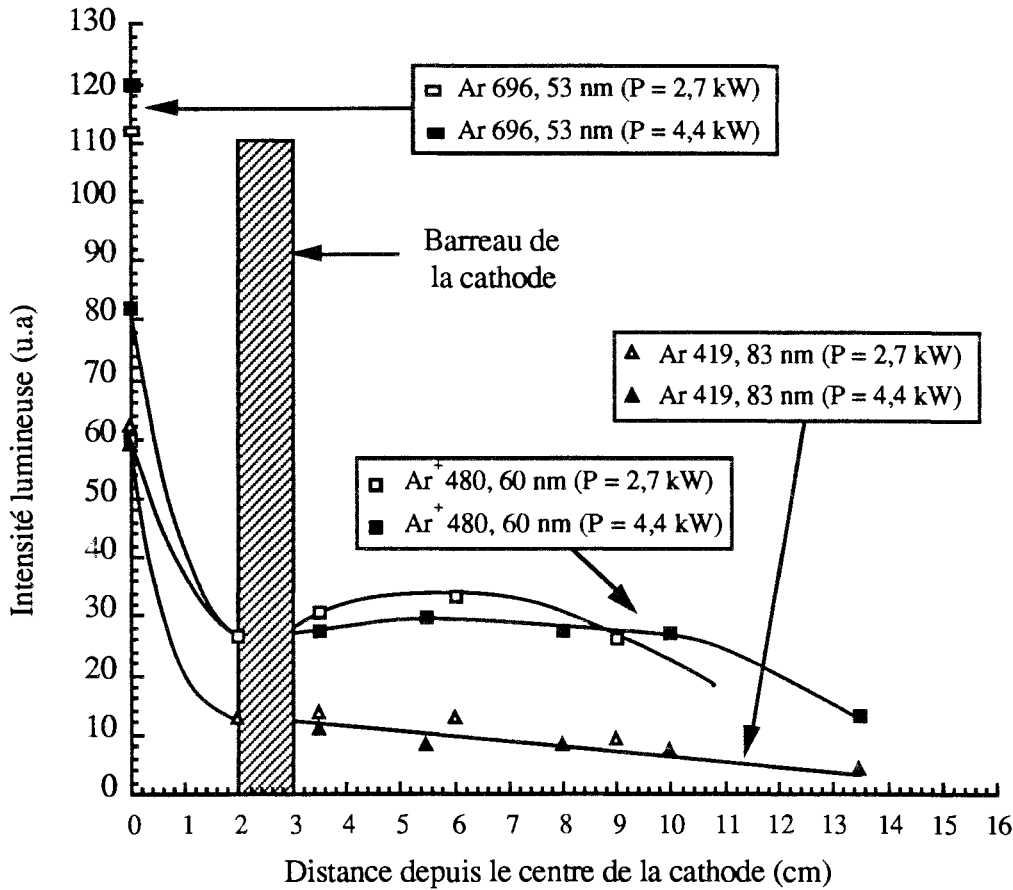


Figure III.8 *Evolution de l'intensité lumineuse des raies d'argon neutre et d'argon une fois ionisé entre la cathode et les parois.*

valeurs des intensités lumineuses à l'intérieur de la cathode varient de façon significative. C. FOURRIER ⁽³⁹⁾ a observé un comportement rigoureusement identique dans une décharge diode avec une cathode en titane. ($4 \text{ Pa} \leq P \leq 14 \text{ Pa}$, distance inter-électrode 30 mm, $1500 \leq |V_E| \leq 2000 \text{ V}$ et $25 \text{ mA} \leq I_E \leq 30 \text{ mA}$). Elle montre, en s'appuyant sur les sections efficaces d'excitation publiées par J. K. BALLOU et al ⁽¹³⁰⁾, que l'excitation du niveau $5p [1/2]_0$ à 15,58 eV (qui se désexcite en émettant entre autre $\lambda = 419, 83 \text{ nm}$) doit être attribuée aux électrons primaires. L'excitation du niveau $4p'[1/2]_1$ à 13,33 eV (qui se désexcite en émettant entre autre $\lambda = 696, 54 \text{ nm}$) doit quant à elle résulter de collisions inélastiques avec le groupe des électrons secondaires (le groupe des électrons primaires est très peu efficace pour peupler ce niveau). Si on suppose que l'excitation par collisions électroniques est le seul processus de peuplement et que la désexcitation spontanée est le seul processus de perte, l'intensité lumineuse observée sera proportionnelle aux processus de création. En prenant en compte ces considérations pour analyser nos résultats, on constate que la contribution des électrons rapides à l'excitation de l'argon neutre est faible à l'extérieur de la cathode.

b- Emission et excitation de l'argon une fois ionisé

L'évolution spatiale de l'émission de l'argon une fois ionisé présente deux types de comportement. Le premier, illustré par la raie $\text{Ar}^+ : \lambda = 427,75 \text{ nm}$ ($4p' \ ^2P^0_{3/2} \rightarrow 4s' \ ^2D_{5/2}$, non représenté sur la figure III.8) est caractérisé par un comportement identique à celui des raies d'argon neutre. Le second, illustré par la raie $\text{Ar}^+ : \lambda = 480,60 \text{ nm}$ ($4p \ ^4P^0_{5/2} \rightarrow 4s \ ^4P_{5/2}$) se distingue par un maximum relatif d'émission à 6 cm du centre de la cathode. C. FOURRIER ⁽³⁹⁾ a observé un comportement identique des raies Ar^+ dans sa décharge (à une distance plus faible). Elle enregistre cependant un maximum absolu dans la LN, pour l'émission de cette raie. En examinant les différents processus capables d'exciter ces deux configurations énergétiques de Ar^+ , elle conclut que les électrons rapides ne peuvent être responsables de l'excitation des ions Ar^+ dans la LN (à l'extérieur de la cathode dans notre cas). Ce sont les collisions avec les électrons secondaires et les ions Ar^+ à l'état fondamental ou métastable qui contribuent à l'excitation du niveau $4p' \ ^2P^0$ dans cette région de la décharge.

III-2. 5 Comportement du matériau pulvérisé. Cas du titane

Pour pouvoir envisager le contrôle et la modélisation du processus de traitement, il est absolument indispensable d'obtenir des informations sur le matériau pulvérisé. La SEO apporte des renseignements sur les densités de population des états excités du titane. L'utilisation de cette technique permet de décrire l'évolution spatiale de l'émission du titane neutre entre la cathode et le substrat à revêtir. Cependant, il est nécessaire de déterminer les processus d'excitation du matériau pulvérisé, afin de relier la population des états excités à celle du titane dans son état fondamental.

a- Evolution de l'émission du titane neutre en fonction de la distance au centre de la cathode

Comme pour le spectre de l'argon neutre, c'est à l'intérieur de la cathode que l'émission de titane neutre est la plus importante. Ce sont les transitions entre niveaux triplets qui sont les plus intenses, et parmi ces dernières, les raies de résonance ^{note III. d}. Nous remarquons toutefois, que la transition $\lambda = 498,17 \text{ nm}$ ($y \ ^5G^0_6 \rightarrow a \ ^5F_5$) entre états quintuplets est très intense, contrairement à ce qui se produit dans la décharge de C. FOURRIER ⁽³⁹⁾.

note III. d : Les raies de résonance correspondent à des transitions de niveaux excités vers le niveau fondamental. Ce terme peut être utilisé de façon plus restrictive; il existe alors une seule et unique raie de résonance correspondant à la transition du niveau excité le plus bas vers le fondamental.

La figure III.9 présente l'évolution spatiale typique de l'émission d'une raie de résonance du titane neutre : $\lambda = 335,46 \text{ nm}$. On constate que l'excitation du titane, qui dépend directement de la puissance à l'intérieur de la cathode, décroît fortement dans la LN où la dépendance vis-à-vis de la puissance est moins marquée.

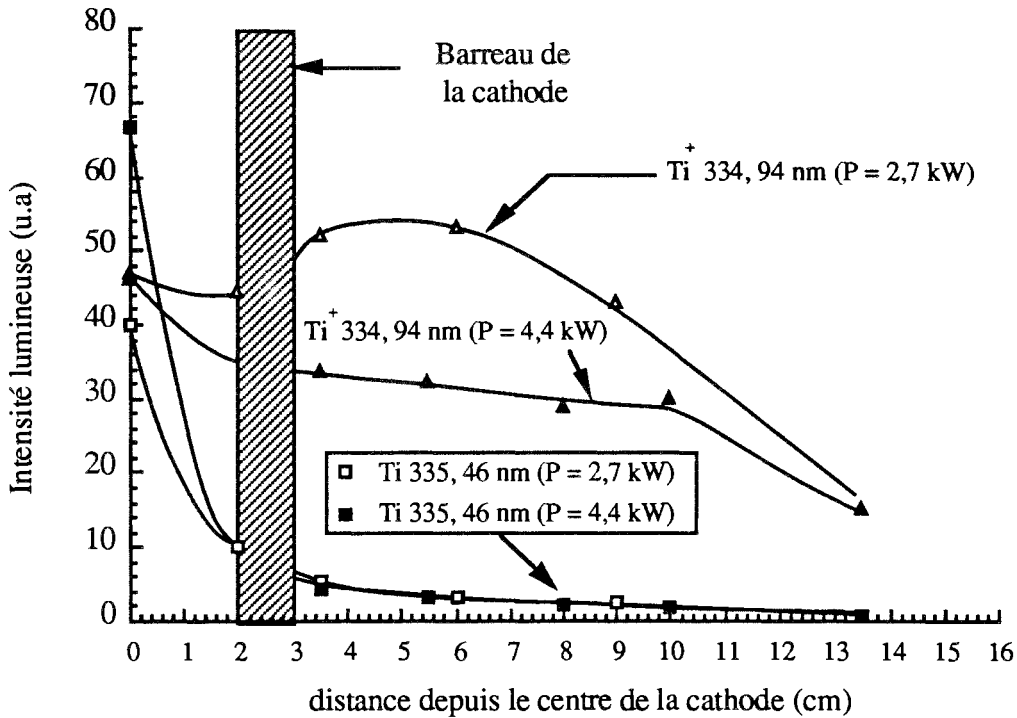


Figure III.9 Evolution de l'intensité lumineuse des raies de titane neutre et de titane une fois ionisé entre la cathode et les parois.

b- Température d'excitation électronique du matériau pulvérisé

Quand un gaz ionisé est à l'équilibre thermodynamique avec l'enceinte qui le contient, la densité de population des différents niveaux excités (n_k) est reliée à la densité de particules à l'état fondamental (n_0) par une distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_k}{n_0} = \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{KT}\right) \quad (\text{III. 5})$$

- * g_k et g_0 : poids statistiques du niveau k et de l'état fondamental
- * E_k : énergie du niveau k (l'énergie du fondamental est nulle)
- * T : température commune aux neutres, aux ions et aux électrons.

La plupart du temps, le plasma n'est pas à l'équilibre thermodynamique total. Cependant, il est souvent possible de définir une "température" **note III. e** pour chaque groupe de particules :

- * une température des neutres associée à leur énergie de translation
- * une température électronique associée à l'énergie cinétique des électrons (dans les décharges anormales il faut considérer trois températures électroniques correspondant aux groupes des électrons primaires, secondaires et thermalisés)
- * une température d'excitation qui décrit la population des différents niveaux excités d'un groupe de particules (températures d'excitation électronique pour les atomes auxquelles viennent s'ajouter des températures vibrationnelles et rotationnelles pour les molécules)

Les intensités I_{ij} et I_{kj} de deux raies correspondant respectivement à l'émission d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie j , et d'un niveau d'énergie k vers un niveau d'énergie j sont données par (30) :

$$I_{ij} = K_{ij} n_i h\nu_{ij} A_{ij} \quad (\text{III. 6})$$

$$I_{kj} = K_{kj} n_k h\nu_{kj} A_{kj} \quad (\text{III. 7})$$

Le rapport de ces deux équations permet de calculer la quantité (n_i / n_k) , celle-ci doit suivre une distribution de Boltzmann si les niveaux i et k sont en équilibre à la température T_{exc} .

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ik}}{KT_{exc}}\right) = \frac{I_{ij} K_{kj} A_{kj} \lambda_{ij}}{I_{kj} K_{ij} A_{ij} \lambda_{kj}} \quad (\text{III. 8})$$

$$\ln\left(\frac{n_i g_k}{n_k g_i}\right) = \frac{1}{KT_{exc}} (E_k - E_i) \quad (\text{III. 9})$$

Il est très difficile d'obtenir les valeurs exactes des facteurs K . Cependant, une estimation des rapport K_{kj} / K_{ij} peut être faite en utilisant la courbe de réponse de la figure I.9. La figure III.10, obtenue à l'aide des données reportées dans le tableau I.4, montre le comportement des états excités du titane. Elle donne une droite dont la pente permet de calculer

note III. e : La notion de température n'a de sens que si elle est associée à une fonction de distribution.

T_{exc} d'après l'équation III. 9. Nous obtenons une température d'excitation électronique comprise entre 0,21 eV et 0,34 eV, ceci quel que soit l'endroit où la mesure est réalisée (à l'intérieur de la cathode ou dans la LN).

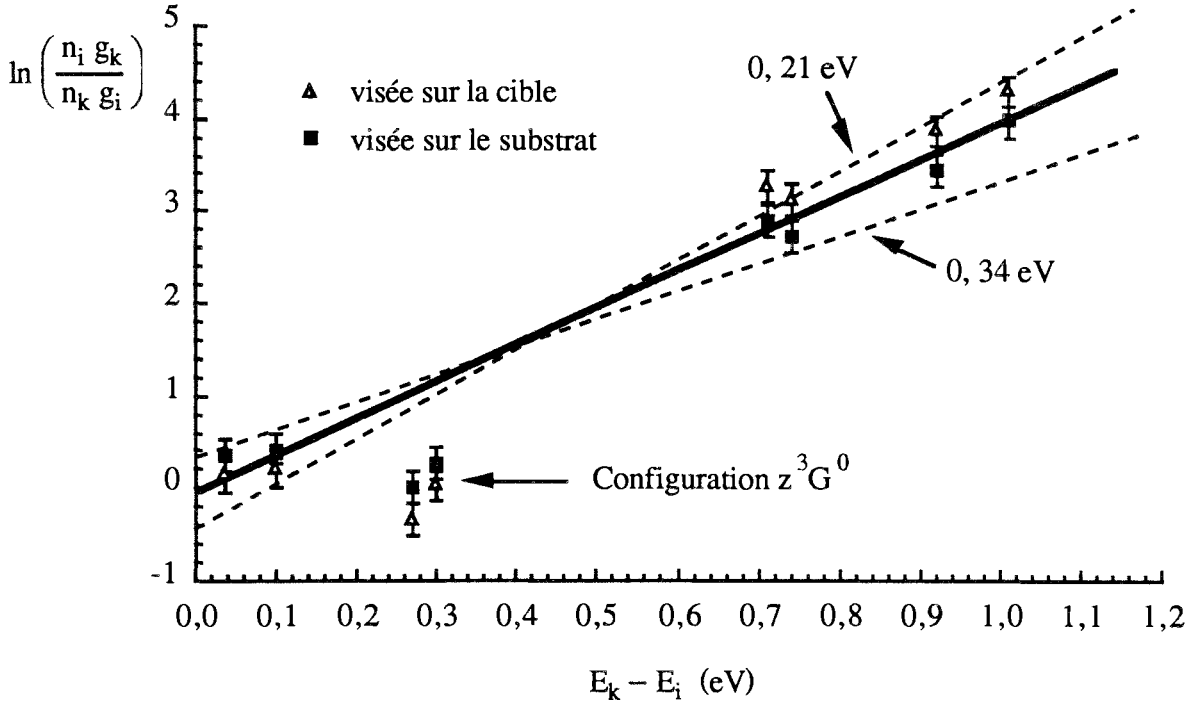


Figure III. 10 Construction graphique permettant d'obtenir la température d'excitation du titane neutre ($k > i$).

C. FOURRIER ⁽³⁹⁾ détermine une température d'excitation électronique, indépendante de la puissance de sa décharge, comprise entre 0,15 eV et 0,18 eV. K. DANZMANN et M. KOCK ⁽¹³¹⁾ obtiennent une valeur de 0,4 eV dans une décharge en cathode creuse pulvérisant du titane avec de l'argon comme gaz porteur. Ces résultats montrent que l'excitation de l'atome métallique résulte de collisions avec le groupe des électrons thermalisés (comme nous le verrons au paragraphe III-2. 7, la température électronique moyenne est d'environ 0,4 eV). Cependant, la configuration énergétique z^3G^0 ($0,27 \text{ eV} \leq E_k - E_i \leq 0,3 \text{ eV}$) n'est pas en équilibre avec les autres états excités du titane neutre, elle est surpeuplée par rapport à la distribution de Boltzmann. Il est possible d'expliquer la densité de population élevée de cet état, en considérant un processus de peuplement supplémentaire par cascade radiative depuis le niveau e^3F (figure I. 11).

c- Mesures par SEO et densité des atomes de titane au voisinage du substrat

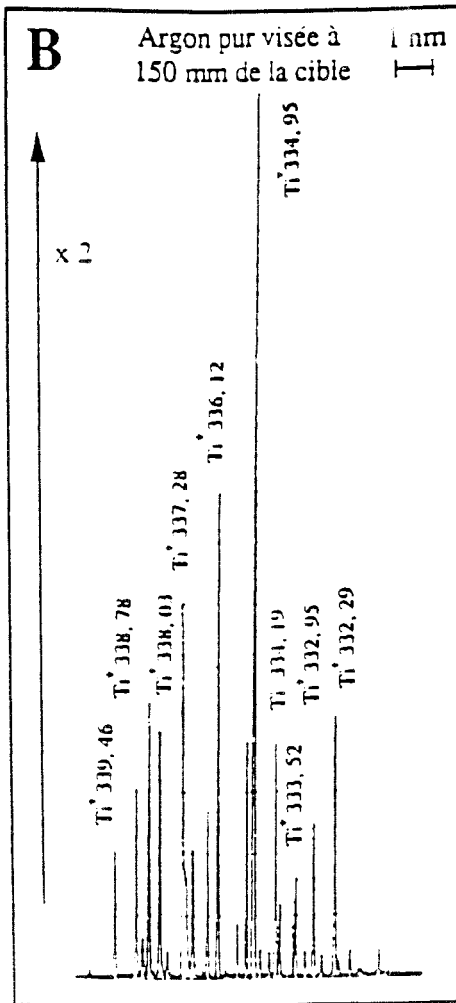
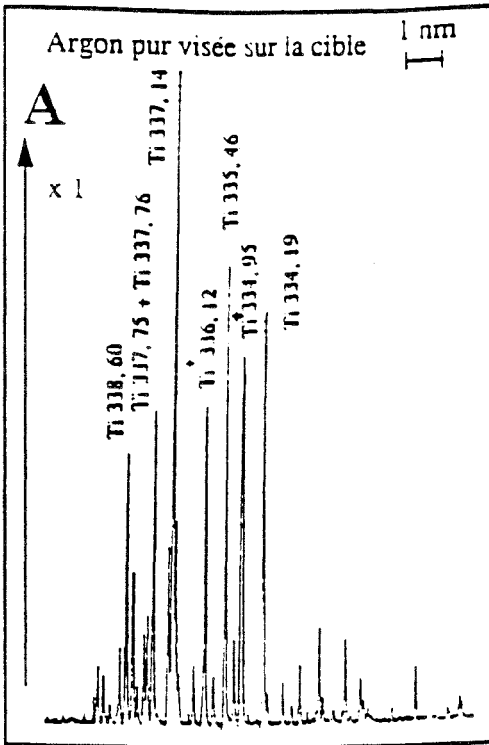
La forte diminution de l'intensité lumineuse des raies de titane dans la LN laisse supposer que **la plus grande partie du matériau pulvérisé se dépose sous forme atomique à l'état fondamental**. Le processus principal régissant le dépôt du titane sur les échantillons est la **diffusion du métal** dans la phase vapeur. C. FOURRIER ⁽³⁹⁾ a mesuré par spectroscopie d'absorption, la densité des atomes de titane dans leur état fondamental (a^3F) dans la LN de sa décharge. Elle a montré qu'il existe une proportionnalité directe entre les intensités des raies de résonance du titane neutre (mesurées par SEO) et la densité de population de l'état a^3F . La SEO peut ainsi être utilisée pour contrôler la vitesse de pulvérisation du titane. Nous terminerons ce paragraphe en précisant que les sections efficaces de collision électron-titane sont inconnues, ce qui rend toute tentative de modélisation de la phase gazeuse très ardue.

III-2. 6 Comportement du matériau pulvérisé. Cas du titane une fois ionisé

Le spectre du titane une fois ionisé est particulier. Il est le reflet de processus d'excitation plus complexes que ceux gouvernant l'émission du titane neutre.

a- Caractérisation de l'émission du titane une fois ionisé dans les différentes régions de la décharge

La figure III.11 présente des extraits du spectre d'émission réalisé en différents endroits de la décharge. Alors que l'émission du titane neutre est prépondérante quand la visée optique est réalisée sur la cible (A sur la figure III.11), la situation est différente quand les observations sont effectuées dans la lueur négative (B sur la figure III.11). En effet, le spectre ionique domine le spectre atomique dans la région où le revêtement est élaboré. De telles observations ont été faites dans la lueur négative d'une décharge diode ⁽³⁹⁾. L'évolution spatiale de la raie $Ti^+ : \lambda = 334,94 \text{ nm} (z^4G_{9/2} \rightarrow a^4F_{7/2})$ représentée sur la figure III.9 confirme les observations précédentes. La puissance de décharge affecte peu l'intensité des raies de Ti^+ à l'intérieur de la cathode (figure II.9). L'effet de ce paramètre est plus marqué dans la lueur négative où une augmentation de la puissance se traduit par une diminution de l'émission du titane une fois ionisé. Alors que pour $P = 4,7 \text{ kW}$, l'intensité de Ti^+ est plus forte à l'intérieur de la cathode que dans la LN, on observe un maximum d'émission à 5 cm du centre de la cathode pour $P = 2,7 \text{ kW}$. Notons que, dans tous les cas, l'intensité des raies de Ti^+ reste très supérieure à celle des raies de titane neutre dans la lueur négative de notre décharge de



CONDITIONS DE DECHARGE

$$V_E = -1800 \text{ V}$$

$$I_E = 2,6 \text{ A}$$

$$d_{Ar} = 68 \text{ nccm}$$

$$P_t = 6 \text{ Pa}$$

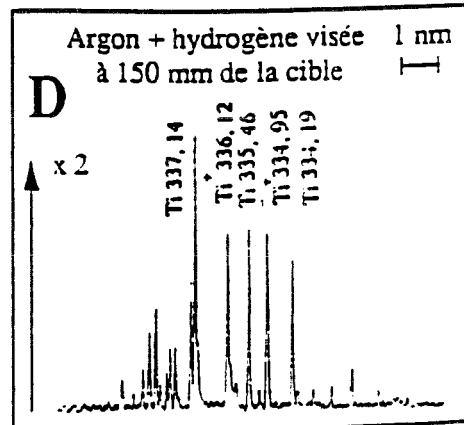
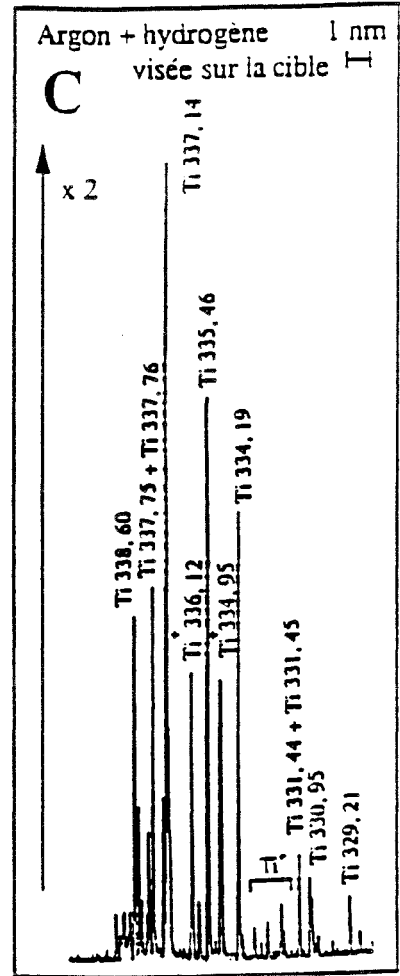


Figure III.11

Extraits du spectre de la décharge de pulvérisation pour :

A) Argon pur visée sur la cible

B) Argon pur visée à 150 nm de la cible

C) Mélange Ar-15 % H_2 - 11 % N_2
visée sur la cible

D) Mélange Ar-15 % H_2 - 11 % N_2
visée à 150 nm de la cible

pulvérisation sous argon pur. Il est nécessaire d'étudier plus en détail le spectre ionique du titane afin de déterminer les mécanismes d'excitations du titane une fois ionisé.

b- Recherche des mécanismes d'excitation du titane une fois ionisé

La production d'ions métalliques (M^+) dans les gaz rares peut s'effectuer au travers de 3 processus (ΔE : excès d'énergie) :

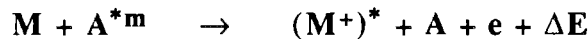
- 1) collisions électroniques avec les atomes métalliques (M) à l'état fondamental (6 sur la figure III.4)



- 2) réaction de transfert de charge entre les atomes métalliques et les ions du gaz rare (A^+), (7 sur la figure III.4)



- 3) ionisation Penning entre les atomes métalliques et les états métastables des atomes du gaz rare (8 sur la figure III.4)



La contribution de ces processus à la production des ions métalliques excités varie suivant la nature du couple gaz-métal, le courant de décharge, la pression de fonctionnement et la température de la cathode. Pour D. OHEBSIAN et al ⁽¹³²⁾ ainsi que pour K. DANZMANN et M. KOCK ⁽¹³¹⁾ et C. FOURIER ⁽³⁹⁾, c'est le mécanisme de transfert de charge qui est responsable de la production des ions métalliques dans une décharge à cathode creuse dans le système titane-argon. Cependant, il faut noter que leurs observations ne concernent que l'intérieur de la cathode creuse en titane. Pour D. DEZERT ⁽¹³³⁾, c'est l'ionisation Penning qui produit les ions métalliques dans la post-décharge d'une cathode creuse en titane utilisée en écoulement. La réaction de transfert de charge peut peupler des niveaux d'énergie de l'ion métallique qui sont en quasi-résonance ^{note III. f} avec le niveau énergétique de l'ion du gaz rare. L'excès d'énergie ΔE pour une telle réaction peut être au maximum de 2 eV ⁽¹³⁵⁻¹³⁶⁾.

note III. f : On dit d'une réaction qu'elle est résonante, quand la somme des états énergétiques initiaux est égale à la somme des états énergétiques finaux. Une telle réaction a de très fortes chances de se produire ⁽¹³⁴⁾.

La réaction d'ionisation Penning est beaucoup moins sélective, elle permet de peupler de façon efficace des niveaux dont l'écart énergétique avec le métastable considéré peut aller jusqu'à quelques eV (135). Cependant, cette réaction ne peuple que des niveaux d'énergie de Ti^+ situés en dessous des niveaux des métastables de l'argon **note III. g**. A partir de ces considérations, les états excités du titane une fois ionisé peuvent être classés en trois groupes par ordre d'énergie décroissante :

- * **groupe 1.** Les états excités appartenant à ce groupe **peuvent être peuplés par transfert de charge** et par collisions électroniques à partir du fondamental de l'atome de titane ou du fondamental de l'ion titane une fois ionisé ($14 \text{ eV} \leq E \leq 15 \text{ eV}$).
- * **groupe 2.** Les états excités appartenant à ce groupe ne peuvent être peuplés que par collisions électroniques à partir du fondamental de l'atome de titane ou du fondamental de l'ion titane une fois ionisé ($11,72 \text{ eV} \leq E \leq 13 \text{ eV}$).
- * **groupe 3.** Les états excités appartenant à ce groupe peuvent être peuplés par ionisation Penning, par collisions électroniques à partir du fondamental de l'atome de titane ou du fondamental de l'ion titane une fois ionisé et enfin par cascades radiatives à partir des états excités du groupe 1 ($E < 11,35 \text{ eV}$).

Nous avons sélectionné quelques raies d'émission issues de ces trois groupes d'états excités du titane une fois ionisé (figure III.12). A partir des données reportées dans le tableau I.5, nous avons tracé sur la figure III.13 le logarithme de $(n_i g_{ref} / n_{ref} g_i)$ **note III. h** en fonction de l'énergie des différents états excités de Ti^+ . L'examen de la figure III. 13 ainsi que des rapports d'intensités lumineuses issues de la cathode et de la Lueur Négative (tableau I.5), permet de dégager quelques constatations :

- * les transitions appartenant au groupe 3 sont plus intenses dans la LN qu'à l'intérieur de la cathode, elles sont surpeuplées dans la LN relativement aux raies du groupe 2,

note III. g : Dans ce travail, les niveaux d'énergie de l'ion titane une fois ionisé sont comptés à partir du niveau fondamental du titane neutre. La convention généralement retenue par les spectroscopistes conduit à déterminer les niveaux d'énergie de l'ion titane une fois ionisé en se basant sur le niveau fondamental de l'ion.

note III. h : Les indices i et $_{ref}$ correspondent respectivement aux différentes transitions étudiées et à la transition de référence ($\lambda : 350,49 \text{ nm}$).

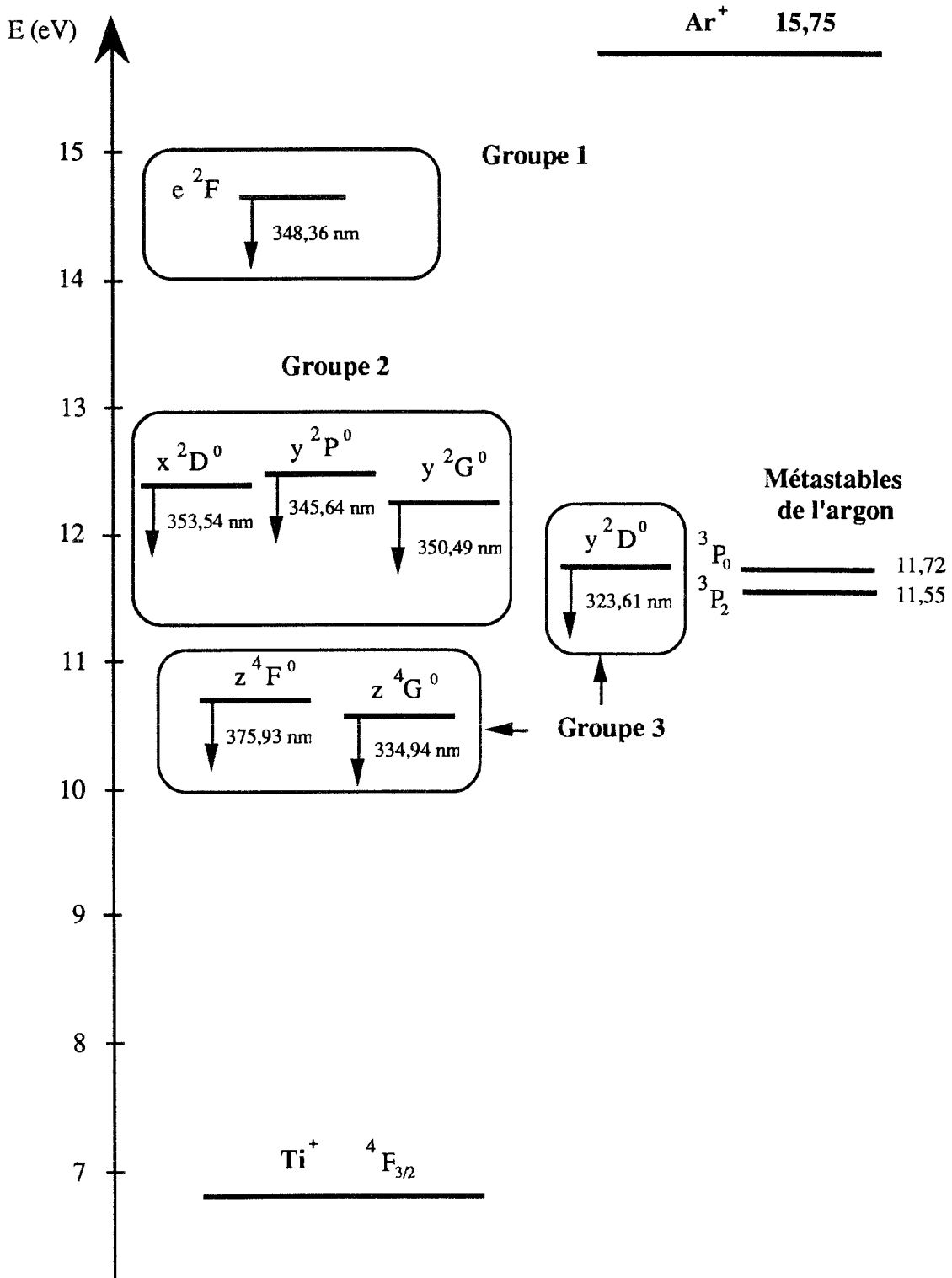


Figure III.12 Diagramme d'énergie des trois groupes d'états excités de Ti^+ considérés.

- * les transitions appartenant au groupe 2 sont plus beaucoup plus intenses à l'intérieur de la cathode que dans la LN
- * les transitions appartenant au groupe 1 ont un comportement identiques à celles du groupe 3, elle sont surpeuplées dans la LN relativement aux raies du groupe 2.

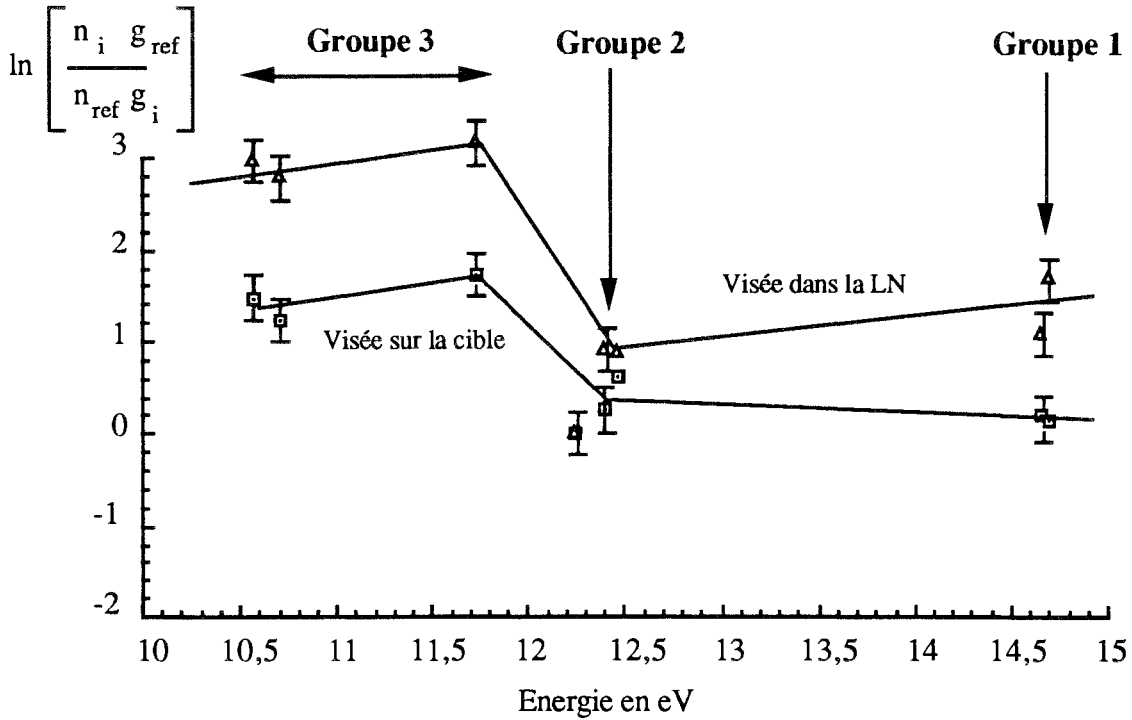


Figure III.13 Logarithme de $(n_i g_{ref} / n_{ref} g_i)$ en fonction de l'énergie des différents états excités de Ti^+ pour un plasma d'argon. La transition de référence est $\lambda : 350,49 \text{ nm}$.

La figure III.13 montre que le peuplement des niveaux de Ti^{+*} par collision électronique, à partir du fondamental de l'atome de titane ou du fondamental de l'ion Ti^+ , n'est pas le processus d'excitation principal. Si tel était le cas, les intensités des transitions du titane une fois ionisé conduiraient à une répartition linéaire de $\ln (n_i g_{ref} / n_{ref} g_i)$ en fonction de $E_k - E_i$, comme pour l'excitation du titane neutre (figure II. 10). La production des ions métalliques dans la LN est donc assurée par transfert de charge ou par ionisation Penning.

Les transitions issues du groupe de niveaux d'énergie 1 sont surpeuplées par rapport à celles issues du groupe d'énergie 2. De plus, les profils spatiaux des intensités lumineuses de Ti^+ et Ar^+ (figure III.8 et III.9) sont similaires dans l'espace inter-électrode. Ces constatations laissent penser que le transfert de charge est le processus prépondérant de peuplement des états

excitées du titane une fois ionisé dans la LN de la décharge de pulvérisation. Il est cependant difficile de trancher définitivement, nous verrons plus loin que l'introduction d'hydrogène dans l'argon permettra de préciser les mécanismes d'excitation de Ti^+ .

