



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>

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ*Spécialité : Chimie-Physique*

par

Nouari CHAOUI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19980875
Cote	S/M3 98/42
Loc	Magasin

Ablation laser d'oxydes : apport de la spectrométrie de masse à la compréhension des mécanismes d'élaboration de films minces

Soutenue le 26 octobre 1998, devant la commission d'examen :

- Me **A. GIARDINI-GUIDONI**, Professeur à l'Université de Rome, *Rapporteur.*
M. M. AUTRIC, Directeur de Recherches CNRS, Marseille, *Rapporteur*
M. E. FOGARASSY, Directeur de Recherches CNRS, Strasbourg
M. H.N. MIGEON, Docteur, Centre de Recherche Public, Luxembourg.
M. J.F. MULLER, Professeur à l'Université de Metz, *Co-directeur de Thèse.*
M. E. MILLON, Professeur à l'Université de Metz, *Directeur de Thèse.*

A mes parents Rebiha et Bachagha,

A mes frères et sœurs,

A Sandra,

A tous ceux que j'aime...

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz dirigé par le Professeur Jean-François Muller. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a témoigné à cette étude en tant que co-directeur de thèse et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je remercie très vivement mon Directeur de thèse, Monsieur Eric Millon, Professeur à l'Université de Metz pour tout ce qu'il m'a appris et apporté ainsi que pour sa disponibilité de tout instant. Au cours de ces trois années, j'ai pu me rendre compte de ses compétences scientifiques et apprécier ses qualités humaines. Je lui suis également reconnaissant pour toute la confiance qu'il me porte.

Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que Rapporteurs, j'adresse mes respectueux remerciements à Madame Anna Giardini-Guidoni, Professeur à l'Université de Rome ainsi qu'à Monsieur Michel Autric, Directeur de Recherche CNRS à l'IRPHE de Marseille et co-responsable du projet européen TMR "Laser Cleaning".

Que Monsieur Eric Fogarassy, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire PHASE du Centre de Recherche Nucléaire de Strasbourg et coordinateur du thème "traitement de surface micronique" du GDR 1125 "Lasermat", soit remercié pour avoir accepté de participer à mon Jury de thèse ainsi que pour la collaboration mise en place entre nos deux laboratoires concernant la caractérisation des films minces et des cratères d'ablation de céramiques.

Je souhaite associer à ces remerciements, Monsieur Henri-Noel Migeon, Directeur du LAM au CRP-CU de Luxembourg, pour sa participation au jury de thèse ainsi que pour nos travaux communs sur l'étude par SIMS des films de perovskite enrichis en oxygène 18.

Je suis également reconnaissant à Gabriel Krier, Ingénieur de Recherche et Lionel Vernex - Loset, Ingénieur d'Etude au LSMCL pour leur aide technique et leur disponibilité de tous les instants.

Je voudrais également remercier Paul Ecker et Frederic Aubriet pour leur contribution aux analyses par SIMS et par FT-ICR-MS respectivement.

Je voudrais associer à ce travail et remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces recherches :

- Messieurs Marc Alnot et Jacques Lambert respectivement du LPS et du LCPE de Nancy pour les études XPS ;
- Monsieur Jean-Paul Emeraux du LCSM de Nancy pour les analyses par XRD ;
- Monsieur Alain Kohler du service commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Nancy pour les analyses par MEB ;
- Monsieur Paul Becker, chef du département Mesures Physiques de l'IUT de Metz pour avoir mis à notre disposition la chambre de diffraction X sur poudre.

Merci à toute l'équipe du laboratoire :

B. Maunit et J.J. Gaumet, Maîtres de Conférence, pour leurs conseils et leur soutien tout au long de ce travail.

M. Flérès, notre secrétaire, pour sa gentillesse sans égale, sa précieuse aide administrative et surtout pour avoir compris et apprécié mon humour.

Mes collègues doctorants : Abdel (Hamlet me speak please !), Benoît (le moniteur d'ascii), Céline (Ze irreversibly Doudou's girl), Fred ("Encyclopedia Spectra" editor-in-chief), Marco (notre consultant footballistique), Pierre-Jean (Determinator dixit Pierre), Pierre (l'épicurien), Pololuxo (Pololuxo) et les deux nouvelles recrues David (notre joker de fin de saison) et Rachel (future victime de J.J.) pour tous ces moments agréables partagés ensemble.

Je ne saurais oublier les anciens : Eric (le poet), Sandrine, Nadine, Paul-Eric, Tof, Suzy, le Ben, le Phil.

Qu'il me soit permis de faire la bise fraternelle à tous mes amis qui m'ont encouragé (chacun à sa façon) : David, Yvon, Sidonie, Sophie, Marc, Franck, Umberto, Pierre, Laurent, Philippe, Nico, Spiff, Isabelle, Thierry, Lolo et tous ceux que j'aurais oublié.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p.1
CHAPITRE I : Aspects fondamentaux de l'ablation laser	p 6
I. Le couplage de l'énergie du faisceau laser avec la cible.....	p 7
I-1. Les processus thermiques	p 7
I-2. Les processus photochimiques	p 9
I-3. Interaction d'un rayonnement laser avec des non métaux.....	p 9
I-3-1. Interaction laser-semiconducteurs	p 10
I-3-2. Interaction laser-isolant	p 12
II. La formation et l'expansion du plasma	p 12
II-1. Désorption initiale : la couche de Knudsen.....	p 13
II-2. L'expansion du plasma	p 14
II-2-1. Expansion du plasma dans le vide.....	p 14
II-2-2. Expansion du plasma dans un milieu gazeux	p 17
III. La nature des espèces évaporées	p 20
III-1. Les neutres	p 20
III-2. Les ions positifs	p 22
III-2-1. Généralités	p 22
III-2-2. Les mécanismes de photoionisation en phase gazeuse	p 23
III-3. Les ions négatifs	p 27
III-3-1. La capture radiative et la recombinaison électronique.....	p 27
III-3-2. L'attachement dissociatif	p 27
III-3-3. Les processus de collision à trois corps	p 28
III-4. Les agrégats	p 29
III-5. Les particules macroscopiques	p 29
IV. L'évolution de la morphologie et de la composition de la cible	p 31
V. Ablation laser réactive en milieu oxydant	p 33
V-1. La réactivité de la molécule d'oxygène	p 33
V-2. Réaction de l'oxygène avec les espèces éjectées	p 35
Bibliographie	p 37

I-1. Effet de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale des ions positifs.....	p 133
I-2. Formation des ions Pb_2^+ et PbO	p 136
I-3. Mécanismes de formation des agrégats issus de PbO	p 140
I-3-1. Mécanismes de formation des agrégats par évaporation Thermique.....	p 140
I-3-2. Etude des mécanismes de formation des agrégats de charge positive....	p 142
I-3-3. Etude des mécanismes de formation des agrégats de charge négative ...	p 146
II. Etudes des ions de la plume d'ablation de TiO_2	p 148
II-1. Etudes des ions positifs	p 148
II-2. Etudes des ions négatifs	p 151
III. $PbTiO_3$ et le mélange équimolaire PbO/TiO_2	p 152
III-1. Ions positifs.....	p 152
III-2. Ions négatifs.....	p 155
IV. Cas du mélange molaire $Pb_3O_4/3 TiO_2$	p 156
IV-1. Ions positifs.....	p 156
IV-2. Ions négatifs.....	p 157
V. Etude des films de $PbTiO_3$ synthétisés sous oxygène 18 par microsonde laser FTMS	p 160
V-1. Mesures des intensités isotopiques naturelles des ions.....	p 161
V-1-1. Analyse du film réalisé sous oxygène naturel.....	p 161
V-1-2. Analyse statistique des rapports isotopiques.....	p 162
V-2. Mesures des distributions isotopiques des films riches en Oxygène 18	p 164
V-2-1. Analyses des spectres.....	p 164
V-2-2. Comparaison des rapports isotopiques des ions.....	p 165
Bibliographie	p 167
CONCLUSION GENERALE.....	p 169

**INTRODUCTION
GENERALE**

Les perovskites possèdent des propriétés ferroélectriques et pyroélectriques, ce qui accroît leur intérêt pour de nombreuses applications en électronique et en optique telles que les détecteurs infrarouges, les mémoires RAM (**Framcombe, 90**), et les capteurs ultrasonores (**Iijima, 91**). Une des perovskites, PbTiO_3 , de nature ferroélectrique, peut être préparée sous forme de films minces (**Tanaka, 94**). La technique de dépôt assistée par ablation laser ou PLD (Pulsed Laser Deposition), dont le schéma de principe est présenté en annexe 1, constitue une méthode prometteuse pour aboutir à une synthèse contrôlée de tels matériaux sous forme de couches minces. Bien qu'utilisée depuis 1965 (**Smith, 65**), la PLD ne fut réellement développée qu'au milieu des années 80 avec la découverte des composés supraconducteurs à haute température critique (**Dijkamp, 87**). L'intérêt de la PLD, en comparaison avec les autres méthodes de dépôt par voie sèche, est en grande partie dû à sa capacité à restituer la stœchiométrie du matériau cible, ce qui en fait une méthode de choix pour la préparation de films minces d'oxydes monométalliques ou bimétalliques (tel que PbTiO_3).

Ces différentes constatations jointes à l'expérience acquise au LSMCL dans le domaine de l'ablation laser des oxydes, ont motivé la présente étude constituant mon travail de thèse. Des premiers travaux ont été entrepris au laboratoire depuis 1992 en vue de comprendre les processus intervenant lors de l'ablation de l'oxyde de titane TiO_2 par un faisceau laser. Ceux-ci ont été basés sur l'étude d'une part, du transport des espèces éjectées de la cible par spectrométrie de masse et d'autre part sur la caractérisation physico-chimique des films obtenus (**Lobstein, 95**). En outre, l'expérience analytique issue de la caractérisation «*in situ*» des degrés d'oxydation du plomb dans une matrice complexe (verre), nous a conduit logiquement à l'étude du système PbO/TiO_2 avec comme application, la synthèse de films minces de PbTiO_3 de structure perovskite.

Pour déterminer les conditions optimales de croissance de la phase perovskite par ablation laser, il est nécessaire d'adopter une stratégie reposant sur l'examen

des cibles ablatées (analyses topologiques et chimiques des cratères) et sur l'étude de la plume d'ablation grâce aux analyses par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser en corrélation avec les caractéristiques des films obtenus. Le principal problème révélé, en particulier par les travaux sur les céramiques supraconductrices, est lié à la nécessité d'effectuer l'ablation laser non pas sous vide (comme dans le cas des solides métalliques) mais sous atmosphère contrôlée d'un gaz oxydant (en général l'oxygène). C'est sur ce point que nous avons porté un effort particulier. En effet, la plume d'ablation est le siège de réactions ion-molécule engageant des phénomènes d'échanges entre les espèces ablatées et l'atmosphère de l'enceinte d'ablation laser. Dès lors, une caractérisation de la plume d'ablation aussi complète que possible tant sur le plan physique (distributions cinétique et spatiale des espèces présentes, température, densité électronique ...) que chimique (nature et proportion des différentes espèces : ions, molécules, agrégats) est nécessaire pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du transfert des espèces en PLD. Si les techniques basées sur la spectrométrie d'absorption (résolue spatialement et/ou temporellement) (**Barnes, 95 ; Catherinot, 96**) permettent d'accéder à des informations «*in situ*» concernant les espèces neutres ou excitées mono ou diatomiques, elles présentent néanmoins quelques limitations dues à la difficulté d'interprétation des spectres. La spectrométrie de masse s'avère dès lors très complémentaire par sa capacité à déterminer la composition en ions monoatomiques et ce jusqu'aux agrégats de haute masse ($m/z > 1000$) (**Mele, 90**). Les microsondes lasers couplées à la spectrométrie de masse, TOF-LMMS (microsonde laser à temps de vol) et FT-ICR-MS (microsonde laser à résonance cyclotronique des ions) disponibles et conçues au laboratoire (**Muller, 89**) ont été mises à profit dans ce sens.

Ainsi, le mémoire présenté ici sera structuré de la façon suivante :

- Le premier chapitre rapporte une synthèse concernant les aspects fondamentaux de l'ablation laser. Après avoir rappelé les différents mécanismes d'absorption et d'expansion d'un plasma, une étude bibliographique plus détaillée décrit la nature des espèces éjectées (neutres, ions positifs et négatifs) lors d'une ablation laser dans le cas des oxydes et plus particulièrement des perovskites. Une mention particulière est faite au processus d'ionisation résonante qui a été utilisé dans notre cas sur le plomb. Enfin, le problème des particules macroscopiques (gouttelettes) qui constitue un des inconvénients majeurs de la PLD est discuté.

- Le chapitre II fait état des procédures expérimentales et des moyens d'investigations développés et utilisés dans ce travail. Les principales caractéristiques des titanates de plomb ainsi que celles des oxydes monométalliques PbO et TiO₂ sont tout d'abord rappelées. Puis nous développons les techniques instrumentales utilisées, ainsi que les protocoles d'analyse développés et mis au point au sein de notre laboratoire. Ainsi les techniques d'analyses concernent principalement la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et la Spectrométrie de Masse couplée à l'ionisation laser. Ces études ont été réalisées en collaboration avec plusieurs laboratoires à savoir le Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement (LCPE) de l'Université de Nancy I en ce qui concerne les analyses par XPS et le Laboratoire d'Analyses des Matériaux (LAM) de Luxembourg pour les travaux effectués par SIMS. Ces derniers ont permis de mettre en évidence et de comprendre les processus de transport et d'incorporation de l'oxygène dans les films réalisés par PLD.

- Le chapitre III décrit la préparation des films minces d'oxyde de plomb (PbO) et de perovskite PbTiO₃ obtenus par PLD. En exploitant les conditions expérimentales définies dans la littérature, nous avons déterminé les paramètres

optimaux d'ablation laser (longueur d'onde, irradiance, pression d'oxygène) qui conduisent à la formation contrôlée d'un film de structure perovskite.

- Dans le chapitre IV, nous montrons que l'utilisation d'une technique de traçage isotopique via l'oxygène 18 ($^{18}\text{O}_2$) permet de distinguer les facteurs responsables du transfert de l'oxygène au cours de l'ablation laser d'une cible de PbTiO_3 . L'exploitation des spectres SIMS obtenus sur des films synthétisés en atmosphère $^{18}\text{O}_2$ nous a conduit à proposer différents mécanismes de transport et d'incorporation de l'oxygène dans les films.

- Enfin, le chapitre V concerne la caractérisation de la plume d'ablation par microsonde laser. La comparaison entre les différents spectres de masse en mode d'ionisation positive et négative issus des oxydes monométalliques (PbO , TiO_2 , Pb_3O_4), et de PbTiO_3 ou de mélange PbO/TiO_2 nous permet de mettre en évidence la présence d'agrégats ionisés dans la plume laser et d'en déduire des mécanismes d'agrégation. L'étude menée par microsonde laser FT-ICR-MS sur des films enrichis en $^{18}\text{O}_2$ a corroboré *in fine* les mécanismes proposés. En dernier lieu, une discussion concernant la corrélation existant entre les données mécanistiques des processus d'agrégation et les conditions expérimentales utilisées en PLD, est abordée.

L'ensemble de ce travail apporte une contribution certaine et constructive à la compréhension d'une part, des mécanismes de formation d'agrégats ionisés dans la plume d'ablation et d'autre part, du rôle de l'oxygène ambiant introduit dans l'enceinte d'ablation lors de la synthèse de la pérovskite PbTiO_3 . La méthodologie proposée peut être étendue à d'autres oxydes ternaires bimétalliques.

* * *

Bibliographie

Barnes N.R., Dat R., Lichtenwalner D.J., Schreiner A.F., Auciello O., Hankins O.E., *Chem. Mater.*, 7, 1995, 477-485

Catherinot A., Angleraud B., Aubreton J., Champeaux C., Germain C., Girault C., *Laser processing : Treatment and Deposition*, édés : O. Conde, S. Mazumder, R. Vilar, Kluwer Academic Publishers, Lisbonne, 1995

Dijkamp D., Venkatesan T., Wu X.D., Shaheen S.A., Jisrawi N., Min-Lee Y.H., Mac Lean W.L., Croft M., *Appl. Phys. Lett.*, 51, 1987, 619

Francombe M.H., Krishnaswany S., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8 1990, 1382

Iijima K., Ueda I., Kugimiya K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1991, 2149

Lobstein N., Thèse de doctorat, Metz, 1995

Mele A., Consalvo D., Strange D., Giardini-Guidoni A., Teghil R., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 95, 1990, 359-373

Smith H.M., Turner A.F., *Appl. Opt.*, 4, 1965, 147

Tanaka H., Tabata H., Kawai T., Kawai S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (3B) part 2, 1994, L451-L454

Chapitre I :

Aspects fondamentaux de l'ablation laser

Ce chapitre est consacré à la description des phénomènes physiques entrant en jeu dans les divers processus d'ablation laser. De nombreux modèles ont été proposés pour décrire l'ablation de matériaux par un laser impulsif. Les descriptions les plus courantes distinguent 3 étapes dans le processus, à savoir :

- (1) le couplage de l'énergie du faisceau laser avec le matériau cible ;
- (2) la formation et l'expansion du plasma dans la direction normale à la cible ;
- (3) l'obtention d'un cratère mettant en évidence une topographie liée à la resolidification du matériau fondu.

Ces phénomènes physiques dépendent fortement de l'irradiance (densité de puissance), des propriétés thermiques et optiques du matériau, de la durée de l'irradiation, de l'atmosphère environnant l'interaction.

Trois régimes d'interaction entre un faisceau laser et un matériau peuvent être distingués en fonction de la valeur de l'irradiance (**Catherinot, 95**) :

- à irradiance faible ($<10^6$ W/cm²) : le taux de vaporisation est négligeable, l'énergie déposée est essentiellement utilisée pour activer des processus chimiques à la surface du matériau ;
- à moyenne irradiance ($<10^8$ W/cm²) : la vaporisation devient plus importante et la vapeur reste transparente pour le laser et est majoritairement composée d'espèces neutres. L'énergie apportée par le laser comble les pertes dues à la

diffusion de chaleur au sein du matériau ainsi que les processus de fusion et de vaporisation ;

- à forte irradiance ($>10^8$ W/cm²) : il y a dans ce cas fusion et vaporisation très rapide de la cible. Cette vapeur absorbe les photons incidents jusqu'à un seuil à partir duquel se forme un plasma dense qui gagne de l'énergie en absorbant les photons résiduels aux derniers instants de l'impulsion. Le plasma est très ionisé.

Nous allons décrire dans ce qui suit chacune de ces étapes ainsi que leurs conséquences sur le processus de dépôt de films minces par ablation laser.

I Le couplage de l'énergie du faisceau laser avec la cible

Deux types de processus sont distingués pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau (**Catherinot, 96**) :

- les processus thermiques
- les processus photochimiques (ou non thermiques)

I-1 Les processus thermiques

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron - phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau.

Le transfert de l'énergie du faisceau laser à la cible peut alors être décrit par une équation de transfert de chaleur à une dimension (**Leboeuf, 96**) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + f(x, t)$$

Dans cette équation, T est la température, ρ la densité, h l'enthalpie qui tient compte des changements de phase (fusion, évaporation), x est la coordonnée dans la direction normale à la surface ($x=0$ à la surface), K est la conductivité thermique du matériau constituant la cible.

La variation d'enthalpie en fonction du temps est égale à la somme de deux termes : le premier tient compte de l'apport de chaleur par conduction dans un volume de la zone irradiée du matériau (les pertes par radiation sont négligées) et le second $f(x,t)$ tient compte de l'apport d'énergie par absorption du faisceau laser, il est donné par la relation :

$$f(x, t) = (1 - R)\Phi(t)\alpha e^{-\alpha x}$$

R est le coefficient de réflexion à une longueur d'onde donnée, $\Phi(t)$ est le profil temporel de l'énergie de l'impulsion laser et α est le coefficient d'absorption du faisceau laser par le matériau à une longueur d'onde donnée. Il correspond à l'inverse de la profondeur de pénétration optique δ (ou épaisseur de peau) et peut s'exprimer par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{\delta} = \frac{4\pi n_2}{\lambda}$$

n_2 est la composante imaginaire de l'indice de réfraction complexe $n^* = n_1 + in_2$ et λ la longueur d'onde du faisceau laser.

Outre l'épaisseur de peau, on définit également la longueur de diffusion thermique par la relation :

$$L_{th} = 2\sqrt{k\tau}$$

où τ est la durée de l'impulsion laser et k est la diffusivité thermique : $k = K/\rho c$ où K est la conductivité thermique, ρ la masse volumique et c la capacité calorifique.

I-2 Les processus photochimiques

Ce mécanisme se distingue de celui décrit précédemment par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau (**Srinivasan, 94**). Lorsque l'énergie des photons d'un faisceau laser est de l'ordre de grandeur des énergies de liaisons dans le matériau cible, on admet que celles-ci peuvent être brisées par les photons. Ceci résulte d'une transition par absorption d'un photon d'un niveau liant à un niveau antiliant. Ce phénomène est bien illustré par l'interaction d'un faisceau UV avec un polymère. Les énergies de liaisons typiques dans les polymères sont de l'ordre de 4 eV et les photons UV tels que ceux issus d'un laser à excimères sont en général d'énergie supérieure à 5 eV.

I-3 Interaction d'un rayonnement laser avec des non métaux

Bien qu'admise par certain auteurs, une description de l'interaction d'un rayonnement laser avec des non-métaux qui tiendrait compte simplement du bilan énergétique est insuffisante pour rendre compte de la réalité des phénomènes. Il est par conséquent nécessaire de quitter le point de vue macroscopique pour s'intéresser de plus près à l'aspect microscopique de l'interaction.

En l'absence d'excitation, les semiconducteurs et les isolants se distinguent des métaux par l'absence d'électrons libres. L'absorption du rayonnement dont l'énergie est supérieure à celle du "gap" optique a pour conséquence dans un premier temps de générer des porteurs libres par transition de la bande de valence à la bande de conduction (**Von Allmen, 95**). Les porteurs libres (électrons et trous) ainsi créés, si leur nombre est suffisant, vont influencer de

manière importante sur la réponse optique du matériau. Les isolants ont un "gap" optique correspondant à des fréquences de l'ultraviolet lointain. La formation de porteurs libres est alors en général minime. Les semiconducteurs ont des largeurs de bande interdites correspondant à des fréquences correspondant au visible et proche infrarouge et par conséquent la génération de porteurs libres sera plus aisée.

Les mécanismes de formations de porteurs libres sont de nature différente dans les semiconducteurs et les isolants. Nous allons décrire les grandes lignes de ces mécanismes dans ce qui suit.

I-3-1 Interaction laser- semiconducteurs

Lorsque l'énergie des photons est supérieure à la largeur de bande interdite ($h\nu > E_g$), les porteurs libres sont créés de manière très efficace par absorption interbande et l'absorption du rayonnement évolue très rapidement avec le nombre de porteurs libres. Les porteurs créés peuvent encore augmenter leur énergie par effet Bremsstrahlung Inverse (chauffage des porteurs libres par le rayonnement) en absorbant de nouveaux photons.

La formation de ces porteurs va s'accompagner de phénomènes de relaxation d'énergie par divers processus, à savoir :

- par collision avec le réseau (couplage électron-phonon)
- par diffusion;
- par recombinaison.

Lorsque la fluence est suffisamment élevée, un grand nombre de porteurs va être créé et le gain d'énergie de ces porteurs par Bremsstrahlung Inverse va devenir dominant. L'interaction prend un caractère de type métallique (décrite précédemment).

Les électrons ainsi créés vont donner naissance par collisions, à d'autres paires électron-trou par recombinaison Auger. Ces électrons seront à leur tour accélérés par Bremsstrahlung Inverse et ainsi de suite. Il en résulte un phénomène d'avalanche d'ionisation conduisant à la fusion et la vaporisation de la matière.

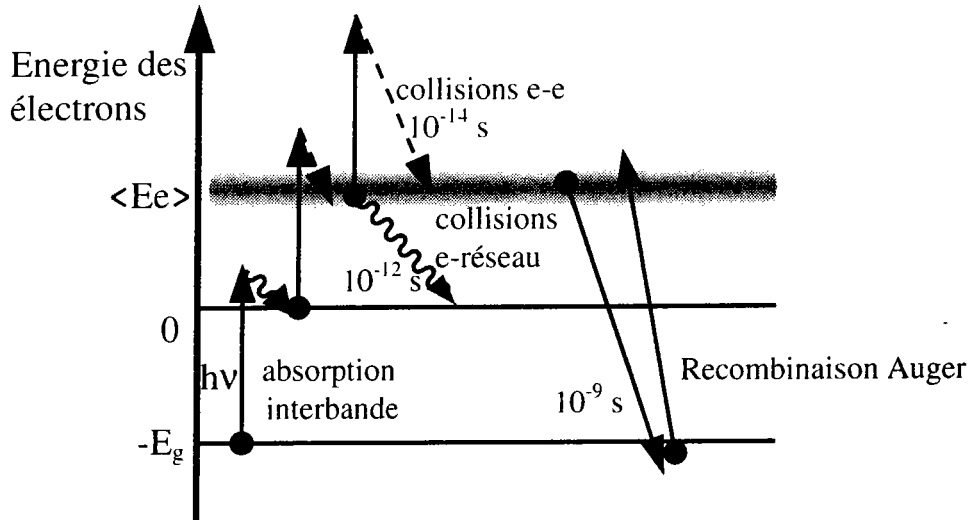


Figure I-1 : Diagramme schématisé de l'énergie des électrons dans un semiconducteur irradié montrant le plasma d'électrons échangeant de l'énergie avec le réseau et le faisceau laser. (Von Allmen, 95)

La **figure I-1** illustre un plasma d'électrons créé au sein d'un semiconducteur irradié par un rayonnement laser. Ce plasma se comporte comme un système indépendant qui échange de l'énergie avec le réseau et le rayonnement laser. Il gagne de l'énergie grâce aux transitions interbandes ($h\nu - E_g$ par paire de porteur) et par chauffage des porteurs libres par le rayonnement (B.I.). Il peut aussi gagner de l'énergie par des recombinaisons Auger (E_g par porteur) ou en perdre par diffusion des porteurs et par émission de phonons, ce qui a pour conséquence de chauffer le réseau.

I-3-2 Interaction laser-isolant

Le gap optique des isolants est élevé et par conséquent la création de paires de porteurs ne peut se faire que par des processus d'absorption multiphotonique, l'absorption de n photons étant alors nécessaire pour réaliser la transition interbande. Dans la réalité, le processus voit son efficacité considérablement augmenté par la présence d'impuretés et de défauts qui créent des niveaux localisés dans la bande interdite. Ces niveaux transforment le processus multiphotonique en un processus où les photons sont absorbés successivement.

Si l'on en restait là, on pourrait supposer que la suite du processus se déroulerait de manière analogue à celle des semiconducteurs. En réalité, la suite des événements est plus complexe et est fortement liée aux valeurs relatives du temps caractéristique τ_a pour qu'un électron formé par les mécanismes précédemment cités, puisse à nouveau absorber un photon par Bremsstrahlung Inverse et du temps de relaxation τ_r d'un électron dans la bande de conduction (Von Allmen, 95). Ceci est d'autant plus complexe dans le cas de l'irradiation par un laser UV, que la section efficace d'absorption d'un photon par Bremsstrahlung Inverse augmente selon le carré de la longueur d'onde.

II La formation et l'expansion du plasma

Nous avons vu dans la partie précédente la première étape de l'ablation d'un matériau par un laser et les processus physiques qui la gouvernent. La seconde étape consiste en l'expansion du plasma. De celle-ci, va dépendre la distribution angulaire des espèces éjectées ainsi que de nombreux phénomènes qui vont influencer sur les caractéristiques chimiques et morphologiques du film en PLD.

La distribution angulaire des espèces émises par effet thermique peut obéir à une loi en $\cos\theta$. La distribution angulaire des espèces issues de l'ablation d'un

matériau obéit quant à elle à une loi en $\cos^n\theta$ avec $n > 1$. Ceci montre que les processus de vaporisation ne sont pas purement thermiques.

Nous traitons dans cette partie la dynamique d'expansion du plasma dans le vide et dans un milieu gazeux. Nous nous limiterons à une description générale des processus dont certains points particuliers seront discutés plus en détails dans les chapitres III, IV et V.

II-1 Désorption initiale : la couche de Knudsen

Ce phénomène a été traité par de nombreux auteurs (**Kelly, 88 ; Kelly, 90**). Les espèces éjectées au voisinage immédiat de la surface de la cible ont des vitesses dont la moyenne vectorielle n'est pas nulle : on dit qu'elle ne sont pas en équilibre translationnel. Celui-ci va être atteint après quelques collisions sur une épaisseur de quelques libres parcours moyens (**Noorbacha, 87**) nommée couche de Knudsen.

Dans cette couche, la distribution des vitesses de N espèces éjectées, peut être exprimée par une distribution "Semi - Maxwellienne" d'expression :

$$dN = N \left(\frac{m}{2k\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ - \left(\frac{m}{2kT} \right) \left[v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right] \right\} dv_x dv_y dv_z$$

v_x , v_y et v_z étant les composantes des vecteurs vitesse dans les trois directions de l'espace ($\mathbf{v}_x > \mathbf{0}$ et $-\infty < v_y, v_z < +\infty$), T la température de surface, m la masse d'une particule, k la constante de Boltzmann.