III-2. 7 Aspects particuliers de la décharge de pulvérisation. Mise en évidence par sonde électrostatique.

a- Mesure des paramètres électroniques sur une période de la tension redressée doubles alternances

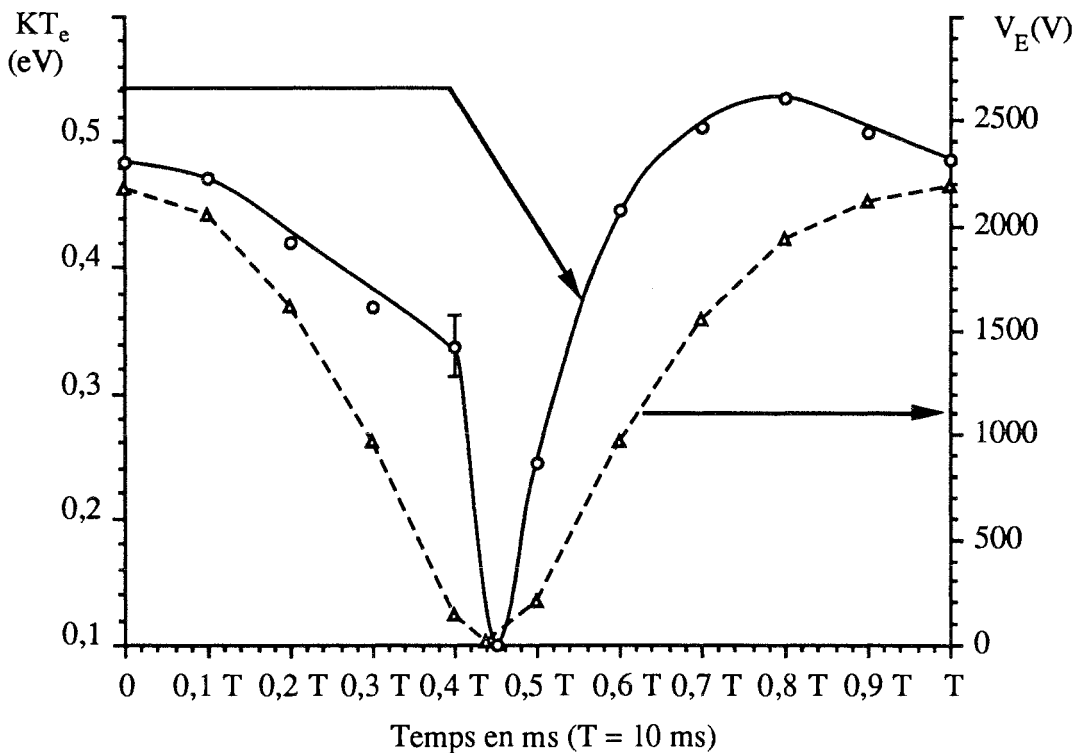


Figure III.14 Variations de la température des électrons thermalisés (T_e) et de la tension de décharge (V_E) en fonction du temps, sur une période de la tension redressée doubles alternances.

La tension redressée doubles alternances délivrée par les générateurs a imposé la mise au point d'une technique d'acquisition spécifique dont les détails ont été précisés au chapitre I. Cette particularité de la décharge de pulvérisation nous a amené à étudier l'évolution temporelle des paramètres électroniques sur une période de la tension alimentant la cathode. Les figures III.14 et III.15 *note III. i* présentent les résultats obtenus dans la partie stabilisée de

note III. i : Sur les figure III. 14 et III. 15, T désigne la période de la tension redressée double alternance ($T = 10$ ms).

l'expérience décrite au paragraphe II-2. 2a, pour des temps de pulvérisation supérieurs à 180 minutes (figure II.3). Cependant, comme la sonde n'a été soumise à aucune procédure de nettoyage pendant la durée de la phase transitoire, les températures électroniques reportées sur la figure III.14 sont **globalement** surévaluées (cf. paragraphe II-4. 2 d). Les densités électroniques représentées sur la figure III.14 ont été calculées en prenant en compte la variation de la surface collectrice de la sonde, résultant de la formation d'un film de titane.

L'examen de la figure III.14 montre que la température des électrons thermalisés suit les variations de la tension dans la LN de la décharge de pulvérisation. On distingue cependant, sans pouvoir l'expliquer, une dissymétrie dans la réponse de T_e vis-à-vis de V_E , suivant que la tension de décharge est dans une phase croissante ou décroissante.

Quand la tension de décharge devient très faible (de l'ordre de 10 V), la température électronique décroît fortement pour atteindre une valeur limite de 0,1 eV. La densité électronique (figure III.15) varie peu avec la période du signal électrique ($5.10^{16} \leq n_e \leq 7.10^{16} \text{ m}^{-3}$); elle atteint cependant une valeur de 10^{16} m^{-3} pour $t = 0,45 \text{ T}$.

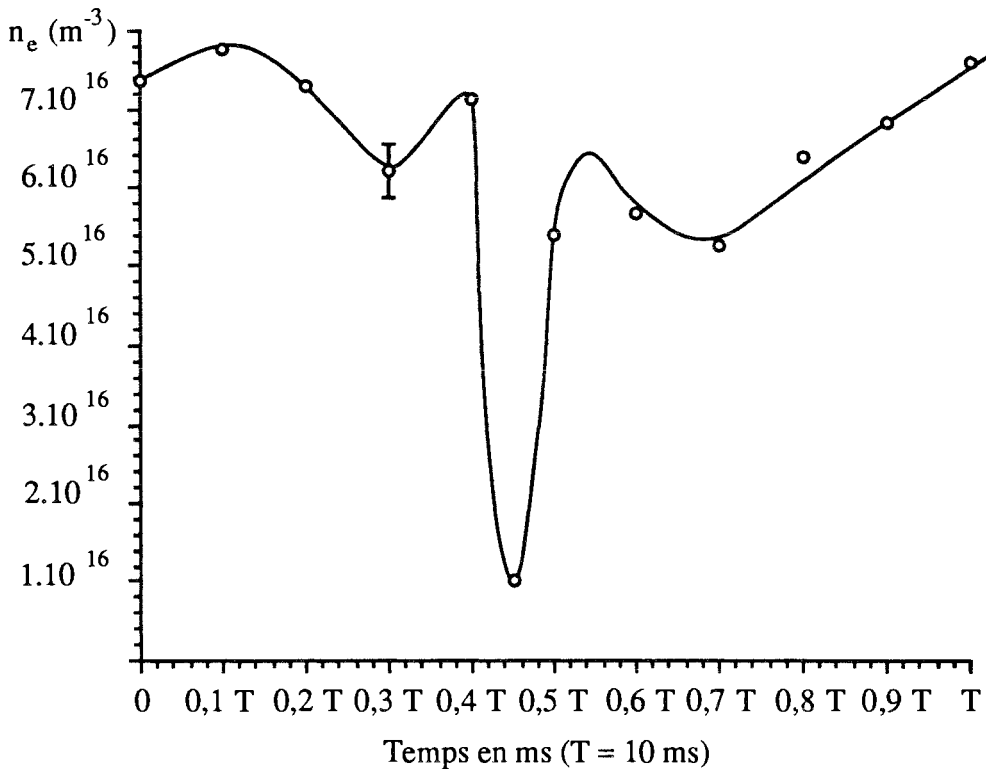


Figure III.15 Variation de la densité des électrons thermalisés (n_e) en fonction du temps, sur une période de la tension redressée doubles alternances.

Nos valeurs de n_e et T_e sont conformes à celles obtenues par sonde électrostatique simple dans la lueur négative de décharges diodes continues (126, 137).

La détermination des paramètres électroniques est basée sur l'hypothèse d'une distribution énergétique des électrons du type MAXWELL-BOLTZMANN (annexe II). Comme cette condition n'est pas toujours vérifiée dans les décharges, il est important d'étudier la forme de la distribution énergétique des électrons thermalisés. L'utilisation de la dérivée seconde des caractéristiques de sonde permet d'obtenir ce type d'information. Ainsi, G. LEMPERIERE (45) a montré, en utilisant une méthode électronique spécifique, que la fonction de distribution électronique est du type MAXWELL-BOLTZMANN pour des pressions de décharge diode inférieures à 9 Pa. Nous avons tenté d'appliquer ce principe par dérivations numériques successives de nos données expérimentales. Malheureusement, le bruit de fond électronique des caractéristiques est trop important pour permettre une vérification satisfaisante de l'hypothèse de travail. Cependant, les résultats obtenus semblent montrer que la fonction de distribution est Maxwellienne pour $t = 0,45 T$.

Pour expliquer les résultats obtenus aux faibles tensions de décharge, il faut prendre en compte le phénomène d'émission thermoélectronique.

b- Emission thermoélectronique

Quand on chauffe un solide, on fournit aux électrons de ce dernier une énergie suffisante pour qu'ils franchissent la barrière énergétique $e\phi$ existant à la surface du matériau (ϕ : travail de sortie). La densité de courant électronique (j) émise par effet thermoélectronique est donnée par l'équation de RICHARDSON-DUSHMAN :

$$j = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{KT}\right) \quad (\text{III. 10})$$

où A_0 , ϕ et T représentent respectivement une constante universelle, le travail de sortie du solide considéré et la température à laquelle il est porté. L'équation III.10 n'est valable que si le travail de sortie ϕ est indépendant de la température. Comme ce n'est généralement pas le cas, on utilise un développant de ϕ en série de Maclaurin pour obtenir l'équation III.11, dans laquelle les quantités A et ϕ_0 sont constantes pour un matériau donné :

$$j = \left[A_0 \exp -\frac{e}{K} \left(\frac{d\phi}{dT} \right)_{T=0} \right] T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{KT}\right) = A T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{KT}\right) \quad (\text{III. 11})$$

Les valeurs de A et ϕ_0 ont été mesurées par S. C. JAIN et K. S. KRISHNAN ⁽¹³⁸⁾ pour le titane ($A = 44 \pm 2 \text{ A. cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ et $\phi_0 = 3,95 \pm 0,02 \text{ eV}$). A l'aide de l'équation III.11, il est alors possible de représenter l'évolution du courant thermoélectronique émis par notre cathode en fonction de sa température (figure III.16). La surface émissive de la cible est estimée à 1000 cm^2 .

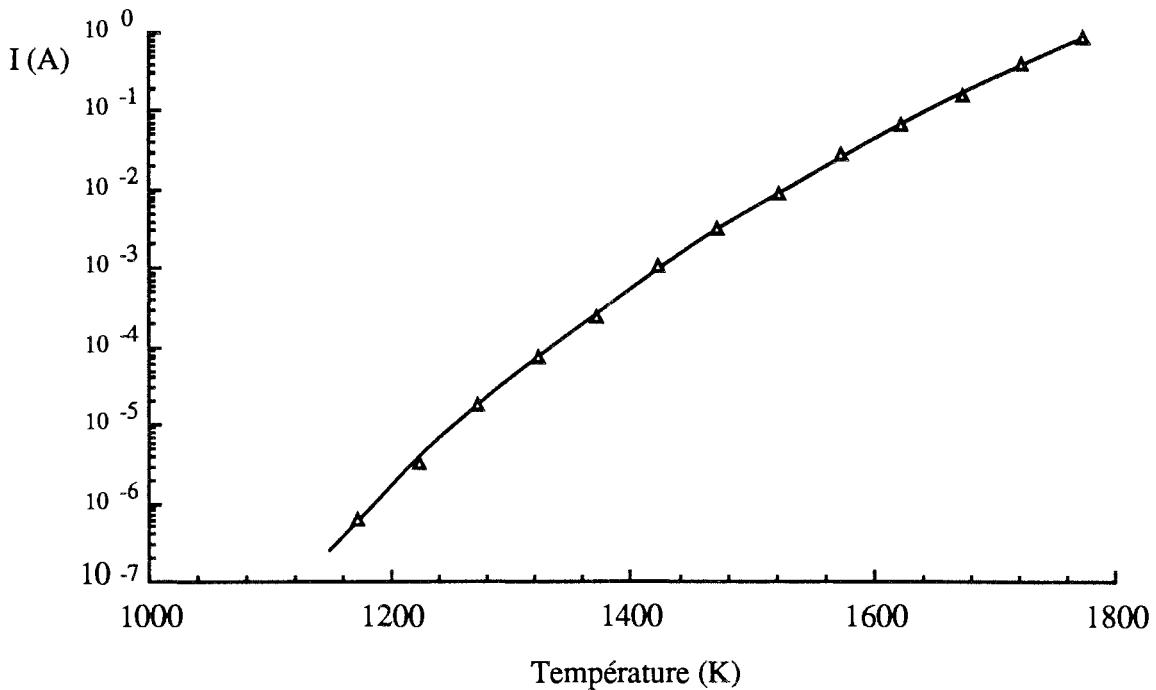


Figure III.16 *Variation du courant thermoélectronique en fonction de la température pour une surface émissive de la cathode de 1000 cm^2 .*

En traitement, la cathode est portée au rouge, elle atteint une température d'environ 1600 K correspondant à un courant thermoélectronique de l'ordre de 50 mA. Dans ces conditions, la contribution de l'effet thermoélectronique à l'émission d'électrons primaires est importante. Elle permet d'expliquer les résultats obtenus sur les densités électroniques pour les faibles tensions de décharge.

III-3 LA DECHARGE STABILISEE SOUS ARGON-HYDROGENE

III-3. 1 Cinétique de mise en équilibre du mélange gazeux

Avant d'étudier le plasma résultant d'une décharge établie dans un mélange argon-hydrogène, il est important de rechercher les conditions de stabilisation d'un tel système.

La SEO est une technique très sensible aux variations de la composition d'un plasma, nous l'avons utilisée comme moyen de contrôler l'établissement d'une phase de décharge stable. La figure III.17 montre l'évolution de l'intensité de la raie H_α en fonction du temps de pulvérisation quand on introduit 18 % d'hydrogène dans un plasma d'argon propre.

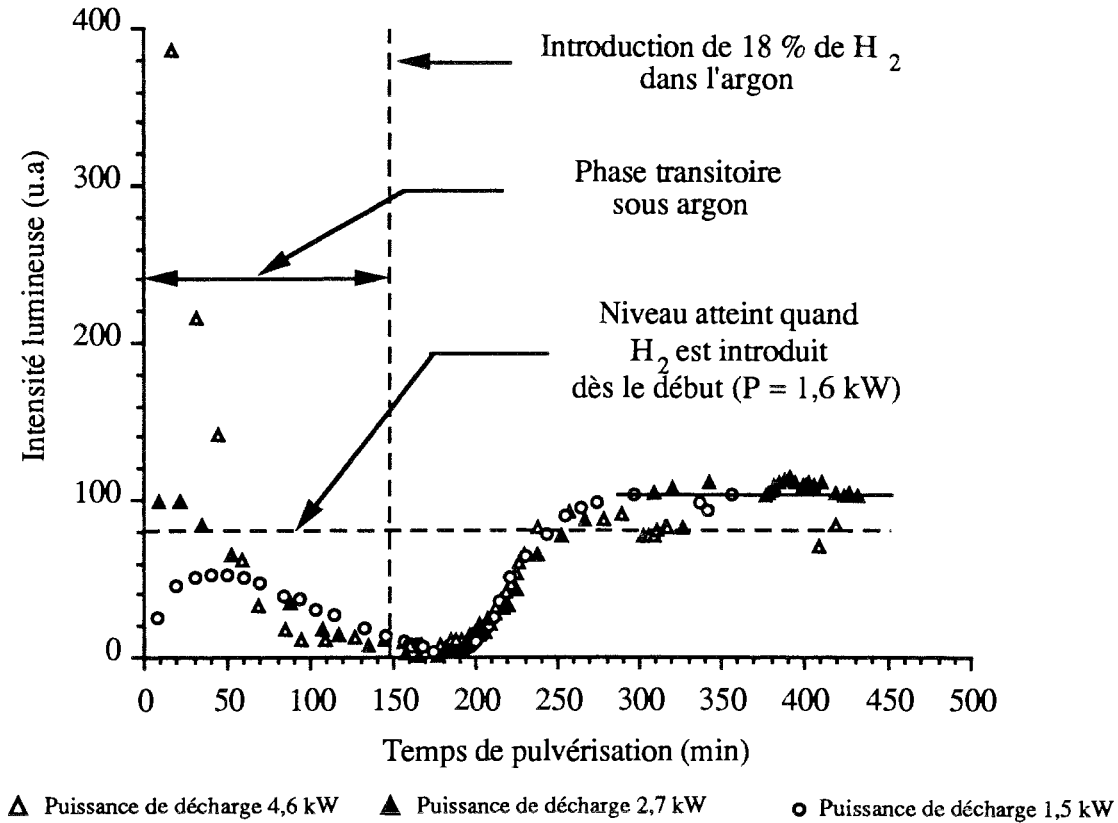


Figure III.17 Evolution de l'intensité de la raie H_α en fonction du temps de pulvérisation quand 18 % d'hydrogène est introduit dans le plasma d'argon stabilisé.

L'examen de la figure III. 17 montre que la densité d'hydrogène atomique dans la décharge peut être particulièrement importante pendant la phase transitoire. La période de stabilisation du mélange Ar-18 % H_2 est d'autant plus faible que la puissance de décharge est élevée (figure III. 17). L'intensité obtenue à l'issue de cette période dépend des modalités d'introduction du mélange gazeux. On obtient une valeur identique pour une décharge de 4,6 kW de puissance, réalisée en injectant le mélange Ar-18 % H_2 dans un plasma d'argon pur, et pour une décharge de 1,6 kW initiée directement dans ce mélange.

Les mécanismes et la cinétique de mise en équilibre du plasma Ar- H_2 sont sans doute régis par une compétition entre le piégeage et le recyclage de l'hydrogène sur les surfaces

métalliques continuellement recouvertes de titane ⁽¹³⁹⁾. La caractéristique d'adsorption de l'hydrogène sur le titane (paragraphe III-3.3a) présente un coefficient de collage faible qui reste constant avec le recouvrement du film. Elle permet d'expliquer en partie la lenteur du processus de mise en équilibre du plasma Ar-H₂.

III-3. 2 Etude par SEO du plasma de pulvérisation dans les mélanges Ar-H₂

Une expérience, dont les modalités sont décrites dans le tableau III. 1, a été réalisée en introduisant différents débits d'hydrogène dans un plasma d'argon. La stabilité de la décharge dans les différents mélanges Ar-H₂ a été contrôlée par observation de l'évolution temporelle de l'émission de la raie H α .

Conditions expérimentales	1	2	3	4	5	6	7	8
Débit de H ₂ (nccm)	0	2	3,9	5,75	7,4	11,65	15,5	16,2
% dans le mélange gazeux	0	5	10	15	20	30	41	50
Tension de décharge V _E (V)	- 1400 ≤ V _E ≤ - 1300							
Courant de décharge I _E (A)	2							
Pression de décharge (Pa)	10							
Débit d'argon (nccm)	39	38	35,4	32,6	29,7	27,2	22,32	16,2
Temps de stabilisation (min)	100	125	20	30	50	60	90	80
Temps de mesure par SEO (min)	90	60	60	65	70	70	70	90

Tableau III. 1 Conditions expérimentales pour les résultats reportés sur les figures III. 18 et III. 19.

Nous avons observé l'évolution spatiale de l'émission de deux raies d'argon neutre : $\lambda = 419,83$ nm et $\lambda = 696,53$ nm et de deux raies d'argon une fois ionisé : $\lambda = 427,75$ nm et $\lambda = 480,6$ nm. Ces deux raies ayant un comportement identique, seules les variations spatiales de la raie Ar⁺ : $\lambda = 480,6$ nm ont été représentées en fonction du débit d'hydrogène injecté dans le plasma d'argon (figure III. 18). Quand la visée est effectuée sur la cible, on remarque la présence d'un maximum pour l'émission d'argon. Ce maximum qui correspond à un mélange contenant 15 % d'hydrogène disparaît quand la mesure est réalisée dans la LN de la décharge.

Le comportement des deux raies de titane neutre enregistrées ($\lambda = 335,46$ nm et $\lambda = 521,03$ nm) est similaire à celui des raies d'argon. Comme nous l'avons constaté au

paragraphe III-2.5a, ces raies sont beaucoup plus intenses à l'intérieur de la cathode que dans la LN.

Pour des mélanges contenant moins de 30 % d'hydrogène, la composante centrale de la raie H_{α} ($\lambda = 656,28$ nm) évolue linéairement avec le débit d'hydrogène. Pour les mélanges gazeux ayant une teneur en hydrogène supérieure, on assiste à une saturation de l'émission de cette raie. La composante centrale de la raie H_{α} est 5 fois plus forte à l'intérieur de la cathode que dans la LN où son intensité est sensiblement constante quelle que soit la distance de visée.

La figure III. 19 présente les variations spatiales de la raie de titane une fois ionisée : $\lambda = 334,94$ nm en fonction du débit d'hydrogène (cette transition est issue d'une configuration énergétique appartenant au groupe 3 définie sur la figure III. 12). On observe une diminution spectaculaire de l'intensité de cette raie dans les mélanges Ar- H_2 , ceci dès le plus faible pourcentage d'hydrogène (5 %). Ce phénomène est très marqué dans la LN de la décharge. Quand la visée est effectuée à l'intérieur de la cathode, on note l'existence d'un maximum relatif pour un mélange contenant 15 % d'hydrogène. Les extraits du spectre de la décharge présentés sur la figure III. 11 confirment ces observations. **Il est clair que la présence d'hydrogène provoque la destruction des états excités du titane une fois ionisé.**

III-3. 3 Mécanismes réactionnels de la décharge de pulvérisation dans les mélanges Ar- H_2 . Cas de l'excitation du titane une fois ionisé

Pour tenter d'expliquer la destruction des états excités de Ti^+ dans les mélanges Ar- H_2 , il est indispensable de considérer les réactions susceptibles de se produire entre les différents constituants du plasma de pulvérisation.

a- Interactions dans les plasmas de mélange Ar- H_2

L'argon, sous forme ionique ou métastable, joue un rôle fondamental dans les mécanismes d'excitation de Ti^+ (paragraphe III-2. 6b). C'est pourquoi, il est important de prendre en compte les principaux processus réactionnels concernant cette espèce (tableau III.2).

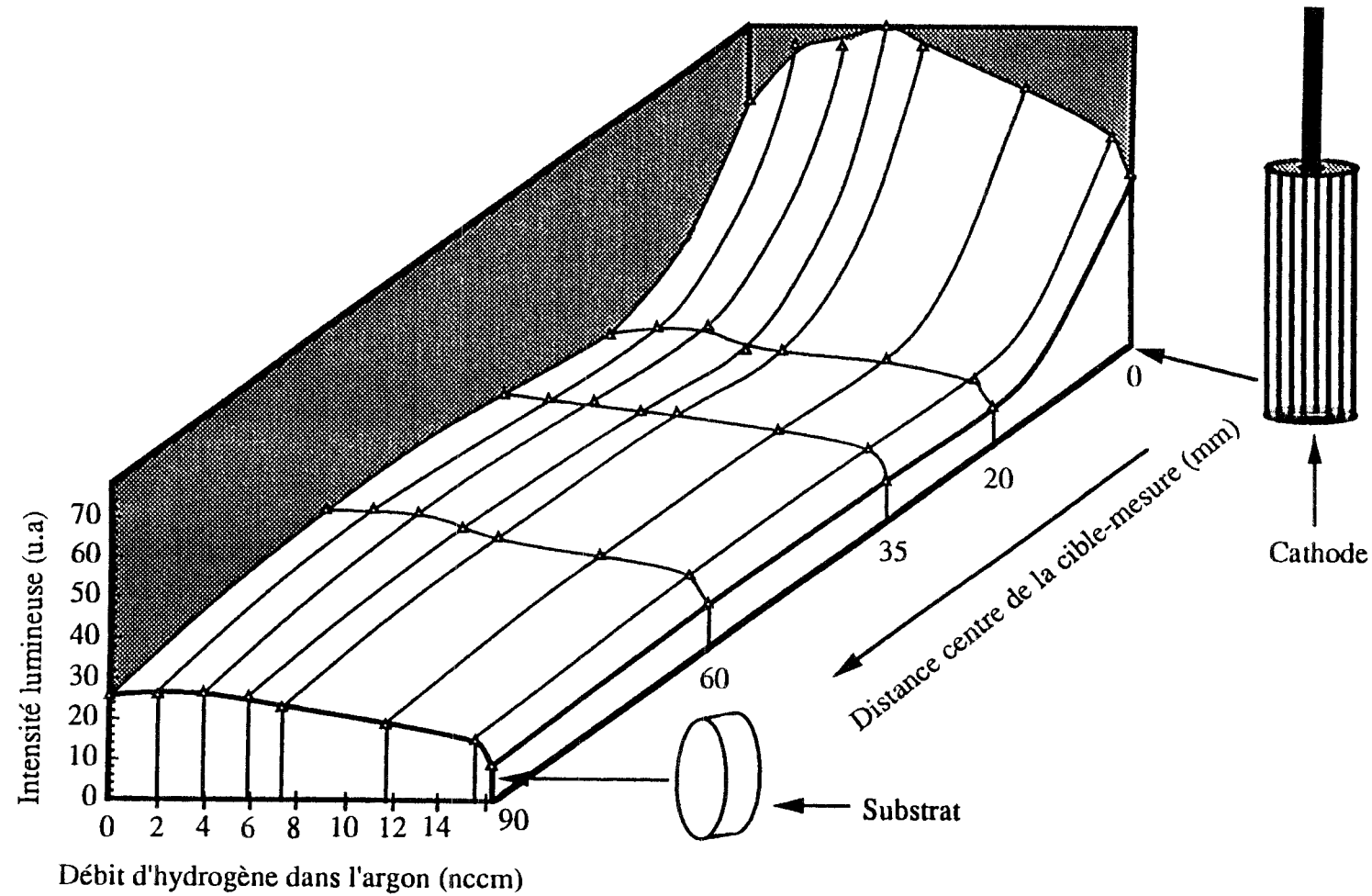


Figure III. 18

Evolution de l'intensité de la raie d'argon une fois ionisée : $\lambda = 480,6 \text{ nm}$ en fonction de la distance au centre de la cible, pour différents débits d'hydrogène injectés dans le plasma d'argon. Les conditions de décharge sont reportées dans le tableau III. 1.

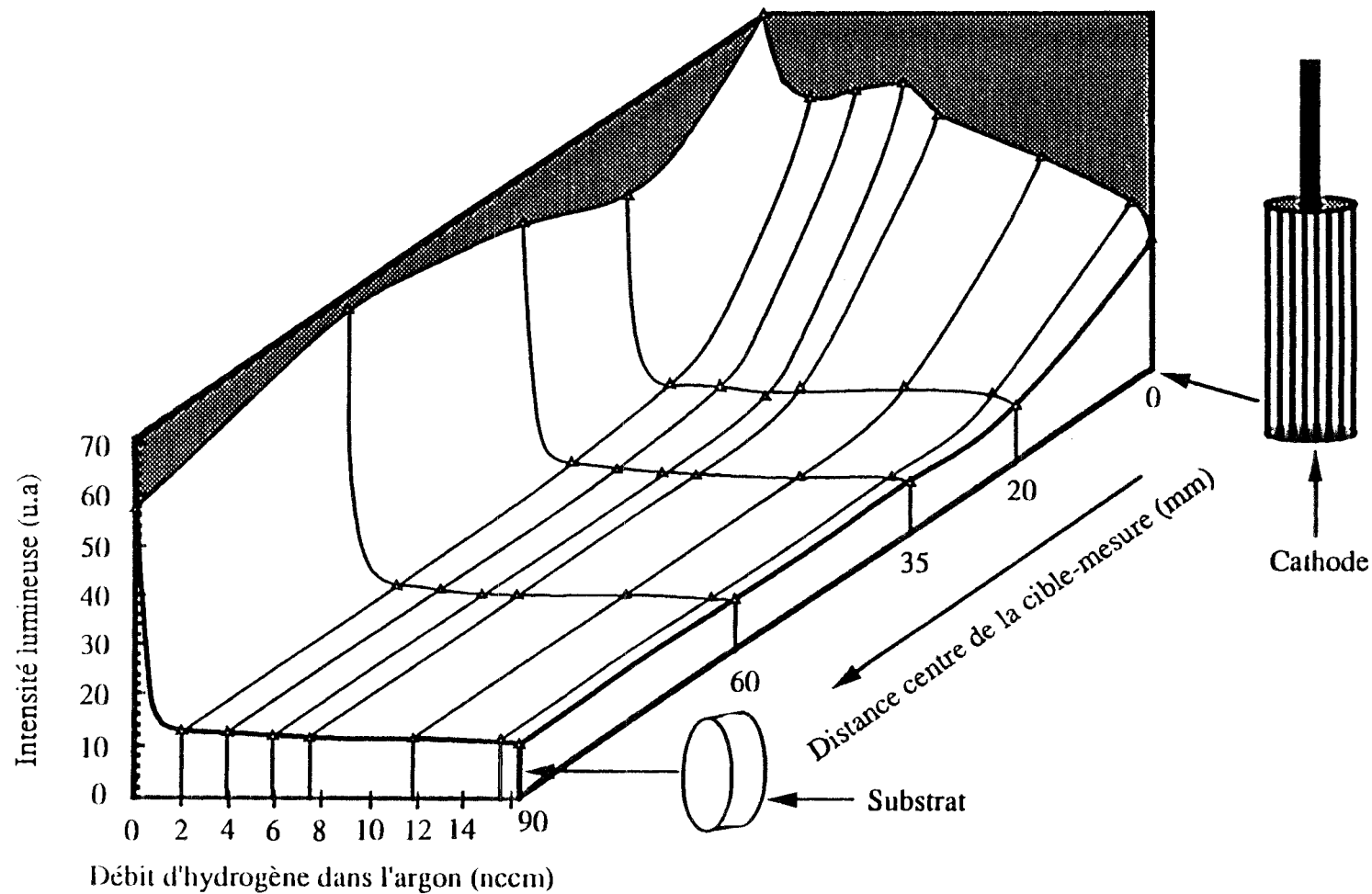


Figure III. 19

Evolution de l'intensité de la raie de titane une fois ionisée : $\lambda = 334,94 \text{ nm}$ en fonction de la distance au centre de la cible, pour différents débits d'hydrogène injectés dans le plasma d'argon. Les conditions de décharge sont reportées dans le tableau III. 1.

n°	Réaction	Coefficient de réaction k_i ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	Ref.
COLLISIONS SANS ELECTRONS			
III. 4	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^{+*} + \text{H}$	$7.10^{-10} \leq k \leq 1,6.10^{-9}$	140
III. 5	$\text{Ar}^{*m} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^* (\text{a } ^3\Sigma_g^+)$	$6.10^{-11} \leq k \leq 8.10^{-11}$	140 141
III. 6	$\text{Ar}^{*m} + \text{H} (1s \ ^2S) \rightarrow \text{Ar} (1S_0) + \text{H}^* (n=2)$	$1,9.10^{-10} \leq k \leq 2,8.10^{-10}$	142
III. 7	$\rightarrow \text{ArH}^{+*} (\text{v}, J) + e$	$2,5.10^{-9}$	143
III. 8	$\text{ArH}^{+*} + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{Ar}$	$1,3.10^{-11}$	140
III. 9	$\text{ArH}^{+*} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	$3,5.10^{-10}$	140
III. 10	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	3.10^{-11}	140
COLLISIONS ELECTRONIQUES			
III. 11	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$		
III. 12	$\text{ArH}^+ + e \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ar} + e$		
III. 13	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^* + e \rightarrow \text{H}^* (n=3) + \text{H}$		156
III. 14	$\text{H} + e \rightarrow \text{H}^* (n=3) + e$		156
III. 15	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e \rightarrow \text{H}^* (n=3) + \text{H}^+ + 2e$		156
III. 16	$\text{H}_2^* (\text{v}) + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e \rightarrow \text{H}^* (n=3) + \text{H}^+ + 2e$		156

Tableau III. 2 Principaux processus réactionnels concernant l'argon et l'hydrogène dans les mélanges Ar-H₂.

Comme on peut le constater à partir des données du tableau III. 2, la réaction de destruction (quenching) des métastables ^{note III. J} de l'argon est très efficace avec l'hydrogène atomique. Nous pouvons donc penser que la densité des métastables de l'argon est considérablement réduite en présence d'hydrogène.

La réaction III. 4 a un coefficient de réaction important, elle laisse supposer que la densité des ions Ar⁺ est plus faible dans un plasma Ar-H₂ que dans un plasma d'argon pur.

note III. j : Il faut distinguer le transfert d'excitation des métastables de l'argon sur l'hydrogène (réaction III. 6) de la réaction de destruction des métastables. La réaction de destruction prend en compte les réactions III. 6 et III. 7.

b- Peuplement des états excités du titane une fois ionisé

L'adjonction d'hydrogène dans l'argon ne semble pas modifier les propriétés des différentes populations électroniques de la décharge.

- * Les mesures réalisées par sonde électrostatique ne permettent pas de déceler des variations notables de la densité ou de la température du groupe des électrons thermalisés.
- * La température d'excitation du titane, déterminée par la méthode exposée au paragraphe III-2. 5b, est identique dans le plasma d'argon et dans le plasma de mélange Ar-18 % H₂.

Il reste donc deux mécanismes susceptibles d'expliquer la destruction des états excités de Ti⁺ en présence d'hydrogène (figure III. 19) : l'ionisation Penning et le transfert de charge. Pour en savoir plus, nous avons tracé sur la figure III. 20 le logarithme de (n_i / n_{ref} / g_i) en fonction de l'énergie des différents états excités de Ti⁺ **note III.k**.

Quand la visée est effectuée sur la cible, on observe une répartition linéaire du logarithme en fonction de l'énergie. La répartition des états excités de Ti⁺ s'effectue donc suivant une distribution de Boltzmann avec une température d'excitation T_{exc} de 0,4 eV. Ce résultat montre que la contribution à l'excitation de l'ion métallique par le biais des collisions électroniques s'effectue à partir du fondamental de l'ion Ti⁺ plutôt que du fondamental du titane neutre.

La situation est plus complexe quand les mesures sont réalisées dans la LN de la décharge. La figure III. 20 montre que la répartition des états excités de Ti⁺ s'écarte de la distribution de Boltzmann précédemment définie. Ainsi, on observe un sous peuplement des états excités appartenant au groupe 1 par rapport à cette distribution.

Dans l'hypothèse d'un peuplement de Ti⁺* réalisé par transfert de charge, le sous peuplement des états excités du groupe 1 doit se répercuter sur le peuplement des états excités du groupe 3. Comme ce n'est manifestement pas le cas, nous pensons que l'ionisation Penning est le processus contribuant au premier ordre à l'ionisation du matériau pulvérisé dans la LN de la décharge.

note III. k : Les données utilisées sont reportées dans le tableau I.5. Les conditions expérimentales sont indiquées sur la figure III. 11.

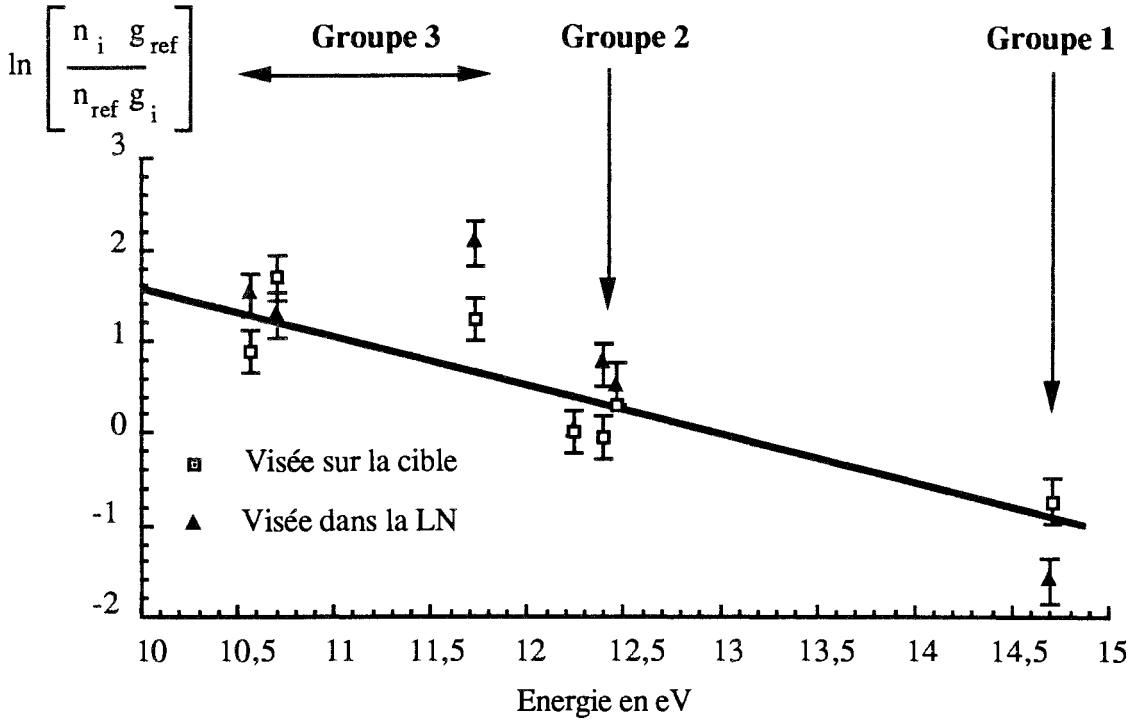


Figure III. 20 Logarithme de $(n_i g_{ref} / n_{ref} g_i)$ en fonction de l'énergie des différents états excités de Ti^+ pour un plasma Ar- H_2 . La transition de référence est $\lambda : 350,49 \text{ nm}$.

A partir de considérations sur la réaction III. 4, on peut avancer d'autres arguments afin d'étayer cette hypothèse.

- * Il n'a jamais été possible de mettre en évidence l'émission de l'espèce ArH^{+*} , qui se traduit généralement par un continuum au alentours de 769 nm ⁽¹⁴²⁾ ou de 760 nm ⁽¹⁴³⁾.
- * La figure III. 18 ne montre pas une forte diminution de l'émission de Ar^+ dans les mélanges argon-hydrogène. On observe même, quand la visée est effectuée sur la cible, un maximum dans un mélange contenant 15 % de H_2 .

On peut donc penser que la réaction III. 4, conduisant à une diminution de la densité des ions argon, n'est pas un mécanisme prépondérant.

La forte décroissance de l'émission de Ti^{+*} observée sur la figure III. 18 résulte principalement de la diminution de la densité des états métastables de l'argon dans la LN de la

décharge. La destruction des états métastables, qui s'effectue principalement par le biais des réactions III. 6 et III. 7, réduit le rendement de production des ions Ti^+ par ionisation Penning.

R. L. SMITH et al ⁽¹⁴⁴⁾ parviennent à la même conclusion pour l'ionisation du cuivre dans une décharge de pulvérisation sous argon, en utilisant du méthane comme agent destructeur des états métastables de l'argon. Ils remarquent que le rôle de l'effet Penning dans l'ionisation du matériau pulvérisé décroît à mesure que le courant de décharge augmente. Ceci permet d'expliquer les différences de comportement observées en fonction de la puissance pour l'émission de Ti^+ (figure III. 9).

III-3. 4 Elargissement des raies d'émission de l'hydrogène atomique

L'étude des raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique issues de la décharge de pulvérisation révèle des profils très larges, relativement différents de ceux reportés dans la littérature ⁽¹⁴⁵⁻¹⁵⁵⁾. Bien que ce phénomène soit particulièrement intéressant à étudier, nous ne présenterons ici qu'un résumé succinct des travaux réalisés par G. SULTAN et al ⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁾ sur ce réacteur.

La figure III. 21 représente les profils de la raie H_α obtenus au cours de l'expérience décrite dans le tableau III. 1. Cette raie est constituée d'un pic central, de largeur à mi-hauteur égale à 0,05 nm, qui surmonte une composante très large dont la largeur à mi-hauteur est comprise entre 0,3 nm et 0,4 nm. L'élargissement observé provient de l'effet Doppler ^{note III. l} les autres causes d'élargissement étant négligeables. En utilisant la méthode proposée par T. OGAWA et M. HIGO ⁽¹⁵⁸⁾ et J. PERRIN et J. P. M. SCHMITT ⁽¹⁵⁹⁾, il est possible d'obtenir la distribution en énergie de translation des atomes d'hydrogène $\Pi(E)$ à partir de la forme $F(\lambda)$ de la raie H_α . On utilise les relations suivantes ^{note III. m} :

$$E \text{ (eV)} = \frac{1}{2} m c^2 \frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} \approx 10,9 \frac{|\lambda_i - 656,28|}{656,28} \quad (\text{III. 11})$$

$$\Pi(E) = \frac{-F(\lambda_{i-1}) - F(\lambda_{i+1})}{\lambda_{i-1} - \lambda_{i+1}} \quad (\text{III. 12})$$

note III. l : Cet effet apparaît sous la forme d'une altération apparente de la fréquence du rayonnement lumineux, émis par les atomes d'hydrogène, résultant du mouvement relatif entre ces derniers et le système d'observation.

note III. m : Cette méthode n'est utilisable que quand la forme de la raie ne subie pas de distorsions dues à une résolution instrumentale insuffisante et quand les effets dus à l'anisotropie ne sont pas trop importants.

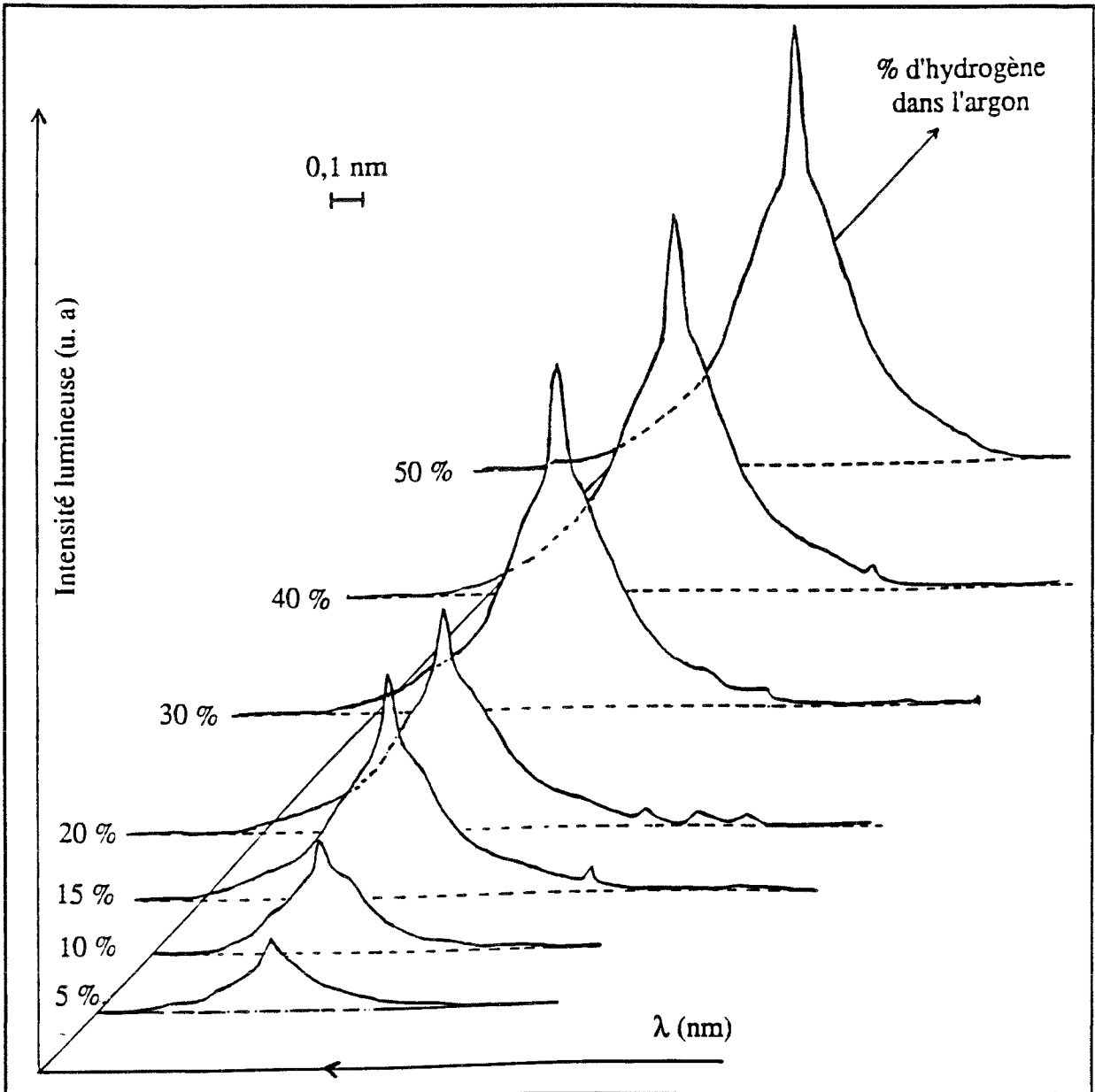


Figure III. 21 Variation de la forme de la raie H_α en fonction du pourcentage d'hydrogène introduit dans le plasma de pulvérisation sous argon. La visée est réalisée à 85 mm du centre de la cathode et les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau III. 1.

m : masse de l'atome d'hydrogène $m = 1,67.10^{-27}$ kg

c : vitesse de la lumière $c = 299\,792\,458$ m.s⁻¹

λ_0 : longueur d'onde caractéristique de la radiation observée $\lambda = 656,28$ nm pour H_{α} .

La distribution en énergie de translation des atomes d'hydrogène laisse apparaître un groupe d'atomes lents ($E < 1$ eV) et un groupe d'atomes rapides ($10 \text{ eV} \leq E \leq 100 \text{ eV}$). L'étude du rapport des intensités de la composante étroite et de la composante large en fonction de la distance au centre de la cible montre que les atomes de faible énergie sont plus nombreux au voisinage de la cathode. Ces atomes sont donc créés dans la LN ou désorbés de la cible. L'étude du diagramme des courbes de potentiel de H_2 , H_2^+ et H_2^- a montré que les réactions d'excitation dissociative de H_2 (réaction III. 13 du tableau III. 2) et d'excitation par impact électronique (réaction III. 14 du tableau III. 2) sont prépondérantes dans la formation des atomes d'hydrogène de faible énergie.

En ce qui concerne l'origine du groupe d'atomes d'hydrogène rapide, trois hypothèses sont envisageables :

- * l'ionisation dissociative de H_2 (réaction III. 15 du tableau III. 2)
- * l'ionisation dissociative d'états vibrationnellement excités de H_2 (réaction III. 16 du tableau III. 2)
- * phénomènes de surface.

III-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la décharge de pulvérisation stabilisée dans l'argon et dans les mélanges Ar- H_2 . Ce travail a été réalisé après avoir pris soin d'éliminer la vapeur d'eau du volume gazeux. La question suivante a été examinée : la décharge de pulvérisation est-elle du type cathode creuse ?

Après avoir rappelé quelques notions de base sur les décharges luminescentes basse pression à tension continue, nous avons confronté nos courbes tension de décharge-pression de fonctionnement aux résultats récemment obtenus à Nancy sur les cathodes creuses en titane. Cette approche montre que le système de pulvérisation ne fonctionne pas dans les conditions définies comme optimales pour une cathode creuse. Nous avons désigné le régime de fonctionnement sous le terme de "pseudo-décharge cathode-plane".

Les mécanismes d'excitation des constituants du plasma de pulvérisation sous argon pur (Ar , Ar^+ , Ti et Ti^+) ont été abordés par le biais de la littérature. Nos résultats expérimentaux montrent que la contribution des électrons énergétiques aux processus d'excitation des diverses espèces du plasma est faible à l'extérieur de la cathode. Dans l'espace inter-électrodes, ainsi qu'à l'intérieur de la cathode, l'excitation du titane neutre est contrôlée par le groupe des électrons thermalisés. La plus grande partie du matériau pulvérisé se dépose sous forme atomique à l'état fondamental.

Les mécanismes d'excitation du titane une fois ionisé sont plus complexes. Les observations spectroscopiques réalisées sous argon pur, ne nous ont pas permis de trancher entre les deux processus d'excitation généralement évoqués dans la littérature :

- * réaction de transfert de charge entre un atome de titane neutre et un ion argon
- * ionisation Penning entre un atome de titane neutre et un atome d'argon dans un état métastable.

Nous avons étudié les variations des paramètres électroniques, sur une période de la décharge redressée double alternance, à l'aide de sondes électrostatiques de Langmuir. Les résultats obtenus indiquent que la production des électrons primaires résulte en grande partie de l'émission thermoélectronique de la cathode non refroidie.

La stabilisation du plasma, consécutive à l'introduction d'hydrogène dans une décharge d'argon pur, exige une période d'environ deux heures. Ce phénomène est régi par une compétition entre le piégeage et le recyclage de l'hydrogène sur les surfaces métalliques continuellement recouvertes de titane.

La présence d'hydrogène dans l'argon réduit considérablement l'émission issue des états excités du titane une fois ionisé. Nous pensons que ce phénomène est une conséquence de la destruction des états métastables de l'argon par l'hydrogène atomique. Ceci nous permet d'attribuer l'excitation du titane une fois ionisé dans la lueur négative de la décharge de pulvérisation au mécanisme d'ionisation Penning.

CHAPITRE IV

ETUDE DU PROCEDE D'ELABORATION DE DEPOTS DE NITRURES DE TITANE

IV-1 INTRODUCTION

Pour élaborer des revêtements de nitrures de titane, il est nécessaire d'introduire de l'azote dans le mélange gazeux comprenant de l'argon et de l'hydrogène. Dans ce type de système, dit réactif, les conditions d'élaboration des dépôts sont étroitement liées aux multiples paramètres de traitement. Il est donc primordial de déterminer et de quantifier l'action de ces grandeurs sur les caractéristiques des revêtements, afin d'obtenir des conditions stables et reproductibles. Après avoir passé en revue les différents paramètres d'élaboration, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du débit de gaz réactif et de la distance cible-substrat sur la nature des produits obtenus. L'utilisation de la Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) permettra ensuite une ébauche de caractérisation du procédé de traitement. Les grandeurs accessibles à l'expérience ne sont pas suffisantes pour accéder directement à une compréhension globale des phénomènes se produisant en pulvérisation réactive. Pour parvenir à un tel résultat, nous avons cherché à établir une formulation phénoménologique par le biais d'un modèle mathématique. Ce type de construction permet en retour une extraction des variables fondamentales permettant d'assurer la maîtrise du procédé. Nous terminerons ce chapitre en examinant les différentes solutions technologiques conduisant à l'établissement de conditions de pulvérisation réactive stables. Dans ce contexte, la SEO se présente comme une alternative très intéressante au contrôle des procédés industriels mettant en œuvre la pulvérisation cathodique réactive.

IV-2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE TRAITEMENT SUR LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS

IV-2.1 Aspects généraux

Comme nous avons pu le constater au paragraphe III-2. 2, la pression, la tension et le courant de décharge sont des paramètres fortement couplés. Etant donné que l'incorporation d'impuretés dans les revêtements est minimisée à basse pression et que la vitesse de pulvérisation est directement proportionnelle au courant de décharge, il ne reste qu'une très faible latitude pour le réglage de ces trois paramètres.

Dans la plupart des techniques de dépôt assistées plasma, le substrat est soumis à un bombardement ionique par application d'une tension négative pendant la phase de traitement. La valeur de la tension de polarisation (V_{pol}) est un paramètre dont les effets sur la nature des films de nitrures de titane sont multiples. La figure IV.1, librement adaptée de l'étude bibliographique réalisée par D. MAHEO (163), illustre la diversité et la complexité des mécanismes mis en jeu. Compte-tenu de ces remarques, le paramètre tension de polarisation a été fixé à une valeur de -150 Volts pour tous les dépôts réalisés dans cette étude.

La température atteinte par les substrats au cours d'un traitement est fixée par le rayonnement thermique issu de la cathode que nous avons utilisée. Le bombardement ionique résultant de l'application d'une tension de polarisation n'a qu'un effet secondaire sur la valeur de ce paramètre de traitement (figure II.20).

La nature du matériau qui constitue les échantillons peu avoir une incidence sur les conditions de germination et de croissance des produits élaborés. Elle a une grande influence sur la mesure des propriétés mécaniques, telles que la dureté ainsi que la tenue mécanique (99, 167-169). Dans cette étude, nous avons choisi un acier inoxydable (paragraphe I-6.1.a) comme support pour des raisons de commodité de préparations des échantillons. Ce paramètre étant fixé, nous devons aussi tenir compte de l'usure de la cible relative à son temps de fonctionnement.

Deux paramètres de traitement ont retenu notre attention : la distance entre le centre de la cathode et le substrat (d_{cs}) ^{note IV. a} et le débit d'azote introduit dans le mélange gazeux (dN_2).

note IV. a : Par soucis de simplification, nous utiliserons indifféremment les expressions distance cathode-substrat, cible-substrat, distance d'élaboration ou encore dcs à la place de l'expression distance centre de la cathode-substrat.

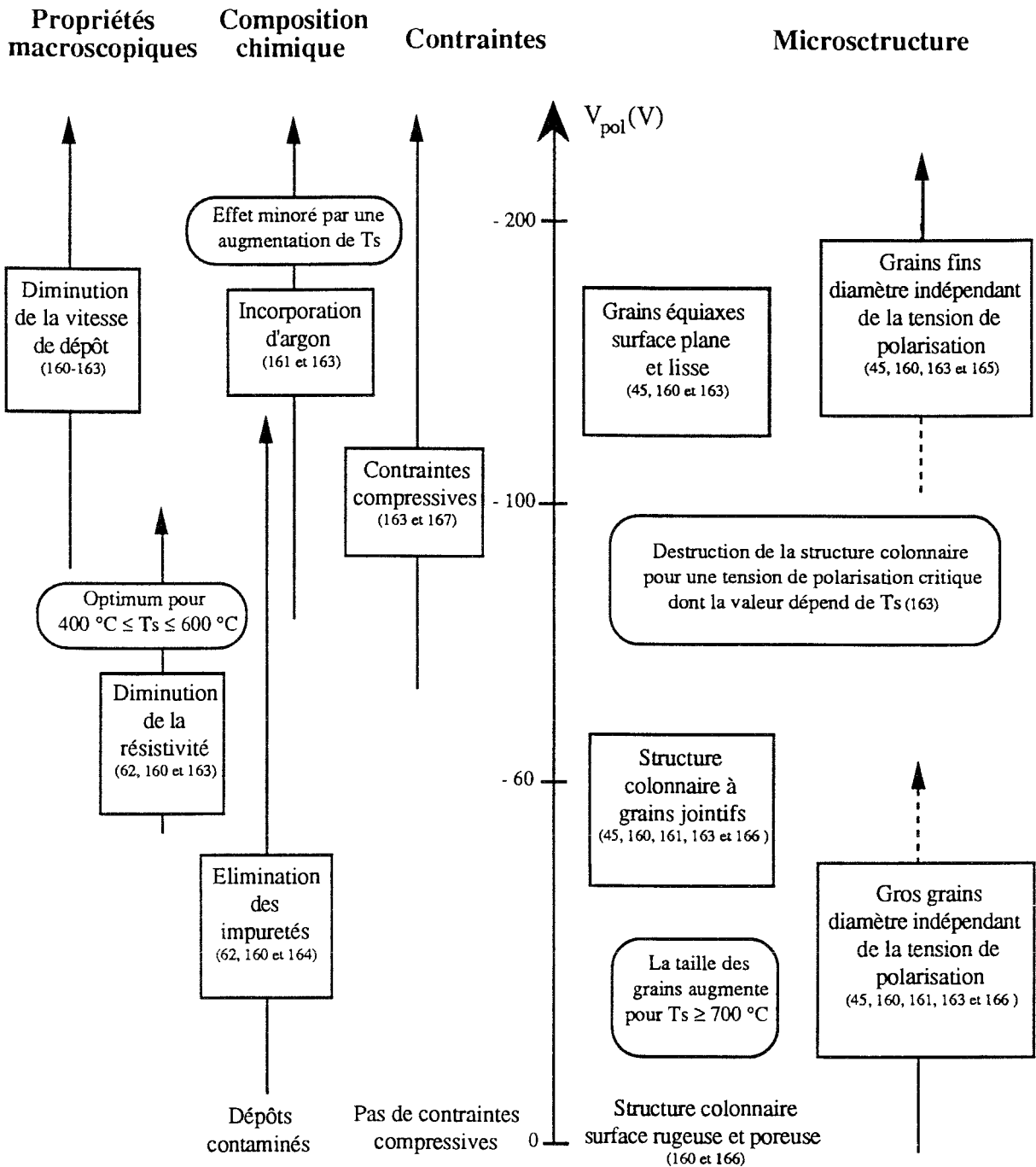


Figure IV.1

Effets de la polarisation et de la température des substrats (T_s) sur la nature des films de nitrures de titane obtenus par pulvérisation réactive (d'après la référence 163).

IV-2.2 Influence de la distance cathode-substrat sur la nature des produits obtenus

A l'aide du porte-substrat polarisable décrit au paragraphe I-2.3, il est possible de revêtir simultanément des échantillons placés à différentes distances d_{cs} (70, 120 et 180 mm). La figure IV.2 représente l'évolution de la vitesse de dépôt **note IV. b** et de la température d'élaboration en fonction de d_{cs} ceci pour l'expérience I décrite dans le tableau IV.1. Les diagrammes de diffraction des rayons X associés aux revêtements (figure IV.3) montrent que leur composition est également affectée par ce paramètre de traitement. En accord avec le diagramme de phase du système titane-azote présenté sur la figure IV.4 et comme l'avaient montré P. JACQUOT et H. MICHEL (16, 170, 171), la composition du dépôt varie de la solution solide d'azote dans le titane α (Ti_{α}), près de la cathode, au nitrure de titane TiN_{δ} pour les grandes valeurs de d_{cs} . Nous obtenons les résultats suivants :

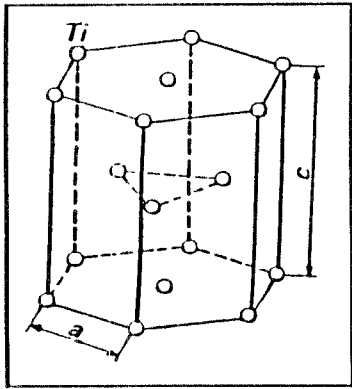
- * Pour $d_{cs} = 70$ mm, le dépôt est monophasé; il est constitué du nitrure de titane Ti_2N_{ϵ} de structure quadratique type anti-rutile **note IV. c**.
- * Pour $d_{cs} = 120$ mm, le dépôt est biphasé; il est constitué des phases Ti_2N_{ϵ} et TiN_{δ} . **note IV. d**
- * Pour $d_{cs} = 180$ mm, le dépôt est monophasé; il est constitué de la phase TiN_{δ} à structure cubique à faces centrées du type NaCl. La pénétration des rayons X est suffisante en regard de l'épaisseur du dépôt (2 μm) pour faire apparaître les réflexions caractéristiques du substrat austénitique (phase γ).

On remarque qu'à $d_{cs} = 120$ mm, toutes les réflexions de la phase δ du nitrure de titane sont observées, alors que pour $d_{cs} = 180$ mm, le dépôt monophasé présente une texture unique $\langle 200 \rangle$. L'élargissement de la réflexion (200), que l'on observe pour $d_{cs} = 180$ mm, est lié à l'évolution de la taille des grains de nitrure de titane qui décroît lorsque la température d'élaboration augmente (26). Les explications concernant la transition entre les textures $\langle 111 \rangle$ et $\langle 200 \rangle$ sont contradictoires. D'après certains auteurs (177), elle se produirait lors d'une augmentation de la tension de polarisation des substrats, pour d'autres (178) elle serait due à une augmentation de la température des échantillons. Comme nous observons un comportement en

note IV. b : Les vitesses de dépôt sont obtenues par l'intermédiaire de l'épaisseurs des revêtements, mesurée sur des coupes métallographiques ou par la méthode du calotest décrite dans la référence 26.

note IV. c : Pour plus de détails sur les structures des différents nitrures de titane, se reporter aux références 16 et 26.

note IV. d : Le mélange de phase ($Ti_2N_{\epsilon} + TiN_{\delta}$) est parfois identifié dans les revêtements titane-azote (173-175), la phase Ti_2N_{ϵ} seule est très rarement obtenue (176).



Structure du
titane α

Phases constituant les
revêtements titane-azote

Structure du
nitrure de titane δ

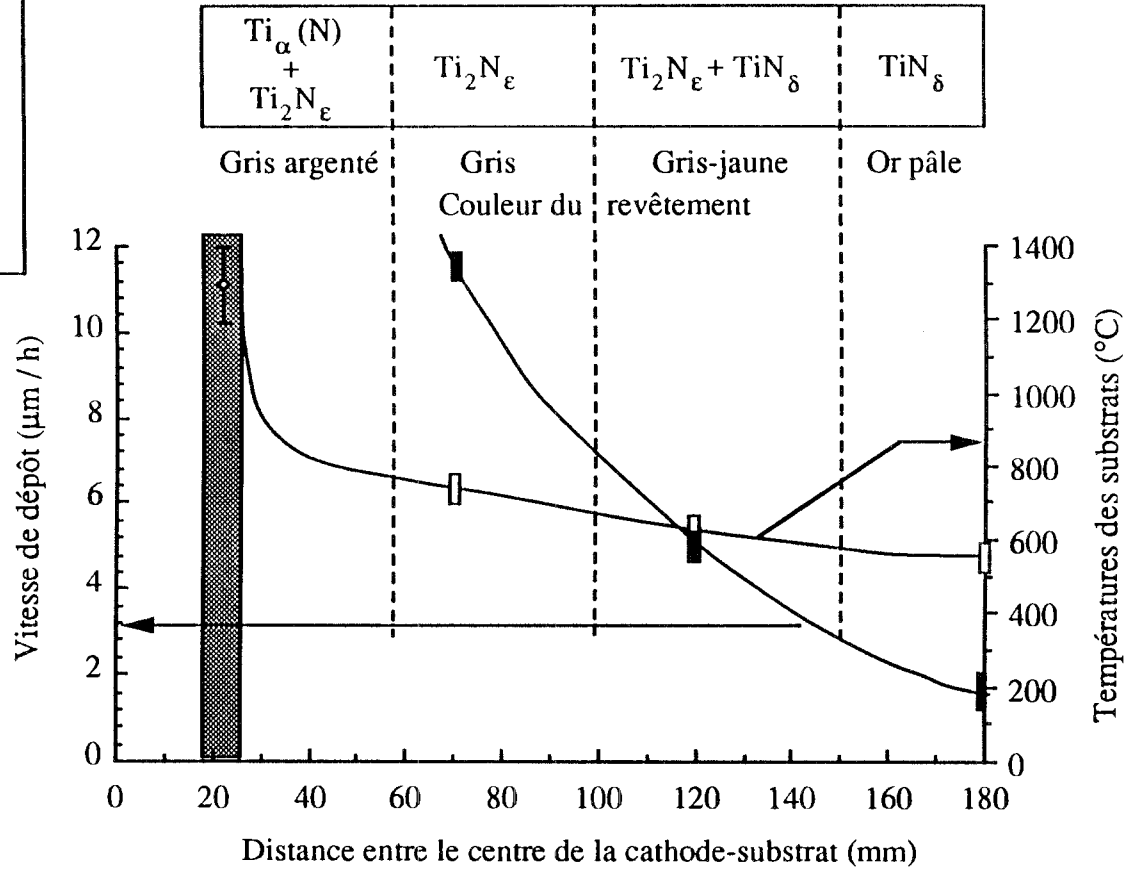
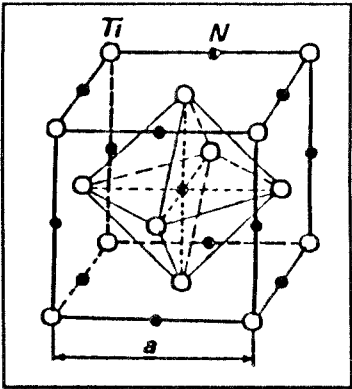


Figure IV. 2 Evolution de la vitesse de dépôt et de la température des substrats en fonction de leur position par rapport au centre de la cible (expérience 1 du tableau IV.1). Identification des phases constituant les dépôts.

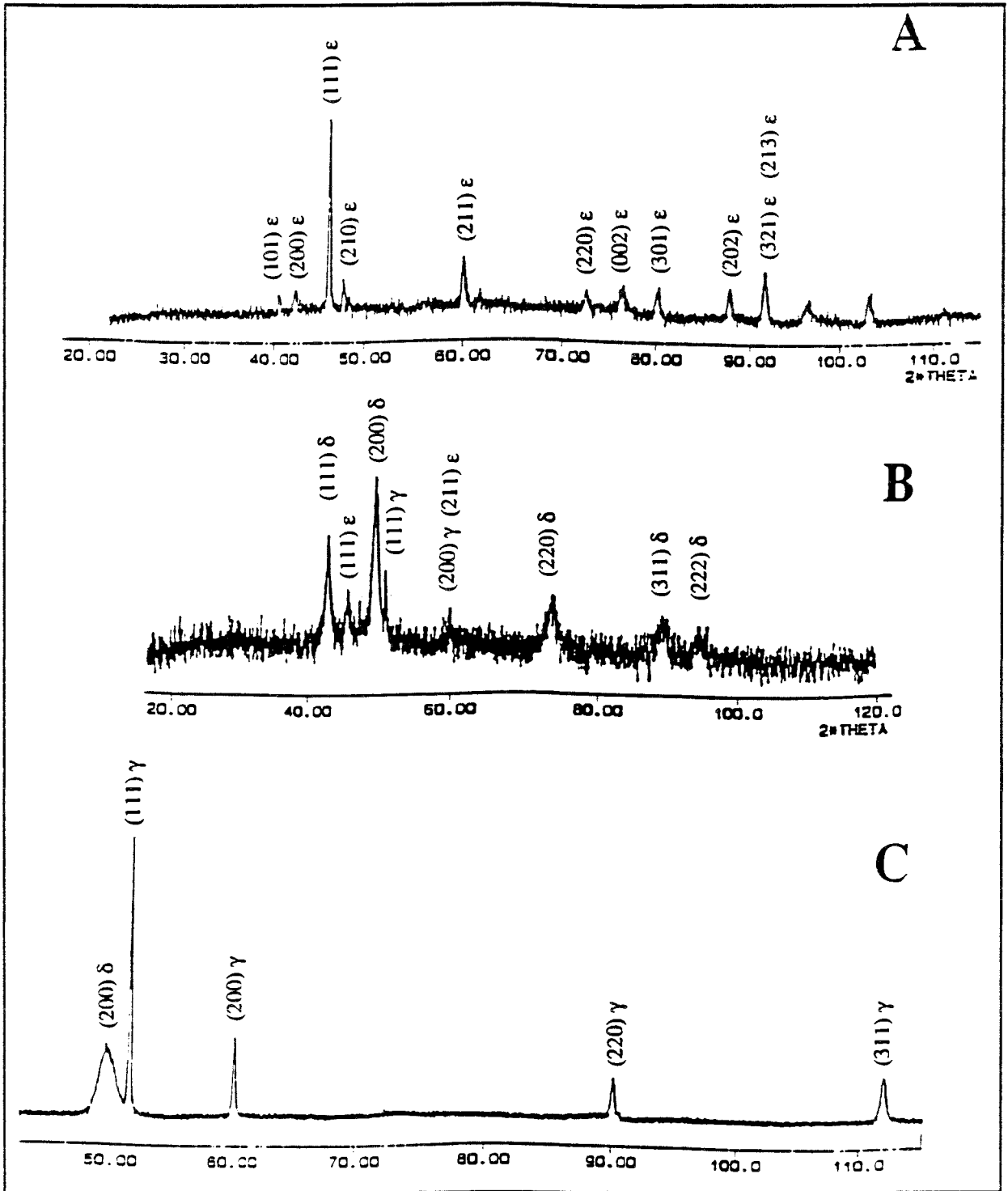


Figure IV.3

Diagrammes de diffraction des rayons X, obtenus à l'aide de la raie K_{α} (moyenne) du cobalt ($\lambda = 0,17902 \text{ nm}$), pour des dépôts réalisés à différentes distances de la cathode dans les conditions de l'expérience I décrite dans le tableau IV.1.

A / distance cathode-substrat : 70 mm

B / distance cathode-substrat : 120 mm

C / distance cathode-substrat : 180 mm

Conditions de traitement	Expérience I	Expérience II	Expérience III
Tension de décharge V_E (V)	- 1700	-1800	- 1800 (-1500)
Courant de décharge I_E (A)	2,8	2,6	3
Pression de décharge (Pa)	5	5	5
Débit d'argon (nccm) / % dans le mélange	49,3 / 74 %	49,9 / 75 %	49,3 / 74 %
Débit de H_2 (nccm) / % dans le mélange	10,7 / 16 %	8,6 / 13 %	7,4 / 11 %
Débit de N_2 (nccm) / % dans le mélange	6,5 / 10 %	8,2 / 12 %	10 / 15 %
Tension appliquée au porte-substrat (V)	-150	- 150	- 150
Etat de fonctionnement de la cible (heures)	4	47	50
Temps de traitement (min)	90	100	160
Distance d'élaboration (mm)	70, 120 et 180	70, 120 et 180	70, 120 et 180

Tableau IV.1 Conditions de traitement pour l'obtention de revêtements de nitrures de titane.

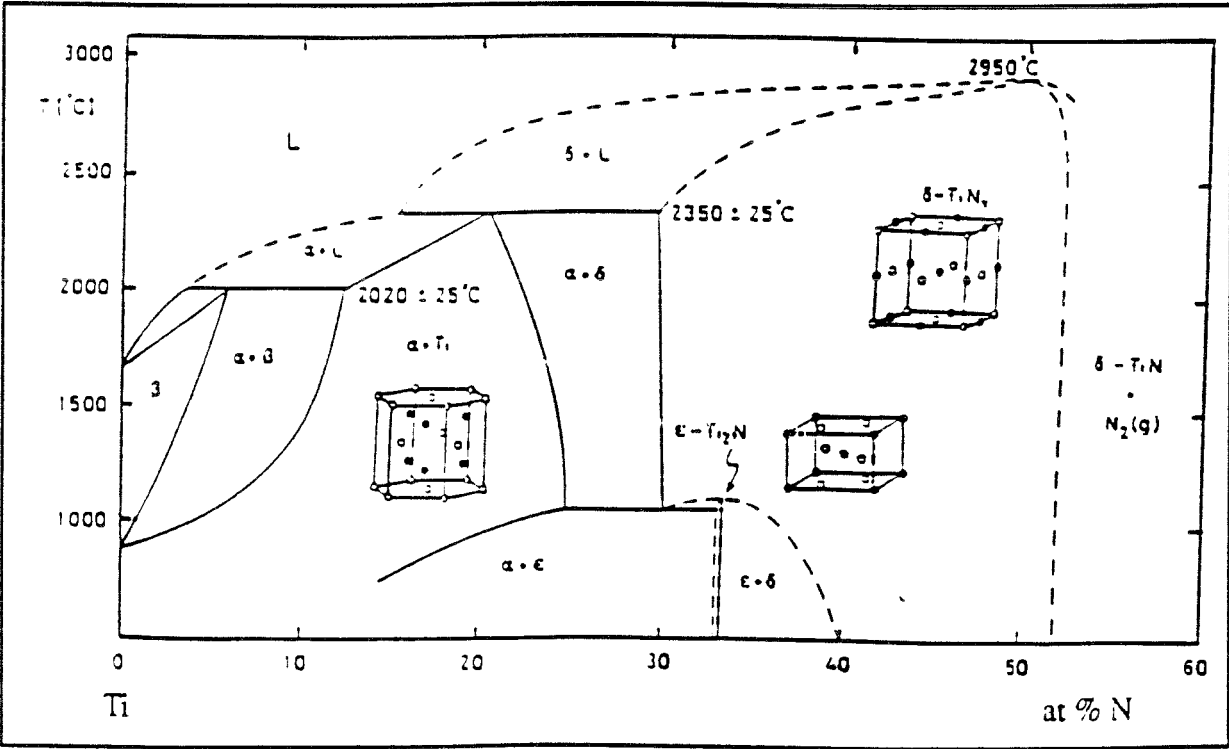


Figure IV.4 Diagramme de phase pour le système titane-azote d'après M. A. Mc CLAINE et C. P. COPPEL (172).

contradiction avec ces interprétations, nous pensons que c'est la densité de courant sur les substrats qui gouverne le mécanisme de la transition $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 200 \rangle$.

Nous avons cherché à exprimer la variation de la vitesse de dépôt (V_{dep}) en fonction de d_{cs} sous forme d'une relation. Les résultats présentés sur la figure IV.5 permettent d'établir :

$$v_{dep} \approx \frac{K}{(d_{cs})^2}$$

où K est une constante exprimée en $m^3 s^{-1}$

(IV. 1)

La figure IV.5 montre qu'il existe en outre de grandes différences entre les vitesses de dépôts pour les expériences I et II. Nous les attribuons à l'érosion de l'émetteur de matière après plus de 40 heures de fonctionnement.