Une partie des espèces va être rétrodiffusée vers la cible et la majorité des espèces va traverser cette couche. Au-delà de la couche de Knudsen, la distribution des vitesses des espèces ainsi éjectées peut être exprimée en terme

de distribution "Maxwellienne Totale" pour une température T . Elle est exprimée dans le repère du centre de masse des espèces éjectées qui se déplace dans la direction normale à la cible à la vitesse u :

$$dN = N \left(\frac{m}{2k\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ - \left(\frac{m}{2kT} \right) \left[(v_x - u)^2 + v_y^2 + v_z^2 \right] \right\} dv_x dv_y dv_z$$

où les composantes du vecteur vitesse v_x, v_y, v_z sont comprises entre plus et moins l'infini.

II-2 L'expansion du plasma

A des densités de puissances typiquement utilisées en PLD (de l'ordre de 10^8 W/cm²), un plasma est formé dans la vapeur éjectée au dessus de la cible. Pendant toute la durée de l'impulsion laser le plasma va absorber le rayonnement du faisceau laser par Bremsstrahlung Inverse. Ceci a pour conséquence d'augmenter sa température et de faire écran à la surface irradiée.

La manière dont va se détendre le plasma dépend de la nature du milieu environnant la cible (vide ou atmosphère de gaz contrôlée). Différentes approches théoriques permettent de décrire l'évolution du plasma en fonction du temps. Nous allons rappeler les grandes lignes de la physique sous-jacente à ces modèles sans nous attarder sur le développement théorique.

II-2-1 Expansion du plasma dans le vide

La description la plus commune de l'expansion d'un plasma dans le vide est celle proposée par Singh et Narayan (**Singh, 90**). Dans ce modèle, l'expansion du plasma est assimilée, dans un premier temps à une détente isotherme pendant toute la durée de l'impulsion laser. La température du plasma est limitée par son expansion (augmentation de volume). Un équilibre dynamique s'installe entre l'absorption du plasma et le transfert rapide de l'énergie thermique en énergie

cinétique. A ce stade la densité du plasma est de l'ordre de 10^{21} - 10^{22} cm^{-3} et le libre parcours moyen des espèces est de l'ordre de 10^{-2} μm . En posant $X(t)$, $Y(t)$ et $Z(t)$ les dimensions du plasma dans les trois directions de l'espace (avec X pour direction normale à la cible), en appliquant les équations de la dynamique des gaz (densité et pression) et en résolvant les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement pendant la durée τ de l'impulsion laser, il vient l'expression de l'évolution des dimensions du plasma en fonction du temps :

$$X(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dX}{dt} + \frac{d^2X}{dt^2} \right] = Y(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dY}{dt} + \frac{d^2Y}{dt^2} \right] = Z(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dZ}{dt} + \frac{d^2Z}{dt^2} \right] = \frac{kT_0}{m} \text{ avec } t \leq \tau$$

où k est la constante de Boltzmann, m la masse des espèces et T_0 la température du plasma

Etant donné que le plasma est à l'origine beaucoup plus grand dans le plan transverse (Y,Z) que dans la direction normale X , le gradient de vitesse dans cette dernière direction est beaucoup plus élevé et l'expansion va donc s'effectuer principalement dans la direction normale X .

A la fin de l'impulsion du laser, la détente du plasma peut être décrite en terme de détente supersonique adiabatique. Ceci par analogie au phénomène se déroulant lorsqu'un gaz à haute pression se détend à travers un petit orifice (**Zheng, 89; Singh, 90**). Lors de cette phase, il est supposé qu'il n'y a plus d'injection de particules de la cible vers le plasma, ni d'absorption de l'énergie du laser. Ces deux points constituent les conditions nécessaires d'une expansion adiabatique (pas d'échange d'énergie du plasma avec l'extérieur) dont il correspond l'équation suivante :

$$TV(t)^{\gamma-1} = \text{constante}$$

T représente la température du plasma, $V(t) = X(t).Y(t).Z(t)$ le volume du plasma en fonction du temps et γ le rapport des capacités thermiques spécifiques à pression et volume constant.

Il en résulte que la densité du plasma décroît au fur et à mesure que celui-ci se détend. Lors de cette détente, l'énergie thermique est rapidement convertie en énergie cinétique. Par conséquent, la vitesse d'expansion du plasma augmente en même temps que son énergie thermique diminue. Les espèces éjectées atteignent des vitesses de l'ordre de 10^5 - 10^6 cm/s dans la direction normale à la cible avec des énergies cinétiques allant de la dizaine à la centaine d'eV.

En résolvant à nouveau les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, en tenant compte de l'équation d'état adiabatique et en supposant que le plasma à la même température en tout point, il vient l'expression de l'évolution des dimensions du plasma en fonction du temps :

$$X(t) \left[\frac{d^2 X}{dt^2} \right] = Y(t) \left[\frac{d^2 Y}{dt^2} \right] = Z(t) \left[\frac{d^2 Z}{dt^2} \right] = \frac{kT_0}{m} \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{X(t) Y(t) Z(t)} \right]^{\gamma-1} \quad \text{avec } t > \tau$$

où γ est le rapport des capacités calorifiques spécifiques à pression et volume constant et X_0 , Y_0 , Z_0 sont les dimensions du plasma à $t=\tau$.

De la même manière que précédemment, l'évolution des dimensions du plasma va être dictée par le gradient de vitesse. Lorsque la dimension dans une direction donnée est faible, son gradient de vitesse va être important et l'expansion du plasma se fera principalement dans cette direction. A la fin de l'impulsion laser, la dimension dans la direction X est toujours faible devant les directions transverses (Y, Z), par conséquent le plasma va continuer à se détendre dans la direction X (**Figure I-2 b**) jusqu'à atteindre un seuil au bout d'une centaine de nanosecondes à partir duquel les dimensions dans cette direction seront grandes devant les dimensions transverses. Les dimensions du plasma vont alors évoluer principalement dans ces dernières directions (**Figure I-2 c**).

Ces résultats théoriques ont été corroborés par des expériences récentes qui ont montré la correspondance entre les dimensions ainsi que la symétrie de l'aire irradiée et la dynamique d'expansion de la plume (Mele, 96).

Globalement la hauteur du front du plasma est une fonction linéaire du temps. Le plasma se détend librement.

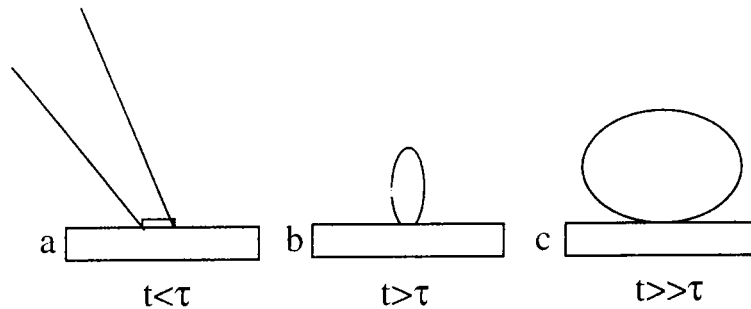


Figure I-2 : Schéma montrant la forme du plasma au bout d'un temps de l'ordre de la nanoseconde (a), microseconde (b) et dizaine de microseconde (c)

II-2-2 Expansion du plasma dans un milieu gazeux

Les expériences d'ablation/déposition laser sont en général effectuées sous une atmosphère de gaz. Il n'existe pas de modèle unique pour décrire l'expansion d'un plasma en atmosphère contrôlée. Contrairement à l'ablation dans le vide, les libres parcours moyens des espèces sont plus faibles ; la plume va subir des effets de ralentissement, son évolution ne sera plus linéaire. Lorsque la pression du gaz ambiant augmente, les phénomènes de diffusion vont donner lieu à une décélération des espèces, ce qui a pour conséquence d'élargir la distribution du temps de vol des espèces par comparaison à l'ablation sous vide. Le flux moyen des espèces va par conséquent diminuer. Deux modèles sont couramment utilisés pour décrire l'expansion d'une plume laser en atmosphère contrôlée : il s'agit du modèle de l'onde de choc (Zel'dovich, 86) et du modèle des forces de viscosité (Goehagan, 92).

II-2-2-1 Le modèle de l'onde de choc

Pour des hautes pressions de gaz (de 10 à 500 Pa), l'interaction plume - gaz peut se traduire par le développement d'une onde de choc. Cette onde de choc est d'autant plus intense que la pression de gaz est élevée. Elle a pour conséquence également de décélérer les espèces éjectées. On a recours à la théorie des ondes acoustiques pour modéliser l'expansion de l'onde de choc (**Liberman, 86; Zel'dovich, 86**). Ce modèle décrit l'expansion d'une onde de choc créée par une explosion dans une atmosphère homogène. Le gaz ambiant qui est supposé parfait est mis en mouvement par l'explosion d'un petit volume généré par une énergie E dans un milieu ambiant de densité initiale ρ_0 en un très court instant. Ce modèle décrit l'évolution du front de l'onde h dans le gaz en fonction du temps selon la relation :

$$h = \frac{2}{5} \left(\frac{E}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

Ce modèle s'applique dans un domaine temporel bien déterminé : tant que l'on peut négliger la pression du gaz ambiant devant celle de la plume du plasma (**Angleraud, 95**). A titre d'exemple, pour une pression de l'ordre du mbar, il décrit bien l'expansion du plasma pendant environ 2 μ s après le début de l'impulsion laser (**Catherinot, 96**).

II-2-2-2 Le modèle des forces de viscosité ("Drag Force Model")

Dans ce modèle, les espèces éjectées sont perçues comme un système subissant une force de viscosité proportionnelle à sa vitesse. Geohegan (**Geohegan, 92**) a proposé un modèle dérivé de la dynamique des gaz qui permet de décrire le

comportement du plasma en milieu gazeux. Ce modèle est basé sur la théorie des forces de viscosité ("Drag force model").

L'application de la relation fondamentale de la dynamique mène à la relation :

$$a = -\beta v$$

β est le coefficient de freinage, a l'accélération et v la vitesse des particules éjectées.

Deux intégrations successives mènent à l'expression de la hauteur x de la plume en fonction du temps t :

$$x = x_f [1 - \exp(-\beta t)]$$

x_f est la hauteur d'"arrêt" de la plume.

L'expansion du plasma est régit par une loi exponentielle décroissante de coefficient d'atténuation β qui dépend de la pression du gaz ambiant. Ceci tient compte du fait que plus la pression du gaz est élevée plus les collisions sont fréquentes.

II-2-2-3 Discussion phénoménologique de l'expansion du plasma dans un milieu gazeux

La décélération des espèces aura pour conséquence de confiner le plasma et de maintenir une haute densité d'espèces pendant une période plus longue. Ceci aura pour conséquence de favoriser les réactions en phase gazeuse qui donnent lieu à la formation de molécules si l'on suppose que les espèces sont majoritairement atomiques. Ce type de réactions nécessite un troisième corps qui recueille l'excès d'énergie de la collision et stabilise le produit de la réaction. Ce processus à trois corps est vital pour la formation d'espèces qui ne possèdent pas assez de degrés de liberté pour encaisser l'énergie excédentaire sans se fragmenter. La décélération aura également pour conséquence de limiter les

phénomènes de repulvérisation du film en croissance. Récemment, Hau et coll. (**Hau, 95**) ont mis en évidence qu'une des causes de la déficience en plomb dans des films de PZT était due à la repulvérisation du plomb en surface du film par des espèces rapides (Zr, Ti).

III La nature des espèces évaporées

On peut classer globalement les espèces éjectées en cinq catégories : les neutres, les ions, les espèces excitées, les électrons et les photons, les particules macroscopiques (**Cheung, 88**).

III-1 Les neutres

Aux irradiances typiques, ce sont les espèces majoritaires dans le plasma et ceci spécialement à faible et moyenne irradiance. Les neutres éjectés sont en majorité des espèces atomiques. On les caractérise en général dans le plasma par des techniques de spectroscopie optique : Fluorescence Induite par Laser (L.I.F) (**Fried, 94**), spectroscopie d'émission résolue temps dans le temps et/ou dans l'espace (**Fried, 91**), mais également par des techniques de spectrométrie de masse avec post-ionisation (**Bulgakov, 96**).

Des analyses de spectres de photoluminescence d'une plume générée par l'interaction d'un faisceau laser KrF (248 nm) sur différents oxydes à savoir : PbO, TiO₂, ZrO₂, et PbZrTiO₃ ont été effectués par Barnes et coll. (**Barnes, 95**). L'ablation a été réalisée sous une atmosphère de 900 mTorr d'oxygène avec une fluence de 1,1 J/cm². Nous avons rassemblé dans le **tableau I-1**, les espèces neutres détectées.

Tableau I-1 : Espèces neutres détectées par spectroscopie de photoluminescence de divers oxydes (**Barnes, 95**)

Composés ablatés	Neutres détectés
PbO	Pb ⁰ , PbO(?)
TiO ₂	Ti ⁰ , TiO, TiO ₂
ZrO ₂	Zr ⁰ , ZrO, O ₂
PZT	Pb ⁰ , PbO, Zr ⁰ , ZrO, Ti ⁰ , TiO, TiO ₂ , O, O ₂

Hormis les neutres, les ions atomiques ont également été détectés. Il apparaît également que la détection (ou non détection) des neutres moléculaires est en accord avec les valeurs d'enthalpie standard d'atomisation de chacun de ces oxydes. La détection de PbO n'est pas certaine pour des raisons d'interférence spectrales. Nous verrons dans le chapitre V que la formation des agrégats implique la présence dans la plume de cette espèce.

Le rôle des neutres dans le mécanisme de déposition par PLD n'est pas clair. Les Travaux d'Otis et coll. (**Otis, 93 ; Otis, 91**) dans le cas d'YBaCuO ont néanmoins montré de façon très convaincante leur importance dans la conservation de la stœchiométrie de la cible. L'étude qu'ils ont menée par Fluorescence Induite par Laser, à différentes pressions d'oxygène a montré que la valeur de pression correspondant à la formation maximale de CuO était celle qui donnait lieu aux films de meilleure stœchiométrie. Ils ont mis également en évidence que cette espèce était éjectée de la cible puis fragmentée et enfin reformée à nouveau par interaction du neutre Cu avec l'oxygène ambiant. D'autres neutres moléculaires YO et BaO ont été détectés mais ces derniers n'évoluent pas ou très peu en fonction de la pression d'oxygène. Nous verrons dans ce travail (chapitre IV) qu'il existe une analogie entre le mécanisme de formation de l'espèce neutre CuO et PbO.

La formation de ces neutres moléculaires (MO) peut avoir lieu par éjection directe de la cible ainsi que par réaction d'un atome de métal avec l'oxygène ambiant. Le mécanisme de leur formation s'explique très bien par le modèle du "harpon" (harpoon model) ou modèle du "saut d'électron" (electron jump model) (**Levine, 87 ; Gupta, 93**). Ce processus se déroule en quatre étapes (**Figure I-3**).

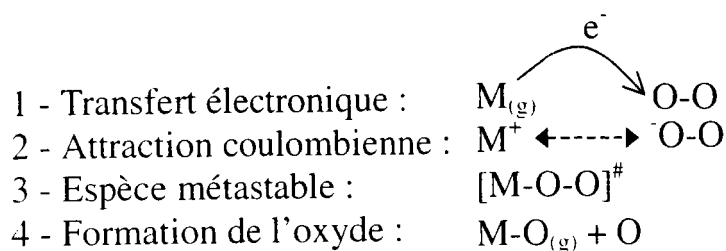


Figure I-3 : Schéma représentant les quatre étapes de la formation d'un oxyde neutre d'après le modèle du harpon (Levine, 87)

Dans ce modèle, la première étape consiste en un transfert d'un électron du métal $M_{(g)}$ vers la molécule d'oxygène O-O lorsque ces deux derniers se rapprochent l'un de l'autre. Il se crée une paire d'ions de signe opposé qui s'attirent mutuellement par interaction coulombienne pour former un complexe de très courte durée de vie. Cette dernière se dissocie au niveau de la liaison entre les deux atomes d'oxygène et il en résulte l'oxyde $MO_{(g)}$. La section efficace de cette réaction est d'autant plus importante que le potentiel d'ionisation de l'atome métallique est faible et que l'affinité électronique de la molécule oxydante est grande.

III-2 Les ions positifs

III-2-1 Généralités

D'une manière générale, les ions créés dans le plasma sont principalement sous forme atomique mais on observe également des dimères et trimères. La composition en ions positifs dans un plasma peut être estimée par la loi de Saha qui décrit le degré d'ionisation d'un milieu en équilibre thermodynamique en fonction de la température T du milieu :

$$\frac{N_1 N_e}{N_0} = \frac{g_1 g_e}{g_0} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

N_0 et N_1 sont les populations respectives des niveaux fondamentaux et ionisés de l'atome, N_e représente la densité électronique, g_0 et g_1 les poids statistiques des niveaux fondamentaux et ionisés de l'atome et g_e le poids statistique associé à l'électron, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron et E_i le potentiel d'ionisation de l'atome.

De plus, leur fraction dans le plasma augmente avec l'irradiance : elle est typiquement inférieure à 0,5 % pour une irradiance de l'ordre de $5 \cdot 10^7$ W/cm², de l'ordre de 10% pour une irradiance de l'ordre de $5 \cdot 10^8$ W/cm² et peut approcher les 100 % pour des valeurs d'irradiance supérieures à $5 \cdot 10^9$ W/cm² (**Cheung, 88**).

Leur énergie est typiquement de plusieurs dizaine d'eV ; ils possèdent donc une énergie d'un facteur 10 plus élevée que celle des neutres (**Nishikawa, 92**). Ceci est une conséquence de l'interaction coulombienne avec le nuage d'électrons éjectés (**Tonon, 73; Catherinot, 95**). Ils peuvent être formés par interaction directe du faisceau laser avec la cible, ou plus probablement au sein du plasma par photoionisation de neutres ou par collision électronique (avalanche d'ionisation).

III-2-2 Les mécanismes de photoionisation en phase gazeuse

III-2-2-1 Ionisation non résonante

En phase gazeuse, un atome A peut être ionisé par l'absorption d'un ou plusieurs photons d'énergie $h\nu$ simultanément. Ces deux types d'ionisation sont représentés schématiquement sur les **figures respectives I-4 et I-5**.

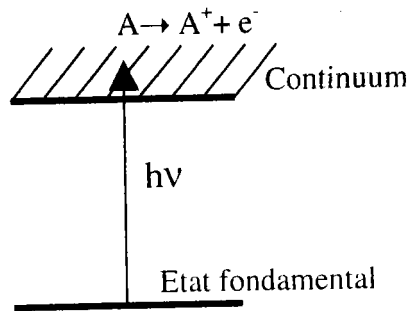


Figure I-4 : Ionisation d'un atome A par absorption d'un photon

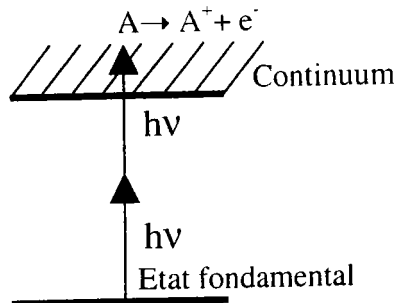


Figure I-5 : Ionisation d'un atome A par absorption simultanée de plusieurs photons

L'atome A peut être ionisé par absorption d'un photon si l'énergie de ce dernier est supérieure à son énergie d'ionisation (**Figure I-4**). Cette transition est caractérisée par le nombre N d'excitation par seconde (en s^{-1}) qui est donné par la relation :

$$N = \sigma \left(\frac{I}{h\nu} \right)$$

Où σ représente la section efficace de photoionisation exprimée en cm^2 , I est l'irradiance (W/cm^2), h représente la constante de Planck et ν la fréquence du rayonnement laser.

Cette relation peut être généralisée au cas de l'absorption simultanée de n photons par la relation :

$$N_n = \sigma_n \left(\frac{I}{h\nu} \right)^n$$

La section efficace σ_n est dans ce cas très faible et la transition nécessite alors une irradiance élevée.

III-2-2-2 Ionisation résonante

Dans certain cas particulier, il arrive que l'ionisation multiphotonique s'effectue via une ou plusieurs étapes intermédiaires. Dans le cas le plus simple, un photon de longueur d'onde $h\nu = E_1 - E_0$ est absorbé par un atome A qui passe alors du niveau fondamental $|0\rangle$ à un niveau d'énergie excité $|1\rangle$. A partir de ce dernier état, un deuxième photon de même énergie va ioniser l'atome. Les photons proviennent d'un laser accordé en fréquence sur une raie intense de l'atome en question : on parlera alors d'ionisation résonante (**Hurst, 79**). L'atome va alors alternativement s'exciter et se désexciter à une fréquence appelée fréquence de Rabi. L'énergie du laser ainsi que la durée de l'impulsion doivent répondre aux conditions de "saturation". On entend par "saturation" le fait que chaque atome dont l'énergie d'excitation correspond à celle des photons et qui se trouvait dans l'état fondamental avant d'être soumis au champ photonique, soit converti en un ion et un électron. Il est nécessaire avant tout que la durée de l'impulsion laser soit très supérieure à la période de Rabi.

D'autre part, durant l'impulsion laser, la population du niveau $|1\rangle$ augmente jusqu'à un seuil où elle égale celle du niveau $|0\rangle$. Un équilibre persiste tant que l'intensité du laser est assez élevée durant l'impulsion. Les atomes vont être photoionisés si la densité photonique (nombre de photon par unité de surface) est assez élevée et si le taux de photoionisation qui dépend du flux photonique (nombre de photon par unité de surface et unité de temps) est supérieur au taux de recombinaison du niveau excité par des processus concurrentiels (**Hurst,79**). Si ces deux conditions sont remplies, le processus est dit saturant. En pratique cette condition est vérifiée en étudiant l'intensité du signal des photoions en fonction de la fluence du laser d'excitation.

Les dispositifs classiques de résonance mettent en jeu au minimum deux laser : un laser de vaporisation et un laser accordé en fréquence qui excite et ionise la phase vapeur. Notre groupe (Muller, 84 ; Verdun, 87) a montré qu'il était possible d'utiliser les photons d'une même impulsion laser pour à la fois vaporiser et ioniser de manière résonante (Figure I-6). Ces expériences ont été effectuées en couplant un laser accordable en fréquence à la microsonde laser LAMMA 500 qui est décrite dans le chapitre suivant.

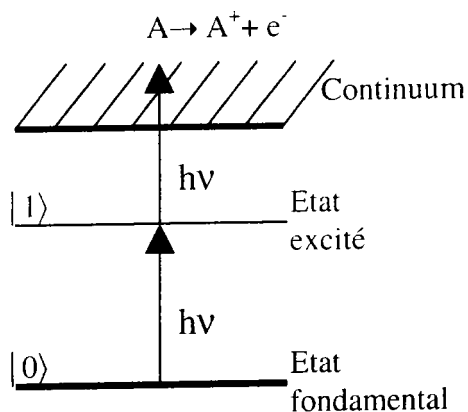


Figure I-6 : Schéma du mécanisme d'ionisation le plus simple par résonance : l'atome est ionisé par deux photons de même énergie via un seul état excité.

L'intérêt de l'ionisation résonante réside dans le fait que l'on puisse ioniser sélectivement et de manière sensible un atome qui répond au schéma d'ionisation que l'on a déterminé en fonction de ses caractéristiques spectroscopiques. Elle constitue un outil de choix pour la compréhension de certains mécanismes réactionnels dans le plasma laser comme nous le verrons dans le chapitre IV.

III-3 les ions négatifs

Le rôle des ions négatifs dans le processus d'ablation/déposition des films d'oxydes n'est pas clair. La majorité des études effectuées sur les ions se limitent à l'étude des ions positifs. Alimpiev et coll. (Alimpiev, 94) ont étudié les mécanismes de formation de ces ions dans le cas de l'ablation des systèmes "YBaCuO" et "PbSnTe". Ces auteurs discutent les différents mécanismes possibles de formation d'ions négatifs dans un plasma laser. Les ions négatifs sont formés en phase gazeuse par différents processus de formation incluant la capture radiative, la recombinaison électronique, l'attachement dissociatif ainsi que les processus de collision à trois corps mettant en jeu des neutres et des électrons. Nous détaillons dans ce qui suit les différents schémas possibles de formation des ions négatifs que nous avons classés par ordre de probabilité croissante.

III-3-1 La capture radiative et la recombinaison électronique

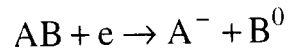
Le processus de capture radiative : $A^0 + e \rightarrow A^- + h\nu$

et la recombinaison diélectronique : $A^0 + e \rightarrow A^{-*}$

sont deux processus constituant le schéma le plus simple de formation des ions négatifs. Ce sont des interactions de faible probabilité qui mettent en jeu deux corps.

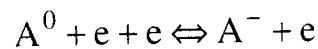
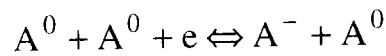
III-3-2 L'attachement dissociatif

Ce processus est plus probable que les deux précédents. Il met en jeu une molécule neutre AB et un électron qui par collision forme l'ion négatif A⁻ et un fragment neutre ou un cation selon les deux réactions suivantes :



III-3-3 Les processus de collision à trois corps

C'est le processus de formation des ions négatifs le plus probable. Il met en jeu les électrons (e) et les neutres (A^0) dans un processus de collision à trois corps selon les réactions suivantes :



Le premier processus est prédominant pour un gaz dense tandis que le second est favorisé dans le cas d'un système de forte densité électronique. Ces réactions sont de plus réversibles. Le processus pour une densité n_0 d'espèces neutres, est gouverné par l'équation suivante :

$$\frac{dn_0}{dt} = -\beta_t n_e n_0$$

Où β_t (en cm^3/s) représente le coefficient d'attachement de l'électron et n_e la densité d'électrons dans le plasma.

Les réactions sont réversibles et les ions négatifs peuvent perdre leur électrons par collision dans une région de haute densité du plasma. Ceci suppose d'après Alimpiev (**Alimpiev, 94**) qu'une fois formés, les ions négatifs doivent encore posséder une vitesse suffisante pour quitter la zone de haute densité sans être détruits.

Nous verrons dans le chapitre V que ces deux dernières réactions permettent d'accéder à des informations sur les neutres moléculaires.

III-4 Les agrégats

Dans le cadre de l'ablation laser, on entend par "agrégats" ou "clusters" (terme anglosaxon), les espèces contenant plus de trois atomes qui peuvent être neutres, positivement, négativement chargés. Le moyen typique de synthèse de ces agrégats est l'ablation d'une cible sous jet supersonique de gaz rare ou réactif (**Castelman, 86**). Il est donc a priori surprenant que de telles espèces puissent se former dans les conditions de dépôts de films minces par ablation laser. Néanmoins, de nombreux articles font l'objet d'observation de ces agrégats par ablation directe sous vide ou sous atmosphère contrôlée de divers matériaux tels que les oxydes (**Becker, 88 ; Mele, 90 ; Bulgakov, 96**).

D'une manière générale, sous vide, ils sont très abondants pour des valeurs d'irradiance proche du seuil d'ablation du matériau et tendent à disparaître lorsque l'irradiance augmente (**Becker, 88**). Il existe en somme une valeur optimale de fluence pour laquelle leur formation est maximale. Ceci résulte d'observations expérimentales dont la justification est encore mal connue.

Dans le cas des agrégats issus de l'ablation d'oxydes, leur concentration dans la plume augmente avec la pression d'oxygène (**Fried, 93; Salek, 94**).

Nous proposerons un mécanisme de formation des agrégats issus de l'ablation PbTiO_3 dans le chapitre V.

III-5 Les particules macroscopiques

L'éjection de particules macroscopiques est considérée comme un des principaux inconvénients du dépôt de films minces par ablation laser. Elles nuisent aux qualités morphologiques et chimiques du film. Leur origine a été attribuée à différents processus détaillés récemment par Bennett et coll (**Bennett, 95**).

- Le changement de phase à l'interface solide liquide de la zone irradiée de la cible;
- L'expansion de la zone affectée thermiquement;
- La pression de recul sur l'épaisseur fondue générée par l'éjection des particules;
- L'évolution de la texture de la cible soumise aux impacts laser successifs.

La nature de ces particules dépend des conditions laser ainsi que des propriétés du matériau. Elles peuvent avoir des tailles submicroniques jusqu'à des dimensions de l'ordre du micromètre. Perrière (**Perrière, 92**) a mis en évidence la forte dépendance entre la taille, la densité numérique de ces particules et la longueur d'onde du laser utilisé dans le cas d'une cible de "BiSrCaCuO". Plus la longueur d'onde du laser est élevée, plus les particules sont nombreuses et leur taille élevée.

On pense qu'elles sont formées entre les phases d'expansion et de refroidissement du plasma ou émises de la surface de la cible sous forme solide ou liquide (**Cheene, 90**). Il a été suggéré que la matière liquide était éjectée en raison de l'effet d'éclaboussement causé par la pression de recul de la plume en expansion. La taille, la vitesse, la structure de ces particules dépend du type de matériau ablaté, des paramètres laser et de la pression du gaz ambiant.

Proyer et coll. (**Proyer, 96**) ont classé les particules émises d'une cible d'"YBaCuO" irradiée par un laser excimère (KrF, 248 nm) en fonction de leur taille, leur forme ainsi que leur composition. D'après ces auteurs, la majorité des gouttelettes provient d'une fine zone fondue en surface de la zone irradiée et l'éjection des particules seraient le résultat d'instabilités hydrodynamiques qui sont reliées au fort gradient de pression généré durant l'ablation. Leur composition chimique est variable et est liée à leur morphologie.