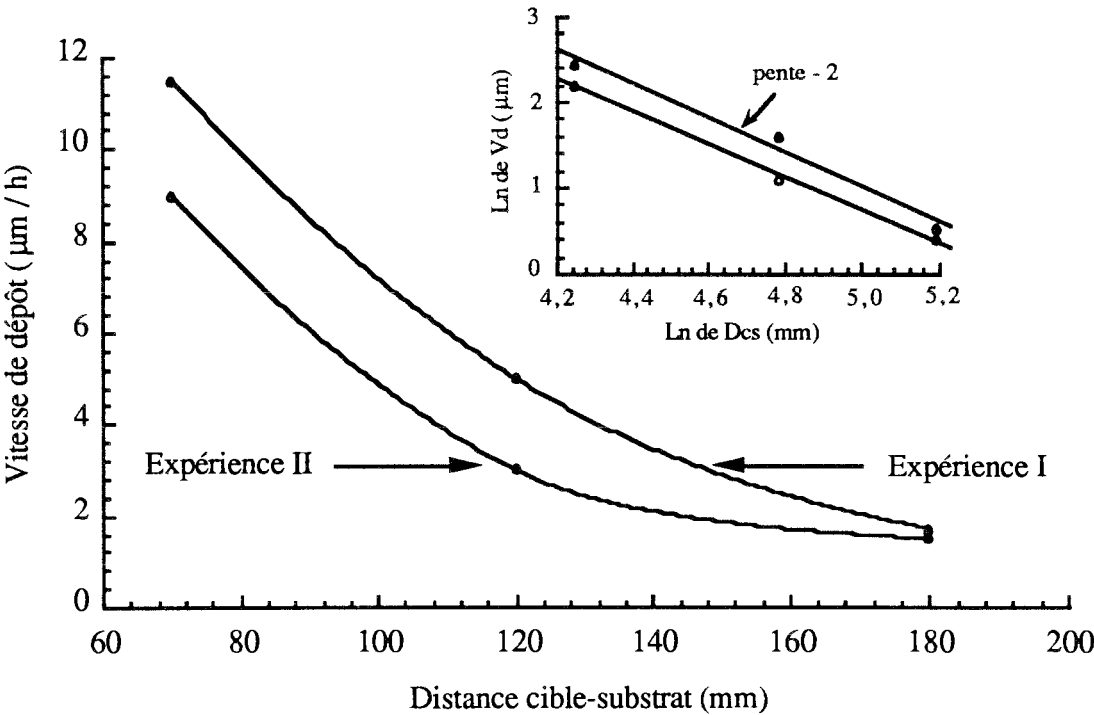


Figure IV.5 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance cible-substrat pour les expériences I et II décrites dans le tableau IV.1. Diagramme log-log montrant que la vitesse de dépôt évolue proportionnellement à $(d_{cs})^{-2}$.

IV-2.3 Influence du débit d'azote sur la nature des produits obtenus

a- Nature des produits obtenus à différentes distances d'élaboration en fonction du pourcentage d'azote

L'expérience I a été renouvelée pour différents débits d'azote injectés dans le réacteur (expériences II et III du tableau IV.1). Nous avons ainsi constaté qu'il existe une forte corrélation entre le débit de gaz réactif et la structure des dépôts élaborés. En particulier, pour un mélange gazeux contenant 15 % d'azote, les revêtements sont constitués de la phase δ -TiN_x, ceci quelle que soit la distance d'élaboration (figure IV.6).

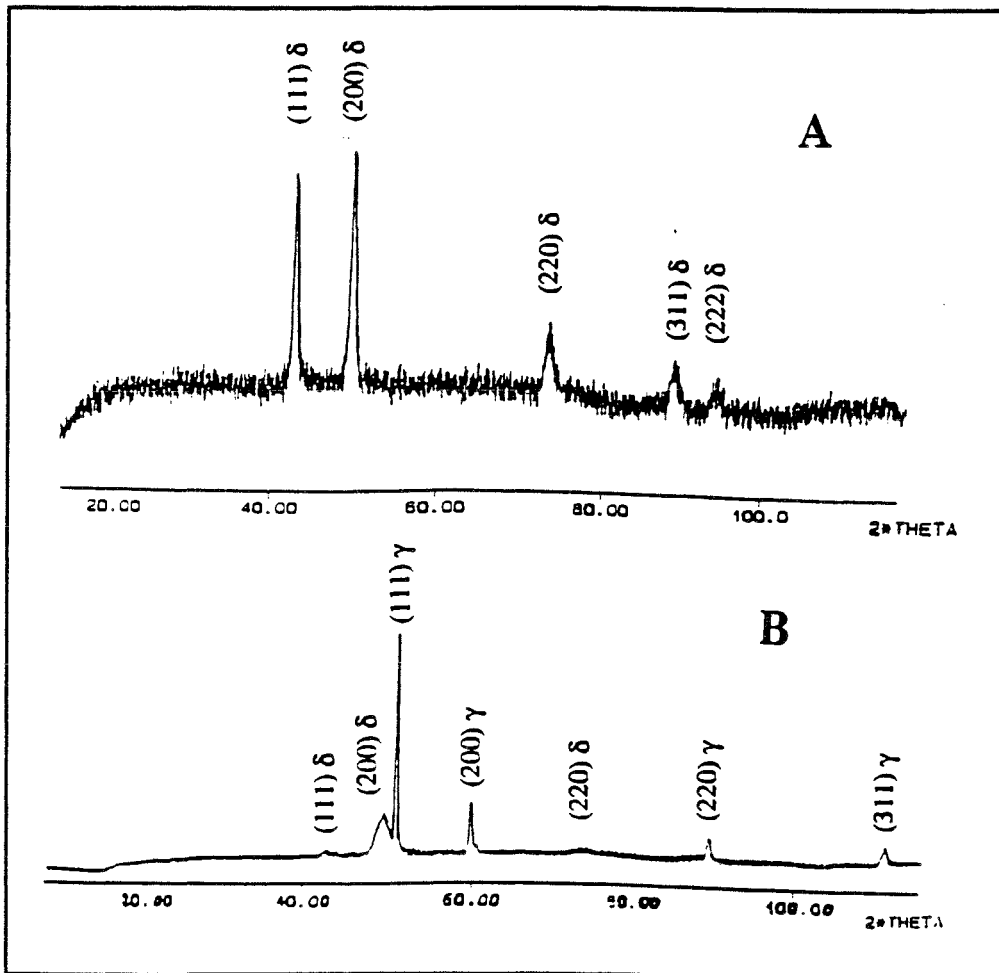


Figure IV.6 Diagrammes de diffraction des rayons X, obtenus à l'aide de la raie K_{α} (moyenne) du cobalt ($\lambda = 0,17902 \text{ nm}$), pour des dépôts réalisés à différentes distances de la cathode dans les conditions de l'expérience II décrite dans le tableau IV.1. A / distance cathode-substrat : 70 mm
B / distance cathode-substrat : 180 mm.

L'ensemble des résultats obtenus en fonction des deux paramètres de traitement que sont la distance d'élaboration et le pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux injecté est représenté schématiquement sur la figure IV.7 *note IV. e.*

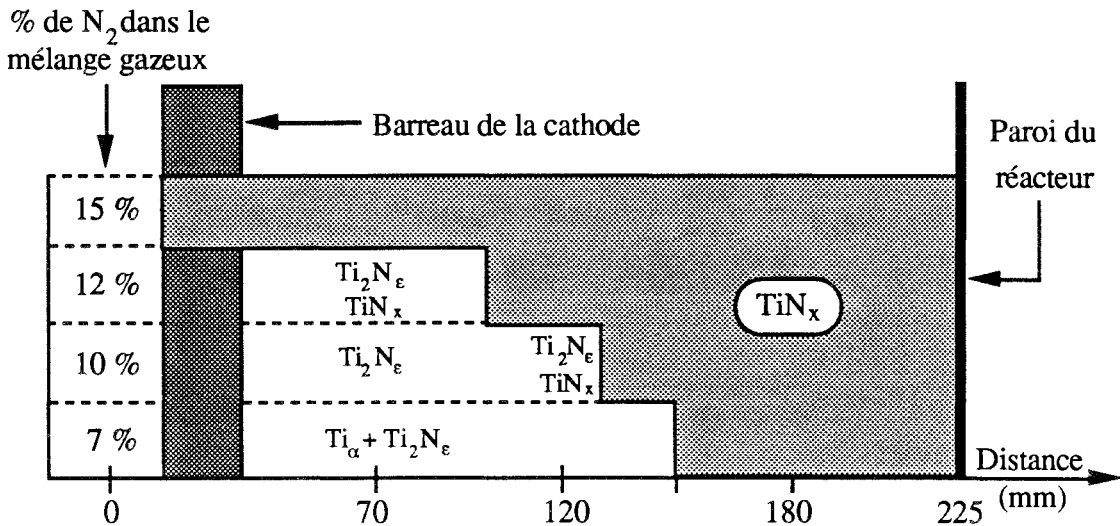


Figure IV.7 *Evolution de la structure des dépôts de titane-azote en fonction de d_{cs} et du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux.*

b- Revêtement multicouche obtenu par augmentation progressive du débit d'azote

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes conduisant à l'élaboration des revêtements titane-azote, nous avons réalisé un dépôt multicouche en introduisant différents débits de gaz réactif au cours d'une même expérience (figure IV.8), dont les modalités sont décrites dans le tableau IV.2. Le substrat est porté au potentiel flottant sans avoir été préalablement décapé.

Des analyses de ce dépôt ont été réalisées par microsonde électronique et spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), à partir d'une coupe transversale de l'échantillon revêtu. La figure IV.9 montre les résultats obtenus par SIMS pour le titane, le fer, le carbone et l'azote. Dans ce type d'expérience, c'est la largeur du faisceau d'ions gallium qui définit la résolution de la mesure (400 nm pour une tension d'accélération de 20 kV et un courant de 1 nA).

note IV. e : Le pourcentage d'azote est calculé directement à partir des débits de gaz injectés dans la décharge (tableau IV.1).

On constate la présence d'oxygène aux interfaces substrat-revêtement et revêtement-enrobage, le signal étant particulièrement intense à l'interface substrat-revêtement. Le signal titane décroît régulièrement alors que le débit d'azote injecté dans le réacteur augmente. Le signal azote passe, quant à lui, par un maximum pour une épaisseur du revêtement de 65 μm . Il convient cependant d'être prudent dans l'interprétation de ce résultat, l'intensité du signal azote étant très faible vis-à-vis de celle des autres signaux (179).

Phases de traitement	1	2	3	4	5	6	7
Débit de N_2 (nccm)	0	1,4	2,7	4	5,3	7	15,4
% dans le mélange gazeux	0	2	4	6	8	10	20
Tension de décharge V_E (V)	1750	1750	1750	1750	1800	1800	1950 1400
Courant de décharge I_E (A)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Pression de décharge (Pa)	7,1	7	7	6,9	6,9	6,8	6,9/7,4
Débit d'argon (nccm)	66,7	65,6	63,4	62,6	62	60,5	61,8
Tension appliquée au porte-substrat (V)	V_f	V_f	V_f	V_f	V_f	V_f	V_f
Temps de stabilisation du mélange (min)	80	65	110	40	75	70	60
Temps de mesure par SEO (min)	80	70	50	80	75	70	70
Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	470	450	450	442	447	450	442-400
Distance d'élaboration (mm)	135	135	135	135	135	135	135

Tableau IV.2 Conditions de traitement pour l'obtention du revêtement multicouche.

La MSE permet de doser directement le titane et l'oxygène, le dosage de l'azote est malheureusement très délicat en raison du recouvrement des émissions K_{α} de l'azote et L_{α} du titane. Nous avons tout de même calculé la concentration en azote dans le revêtement multicouche en l'estimant au complément à 100 % de la somme des concentrations en titane et en oxygène (180-182). La largeur du faisceau électronique limite à 1 μm la résolution des analyses effectuées en MSE.

L'évolution de la concentration en titane, en azote et en oxygène dans l'épaisseur du revêtement multicouche est représentée sur la figure IV.10. La concentration en azote ne devient significative que pour une épaisseur d'environ 30 μm , elle atteint une valeur maximale de ~ 40 at %. Cette concentration maximale des films de nitrures de titane avait également été obtenue par P. JACQUOT, à l'aide de différentes techniques d'analyse physiques (16,171).

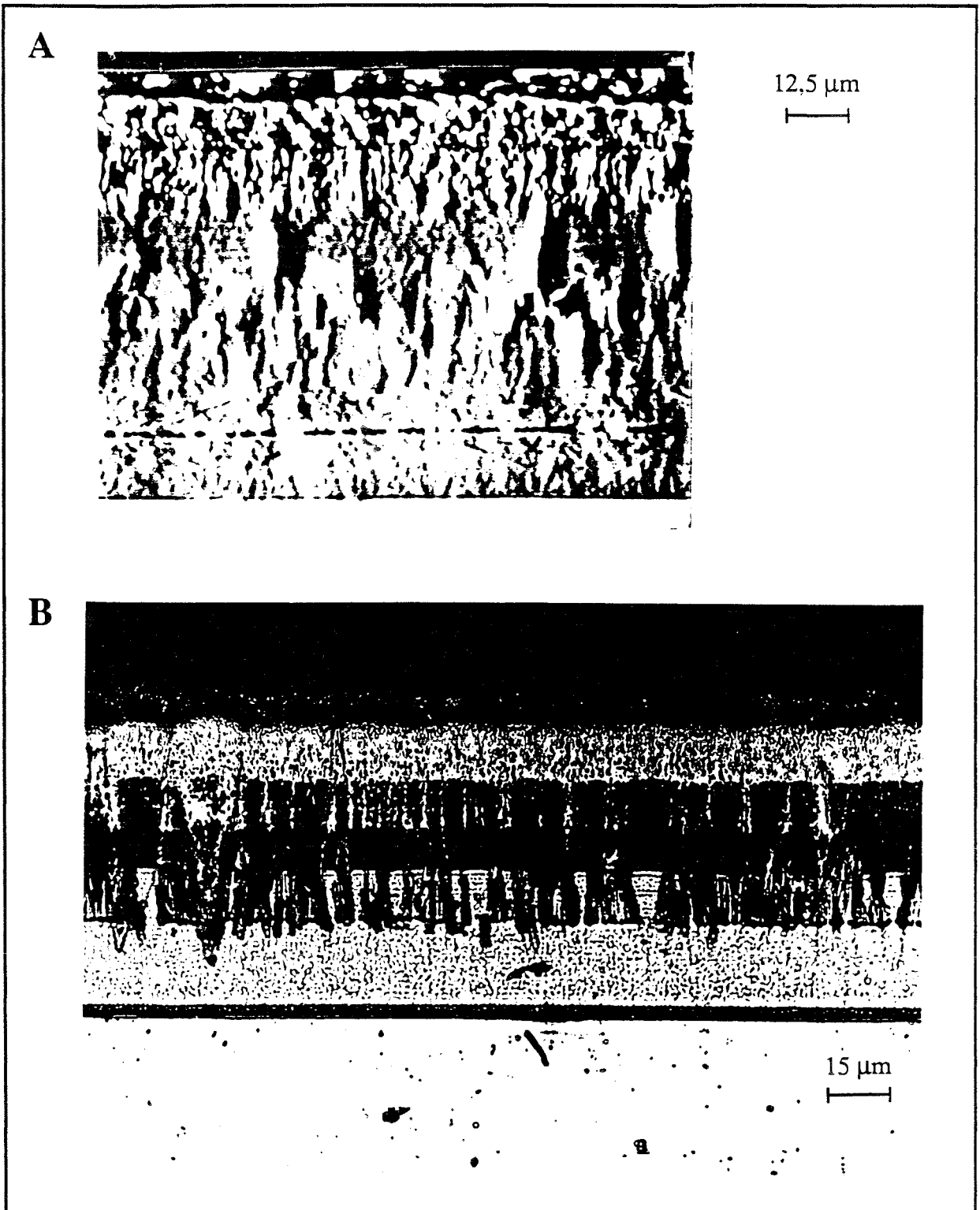


Figure IV.8 *A) Image des électrons rétrodiffusés et B) micrographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon revêtu multicouche.*

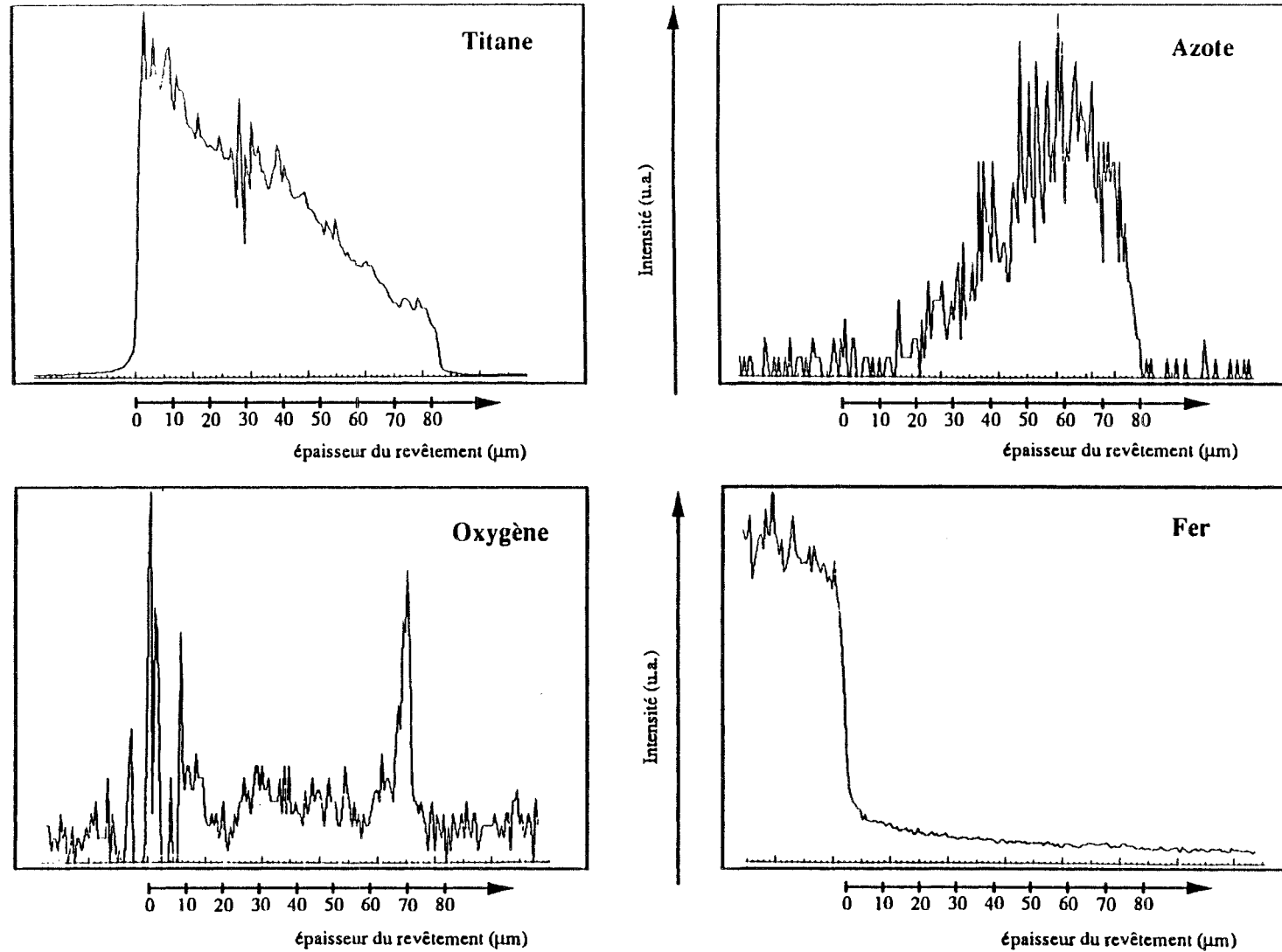


Figure IV.9 Profils SIMS obtenus à partir d'une coupe transversale de l'échantillon revêtu multi-couche

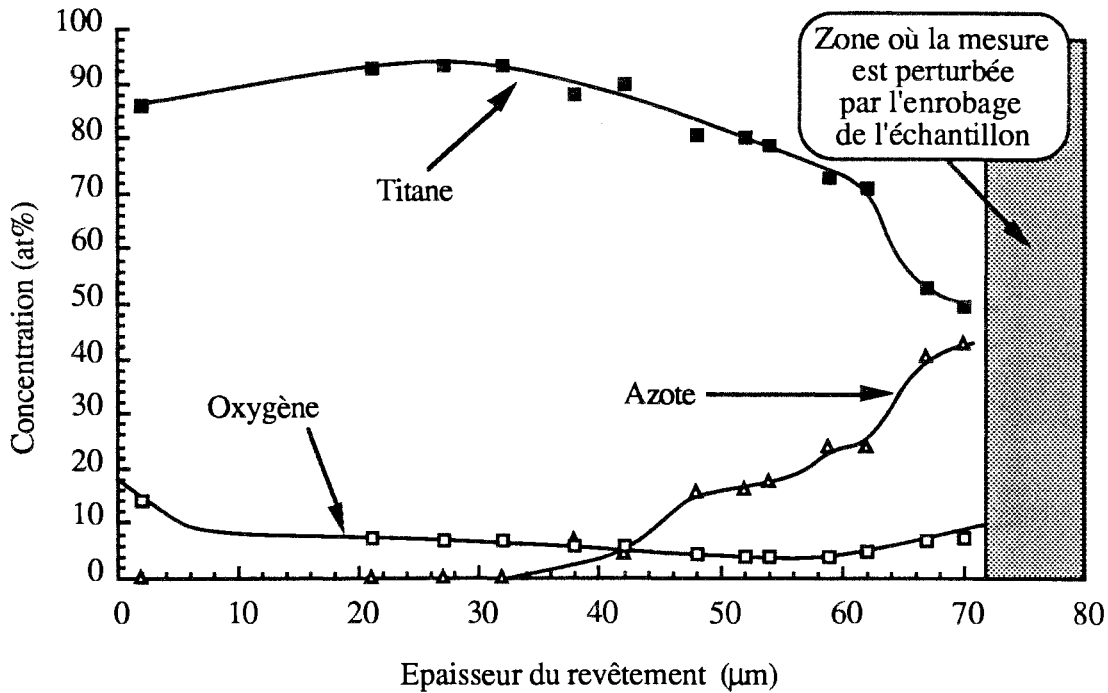


Figure IV.10 *Profils de concentration en titane, azote et oxygène obtenus par micro-sonde électronique à partir d'une coupe transversale de l'échantillon revêtu multicouche.*

La composition en azote de la phase δ du nitrure de titane peut varier de ~ 33 at % à ~ 52 at % comme le montre le diagramme de phase du système titane-azote (figure IV. 4). Ces variations sont souvent exprimées par l'intermédiaire de la formule chimique TiN_x où x est le coefficient de stœchiométrie qui est en fait le rapport de la concentration en azote sur la concentration en titane (N / Ti). La figure IV. 11 représente l'évolution des rapports de concentration N / Ti et O / Ti obtenus à partir des résultats reportés sur le figure IV. 10. Les valeurs prises par le rapport de concentration O / Ti montrent qu'il faut en fait considérer la formation d'un oxynitrure de titane de formule chimique TiN_xO_y ^{note IV. f}. La présence d'un enrobage a rendu impossible l'analyse des 10 derniers microns du revêtement. Cependant, l'augmentation de la concentration en oxygène pour une épaisseur supérieure à 60 μm (figure IV.10), la forme du profil SIMS de l'azote (figure IV.9) ainsi que la couleur brune de la surface du revêtement indiquent une diminution du coefficient de stœchiométrie x . Comme l'analyse par diffraction des rayons X a révélé uniquement la présence de la phase $\text{TiN}_x \delta$ (sur les 5 derniers microns du revêtement en raison de la pénétration des rayons X), on peut penser que $0,5 < x < 0,8$ sur les 10 derniers microns du revêtement multicouche .

note IV. f : Dans cette formule x représente le rapport de la concentration en azote sur la concentration en titane (N / Ti sur la figure IV. 11) et y représente le rapport de la concentration en oxygène sur la concentration en titane (O / Ti sur la figure IV. 11)

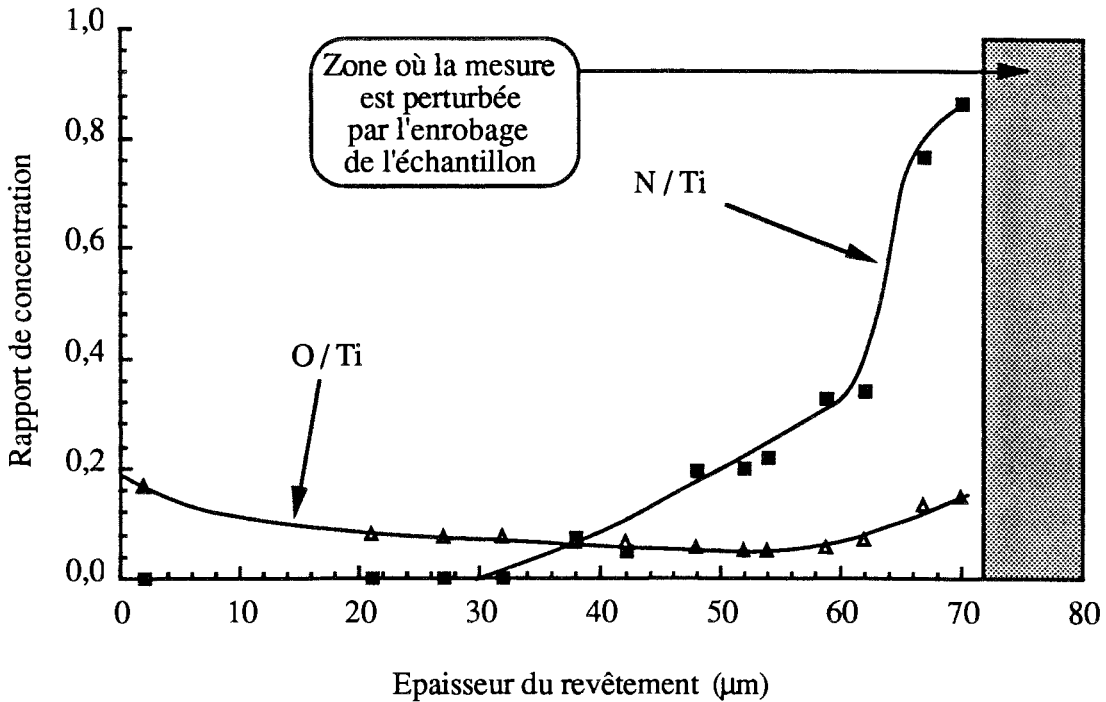


Figure IV.11 Evolution des rapports de concentrations N / Ti (x) et O / Ti (y), obtenus à partir des données représentées sur la figure IV. 10, en fonction de l'épaisseur du revêtement multicouche.

IV-3 CARACTERISATION DU PROCEDE D'ELABORATION PAR SEO

IV-3.1 Observation du plasma réactif par Spectroscopie d'Emission Optique SEO)

Au cours de l'expérience décrite dans le tableau IV.2, nous avons réalisé des mesures par SEO à différentes distances de visée pour les différents débits d'azote injecté dans le réacteur (d_{N_2}). Les résultats obtenus sont comparables aux mesures antérieures réalisées par A. RICARD et al (183)

a- Variations de l'émission de l'argon avec la distance de visée et le débit d'azote

L'émission de deux raies d'argon neutre ($\lambda = 419,2$ nm et $\lambda = 696,5$ nm) et de deux raies d'argon une fois ionisé ($\lambda = 427,7$ nm et $\lambda = 480,6$ nm) a été étudiée. Ces quatre raies ayant un comportement identique, seules les variations de la raie $\lambda = 696,5$ nm ont été représentées. La figure IV.12 présente les variations en fonction de la distance de visée. Les

variations en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux sont représentées sur la figure IV.13. L'observation de ces figures permet de constater la faible influence du pourcentage d'azote sur l'émission de l'argon neutre ou ionisé.

b- Variations de l'émission du titane neutre avec la distance de visée et le débit d'azote

Deux raies de titane neutre ($\lambda = 334,9$ nm et $\lambda = 521$ nm) ont été étudiées. Etant donné le comportement identique de ces deux raies, seules les variations de la raie $\lambda = 521$ nm ont été représentées. La figure IV.14 présente les variations en fonction de la distance de visée, les variations en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux sont représentées sur la figure IV.15. La figure IV.14 montre que l'influence de l'azote injecté dans le réacteur ne se fait sentir que pour des mélanges contenant 20 % de N_2 quand la visée est réalisée à l'intérieur de la cathode. Par contre, l'intensité des raies d'émission du titane neutre augmente avec le pourcentage d'azote contenu dans le mélange quand la visée est effectuée en dehors de la cible (figure IV.14). Nous n'avons pas trouvé d'interprétation satisfaisante pour expliquer ce résultat. Sur la figure IV. 15, nous avons représenté l'intensité de la raie Ti : $\lambda = 521$ nm avant et après nitruration de la cible dans le mélange contenant 20 % d'azote (voir les paragraphes IV-3.1d et IV-4.1).

c- Variations de l'émission du titane une fois ionisé avec la distance de visée et le débit d'azote

Deux raies de titane une fois ionisé ($\lambda = 334,9$ nm et $\lambda = 368,5$ nm) ont été étudiées. Etant donné le comportement identique de ces deux raies, seules les variations de la raie $\lambda = 368,5$ nm ont été représentées. La figure IV.16 présente les variations en fonction de la distance de visée, les variations en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux sont représentées sur la figure IV.17. L'influence de l'azote est faible tant que le pourcentage de N_2 reste inférieur à 20 %. Contrairement à l'émission du titane neutre, on observe une nette diminution du signal Ti^+ , aussi bien au niveau de la cible qu'à l'extérieur de celle-ci. Si on compare les résultats des figures IV.15 et IV.17, on constate que l'émission de Ti^+ reflète mieux les variations de la concentration en titane dans le revêtement multicouche (figure IV.10) que l'émission du titane neutre.

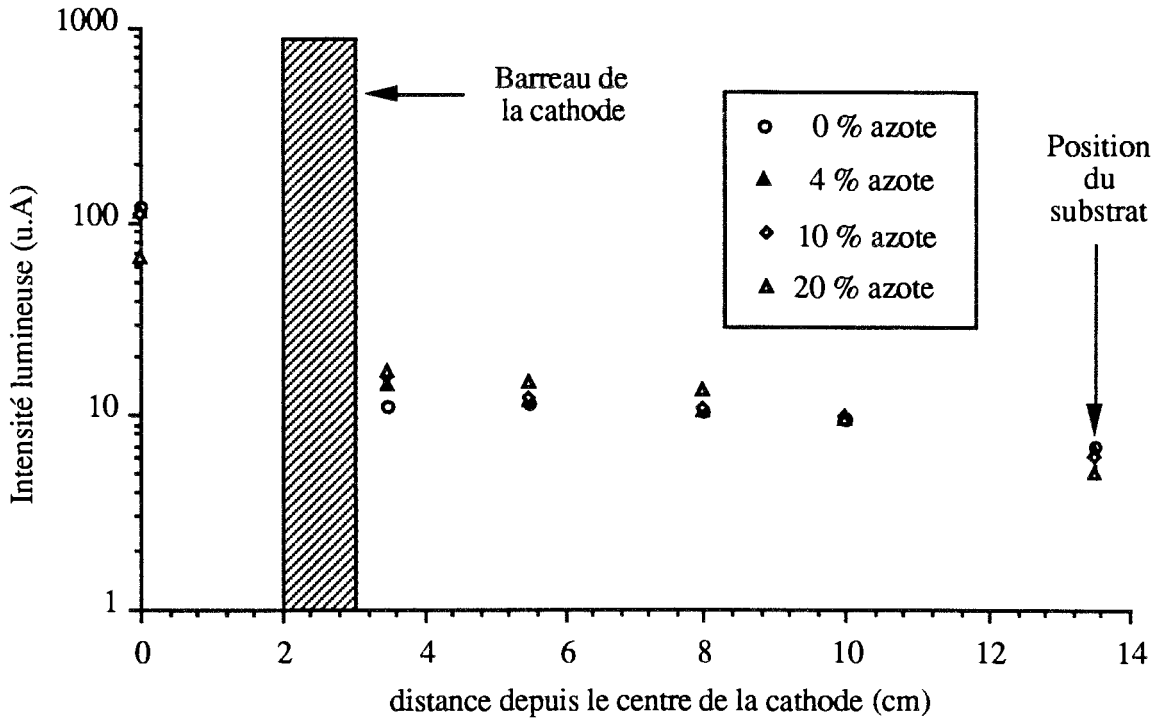


Figure IV.12 Evolution de l'émission de la raie Ar : $\lambda = 696,5 \text{ nm}$ en fonction de la distance pour différents pourcentages d'azote (expérience décrite dans le tableau IV.2).

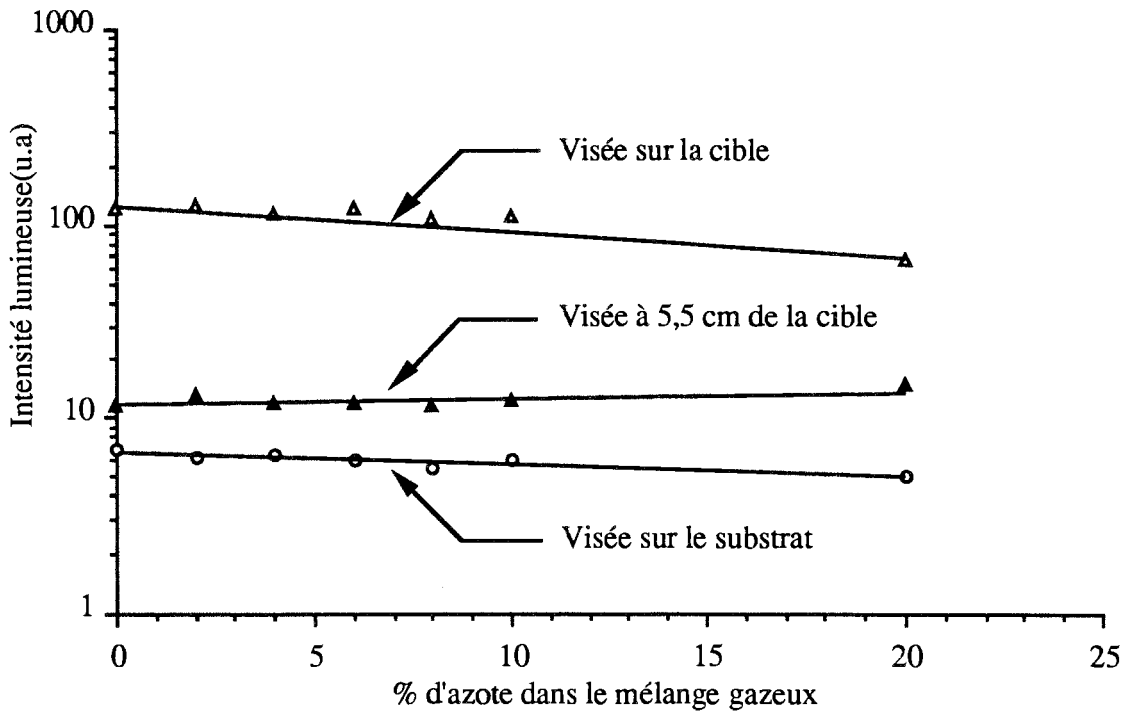


Figure IV.13 Evolution de l'émission de la raie Ar : $\lambda = 696,5 \text{ nm}$ en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux (expérience décrite dans le tableau IV.2).

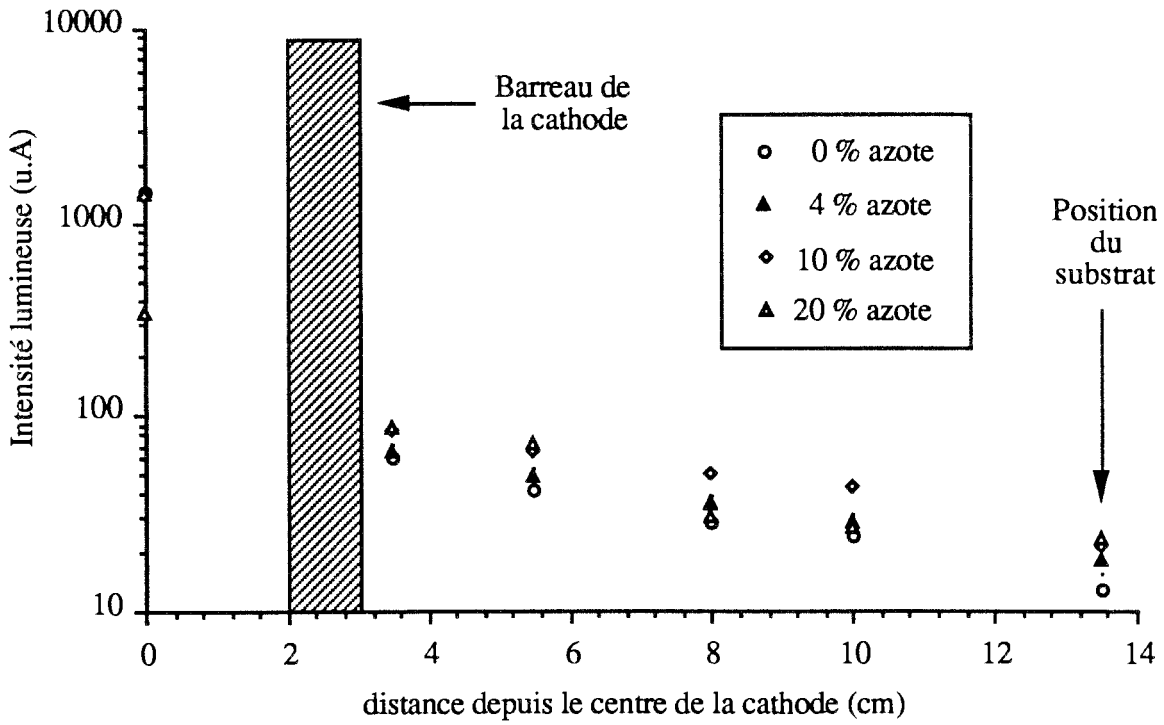


Figure IV.14 Evolution de l'émission de la raie Ti : $\lambda = 521,04 \text{ nm}$ en fonction de la distance pour différents pourcentages d'azote (expérience décrite dans le tableau IV.2).