Différents moyens ont été utilisés pour réduire le nombre de ces particules. Il a été montré pour certains oxydes que le nombre de particules augmente avec la fluence du laser (**Chang, 90**). La densité de gouttelettes peut être également

réduite par polissage de la cible (**Misra, 91**) ou en utilisant des cibles de haute densité ou mieux, des cibles liquides (**Sankur, 89 ; Szörényi, 97**). Perrière a montré que l'utilisation d'une longueur appropriée limitait considérablement la taille ainsi que la densité des particules (**Perrière, 92**). En utilisant deux faisceaux laser et deux cibles disposées de telle manière que les plumes se croisent, il a été montré que le flux d'atomes était dévié selon la direction du substrat alors que les particules macroscopiques ne l'étaient pas (**Autric, 97**). Il existe également des moyens mécaniques de limiter le dépôt de particules sur le film par l'utilisation d'un chopper (**Lubben, 85**) dont la vitesse de rotation est synchronisée à l'impulsion du laser (les gouttelettes étant beaucoup moins rapide que les espèces éjectées). Une méthode élégante consiste à effectuer l'ablation près de la bordure d'une cible de large diamètre dotée d'un mouvement de rotation rapide. Cette méthode utilise la différence de vitesse tangentielle entre le flux d'atomes et les espèces macroscopiques. Aucune de ces méthodes n'élimine complètement les gouttelettes et la plupart d'entre elles ne s'appliquent à quelques matériaux seulement. Un aspect de la formation de ces gouttelettes sera présenté dans le chapitre III.

IV L'évolution de la morphologie et de la composition de la cible

Un autre inconvénient majeur de la PLD est la modification de la topographie de surface de la cible soumise aux tirs laser répétés (**Foltyn, 87 ; Lichtnewalner, 93**). En fonction des matériaux et des conditions d'ablation cette évolution est plus ou moins importante. Ceci a pour conséquence, et c'est en particulier le cas pour les oxydes complexes, de diminuer nettement le taux de déposition (**Lichtnewalner, 93**). Cette baisse sensible du taux de déposition s'explique par la formation de structure en forme de cône dont l'axe est orienté selon la

direction du faisceau laser. La formation de ces structures a également pour conséquence de dévier l'axe du plasma de la normale à la cible et c'est une des causes de la déposition de gouttelettes sur le film comme nous l'avons vu précédemment.

De nombreux travaux relatent la diminution du taux de déposition en fonction du nombre de tirs laser lors du dépôt de films minces par PLD. Il est évident que l'évolution de la morphologie de la surface de la cible est impliquée dans ce phénomène puisque tous les autres paramètres restent constants lors du dépôt. Ce phénomène persiste bien que la cible soit soumise à un mouvement de rotation pendant l'ablation. Lichtenwalner et coll. (**Lichtenwalner, 93**) ont décrit l'évolution du taux de déposition en fonction du temps $R(t)$ par un modèle simple en exponentielle décroissante :

$$R(t) = (R_0 - R_\infty)e^{-\frac{t}{\tau}} + R_\infty$$

R_0 et R_∞ représente le taux de déposition à $t=0$ et à $t=\infty$ respectivement, τ est une constante de temps. La valeur R_0 dépend de l'irradiance, de la nature du matériaux ablaté (point de fusion, conduction thermique, coefficient d'absorption), de la pression de gaz et de la distance cible - substrat. R_∞ dépend des mêmes paramètres mais en tenant compte de l'évolution de la cible. La constante de temps τ représente le temps nécessaire pour obtenir un taux de déposition permanent (qui n'évolue plus en fonction du temps).

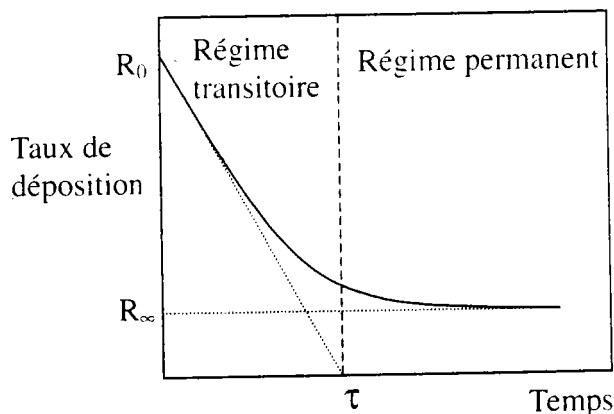


Figure I-7 : Evolution du taux d'ablation en fonction du temps

La **figure I-7** représente l'évolution du taux de déposition en fonction du temps en faisant apparaître le régime transitoire ($t < \tau$) et le régime permanent ($t > \tau$). Dans un premier temps ($t < \tau$), le taux de déposition décroît rapidement et se stabilise après un temps τ . Foltyn (**Foltyn, 91**) a montré dans le cas de l'ablation d'YBaCuO que le taux de déposition pouvait atteindre moins de 10% de sa valeur initiale lorsque la fluence est faible (proche du seuil d'ablation).

V Ablation laser réactive en milieu oxydant

Nous avons vu que l'ablation sous atmosphère contrôlée avait pour conséquence de ralentir et de confiner l'expansion de la plume ce qui favorisait les réactions des espèces entre elles pour donner lieu à la formation de molécules ou d'agrégats. Nous allons voir dans cette partie, que le gaz selon sa nature peut réagir de manière plus ou moins efficace avec les espèces éjectées pour conduire à des espèces qui contribuent efficacement à l'amélioration des qualités du film déposé.

V-1 La réactivité de la molécule d'oxygène

La **figure I-8** représente les courbes d'énergie potentielle de l'oxygène (**Okabe, 78**) dont le niveau fondamental est un état triplet $X^3\Sigma_g^-$. Son énergie de liaison est $D(O-O) = 5,115 \pm 0.002 \text{ eV}$ (**Okabe, 78**).

La formation d'oxygène atomique dans le plasma est capitale afin d'augmenter sa réactivité avec les espèces en phase gazeuse ainsi qu'à la surface du film en croissance. A la surface du film, l'adsorption d'oxygène atomique se produit avec une très faible énergie d'activation comparativement à l'oxygène moléculaire.

L'oxygène moléculaire peut être photodissocié en phase gazeuse par absorption mono ou multiphotonique, selon la valeur de la longueur d'ablation (**Okabe, 78**). Suivant l'énergie des photons absorbés, les atomes d'oxygène sont produit dans leur état fondamental (3P) ou dans leur premier état excité (1D) selon la réaction:

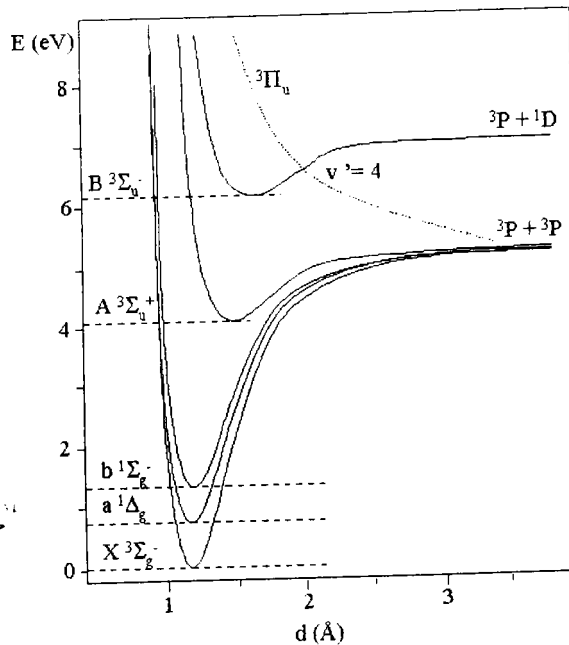
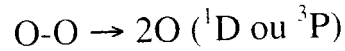
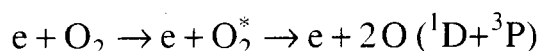


Figure I-8 : Courbes d'énergie potentielle de l'oxygène (**Okabe, 78**).

L'excitation des niveaux de plus haute énergie peut également se dérouler via des processus multiphotoniques (**Gupta, 93**). Si les atomes excités ne sont pas relaxés, il est tout à fait concevable que leur excès d'énergie facilite le processus d'oxydation du film. Il est clair qu'à cette longueur d'onde les processus multiphotoniques de plus faible section efficace nécessite une plus grande densité de photons. Etant donné la géométrie du dispositif d'ablation, on peut

imaginer que de tels phénomènes ont le plus de chance de se dérouler au voisinage immédiat de la cible ablatée, là où la densité de photons du faisceau laser est la plus élevée.

L'oxygène peut également se dissocier en phase gazeuse par collision avec les électrons, les ions, et les neutres énergétiques au sein même du plasma. Aux fluences typiques de la PLD, l'énergie des électrons est de l'ordre de 2 à 4 eV (**Dreyfus, 91**). Ces valeurs sont trop faibles pour dissocier l'oxygène. Cette dernière peut néanmoins se dérouler en plusieurs étapes en passant par un état excité de la molécule d'oxygène (**Gupta, 93**) selon la réaction suivante :



Récemment, les caractéristiques d'oxydation de certains gaz tel que O₃, N₂O et NO₂ ont été examinées (**Kanai, 89 ; Hashimoto, 91**) dans le cas de la déposition d'YBaCuO et d'autres oxydes. Il a été montré que le pouvoir oxydant de ces espèces était supérieur à celui de O₂. Ainsi, des films de bonne qualité sont obtenus à des températures de substrats et de pression de gaz moindres.

V-2 Réaction de l'oxygène avec les espèces éjectées

De nombreux groupes ont montré l'importance de ces réactions pour former des films de supraconducteurs à haute température critique de bonne qualité. Dans le cas de la synthèse de films d'YBaCuO, Otis et Dreyfus (**Otis, 91**) ont montré qu'une pression de 100 mTorr d'oxygène correspondait à la production maximale de l'espèce CuO dans le plasma par réaction en phase gazeuse entre les atomes de cuivre. Cette pression correspond aussi au film possédant les meilleures caractéristiques supraconductrices.

La pression de gaz permet également de contrôler la réaction d'oxydation pour obtenir un composé de degrés d'oxydation donné. Ainsi, Ortiz et coll. (**Ortiz, 92**) ont mis en évidence la possibilité d'obtenir le composé Cu₂O à une pression

partielle d'oxygène de $5 \cdot 10^{-4}$ Torr ou le composé CuO pour une pression de 10^{-3} Torr à partir d'une cible de cuivre.

Horwitz et coll. (**Horwitz, 91**) ont montré que des films de PZT préparés en atmosphère d'oxygène de faible pression présentent une déficience en oxygène. Ce phénomène est lié à la forte pression de vapeur de Pb qui se vaporise du substrat porté à haute température. Si la pression d'oxygène est suffisante, l'oxyde PbO est formé. Ce dernier possède une pression de vapeur supérieure à celle de Pb. Ainsi, la désorption de Pb est limitée et la composition en plomb dans PZT conservée.

En conclusion, comme le montrent ces quelques exemples, les mécanismes d'oxydation des films dépendent fortement de la pression d'oxygène. Si les réactions en phase gazeuses sont primordiales, en particulier pour la formation des neutres moléculaires et des agrégats comme nous l'avons vu précédemment et comme nous le montrerons dans le chapitre V, les réactions d'oxydation à la surface du film sont également à prendre en compte. Ce dernier point sera examiné entre autres dans le chapitre IV.

* * *

Bibliographie

- Alimpiev S.S., Belov M.E., Mlinsky V.V., Nikiforov S.M., Romanjuk V.I., Appl. Phys. A58, 1994, 67-72**
- Angleraud B.,** Thèse de doctorat, Limoges, 1995
- Autric M.,** communication orale, Congrès LASERAP 3, Sarlat, France, septembre 1997
- Barnes N.R., Dat R., Lichtenwalner D.J., Schreiner A.F., Auciello O., Hankins O.E., Chem. Mater., 7, 1995, 477-485**
- Becker C.H., Pallix J.B., J. Appl. Phys., 64(10), 1988 5152-5156**
- Bennett T.D., Grigopoulos C.P., Krajnovich D.J., J. Appl. Phys, 77, 1995, 84**
- Bulgakov A.V., Predtechensky M.R., Mayorov A.P., Appl. Surf. Sci., 96-98, 1996, 159-163**
- Castelman A.W., Märk T.D., Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry,** editeur J.H. Futrell, John Wiley and Sons, New York, 1986
- Catherinot A.,** communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996
- Catherinot A., B. Angleraud, J. Aubreton, C. Champeaux, C. Germain, C. Girault,** Laser processing : Treatment and deposition, eds O. Conde, S. Mazumder, R. Vilar, Kluwer Academic Publishers , Lisbonne, 1995
- Chang C.C., Wu X.D., Ramesh R., Xi X.X., Ravi T.S., Appl. Phys. Lett. 57, 1990, 1814-1817**
- Cheene A., Perrière J., Kerherve F., Hauchecorne G., Fogarassy E., Fuchs C.,** Laser ablation for materials synthesis, Eds D.C. Paine et J.C. Bravman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 25, 1990
- Cheung J.T., Sankur H.,** CRC critical reviews in solid State and Material Science, 15(1), 1988, 63-108
- Dreyfus R.W., J. Appl. Phys., 69, 1991, 1721**
- Fried D., Jodeh S., Reck G.P., J. Appl. Phys., 75, 1994, 522-529**

- Fried D.**, Kushita T., Reck G.P., Rothe E.W., *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, 7810
- Fried D.**, Reck G.P., Kushida T., Rothe E.W., *J. Appl. Phys.* 70(4), 1991, 2337-2342
- Geohegan D.B.**, *Laser Ablation of Electronic Materials, Basic Mechanisms and Applications*, eds Fogarassy E., Lazare S., Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 73
- Gupta A.**, *J. Appl. Phys.*, 73(11), 1993, 7877-7886
- Hashimoto T.**, Kainuma H., Kishio K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1991, 1685-1690
- Hau S.K.**, Wong K.H., Chan P.W., Choy C.L., *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1995, 245-248
- Horwitz J.S.**, Grabowski K.S., Chrisey D.B., Leuchtner R., *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1991, 1565
- Hurst G.S.**, Payne M.G., Kramer S.D., Young J.P., *Rev. Mod. Phys.* 51 (4), 1979, 767-819
- Kanai M.**, Kawai T., Kawai S., Tabata H., *Appl. Phys. Lett.* 54, 1989, 1802-1805
- Kelly R.**, Dreyfus R.W., *Surf. Sci.*, 198, 1988, 263
- Kelly R.**, *J. Chem Phys*, 92, 1990, 5047
- Leboeuf J.N.**, Chen K.R., Donato J.M., Geohegan D.B., Liu C.L., Poretzky A.A., Wood R.F., *Appl. Surf. Sci.*, 96-98, 1996, 14-23
- Levine R.D.**, Bernstein R.B., *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*, Oxford University Press, New York, 1987
- Liberman M.A.**, Velikovich A.L., *Physics of Shock Waves in Gases and Plasmas*, Berlin, 1986
- Lichtenwalner D.J.**, Auciello O., Dat R., Kingon A.I., *J. Appl. Phys.*, 74 (12) 1993, 7497-7505
- Lubben D.**, Barnett S.A., Suzuki K., Gorbatkin S., Green J.E., *J. Vac. Sci. Technol.*, B3, 1985, 968

- Mele A.**, Consalvo D., Stranges D., Giardini-Guidoni A., Teghil R., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 95, 1990, 359-373
- Mele A.**, Giardini-Guidoni A., Kelly R., Miotello A., Orlando S., Teghil R., *Appl. Surf. Sci.*, 96-98, 1996, 102-111
- Misra D.S.**, Palmer S.B., *Physica C*, 176, 1991, 43
- Muller J.-F.**, Verdun F., Krier G., Lamboulé M., Gondouin S., Tourmann J.-L., Muller D., Lorek S., *C. R. Acad. Sc. Paris*, tome 299, série II, n°16, 1984, 1113-1118
- Nishikawa Y.**, Yoshikazu Y., Tanaka K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 1992, L524-L526
- Noorbatches I.**, Lucchese R., Zeiri Y., *J. Chem. Phys.*, 86, 1987, 5816
- Okabe H.**, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York, 1978
- Ortiz B.**, Afonso C.W., Vega F., Solis J., Cheang J.C., Ortega C., Sesiejka J., *Appl. Surf. Sci.*, 54, 1992, 201-206
- Otis C.E.**, Dreyfus R.W., *Phys. Rev. Lett.*, 67 (15), 1991, 2102-2105
- Otis C.E.**, Gupta A., Braren B., *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1), 1993, 102-104
- Perrière J.**, *Laser ablation of Electronic Materials*, S. Lazare, E. Fogarassy, Elsevier, 1992, p. 293
- Proyer S.**, Stangl E., Borz M., Bäuerle D., *Appl. Surf. Sci.*, 96-98, 1996, 668-671
- Salek H.F.**, Morrow T., Graham W.G., Walmsey, *J. Appl. Phys.* 75, 1994, 1138
- Sankur H.**, Gunning W.J., Denatale J., Flintoff J.F., *J. Appl. Phys.*, 65, 1989, 2475
- Singh R.K.**, Narayan J., *Phys. Rev. B*, 41(13), 1990, 8843-8859
- Srinivasan R.**, *Laser ablation : Principle and Application*, éd. J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, 1994

Szörényi T., Kantor Z., communication orale, Congrès ALT'97, Limoges, France, septembre 1997

Tonon G., Rabeau S., Plasma Phys., 15, 1973, 871

Verdun F., Krier G., Muller J.F., Anal. Chem., 59 (10), 1987, 1383-1387

Von Allmen M., Blatter A., Laser Beam Interaction with Materials : Physical Principles and Applications, Springer, Berlin, 1995

Zel'dovich Y.B., Raizer Y.P., Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena, Vol. 1, Academic Press, New York, 1986

Zheng J.P., Huang Z.Q., Shaw D.T., Kwok H.S., Appl. Phys. Lett., 54, 1989, 280

Chapitre II :

Procédures expérimentales et moyens de caractérisation

I Les caractéristiques des composés étudiés

Dans cette partie, nous décrivons les principales caractéristiques physiques et chimiques des matériaux cible utilisés. Nous développons en particulier les propriétés du titanate de plomb (PbTiO_3) qui constitue l'intérêt majeur de notre étude. Nous donnons également un bref aperçu des principales caractéristiques du monoxyde de plomb (PbO) et du dioxyde de titane (TiO_2).

I-1 Le titanate de plomb

I-1-1 Propriétés

Le titanate de plomb (PbTiO_3) est une substance jaune de densité $7,52 \text{ g/cm}^3$ qui possède des propriétés ferroélectriques au même titre que le titanate de baryum (BaTiO_3). Il se décompose en PbO et TiO_2 avant de fondre (fusion non congruente). Il possède une structure cubique idéale du type perovskite (**Figure II-1 (a)**) avec un point de Curie de 490 °C au dessus duquel il est paraélectrique. Dans l'état ferroélectrique, il présente une symétrie quadratique qui dérive, par une légère déformation, de la structure idéale de la perovskite (**Figure II-1 (b)**).

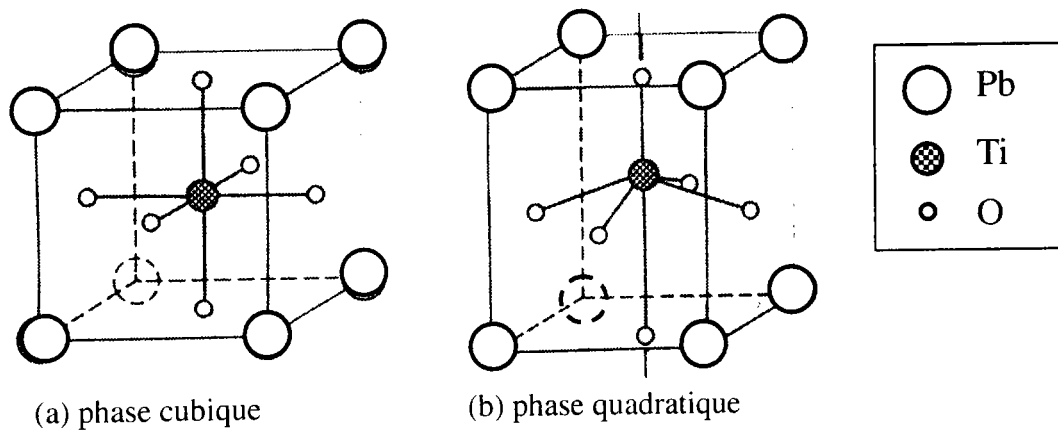


Figure II-1 : structure cristallographique du titanate de plomb au dessus du point de Curie (a), en dessous du point de Curie (b)

Dans la phase quadratique, les paramètres de maille sont les suivants (**Pascal, 68**) :

$$a = 3,89 \text{ \AA} \quad c = 4,41 \text{ \AA} \quad c/a = 1,13$$

PbTiO_3 possède également une grande polarisation spontanée ($P_s = 75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et une bonne constante diélectrique $\epsilon_r = 200$.

I-1-2 Rappel sur la ferroélectricité

Certaines propriétés physiques de matériaux sont étroitement liées à leur structure cristalline. Il existe 32 classes de symétrie parmi lesquelles 20 sont piézo-électriques ; les composés de ces dernières ne possèdent pas de centre de symétrie et ont la propriété de se polariser sous une contrainte mécanique. Parmi les 20 classes piézo-électriques, 10 sont « polaires » dont les matériaux possèdent une polarisation en l'absence d'un champ électrique externe : ces cristaux sont appelés "pyroélectriques" (**Eyraud, 72**). Ils possèdent un moment dipolaire spontané, en général petit et permanent dans le cristal. Le préfixe

"pyro-" provient du fait que le moment dipolaire varie avec la température qui constitue une spécificité qui permet de les caractériser.

Les ferroélectriques font partie de la famille des cristaux pyroélectriques. Ceux-ci se distinguent des matériaux paraélectriques de part leur réponse de charge non linéaire en fonction de la valeur d'un champ électrique externe qui est due à la structure cristalline de ce type de matériaux.

Le déplacement ionique dans les céramiques paraélectriques tel que TiO_2 est réversible. Si l'on applique un champ électrique, les ions sont déplacés et retournent à leur position d'origine lorsque le champ est supprimé (**Figure II-2**).

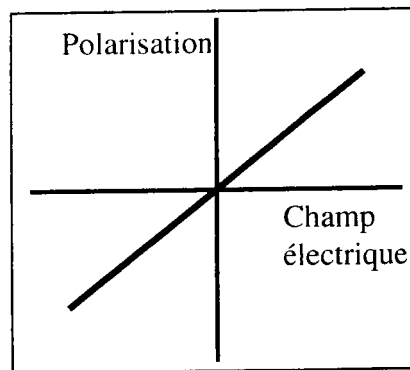


Figure II-2 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans le cas d'un matériau paraélectrique

Ce n'est pas le cas des ferroélectriques pour lesquels l'application d'un champ donne lieu à un effet d'hystérésis (**Figure II-3**). Cet effet d'hystérésis est causé par l'existence de dipôles électriques permanents dans certains matériaux tel que le titanate de plomb lorsque leur température est inférieure à la température de Curie. L'existence de ces dipôles est due à la présence de l'ion Ti^{4+} en site octaédrique qui peut se déplacer librement entre deux positions dans ce site (**Figure II-4**).

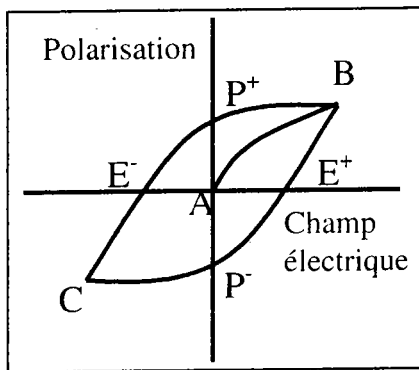


Figure II-3 : Courbe d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique

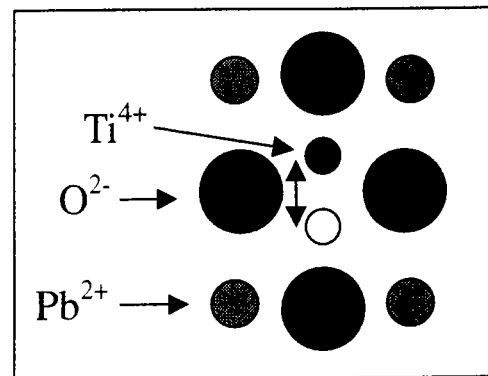


Figure II-4: Déplacement du cation Ti^{4+} dans le site octaédrique

Dans chacune de ces deux positions, les barycentres des charges négatives (ions oxygène) et positives sont légèrement décalés, il en résulte un dipôle. Le déplacement du cation Ti^{4+} nécessite une énergie suffisamment faible pour permettre son mouvement entre les deux positions par application d'un champ électrique : le matériau est donc facilement polarisable.

Les interactions entre les cellules unitaires voisines créent des domaines où les dipôles sont parallèles. Ces domaines ont des orientations aléatoires et le matériau est globalement non polarisé (**Figure II-3**, point A).

Si un champ électrique externe est appliqué, les cations Ti^{4+} se déplacent dans la direction du champ. Lorsque ce dernier augmente les domaines vont s'orienter dans la direction du champ jusqu'à atteindre une orientation maximale (point B). Lorsque le champ diminue jusqu'à s'annuler, les cation Ti^{4+} reste dans leur site et une polarisation rémanente est observée (Point P^+). Pour éliminer cette polarisation, il est nécessaire d'augmenter le champ dans le sens contraire au précédent (point E^-) qui inverse la polarisation de la moitié des domaines. Si l'on continue à augmenter la valeur absolue du champ, un point de polarisation inverse maximale est atteint (point C) et l'annulation du champ donne lieu à

d'une polarisation rémanente dans le sens inverse (P^-). La polarisation suit donc une boucle d'hystéresis et à champ nul, la polarisation n'est plus nulle. La seule façon d'obtenir cette dernière condition est de chauffer le matériau au delà du point de Curie afin de générer des groupes de domaines orientés aléatoirement.

I-1-3 Applications

Le titanate de plomb, de part ses propriétés ferroélectriques, donne lieu à un vaste champ d'applications techniques :

- condensateur à haute permittivité diélectrique donc à encombrement réduit,
- capteurs piézo-électriques et générateurs d'ultrason utilisant des échantillons cristallins polarisés,
- amplificateurs et modulateurs électriques,
- mémoires non volatiles (**Francombe, 90**)
- les détecteurs de rayonnement infrarouge et capteurs d'ultrasons (**Iijima, 91**).

I-2 Le monoxyde de plomb

PbO existe sous deux formes polymorphiques :

- une phase quadratique de couleur rouge : PbO α dont les paramètres de maille sont $a = b = 3,98 \text{ \AA}$ et $c = 5,03 \text{ \AA}$;
- une phase orthorombique de couleur jaune : PbO β dont les paramètres de maille sont $a = 5,91 \text{ \AA}$, $b = 5,49 \text{ \AA}$ et $c = 4,77 \text{ \AA}$;

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se déroule à $489 \text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique. La phase α est thermodynamiquement stable au dessous de la température de

transformation polymorphique tandis que la variété β est stable aux températures supérieures. Cette dernière est néanmoins métastable à température ambiante. Il possède une température de fusion de 890 °C (**Pascal, 63**). Cette faible valeur, comparativement aux autres oxydes (TiO_2 par exemple), constitue une contrainte à maîtriser lors de la synthèse de film par PLD.

Les "gaps" optiques de $\text{PbO } \alpha$ et de $\text{PbO } \beta$ sont respectivement de 2,2 eV et de 2,7 eV (**Baleva, 94**), étant entendu que ces grandeurs ont été obtenues sur des monocristaux. Néanmoins, la connaissance des propriétés optiques (absorption, réflectivité) est nécessaire pour optimiser les conditions d'ablation laser comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

I-3 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un solide cristallin incolore qui paraît blanc sous forme de poudre. Il possède trois variétés cristallines dont les deux principales sont quadratiques : il s'agit de l'anatase dont les paramètres de maille sont $a = b = 5,36 \text{ \AA}$ et $c = 9,53 \text{ \AA}$ et du rutile : $a = b = 4,58 \text{ \AA}$ et $c = 2,95 \text{ \AA}$. La troisième forme est la brookite qui est beaucoup plus rare. L'anatase est la forme stable à basse température (**Clark, 73**). Elle se transforme de manière irréversible en rutile vers 900 °C et fond à 1830 °C. Les valeurs de "gaps" optiques de l'anatase et du rutile sont respectivement de 3 et 3,2 eV (**Halley, 91**). N. Lobstein a d'ailleurs montré (**Lobstein, 95**) que l'ablation de TiO_2 était effective pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

II L'enceinte d'ablation et les techniques de caractérisation structurales et chimiques

Cette partie se subdivise en trois ensembles :

- nous décrivons en premier lieu l'ensemble du dispositif expérimental d'ablation/déposition laser ;
- la deuxième partie est consacrée à la description des moyens de caractérisation de la composition chimique et de la structure des films minces et des cibles ;
- la troisième fait état d'une description détaillée des différentes techniques de spectrométrie de masse utilisées dans notre travail.

II-1 Le dispositif d'ablation laser

Le système PLD est constitué principalement d'un laser et d'une chambre d'ablation.

II-1-1 Le laser

Nous avons utilisé un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence de marque Quantel (type YG581). La longueur d'onde fondamentale du laser (1064 nm) est pompée par deux lampes flash, amplifiée puis quadruplé en fréquence par un cristal de KDP. Nous avons rassemblé dans le **Tableau II-1** les principales caractéristiques du laser.

Tableau II-1 : Caractéristiques du laser Nd-YAG Quantel

Longueur d'onde	266 nm
Energie par photon	4.7 eV
Energie maximale par pulse	100 mJ
Durée de l'impulsion	10 ns
Cadence de tir	2-10 Hz
Diamètre du faisceau	6 mm
Profil	gaussien

II-1-2 L'enceinte d'ablation

II-1-2-1 Le corps de l'enceinte

Le corps de l'enceinte (**Figure II-5**) se présente globalement sous la forme d'un cylindre d'un diamètre interne de 200 mm et d'une hauteur de 100 mm en acier inoxydable compatible avec l'ultravide ; il se compose de deux éléments indépendants :

- une partie inférieure de la forme d'un cylindre fermé à sa base et ouvert à son sommet ;
- une partie supérieure de la forme d'une calotte faisant office de couvercle.

La partie inférieure contient plusieurs brides de différents diamètres (orifices de passages cylindriques percés dans le corps de l'enceinte) permettant la fixation de dispositifs annexes (jauge de pression, pompage, manipulateurs, hublots de visualisation). Les brides utilisées répondent à la norme CF Varian et l'étanchéité est assurée par des joints de cuivre.

Sur la partie supérieure sont disposées 3 brides de diamètre 16 CF et un hublot de saphir de diamètre 35 CF. Ces éléments sont répartis latéralement de telle manière à ce que leurs axes soient inclinés de 45° par rapport à l'axe de l'enceinte permettant le passage du faisceau laser. Un autre hublot de visualisation en quartz de diamètre 35 CF est également disposé au sommet. La partie inférieure et supérieure s'imbriquent l'une sur l'autre et l'étanchéité est assurée par un joint viton ainsi que trois mâchoires de serrage.

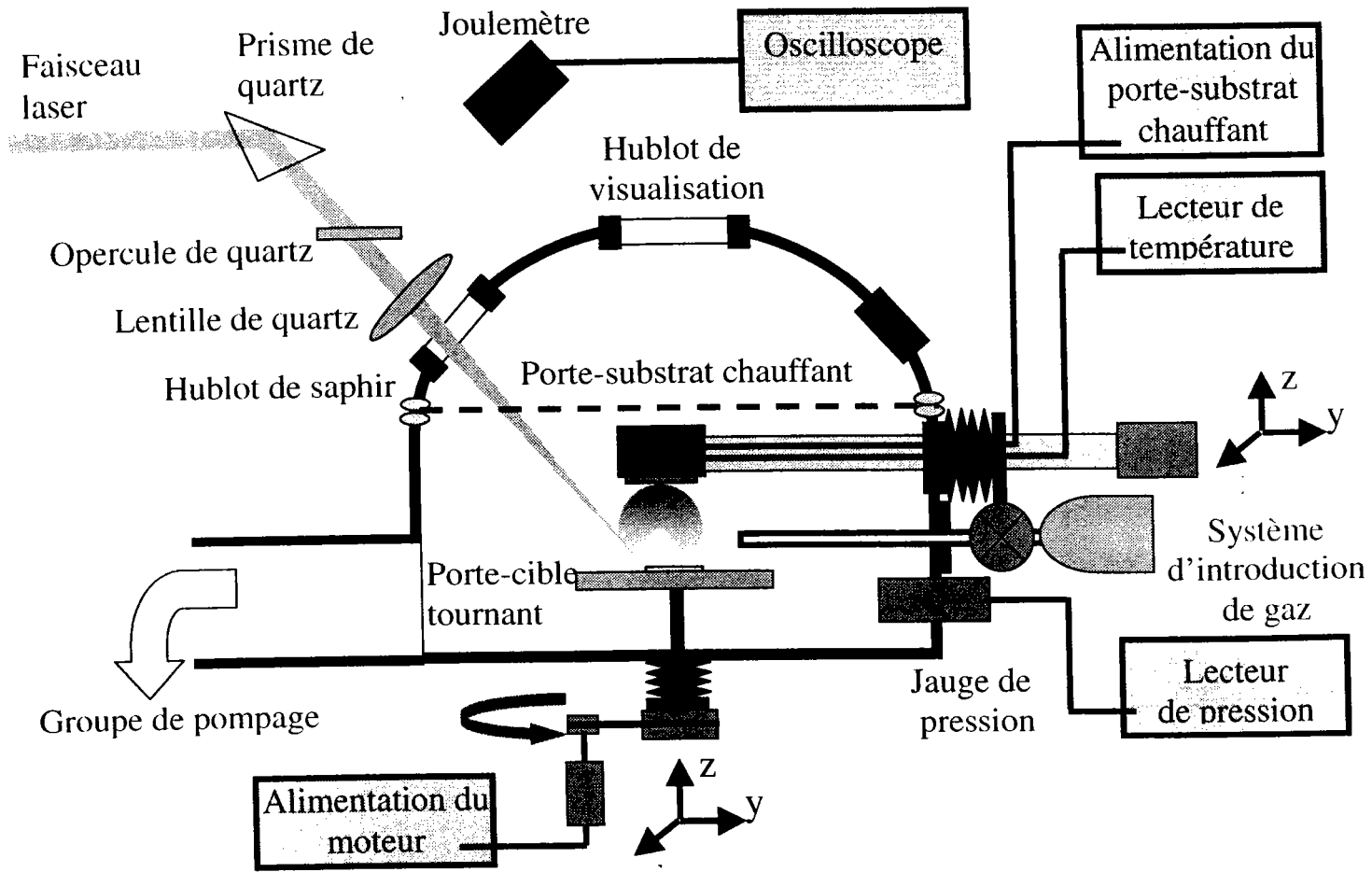


Figure II-5 : Dispositif d'ablation/déposition laser

II-1-2-2 Le porte substrat chauffant

Le porte-substrat chauffant est fixé à un manipulateur possédant trois degrés de liberté (x,y,z) et un mouvement de rotation autour de l'axe z. La sole du porte substrat chauffant est constituée d'un filament de platine assurant le chauffage du substrat de la température ambiante jusqu'à 800 °C. Il est alimenté par un générateur électrique stabilisé de type ELC AL 823.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel/Alumel relié à un multimètre Hewlett Packard 3478 A. La température est déterminée à partir des tables de conversions tension - température. La soudure chaude du thermocouple est placée à la périphérie de la sole et ne donne donc qu'une valeur sous estimée de la température réelle du substrat. C'est la raison pour laquelle des mesures comparatives de la température donnée par le thermocouple placé au centre du substrat et le thermocouple placé à la périphérie de la sole ont été effectuées par la société MECA 2000. Ces mesures ne tiennent cependant pas compte des résistances thermiques du substrat ainsi que du contact de celui-ci avec le porte - substrat. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes reportés à des mesures de pyrométrie infrarouge effectuées par B. Angleraud (**Angleraud, 95**) sur un substrat de silicium recouvert de graphite. Il apparaît d'après ces mesures, que la température du substrat à puissance donnée, se détermine approximativement par la moyenne arithmétique des mesures de température à la périphérie et au centre du porte substrat. L'incertitude absolue sur la mesure de température est estimée à environ 50 °C ce qui donne des valeurs d'incertitude relative inférieures à 10% pour des températures supérieures à 500 °C.

Sur la **Figure II-6**, nous avons représenté les mesures de température prises à la périphérie du porte substrat chauffant en fonction de la puissance d'alimentation.

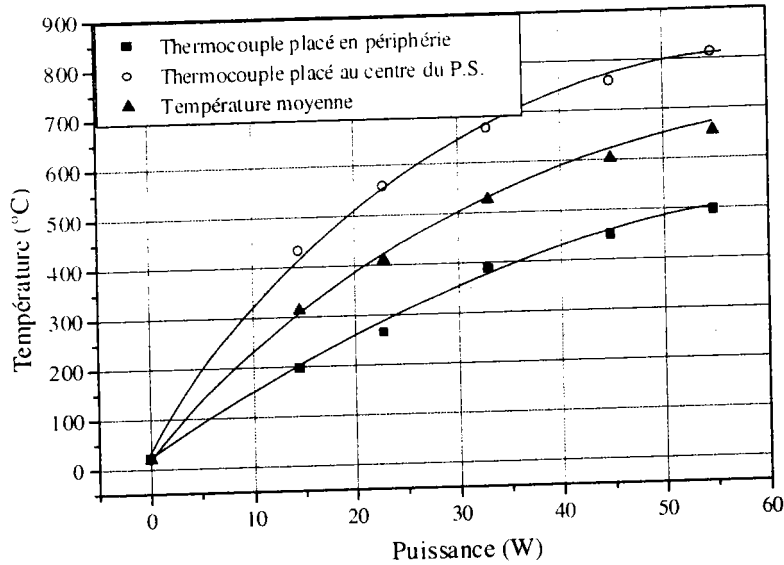


Figure II-6 : Température de la sole chauffante en fonction de la puissance de l'alimentation

Lors des manipulations, le thermocouple est placé en périphérie du porte substrat et la mise en tension est réglée d'après la courbe moyenne.

II-1-2-3 Le porte - cible

Le porte-cible est constitué d'un support circulaire en aluminium de 70 mm de diamètre creusé en son centre d'une cavité de diamètre légèrement supérieur à 13 mm prévu pour y disposer la cible. Il s'emboîte sur un axe possédant trois degrés de liberté (x,y,z) ainsi qu'une libre rotation selon z. Cette dernière s'effectue grâce à un moteur alimenté par un générateur stabilisé Metrix ITT AX 322. La vitesse de rotation peut être réglée en variant la tension appliquée au moteur. Nous avons ainsi constitué un abaque reliant la période de rotation de la cible à la tension appliquée au moteur (**Figure II-7**).

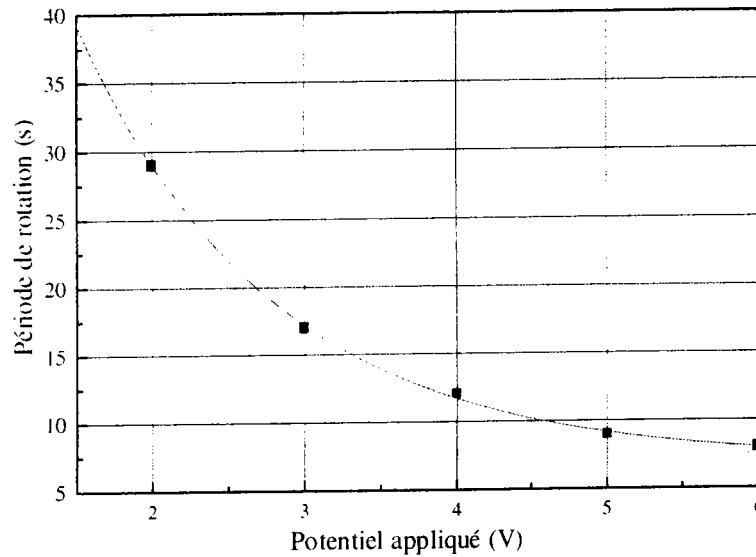


Figure II-7 : Période de rotation du porte cible en fonction du potentiel appliqué au moteur

La période de rotation est adaptée en fonction de la cadence de tir du laser. Nous l'avons fixée à 12 s pour une cadence de tir de 10 Hz.

II-1-2-4 Le groupe de pompage

Le groupe de pompage est constitué :

- d'une pompe primaire à palettes Leybold-Heraeus D4B de débit 1,33 l/s et de pression limite de fonctionnement $5 \cdot 10^{-1}$ Pa assurant à la fois le pompage primaire de l'enceinte ainsi que l'évacuation de la pompe turbo-moléculaire.
- d'une pompe turbo moléculaire Leybold-Heraeus 151 CF-DN 100 de débit 145 l/s et de pression limite de fonctionnement de 10^{-1} Pa.

Ce système permet d'atteindre une pression de 10^{-4} - 10^{-5} Pa, valeur limitée par les microfuites au niveau du joint viton reliant la partie inférieure et supérieure de l'enceinte.

La jauge de pression de marque Balzers PKR 250 est de type "Compact FullRange Gauge" permettant d'effectuer des mesures de la pression atmosphérique jusqu'à 10^{-7} Pa. C'est une jauge de Pirani à cathode froide. Elle fait partie de la famille des manomètres thermiques. Un filament chauffé constitue une des branches d'un pont de Wheatstone. A la pression atmosphérique, le filament est considérablement refroidi par le gaz et sa température est maintenue constante par le déséquilibre du pont qui traduit la pression à mesurer. La jauge est reliée à un lecteur numérique de pression Balzers TPG 251.

II-1-2-5 Le système d'introduction des gaz

Deux brides indépendantes ont été prévues pour l'introduction des gaz dans l'enceinte :

- la première (**Figure II-8**) est constituée d'une bride 45 CF traversée d'un tube en acier inoxydable de 1/4" OD, d'une vanne microfuite et d'une vanne de coupure quart de tour assurant l'étanchéité entre l'enceinte et la bouteille de gaz. L'introduction du gaz s'effectue par prélèvement direct dans le réservoir de gaz. Cette entrée est réservée pour l'introduction de gaz spéciaux ($^{18}\text{O}_2$, NH_3 ...).
- la seconde (**Figure II-9**) est constituée également d'une bride traversée d'un tube en acier inoxydable. L'introduction de gaz s'effectue grâce à une vanne micro fuite. Contrairement au montage précédent, le prélèvement de gaz n'est pas en prise directe sur la bouteille. Un montage en amont constitué d'une bouteille d'échantillonnage et d'un bulleur à eau permet de faire circuler le gaz et de le garder à pression atmosphérique avant introduction. Deux arrivées de gaz indépendantes alimentent la bouteille d'échantillonnage. Ce système a pour avantage

de limiter les risques de surpression et d'assurer l'introduction d'un gaz propre.

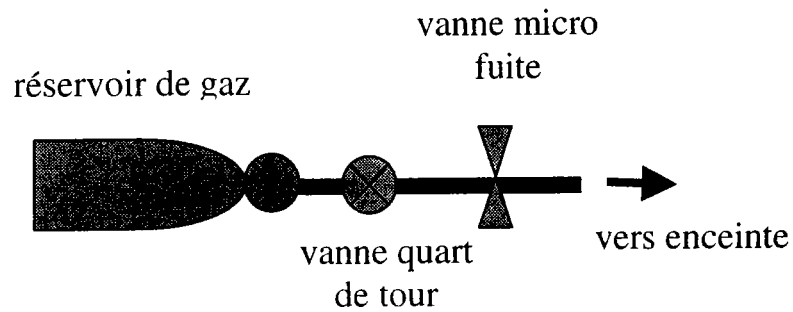


Figure II-8 : Système d'introduction des gaz "spéciaux"

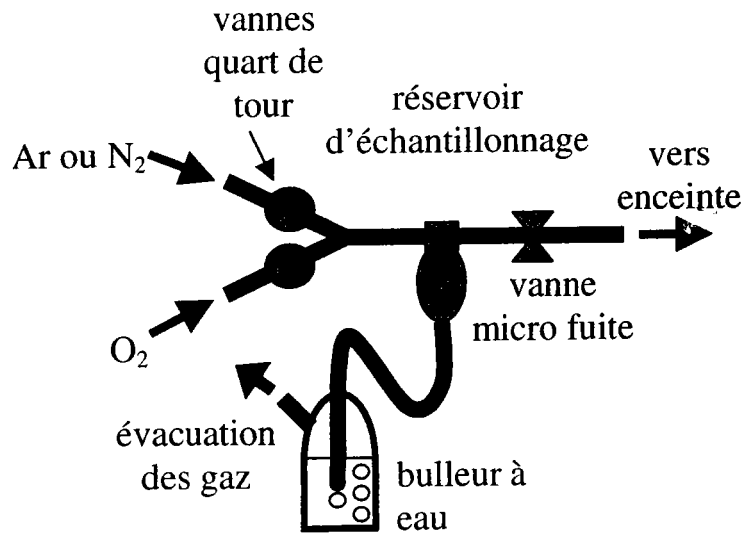


Figure II-9 : Système d'introduction des gaz "ordinaires"

Les ablations en atmosphère contrôlée ont été effectuées en mode "statique". C'est à dire qu'après pompage jusqu'à 10^{-4} Pa, l'enceinte est isolée du groupe de pompage et les pompes coupées. Le gaz est immédiatement introduit jusqu'à des pressions typiques de l'ordre de 10 Pa. Il a fallu donc connaître la tenue au vide de l'enceinte en mode statique. La principale cause de micro fuites est le joint d'étanchéité de la partie supérieure et inférieure de l'enceinte qui limite la tenue

au vide de l'enceinte. La **Figure II-10** présente l'évolution de la pression dans l'enceinte en mode statique en fonction du temps à partir d'un vide de 10^{-4} Pa.

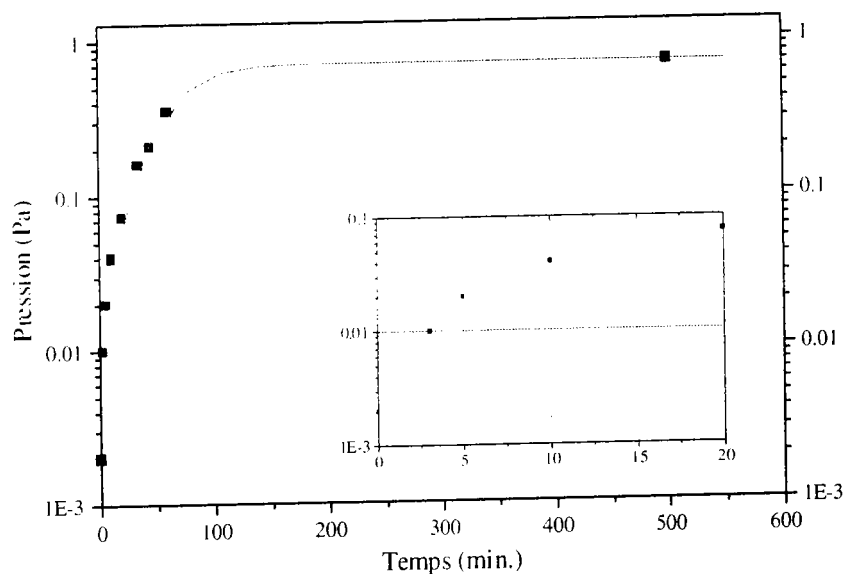


Figure II-10: Evolution de la pression en mode statique dans l'enceinte après pompage jusqu'à 10^{-4} Pa. En médaillon : agrandissement pour $0 < t < 20$ min.

Dès que la pompe turbo moléculaire est coupé, le vide passe instantanément à 10^{-3} Pa puis en une minute de 10^{-3} Pa à $3 \cdot 10^{-3}$ Pa. La pression augmente rapidement puis se stabilise au bout de 100 minutes à $5 \cdot 10^{-1}$ Pa. L'introduction du gaz s'effectue rapidement durant l'intervalle de temps pendant lequel la pression passe de 10^{-3} Pa à $3 \cdot 10^{-3}$ Pa.

II-2 Déroulement d'une manipulation type

II-2-1 Préparation des cibles et des substrats

II-2-1-1 Synthèse des cibles

Pour le dépôt de films de PbTiO_3 , une cible est synthétisée à partir d'un mélange de PbTiO_3 (Aldrich, 99,9%) et de 10% en masse de PbO (Aldrich, 99,9%). L'enrichissement en PbO est nécessaire pour obtenir la structure perovskite au

niveau des films (**Imai, 91**) ; il permet de combler le déficit en plomb dû à sa grande volatilité. Le mélange est compacté sous forme d'une pastille de 3 à 4 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique à 3 T/cm² pendant 15 min. environ. La cible est ensuite traitée thermiquement à l'air à 600 °C durant 24 h puis refroidit naturellement à température ambiante.

Les cibles de PbO sont préparées à partir de poudre de PbO (Aldrich, 99,9 %) majoritairement sous forme β . Le compactage ainsi que le traitement thermique est identique à celui effectué dans le cas des cibles de PbTiO₃.

II-2-1-2 Préparation des substrats

Deux types de substrat ont été utilisés :

- des substrats de silicium (100) dopé p (fournisseur : A.C.M.) de 1 cm² environ et de 0,35 mm d'épaisseur issus d'un wafer de 76 mm de diamètre;
- des substrats de platine polycristallin (fournisseur : Goodfellow) de 1 cm² et de 0,25 mm d'épaisseur découpés dans un feuillet poli de 25 mm*25 mm.

Avant l'introduction dans l'enceinte, chaque substrat est nettoyé suivant une procédure qui permet d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface :

- 2 minutes dans un bain de trichloroéthylène (élimination des pollutions organiques) ;
- 30 secondes dans un bain d'acide nitrique concentré (élimination des pollutions minérales) ;
- et pour le silicium uniquement, 2 minutes dans une solution contenant 50% d'acide nitrique et 50% d'acide fluorhydrique (élimination de la couche d'oxyde) ;
- rinçage dans l'eau bi-distillée ;
- rinçage dans le méthanol ;

- séchage à l'azote.

Le substrat est ensuite fixé sur le porte substrat. Il est maintenu sur les bords par un jeu de quatre petites pinces.

II-2-2 Elaboration des films

II-2-2-1 Réglages préliminaires

Avant toute expérience, l'énergie et la focalisation du laser sont réglées de manière à obtenir la fluence désirée. La taille du spot est mesurée par microscopie optique à partir de l'empreinte effectuée sur une cible "test" recouverte d'un papier photosensible. Le laser reste allumé pendant toutes les opérations suivantes afin que son énergie se stabilise. Le positionnement du porte-substrat est réglé en fonction de la distance cible-substrat choisie. La cible et le substrat sont ensuite disposés sur leurs supports respectifs. Le couvercle de l'enceinte est mis en place et fixé à l'aide de mâchoires.

II-2-2-2 Pompage

Dans un premier temps, la pompe primaire est mise en route. Dès que la pression est de l'ordre de 1 Pa, de l'argon est introduit dans l'enceinte qui est pompée à nouveau jusqu'à 1 Pa environ. La pompe turbo moléculaire est à son tour mise en route. Au bout de 15 minutes environ, la pression dans l'enceinte est de 10^{-4} Pa.

II-2-2-3 Montée en température du substrat

Pendant le pompage secondaire, la puissance de l'alimentation du porte substrat chauffant est réglée à la valeur désirée qui est déterminée à partir de la courbe puissance-température.

II-2-2-4 Introduction du gaz

Lorsque la température du substrat est atteinte, le système de pompage est isolé de l'enceinte par l'intermédiaire d'une vanne puis coupé. Le gaz est immédiatement introduit dans l'enceinte par l'intermédiaire d'une vanne micro fuite jusqu'à la pression désirée. Selon les expériences différents types de gaz ont été utilisés : de l'argon et de l'oxygène de qualité U (pureté : 99,99%, fournisseur : Air Liquide, France) ainsi que l'oxygène enrichi à 98% en oxygène 18 (fournisseur : Nippo Sanso, E-U).

II-2-2-5 Ablation laser

L'alimentation du moteur porte-cible est fixée en fonction de la cadence de tir du laser choisie. Lorsque la pression est stable, le faisceau laser est envoyé sur la cible. L'ablation dure en général de 10 à 20 minutes selon les expériences.

II-2-2-6 Refroidissement du film

A la fin du dépôt, l'alimentation du porte-substrat chauffant est coupée. Le film est alors refroidi dans l'atmosphère de dépôt durant une heure environ.

III Les techniques de caractérisation

Nous décrivons dans cette partie les moyens d'investigation qui nous ont permis de comprendre certains aspects du processus de dépôt de films minces obtenus par ablation laser. La diversité et la complémentarité des techniques d'analyse employées nous a permis de caractériser tant chimiquement que morphologiquement les cibles (avant et après ablation), les plumes d'ablation et les films.

Une description simple et synthétique est réservée aux techniques de caractérisation des couches minces (XPS, MEB...). Les techniques de spectrométrie de masse feront quant à elles l'objet de descriptions plus détaillées, de part leur spécificité.

III-1 Caractérisation morphologique

III-1-1 La microscopie optique

C'est la première méthode de caractérisation effectuée après chaque expérience. Notre instrument (Leitz Metallux 3) possède deux objectifs X5 et X50 qui permettent d'atteindre des valeurs de grandissement de respectivement 50 et 500. Une caméra CCD et une imprimante thermique nous permettent d'obtenir des photographies de grandissement 820 avec une résolution de l'ordre du micromètre. Le microscope optique a été utilisé pour l'observation de l'état de surface du film obtenu ainsi que du cratère d'ablation.

III-1-2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la microanalyse X

Afin de caractériser plus finement la topologie de surface des objets étudiés (cratères d'ablation, films), des clichés MEB ont été réalisés sur un microscope Hitachi S-2500, propriété du service commun de microanalyse de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

C'est un des instruments les plus utilisés dans le domaine des matériaux (Eberhart, 89). L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons primaires d'énergie pouvant aller de 1 à 50 keV. Le mode analytique de base s'effectue à partir des électrons secondaires. Ils sont très sensibles à l'angle d'incidence du faisceau sur la surface et donc au relief. Les électrons secondaires sont de préférence utilisés pour les études topographiques des surfaces. L'analyse peut se faire également à partir des électrons rétrodiffusés, d'énergie plus élevée. L'intérêt de ce mode d'analyse réside dans le fait que ces derniers sont d'autant plus nombreux que le numéro atomique des atomes rencontrés par le faisceau d'électrons primaire est élevé. Ainsi, le contraste d'image obtenu révèle les gradients de composition chimique dans l'échantillon.

La résolution de l'instrument est de l'ordre de 40 Å avec des grossissements pouvant varier de 10 à 100000 au plus. Les échantillons doivent être conducteurs afin d'éviter que la surface ne se charge électriquement et perturbe l'émission électronique. Lorsque les échantillons sont isolants, une fine couche de l'ordre de 100 Å d'un élément conducteur (Au ou C) est déposée à la surface.

La microsonde X couplée au MEB est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon bombardé par un faisceau incident d'électrons. La zone émettrice de rayonnement X est contenue dans un volume ("poire") de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Le principe de séparation du spectromètre utilisé repose sur la dispersion d'énergie (EDX) et la sonde peut fonctionner en mode fixe ou à balayage. Dans le cas de l'analyse qualitative, le spectromètre explore

l'ensemble du spectre accessible des éléments. La nature des éléments chimiques présents dans le volume d'émission est déterminée par identification des pics du spectre de l'échantillon à partir d'une banque de données. L'analyse quantitative d'un élément donné s'effectue par comptage du nombre d'impulsions du détecteur en un temps donné après que le spectromètre soit calé sur la raie $K\alpha$ de l'élément à doser.

III-1-3 Caractérisation cristallographique (Ouahes, 90)

Deux dispositifs ont été utilisés : l'un pour la caractérisation des poudres constitutives des cibles d'ablation ; nous parlerons de diffractométrie X de poudres ; l'autre est un dispositif en montage classique $\theta/2\theta$ qui nous a permis de caractériser la structure cristallographique des films minces obtenus.

II-1-3-1 Diffractométrie des rayons X : méthode des poudres

L'échantillon sous forme de poudre est irradié par la raie $K\alpha$ d'un élément (dans notre cas $Cu-K\alpha$ de longueur d'onde $1,5405 \text{ \AA}$). En admettant que la partie irradiée contienne un grand nombre de cristallites orientées de manière aléatoire, il en existe toujours un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plan (hkl) qui vérifie la relation de Bragg pour une incidence θ et une réflexion sélective d'ordre n :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

Le lieu des rayons diffractés correspondent à des cônes de révolution d'axe parallèle au rayon incident et d'angle au sommet 2θ . Les faisceaux diffractés sont recueillis sur un film photosensible placé perpendiculairement à l'axe des cônes. L'attribution de la structure cristallographique s'effectue par comparaison

aux fiches ASTM. Ces documents donnent toutes les valeurs de distances interréticulaires d_{hkl} de l'espèce cristalline considérée.

L'instrument utilisé est de marque Noniues et il est disponible au Département Mesures Physiques de l'IUT de Metz. L'intérêt de cette technique réside dans la facilité de mise en œuvre et de réglage. Elle nécessite une faible quantité d'échantillon.

III-1-3-2 Diffraction des rayons X par goniométrie $\theta/2\theta$

Cette technique permet une identification des phases et des orientations cristallines. Un échantillon est placé au centre d'un goniomètre et fait un angle θ variable avec le faisceau incident monochromatique. Les rayons diffractés dans la direction 2θ sont collectés par un compteur proportionnel. Les mouvements de rotation de l'échantillon et du compteur sont mécaniquement couplés. Le spectre obtenu révèle des pics caractéristiques des plans cristallins de l'échantillon étudié, satisfaisant à la relation de Bragg. Pour cette étude réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I, la raie $K\alpha$ du cuivre a été choisie. L'attribution de la structure cristallographique s'effectue par comparaison aux valeurs fournies par les fiches ASTM.

III-1-4 Caractérisation structurale et chimique par les techniques spectroscopiques

III-1-4-1 Spectroscopie UV-Visible avec sphère d'intégration

L'instrument utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible classique de marque Perkin-Helmer Lambda 14 doté d'une sphère d'intégration Labsphere. Sa gamme spectrale s'étend de 190 nm à 1100 nm.