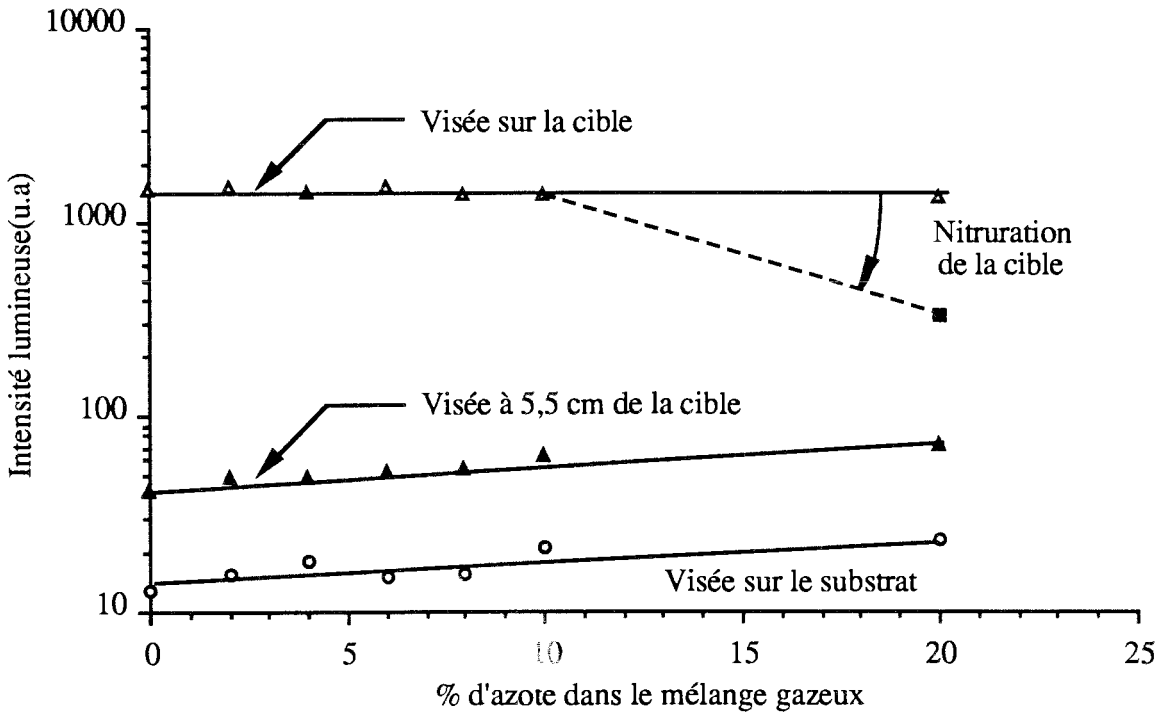


Figure IV.15 Evolution de l'émission de la raie Ti : $\lambda = 521 \text{ nm}$ en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux (expérience décrite dans le tableau IV.2).

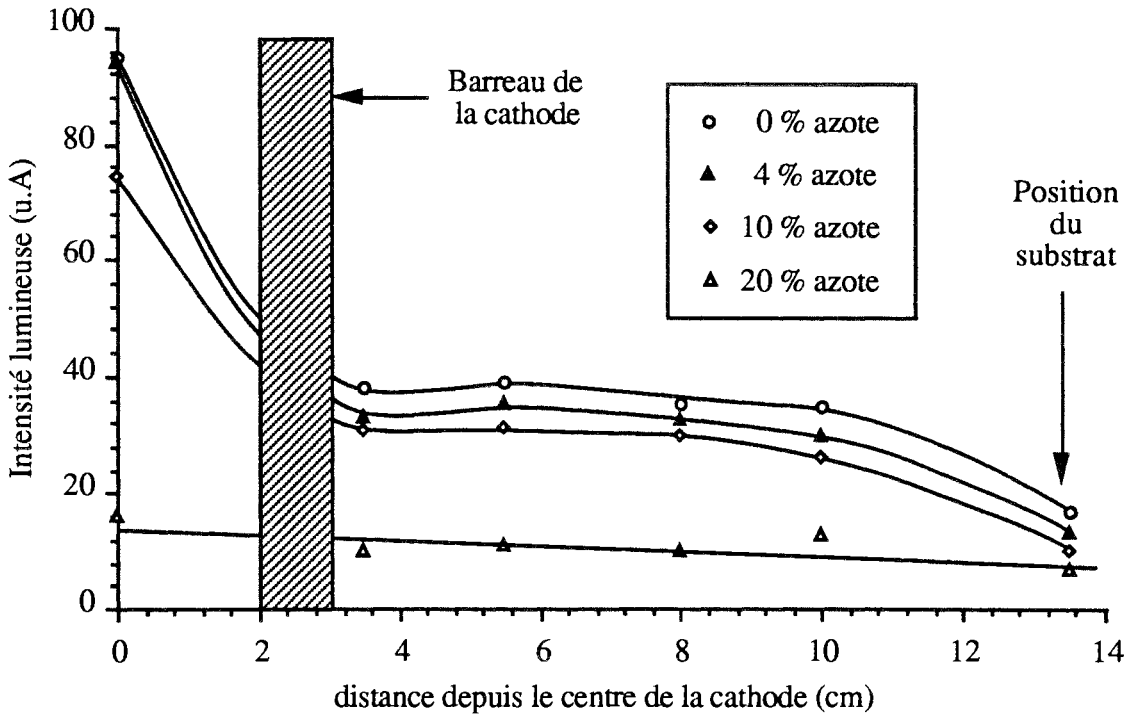


Figure IV.16 Evolution de l'émission de la raie Ti^+ : $\lambda = 368,5 \text{ nm}$ en fonction de la distance pour différents pourcentages d'azote (expérience décrite dans le tableau IV.2).

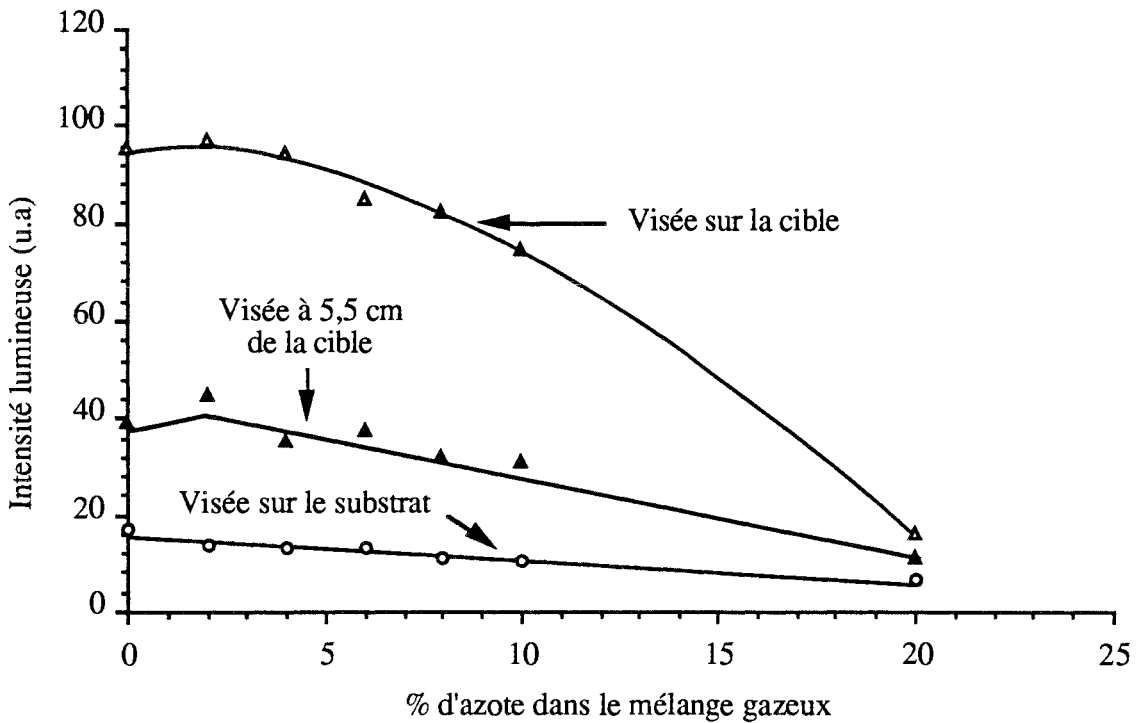


Figure IV.17 Evolution de l'émission de la raie Ti^+ : $\lambda = 368,52 \text{ nm}$ en fonction du pourcentage d'azote contenu dans le mélange gazeux (expérience décrite dans le tableau IV.2).

d- Variations de l'émission d'azote

Durant l'expérience décrite précédemment, il n'a été possible de mettre en évidence l'émission d'azote que 100 minutes après avoir introduit le dernier mélange gazeux contenant 20 % de N_2 . A partir de cet instant et pendant les 10 minutes suivantes, la température de l'échantillon évolue de 442 °C à 404 °C et la tension de décharge décroît de 1950 V à 1400 V (à courant de décharge constant). La manifestation de ces phénomènes et l'aspect de la cathode à l'issue de l'expérience sont autant de signes permettant d'affirmer que la cathode est alors nitrurée (paragraphe IV-4.1). La figure IV.19 représente le domaine spectral permettant d'observer la branche R de la transition 0-0 du 1^{er} système négatif de N_2^+ ($B^2 \Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, v'' = 0$), avant et après la nitruration de la cible. A partir de la mesure des intensités relatives des raies de la structure rotationnelle présentées sur la figure IV.18, il est possible de déterminer une température (T_R) associée à une distribution de Boltzmann des états rotationnellement excités de la molécule d'azote une fois ionisée (30). En accord avec des mesures antérieures réalisées par A. RICARD et al (184), nous obtenons $T_R = 740 \pm 90$ K pour des visées effectuées au niveau de la cathode.

Nous avons été surpris de ne détecter la présence d'azote par SEO qu'une fois la cible contaminée. Les données de SEO et de spectrométrie de masse reportées dans la littérature confirment cette observation, tout en montrant que la manifestation de ce phénomène est liée à la nature du couple gaz additif-métal pulvérisé **note IV. g**.

Quand du platine est pulvérisé avec de l'azote, la présence de ce gaz est détectée dans la décharge même pour de très faibles débits (185). En revanche, quand la pulvérisation est effectuée à partir des couples tantale-azote (185) et tantale-oxygène (186), il existe un débit critique en deçà duquel il est impossible d'observer la présence du gaz réactif dans le plasma. Pour le couple Zr- N_2 , l'apparition des ions N_2^+ , N^+ et ZrN^+ a été observée, accompagnée d'une diminution de la densité des ions Zr^+ ; ceci uniquement au delà d'un certain pourcentage d'azote introduit dans la décharge (187). Ces observations ont été confirmées pour les couples Zr- N_2 et Ti- N_2 (188-189). Les travaux récemment menés au LSGS sur la pulvérisation triode magnétron des aciers inoxydables en atmosphère réactive (96, 190), ont permis d'établir les remarques suivantes: la pulvérisation des couples (Fe-Cr-Ni / N_2) et (Fe-Cr-Ni / CH_4) reste élémentaire dans le domaine exploré, une transition vers le régime de pulvérisation de composé se manifeste pour le couple Fe-Cr-Ni / O_2 .

note IV. g : Dans les expériences suivantes, l'argon est toujours présent en qualité de gaz porteur.

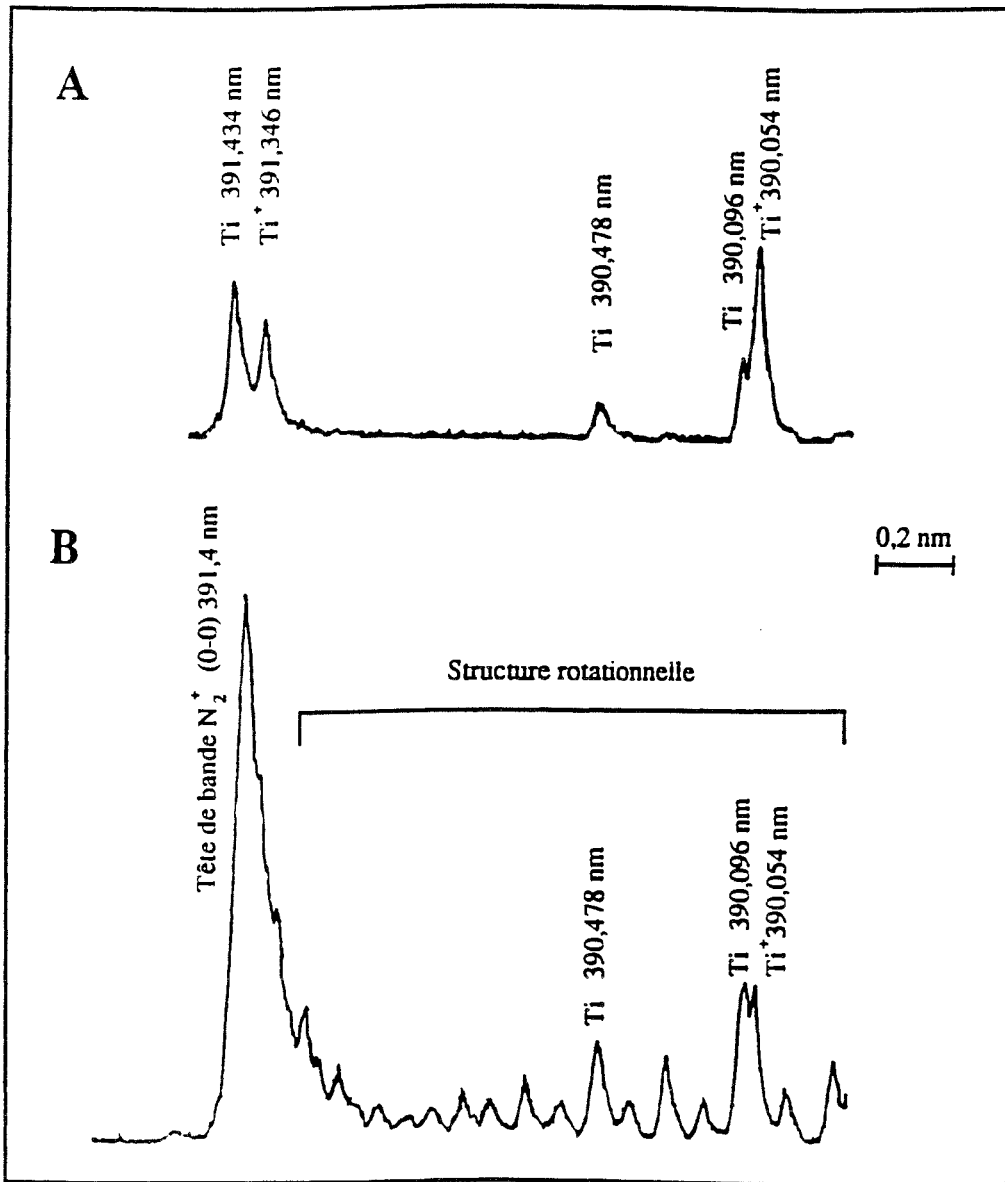


Figure IV. 18 *Mise en évidence de l'apparition de l'émission de l'azote au moment où la cible se nitrure. Structure rotationnelle de N_2^+ : $B^2 \Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, v'' = 0$ observée à une distance de visée de 10 cm avec une ouverture des fentes de 20 μm . A / Avant la nitruration de la cible
B / Après la nitruration de la cible.*

Dans le système titane-azote, on retiendra les mesures par SEO et par spectroscopie d'absorption de L. DUPONT et al ⁽¹⁹¹⁾ dont la cathode est rigoureusement identique à la nôtre. Ces auteurs constatent que les bandes spectrales relatives aux molécules d'azote ne sont détectables qu'au delà d'un débit critique de N_2 , ce phénomène s'accompagne d'une décroissance de la densité de Ti (a^3F). Ces observations sont confirmées par celles de G. LEMPERIERE et J. M. POITEVIN ^(62, 192). Comme ces auteurs ne détectent jamais l'ion

TiN⁺, ils en concluent que le TiN se dissocie immédiatement après son éjection de la cible contaminée. De plus, le changement de mode réactif s'accompagne d'une nette diminution de la densité et de la température des électrons thermalisés, décroissance qu'ils attribuent au transfert d'énergie sur les états rotationnels et vibrationnels de la molécule d'azote (45, 193).

Nous sommes donc en mesure d'affirmer que **la quantité d'azote présente dans la phase gazeuse (autrement dit la pression partielle d'azote) est extrêmement faible tant que la cible n'est pas nitrurée**. Dans les conditions permettant d'obtenir des revêtements présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, **l'essentiel de l'azote introduit dans le réacteur est consommé par réaction chimique avec les surfaces recouvertes de titane**.

A courant de décharge constant, l'émission de l'ion Ar⁺ au niveau de la cible (figure IV.13) n'est que très faiblement modifiée par l'introduction d'azote. Comme l'intensité du signal Ti⁺ (figures IV.16 et IV.17) montre dans le même temps une nette diminution, il est possible de négliger la contribution des ions Ti⁺ et N₂⁺ au courant cible I_D. **Dans la gamme utile de fonctionnement du réacteur, il est raisonnable de penser que la pulvérisation est essentiellement assurée par les ions Ar⁺**.

IV-4 TENTATIVE DE MODELISATION DU PROCEDE D'ELABORATION DE FILMS DE NITRURES DE TITANE

IV-4.1 Mécanismes généraux de la pulvérisation réactive

On dit que la pulvérisation d'un métal est réactive si elle est réalisée en présence d'un gaz chimiquement actif vis-à-vis de ce dernier **note IV. h**. La figure IV. 19 représente schématiquement les variations obtenues pour la pression totale et la vitesse de dépôt quand différents débits de gaz réactif sont introduits dans un réacteur de pulvérisation à puissance de décharge et débit de gaz porteur (argon le plus souvent) constants (22,96,194-199).

On distingue deux modes de pulvérisation :

- 1) Pour des débits de gaz réactif inférieurs à un certain débit critique **note IV. i** les espèces réactives captées par la cible sont repulvérisées sans avoir eu le

note IV. h: La notation d'activité ou de réactivité fait référence à la capacité qu'a le gaz en question à se chimisorber sur une surface recouverte du métal considéré.

note IV. i : Il existe deux débits critiques . Le premier correspond à une expérience réalisée en augmentant le débit de gaz réactif à partir des faibles valeurs de ce dernier (d_{c2}), le second (d_{c1}) correspond à une

temps de réagir avec le métal pour former un composé stable. Le régime de pulvérisation est dit "métallique" ou "élémentaire" (RPE).

- 2) Pour des débits de gaz réactif supérieurs à un certain débit critique, les espèces réactives réagissent avec le métal pour former un composé stable à la surface de la cible. Le régime de pulvérisation est dit "réactif" ou "de composé" (RPC).

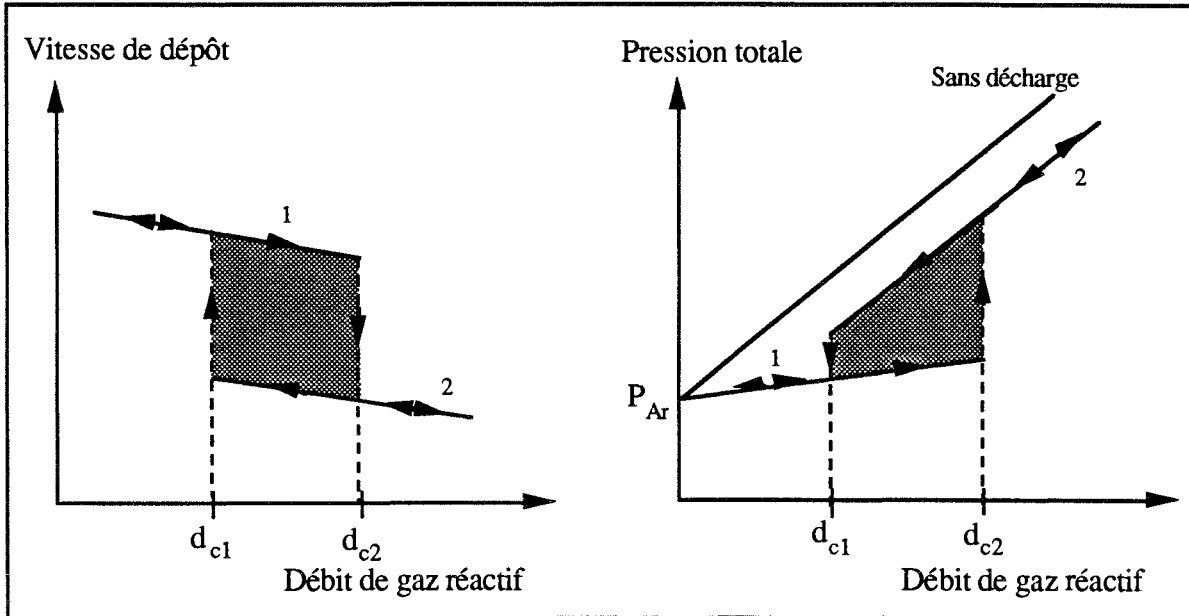


Figure IV.19 Evolutions schématiques de la vitesse de dépôt et de la pression totale en fonction du débit de gaz réactif (puissance et débit d'argon constants).

Les transitions RPE $\rightarrow$ RPC et RPC $\rightarrow$ RPE qui se produisent respectivement aux débits critiques d_{c1} et d_{c2} sont instables. Les deux débits critiques délimitent un domaine matérialisé par un cycle d'hystérèse (zone en gris sur la figure IV.19). La taille de ce domaine peut être diminuée en augmentant la vitesse de pompage, ce qui revient à augmenter le débit de gaz porteur afin de maintenir la pression totale constante (196-200). Au-delà d'une vitesse de pompage critique, il est même possible de supprimer totalement le cycle d'hystérèse (201).

Les particularités géométriques de la cible que nous avons utilisée nous amènent à distinguer plusieurs degrés de contamination. Si la coloration jaune dorée, caractéristique du nitrure de titane stœchiométrique, se manifeste uniquement sur les parties externes des barreaux

expérience dans laquelle le débit de gaz réactif est diminué à partir de valeurs supérieures à d_{c2} (sens de parcours sur la figure IV.19).

de la cathode, on dira que la nitruration est partielle. La nitruration de la cible sera totale si l'ensemble de la cible, zone de pulvérisation comprise (figure I.7), est recouverte d'un film de nitrure de titane. La chute de la vitesse de dépôt entraînée par le changement de régime de pulvérisation n'a pu être vérifiée dans notre installation. En effet, comme l'avaient constaté J. P. BUCHER et al (202), les films de TiN_x que nous avons obtenus avec une cible totalement nitrurée sont fragiles et adhèrent très mal aux échantillons. **Pour réaliser des revêtements présentant de bonnes propriétés mécaniques, il est donc indispensable d'éviter de nitrurer la cathode.**

IV-4.2 Evolution des modèles de pulvérisation réactive

De nombreux auteurs ont travaillé sur la modélisation du procédé de pulvérisation réactive (187, 203-214). F. SHINOKI et A. ITHOH (187) ont été parmi les premiers à prendre en compte l'effet "getter" du matériau pulvérisé. Avec le modèle plus évolué de G. LEMPERIERE et J. M. POITEVIN (45, 203), de la même époque que celui de D. K. HOHNKE et al (204), on peut considérer que l'interaction entre la cible et le gaz réactif est correctement traitée. Malheureusement, cette première génération de modèles néglige le rôle joué par la plus grande partie d'un système de pulvérisation : **les parois du réacteur**. Les modèles de K. STEENBECK et al (205) et de J. AFFINITO et R. R. PARSONS (206) prennent en compte ce phénomène, mais leurs analyses se concentrent sur la prédiction des caractéristiques courant-tension de cibles magnetrons. Le modèle développé par l'équipe suédoise de l'institut de technologie d'Uppsala apparaît à ce jour comme un des plus complet (207-212). La version de base de ce modèle (207) a été modifiée afin de permettre une prévision **qualitative** de la composition de revêtements de TiN (208). Une autre version de ce modèle permet d'inclure la contribution des ions N_2^+ à la pulvérisation de la cible (209). Dernièrement, ils ont appliqué leur conception à la pulvérisation réactive de cibles composées de plusieurs métaux (212). Le modèle développé au LSGS au cours de l'année 1991 par A. BILLARD (213-214) reprend les idées de base de l'équipe suédoise. Les améliorations apportées permettent un calcul **quantitatif** de la composition des revêtements élaborés. Ce modèle a été confronté avec succès aux résultats expérimentaux dans le cas de la pulvérisation des aciers inoxydables en présence d'azote, de méthane ou d'oxygène (213-214). Ce modèle diffère de celui de l'équipe d'Uppsala par le choix du paramètre de contrôle du procédé (respectivement débit d'azote introduit dans le réacteur et pression partielle d'azote). Afin de pouvoir mesurer les conséquences de ce choix, nous avons été amené à présenter une version simplifiée du modèle de A. BILLARD.

IV-4.3 Formulation simplifiée du modèle de A.BILLARD

Le débit d'azote (d_{N_2} exprimé en nccm) est considéré comme le terme source injecté au système de pulvérisation. Il est alors possible de distinguer deux types de processus de perte conformément à la représentation de la figure IV.20 :

- * un débit d'azote d_s est consommé par réaction avec le titane déposé sur l'ensemble des surfaces A_s du système.
- * un débit d'azote d_p ne réagissant avec aucune surface du système et de ce fait éliminé par le groupe de pompage.

Il est possible d'établir la relation suivante :

$$d_{N_2} = d_s + d_p = d_s + P_{N_2} \cdot S \quad (IV.2)$$

P_{N_2} : pression partielle d'azote (Pa)

S : vitesse de pompage de l'azote ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Le débit d_s peut être calculé en établissant le bilan des échanges d'azote entre les différentes surfaces du réacteur. Les différents flux à prendre en considération sont schématisés sur la figure IV. 20.

On utilise la notion de taux de couverture θ où $\theta = N / N_T$, avec N : nombre de sites occupés par le gaz réactif par unité de surface et N_T : nombre total de sites disponibles par unité de surface. En faisant l'hypothèse qu'un nitrure de titane stoechiométrique se forme sur la fraction θ d'une surface, la fraction de sites disponibles sur une surface de titane pur est donc $(1-\theta)$.

Pour la cible ^{note IV. J}, la variation à chaque instant du nombre de sites occupés par le gaz réactif s'écrit :

$$\frac{dN_c}{dt} = N_{TC} \frac{d\theta_c}{dt} = 2 \alpha_c F_r (1-\theta_c) - j_{Ar^+} S_N \theta_c \quad (IV.3)$$

note IV. J : Dans ce qui suit, les indices c et s sont respectivement attribués à la cible et à l'ensemble des autres surfaces du réacteur.

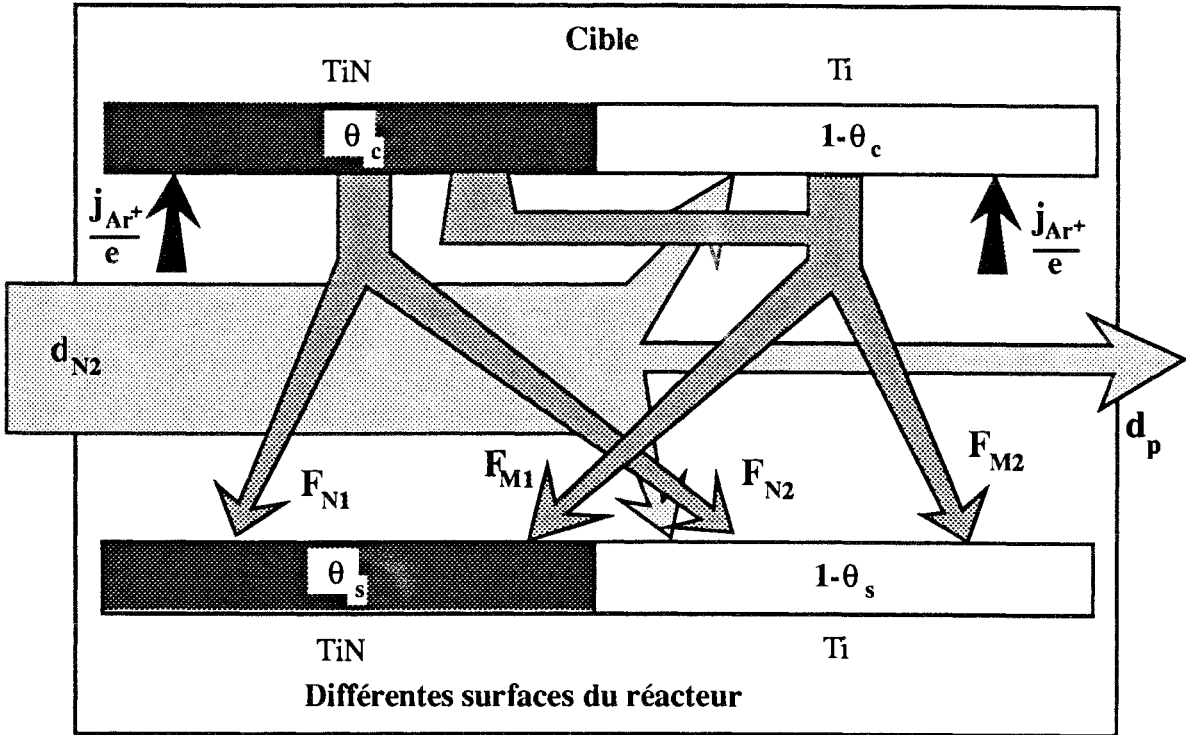


Figure IV. 20 Représentation schématique des différents débits d'azote et des flux de particules considérés.

Le premier terme du membre de droite de l'équation IV.3 représente le flux d'azote moléculaire incident interagissant avec la fraction métallique ($1-\theta_c$) de la cible, avec un coefficient de collage $2\alpha_c$. Le flux d'azote moléculaire F_r est donné par la relation suivante :

$$F_r = \frac{P_{N_2}}{(2\pi m K T)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec m : masse d'une molécule d'azote ($28.16 \cdot 10^{-27}$ kg)

K : constante de Boltzmann

T : température du gaz (K).

Le deuxième terme représente le flux d'azote pulvérisé par bombardement ionique depuis la fraction nitrurée θ_c de la cible, avec S_N : taux de pulvérisation du composé TiN.

Comme nous l'avons remarqué précédemment, se sont les ions Ar^+ qui sont principalement responsables de la pulvérisation. Conformément à la relation établie au chapitre III, le flux d'ions argon j_{Ar^+} bombardant la cible est donné par :

$$j_{Ar^+} = \frac{I_E}{A_c \cdot e \cdot (1 + \gamma)} \quad (IV.5)$$

Sur les autres surfaces du réacteur, la variation à chaque instant du nombre de sites occupés par le gaz réactif est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dN_s}{dt} = N_{TS} \frac{d\theta_s}{dt} = & 2\alpha_s F_r (1-\theta_s) + \overbrace{2\alpha'_s J_{Ar^+} Kd_{cs} S_N \theta_c (1-\theta_s)}^{F_{N2} \text{ sur la figure IV.21}} \\ & - \underbrace{J_{Ar^+} Kd_{cs} \theta_s [S_M (1-\theta_c) + S_N \theta_c]}_{F_{M1} \text{ sur la figure IV.21}} \end{aligned} \quad (IV.6)$$

Cette relation est établie en considérant que le métal réagit complètement avec les surfaces, autrement dit, le coefficient de collage du titane est égal à 1 et la quantité de vapeur métallique éliminée par le groupe de pompage est négligée. Le premier terme du membre de droite de l'équation IV. 5 représente le flux d'azote moléculaire issu de l'atmosphère interagissant avec la fraction $(1-\theta_s)$ des surfaces sur lesquelles du titane s'est déposé, avec un coefficient de collage $2\alpha_s$. Le deuxième terme représente le flux d'azote issu de la fraction θ_c de la cible nitrurée réagissant avec la fraction $1-\theta_s$ des différentes surfaces sur lesquelles du titane s'est déposé, avec un coefficient de collage $2\alpha'_s$ (flux F_{N2} sur la figure IV.20). Le terme Kd_{cs} représente la fraction du flux de vapeur métallique (ou du flux d'azote) issue de la cible et atteignant effectivement le substrat. Ce coefficient est supposé identique pour le métal et l'azote, il varie de façon inversement proportionnelle au carré de la distance d'élaboration comme l'indique la figure IV.5. Le troisième terme représente le flux de métal issu de la fraction métallique $(1-\theta_c)$ de la cible se déposant sur la fraction θ_s des surfaces nitrurées (flux F_{M1} sur la figure IV.20), avec S_M : taux de pulvérisation du titane depuis la fraction $1-\theta_c$ de la cible.

Le flux d'azote issu de la partie nitrurée de la cible réagissant avec les parties nitrurées des surfaces (flux F_{N1} sur la figure IV.20) est négligé, si on considère qu'il n'est pas possible d'inclure plus de 50 % d'azote dans nos revêtements TiN). Une version modifiée du modèle de A. BILLARD ⁽²¹⁴⁾ permet de prendre en compte ce flux pour expliquer notamment la faisabilité de revêtements dont la stoechiométrie est différente de 1. Le flux de titane issu de la partie non nitrurée de la cible se déposant sur les surfaces non nitrurées n'a aucune incidence sur la variation du nombre de sites occupés par le gaz réactif.

La relation suivante permet de calculer d_s :

$$d_s = [2 \alpha_s F_r (1 - \theta_s) + 2 \alpha'_s J_{Ar} + K_{dcs} S_N \theta_c (1 - \theta_s)] A_s K_1 \quad (IV.7)$$

K_1 est un coefficient de conversion permettant d'injecter les valeurs du débit d_s dans l'équation IV.2; $K_1 = 3,7.10^{-21} \text{ m}^3.\text{Pa}$ à $T = 293 \text{ K}$.

Quand le système est à l'équilibre, on a :

$$dN_c / dt = 0 \quad (IV.8)$$

$$dN_s / dt = 0 \quad (IV.9)$$

Il est alors possible de résoudre les équations précédentes en prenant soit le débit d'azote injecté d_{N2} , soit la pression partielle d'azote P_{N2} comme variable d'entrée.

* 1ère procédure de calcul

Avec d_{N2} comme variable d'entrée, on adopte la procédure de calcul suivante :

- * attribution d'une valeur à d_{N2} ,
- * calcul de P_{N2} en prenant $d_s = 0$ dans l'équation IV.2 (ce qui revient à calculer P_{N2} en l'absence de décharge),
- * calcul de F_r à partir de l'équation IV.4,
- * calcul de θ_c à partir de l'équation IV.8,
- * calcul de θ_s à partir de l'équation IV.9,
- * calcul de d_s à partir de l'équation IV.7,
- * calcul d'une nouvelle valeur de P_{N2} à partir de l'équation IV.2,
- * itération de la procédure de calcul jusqu'à la convergence de P_{N2} .

* 2ème procédure de calcul

Avec P_{N2} comme variable d'entrée, on adopte la procédure de calcul suivante :

- * attribution d'une valeur à P_{N2} ,
- * calcul de F_r à partir de l'équation IV.4,
- * calcul de θ_c à partir de l'équation IV.8,
- * calcul de θ_s à partir de l'équation IV.9,

- * calcul de d_s à partir de l'équation IV.7,
- * calcul de d_{N2} à partir de l'équation IV.2.

Le modèle de A. BILLARD permet de découpler les phénomènes se produisant à la surface des parois de ceux survenant à la surface des substrats. Il est alors possible de calculer la concentration en azote dans des revêtements réalisés à différentes distances de la cible.

IV-4.4 Détermination des paramètres à injecter dans le modèle

Nous déterminerons les paramètres à injecter dans le modèle en adoptant les conditions de décharge qui ont permis l'élaboration du revêtement multicouche dont les propriétés sont décrites au paragraphe IV-II.3b.

G. LEMPERIERE ⁽⁴⁵⁾ a rassemblé dans sa thèse différentes données relatives au taux de pulvérisation du titane S_M ⁽²¹⁵⁻²¹⁹⁾. Ces résultats sont reportés sur la figure IV.21 en fonction de l'énergie des ions Ar^+ incidents.

D'après les résultats du chapitre III, nous pouvons écrire :

$$\langle E_i \rangle = 0,3 e.V_E \quad (IV.10)$$

D'après la figure IV.21, on obtient pour $V_E = 1800$ Volts une valeur moyenne du taux de pulvérisation $\langle S_M \rangle = 0,5$.

Comme la valeur de S_N n'est pas connue, nous l'estimons à partir des mesures réalisées en SEO reportées sur la figure IV.15. Si on suppose que l'intensité lumineuse I_λ mesurée au voisinage de la cible est proportionnelle à la quantité de métal pulvérisé on a, en tenant compte de la différence de tension de décharge V_E :

$$\frac{S_M}{S_N} \frac{V_E \text{ (cible non nitrurée)}}{V_E \text{ (cible nitrurée)}} = \frac{I_\lambda \text{ (cible non nitrurée)}}{I_\lambda \text{ (cible nitrurée)}} \quad (IV.11)$$

$$\Leftrightarrow \frac{S_M}{S_N} = \frac{1420}{340} \frac{1400}{1950} = 3 \quad (IV.12)$$

Cette valeur est comparable au rapport de 3,33 obtenue par G. LEMPERIERE ⁽⁴⁵⁾. On peut donc en déduire $\langle S_N \rangle = 0,16$.

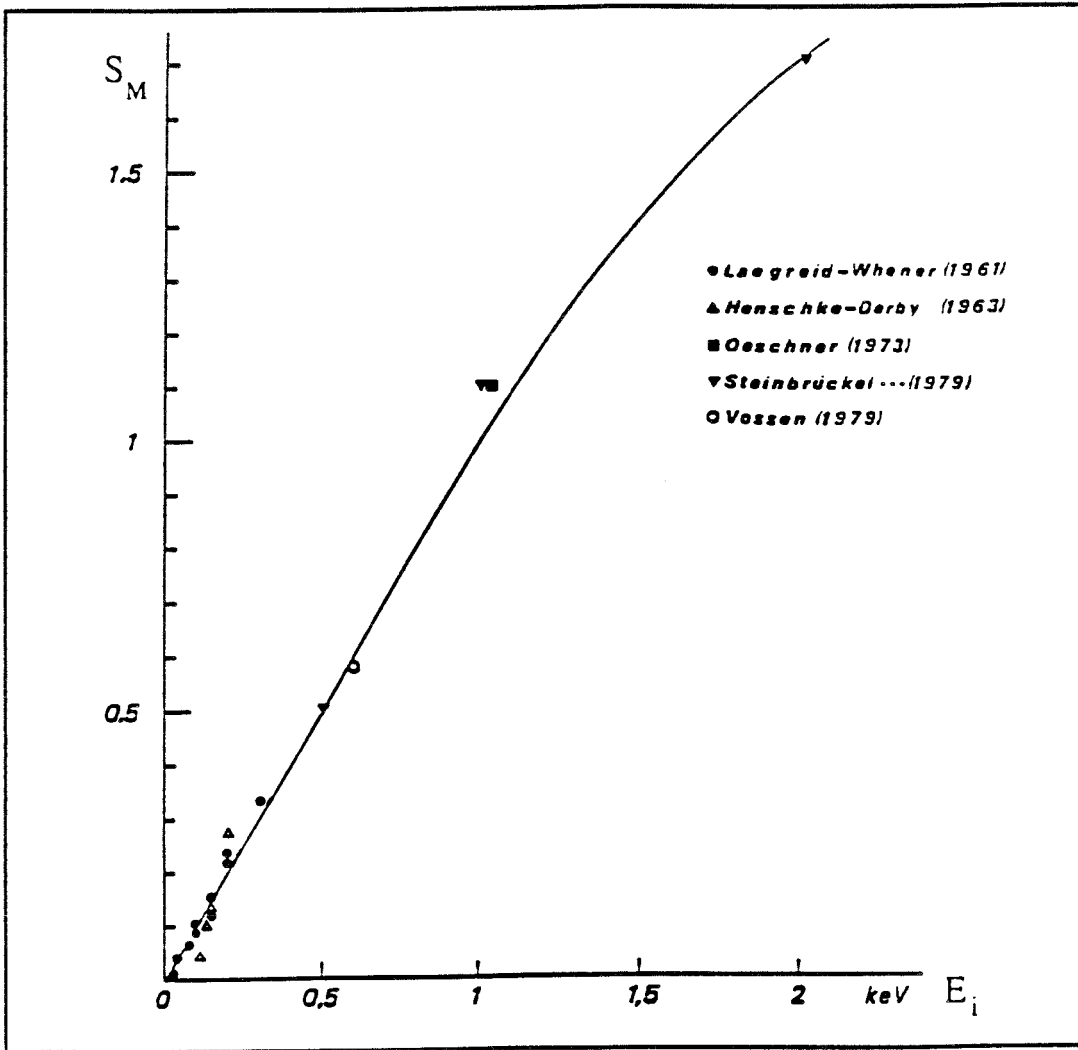


Figure IV.22 Coefficient de pulvérisation du titane S_M en fonction de l'énergie E_i des ions Ar^+ incidents (référence 45).

IV-4.5 Résultats numériques

Les calculs ont été réalisés à l'aide des valeurs consignées dans le tableau IV.3. L'erreur commise dans l'estimation de certains paramètres peut être particulièrement importante. C'est notamment le cas pour, le coefficient d'émission électronique secondaire γ , la surface A_c de la cible effectivement érodée et la surface A_p des parois recevant les atomes de titane. Le calcul du coefficient K_0 qui nécessite l'utilisation de certains paramètres du tableau IV.3 est fortement entaché d'erreurs.

S_N	S_M	$S \text{ (m}^3\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	α_c	α_s	α'_s	$I_E \text{ (A)}$
0,2	0,5	0,016	1	1	0	2,6
γ	$A_c \text{ (m}^2\text{)}$	$A_s \text{ (m}^2\text{)}$	$A_p \text{ (m}^2\text{)}$	$T \text{ (K)}$	K_o note IV. k	
0,1	0,0084	0,007	1,5	300	0,042	

Tableau IV.3 Valeurs des coefficients utilisés dans le calcul numérique.

Les résultats du calcul de la pression partielle d'azote (P_{N_2}) en fonction du débit de gaz réactif injecté dans le réacteur sont reportés sur la figure IV. 21. La procédure de calcul n°1 (traits pleins sur la figure IV.21) permet d'obtenir le cycle d'hystérésis généralement associé à la pulvérisation réactive (paragraphe IV-3.1). La valeur calculée du débit critique d_{c2} , correspondant au passage du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation de composé (RPC) est conforme à celle obtenue expérimentalement (tableau IV.2). On remarque aussi qu'en RPE, la pression partielle d'azote est considérablement plus faible que la pression qui régnerait dans le réacteur en l'absence de décharge. Ce résultat est en excellent accord avec nos observations spectroscopiques relatives à l'émission de l'azote.

Les résultats des calculs menés en suivant la procédure n°2 sont très surprenants, ils conduisent à la courbe en S représentée par des traits pointillés sur la figure IV.21. Cette courbe caractérisée par une pente négative, correspond aux prédictions des calculs de l'équipe suédoise d'Uppsala (207-212); elle a été mise en évidence expérimentalement par A. F. HMIEL (220). Cependant, il convient de noter que l'existence de cette courbe est liée à la nature de la variable assurant le contrôle du procédé (220-222). Pour la plupart des système de pulvérisation, dont le nôtre, c'est le débit de gaz réactif (ajusté manuellement par l'intermédiaire de débitmètres volumiques) qui est utilisé comme variable de contrôle. Dans ce cas, les résultats obtenus en faisant varier le débit d'azote sont représentés en traits pleins sur la figure IV.21 note IV. 1. La courbe en S est impossible à obtenir dans cette configuration, elle est de nature virtuelle.

Dans le cas où le système de pulvérisation est équipé d'un spectromètre de masse, il est possible d'utiliser P_{N_2} comme variable de contrôle (220). Les valeurs de pression partielle de gaz réactif sont alors obtenues en ajustant à chaque instant le débit d'azote pour donner la courbe représentée sur la figure IV.22. Pour cette configuration, la courbe en S est réelle.

note IV. k : Le coefficient K_o permet de calculer les concentrations dans le revêtement à partir des vitesses de dépôt et de la relation IV.1. Pour plus de précisions consulter les références et 213 et 214.

note IV. 1 : La variable assurant le contrôle du procédé est représentée en abscisse sur les figures IV.21 et IV.22. Les courbes réellement obtenus y sont représentées en traits pleins et les courbes virtuelles en pointillés.

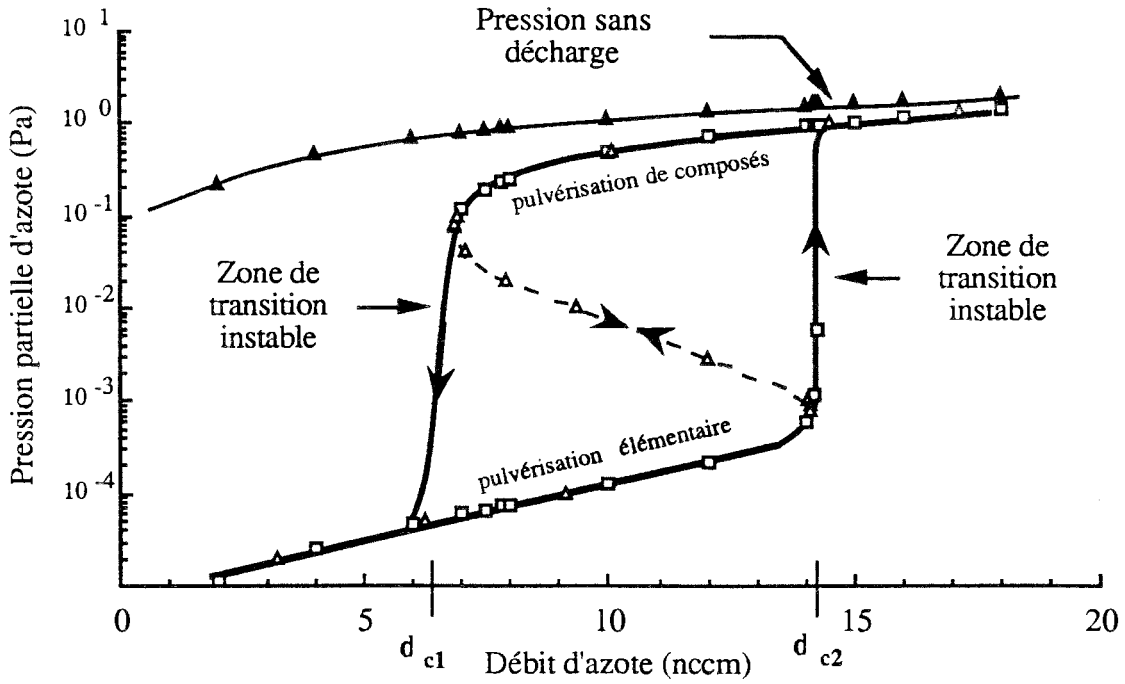


Figure IV.21 *Pression partielle d'azote calculée en fonction du débit d'azote introduit dans le réacteur. Configuration où la variable de contrôle est d_{N_2} .*

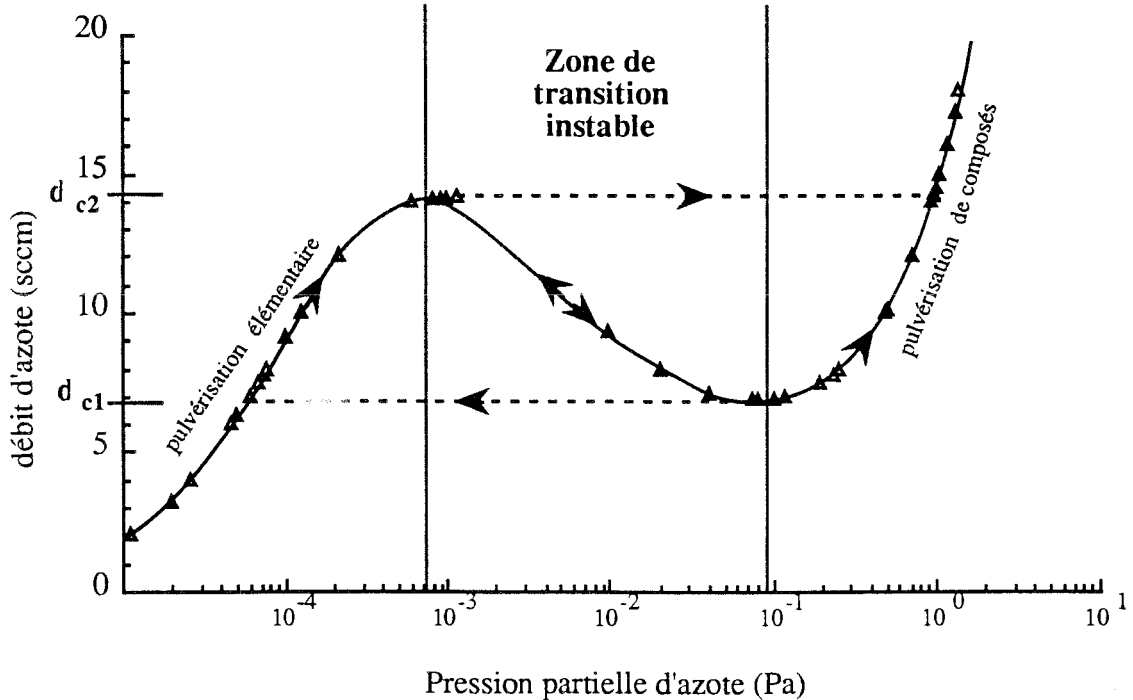


Figure IV.22 *Débit d'azote calculé en fonction de la pression partielle d'azote régnant dans le réacteur. Configuration où la variable de contrôle est P_{N_2} .*

Les variations de la concentration en azote en fonction du débit de gaz réactif introduit dans le réacteur sont reportées sur la figure IV.23 pour différentes distances d'élaboration. Ces valeurs, comparables à celles obtenues expérimentalement, ont été calculées à l'aide de la procédure n°1. On constate que lorsqu'on augmente le débit d'azote, le nitrure de titane TiN_x se forme en premier lieu sur les parois du réacteur, puis sur les substrats les plus éloignés de la cible. Ceci corrobore les observations expérimentales regroupées sur la figure IV.7.

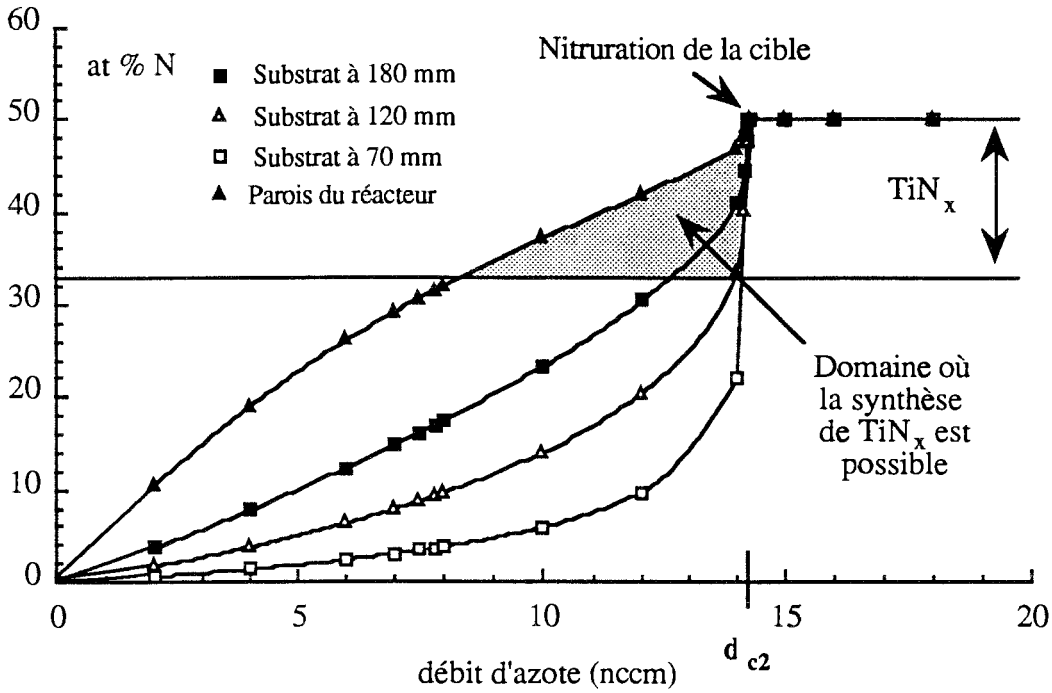


Figure IV.23 Variations de la concentration en azote en fonction de d_{N2} pour différentes distances d'élaboration. Calculs effectués avec la procédure n°1.

Pour les conditions de calcul retenues, il est impossible de former TiN_x sur des substrats placés à une distance inférieure à 120 mm, sans nitrurer la cible. Le domaine de débits de gaz réactif permettant de réaliser la synthèse de ce composé sans nitrurer la cathode est très restreint.

Les hypothèses simplificatrices, ainsi que l'identification parfois grossière des coefficients numériques, sont autant de facteurs limitant les performances du modèle. Afin d'étendre son utilisation à n'importe quel type de réacteur, un modèle prenant en compte plus de phénomènes devra être développé.

La pulvérisation induite par les ions du gaz réactif a été négligée. Elle doit être incorporée dans le modèle afin de mieux décrire le régime de pulvérisation de composés. Les phénomènes se produisant dans la phase gazeuse pendant le transfert de la vapeur métallique depuis la cible vers le substrat ont été totalement négligés. Quand la pression de travail est élevée, la rétrodiffusion du métal vers la cible devient très importante. Pour certaines combinaisons de gaz, l'interaction en phase gazeuse ne doit plus être ignorée. Même quand il n'est pas polarisé, le substrat qui est placé au potentiel plasma est bombardé par des ions. Il faut donc prévoir un terme de repulvérisation induit par le bombardement ionique des échantillons. La surface A_p des parois recevant le flux de vapeur métallique a été évaluée par un calcul moyen sur l'ensemble des surfaces du réacteur. Cette estimation ne tient pas compte des particularités liées à un réacteur donné. Le modèle devra être capable d'évaluer la contribution aux processus réactifs de chaque élément de surface du réacteur. Un tel modèle nécessite l'emploi de techniques mathématiques plus complexes telles que les éléments finis ⁽²²³⁾. Le modèle ne considère pas le rôle joué par l'oxygène dans le procédé d'élaboration des revêtements. La figure IV.11 montre que ce gaz peut être incorporé en grande quantité dans les dépôts quand le flux de vapeur métallique diminue à l'approche de la transition RPE → RPC.

IV-4.6 Examen des différentes techniques permettant d'obtenir des conditions stables en pulvérisation réactive.

Nous avons vu que pour obtenir des revêtements de nitrure de titane dans de bonnes conditions (dépôt adhérent, aussi proche que possible de la stoechiométrie et avec des vitesses de dépôt élevées), il est indispensable de travailler au voisinage de la transition instable RPE → RPC (figure IV.21 et IV.23). Après avoir défini un critère de stabilité, nous examinerons les différentes techniques permettant d'obtenir des conditions stables. Nous verrons enfin qu'à l'aide d'un dispositif de contrôle par SEO, il est possible d'obtenir des conditions stables en dehors du critère de stabilité.

La différentiation de l'équation IV.2 conduit à la relation suivante :

$$\frac{\delta d_{N_2}}{\delta P_{N_2}} = \frac{\delta d_s}{\delta P_{N_2}} + S \quad (IV.13)$$

Il est alors possible de définir un critère de stabilité ^(222, 224-225) :

$$\frac{\delta d_{N_2}}{\delta P_{N_2}} \geq 0 \Rightarrow S \geq - \frac{\delta d_s}{\delta P_{N_2}} \quad (IV.14)$$

Ce critère de stabilité est réalisé dans différents cas de figure.

a- Auto-stabilisation

Indépendamment de la vitesse de pompage, le critère de stabilité est satisfait si la pulvérisation est effectuée dans des conditions telles que:

$$\frac{\delta d_s}{\delta P_{N_2}} > 0 \quad (IV.15)$$

Ceci est toujours vrai en RPE et en RPC, mais pas dans les zones transitoires instables.

b- Stabilisation par augmentation de la vitesse de pompage

Si on exprime les débits d'azote consommés par les surfaces en terme de vitesse de pompage, on peut écrire :

$$d_s = S_s \cdot P_{N_2} \quad (IV.16)$$

Avec S_s : vitesse de pompage de l'azote par réaction avec les différentes surfaces du réacteur. Dans ces conditions, le critère de stabilité défini par la relation IV.14 devient :

$$S \geq - S_s - \left(\frac{\delta S_s}{\delta P_{N_2}} \right) \cdot P_{N_2} = S_o (P_{N_2}) \quad (IV.17)$$

Avec $S_o (P_{N_2})$: vitesse de pompage critique. Pour stabiliser la décharge, il faut utiliser une vitesse de pompage supérieure à la vitesse de pompage critique S_o . Dans ces conditions, le cycle d'hystérésis disparaît, mais la transition RPE $\rightarrow$ RPC s'accompagne toujours d'une diminution de la vitesse de dépôt. Les vitesses de pompage à atteindre sont souvent très élevées

(à titre indicatif $S \geq 2100 \text{ l.s}^{-1}$ pour le système Ti / O₂ avec une cible magnétron de $61 \times 16 \text{ cm}^2$ à 0,4 Pa et à 5 kW ⁽²²⁴⁾). Ce mode de stabilisation est onéreux, il est aussi technologiquement difficile à mettre en œuvre.

c- Stabilisation par découplage des phénomènes se produisant sur les différentes surfaces d'un réacteur

Le critère de stabilité défini par l'équation IV.14 peut s'écrire :

$$S + S_s \geq - \left(\frac{\delta S_s}{\delta P_{N2}} \right) \cdot P_{N2} \quad (\text{IV.18})$$

Comme la vitesse de pompage S_s dépend du flux de vapeur métallique, le terme $\delta S_s / \delta P_{N2}$ décrit le couplage entre les phénomènes se produisant sur la cible et ceux se produisant sur les autres surfaces du réacteurs. Ce terme est positif pour tous les systèmes connus (224). On peut envisager des solutions afin de découpler ces phénomènes :

- * réduction du rapport surface effective de pulvérisation de la cible vis-à-vis de la surface des substrats,
- * augmentation de la distance cible-substrat (c'est cette technique qui nous permet d'élaborer des revêtements de TiN (figure IV.23)),
- * installation de surfaces de pompage entre la cible et le substrat afin d'augmenter la valeur de S_s ,
- * installation d'un cache percé de trous entre la cible et le substrat afin de réduire le flux de vapeur métallique et admission du gaz réactif au voisinage des substrats.

Cependant, toutes ces solutions techniques s'accompagnent d'une diminution de la vitesse de dépôt. En outre, l'éloignement des échantillons provoque, dans notre cas, un accroissement de la quantité d'oxygène incorporée dans les revêtements (16).

d- Stabilisation par contrôle actif sans accomplissement du critère de stabilité

Dans les cas où le critère de stabilité n'est pas respecté sur toute la gamme de fonctionnement du système, la stabilisation du procédé peut tout de même être obtenue par un contrôle actif de la pression partielle de gaz réactif. Pour ce faire, il faut disposer d'une quantité mesurable directement proportionnelle à cette pression. Le débit de gaz réactif peut alors être asservi à cette grandeur physique par l'intermédiaire d'une vanne piézo-électrique de façon à travailler sur la courbe en traits pleins de la figure IV.22. Il faut d'autre part que le temps de réponse du système d'asservissement soit inférieur au temps de transition RPE $\rightarrow$ RPC. Les différentes quantités mesurables disponibles pour assurer un tel contrôle sont les suivantes :

- * les paramètres électriques de la décharge, autrement dit son impédance,
- * la pression partielle de gaz réactif elle même,
- * l'intensité d'une raie d'émission du métal.

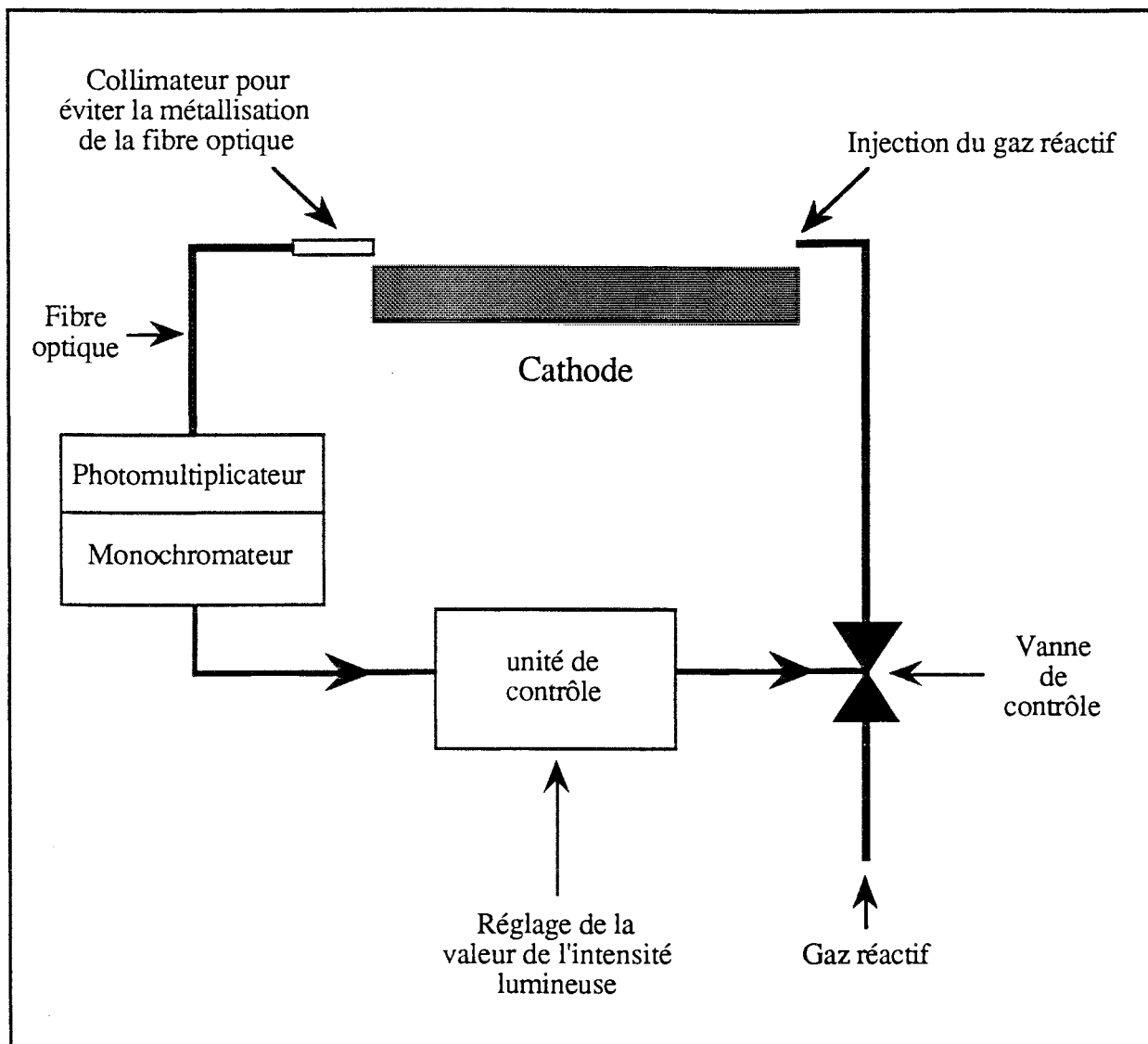


Figure IV. 24 Représentation schématique d'un système de stabilisation par asservissement du débit d'azote à l'intensité d'émission d'une raie du métal pulvérisé.

La corrélation entre les paramètres électriques et la pression partielle de gaz réactif est la plupart du temps difficile à établir. Comme le contrôle du procédé par ce type de grandeur nécessite une modélisation de la décharge, il est très délicat à réaliser ⁽²⁰⁶⁾. La détermination de la pression partielle est assujettie à l'utilisation d'un spectromètre de masse équipé d'un système de pompage différentiel. En dehors de l'aspect financier, ce type de régulation présente l'inconvénient majeur d'avoir un temps de réponse élevé.

La technique la plus prometteuse pour stabiliser un procédé de pulvérisation réactive est celle utilisant l'émission d'une raie du métal pulvérisé. L'intensité lumineuse I_λ émise par les atomes de la vapeur métallique décroît continûment quand le débit de gaz réactif augmente (190). La diminution de I_λ au passage de la transition RPE $\rightarrow$ RPC est marquée et le temps d'acquisition des données est très rapide. Le signal I_λ , proportionnel au flux de métal pulvérisé est directement relié au flux de gaz réactif au travers de l'équation IV.3. Ce type de régulation schématisé sur la figure IV.24 est particulièrement recommandé pour obtenir des vitesses de dépôt élevées dans des réacteurs équipés de pompes à faible capacité (222, 224-225).

IV-5 CONCLUSION

Après avoir recensé les différents paramètres d'un procédé d'élaboration de revêtements de nitrures de titane par pulvérisation cathodique, nous avons étudié l'influence de la distance cible-substrat et du débit de gaz réactif (N_2) sur la nature des produits élaborés.

Pour un débit d'azote fixé, la composition des dépôts varie de la solution solide d'azote dans le titane α (Ti_α), près de la cathode, au nitrure de titane $TiN_x \delta$ pour les grandes distances d'élaboration. Les domaines biphasés $Ti_\alpha(N) + Ti_2N_\epsilon$ et $Ti_2N_\epsilon + TiN_x \delta$ apparaissent pour des distances intermédiaires. Ces observations ne sont valables que lorsque le débit d'azote est inférieur à un débit critique pour lequel il y a formation d'un film de nitrure de titane à la surface de la cible. Dans ces conditions, le régime de pulvérisation est élémentaire.

Les revêtements élaborés à des débits d'azote supérieurs à ce débit critique, c'est à dire en régime de pulvérisation de composés, sont constitués de la phase δ - TiN_x quelle que soit la distance d'élaboration. Les dépôts réalisés dans ces conditions présentent cependant de très mauvaises propriétés mécaniques.

Quels que soient le débit d'azote et la distance cible-substrat, la vitesse de dépôt évolue proportionnellement à l'inverse du carré de la distance d'élaboration.

Nous avons analysé par microsonde électronique un revêtement multicouche, obtenu en augmentant progressivement le débit d'azote injecté dans l'argon depuis zéro jusqu'à une valeur supérieure au débit critique. On constate qu'une concentration maximale de 40 at % en azote est atteinte par les revêtements.

Les plasmas de mélange Ar-N₂ et Ar-N₂-H₂ ont été étudiés par spectroscopie d'émission optique. L'émission d'azote ne se manifeste qu'une fois la cathode nitrurée. Dans ces conditions, l'essentiel de l'azote introduit dans le réacteur est consommé par réaction chimique avec l'ensemble des surfaces du système de traitement.

Nous avons appliqué à notre système de pulvérisation un modèle mathématique développé par A. BILLARD. Les résultats obtenus sont en accord avec nos résultats expérimentaux relatifs aux compositions des dépôts. Nous avons montré que la pression partielle de gaz réactif (N₂) est un paramètre plus approprié au contrôle du procédé que le débit de gaz réactif.

A l'aide d'un critère mathématique, nous avons examiné les différentes solutions technologiques permettant d'obtenir des conditions de traitement stables et reproductibles. Parmi toutes les techniques envisagées, la plus prometteuse est celle qui consiste à asservir le débit de gaz réactif à l'émission d'une raie du métal pulvérisé.

CONCLUSION GENERALE

Pour intensifier l'utilisation des techniques PVD assistées plasma dans le milieu industriel, il est absolument indispensable d'obtenir des conditions stables et reproductibles pour un procédé de traitement optimisé. Ces objectifs ne peuvent être atteints sans une parfaite connaissance des phénomènes liés à la présence d'un gaz ionisé dans le réacteur de traitement. En établissant un diagnostic du plasma, par le biais de techniques plus ou moins sophistiquées, il est possible d'élucider certains des mécanismes réactionnels localisés dans le volume de la phase gazeuse. Les phénomènes de surface engendrés par l'interaction entre le plasma et les surfaces environnantes nécessitent pour leur part, une approche couplant le diagnostic du plasma à l'analyse des surfaces élaborées. Dans ce travail, nous avons établi de telles corrélations à partir de deux techniques de diagnostic du plasma relativement faciles à mettre en œuvre : la spectroscopie d'émission optique et les sondes électrostatiques de Langmuir.

Nous avons pris le parti de mettre les instruments de diagnostic du plasma au service d'un procédé d'élaboration de revêtements de nitrures de titane par pulvérisation cathodique. Dans ce but, une technique d'acquisition de caractéristiques de sonde électrostatique a été mise au point afin d'intégrer les spécificités du système de pulvérisation liées à la forme du courant de décharge. La double synchronisation effectuée, d'une part entre le début de la rampe de polarisation de la sonde et le début de l'acquisition de la caractéristique, et d'autre part entre l'acquisition et le courant de décharge, a permis d'obtenir des informations instantanées sur la température et la densité du groupe des électrons thermalisés.

L'examen de l'émission des différents constituants du plasma a montré que l'observation d'une raie spectrale d'argon ou de titane n'est pas représentative du comportement de l'ensemble du spectre.

Pour permettre l'élaboration de produits ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes, un traitement doit intégrer un certain nombre d'étapes que nous avons divisées en deux afin de mieux les étudier.

- * La mise en condition thermique de la cathode et le nettoyage des substrats par décapage ionique sont des étapes réalisées sous argon. Elles sont caractérisées par l'instabilité temporelle de certains paramètres de décharge et sont groupées, à ce titre dans une phase que nous avons dénommée transitoire. La période nécessaire à la stabilisation du mélange gazeux consécutive à l'introduction d'hydrogène doit elle aussi être considérée comme une phase transitoire.
- * Une fois les paramètres de décharge stabilisés dans le mélange Ar-H₂-N₂, on entre dans ce que nous appelons la phase d'élaboration.

Pendant la phase transitoire sous argon, nous avons mis en évidence une évolution temporelle des grandeurs physiques suivantes :

- * caractéristiques courant-tension de décharge instantanées
- * température et densité du groupe des électrons thermalisés
- * potentiel plasma et potentiel flottant
- * émission optique des constituants du plasma
- * composition en oxygène des revêtements élaborés pendant cette période.

L'origine de ces variations a été attribuée à la désorption thermique de la vapeur d'eau depuis les différentes surfaces du réacteur et essentiellement des parois de l'enceinte de traitement. Nous avons interprété nos observations en considérant l'interaction entre la désorption de la vapeur d'eau, sa transformation éventuelle dans la phase gazeuse et la chimisorption de ce gaz sur les surfaces du réacteur continuellement recouvertes de titane pulvérisé.

La contamination en oxygène se produisant pendant la phase transitoire apparaît sous deux aspects, suivant qu'elle ait été examinée du point de vue de l'élaborateur de revêtements ou du physicien des plasmas.

- * L'introduction d'un gradient de concentration en oxygène dans l'épaisseur du revêtement de titane élaboré sur la sonde électrostatique déforme ses caractéristiques et conduit à une détermination erronée des paramètres électroniques. Afin de surmonter cette difficulté, nous avons amorcé une étude des conditions de nettoyage du fil collecteur de la sonde utilisant les propriétés du plasma.

- * La présence d'oxygène durant la phase transitoire perturbe considérablement les propriétés mécaniques des produits réalisés à l'issue de la phase d'élaboration.

Nous avons envisagé et étudié diverses solutions technologiques permettant de présenter les pièces à revêtir au seuil de la phase d'élaboration dans des conditions optimales. De toutes les possibilités explorées, c'est le maintien des substrats à une température proche de 500 °C pendant toute la durée de la phase transitoire qui s'est révélée être la plus efficace. Seule cette procédure a permis l'élaboration de revêtements de nitrures de titane, sans avoir recours à l'introduction d'hydrogène dans le mélange gazeux.

Nous pensons que l'hydrogène intervient uniquement en qualité d'agent réducteur des oxydes et éventuellement des radicaux hydroxydes présents à la surface des échantillons dans les premiers instants de la phase d'élaboration.

Dans tous les cas de figure, la spectroscopie d'émission optique se révèle être un outil particulièrement bien adapté au contrôle et à l'optimisation de la durée de la phase transitoire.

L'examen des courbes tension de décharge-pression de fonctionnement, confronté aux résultats récemment obtenus au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés, montre que le système de pulvérisation ne fonctionne pas dans les conditions définies comme optimales pour une cathode creuse. Nous avons désigné le régime de fonctionnement sous le terme de "pseudo-décharge cathode-plane".

Après avoir pris soin d'éliminer la vapeur d'eau, nous avons abordé les mécanismes d'excitation des constituants du plasma de pulvérisation sous argon pur. Les résultats obtenus montrent que ceux-ci diffèrent suivant la localisation spatiale des mesures spectroscopiques. Dans l'espace inter-électrodes, ainsi qu'à l'intérieur de la cathode, l'excitation du titane neutre est contrôlée par le groupe des électrons thermalisés. La situation est plus complexe en ce qui concerne les mécanismes d'excitation du titane une fois ionisé. Les observations spectroscopiques réalisées sous argon pur, ne permettent pas de trancher entre les deux processus d'excitation généralement évoqués dans la littérature :

- * réaction de transfert de charge entre un atome de titane neutre et un ion argon
- * ionisation Penning entre un atome de titane neutre et un atome d'argon dans un état métastable.

Les variations des paramètres électroniques, sur une période de la décharge, indiquent que la production des électrons résulte en grande partie de l'émission thermoélectronique de la cathode non refroidie.

La stabilisation du plasma, consécutive à l'introduction d'hydrogène dans une décharge d'argon pur, exige une période d'environ deux heures. Ce phénomène est régi par une compétition entre le piégeage et le recyclage de l'hydrogène sur les surfaces métalliques continuellement recouvertes de titane.

La présence d'hydrogène réduit considérablement l'émission issue des états excités du titane une fois ionisé dans la lueur négative de la décharge de pulvérisation. Nous pensons que ce phénomène est provoqué par la destruction des métastables de l'argon, ce qui nous permet d'attribuer l'excitation du titane une fois ionisé dans l'espace inter-électrode au mécanisme d'ionisation Penning.