La sphère d'intégration est constituée d'une paroi interne recouverte d'une couche de polymère blanc : le PTFE. Ce dernier possède d'excellentes propriétés réfléchissantes sur une large gamme spectrale. Il permet ainsi le renvoi vers un détecteur placé au centre de la sphère, de la lumière émise dans toutes les directions provenant de l'échantillon éclairé par un faisceau incident. Deux types de porte-échantillon sont disponibles :

- l'un dont la normale à sa surface passe par le centre de la sphère qui permet de mesurer la réflexion diffuse qui correspond à la lumière diffusée dans toutes les directions de l'espace au dessus de l'échantillon (due à la rugosité de surface) ;
- l'autre orienté de 8° par rapport à la normale à sa surface qui permet la mesure de la réflexion spéculaire qui est la partie de la lumière réfléchiée en accord avec les lois de réflexion de l'optique géométrique (**Figure II-11**).

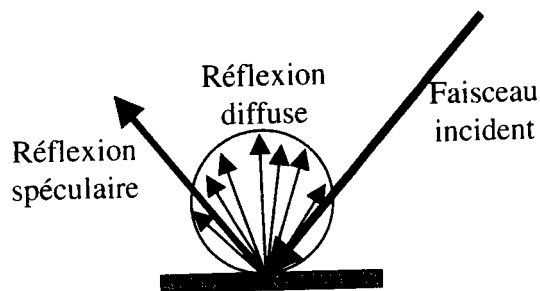


Figure II-11 : Schéma de principe de la réflexion spéculaire et réflexion diffuse

La détermination du coefficient de réflexion est effectuée par rapport à un échantillon standard de sulfate de baryum (BaSO_4) pressé. Autrement dit, la mesure délivrée par l'appareil est le rapport du coefficient de réflexion de l'échantillon sur celui du standard. Nos mesures ont été effectuées en réflexion diffuse qui est prépondérante dans notre cas étant donnée la rugosité de surface des cibles d'ablation.

III-1-4-2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse de surface dont le principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'effet de l'irradiation d'un faisceau monoénergétique de photons X d'énergie $h\nu$ (Eberhardt, 89). Le faisceau primaire correspond en général à la raie $K\alpha$ d'un élément ($MgK\alpha$ dans notre cas, d'énergie 1254 eV). Lorsque l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de liaison E_i d'un niveau de cœur donné, un photoélectron est éjecté avec une énergie cinétique $h\nu - E_i$. Ces électrons peuvent quitter l'échantillon et être détectés si leur énergie à la surface de l'échantillon est supérieure au travail d'extraction ϕ_A . L'énergie cinétique à la sortie de l'échantillon est donc représentée par la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_i - \phi_A$$

En pratique, les énergies de liaison sont rapportées au niveau de Fermi. L'échantillon et le spectromètre sont mis au même potentiel de sorte que leurs niveaux de Fermi soient égaux et que le travail d'extraction se réduise à celui du spectromètre.

Le spectre de photoélectrons se compose de pics correspondant aux atomes dont l'énergie est sensible à l'état de la liaison chimique et à leur environnement. Pour un élément donné, les décalages en énergie du pic correspondant permettent d'évaluer l'état d'oxydation de l'élément. L'aire intégrée sous un pic est directement proportionnelle au nombre d'atomes dans le volume détecté, ce qui permet une analyse semi-quantitative.

Les limitations de l'XPS sont principalement :

- une faible sensibilité (seuil minimal détectable > 1000 ppm) ;
- une faible résolution latérale ;
- une surface analysée d'au moins $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$

- pour certains composés de faibles écarts entre les différents états d'oxydation (**Taylor, 84**);
- une interprétation délicate des spectres dans le cas des éléments lourds (ex : Pb) ;

Les échantillons peu conducteurs induisent un décalage du spectre. Il est donc nécessaire d'effectuer une calibration par rapport à un élément de référence. Dans notre cas, tous les spectres ont été calibrés par rapport au carbone 1s d'énergie de liaison 284,6 eV. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de l'Université de Nancy I sur un appareil de type VSW, Multi Channel Detector.

III-2 Les techniques de spectrométrie de masse

Nous décrivons ici les trois techniques de spectrométrie de masse utilisées : le SIMS dynamique et les deux microsondes à impact laser LAMMA 500 et FTMS 2000.

III-2-1 Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires Dynamique

Nous décrivons dans ce qui suit le principe général de la Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (sigle anglais : SIMS) qui nous a permis d'effectuer des profilométries de composition chimique sur les films obtenus par PLD.

III-2-1-1 Principe

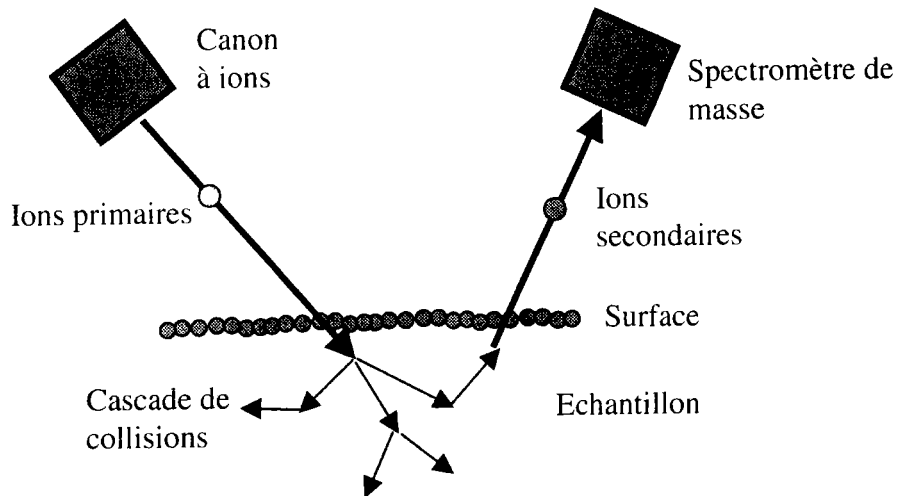


Figure II-12 : Principe de la spectrométrie de masse en ions secondaires

Un solide soumis au bombardement d'un faisceau d'ions primaires, de quelques keV d'énergie voit ses atomes en surface pulvérisés si l'énergie transférée par les ions aux atomes en surface est supérieure à leur énergie de liaison et que la quantité de mouvement transmise possède une composante normale à la surface (Zalm, 94)(Figure II-12).

Une partie des atomes éjectés est ionisée positivement ou négativement ; on parle alors d'ions secondaires. Ces ions ont un rapport masse/charge caractéristique des éléments à la surface. Ils sont détectés par spectrométrie de masse ce qui permet de connaître la nature des éléments et éventuellement de les doser. Cette technique est utilisée en particulier à la détermination de profils de concentration ; on parlera dans ce cas de mode dynamique (D-SIMS). Par opposition au mode statique utilisant une source impulsionnelle d'ions primaires, le mode dynamique est basé sur un bombardement d'ions primaires continu qui permet d'analyser le matériau couche par couche par abrasion successive.

III-2-1-2 Description de l'instrumentation

Nous avons utilisé un instrument de type Cameca IMS-6f (**Migeon, 91 ; Rasser, 93**) disponible au Laboratoire d'Analyse des Matériaux, du Centre de Recherche Public de Luxembourg-ville ;

Cet appareil peut se diviser en deux parties principales séparées par la chambre d'analyse (où est placé l'échantillon à analyser), à savoir :

- la colonne primaire pour la création et la focalisation du faisceau primaire ;
- la colonne secondaire englobant l'extraction, la sélection en masse et la détection des ions pulvérisés.

La colonne primaire

La colonne primaire est constituée à sa base de la source d'ions. La nature des ions primaires varie avec le type d'analyse que l'on désire effectuer. On utilise des sources au césium (Cs^+) ou des sources à gaz neutre (Ar^+) si l'on souhaite éviter les altérations chimiques de l'échantillon. On peut utiliser des ions réactifs (O_2^- ou O_2^+) qui permettent d'obtenir une meilleure sensibilité par augmentation du rendement d'ionisation. L'appareil est également doté d'une source au gallium (Ga^+) qui permet d'atteindre de meilleures résolutions latérales.

Les ions sont extraits puis accélérés grâce à une tension de l'ordre de la dizaine de kV et filtrés en masse. Ce faisceau d'ions primaires est ensuite focalisé par un système de lentilles ioniques sur la surface de l'échantillon. Des filtres placés avant les lentilles permettent de faire varier l'intensité du courant primaire jusqu'à des valeurs de l'ordre du microampère. Le diamètre du faisceau sur l'échantillon est de l'ordre du micromètre. En pratique, le faisceau primaire balaye la surface de l'échantillon grâce à un déflecteur électrostatique situé au voisinage de l'échantillon et la zone analysée est de l'ordre de 10^4 - $10^5 \mu\text{m}^2$.

La colonne secondaire

La colonne secondaire est constituée de trois parties qui sont le système d'extraction des ions, le spectromètre de masse et le système de détection.

L'extraction des ions

L'échantillon est placé dans un porte-échantillon métallique et un contact électrique est réalisé entre les deux. L'ensemble est porté à une tension de plusieurs kV. Ainsi, les ions sont extraits par une lentille montée parallèlement à la surface de l'échantillon et reliée à la masse. Une fois éjectés, les ions sont focalisés par une série de lentilles ioniques et de diaphragmes avant d'entrer dans le spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse

Il constitue la deuxième partie de la colonne secondaire. L'appareil est doté d'un spectromètre de masse à secteur magnétique précédé d'un filtre d'énergie à secteur électrostatique, ce dernier ayant pour but de compenser la dispersion énergétique importante des ions secondaires à la source.

La détection

Avant le système de détection, l'appareil possède un système de double focalisation qui permet d'obtenir une bonne transmission et un gain en résolution. Un système de lentilles de projection permet de diriger le faisceau vers l'un ou l'autre des deux types de détecteurs. Pour les faibles intensités ($< 10^6$ coups par seconde), le faisceau ionique est détecté par un multiplicateur d'électrons et pour les signaux les plus intenses (de 10^6 à 10^9 coups par seconde) on utilise une cage de Faraday. D'autres types de détecteurs sont utilisés afin de faire de l'imagerie. Ils sont constitués d'une galette de microcanaux (channel plate) et un écran fluorescent.

III-2-1-3 Analyses effectuées

Un faisceau primaire d'ions Cs^+ de 10 nA est envoyé sur une surface de $250 \times 250 \text{ mm}^2$. La détermination des concentrations relatives d'oxygène 16 et 18 dans l'épaisseur du film a été effectuée à partir de la détection en mode positif de l'ions secondaires CsO^+ dont l'intensité est directement relié au nombre d'atomes d'oxygène présents dans le film. Le profil SIMS des ions Cs^{16}O^+ et Cs^{18}O^+ (**Bieck, 98**) conduisent donc à la détermination de la proportion en oxygène 18 dans les films de PbTiO_3 obtenus par PLD en atmosphère d' $^{18}\text{O}_2$ comme nous le verrons dans le chapitre IV.

III-2-2 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse

Les microsondes à impact laser couplée à la spectrométrie de masse (LMMS) permettent l'analyse de tout échantillon solide et présentent la particularité d'avoir pour source d'ionisation un laser. Elles nous ont permis d'étudier, dans le plasma induit par laser, la distribution des ions et agrégats ionisés. Ces instruments sont d'une grande utilité par une meilleure compréhension des mécanismes de transfert des espèces ablatées de la cible au substrat lors des expériences PLD.

Le laboratoire L.S.M.C.L. dispose de deux microsondes laser couplée à la désorption/ionisation laser :

- la microsonde LAMMA 500 dont l'analyseur est un spectromètre de masse à temps de vol (TOF);
- la microsonde FTMS (ou encore FT-ICR-MS : Fourier Transform-Ion cyclotron Resonance-Mass Spectrometry) qui fait appel à la résonance cyclotronique des ions.

III-2-2-1 La microsonde laser LAMMA 500

Le principe de la technique LAMMA (Hillenkamp, 81 ; Adams, 88) est basé sur l'ionisation partielle d'un petit volume de l'échantillon par un faisceau laser focalisé. L'information analytique résulte d'une analyse par spectrométrie de masse de ces ions. Les ions formés par impact laser sont collectés et accélérés dans un spectromètre de masse à temps de vol.

Une des caractéristiques majeures de cet appareil est la géométrie en transmission de la source d'ionisation. Ceci signifie que l'expansion du plasma s'effectue à 180° par rapport au faisceau laser incident (Figure II-13). Ceci implique une préparation particulière des échantillons à analyser.

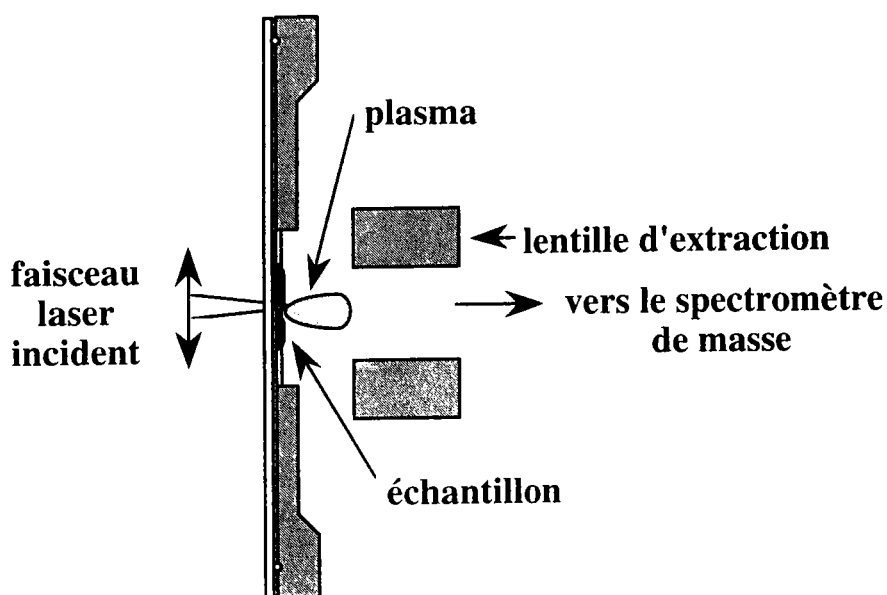


Figure II-13 : Géométrie en transmission du système d'ionisation laser

L'instrument est composé de cinq éléments essentiels (Figure II-14):

- un laser d'ionisation
- un système de visualisation et de focalisation
- une chambre d'analyse
- un spectromètre de masse à temps de vol
- un système de détection et d'acquisition des données

Les lasers d'ionisation

Deux lasers sont couplés à la microsonde pour vaporiser et ioniser l'échantillon. Dans sa version commerciale, l'appareil est couplé à un laser Nd-YAG de type déclenché en mode Q switched, quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm) avec une durée d'impulsion de 10 ns. Son principe a été décrit précédemment (§II-1). Une série de filtres permet de régler son énergie. La gamme d'irradiance utilisée pour nos analyses se situe entre 10^8 et 10^9 W/cm².

La microsonde a été plus récemment couplée à un laser à colorant de type TDL 50D (Quantel, France) pompé par la seconde harmonique d'un laser Nd-YAG (532 nm). Les colorants utilisés ont pour référence LDS 698 et rhodamine 598 (Exciton, France). Ces colorants permettent d'accéder à des gammes de longueurs d'onde de 670 à 730 nm et de 550 à 580 nm respectivement. La longueur d'onde est sélectionnée par l'intermédiaire d'un réseau holographique et est doublée en fréquence. Il en résulte des gammes de longueur d'onde accessibles de 335-365 nm et 275-290 nm respectivement. L'utilisation d'un tel laser nous permet de pratiquer la spectrométrie de masse à ionisation résonante (**Muller, 84 ; Verdun, 87; Maunit 96**). Cette technique consiste à utiliser une longueur d'onde qui correspond à une raie intense d'absorption d'un élément donné pour l'ioniser sélectivement. Le principe de cette technique a été décrit plus en détail dans le chapitre I.

Le système de focalisation et de visualisation

Le microscope optique de visualisation est muni de trois objectifs de différent grossissement (x 100, x 320, x 1000) qui permettent d'adapter le degré de focalisation du faisceau laser (0,5 à 5 mm) en fonction de la nature de l'échantillon. Pour sélectionner la zone de l'échantillon à analyser, un laser He-Ne de faible puissance (laser pilote) est aligné de manière colinéaire aux faisceaux des lasers d'ionisation et à l'axe optique du microscope. Le porte-échantillon peut être déplacé dans les directions X et Y à l'aide de deux vis

micrométriques. Une système électropneumatique permet de basculer du mode observation (sélection de la zone à analyser) au mode analyse.

La chambre d'analyse

Elle est située entre le microscope et l'entrée du spectromètre de masse. Elle se trouve isolée du tube de temps de vol par une vanne pendulaire afin de préserver le vide régnant dans le spectromètre lors du changement d'échantillon. L'échantillon est monté sur une grille de microscopie électronique en cuivre de 3 mm de diamètre et fixé au centre d'une platine amovible. Il est recouvert d'une opercule de quartz (0,15 mm d'épaisseur, 15 mm de diamètre) qui sert de hublot permettant l'accès du faisceau laser à l'intérieur de la chambre d'ionisation. L'étanchéité entre l'opercule et la platine est assurée par un joint Viton. La platine est ensuite fixée à la chambre d'analyse qui est mise sous vide (10^{-4} Pa).

Le spectromètre de masse à temps de vol

Les ions générés au point d'impact sont extraits de la chambre d'ionisation et sont introduits dans le tube analyseur grâce à l'application d'une différence de potentiel de 3000 V (U_{TOF}). La distance entre l'échantillon et l'entrée de l'optique ionique d'accélération est de 5,7 mm, ce qui donne un champ électrostatique de l'ordre de 0.5 kV/m.

Les ions sont ensuite focalisés dans l'axe du tube de temps de vol au moyen d'un système de lentilles électrostatiques constitué de trois électrodes tubulaires. La première et la dernière électrode sont maintenues au même potentiel U_{TOF} et l'électrode centrale à un potentiel plus faible de 900 V (U_{lens}).

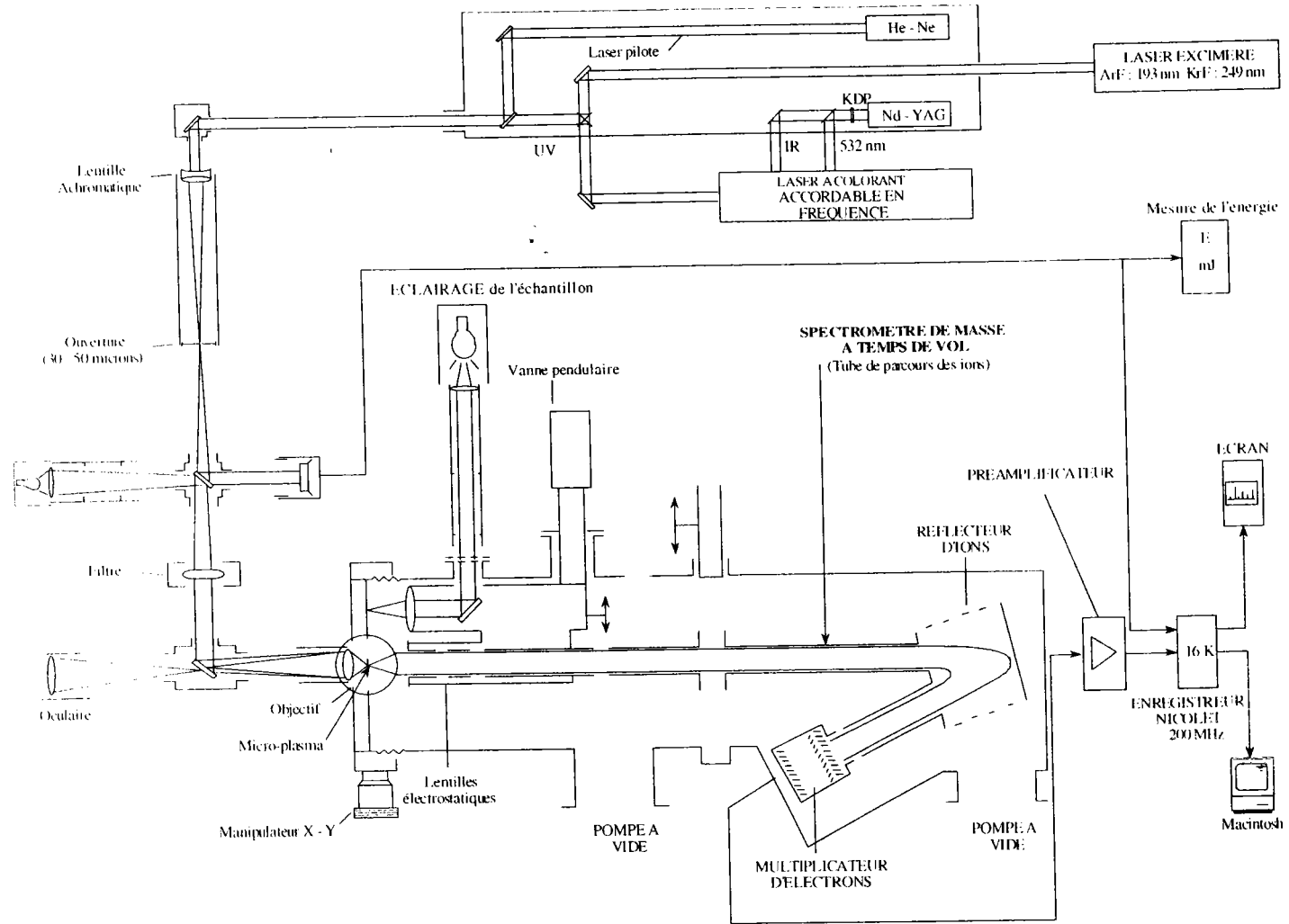


Figure II-14 : Schéma de la microsonde à impact laser LAMMA 500

Dans le tube à temps de vol, les ions se déplacent vers le détecteur en ordre de masses décroissantes (les ions de faible masse arrivent en premier au détecteur). Cette séparation en masse résulte du principe de conservation de l'énergie. Ce principe stipule que l'énergie mécanique des ions à l'instant de date $t = 0$ est égale à l'énergie mécanique à l'instant de date t lorsqu'ils atteignent le détecteur. Ceci signifie qu'un ion de charge q d'énergie cinétique $E_c(0)$ et d'énergie potentielle électrique $E_p(0)$ à $t=0$, a pour valeur d'énergie cinétique et potentielle $E_c(t)$ et $E_p(t)$ au temps t qui obéissent à la relation :

$$E_c(0) + E_p(0) = E_c(t) + E_p(t)$$

En supposant que l'énergie cinétique de l'ion à la date $t=0$ est négligeable et en remplaçant les termes d'énergies de l'équation précédente par leurs expressions, il vient :

$$0 + qU_{\text{TOF}} = \frac{1}{2}mv^2 + 0$$

la vitesse v de l'ion dans le spectromètre s'exprime donc par la relation:

$$v = \sqrt{\frac{2qU_{\text{TOF}}}{m}}$$

q représente la charge de l'ion et m sa masse

L'ion possède un mouvement rectiligne uniforme dans le spectromètre de masse décrit par une relation du type : $x = vt + v_0$.

A $t=0$, on a posé $v_0 = 0$ d'où : $v = \frac{x}{t}$

Au détecteur, situé à une distance l de la chambre d'ionisation, le temps de vol est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{l}{\sqrt{2U_{\text{TOF}}}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

La masse peut être exprimée en unité de masse atomique ($1 \text{ uma} = 1,6604 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) et la charge en nombre z de charge élémentaire : $z = q/e$ (où $e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

La relation précédente peut être écrite sous la forme simplifiée :

$$t = k \sqrt{\frac{m}{z}} \quad \text{avec } k = \frac{l}{\sqrt{2U_{\text{TOF}}}}$$

Le temps de vol de l'ion, mesuré par l'appareil est donc proportionnel à la racine carrée de la masse sur la charge.

Juste après l'impact laser, l'éjection d'un paquet d'ions de même masse ne s'effectue pas de manière homocinétiq. C'est la raison pour laquelle un réflecteur électrostatique est également utilisé pour réduire la dispersion en énergie cinétique des ions. Ceci permet d'améliorer considérablement la résolution en masse du spectromètre. La résolution en masse d'un paquet d'ions de masse M décalé en masse de ΔM par rapport à un autre paquet d'ions est donnée par la relation :

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

Deux pics sont résolus quand le temps Δt qui les séparent est au moins égal à leur largeur à mi-hauteur W (à 50% de vallée). On définit dans ce cas le pouvoir de résolution par la relation suivante :

$$RP = \frac{\Delta t}{W} \left(\frac{M}{\Delta M} \right)$$

Le système de détection et d'acquisition des données

Les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons à 17 dynodes de Cuivre - béryllium en cascade. Les ions en fin de course sont post-accélérés vers la première dynode (cathode) dont le potentiel U_{cath} est de -6000 V pour la détection des ions positifs et +6000 V pour les ions négatifs. L'amplification totale est donnée par la relation : $G = G_1 G_2^m$ où G_1 est le coefficient de conversion ion - électron et G_2 le facteur de multiplication des m autres dynodes. La valeur de ce gain est de 10^6 pour un potentiel de multiplication (U_{mult}) de 3000 V.

L'acquisition des signaux électriques s'effectue grâce à un oscilloscope (Nicolet Pro 50). Les spectres de masse sont visualisés et enregistrés. La conversion de l'échelle de temps de vol en échelle de masse est effectuée par un programme de linéarisation. Le temps $t = 0$ est déterminé par l'acquisition du signal électrique d'une photodiode déclenché au moment de l'impact laser. L'acquisition du signal peut se faire jusqu'à un temps de 150 μ s.

Déroulement d'une manipulation

Dans notre cas, la microsonde LAMMA a été utilisée pour étudier les mécanismes de formation des agrégats. La longueur d'onde du laser d'ionisation a été fixée à 355 nm. Elle provient du laser à colorant (colorant LDS 698). Le choix de cette valeur, plutôt que celle classiquement utilisée (266 nm), a été motivé par les points suivants :

- le laser d'origine de l'appareil ne pouvait plus fournir assez d'énergie étant donné sa vétusté (18 ans d'âge !) pour mener à bien nos analyses ;
- cette longueur d'onde peut provenir d'un laser Nd-YAG triplé en fréquence donc elle est facilement accessible ;
- mais surtout les matériaux analysés présentent globalement la même réponse optique à cette longueur d'onde.

Les échantillons que nous avons analysés sont sous forme de poudre. Celle-ci est déposée sur une grille de microscopie électronique à transmission en cuivre (400 mesh) par simple contact. Une étude préliminaire est effectuée afin d'optimiser les conditions d'irradiance qui donnent lieu à une détection optimale des agrégats. L'énergie laser déposée est estimée à 0,5 μ J sur une surface de 10 μ m de diamètre. En tenant compte de la durée d'impulsion du laser, à savoir 10 ns, l'irradiance est de l'ordre de 10^8 W/cm². Tous les échantillons ont été analysés dans les mêmes conditions de manière à pouvoir comparer les spectres entre eux. Une première série d'acquisition de spectres sur l'oscilloscope est effectuée sans enregistrement. Ceci a pour but de se familiariser avec l'empreinte

spectrale du composé analysé et de repérer les artefacts qui pourraient provenir de la grille de cuivre. Une quinzaine de spectres est ensuite enregistrée sur une disquette 3"1/2 pour chaque mode d'ionisation (positif et négatif). Chaque spectre correspond à un tir laser à un endroit différent de l'échantillon. Nous avons également la possibilité d'enregistrer des accumulations de spectres mais ceci présente l'inconvénient de diminuer sensiblement la résolution des pics et par conséquent de rendre leur attribution plus délicate (en particulier pour les hautes masses). Les spectres sont ensuite traités par un programme de linéarisation qui transforme l'échelle de temps de vol en échelle de masse.

III-2-2-1 La microsonde laser FTMS 2000

La microsonde laser FTMS est une technique de spectrométrie de masse dont le principe réside sur la séparation des ions par la mesure des fréquences cyclotroniques des ions présents dans un milieu où règne un champ magnétique intense. Cet appareil a été développé dans les années 70 par Marshall et Comisarow (Comisarow, 74). La microsonde dont nous disposons au laboratoire est un prototype dont la source d'ionisation - à l'origine en impact électronique - a été modifiée en microsonde à impact laser (Muller, 89 ; Pelletier, 88).

Principe de la FTMS

La chambre d'analyse se compose d'une cellule délimitée par trois couples de plaques placées en vis à vis, isolées électriquement les unes aux autres (Figure II-15) et centrée dans un champ magnétique intense. L'analyse des ions par FTMS se déroule en trois étapes qui sont le piégeage, l'excitation et la détection de ces ions.

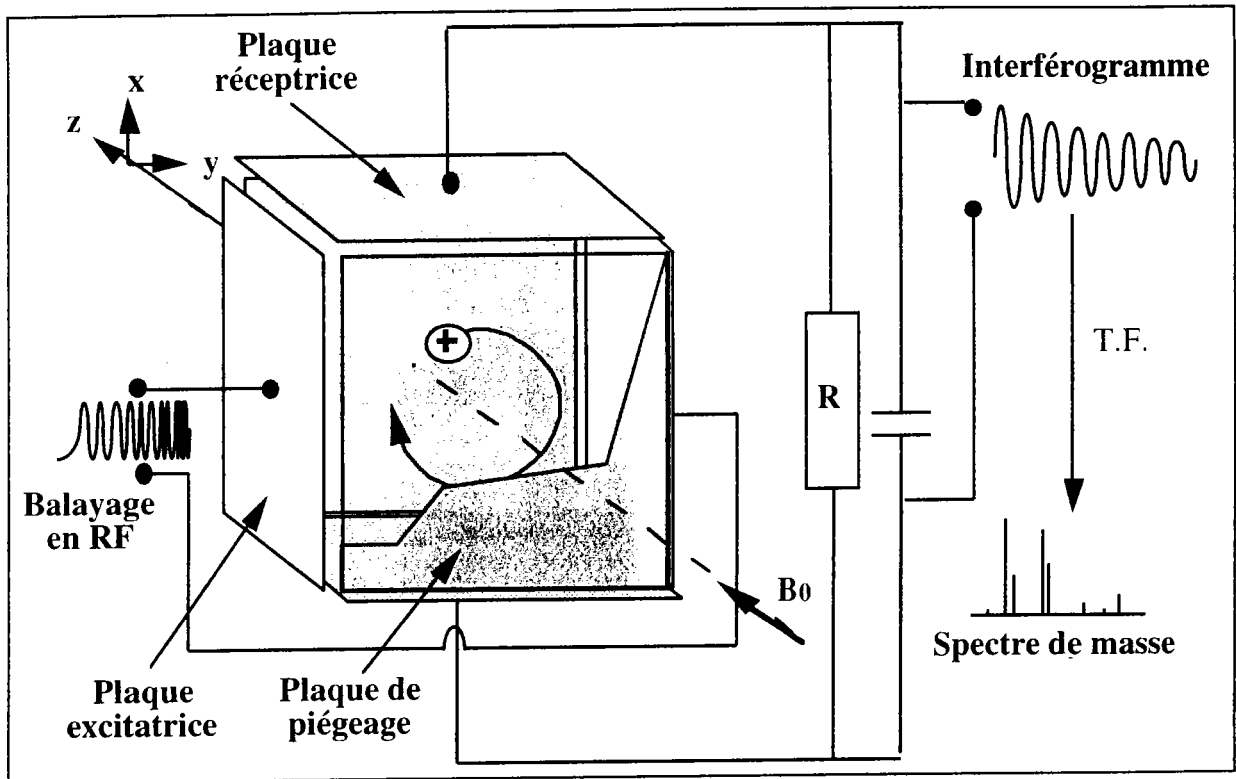


Figure II-15 : Schéma de principe de la FTMS

Chacune de ces étapes est gérée par les couples de plaques de la cellule, à savoir:

- piégeage des ions selon la direction z par application d'un potentiel ;
- excitation des ions par application d'un champ radiofréquence
- réception des courants images.

Un ion de vitesse v et de charge q soumis à un champ magnétique d'intensité B uniforme adopte une trajectoire circulaire uniforme perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique (**Figure II-16**). Cette trajectoire résulte de l'action de la force de Lorentz d'intensité L , due à l'action du champ magnétique sur les ions. Cette force a pour intensité :

$$L = qvB$$

q est la charge de l'ion (C), v sa vitesse linéique (m/s) et B le champ magnétique (T)

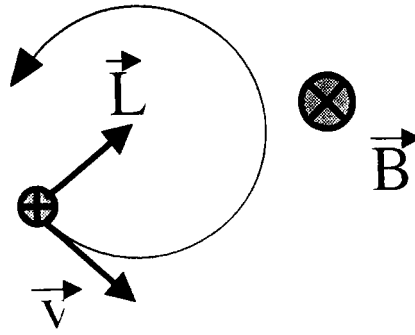


Figure II-16 : Force de Lorentz appliquée à un ion positif

Un ion de masse m formé par l'impact laser est piégé à l'intérieur d'une cellule cubique :

- dans la direction z par application d'un puits de potentiel ;
- dans le plan $x-y$ grâce au champ magnétique.

Sous l'effet du champ magnétique B , l'ion adopte un mouvement circulaire de rayon r et de vitesse angulaire ω_c et subit donc une force centrifuge F d'expression :

$$F = m r \omega_c^2$$

La force exercée par le champ magnétique est compensée par la force centrifuge (**Laude, 1986**), il en résulte :

$$q v B = m r \omega_c^2$$

$$\text{d'où : } \omega_c = \frac{q B}{m}$$

La fréquence du mouvement circulaire est nommée fréquence cyclotronique, elle a pour expression :

$$\nu_c = \frac{q B}{2 \pi m}$$

Cette équation montre donc qu'à un paquet d'ions de rapport masse sur charge donné, il correspond une fréquence cyclotronique spécifique. La mesure de cette dernière s'effectue en deux étapes :

- excitation du mouvement cyclotronique ;

- détection du mouvement cyclotronique excité.

Excitation du mouvement cyclotronique

Les ions d'une masse donnée sont distribués de manière aléatoire sur leur trajectoire. Pour détecter ces ions, il est indispensable qu'ils acquièrent un mouvement cohérent : ceci est réalisé en appliquant un balayage très rapide de champ de radiofréquences. Ce balayage couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il s'étend de quelques kHz à quelques MHz, ce qui correspond à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma.

Lorsque la fréquence appliquée correspond à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\omega_c^2 r^2$$

L'augmentation de l'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon r de la trajectoire de l'ion. Dans le même temps, les ions de même rapport masse/charge se regroupent : leur mouvement devient cohérent et un signal peut être obtenu. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique des Ions (ICR).

Détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions animés d'un mouvement cohérent se situent entre deux plaques dites "de détection". Des ions positifs (par exemple) de masse donnée, animés d'un mouvement de rotation vont passer de manière périodique à proximité de chacune des deux plaques ; ils vont attirer alternativement les électrons d'une plaque et de l'autre : il y a alors induction d'un courant alternatif qui est converti dans la pratique en tension. Tous les ions de masse donnée vont induire une

tension sinusoïdale en fonction du temps. Le signal obtenu pour tous les ions correspond alors à une somme de sinusoides. La transformée de Fourier permet de convertir ce signal dépendant du temps en un signal dépendant de la fréquence. Chacune de ces fréquences est associée à une masse par étalonnage. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui présente en ordonnée la tension du signal et en abscisse la masse des ions détectés.

Descriptif expérimental

Le prototype dont dispose le LSMCL dérive de la version commerciale du spectromètre de masse FTMS 2000 à double cellule de la société Nicolet. Cet appareil a été transformé pour effectuer de l'ionisation par impact laser et comporte de nouveaux éléments à savoir : une platine optique, un système de focalisation et de visualisation, une double cellule modifiée ainsi qu'un micromanipulateur insensible au champ magnétique (**Figure II-17**). Nous allons dans ce qui suit détailler ces nouveaux éléments.

Le champ magnétique

La double cellule "source - analyse" est placée dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-3} - 10^{-4} Pa). L'ensemble baigne dans un champ magnétique uniforme intense de 3,04 T créé par une bobine supraconductrice. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4.2 K par trois cuves cryogéniques : la première contient de l'hélium liquide et les deux autres de l'azote liquide.

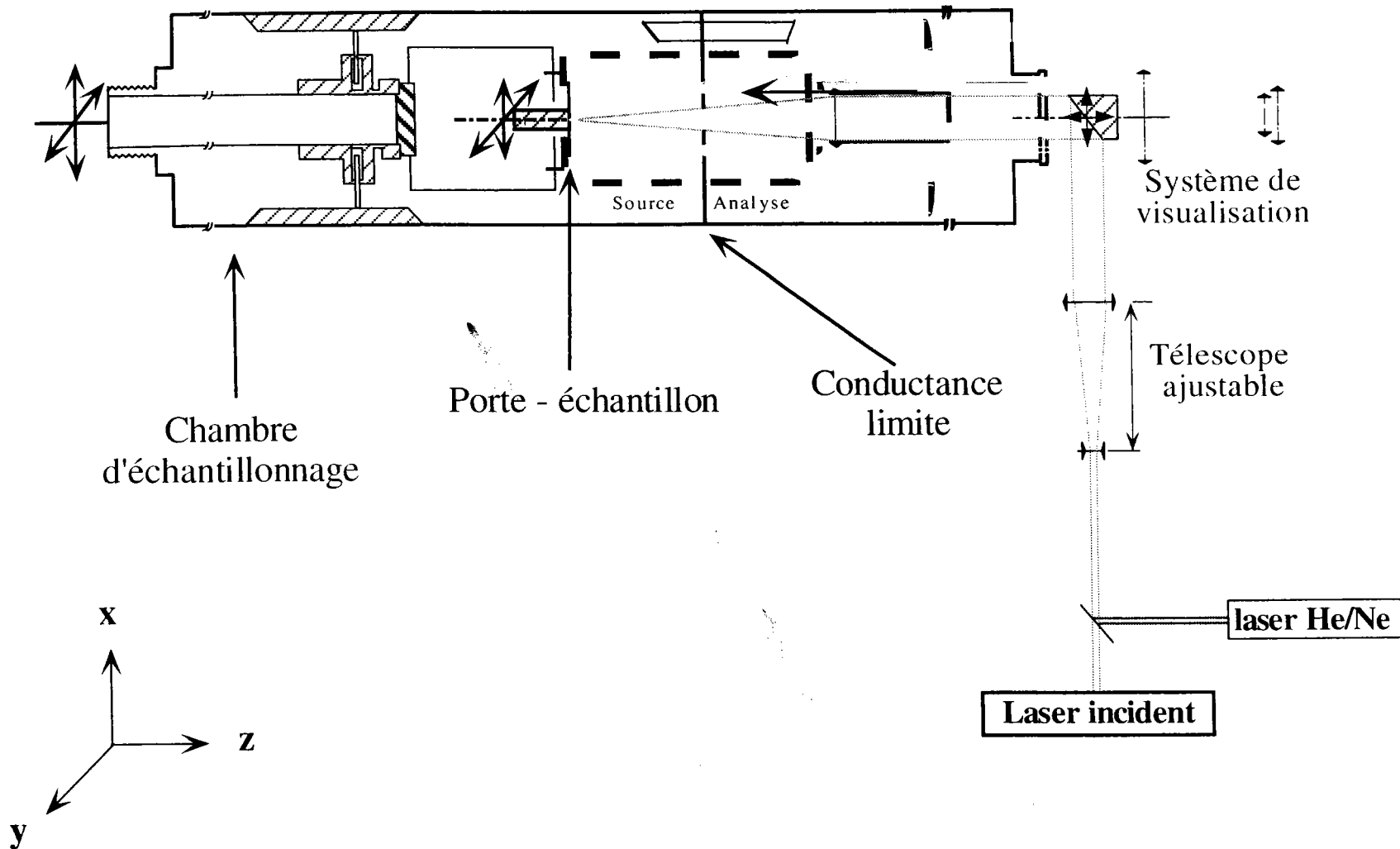


Figure II-17 : Vue d'ensemble de la microsonde à impact laser FTMS 200

La cellule

La cellule est constituée de deux parties : une partie source et une partie analyse (**Figure II-18**). Elles sont séparées par une plaque appelée "conductance limite" qui permet de maintenir une pression différentielle entre les deux cellules et de laisser le passage des faisceaux laser et de la visualisation. Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage.

La pression coté « source » est plus élevée car elle communique avec la chambre d'échantillonnage ; elle est utilisée pour des analyses qui ne nécessitent pas une résolution très élevée. Le coté « analyse » où règne une pression plus basse est quant à lui plus appropriée pour atteindre de plus hautes résolutions.

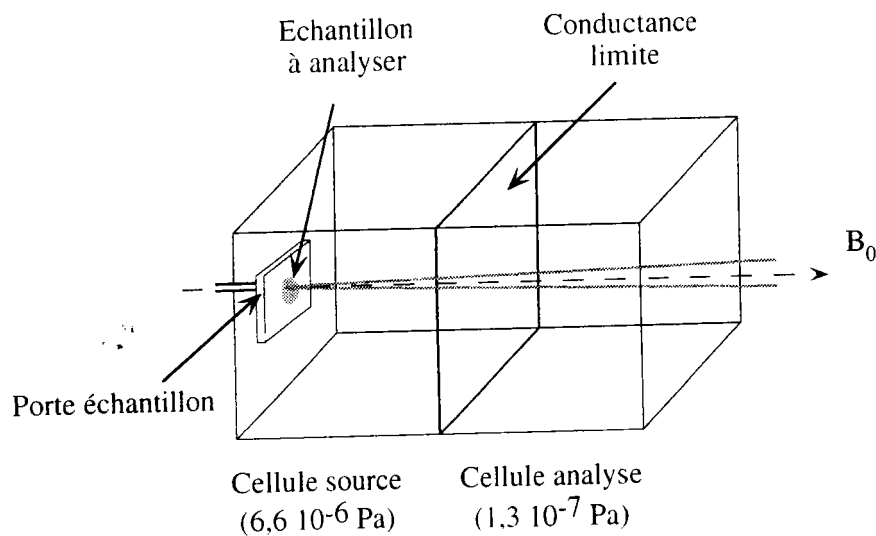


Figure II-18 : Schéma de la cellule

Séquence expérimentale

La cellule est tout d'abord purgée d'éventuels ions résiduels en appliquant un potentiel de 10 V aux plaques de piégeage (Quenching, **Figure II-19**). Puis les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source. Pendant cet événement, la conductance limite est maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage afin de confiner les ions dans la partie source de la cellule, ou mise à la masse pour obtenir une répartition homogène des ions entre

les deux cellules. Une période d'attente variable (notée DL3) peut être instaurée entre l'ionisation et l'excitation des ions. Elle permet l'obtention de réactions ion-molécule. Parallèlement, des balayages de fréquences appropriées permettent d'éjecter des ions majoritaires gênants afin d'augmenter les signaux des ions minoritaires

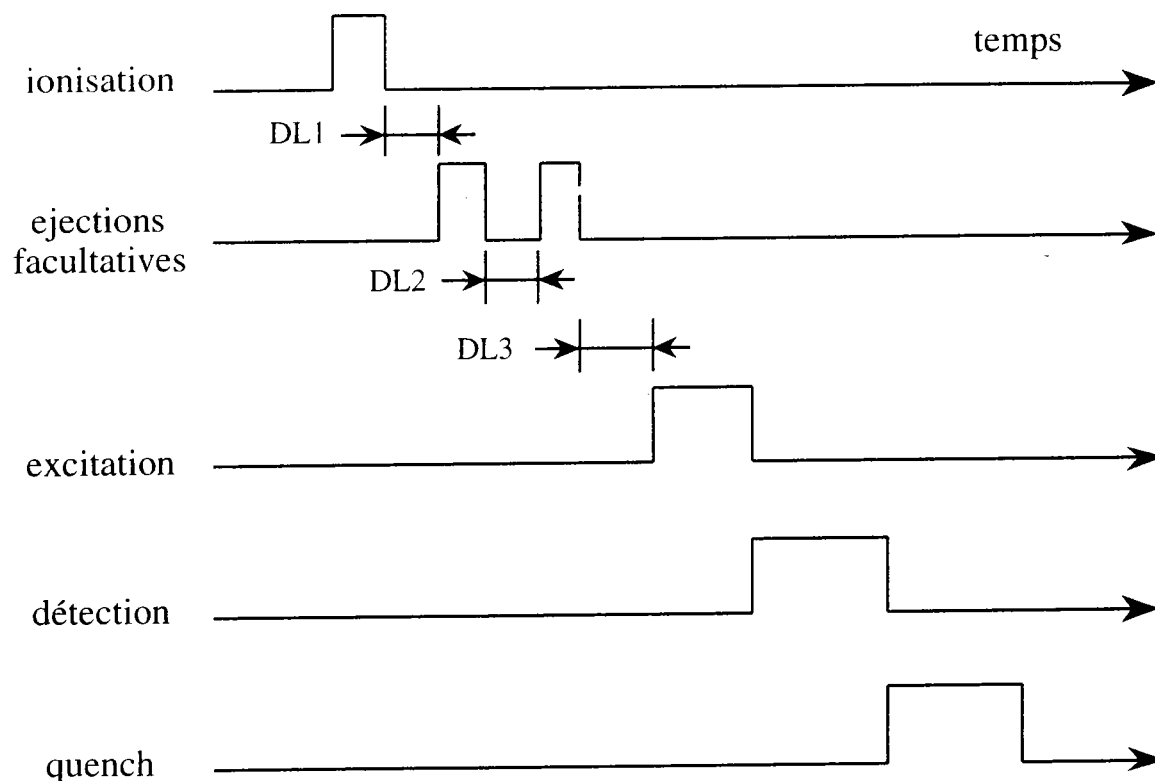


Figure II-19 : Les séquences expérimentales

Le dispositif laser

L'instrument est couplé à deux lasers possibles, à savoir un laser à excimères (193 et 248 nm) ou un laser Nd-YAG (266 et 355 nm). Le faisceau laser est normal à la surface de l'échantillon. Le diamètre de l'impact dans le plan focal est d'environ 10 μm à 355 nm. Un dispositif optique permet de régler le diamètre de l'impact et de faire varier l'irradiance jusqu'à 10^{10} W/cm^2 .

Intérêt et déroulement des manipulations

Contrairement à la microsonde LAMMA, l'échantillon est positionné en réflexion par rapport au laser incident. Ceci présente l'avantage de pouvoir analyser des cibles massives tels que les films ce qui est impossible avec la microsonde LAMMA et de permettre un meilleur contrôle de l'irradiance laser déposée. Il présente cependant l'inconvénient d'être plus lourd d'utilisation : la détection optimale des ions et agrégats nécessite une mise au point des séquences d'analyses relativement longue et délicate. La haute résolution (aisément 10000 à $m/z=500$) permet d'effectuer des accumulations de spectres tout en limitant la dispersion en masse des pics. Ceci présente un avantage quant au traitement statistique de l'empreinte spectrale.

Dans le cas des films minces préparés sous oxygène 18, cet instrument nous a permis d'effectuer une approche plus fine des réactions des ions métalliques avec l'oxygène (chapitre V). Ceci a été effectué en évaluant le rapport isotopique des ions TiO^+ et $PbOH^+$ mesurés dans deux films à haute et basse teneur en oxygène 18 comparativement à ceux d'un film réalisé sous oxygène.

Les séquences expérimentales ont été mises au point à partir d'un film de $PbTiO_3$ réalisé sous oxygène 16. Les paramètres d'ionisation, d'excitation et de détection sont optimisés en premier lieu. Ce sont des paramètres propres à notre instrument dont nous n'avons pas jugés nécessaire d'en préciser les valeurs. La longueur d'onde d'ionisation a été fixée à 355 nm ; elle provient d'un laser Nd-YAG triplé en fréquence qui possède une durée d'impulsion de 4 ns. L'énergie sur l'échantillon est fixe : sa valeur est de 400 μJ . La surface de l'impact laser peut être ajustée de 180 à 500000 μm^2 par l'intermédiaire d'un télescope, ce qui permet d'obtenir une gamme d'irradiance de $2 \cdot 10^7$ à $4 \cdot 10^{10}$ W/cm^2 (soit une fluence de 0,8 à 200 J/cm^2). L'optimisation de ce dernier paramètre constitue la seconde étape de la mise au point des conditions optimales de détection des ions. Les spectres présentés au chapitre V résultent d'une accumulation de 100 tirs.

Bibliographie

- Adams F.**, Gijbels R., Van Grieken R., *Inorganic Mass Spectrometry*, éd. J.D. Winefordner, John Wiley et Sons, New York, 1988
- Bieck W.**, Mootz T., Saldi F., *SIMS XI*, éditeurs G. Gilen et al, Wiley & Sons, 1998
- Clark R.J.H.**, *Comprehensive inorganic chemistry*, tome 3, Pergamon press, New York, 1973, p.355
- Comisarow M.B.**, Marshall A.G., *Chem. Phys. Lett.*, 25, 1974, 282-283
- Eberhart J.P.**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, 1989
- Eyrau L.**, *Diélectriques solides et anisotropes*, Masson, Paris, 1972
- Francombe M.H.**, Krishnaswany S., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 1990, 1382
- Halley J.W.**, Kozłowski M., Michalewicz M., Smirl W., Tit N., *Surf. Sci.* 256, 1991, 397-408
- Hillenkamp F.**, Kaufmann R., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 308 (3), 1981, 193-312
- Iijima K.**, Ueda I., Kugimiya K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1991, 2149
- Laude D.A.**, Brown R.S., Johlman C.L., Weil D.A., Wilkins C.L., *Org. Mass Spectrom.*, 5, 1986, 25
- Lobstein N.**, Millon E., Hachimi A., Muller J.F., Alnot M., Ehrhardt J.J., *Appl. Surf. Sci.*, 89, 1995, 307-321
- Maunit B.**, Hachimi A., Manuelli P., Calba P.J., Muller J.F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes*, 156, 1996, 173-187
- Migeon H.N.**, Rasser B., Schuhmacher M., LeGoux J. J., *Proceedings of SIMS VIII*, 1991, p.195

Muller J.F., Verdun F., Krier G., Lamboulé M., Gondouin S., Tourmann J.L., Muller D., Lorek S., C. R. Acad. Sc. Paris, t. 299, série II, n°16, 1984, 1113-1118

Muller J.F., Pelletier F., Krier G., Weil D., Campana J., Microbeam Analysis, P.E. Russell. Eds, San Fransico Press. USA. 1989, p.331

Ouahès R., Eléments de radiocristallographie, éditions Publisud, p. 106

Pascal P., Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome VIII, Masson, Paris, 1963, p. 599

Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Campana J., Weil D., Microbeam Analysis, P.E. Russell Ed., San Fransico Press, USA, 1989, p.339

Rasser B., Renard D., Schuhmacher M., Proceedings of SIMS IX, 1993, p.278

Taylor J.A., Perry D.L., J. Vac. Sci. Technol., A2 (2), 1984, 771-774

Verdun F., Krier G., Muller J.F., Anal. Chem., 59 (10), 1987, 1383-1387

Zalm P.C., Vaccum, 45 (6,7), 1994, 753-772

Chapitre III :

Synthèse de films minces d'oxydes par PLD

Introduction

Une des propriétés fondamentales du dépôt de films minces par ablation laser est la conservation de la stœchiométrie de la cible. Si ceci est souvent vérifié pour les films de matériaux métalliques, ce n'est pas toujours le cas pour le transfert de l'oxygène pour les films d'oxydes. Aussi, il est nécessaire de déposer les films sous une pression partielle contrôlée de gaz oxydant, afin de compenser les pertes en oxygène.

Dans le cas des films de la famille des perovskites à base de titane et de plomb (PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$) la perte potentielle de plomb due à sa volatilité est une autre source de difficulté (**Horwitz, 91 ; Masuda, 96**) qui induit la formation d'une phase secondaire, quand les films de PbTiO_3 sont déposés à basse pression d'oxygène et haute température de substrat. De ce fait, il est nécessaire d'optimiser la pression en oxygène qui va aider à former et stabiliser la phase perovskite (**Horwitz, 91**).

Ce chapitre a pour but principal l'optimisation des conditions expérimentales de l'ablation laser d'une cible de PbTiO_3 afin de déposer des films minces possédant une structure perovskite. Une étude préalable a consisté en l'élaboration de films de PbO sur substrat de silicium afin d'appréhender les mécanismes de volatilisation du plomb liée à la température élevée (500°C) du substrat ainsi que

l'influence de la pression d'oxygène dans l'enceinte sur la composition chimique des films. Le titanate de plomb a été déposé sur un substrat de platine. De même, l'influence de la température du substrat et de la pression d'oxygène sur la structure, la composition chimique et la morphologie du film a été sujette à investigation.

I Etude des caractéristiques optiques des cibles

Nous avons vu dans le chapitre I que la réponse optique du matériaux est fondamentale dans le processus d'ablation laser. Il est donc important de connaître ses propriétés optiques afin de déterminer la longueur d'onde la plus adaptée pour le dépôt afin d'avoir un facteur $(1-R)$ le plus grand possible.

Les **figure III-1 et III-2** représentent le coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'une cible de PbO et de $PbTiO_3$ respectivement.

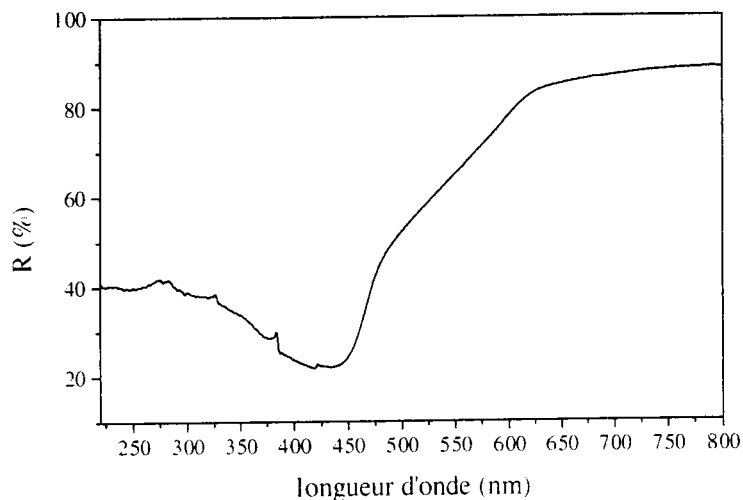


Figure III-1 : Coefficient de réflexion de PbO

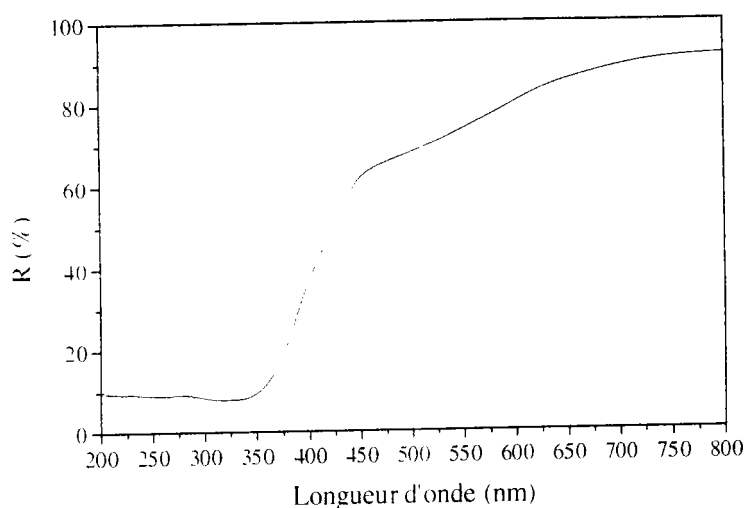


Figure III-2 : Coefficient de réflexion de PbTiO_3

Ces deux composés présentent des minima de réflexion dans l'UV. Nous utiliserons donc des lasers UV pour procéder à l'ablation de ces cibles. Le **tableau III-1** représente les coefficients de réflexion de PbO et PbTiO_3 à des longueurs d'ondes typiques de lasers (excimères, Nd-YAG doublé, triplé, quadruplé en fréquence).

Tableau III-1 : Coefficient de réflexion (%) à des longueurs d'onde spécifiques

	Longueurs d'onde (nm)			
	248	266	355	532
PbO	32,5	33	24	33,5
PbTiO ₃	9	9	10,4	71,6

Nous observons que la longueur d'onde la plus adaptée pour les deux composés correspond à celle fournie par un laser Nd-YAG triplé en fréquence. A 248 et 266 nm, les valeurs de coefficient de réflexion sont très proches. Le laser Nd-YAG de notre laboratoire, n'est pas équipé de tripleur de fréquence. De plus, le coût d'utilisation d'un excimère est plus élevé que celui d'un Nd-YAG. Ceci constitue les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'ablater les cibles à l'aide d'un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence (266 nm).

II Etude préalable : dépôts de films minces de PbO

II-1 Conditions expérimentales

Le plomb est l'élément "critique" dans la déposition de titanate de plomb. Il est par conséquent important d'appréhender ce phénomène par l'étude du dépôt d'oxyde de plomb. Des films de monoxyde de plomb ont été obtenus sur un substrat de silicium afin de mettre en évidence la volatilité du plomb à différentes températures de substrat et à différentes pressions partielles d'oxygène sur la formation de film mince de PbO. Les autres paramètres de déposition ont été fixés (**Tableau III-2**).

Tableau III-2 : Paramètres fixés dans nos expériences

Fluence	1,5 J/cm ²
Cadence de tir	10 Hz
Distance cible - substrat	3 cm
Refroidissement	1 heure dans l'atmosphère de déposition
Temps de déposition	20 min.
Vitesse de rotation de la cible	5 tours par minutes

Quatre films ont été préparés selon les conditions du **tableau III-2** en variant la température du substrat et la pression d'oxygène afin de mettre en évidence leur influence respective sur la composition chimique de la cible (**Tableau III-3**).

Tableau III-3 : Conditions de pression d'oxygène (P_{O_2}) et de température de substrat (T_s) pour l'élaboration des films minces de PbO

	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
T_s (°C)	100	100	300	300
P_{O_2} (Pa)	10	30	9	29

Un dépôt a été réalisé également à 400 °C et sous une pression de 30 Pa en oxygène. Le film n'était pas visible à l'œil nu et des dépôts importants ont été observés sur le porte cible ainsi que sur les hublots de l'enceinte. A cette température, l'évaporation du film déposé devient très importante. Funakoshi (**Funakoshi, 94**) n'observe plus de dépôt à partir de 500°C. A cette température, la pression de vapeur de PbO est de l'ordre 10^{-4} Pa et celle de Pb de l'ordre de 10^{-3} Pa (**Masuda, 96**). Nous sommes donc limités à une température de 300 °C.