Nous avons étudié l'influence des deux paramètres de traitement suivants sur la nature des produits élaborés :

- * distance cible-substrat
- * débit de gaz réactif.

Pour un débit d'azote fixé, la composition des dépôts varie de la solution solide d'azote dans le titane α (Ti_{α}), près de la cathode, au nitrure de titane $TiN_x \delta$ pour les grandes distances d'élaboration. Les domaines biphasés $Ti_{\alpha} (N) + Ti_2N_{\epsilon}$ et $Ti_2N_{\epsilon} + TiN_x \delta$ apparaissent pour des distances intermédiaires.

L'augmentation du débit d'azote au delà d'un débit critique se traduit par la formation de nitrure de titane à la surface de la cible. Comme les revêtements élaborés dans ces conditions présentent de très mauvaises propriétés mécaniques, il est indispensable d'éviter le phénomène de nitruration de la cathode. Il faut donc travailler en régime de pulvérisation élémentaire.

Quels que soient le débit d'azote et la distance cible-substrat, la vitesse de dépôt évolue proportionnellement à l'inverse du carré de la distance d'élaboration.

Une concentration maximale de 40 at % en azote est atteinte par les revêtements titane-azote si les conditions suivantes sont respectées :

- * la distance d'élaboration doit être supérieure à 120 mm,
- * le débit d'azote doit être légèrement en deçà du débit critique pour lequel la cible se niture.

L'observation des plasmas Ar-N₂ et Ar-N₂-H₂ par spectroscopie d'émission optique a été exploitée pour caractériser le procédé d'élaboration des dépôts. Comme il est impossible de mettre en évidence l'émission d'azote tant que la cathode n'est pas nitrurée, nous pensons que la pression partielle d'azote est extrêmement faible en régime de pulvérisation élémentaire. Dans ces conditions, l'essentiel de l'azote introduit dans le réacteur est consommé par réaction chimique avec l'ensemble des surfaces du système de traitement.

Les résultats obtenus à l'aide d'un modèle développé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces sont en bonne concordance avec nos résultats expérimentaux relatifs aux compositions des dépôts. Les courbes théoriques permettent d'expliquer pourquoi il est préférable de contrôler la pression partielle plutôt que le débit de gaz réactif, afin d'obtenir des conditions d'élaboration optimales.

Nous avons examiné, à l'aide d'un critère mathématique, les différentes solutions technologiques permettant d'obtenir de telles conditions. Parmi toutes les techniques envisagées, la plus prometteuse est celle qui consiste à asservir le débit de gaz réactif à l'émission d'une raie du métal pulvérisé. Un tel type de régulation devrait être prochainement mis en œuvre dans le cas de la pulvérisation triode magnétron de l'aluminium en présence d'oxygène.

ANNEXE I

LES GROUPES D'ELECTRONS DANS LA LUEUR

NEGATIVE DES DECHARGES ANORMALES

Depuis D. H. PRINGLE et W. E. J. FARVIS (226), on distingue généralement suivant leur domaine d'énergie, trois groupes d'électrons dans la lueur négative des décharges luminescentes anormales : le groupe des électrons rapides ou primaires, le groupe des électrons secondaires et le groupe des électrons lents ou thermalisés.

A-I.1 LE GROUPE DES ELECTRONS RAPIDES OU PRIMAIRES

Les électrons appartenant à ce groupe résultent de l'émission électronique secondaire due au bombardement des ions sur la cathode, ils sont accélérés par la chute de potentiel cathodique à travers l'espace sombre (45). Les études concernant ce groupe d'électrons sont rares car elles nécessitent l'utilisation d'analyseurs électrostatiques. B. N. CHAPMAN et al (125) et D. J. BALL (126) ont montré qu'un grand nombre de ces électrons ayant traversé la lueur négative ont une énergie voisine de $e \cdot V_E$. G. LEMPERIERE (45) a utilisé la relation suivante pour estimer la densité des électrons appartenant à ce groupe :

$$j_e = \gamma j_{Ar^+} = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \frac{I_E}{A_c} = n_{e3} e \left(\frac{2 e V_E}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A.1)$$

j_e : densité de courant résultant des électrons primaires,

m_e : masse de l'électron. $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$.

Dans nos conditions expérimentales ($\gamma = 0,1$, $I_E = 2,6$ A, $A_c = 84$ cm² et $V_E = 1700$ V), on obtient $n_{e3} \approx 7 \cdot 10^{12}$ m⁻³.

A-I.2 LE GROUPE DES ELECTRONS LENTS, ULTIMES OU THERMALISES

Ils forment le groupe d'électrons le plus nombreux de la lueur négative, et en raison de leur énergie très faible, ils sont directement accessibles à la mesure par sonde simple de

LANGMUIR ⁽⁴⁵⁾. Les résultats obtenus au paragraphe III-2.7 permettent d'estimer leur densité moyenne $5.10^{16} \leq n_{e1} \leq 8.10^{16} \text{ m}^{-3}$ et leur température (calculée à partir de l'hypothèse d'une distribution de MAXWELL) $0,2 \leq T_e \leq 0,6 \text{ eV}$.

A-I.3 LE GROUPE DES ELECTRONS SECONDAIRES

B. N. CHAPMAN et al ⁽¹²⁵⁾ ont mis en évidence à l'aide d'un analyseur électrostatique un autre groupe d'électrons d'énergie intermédiaire (8 à 12 eV): les électrons secondaires. G. LEMPERIERE ⁽⁴⁵⁾ a étudié ce groupe d'électrons en utilisant des sondes à grille. Les conditions de décharge de cet auteur sont très semblables aux nôtres, nous utiliserons donc ses résultats pour caractériser le groupe des électrons secondaires dans le plasma de pulvérisation.

La fonction de distribution des électrons secondaires est de type Druyvesteyn (annexe II) pour des puissances de décharge supérieures à 10 W. L'énergie moyenne $\langle E \rangle$ de ces électrons est comprise entre 6,6 et 8 eV, cette valeur est d'autant plus grande que la pression est élevée. Pour estimer la densité des électrons secondaires (n_{e2}), nous utiliserons le raisonnement approximatif suivant :

le rapport n_{e2} / n_{e1} trouvé par G. LEMPERIERE ⁽⁴⁵⁾ est compris entre 10^{-3} et 10^{-2} . En supposant que ce rapport reste identique pour notre décharge, nous pouvons calculer n_{e2} connaissant n_{e1} , on obtient $5.10^{13} \leq n_{e2} \leq 8.10^{14} \text{ m}^{-3}$.

A-I.4 ESTIMATION DU LIBRE PARCOURS MOYEN ELECTRONIQUE DANS L'ARGON

Le libre parcours moyen des électrons entre deux collisions (λ_e) est donné par la relation suivante :

$$\lambda_e = \frac{1}{n_{Ar} \sigma_e} \quad (\text{A.2})$$

σ_e : section efficace de collision électronique qui dépend de l'énergie des électrons (figure A-I.1),

n_{Ar} : densité des atomes d'argon.

Il est possible d'exprimer n_{Ar} à l'aide de la relation :

$$P = n_{Ar} K T \quad (\text{A.3})$$

P : pression du gaz en Pa,
T : température du gaz en Kelvin.

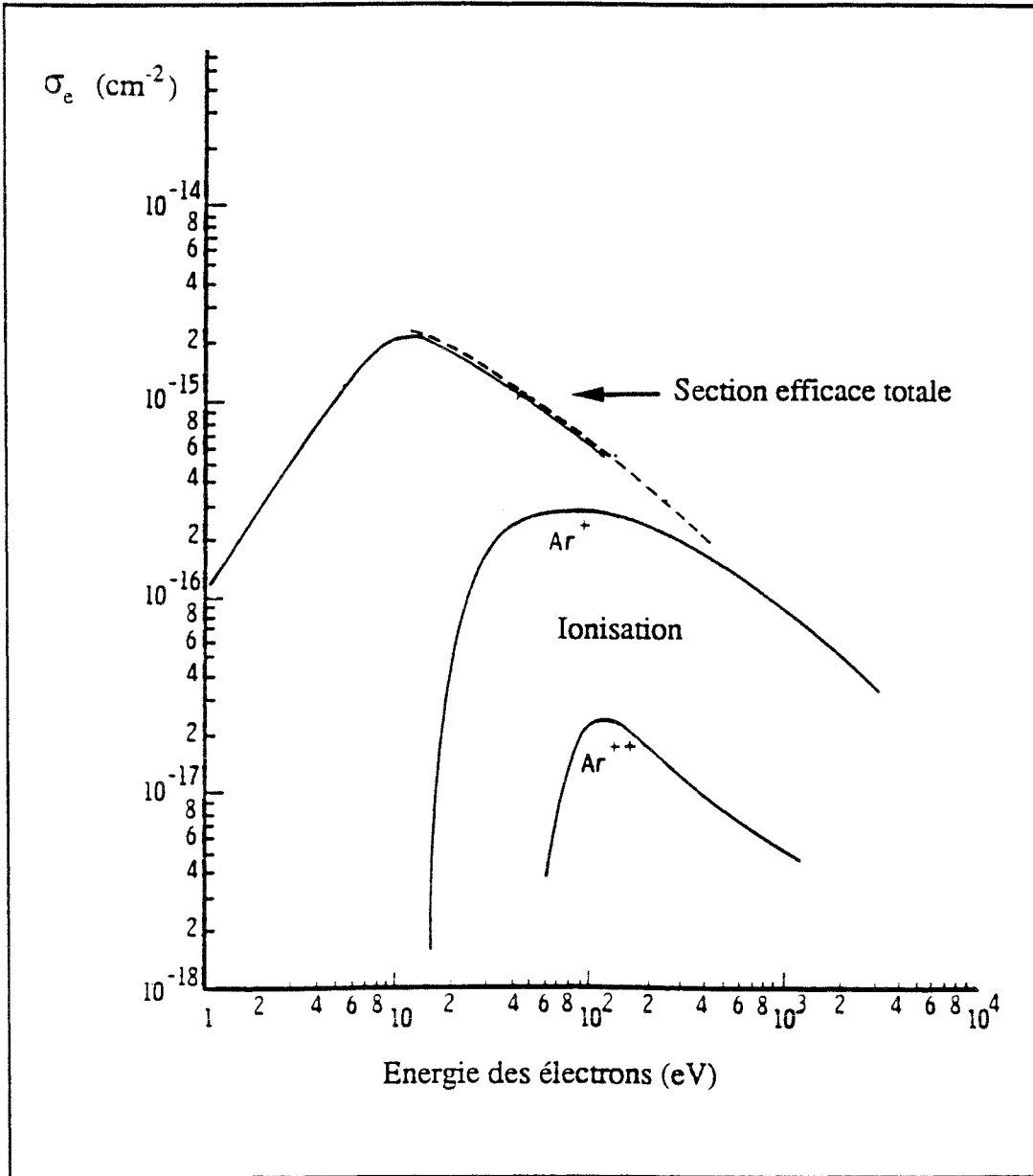


Figure A-I.1 Sections efficaces de collision des électrons dans l'argon (d'après les références 227-228).

Pour une température du gaz de 700 K et une pression de 6 Pa, la relation A.3 donne $n_{\text{Ar}} = 6,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Dans ces conditions, en considérant la réaction $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$, on peut estimer le libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie à partir de la relation A.2. On obtient $4 \leq \lambda_e \leq 50 \text{ cm}$.

ANNEXE II

LES DIFFERENTS TYPES DE DISTRIBUTION

ENERGETIQUE ELECTRONIQUE

Deux types de distribution énergétique électronique sont les plus souvent employées : la distribution de MAXWELL et la distribution de DRUYVESTYEN ⁽⁴⁵⁾.

A-II.1 LA DISTRIBUTION DE MAXWELL

$$f(E) = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E^{\frac{1}{2}}}{(K T_e)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{E}{K T_e}\right) \quad (A.4)$$

- * $f(E)$: fonction de distribution énergétique des électrons
- * n_e : densité des électrons
- * T_e : température électronique.

La température électronique est définie par :

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{3}{2} K T_e n_e \quad (A.5)$$

$$n_e = \int_0^{\infty} f(E) dE \quad (A.6)$$

A-II.2 LA DISTRIBUTION DE DRUYVESTYEN

$$f(E) = n_e \frac{2}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \frac{E^{\frac{1}{2}}}{E_1^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{E^2}{E_1^2}\right) \quad (A.7)$$

$\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)$: fonction d'Euler de 2^{ème} espèce

E_1 est défini par :

$$\langle E \rangle = \frac{\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} n_e E_1 = 0,74 n_e E_1 \quad (\text{A.8})$$

A titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure A-II.1 les deux distributions dans le cas où les énergies moyennes $\langle E \rangle$ sont égales pour les deux distributions ⁽⁴⁵⁾. On constate que les deux distributions sont assez proches l'une de l'autre.

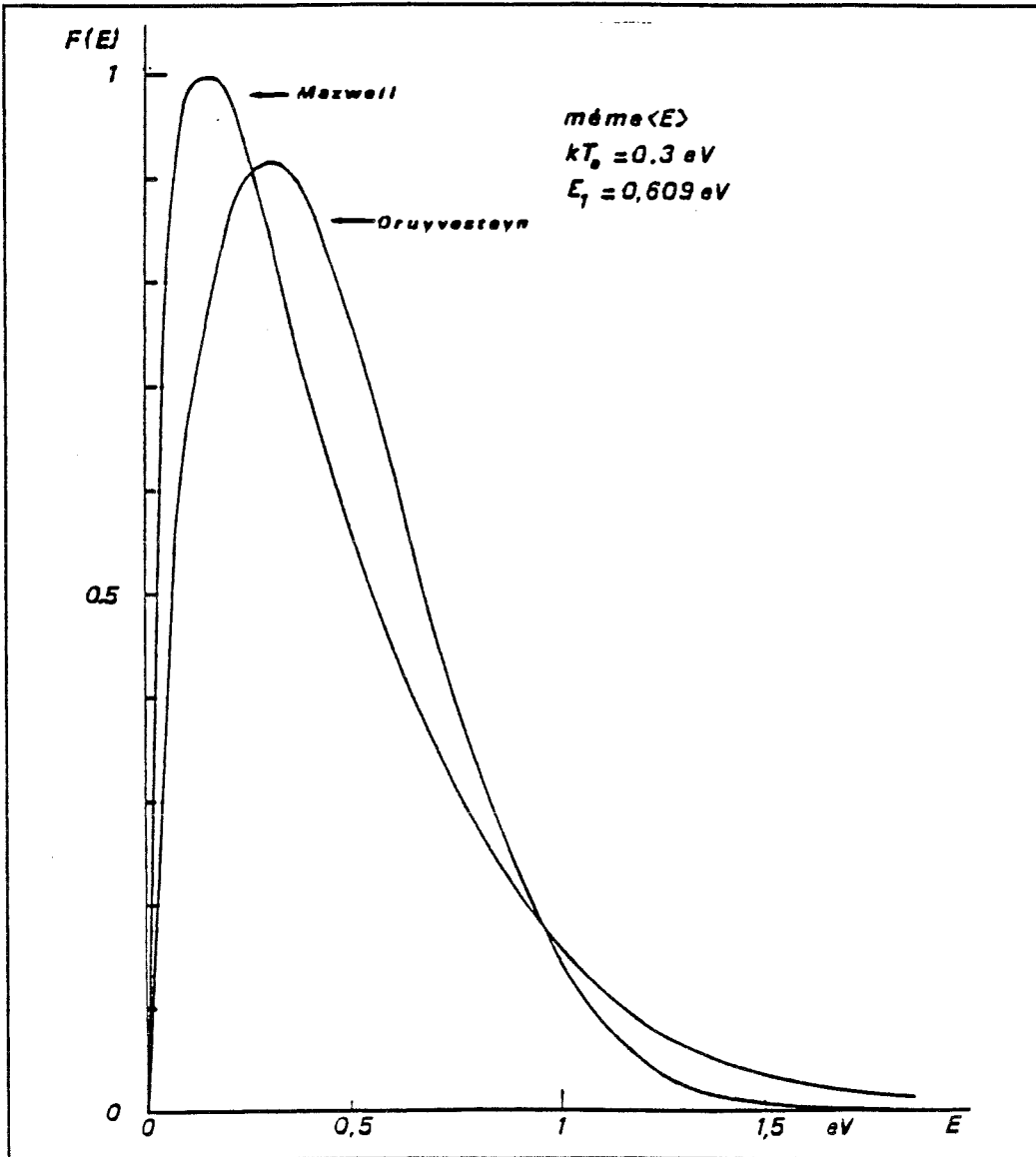


Figure A-II.1 Comparaison entre une distribution de MAXWELL et une distribution de DRUYVESTEYN ayant la même énergie moyenne (référence 45).

ANNEXE III

ACTION DES GAZ OXYDANTS SUR LES SURFACES DANS UN MILIEU PLASMA

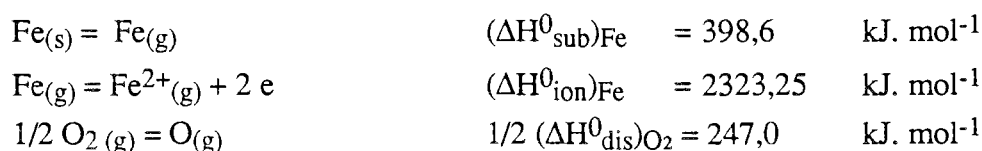
En présence d'un plasma froid contenant des espèces oxydantes (oxygène ou vapeur d'eau), les surfaces des métaux peuvent s'oxyder beaucoup plus facilement que dans les conditions d'équilibre thermodynamique. En effet, la concentration en particules actives (sous forme d'atomes neutres, excités ou ionisés) n'est plus négligeable dans un plasma.

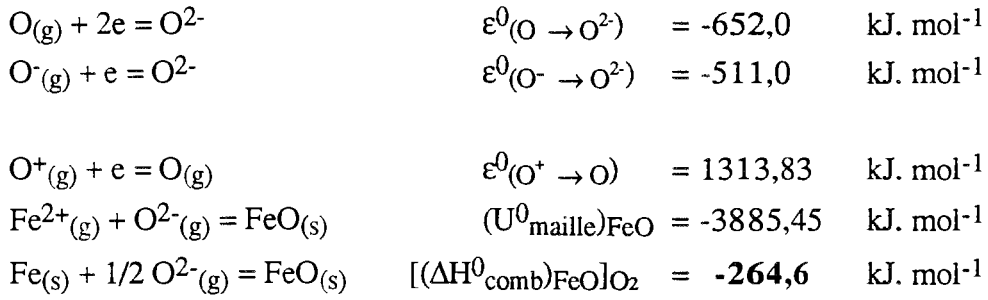
Il est possible d'obtenir des informations sur le sens et la probabilité d'une réaction du type $A \rightleftharpoons B$, à partir de la variation de l'énergie de Gibbs (ΔG).

- * $\Delta G = 0$: la réaction est dans un état d'équilibre.
- * $\Delta G < -42 \text{ kJ}$: la réaction $A \rightarrow B$ est thermodynamiquement possible. Plus ΔG sera négatif, plus elle se fera complètement.
- * $\Delta G > 42 \text{ kJ}$: les conditions thermodynamiques sont hautement défavorables pour que la réaction $A \rightarrow B$ se produise. Seule la réaction $B \rightarrow A$ est possible.
- * $-42 \text{ kJ} < \Delta G < 42 \text{ kJ}$: cas intermédiaire.

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (ΔH : variation d'enthalpie, ΔS : variation d'entropie). Pour des températures proches de la température ambiante, $T \Delta S$ est faible comparé à ΔH . Il est possible d'estimer la variation d'enthalpie d'une réaction en utilisant le cycle de BORN-HABER.

V. DEMBOVSKY ⁽⁸¹⁾ illustre le rôle des particules actives à partir d'une des réactions possibles pour l'oxydation du fer : $\text{Fe}_{(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)}$. FeO ne peut se former que par une liaison complète entre un atome de fer et un atome d'oxygène, la liaison entre Fe^{2+} et O^{2-} est principalement de type ionique. Les réactions thermodynamiques à prendre en compte sont les suivantes (cycle A sur la figure A.III.1) :





La figure A-III.1 schématise les suites d'événement à prendre en compte pour le calcul de la variation d'enthalpie à partir du cycle de BORN-HABER.

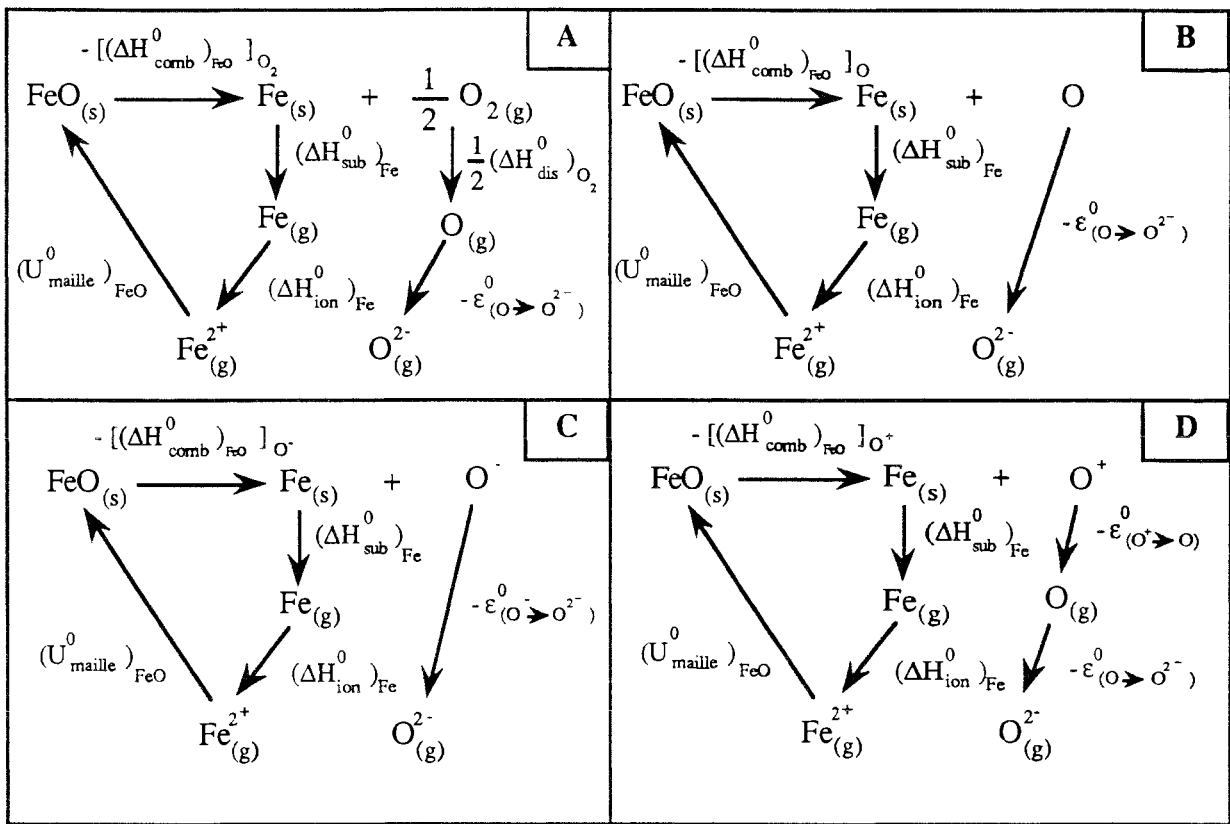


Figure A-III.1 Illustration du cycle de BORN-HABER pour la formation de FeO. A : cas de l'oxygène moléculaire. B : cas de l'oxygène atomique neutre. C : cas de l'oxygène atomique ionisé négativement. D : cas de l'oxygène atomique ionisé positivement.

Il est possible de calculer les variations d'enthalpie pour des conditions dans lesquelles de l'oxygène actif (O , O^+ ou O^-) est impliqué dans la réaction.

cas de l'oxygène atomique neutre (B sur la figure A-III.1)

$$[(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}} = (U^0_{\text{maille}})_{\text{FeO}} + (\Delta H^0_{\text{sub}})_{\text{Fe}} + (\Delta H^0_{\text{ion}})_{\text{Fe}} - \epsilon^0_{(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-})}$$

$$(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}} = -3885,45 + 398,6 + 2323,25 + 652,0 = -511,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

cas de l'oxygène atomique ionisé négativement (C sur la figure A-III.1)

$$[(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}^-} = (U^0_{\text{maille}})_{\text{FeO}} + (\Delta H^0_{\text{sub}})_{\text{Fe}} + (\Delta H^0_{\text{ion}})_{\text{Fe}} - \epsilon^0_{(\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-})}$$

$$(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}^-} = -3885,45 + 398,6 + 2323,25 + 511,0 = -652,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

cas de l'oxygène atomique ionisé positivement (D sur la figure A-III.1)

$$[(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}^+} = (U^0_{\text{maille}})_{\text{FeO}} + (\Delta H^0_{\text{sub}})_{\text{Fe}} + (\Delta H^0_{\text{ion}})_{\text{Fe}} - \epsilon^0_{(\text{O}^+ \rightarrow \text{O})} - \epsilon^0_{(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-})}$$

$$(\Delta H^0_{\text{réac}})_{\text{FeO}}]_{\text{O}^+} = -3885,45 + 398,6 + 2323,25 - 1313,83 + 652,0 = -1825,43 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La présence d'oxygène atomique neutre, d'oxygène atomique ionisé négativement et plus encore la présence d'oxygène atomique ionisé négativement augmente la probabilité pour que l'oxyde FeO se forme sur le fer.

La variation d'entropie ΔS est positive pour des réactions dans lesquelles des agglomérats ou des particules se décomposent en particules plus petites ⁽⁸¹⁾. A partir de la relation $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, on peut déduire qu'une réaction d'oxydation du type $\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$ se produira d'autant plus lentement que la température est élevée. Les expériences de U. HELMERSON et al ⁽⁹⁹⁾ ont permis de mieux comprendre l'effet de la température sur la composition de la couche d'oxyde formée sur des aciers rapides. Dans une enceinte en présence d'une pression résiduelle d'oxygène ($P = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$), ils ont obtenu un minimum du rapport O / Fe (mesuré par AES in situ) pour une température des substrats de 450 °C. Ils en concluent qu'à basse température (<400 °C), les oxydes présents à la surface des échantillons sont du type Fe_2O_3 et/ou Fe_3O_4 , alors qu'à des températures plus élevées (>450 °C) ils sont du type FeO. Leurs résultats ont cependant été obtenus sans plasma, dans des conditions d'équilibre thermodynamique.

ANNEXE IV

PROCEDURE DE TRAITEMENT

PROCEDURE DE TRAITEMENT
I-mise en condition de la cible (cache en position)
Tension de décharge $-1900 \text{ V} \leq V_E \leq -1600 \text{ V}$ fixée pour la suite du traitement
Courant de décharge $2,4 \leq I_E \leq 2,8 \text{ A}$ fixé pour la suite du traitement
Tension appliquée au substrat $V_{pol} = 0 \text{ V}$
Durée de la phase : déterminée par l'élimination de l'hydrogène dans la décharge (contrôle par SEO)
Température du substrat à l'issue de cette phase : $T_s = 330 \text{ °C}$ (à 150 mm du centre de la cible)
II-décapage ionique des substrats (cache en position)
$V_{pol} = -600 \text{ V}$
Durée de la phase : $t = 15 \text{ min}$
Température du substrat à l'issue de cette phase : $T_s = 330 \text{ °C}$ (à 150 mm du centre de la cible)
III-phase de traitement (cache enlevé)
$V_{pol} = -150 \text{ V}$
Température du substrat pendant cette phase : $T_s = 580 \text{ °C}$

Tableau A-I.1 Description de la procédure de traitement utilisée dans cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Y. Z. HU, J. H. LECK, "Performance of the titanium sublimation trap in relatively poor vacuum systems", *Vacuum*, **37** (1987), 757-762.
- (2) R. W. BERRY, P. M. HALL, M. T. HARRIS, "Thin film technology", (1968), D. Van NOSTRAND Compagny Inc. éditeur, Princeton.
- (3) J. E. SUNDGREN, M. K. HIBBS, U. HELMERSSON, B. E. JACOBSON, H. T. G. HENTZELL, "The effect of oxygen and substrate temperature on the growth of Ti thin films on stainless-steel substrates", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1983), 301-304.
- (4) M. WITTMER, H. MELCHIOR, "Application of thin films in silicon device technology", *Thin Solid Films*, **93** (1982), 397-405.
- (5) A. ARMAGLIATO, G. CELOTTI, A. GARULLI, S. GUERRI, P. OSTROJA, R. ROSA, *Thin Solid Films*, **87** (1982), 341.
- (6) K. SATO, M. MOHRI, T. YAMASHINA, "Preparation of titanium nitride onto molybdenum, stainless steel and carbon by gaz absorption and reactive sputtering", *J. of Nuclear Materials*, **103/104** (1981), 273-278.
- (7) W. KONIG, D. LUNG et T. WAND, "Zur leistungsfähigkeit TiN. Beschichteter HSS-spiralboher", *Industrie Anzeiger*, **104** (1982), 10-14.
- (8) C.T. YOUNG, P. C. BECKER et S. K. RHEE "Performance evaluation of TiN and TiC/TiN coated drills", *Wear of Materials*, (1983), 235-242.
- (9) R. BUHL, H. K. PULKER et E. MOLL, "TiN coatings on steel", *Thin Solid Films*, **80** (1981), 265-270.
- (10) B. COLL, P. COLLIGNON, "revêtements de nitrure de titane par procédé PVD; dépôt physique en phase vapeur généré par un arc", *Traitement Thermique*, **184** (1984), 19-23.
- (11) U. KONIG, "Stand und perspektive bei der chemischen und physikalischen abscheidung von hartstoffen auf hartmetallen", *Proc. of the 10th Plansee-seminar*, (1981), Reutte, Austria, 411-441.
- (12) K. H. HABIG, " Chemical vapor deposition and physical vapor deposition coatings : properties, tribological behavior and applications", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986), 2832-2843.

- (13) S. VEPREK, "Plasma-induced and plasma-assisted chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, **130** (1985) 135-154.
- (14) J. LAIMER, "Developments in the deposition of hard coatings by plasma-based techniques", *Vacuum*, **40** (1990), 27-32.
- (15) R. F. BUNSHAH, "Critical issues in plasma-assisted vapor deposition processes", *IEEE Transactions on Plasma Science*, **18** (1990), 846-854.
- (16) P. JACQUOT, "Contribution à l'étude de la synthèse de composés titane-azote par voie physique en phase vapeur réactive au moyen d'un procédé de pulvérisation cathodique à haute température. Caractérisation métallurgique et mécanisme des dépôts élaborés", thèse INPL (1985), Nancy.
- (17) A. RINCHET, "Etude comparative des décharges de pulvérisation non réactive et réactive par des méthodes spectroscopiques et électriques. Application à l'élaboration de couches minces de nitrure de titane", thèse (1985), Nantes.
- (18) K. S. FANCEY, A. MATTHEWS, "Evaporative ion plating : process mechanisms and optimization", *IEEE transaction on Plasma Science*, **18** (1990), 869-877.
- (19) P. MARTIN, "Ionization-assisted evaporative processes : techniques and film properties", *IEEE transaction on Plasma Science*, **18** (1990), 855-868.
- (20) W. D. MUNZ, D. HOFMANN, K. HARTIG, "A high rate sputtering process for the formation of hard friction-reducing TiN coatings on tools", *Thin Solid Films*, **96** (1982), 79-86.
- (21) M. K. HIBBS, J. E. SUNDGREN, B. E. JACOBSON, B. O. JOHANSON, *Thin Solid Films*, **107** (1983), 259-268.
- (22) S. SCHILLER, U. HEISIG, G. BEISTER, K. STEINFELDER, J. STRUMPFEL, Chr. KORNDORFER, W. SIEBER, "Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D. C. plasmatron sputtering", *Thin Solid Films*, **118** (1984), 255-270.
- (23) S. KADLEC, J. MUSIL, W. D. MUNZ, G. HAKASON, J. E. SUNDGREN, "Reactive deposition of TiN films using an unbalanced magnetron", *Surf. and Coat. Technol.*, **39/40** (1989), 487-497.
- (24) R. A. SWADY, R.P. HOWSON, "The reactive sputtering of thin films of titanium nitride on glass", *proc. of the 8th Int. Conf. on Plasma Assisted Technologie, IPAT'91 Brussels*, (may 1991). CEP consultant LTD éditeur, 346-361.
- (25) H. MICHEL, M. GANTOIS, "Procédé de recouvrement de la surface d'une pièce conductrice de l'électricité", Brevet d'invention n° 77-17439.
- (26) K. ANOUN, "Contribution à l'étude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement en rayure de revêtements de nitrure de titane ϵ et δ élaborés par pulvérisation cathodique réactive sur des substrats en acier Z 85 WDCV", diplôme de thèse INPL (1989), Nancy.

- (27) G. GAUTHERIN, "Interaction plasma-surface", (1983), Réactivité dans les plasmas, applications aux lasers et au traitement de surface, Ecole d'été d'Aussois, les éditions de physique, 243-262.
- (28) B.N. CHAPMAN, "Glow discharge process", (1980), Wiley-Interscience Publication, USA.
- (29) L. MENABEUF, "Etude des mécanismes de pulvérisation cathodique à haute température d'un alliage MCrAlY. Application au revêtements de superalliages à base nickel", thèse INPL (1985), Nancy.
- (30) A. RICARD, "Spectroscopie d'une décharge luminescente", rapport LP 23 (1989), Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay.
- (31) T. CZERWIEC, "Spectroscopie atomique et moléculaire", rapport interne (1989), Laboratoire de Science et Génie des Surfaces.
- (32) G. RACAH, Phys. rev., **61** (1942), 537.
- (33) J. L. DELCROIX, C. FERRERA, A. RICARD, rapport LP 142 (1973), Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay.
- (34) H. N. RUSSELL, R. J. LANG, Astrophys. Jour., **66** (1927), 13.
- (35) G. A. MARTIN, J. R. FUHR, W. L. WIESE, "Atomic transition probabilities. Scandium through manganese", J. of Physical and Chemical Reference data, **17** (1988) supplément n°3, 85-118.
- (36) C. E. MOORE, "Atomic energy levels", National Standard Reference Data System, **35** (1971).
- (37) L. PETITJEAN, "Etude d'une décharge électrique dans un mélange azote-hydrogène pour la nitruration de surfaces métalliques", rapport LP 198 (1982), LPGP, Orsay.
- (38) R. FERDINAND, "Etude par spectroscopie optique de l'interaction d'un plasma multipolaire d'hydrogène et d'une surface d'arséniure de gallium", thèse (1990), Orsay.
- (39) C. FOURRIER, "Etude d'une décharge de pulvérisation par spectrométrie d'émission et d'absorption", thèse de doctorat d'état (1981), Nantes.
- (40) B.E. CHERRINGTON, "The use of electrostatic probes for plasma diagnostic. A review", Plasma Chem. and Plasma Proc., **2** (1982), 113-140.
- (41) A. M. POINTU, "Décharge électrique", Techniques de l'ingénieur, D 322 (1980), 1-21.
- (42) J. D. SCHWIFF, M. J. R. SCHWAR, "Electric probes for plasma diagnostics", iliffe books (1971).
- (43) P. M. CHUNG, L. TALBOT, K. J. TOURYAN, "Electrical probes in stationary and flowing plasmas", Springer Verlag (1975).
- (44) C. SIMON, "Contribution à l'étude d'une décharge en cathode creuse de titane", thèse (1989), Nancy.

- (45) G. LEMPERIERE, "Influence des paramètres d'une décharge diode continue, sur la cinétique de formation et la structure de couches minces de titane et de nitrure de titane", thèse de doctorat d'état (1985), Nantes.
- (46) I. LANGMUIR, H. M. MOTT-SMITH, *Gen. Elec. Rev.*, **27** (1924), 449.
- (47) B. PETAT, "Contribution à l'étude de la nitruration du fer par un plasma continue-pulsé", thèse (1990), Nancy
- (48) J. G. LAFRAMBOISE, rapport n° 100 (1966), université de Toronto.
- (49) B. PETAT, "Catalyst et mesures synchrones", rapport interne LPMI (1989), Nancy.
- (50) K. ANOUN, T. CZERWIEC, B. PETAT, H. MICHEL, M. REMY, "Elaboration de revêtements de TiN_8 et de Ti_2N_8 par pulvérisation cathodique. Etude structurale et diagnostic du plasma", communication présentée au congré de la Société Française de Physique, (septembre 1989), Lyon.
- (51) T. CZERWIEC, K. ANOUN, B. PETAT, M. REMY, H. MICHEL, " TiN_8 and Ti_2N_8 pvd coatings. Structural studies and plasma diagnostic", communication présentée à PSE'90, 2th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, september 10-14 (1990), Garmisch-Partenkirchen (RFA).
- (52) J. BOUGDIRA "Etude d'un plasma continu pulsé en régime de décharge et de post-décharge. Application à la nitruration du fer", thèse (1990), Nancy.
- (53) J. BOUGDIRA, G. HENRION, M. FABRY, M. REMY, J. R. CUSSENOT, "Low frequency DC pulse plasma for iron nitriding", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **139** (1991), 15-19.
- (54) F. PERRY, "Etude de la contamination d'une sonde électrostatique de Langmuir dans une décharge de pulvérisation de titane", DEA (1991), Nancy.
- (55) R. GROS, "Essais d'adhérence par rayures appliqués aux revêtements de nitrure de titane déposés par PVD sur aciers rapides en relation avec la préparation des substrats", diplôme de thèse INPL (1986), Nancy.
- (56) T. CZERWIEC, K. ANOUN, M. REMY, H. MICHEL, "Structural study of titanium nitride coating interfaces related to plasma diagnostic", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **139** (1991), 276-283.
- (57) A. RICARD, "Spectroscopie des plasmas pour le traitement des surfaces", *Le vide les couches minces*, **41** (1986), 13-26.
- (58) A. RICARD, G. HENRION, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Excited states of plasmas for steel surface nitriding and TiN deposition", *Pure and Appl. Chem.*, **60** (1988), 747-751.
- (59) A. RICARD, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Contrôle par spectroscopie d'émission des procédés plasmas de nitrurations : nitruration de l'acier et dépôt de TiN", *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract. Fr.*, **24** (1987-1988).

- (60) E. STERN, H. L. CASWELL, "Role of hydrogen in the sputtering of nickel-chromium films", *J. Vac. Sci. and Technol.*, **4** (1967), 128-132.
- (61) J. W. COBURN, E. KAY, "Plasma diagnostics of sputtering glow discharges", *Solid State Technol.*, **14** (1971), 49-52.
- (62) J. M. POITEVIN, "Pulvérisation réactive de type diode-continu polarisée (Ti, Ar, N₂). Effets de la polarisation et de la pression d'azote sur la décharge et les propriétés de couches résistives de Ti et de TiN", thèse de doctorat d'état (1985), Nantes.
- (63) J. M. POITEVIN, G. LEMPERIERE, C. FOURRIER, "Pulvérisation cathodique du titane : étude électrique et spectrométrique de la décharge pour les conditions optimales de dépôt", *J. Phys. D*, **9** (1976), 1783-1795.
- (64) C. FOURRIER, G. LEMPERIERE, J. M. POITEVIN, "Production et distribution en énergie d'atomes d'hydrogène à l'état de traces dans une décharge de pulvérisation", *Phys. Letters A*, **59** (1977), 426-428.
- (65) M. SAMIRANT, G. PERNY, "Analyse du plasma générateur de couches minces d'oxydes de cuivre par pulvérisation cathodique réactive", *Thin Solid Films*, **8** (1971), 169-182.
- (66) W. D. WESTWOOD, R. J. BOYNTON, "Analysis of sputtering discharge by optical and mass spectrometry. I. Platinum and tantalum sputtered in argon", *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 2610-2618.
- (67) R. H. GLANG, R. A. HOLMWOOD, J. KURTZ, *Handbook of thin film technol.*, Mac Graw Hill éditions (1970), New-York.
- (68) J. J. OLIVERO, R. W. STAGAT, A. E. S. GREEN, "Electron deposition in water vapor, with atmospheric applications", *J. Geophys. Research*, **77** (1972), 4797-4811.
- (69) S. TSURUBUCHI, "Correlation diagrams for electronic states of H₂O and fragments species", *Chem. Phys.*, **10** (1975), 335-334.
- (70) A. J. LORQUET, J. C. LORQUET, "Excited states of gaseous ions. V. The predissociation of the H₂O⁺ ion", *Chem. Phys.*, **4** (1974), 353-367.
- (71) J. C. LECLERC, J. A. HORSLEY, J. C. LORQUET, "Excited states of gaseous ions. IV. Potential energy surfaces of the H₂O⁺ ion", *Chem. Phys.*, **4** (1974), 337-352.
- (72) C. I. M. BEENAKKER, F. J. de HEER, H. B. KROP, G. R. MOHLMANN, "Dissociative excitation of water by electron impact", *Chem. Phys.* **6** (1974), 445-454.
- (73) S. SCHILLER, U. HEISIG, K. STEINFELDER, J. STRUMPFEL, R. VOIGT, R. FENDLER, G. TESCHNER, "On the investigation of DC plasmatron discharges by optical emission spectrometry" *Thin Solid Films*, **96** (1982), 235-240.
- (74) S. TSURUBUCHI, T. IWAI, T. HORIE, "Absolute measurements of emission cross-sections for dissociative excitations of H₂O by electron-impact with crossed-beam apparatus and sensitive spring balance", *J. Phys. Soc. of Japan*, **36** (1974), 537-541.

- (75) P. F. KNEWSTUBB, A. W. TICKNER, "Mass spectrometry of ions in glow discharges. II. Negative glow in rare gases", *J. Chem. Phys.*, **36** (1962), 684-693.
- (76) W. LINDINGER, "Reaction-rate constants in steady-state hollow-cathode discharges : Ar + H₂O reactions", *Phys. Rev. A*, **7** (1973), 328-333.
- (77) G. J. SCHULTZ, "Excitation and negative ions in H₂O", *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 1661-1665.
- (78) A. K. GUPTA, J. H. LECK, "An evaluation of the titanium sublimation pump", *Vacuum*, **25** (1975), 362-372.
- (79) J. MULLER, B. SINGH, N. A. SURPLICE, "The gettering action of evaporated films of titanium and erbium", *J. Phys. D*, **5** (1972), 1177-1184.
- (80) J. W. REICHARDT, "The kinetics of the hydrogen-titanium reaction", *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (1972) 548-551.
- (81) V. DEMBOVSKY, "Plasma metallurgy, the principles", (1985), Elsevier Science pub. comp. éditeur.
- (82) A. RIZK, S. B. YOUSSEF, S. K. HABIB, "Glow discharge characteristics when magnetron sputtering copper in different plasma atmospheres operated at low input power", *Vacuum*, **38** (1988), 93-95.
- (83) B. WEBER, J. J. EHRHART, A. THOMY, "Surface des solides. Physisorption. Chimisorption. Ségrégation", *Techniques de l'ingénieur A245*.
- (84) D. M. GRUEN, A. R. KRAUSS, M. J. MARTIN, "Effects of monolayer coverages on substrate sputtering yields", *Radiation Effects*, **89** (1985), 113-127.
- (85) W. O. HOFFER, H. L. BAY, P. J. MARTIN, "Sputter-erosion and impurity emission from titanium and vanadium at low-energy ion bombardement", *J. Nucl. Mat.*, **76/77** (1978), 156-162.
- (86) B. LAVILLE SAINT-MARTIN, J. C. SENS, *Nouv. Rev. d'optique Appliquée*, **2** (1971), 63.
- (87) G. WEHNER, G. MEDICUS, "Reliability of probe measurements in hot cathode gas diodes", *J. Appl. Phys.*, **9** (1952), 1035-1046.
- (88) W. R. LARSEN, C. W. WILMSEN, P. W. CHAN, "Shape of cathode dark space of a sputtering plasma determined from probe measurements", *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 2153-2156.
- (89) T. L. THOMAS, E. L. BATTLE, "Effects of contamination on Langmuir probe measurements in glow discharge plasma", *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 3428-3432.
- (90) R. M. CLEMENTS, "Plasma diagnostics with electric probes", *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1970), 193-198.

- (91) E. P. SZUSZCZEWICZ, J. C. HOLMES, "Surface contamination of active electrodes in plasmas : distortion of conventional Langmuir probe measurements", *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), 5134-5139.
- (92) V. BUCK, "A neglected parameter (water contamination) in sputtering of MoS₂ films", *Thin Solid Films*, **139** (1986), 157-168.
- (93) G. A. SHIRN, W. L. PATTERSON, "Vacuum systems for sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, **7** (1970), 453-458.
- (94) L. T. LAMONT, "Some special pumping problems associated with the sputtering applications", *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** (1977), 251-253.
- (95) A. BILLARD, J. STEINMETZ, C. FRANTZ, "Sputtered stainless steel-carbon coatings as a substitute to hard electrolytic chromium for potential applications in mechanics", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **140** (1991), 802-808.
- (96) A. BILLARD, "Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs Ar-CH₄, N₂ ou O₂. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Propriétés des revêtements enrichis en carbone", Thèse INPL (1991), Nancy.
- (97) J. L. VOSSEN, "The preparation of substrates for film deposition using glow-discharge techniques", *Physics of Thin Films*, **14** (1989), 201-240.
- (98) N. EGUCHI, V. GRAJEWSKI, H. H. UCHIDA, E. FROMM, "Sputter cleaning of iron substrates and contamination of TiN coatings studied by in-situ AES measurements in an UHV-PVD apparatus", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **139** (1991), 349-344.
- (99) K. ANOUN, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Caractérisation microstructurale des interfaces de revêtements de titane et de nitrures de titane élaborés par PVD sur des aciers 6.5.2.", *Proc. 12^{ème} congrès mondial des traitements de surface. Interfinish 88*, (4-7 octobre 1988). Paris.
- (100) R. REZAKHANLOU, "Contribution à l'étude des mécanismes d'endommagement des matériaux revêtus en sollicitation de contact", Thèse INPL (1991), Nancy.
- (101) J. von STEBUT, R. REZAKHANLOU, K. ANOUN, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Major damage mechanisms during scratch and wear testing of hard coatings on hard substrates", *Thin Solid Films*, **181** (1989), 555-564.
- (102) L. G. FEINSTEIN, R. D. HUTTEMAN, "Factors controlling the structure of sputtered Ta films", *Thin Solid Films*, **16** (1973), 129-145.
- (103) L. G. FEINSTEIN, R. D. HUTTEMAN, "Role of surface hydroxyl in the nucleation of sputtered tantalum films", *Thin Solid Films*, **12** (1972), 547-549.
- (104) V. BUCK, "Lattice parameters of sputtered MoS₂ films", *Thin Solid Films*, **198** (1991), 157-167.

- (105) V. BUCK, "Preparation and properties of different types of sputtered MoS₂ films", *Wear*, **114** (1987), 263-274.
- (106) J. MOSER, F. LEVY, "Near-interface structure of MoS₂ thin films", proc. of the 8th Int. Conf. on Ion and Plasma Assisted Technology, IPAT'91 Brussels, (may 1991). CEP consultant LTD éditeur, 221-226.
- (107) G. J. van der KOLK, M. J. VERKERK, "Microstructural studies of the growth of aluminium films with water contamination", *J. Appl. Phys.*, **59** (1986), 4062-4067.
- (108) M. J. VERKERK, W. A. M. C. BRANKAERT, "Effects of water on the growth of aluminium films deposited by vacuum evaporation", *Thin Solid Films*, **139** (1986), 77-88.
- (109) U. HELMERSON, B. O. JOHANSON, J. E. SUNDGREN, H. T. G. HENTZELL, P. BILGREN, "Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985), 308-315.
- (110) S. HOFMANN, H. A. JEHN, "Effect of substrate material and residual atmosphere on the composition of the coating-substrate interface of nitride coatings", *Suf. Coat. Technol.*, **41** (1990), 167-177.
- (111) D. S. RICKERBY, N. B. NEWBERY, "Structure, properties and applications of TiN coatings produced by sputter ion plating", *Vacuum*, **38** (1988), 161-166.
- (112) S. J. BULL, P. R. CHALKER, C. F. AYRES, D. S. RICKERBY, "The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted vapour deposition", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **139** (1991), 71-78.
- (113) L. R. ALLEMAND, J. P. FIDELLE, M. RAPIN, "Perméation et fragilisation par l'hydrogène du titane et de ces alliages", Colloque du CEA, "L'hydrogène dans les métaux", Valduc (1967).
- (114) P. SAILLARD, A. GICQUEL, J. AMOUROUX, N. MONCOFFRE, J. TOUSSET, "Role of oxygen contamination on titanium nitriding", *Surface and Interface Analysis*, **16** (1990), 530-534.
- (115) F. BRECELJ, M. MOZETIC, "Reduction of metal oxyde thin layers by hydrogen plasma", *Vacuum*, **40** (1990), 177-178.
- (116) J. VALLI, U. MAKELA, A. MATTHEWS, V. MURAWA, "TiN coating adhesion studies using the scratch-test method", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985), 2411-2414.
- (117) R. REZAKHANLOU, communication personnelle.
- (118) F. H. M. SANDERS, "On the adhesion of plasma-deposited TiN on M2 steel", *Mat. Sci. and Eng. A.*, **139** (1991), 85-90.
- (119) E. BADAREU, I. POPESCU, "Gaz ionisés. Décharges électriques dans les gaz", (1965), Dunod ed., Paris.
- (120) A. von ENGEL, "Ionized Gases", (1965), Oxford university press, G. B.

- (121) A. M. POINTU, "Physique des décharges", (1983), Réactivité dans les plasmas, applications aux lasers et au traitement de surface, Ecole d'été d'Aussois, les éditions de physique.
- (122) J. L. MARCHAND, "Contribution à la modélisation du procédé de nitruration ionique", thèse INPL (1989), Nancy.
- (123) A. V. BONDARENKO, "Mass-energy analysis of ions near the cathode of a glow discharge. III. diode discharge", Sov. Res. Techn. Phys., **18** (1973), 515.
- (124) W. D. DAVIS, T. A. VANDERSLICE, "Ion energy at the cathode of a glow discharge", Phys. Rev., **131** (1963), 219-228.(125)
- (125) B. N. CHAPMAN, D. DOWNER, L. J. M. GUIMARAES, "Electron effects in sputtering and cosputtering", J. Appl. Phys. **45** (1974), 2115-2120.
- (126) D. J. BALL, "Plasma diagnostic and energy transport of DC discharge used for sputtering", J. Appl. Phys., **43** (1972), 3047-3057.
- (127) H. KOCH, H.J. EICHLER, "Particle densities in high current hollow cathode discharge", J. Appl. Phys., **54** (1983), 4939-4946.
- (128) C. SIMON, "Introduction à la physique des décharges basse pression. 2^{ème} partie : une configuration particulière de décharge : la décharge en cathode creuse. Approche phénoménologique et expérimentale", rapport interne LPMI (1991), Nancy.
- (129) A. GUNTERSCHULZE, Zeits. f. Physik, **59** (1930), 433.
- (130) J. K. BALLOU, C. C. LIN, F. E. FAJEN, "Electron-impact excitation of the argon atom", Phys. Rev. A, **8** (1973), 1797-1807.
- (131) K. DANZMANN, M. KOCK, "Population densities in a titanium hollow cathode", J. Phys. B, **14** (1981), 2989-2993.
- (132) D. OHEBSIAN, N. SADEGHI, C. TRASSY, J. M. MERMET, "Kinetic reaction involving the titanium hollow cathode afterglow", Optics Communications, **32** (1980), 81-86.
- (133) D. DEZERT, "Etude, dans une post-décharge cathode creuse, de transferts d'énergie entre états excités de l'atome de titane, induits par collisions avec des gaz rares et des molécules diatomiques; mise en évidence de processus réactifs conduisant à la synthèse de la molécule TiN", thèse (1987), Limoges.
- (134) J. F. PRINCE, C. B. COLLINS, W. ROBERTSON, "Spectra excited in an argon afterglow", J. Chem. Phys., **40** (1964), 2619-2626.
- (135) J. M. GREEN, C. E. WEBB, "The production of excited metal ions in thermal energy charge transfert and Penning reactions", J. Phys. B, **7** (1974), 1698-1711.
- (136) S. JOHANSON, U. LITZEN, "Possibilities of obtaining laser action from singly ionised iron group elements through charge transfert in hollow cathode lasers", J. Phys. B, **13** (1980), L253-L256.

- (137) G. LEMPERIERE, J. M. POITEVIN, C. FOURRIER, "Etude de la lumière négative d'une décharge de pulvérisation cathodique par sondes de Langmuir", *J. Phys. D*, **11** (1978), 293-300.
- (138) S. C. JAIN, K. S. KRISHNAN, "Thermionic constants of metals and semiconductors. II. Metals of the first transition group", *Proc. Roy. Soc. London A*, **215** (1952), 431-437.
- (139) S. VEPREK, F. MATTENBERGER, M. HEINTZE, M. WIGGINS, M. KITAJIMA, K. YAMASHITA, R. GOTTHARD, "Kinetic and structural aspects of trapping and recycling of hydrogen on metallic surfaces exposed to low-pressure hydrogen plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (1989), 69-76.
- (140) A. B. RAKSHIT, P. WARNECK, "A drift chamber study of the reaction $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$ and related reactions", *J. Chem. Phys.*, **74** (1981), 2853-2859.
- (141) L. G. PIPER, J. E. VELAZCO, D. W. SETZER, "Quenching cross sections for electronic energy transfert reaction between metastable argon atoms of noble gases and small molecules", *J. Chem. Phys.*, **59** (1973), 3323-3340.
- (142) M. A. A. CLYNE, P. B. MONKHOUSE, D. W. SETZER, "Energy transfert in collision of $\text{Ar} ({}^3\text{P}_0, 2)$ metastable atoms with $\text{H} ({}^2\text{S})$ atoms. I. Total rate constant and mechanism", *Chem. Phys.*, **28** (1978), 447-454.
- (143) R. L. VANCE, G. A. GALLUP, "Theoretical potential curves for excited states of ArH and rate of collisional quenching of metastable Ar by H ", *J. Chem. Phys.*, **73** (1980), 894-901.
- (144) R. L. SMITH, D. SERXNER, K. R. HESS, "Assessment of the relative role of Penning ionisation in low-pressure glow discharge", *Anal. Chem.*, **61** (1989), 1103-1108.
- (145) R.S. FREUND, J.A. SCHIAVIONE, D. F. BRADER, "Dissociative excitation of H_2 : Spectral line shapes and electron impact cross sections of the Balmer lines", *J. Chem. Phys.*, **64** (1976), 1122-1127.
- (146) D. H. Mac NEIL, J. KIM, "Balmer-alpha emission and hydrogen-atom energy in ion-source discharges", *Phys. Rev. A*, **25** (1982), 2152-2163.
- (147) W. BENESCH, E. LI, "Line shapes of atomic hydrogen in hollow-cathode discharges", *Opt. Lett.*, **9** (1984), 338-340.
- (148) M. PEALAT, J. P. E. TARAN, M. BACAL, F. HILION, "Rovibrational molecular populations, atoms, and negative ions in H_2 and D_2 magnetic multicusp discharges", *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 4943-4953.

- (149) A. L. CAPPELLI, R. A. GOTTSCHO, T. A. MILLER, "Doppler-broadened line shapes of atomic hydrogen in a parallel-plate radio frequency discharge", *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **5** (1985), 317-331.
- (150) G. BARAVIAN, Y. CHOUAN, A. RICARD, G. SULTAN, "Doppler-broadened H_{α} line shapes in rf low-pressure H_2 discharge", *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 5249-5253.
- (151) E. LI-AYERS, W. BENESCH, "Shapes of atomic-hydrogen lines produced at a cathode surfaces", *Phys. Rev. A*, **37** (1988), 194-199.
- (152) C. BARBEAU, J. JOLLY, "Spectroscopic investigation of energetic atoms in a dc hydrogen glow discharge", *J. Phys. D*, **23** (1990), 1168-1174.
- (153) K. ITO, N. ODA, Y. HATANO, T. TSUBOI, "Doppler profile measurements of Balmer- α radiation by electron impact on H_2 ", *Chem. Phys.*, **17** (1976), 35-43.
- (154) K. ITO, N. ODA, Y. HATANO, T. TSUBOI, "The electron energy dependence of the Doppler profiles of the Balmer- α emission from H_2 , D_2 , CH_4 and other simple hydrocarbons by electron impact", *Chem. Phys.*, **21** (1977), 203-210.
- (155) M. HIGO, S. KAMATA, T. OGAWA, "Electron impact dissociation of molecular hydrogen and deuterium : isotope effect on the emission cross section of H^* and D^* ($n = 3, 4, 5$)", *Chem. Phys.*, **73** (1982), 99-106.
- (156) G. SULTAN, G. BARAVIAN, M. GANTOIS, G. HENRION, H. MICHEL, A. RICARD, "Doppler-broadened H_{α} line shapes in a dc low-pressure discharge for TiN deposition", *Chem. Phys.*, **123** (1988), 423-429.
- (157) G. SULTAN, G. BARAVIAN, M. GANTOIS, G. HENRION, H. MICHEL, A. RICARD, "Doppler-broadened H_{α} line shapes in a dc low-pressure discharge for TiN deposition", *Proc. of the 8th Int. Symp. on Plasma Chem. (8th ISPC)*, Tokyo, September 1987. K. AKASHI and A. KIMBARA editeurs (1987), 506.
- (158) T. OGAWA, M. HIGO, "Analysis of the translational energy distribution of H^* produced in the e- H_2 collision", *Chem. Phys.*, **65** (1979), 610-612.
- (159) J. PERRIN, J. P. M. SCHMITT, "Translational energy distribution of excited hydrogen atom produced by 0-100 eV electron impact dissociation of SiH_4 and GeH_4 ", *Chem. Phys.*, **112** (1984), 69-74.
- (160) J. M. POITEVIN, G. LEMPERIERE, J. TARDY, "Influence of the bias on the composition, structure and electrical properties of the reactively DC-Sputtered TiN films", *Thin Solid Films*, **97** (1982), 69-77.
- (161) I. PETROV, L. HULTMANN, U. HELMERSON, J. E. SUNDGREN, J. E. GREENE, "Microstructure modification of TiN by ion bombardement during reactive sputter deposition", *Thin Solid Films*, **169** (1989), 299-314.
- (162) K. Y. AHN, M. WITTMER, C. Y. TING, "Investigation of TiN films reactively sputtered using a sputter gun", *Thin Solid Films*, **107** (1983), 45-54.

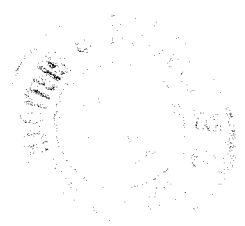
- (163) D. MAHEO, "Etude des mécanismes d'échauffement de l'anode porte-substrats dans une décharge de pulvérisation diode, continue. Influence de la température et de la polarisation du substrat sur l'élaboration de couches minces de nitrure de titane", Thèse (1991), Nantes.
- (164) T. YAMASHINA, H. AIDA, O. KAWAMOTO, M. SUZUKI, "TiC and TiN coatings by reactive sputtering for fusion applications", *Thin Solid Films*, **108** (1983), 395-400.
- (165) J. E. SUNDGREN, B. O. JOHANSON, H. T. G. HENTZELL, S. E. KARLSSON, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. III. Influence of the substrate bias on composition and structure", *Thin Solid Films*, **105** (1983), 385-393.
- (166) N. KUMAR, J. T. Mc GINN, K. POURREZAIEI, B. LEE, E. C. DOUGLAS, "Transmission electron microscopy studies of brown and golden titanium nitride thin films as diffusion barriers in very large scale integrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1988), 1602-1608.
- (167) M. K. HIBBS, B. O. JOHANSON, J. E. SUNDGREN, U. HELMERSSON, "Effects of the substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films", *Thin Solid Films*, **122** (1984), 115-129.
- (168) L. HULTMAN, H. T. G. HENTZELL, J. E. SUNDGREN, B. O. JOHANSON, U. HELMERSSON, "Initial growth of TiN on different phases of high speed steel", *Thin Solid Films*, **124** (1985), 163-170.
- (169) U. HELMERSSON, J. E. SUNDGREN, J. E. GREENE, "Microstructure evolution in TiN films reactively sputter deposited on multiphase substrates", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1986), 500-503.
- (170) H. MICHEL, P. JACQUOT, R. FILLIT, M. GANTOIS, "New method for physical vapor deposition of metals, alloys and compounds such as nitrides and carbides", *Proc. Heat Treatments* **84**, (1984), The Metals Society. London.
- (171) H. MICHEL, P. JACQUOT, R. FILLIT, M. GANTOIS, "Analyse de la texture de couches minces de titane et de nitrure de titane obtenues par PVD", *Le Vide les Couches Minces*, **41** (1986), 65-69.
- (172) M. A. Mc CLAIN, C. P. COPPEL, "Equilibrium studies of refractory nitrides" Part 1, Technical Report, AFML-TR, **69** (1965), 299.
- (173) M. K. HIBBS, J. E. SUNDGREN, B. O. JOHANSON, B. E. JACOBSON, "The microstructure of reactively sputtered Ti-N films containing the Ti₂N phase", *Acta Metall.* **33** (1985), 797-803.
- (174) B. E. JACOBSON, R. NIMMAGADDA, R.F. BUNSHAH, "Microstructure of TiN and Ti₂N deposits prepared by activated reactive evaporation", *Thin Solid Films*, **63** (1979), 333-339.

- (175) J. E. SUNDGREN, B. O. JOHANSON, S. E. KARLSSON, H. T. G. HENTZELL, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbides. II : Morphology and structure", *Thin Solid Films*, **105** (1983), 367-384.
- (176) J. E. SUNDGREN, "Structure and properties of TiN coatings", *Thin Solid Films*, **128** (1985), 21-44.
- (177) K. HASHIMOTO, H. ONODA, "Bias-induced structure transition in reactively sputtered TiN films" *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989), 120-122.
- (178) N. SAVVIDES, B. WINDOW, "Electrical transport, optical properties, and structure of TiN films synthesized by low-energy ion assisted deposition", *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), 225-234.
- (179) J. E. SUNDGREN, A. ROCKETT, J. E. GREENE, U. HELMERSSON, "Microstructural and microchemical characterization of hard coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986), 2770-2783.
- (180) S. HOFMANN, "Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings", *Thin Solid Films*, **191** (1990), 335-348.
- (181) T. P. THORPE, S. B. QUADRI, S. A. WOLF, J. H. CLAASSEN, "Electrical and optical properties of sputtered TiN_x films as a function of substrate deposition temperature", *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986), 1239-1241.
- (182) J. E. SUNDGREN, B. O. JOHANSON, S. E. KARLSSON, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. I : Influence of process parameters on film composition". *Thin Solid Films*, **105** (1983), 353-366.
- (183) A. RICARD, P. JACQUOT, H. MICHEL, M. GANTOIS, "Excited atomic and molecular states in reactive plasmas used for titanium nitride deposition on steel surfaces", *J. Phys. D*, **18** (1985), 1701-1708.
- (184) A. RICARD, H. MICHEL, P. JACQUOT, M. GANTOIS, "Analysis of a reactive sputter ion plating discharge for TiN deposition using optical emission spectroscopy", *Thin Solid Films*, **124** (1985), 67-73.
- (185) W. D. WESTWOOD, "Analysis of sputtering discharge by optical and mass spectrometry. II. Platinum and tantalum sputtered in argon / nitrogen mixtures", *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 2619-2626.
- (186) W. D. WESTWOOD, "Analysis of an Ar-O₂-N₂ discharge for tantalum sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, **11** (1974), 175-178.
- (187) F. SCHINOKI, A. ITOH, "Mechanism of rf reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), 3381-3383.
- (188) H. O. BLOM, S. BERG, T. LARSON, "Mass flow limitations in reactive sputtering", *Thin Solid Films*, **130** (1985), 307-313.

- (189) S. BERG, T. LARSON, H. O. BLOM, "The use of nitrogen flow as a deposition rate control in reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986), 594-597.
- (190) T. CZERWIEC, A. BILLARD, H. MICHEL, C. FRANTZ, "Plasma diagnostic in relation with the structure of 310 stainless steel-m coatings (m = O, C, N) obtained by reactive magnetron sputtering", *Proc. of 8th Int. Conf. on Ion and Plasma Assisted Technol.*, IPAT'91, Brussels (1991), 75-80.
- (191) L. DUPONT, D. DEGOUT, G. FARGES, "Correlations entre la nature du plasma de décharge et les caractéristiques métallurgiques des dépôts de composés métalliques réfractaires dans les systèmes de dépôt ioniques", *Le Vide les Couches Minces*, "Les dépôts ioniques" (1985), 55.
- (192) J. M. POITEVIN, G. LEMPERIERE, "Mechanisms of the biased sputtering of titanium in an Ar-N₂ mixture", *Thin Solid Films*, **120** (1984), 223-230.
- (193) G. LEMPERIERE, J. M. POITEVIN, "The influence of N₂ partial pressure and substrate bias on electron density and temperature in a dc sputtering diode", *Vacuum*, **37** (1987), 825-830.
- (194) J. HELLER, "Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres", *Thin Solid Films*, **17** (1973), 163-176.
- (195) S. SCHILLER, U. HEISIG, Chr. KORNDORFER, G. BEISTER, J. RESCHKE, K. STEINFELDER, J. STRUMPFEL, "Reactive d.c. high rate sputtering as production technology", *Surf. Coat. Technol.*, **33** (1987), 405-423.
- (196) S. SCHILLER, G. BEISTER, J. RESCHKE, G. HOETZCH, "TiN hard coatings deposited on high-speed steel substrates by reactive direct magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987), 2180-2183.
- (197) T. SERIKAWA, A. OKAMOTO, "Effects of N₂-Ar mixing on the reactive sputtering characteristics of silicon", *Thin Solid Films*, **101** (1983), 1-6.
- (198) A. OKAMOTO, T. SERIKAWA, "Reactive sputtering characteristics of silicon in an N₂-Ar mixture", *Thin Solid Films*, **137** (1986), 143-151.
- (199) W. D. WESTWOOD, "Reactive sputtering", *Physics of Thin Films*, **14** (1989), 1-79.
- (200) W. D. SPROUL, "High rate reactive sputterings process control", *Surf. Coat. Technol.*, **33** (1987), 73-81.
- (201) S. KADLEC, J. MUSIL, J. VYSKOCIL, "Influence of the pumping speed on the hysteresis effect in the reactive sputtering of thin films", *Vacuum*, **37** (1987), 729-738.
- (202) J. P. BUCHER, K. P. ACKERMANN, F. W. BUSCHOR, "RF reactively sputtered TiN : characterization and adhesion to materials of technical interest", *Thin Solid Films*, **122** (1984), 63-71.

- (203) G. LEMPERIERE, J. M. POITEVIN, "Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of dc sputtered titanium and titanium nitride films", *Thin Solid Films*, **111** (1984), 339-349.
- (204) D. K. HOHNKE, D. J. SCHMATZ, M. D. HURLEY, "Reactive sputter deposition : a qualitative analysis", *Thin Solid Films*, **118** (1984), 301-310.
- (205) K. STEENBECK, E. STEINBEIß, K. D. UFER, "The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental target", *Thin Solid Films*, **92** (1982), 371-380.
- (206) J. AFFINITO, R.R. PARSONS, "Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar / N₂ and Ar / O₂ atmospheres", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984), 1275-1284.
- (207) S. BERG, H. O. BLOM, T. LARSON, C. NENDER, "Modeling of reactive sputtering of compound materials", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987), 202-207.
- (208) T. LARSON, H. O. BLOM, C. NENDER, S. BERG, "A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (1988), 1832-1836.
- (209) S. BERG, T. LARSON, C. NENDER, H. O. BLOM, "Predicting thin-film stoichiometry in reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), 887-891.
- (210) T. LARSON, "A model for reactive sputtering with magnetrons", *Vacuum*, **39** (1989), 949-954.
- (211) S. BERG, M. MORADI, C. NENDER, H. O. BLOM, "The use of process modeling for optimum design of reactive sputtering processes", *Surface and Coatings Technol.*, **39/40** (1989), 465-474.
- (212) M. MORADI, C. NENDER, S. BERG, H. O. BLOM, A. BELKINO, Z. ORBAN, "Modeling of multicomponent reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9** (1991), 619-624.
- (213) A. BILLARD, "Présentation d'un modèle de pulvérisation réactive. (Appliqué au cas des revêtements AISI 310-N)", *Rapport interne LSGS* (1991).
- (214) A. BILLARD, "Première tentative d'élaboration d'un modèle généralisé de pulvérisation réactive (Appliqué aux cas des revêtements AISI 310-N, C, et O)", *Rapport interne LSGS* (1991).
- (215) N. LAEGREID, G. K. WEHNER, *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 365.
- (216) E. B. HENSCHKE, S. J. DERBY, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 2458.
- (217) H. OESCHNER, *Z. Physik.*, **261** (1973), 37
- (218) C. STEINBRUCHEL, D. M. GRUEN, J. DAWSON, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979), 251.
- (219) J. L. VOSSSEN, communication privée avec B. CHAPMAN (1979).

- (220) A. F. HMIEL, "Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985), 592-595.
- (221) A. G. SPENCER, R. P. HOWSON, R. W. LEWIN, "Pressure stability in reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **158** (1988), 141-149.
- (222) R. P. HOWSON, A. G. SPENCER, K. OKA, R. W. LEWIN, "The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (1989), 1230-1234.
- (223) F. JONES, J. S. LOGAN, "A simple finite element model for reactive sputter-deposition systems", *IBM J. Res. Develop.*, **34** (1990), 680-692.
- (224) S. SCHILLER, U. HEISIG, Chr. KORNDORFER, J. STRUMPFEL, "Stabilisation of the reactive magnetron discharge with close target-to-substrate coupling", *Proc. of the 3th Int. Conf. on Vac. Web Coating*, San Antonio, (1989), Texas, 155-169.
- (225) S. SCHILLER, U. HEISIG, K. STEINFELDER, J. STRUMPFEL, A. FRIEDRICH, R. FRICKE, "On the use of a plasma-emission monitor for the control of the reactive sputter process and its application in the production of indium-tin layers", *Proc. of the 6th Int. Conf. on Ion Plating and Plasma Assisted Technol., IPAT'87*, Edinburgh (1987), 23-30.
- (226) D. H. PRINGLE, W. E. J. FARVIS, "Screened probe measurements in the helium negative glow", *Proc. Roy. Soc. B*, **68** (1955), 836-848.
- (227) B. L. SCHRAM, F. J. DE HEER, M. J. Van der WIEL, J. KISTEMAKER, *Physica*, **31** (1965), 94.
- (228) B. L. SCHRAM, H. R. MOUSTAPHA, J. SCHUTTEN, F. J. DE HEER, *Physica*, **32** (1966), 734.



UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur CZERWIEC Thierry

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 22 JAN. 1992 n° 37

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



M. BOULANGÉ

STUDY OF ELEMENTARY PROCESSES IN THE GAS PHASE AND SURFACE PHENOMENA IN A SPUTTERING REACTOR. APPLICATION TO THE CONTROL OF A TITANIUM NITRIDES DEPOSITION PROCESS.

ABSTRACT

Titanium and titanium nitrides coatings were achieved by sputtering of a cylindrical titanium target in argon-nitrogen-hydrogen plasma at a pressure of 10 Pa. Optical emission spectroscopy and Langmuir probes were used to establish the gaseous phase diagnostic. The first step of an argon discharge is characterized by thermal desorption of water vapour from the wall of the plasma reactor. We have correlated the optical observations with the properties of the coatings by considering interaction between water vapour desorption, its possible transformation in the gaseous phase and its chemisorption on the surfaces covered by a titanium layer. Emission from the excited states of singly ionized titanium is strongly reduced by the introduction of hydrogen in the argon sputtering discharge. We think that this phenomenon is due to the quenching of argon metastable states which leads to reduce the efficiency of Penning reaction in the inter-electrode space. We have studied the influence of target-to-substrate distance and nitrogen gas flow rate on the composition of the coatings. As long as the nitrogen gas flow rate is sufficiently low to avoid the formation of a compound at the target surface, most of the nitrogen introduced in the chamber reacts with the titanium deposited on the surfaces. A mathematical model was applied in order to obtain a better understanding of the reactive sputtering processes. We have shown that the monitoring of the reactive gas flow rate by a metallic emission line is a suitable technique for the control of reactive sputtering deposition processes.

RESUME

Des revêtements de titane et de nitrures de titane ont été élaborés par pulvérisation réactive d'une cible cylindrique en titane dans un plasma argon-azote-hydrogène à une pression de 10 Pa. La spectroscopie d'émission optique et les sondes de Langmuir ont été utilisées pour établir le diagnostic de la phase gazeuse. Les premiers instants de décharge sous argon pur sont caractérisés par la désorption thermique d'eau depuis les parois de l'enceinte de traitement. Nous avons corrélé les observations optiques aux caractéristiques des dépôts en considérant l'interaction entre la désorption de la vapeur d'eau, sa transformation éventuelle dans la phase gazeuse et la chimisorption de ce gaz sur les surfaces recouvertes de titane pulvérisé. L'émission des états excités du titane une fois ionisé est considérablement réduite quand de l'hydrogène est introduit dans la décharge de pulvérisation sous argon. Nous avons attribué ce phénomène à la destruction des états métastables de l'argon ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du mécanisme d'ionisation Penning dans l'espace inter-électrode. Nous avons étudié l'influence de la distance cible-substrat et du débit d'azote sur la nature des produits élaborés. Tant que le débit d'azote est suffisamment faible pour éviter la formation d'un composé sur la cible, l'essentiel de l'azote introduit dans le réacteur est consommé par réaction chimique avec les surfaces du système recouvertes de titane. L'application d'un modèle mathématique a permis de mieux comprendre les mécanismes se produisant lors de la pulvérisation. Nous montrons enfin que l'asservissement du débit de gaz réactif à l'émission d'une raie du métal pulvérisé est une technique particulièrement adaptée au contrôle des procédés d'élaboration de revêtements par pulvérisation réactive.

MOTS CLES

Pulvérisation cathodique

Diagnostic plasma réactif

Dépôt de nitrures de titane

Contrôle de procédé

Désorption de vapeur d'eau

Modélisation

Excitation du titane

Ionisation Penning