II-2 Analyse de la composition chimique des films

L'analyse de la composition des films a été réalisée par Spectroscopie de photoélectrons X. Le déplacement chimique des états électroniques du plomb et de l'oxygène permet de distinguer les différents degrés d'oxydation du plomb.

II-2-1 Approche qualitative des spectres

Les valeurs de la littérature des énergies de liaison de Pb4f, O1s et C1s pour différents composés du plomb sont présentées dans le **tableau III-4**.

Tableau III-4 : Valeurs des énergies de liaison en eV de Pb4f_{7/2}, O1s et C1s pour différents composés du plomb.

	Pb4f _{7/2}	O1s	C1s
Pb	136,9	-	-
PbO	137,9	529,3	-
PbO ₂	137,6	529	-
Pb ₃ O ₄	137	529,1	-
PbCO ₃	138,5	531,2	289,1
Pb(OH) ₂	138,2	531,1	-

D'après Taylor et Perry (**Taylor, 84**). Le pic de référence pour la calibration est dans ce cas celui du **carbone 1s** situé à **285 eV**.

Notons que les valeurs d'énergie de liaison de $Pb4f_{7/2}$ et de $O1s$ correspondant à l'oxyde divalent PbO sont très proches de celle de l'oxyde tétravalent PbO_2 . La distinction de ces deux composés se révèle alors très délicate.

La **figure III-3** présente un spectre XPS global correspondant au film 2.

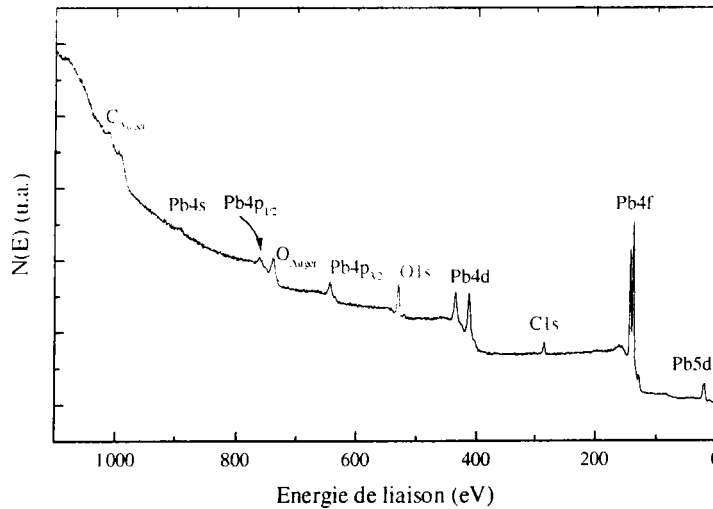


Figure III-3 : Spectre de XPS d'un film de PbO (film 2)

Seuls les éléments plomb, oxygène et carbone sont détectés. Les valeurs d'énergies de $Pb4f_{7/2}$, $O1s$ et $C1s$ mesurées sur les films après calibration et déconvolution des pics sont présentées dans le **tableau III-5**.

Tableau III-5 : Valeurs des énergies de liaison en eV de $Pb4f_{7/2}$, $O1s$ et $C1s$ des films.

	$Pb4f_{7/2}$	$O1s$	$C1s$
Film 1	137,06	529,15	284,64
	137,7	530,98	288,30
Film 2	137,06	529,02	284,68
	137,98	530,80	287,69
Film 3	-	529,05	284,68
	137,98	530,79	288,42
Film 4	137,06	529,07	284,71
	137,98	530,81	287,81

Le pic de référence pour la calibration est le $C1s$ d'énergie de liaison de 284,6 eV.

La valeur de référence pour la calibration des énergies de liaisons est prise à 284,6 eV correspondant au carbone 1s. Pour comparer nos mesures à celles de la littérature, il convient donc de tenir compte d'un décalage de 0,4 eV de nos mesures vers les hautes énergies de liaisons.

Le niveau de l'oxygène 1s est dissocié en deux pics distincts : un pic à 529,1 eV en moyenne qui correspond à un des oxydes de plomb d'après les données de la littérature et un pic décalé de 1,7 eV (530,80 eV) vers les hautes énergies de liaisons. Le pic de Pb4f_{7/2} est également dédoublé en un pic de basse énergie à 137,06 eV et un pic de haute énergie à 137,98 eV (**Tableau III-5**). Compte tenu du décalage de 0,4 eV mentionné précédemment entre nos valeurs et celle de la littérature (par exemple pour Pb4f_{7/2}, 137,98 + 0,4 = 138,4 eV # 138,5 eV), les pics de basse énergie de O1s et Pb4f_{7/2} peuvent être attribués à PbO et ceux de haute énergie à PbCO₃. Enfin, le signal dédoublé du carbone 1s présente une composante à 288,4 eV (**Tableau III-5**) qui est très proche de la valeur du carbone 1s dans PbCO₃. Le résultat est conforté par le fait que le monoxyde de plomb absorbe aisément le dioxyde de carbone pour former PbCO₃ (**Pascal, 63**). L'influence de la pression d'oxygène et de la température de substrat sur la quantité relative de PbO et de PbCO₃ est décrite dans le **tableau III-6**.

Tableau III-6 : Pourcentages respectifs de PbO et de PbCO₃ mesurés sur les films par XPS.

	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
Po ₂ (Pa), T _S (°C)	10,100	30,100	9,300	29,300
PbO	5%	70%	0%	70%
PbCO ₃	95%	30%	100%	30%

II-2-2 Influence de la température

Les signaux O1s et Pb4f correspondant aux films 2 et 4 sont présentés **Figure III-4**. Ils mettent en évidence l'effet de la température du substrat sur la proportion relative en PbO et PbCO₃ dans le film.

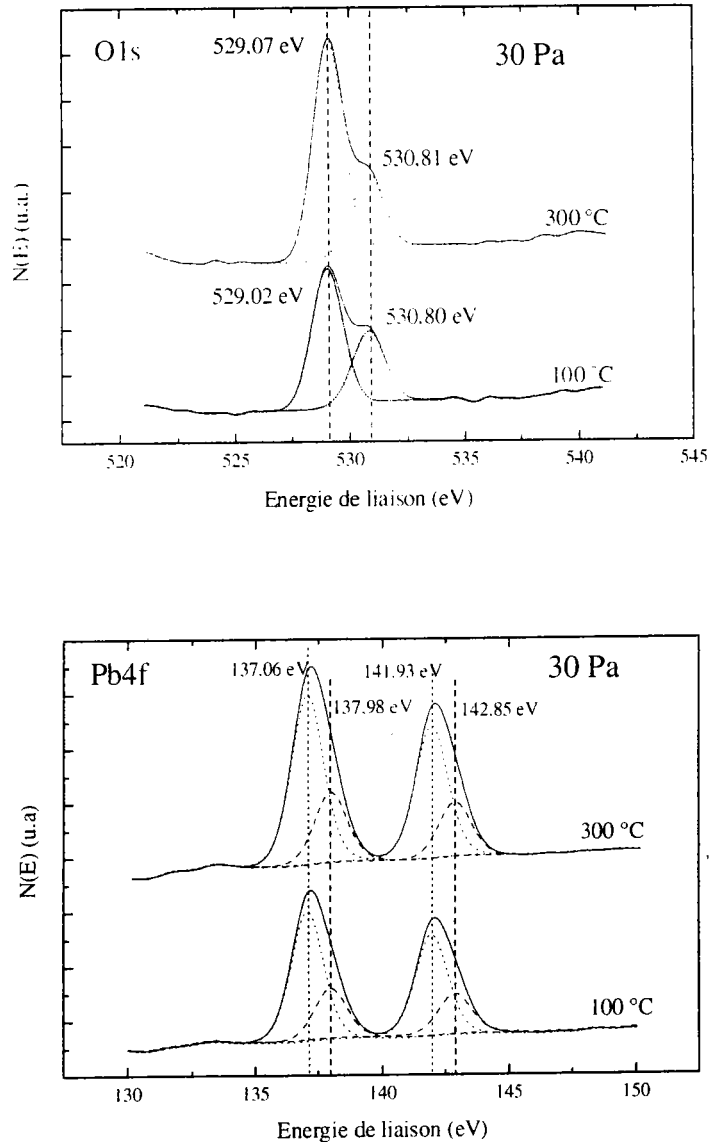


Figure III-4 : Influence de la température de substrat sur les signaux XPS de O1s et Pb4f

D'après le **tableau III-6** et la **figure III-4**, la température semble influencer très peu sur le contenu relatif de PbO et PbCO₃ dans le film.

D'après la littérature, le carbonate de plomb se dissocie à basse température selon la réaction :



Plus précisément, trois carbonates intermédiaires se forment au cours de la dissociation. Leur composition répond aux formules respectives (dans le sens des températures croissantes) : 3 PbO, 5 PbCO₃ ; PbO, PbCO₃ ; 2 PbO, PbCO₃.

De plus, des analyses thermogravimétriques montrent que la décomposition débuterait à l'air à 130 °C et ne serait complète qu'à partir de 470 °C (**Pascal, 63**).

N'ayant pas caractérisé la structure cristalline des films obtenus en fonction de la température, nous nous sommes reportés aux données de la littérature. Baleva et Tuncheva (**Baleva, 94**) ont déposé des films de PbO par PLD à différentes températures de substrat (de 20 à 300°C), sous vide et sur différents substrats (quartz amorphe, PbTe) et ont examiné la structure cristalline des films obtenus. Il apparaît que les films sont polycristallins de structure orthorhombique essentiellement pour des températures de substrat $T_s > 200^\circ\text{C}$. Pour $T_s < 200^\circ\text{C}$, les films se composent des deux phases cristallines : orthorhombique et quadratique. La proportion de cette dernière croît avec la température du substrat.

II-2-3 Influence de la pression d'oxygène

Les signaux de O1s et Pb4f correspondant aux films 3 et 4 sont présentés **Figure III-5**. Ils mettent en évidence l'effet de la pression d'oxygène sur la formation de PbO.

La pression d'oxygène paraît être le paramètre important qui influe notablement sur la quantité de PbO formé relativement à celle de PbCO₃. On note qu'à basse pression d'oxygène, le plomb se trouve essentiellement sous forme PbCO₃ et ceci à basse (100 °C) comme à haute température de substrat (300°C).

Autrement dit, l'oxygène limite la carbonatation des films. La carbonatation de PbO peut avoir deux origines : la cible et le gaz résiduel de l'enceinte. Les analyses XPS des cibles vierges d'oxyde de plomb n'ont pas pu être réalisées en raison de problème de dégazage important qui empêche d'atteindre la pression d'analyse souhaitée dans la chambre.

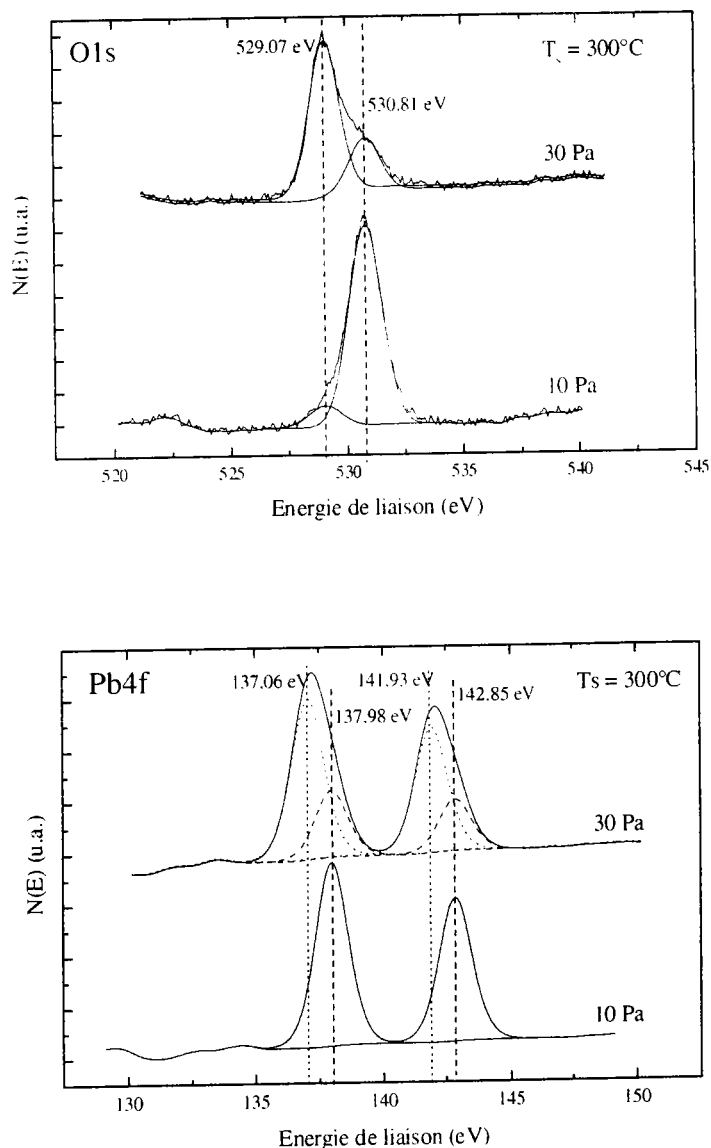


Figure III-5 : Influence de la pression d'oxygène sur les signaux XPS de O1s et Pb4f

Il est difficile d'expliquer le lien entre la pression d'oxygène dans l'enceinte et la présence de carbonate de plomb. Nous pouvons cependant penser que l'augmentation de la pression d'oxygène limite l'activité de CO_2 et donc la carbonatation du film en croissance.

Nous verrons que la synthèse des films minces de PbTiO_3 nécessite des températures de substrat plus élevées et une haute pression d'oxygène ; ainsi, les problèmes de carbonatation seront limités. Nous verrons également que malgré la présence des espèces du titane, la volatilisation du plomb sera toujours

effective mais plus réduite. L'obtention de la phase perovskite nécessitera une bonne optimisation du couple température de substrat- pression d'oxygène.

III Optimisation des paramètres de dépôt de PbTiO_3

III-1 Etude bibliographique

De nombreux auteurs ont déposé avec succès sur différents substrats des films de titanate de plomb. Nous rassemblons dans le **tableau III-7** les principaux paramètres de dépôts extraits de la littérature ayant permis l'obtention de film de PbTiO_3 et d'autres composés ferroélectriques à base de plomb et de titane de structure perovskite (PZT, PLT).

Le substrat est choisi par rapport à ses propriétés thermiques, ses caractéristiques cristallographiques, ses propriétés de surface ainsi que les applications attendues du film mince. L'utilisation de substrats tels que MgO , SrTiO_3 est liée essentiellement à la compatibilité des paramètres de maille avec ceux du film déposé (lattice matching) et donne lieu à la formation de films épitaxiés (**Tanaka, 94**). Le cas idéal est SrTiO_3 (**Horwitz, 91**) qui permet l'obtention de film épitaxié du fait d'un excellent accord de maille mais son utilisation est en général limitée par un coût élevé.

Le substrat joue un rôle très important dans l'orientation cristalline du film. La différence de coefficient d'expansion thermique entre le film et le substrat influe sur l'orientation cristalline du film. Tabata (**Tabata, 93**) l'explique par la contrainte mécanique induite lors de la phase de refroidissement du film. Il montre que, lors de la phase de refroidissement, des orientations cristallines préférentielles sont induites.

Tableau III-7 : Exemples de paramètres de dépôt optimisés pour obtenir des films de PT et PZT à structure de type pérovskite

cible	substrat	d _{c-s} (cm)	laser (nm)	Fluence (J/cm ²)	Cadence de tir (Hz)	Gaz	Pression (Pa)	Ts (°C)	Réf.
PbTiO ₃	Pt/MgO	3	193	1	10	O ₂ /O ₃ (8%)	7,5	450-550	Tabata, 93
PbTiO ₃ + 10% PbO	Si, Pt	2	193	1,7	10	O ₂	7,5	400	Imai, 91
PbTiO ₃	SrTiO ₃ (100)	-	193	1	10	O ₂ /O ₃ (8%)	1-4	450	Tanaka, 94
PbO-TiO ₂	SiO ₂ /Si, Pt	2	193	2,5	5	O ₂	7,5	450	Funakoshi, 94
PZT	MgO (100), SrTiO ₃ (100)	4	248	2	5	O ₂	20-30	550	Horwitz, 91
PZT	MgO (100)	3,5	193	3,5	5	O ₂	13	530	Kidoh, 91
PZT	Si (100)	3,5	193	2,8	5	O ₂	13	510	Masuda, 95

Le **tableau III-7** montre que les substrats de platine ou les substrats recouvert d'une fine couche de ce métal sont souvent utilisés. Celui-ci est connu pour favoriser l'obtention de la phase perovskite. Funakoshi (**Funakoshi, 94**) souligne la difficulté d'obtenir la structure perovskite sur un substrat de silicium en raison de la présence de SiO_2 à l'interface par comparaison au substrat de silicium recouvert d'une couche de platine donc exempt de SiO_2 . Bien que la raison soit encore peu connue, certains auteurs mettent en évidence une interdiffusion entre Pt et Ti à l'interface film - substrat qui pourrait en partie expliquer ce phénomène. Wang et coll. (**Wang, 98**) ont montré qu'un film de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4})\text{O}_3$ (PLT) n'était formé sur une surface de platine que lorsque la surface de Pt contenait des ions Ti^{4+} . Ces derniers produisent à la surface de platine une fine couche de TiO_2 qui est supposée être à la base de la croissance de la structure perovskite.

La gamme de fluence utilisée se situe en général entre 1 et 5 J/cm^2 . Kidoh et coll. (**Kidoh, 94**) ont montré que pour les films de PZT préparés avec un laser à 193 nm dans une gamme de fluence de 1 à 10 J/cm^2 , la stœchiométrie du film était constante et que le taux de déposition évoluait de manière linéaire avec celle-ci.

Le gaz oxydant le plus courant est l'oxygène, néanmoins certains auteurs utilisent des gaz plus oxydants tels que des mélanges O_2/O_3 à 8% en O_3 . D'autres préfèrent des gaz tel que NO_2 ou N_2O également plus oxydant que celui de l'oxygène. L'utilisation de ces gaz permet de déposer des films stœchiométriques sous des pressions plus faibles et ainsi d'augmenter la qualité morphologique de la surface du film.

D'après les données bibliographiques, la pression d'oxygène et la température du substrat sont les deux paramètres les plus importants influant sur la structure cristalline. Le **tableau III-7** montre que la pression d'oxygène typique se situe dans une gamme allant de 10 à 40 Pa pour une température du substrat comprise

entre 400 et 600 °C. Il est connu qu'une pression d'oxygène insuffisante a pour conséquence de stabiliser une phase paraélectrique indésirable : la phase pyrochlore. Celle-ci est connue comme étant une phase métastable et déficiente en oxygène. Elle se forme à basse température de déposition (< 500 °C) et domine à basse pression d'oxygène (**Iijima, 86 ; Ishida, 86**). Il existe également une forme de phase pyrochlore déficiente en plomb qui est due aux pertes de plomb consécutives à une déposition réalisée dans une atmosphère à basse pression d'oxygène et avec une température de substrat élevée (**Carim, 91 ; Vasant Kummar, 92**).

Lee et coll. (**Lee, 97**) ont établi un diagramme "température de substrat- pression d'oxygène" qui est représenté en **Figure III-6**. On peut apprécier dans le cas de la déposition d'un film de $0,9 \text{ PbTiO}_3 - 0,1 \text{ Pb}(\text{Mg}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$, le domaine de stabilité de phase perovskite pour des pressions d'oxygène supérieures à 15 Pa et des températures de substrat supérieures à 450 °C.

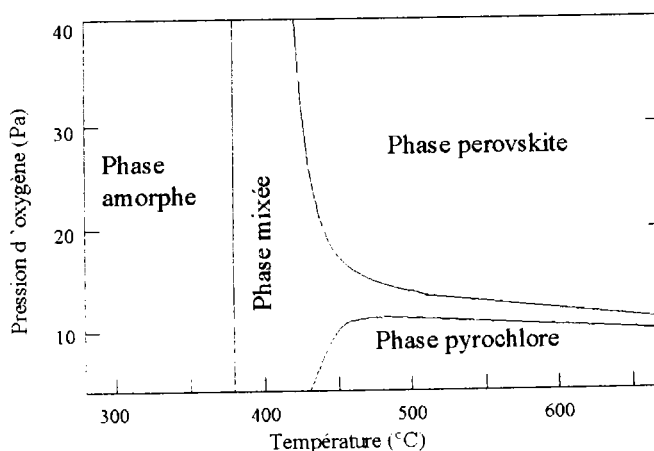


Figure III-6 : Formation des différentes phases possibles dans des films $0,9 \text{ PbTiO}_3 - 0,1 \text{ Pb}(\text{Mg}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$ en fonction des conditions de pression d'oxygène et de température de substrat (**Lee, 97**)

Un autre paramètre influençant le taux de déposition est la distance cible - substrat. Celui-ci décroît lorsque la distance cible - substrat augmente, étant donné que le flux ablaté (quantité d'espèces qui traverse par unité de temps une unité de section) varie selon l'inverse du carré de la distance. Lorsque la distance est trop faible, les espèces ablatées frappent la cible avec une grande énergie cinétique et pulvérisent le film en croissance ; il en résulte une surface de mauvaise qualité. Lorsque la distance est plus élevée, les espèces éjectées subissent plus de collisions sur leur parcours et perdent en énergie cinétique. Par exemple, Dat et coll. (**Dat, 96**) ont montré que la surface la plus lisse est obtenue pour une distance de 3,5 cm dans le cas de la déposition de films de PZT avec un laser à excimères à 248 nm à une fluence de $2,2 \text{ J/cm}^2$ et une pression dans l'enceinte de 30 Pa.

III-2 Synthèse de films

III-2-1 La plume dans différentes atmosphères

En premier lieu, nous avons réalisé des photographies de la plume issue de l'ablation de PbTiO_3 dans le vide (10^{-4} Pa), dans l'oxygène (20 Pa) et l'argon (20 Pa). Elles sont présentées **figures III-7 a, b et c** respectivement.

Dans le vide, la plume a une coloration bleu vif et son angle d'expansion par rapport à la normale est relativement faible. Lorsque la cible est ablatée sous atmosphère d'oxygène, la plume reste bleu au centre et devient rouge orangé à la périphérie et l'angle s'élargit. Dans l'argon, elle reste totalement bleu mais l'angle est encore plus ouvert que dans le cas précédent. Le changement de couleur peut être attribué à des réactions chimiques entre l'oxygène et les espèces ablatées. Barnes et coll. (**Barnes, 94**) ont montré que ce changement de couleur est essentiellement dû à la présence d'oxydes moléculaires.

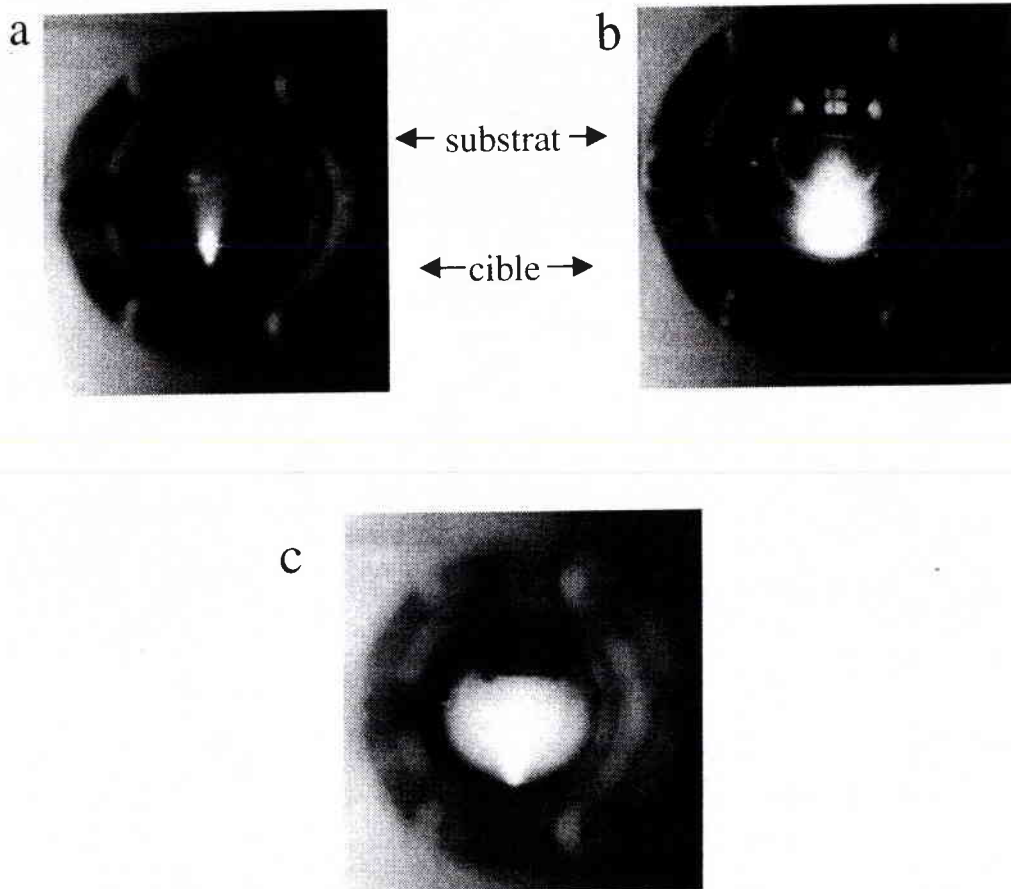


Figure III-7 : Photographies du plasma issu de l'ablation de PbTiO_3 dans le vide (a), dans une atmosphère d'oxygène de 20 Pa (b), d'argon de 20 Pa (c)

III-2-2 Choix des paramètres

Trois dépôts ont été réalisés en s'inspirant des paramètres provenant de la littérature. Les films ont été déposés sur des substrats de platine après que des essais préliminaires sur silicium se soient révélés infructueux. Nous nous sommes particulièrement attachés à évaluer l'effet de la température du substrat et de la pression d'oxygène dans l'enceinte sur la structure cristalline qui a été étudiée par diffraction des rayons X et sur la morphologie des films qui a été examinée par microscopie électronique à balayage. Les autres paramètres de dépôt ont été fixés : nous les avons résumés dans le **tableau III-8**.

Tableau III-8 : Paramètres de PLD choisis

Longueur d'onde	266 nm
Fluence	1,5 J/cm ²
Cadence de tir	10 Hz
Diamètre de l'impact	0,1 cm
Distance cible-substrate	3 cm
Refroidissement	1 heure dans l'atmosphère de dépôt
Temps de déposition	20 min.
Vitesse de rotation du porte-cible	5 tours par minute

Ces paramètres ont été choisis de manière à faciliter la reproductibilité d'une expérience à l'autre afin de pouvoir comparer les caractéristiques de chacun des films obtenus. Leurs valeurs correspondent à un optimum des données de la bibliographie (**Tableau III-7**). Le **tableau III-9** présente les valeurs de pression en oxygène dans l'enceinte ainsi que les températures de substrat correspondant aux trois films déposés sur substrat de platine.

Tableau III-9 : Conditions de pression d'oxygène (P_{O_2}), de température de substrat (T_s) pour l'obtention de film de $PbTiO_3$ de structure perovskite.

	Film 1	Film 2	Film 3
P_{O_2} (Pa)	10	10	30
T_s (°C)	450	550	550

III-3 Analyse des films

III-3-1 Analyse des films par diffraction des rayons X (XRD)

Les spectres XRD des trois films obtenus sont présentés en **figure III-8**. Les valeurs des distances interréticulaires (d_{hkl}) sont données dans le **tableau III-10** ; nous les avons comparées aux données de la fiche ASTM correspondante.

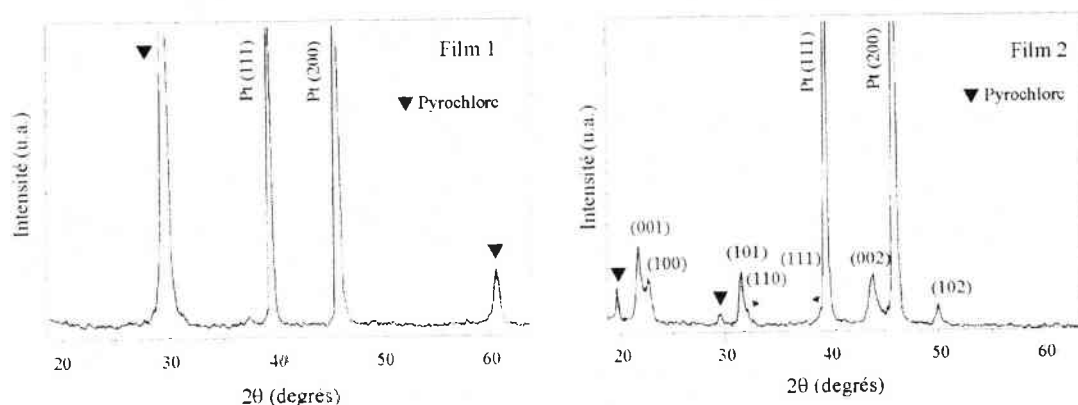
Tableau III-10 : Distances interréticulaires (d_{hkl} en Å) mesurées sur les spectres XRD des films de perovskite

Fiche ASTM	(hkl)	Film 1	Film 2	Film 3
4,1529	(001)	-	4,07	4,07
3,8997	(100)	-	3,86	3,88
2,8431	(101)	-	2,81	2,81
2,7574	(110)	-	2,74	2,76
2,2966	(111)	-	2,33	2,27
1,9496	(002)	-	2,01	1,98
1,8327	(200)	-	1,80	1,81

Les raies obtenues sont relativement larges et par conséquent, la détermination précise des angles est délicate. L'incertitude sur l'estimation des angles est estimée à $\delta\theta = 0,05^\circ$. L'erreur sur la détermination de la distance interréticulaire est déduite d'une dérivation logarithmique de la relation de Bragg (**Ouahès, 90**) et s'exprime pour une longueur d'onde λ constante par la relation :

$$\frac{\delta d}{d} = -\frac{\delta\theta}{\tan\theta}$$

Cette relation implique que l'indexation des raies est d'autant plus précise que la valeur de l'angle est élevée.



Voir légende page suivante

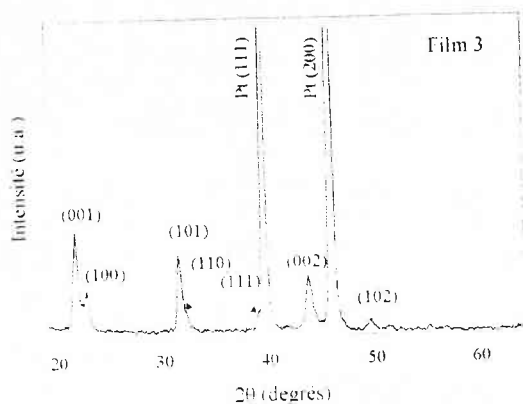


Figure III-8 : Spectres XRD des trois films réalisés sous différentes températures de substrat et pressions d'oxygène (Film 1 : 10 Pa- 450 °C, Film 2 : 10 Pa - 550 °C, Film 3 : 30 Pa - 550 °C).

D'autre part, la largeur des raies est liée essentiellement à la taille des grains (**Ouahès, 85**). Pour des tailles de grains de l'ordre du micromètre, les raies sont en général très fines et permettent des mesures précises des distances interréticulaires. Pour des grains de taille submicronique (10^{-1} - 10^{-2} μm), les raies s'élargissent du fait que le grain ne peut plus être considéré comme un réseau infini. La largeur des pics obtenus sur nos spectres laisse supposer que les grains ont des tailles de cet ordre de grandeur.

Le spectre XRD correspondant au film 1 (**Figure III-8**) obtenu sous une pression de 10 Pa et une température de substrat de 450 °C montre la présence de la phase pyrochlore (non ferroélectrique) uniquement. Lorsque la température du substrat (film 2) est augmentée, les deux phases sont obtenues avec une prédominance nette de la phase perovskite.

La phase perovskite pure est obtenue sous une pression d'oxygène de 30 Pa et une température de substrat de 550 °C (film 3). Lorsque la pression d'oxygène augmente, la phase pyrochlore est atténuée en faveur de la formation de la phase perovskite. Ceci est en accord avec les paramètres de déposition typiques rencontrés dans la littérature ainsi qu'avec le diagramme de la **figure III-6**.

En général, les films peuvent être amorphes, polycristallins et orientés de manière aléatoire ou préférentiellement selon une direction, voire épitaxiés. Ceci

dépend essentiellement des conditions de déposition et de la nature du substrat et du film. Dans le cas d'une poudre de PbTiO_3 (d'orientation aléatoire), le plan de diffraction d'intensité maximale est (101) et le rapport des intensités $I(001)/I(100)$ est alors de 1/2. Pour le film 3, le rapport $I(100)/I(001)$ est d'environ 3, ce qui suppose que le film a une orientation préférentielle selon l'axe c. Les valeurs très proches des distances interréticulaires $d_{111} = 2,265 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 1,962 \text{ \AA}$ pour le platine et $d_{111} = 2,297 \text{ \AA}$ et $d_{002} = 1,949 \text{ \AA}$ pour PbTiO_3 , suggère qu'il y ait un bon accord cristallographique entre des plans réticulaires du film et du substrat de platine.

III-3-2 Analyse des films par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le cliché MEB du film déposé à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression d'oxygène de 30 Pa (Film 3) est présenté **Figure III-9**.

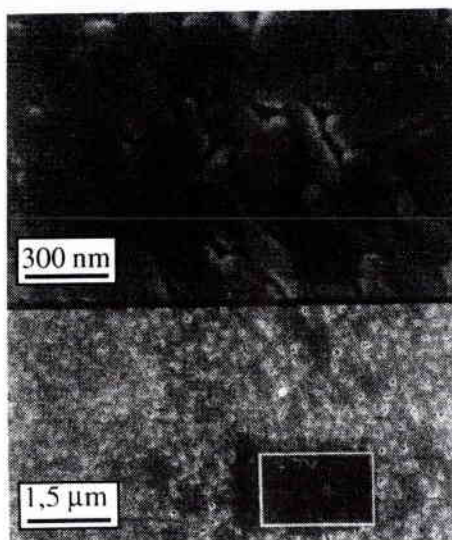


Figure III-9 : Cliché MEB (électrons secondaires, 20 kV) du film 3

Le film présente une structure granulaire avec une distribution en taille de grains relativement homogène qui s'étend typiquement de 200 à 600 nm. Cette mesure est donc cohérente avec les spectres XRD. En outre, il a été montré que la taille

critique de grain nécessaire à la formation de domaines ferroélectriques dans les matériaux tels que BaTiO_3 , PbTiO_3 ou PLZT est de $0,3 \mu\text{m}$ (Arlt, 85 ; Demczyk, 90). Compte tenu de l'orientation préférentielle selon l'axe c, on peut supposer que le film possède une structure de domaine compatible avec de bonnes caractéristiques ferroélectriques. La structure granulaire implique évidemment la présence de joints de grains qui limite tout de même les caractéristiques ferroélectriques du film.

IV Etude des cratères d'ablation

IV-1 Evolution de la morphologie de la cible

IV-1-1 Changement visuel de la cible après ablation

L'apparence de la cible change de manière visible après l'ablation (Figure III-10). Au niveau du sillon, la couleur à l'origine jaune pâle vire au noir. Ceci suppose que le milieu est très absorbant. Nous notons de plus que la partie de la cible non ablatée vire à l'orange. Etant donnée la couleur, l'hypothèse la plus probable en première approche est la redéposition d'oxyde de plomb sur la cible

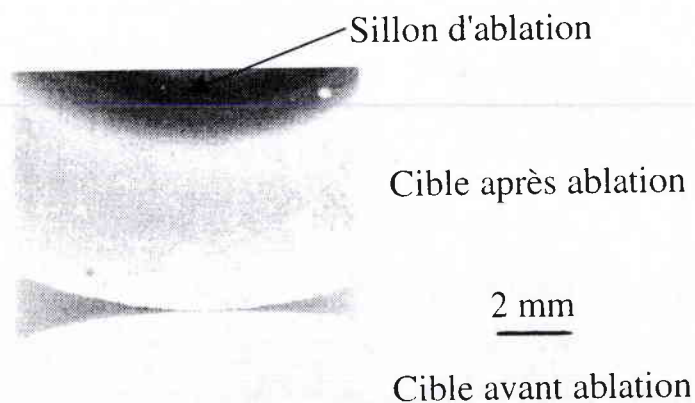


Figure III-10 : Photographie de la cible de PbTiO_3 avant et après ablation

IV-1-2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage

L'observation des clichés MEB de la zone irradiée de la cible révèle une topographie qui consiste en une dense forêt de cônes (**Figure III-11 a et b**). Ces derniers ont une taille relativement homogène : leur longueur est typiquement de 5 à 10 μm et la largeur de 2 à 3 μm . Leur forme suggère dans un premier temps un mécanisme de formation par fusion - resolidification comme l'ont déjà décrit Lichtenwalner et coll. pour l'ablation de PZT (**Lichtenwalner, 93 ; Auciello, 88**). Ce mécanisme est néanmoins très contesté (**Foltyn, 91**) ; il ne peut expliquer, seul, l'obtention de structures colonnaires, ceci d'autant plus que l'axe de ces cônes est orienté selon un angle de 45° par rapport à la surface comme le montre cliché de la **figure III-11 b**. Cet alignement suggère également une évolution topographique gouvernée par un phénomène optique.

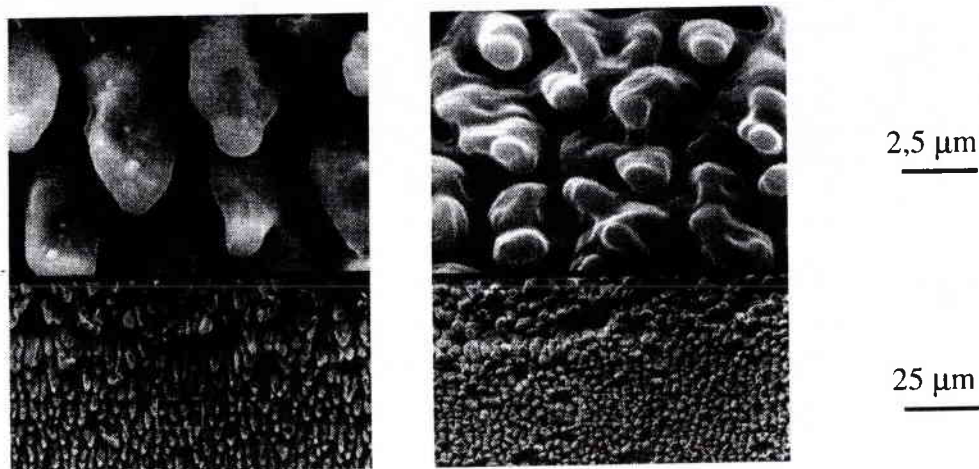


Figure III-11 : Clichés MEB de la zone irradiée de la cible en incidence normale (a) et en incidence de 45° par rapport à la surface de la cible (b)

En effet, la formation de cône a été également observée dans le cas de l'ablation d'une cible d'"YBaCuO" (**Foltyn, 91 ; Jeong, 97**). Ces auteurs suggèrent que leur orientation selon la direction du laser résulte d'un "effet d'ombrage"

("shadowing effect") qui est dû à la réflexion du faisceau laser par les parois du cône (**Figure III-12**). Ils ont montré également que lorsque le faisceau irradie le centre de la cible en rotation, ces structures ne sont plus observées. Dans ce cas la cible est irradiée dans toutes les directions par le laser.

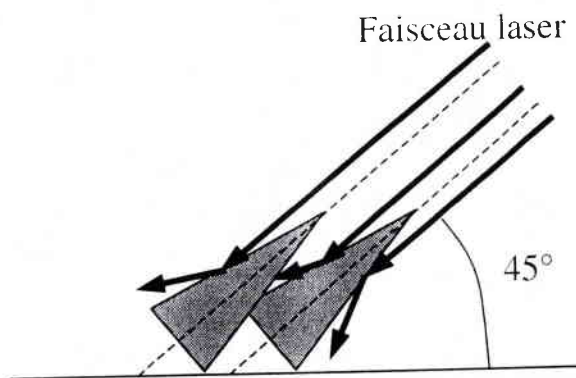


Figure III-12 : Effet d'ombre créé par les parois des cônes

L'inclinaison des cônes est responsable d'une déviation de l'axe du plasma par rapport à la normale à la cible lors de l'ablation.

IV-2 Evolution de la composition chimique

Des analyses par microsonde X ont été réalisées sur des cônes pris individuellement. L'énergie du faisceau incident a été fixée à 20 kV. Pour chaque cône analysé, une mesure a été prise à sa base et à son extrémité. Le **tableau III-11** présente les résultats d'analyse obtenus pour deux cônes différents.

Tableau III-11 : Analyses par microsonde X de la base et la pointe des cônes

	Analyse 1		Analyse 2	
	Base	Pointe	Base	Pointe
Ti ($K\alpha$)	45,44	68,15	49,73	78,80
Pb ($M\alpha$)	54,56	31,85	50,27	21,20

Le volume de l'extrémité des cônes est plus riche en titane ($Pb/Ti < 1$) que la base qui reste stœchiométrique ($Pb/Ti \sim 1$). Les colonnes sont sujettes à une

ségrégation de phase à l'échelle du micromètre. La température de fusion de PbO (890 °C) est beaucoup plus faible que celle de TiO₂ (1830 °C). Par conséquent PbO peut, sous l'effet du laser, s'évaporer de manière préférentielle selon une réaction de décomposition thermique qui donne lieu également à la formation de TiO₂.

Cette ségrégation de phase peut contribuer également à la formation des cônes. La zone riche en Ti (TiO₂) formée à l'extrémité du cône offre une plus grande résistance à la vaporisation laser. Autrement dit, la différence entre les points de fusion entre l'oxyde de plomb et de l'oxyde de titane serait en lien direct avec la formation des cônes. Pour préciser ce phénomène, l'ablation d'une cible de PbO a été menée dans les mêmes conditions d'irradiation que les cibles de PbTiO₃. Les clichés MEB correspondant à la surface vierge de la cible et à la zone ablatée sont présentés **Figures III-13 a et b** respectivement.

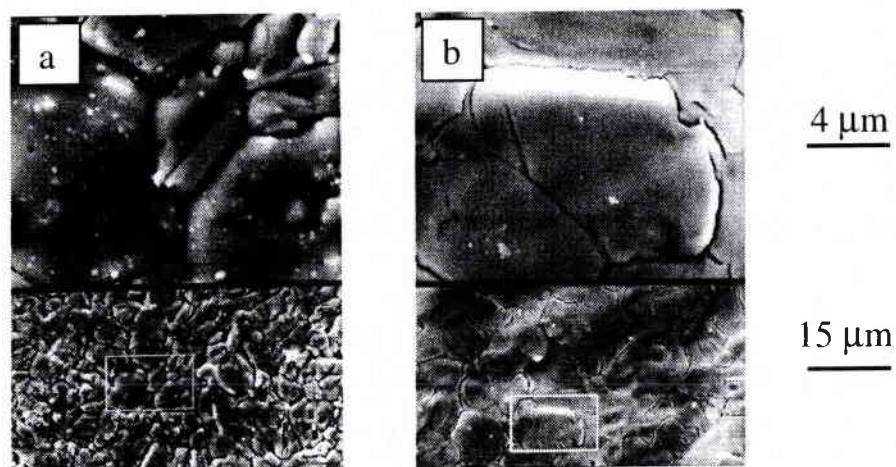


Figure III-13 : Clichés MEB de la surface d'une cible de PbO avant ablation (a) après ablation (200 tirs) (b)

Contrairement à la cible de PbTiO₃, l'irradiation produit une surface lisse et des craquelures correspondant aux joints de grains. On constate dans ce cas qu'il n'y a pas de formation de cônes. Il est donc clair que la ségrégation de phase joue un rôle dans la formation des cônes.

La variation de température aussi brève soit elle doit induire un mécanisme de vaporisation non congruent menant à un appauvrissement en surface du plomb et à l'inverse un enrichissement en titane. Lors de la resolidification, il est certain que TiO_2 cristallise d'abord étant donnée sa température de fusion élevée. On peut appuyer ce raisonnement sur le fait que le refroidissement consécutif est trop bref pour engendrer une transformation réversible de phase. Ainsi des processus de fusion - resolidification dus aux tirs laser répétés induisent une séparation progressive des différentes phases. La surface de la cible devient riche en titane (TiO_2) dont le taux d'ablation est beaucoup plus faible.

La question est de savoir pourquoi cette ségrégation de phase ne semble pas influencer sur la stœchiométrie des ions métalliques dans le film. Comme nous l'avons déjà précisé, les cibles employées possèdent un excès en PbO dans le but de combler l'évaporation préférentielle. Le fait que la base des cônes reste riche en plomb malgré le nombre de tirs laser suggère fortement l'existence d'un mécanisme de diffusion en volume de PbO pour compenser sa diminution en surface. En l'absence de ce mécanisme, les films obtenus ne seraient pas stœchiométriques.

L'examen de la partie non irradiée de la cible montre que cette dernière est recouverte de petites sphères de taille homogène: typiquement $1 \mu\text{m}$ (**Figure III-14**). Ces sphères sont responsables de la couleur orange de la cible après ablation.

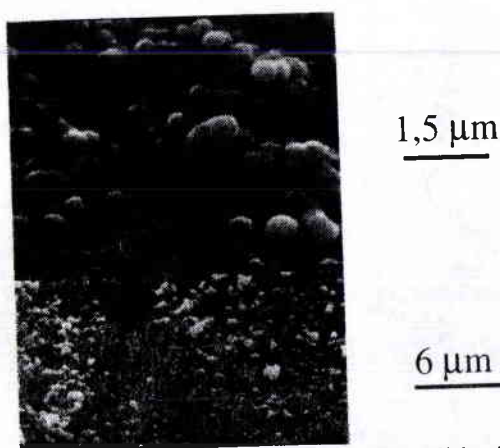


Figure III-14 : Particules recouvrant la partie non irradiée de la cible

Ceci suppose que ces particules soient éjectées de l'extrémité des cônes pour être déposées par gravité sur l'ensemble de la surface de la cible.

La surface de la zone irradiée de la cible serait "alimentée" par la migration de PbO le long des parois des cônes. L'appauvrissement en surface de PbO ainsi que la différence de taux d'ablation de PbO et TiO₂ donnerait lieu à un équilibre de pulvérisation entre les deux composés donnant ainsi lieu à une ablation congruente. La **figure III-15** donne un schéma de principe de ce mécanisme.

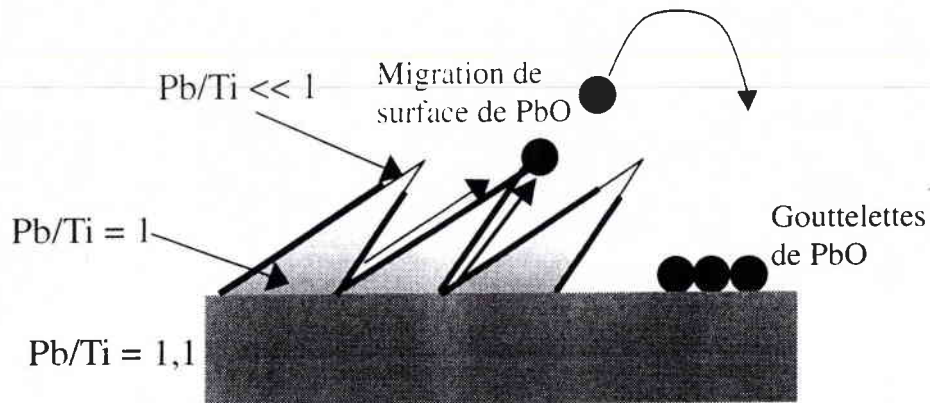


Figure III-15 : Schéma de principe de l'hypothèse de la migration de PbO

La **figure III-16** présentent deux clichés MEB de même grossissement correspondant à l'analyse des cônes en électrons secondaires d'une part (a) et de en électrons rétrodiffusés d'autre part (b).

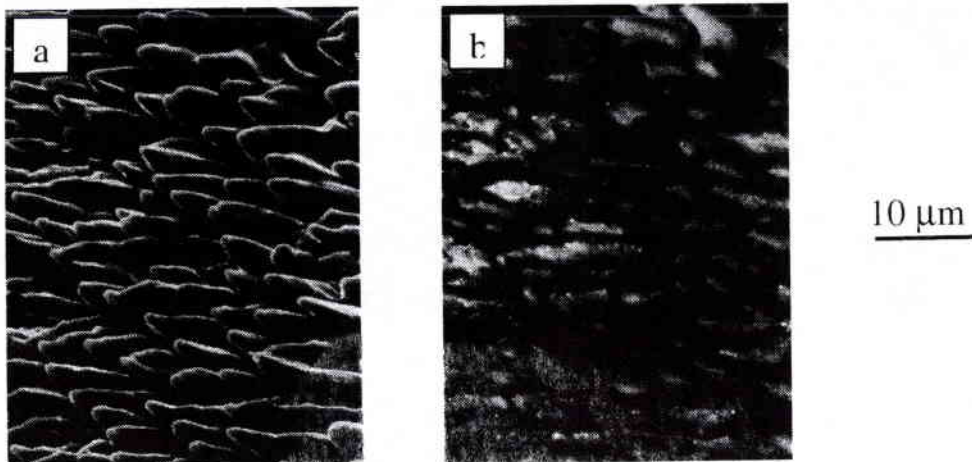


Figure III-16 : Clichés MEB des cônes en électrons secondaires (a) rétrodiffusés (b)

Rappelons que dans le cas de la détection des électrons rétrodiffusés, les zones les plus sombres correspondent à un élément de numéro atomique le plus faible. La profondeur analysée en mode "électrons rétrodiffusés" est typiquement de 100 à 1000 Å selon l'énergie des électrons incidents. Nous avons donc une vision de la surface des cônes. Le gradient de contraste peut être également dû à la rugosité de la surface et aux effets de pointes, il est donc prudent quant à l'interprétation du cliché. Les parois des cônes sont plus lumineuses alors que les pointes sont plus sombres. Ces clichés mettraient en évidence un gradient de composition dans les cônes, les éléments les plus légers (Ti,O) se trouvant à la pointe et les éléments les plus lourds sur les parois, ce qui va dans le sens de l'hypothèse proposée précédemment.

Conclusion

Nous avons donc optimisé les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir un film de PbTiO_3 de phase perovskite exempt de la phase pyrochlore. Celles-ci sont rassemblées dans le **tableau III-12**.

Tableau III-12 : Conditions optimales de dépôt de PbTiO_3

Longueur d'onde	266 nm
Fluence	1,5 J/cm ²
Pression d'oxygène	30 Pa
Température de substrat (°C)	550 °C
Cadence de tir	10 Hz
Diamètre de l'impact	0,1 cm
Distance cible-substrate	3 cm
Refroidissement	1 heure dans l'atmosphère de dépôt
Temps de déposition	20 min.
Vitesse de rotation du porte-cible	5 tours par minute

Nous avons mis en évidence l'importance du couple "température de substrat - pression d'oxygène" pour la formation et la stabilisation de la phase désirée. Ceci nous amène à nous interroger sur le rôle précis de l'oxygène ambiant ainsi

que sur la façon dont celui-ci s'incorpore dans le film. Ce point fait l'objet du chapitre suivant où nous allons enrichir le gaz ambiant en isotope 18 de l'oxygène et par variation de paramètres judicieusement choisis, mettre en évidence les différentes voies d'incorporation de l'oxygène ambiant dans le film. Les conditions expérimentales résumées dans le **tableau III-12** serviront de conditions de références pour ces expériences.

* * *

Bibliographie

- Arlt G.**, Hennings D., de With G., *J. Appl. Phys.*, 58(4), 1985, 1619-1625
- Auciello O.**, Krauss A.R., *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* 165, 1988, 114
- Baleva M.**, Tuncheva V., *J. Solid State Chem.*, 110, 1994, 36-42
- Barnes N.R.**, Dat R., Lichtenwalner A.F., Schreiner A.F., Auciello, Hankins A.F., *Chem. Mater.*, 7, 1995, 477-485
- Carim A.H.**, Tutel B.A., Doughty D.H., Martinez S.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(6), 1991, 1455-1458
- Dat R.**, Auciello O., Kingon A.I., *Thin Solid Films*, 283, 1996, 45-48
- Demczyk B.G.**, Ri R.S., Thomas G., *J. Am. Ceram. Soc.* 73(3), 1990, 615-620
- Foltyn S.R.**, Dye R.C., Ott K.C., Peterson E., Hubbard K.M., Hutchinson W., Muenchausen R.E., Estler R.C., Wu X.D., *Appl. Phys. Lett.* 59 (5), 1991, 594-596
- Funakoshi H.**, Fumoto K., Okuyama M., Hamakawa Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1994, 5262-5264
- Horwitz J.S.**, Grabowski K.S, Chrisey D.B, Leuchtner R.E., *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1991, 1565-1568
- Iijima K.**, Tomita Y., Takayama R., Ueda I., *J. Appl. Phys.*, 60 (1), 1986, 361-367
- Imai T.**, Okuyama M., Hamakawa Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (9B), 1991, 2163-2166
- Ishida M.**, Matsunami H., Tanaka T., *J. Appl. Phys.*, 48 (3), 1986, 951-953
- Jeong Y.S.**, Lee S.Y., Communication orale, Congrès ALT'97, Session 2-7, Limoges, 1997
- Kidoh H.**, Ogawa T., Yashima H., Morimoto A., Shimizu T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (9B), 1991, 2167-2169

Lee B.W., Cook L.P., Schenk P.K., Wong-Ng W., Chiang C.K., J. Mater. Res., 12(2), 1997, 509-517

Lichtenwalner D.J., Auciello O., Dat R., Kingon A.I., J. Appl. Phys., 74(12), 1993, 7497-7505

Masuda A., Matsuda K., Yonisawa Y., Morimoto A., Shimizu T., Jpn. J. Appl. Phys., 35 (2B) part 2, 1996, L237-L240

Ouahès R., Eléments de radiocristallographie, éditions Publisud, p. 106

Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, Tome VII, éditions Masson et cie, Paris, 1963, p. 755

Tabata H., Murata O., Kawai T., Kawai S., Okuyama M., Jpn. J. Appl. Phys., Appl. Phys. Lett., 64 (4), 1994, 428-430

Tanaka H., Tabata H., Kawai T., Kawai S., Jpn. J. Appl. Phys., 33 (3b) part 2, 1994, L451-L454

Taylor J.A., Perry D.L., J. Vac. Sci. Technol., A2(2), 1984, 771-774

Vasant Kummar C.V.R., Pascual R., Sayer M., J. Appl. Phys., 71(2), 1992, 864-874

Wang J.P., Ling Y.C., Tseng Y.K., Liu K.S., Lin I.N., J. Mater. Res., 13(5), 1998, 1286-1290

Chapitre IV :

Etude du transfert de l'oxygène lors de l'ablation de PbTiO₃

Introduction

Il est clair que l'oxygène ambiant joue un rôle clé dans les processus d'ablation de PbTiO₃. Par conséquent, il est important d'isoler et de comprendre chacun des mécanismes de transfert de l'oxygène de la cible vers le milieu ambiant jusqu'à l'incorporation dans le film. Ce point est étudié dans ce chapitre grâce à des expériences de traçage isotopique du gaz ambiant.

Peu d'information dans la littérature concerne le rôle précis de l'oxygène dans le processus de déposition de matériaux tels que PbTiO₃. Il a été suggéré par plusieurs auteurs que l'oxygène était nécessaire pour limiter la volatilisation du plomb du substrat porté à haute température (**Tanaka, 94**). Cependant, la contribution relative de chacune des étapes qui constitue le processus d'ablation/déposition incluant l'expansion du plasma, la déposition, la croissance et le refroidissement du film n'est pas bien connue. Ceci peut se résumer par la question simple suivante : comment l'oxygène ambiant s'incorpore-t-il dans le film ? Pour tenter d'y répondre, nous avons utilisé une technique de marquage isotopique à l'oxygène 18. Elle consiste à remplacer l'oxygène ambiant par de l'oxygène fortement enrichie en ¹⁸O₂ (98%). Ainsi, l'oxygène incorporé dans le film qui provient de la cible (¹⁶O) peut être distingué de celui provenant du gaz ambiant (¹⁸O). Cette technique est abondamment utilisée pour étudier les mécanismes de diffusion de l'oxygène dans divers matériaux (**Chater, 92 ; Sakagushi, 96**) et les mécanismes d'oxydation thermique ou anodique (**Rosencher, 79 ; Perrière, 84**). Appliquée à l'ablation laser, elle constitue un

moyen puissant d'investigation des processus d'incorporation de l'oxygène du milieu ambiant (**Predtechensky, 93 ; Gomez San Roman, 96**).

Pour nos films de PbTiO₃, cette technique va permettre de répondre à un double objectif : nous allons d'une part mettre en évidence les différents processus d'incorporation de l'oxygène gazeux dans les films et d'autre part fournir une approche quantitative de ces phénomènes. Cette étude est complétée par une discussion des mécanismes de transfert.

I Résultats expérimentaux

Les expériences ont été réalisées dans l'enceinte décrite chapitre II. La composition des cibles, leur méthode de préparation ainsi que la nature des substrats ont été décrites dans le chapitre précédent. Nous rappelons ici les principaux paramètres maintenus fixes pour cette étude : laser Nd-YAG quadruplé en fréquence (266 nm), diamètre de l'impact laser fixé à 1 mm, vitesse de rotation de la cible à 5 tours par minute et distance cible-substrat à 3 cm.

Dans le but d'isoler les différentes voies d'incorporation de l'oxygène dans le film, l'irradiance du laser, la cadence de tir et le temps de déposition ont été modulés. Le **tableau IV-1** rassemble les valeurs de chacun de ces paramètres suivant les expériences réalisées qui sont numérotées de 1 à 7.

Tableau IV-1 : Synthèse PLD de films de PbTiO₃ en atmosphère ¹⁸O₂.

Film n°	1	2	3	4	5	6	7 ^a
Fluence (J.cm ⁻²)	1.5	1.5	1.5	1.5	2	2.8	1.5
Cadence de tir (Hz)	10	10	5	2	10	10	10
Temps de déposition (min)	10	10	20	50	10	10	10
Refroidissement (Pa - gaz.)	30 - ¹⁸ O ₂	10 ⁻⁴ - Ar	30 - ¹⁸ O ₂	30 - ¹⁸ O ₂	30 - ¹⁸ O ₂	30 - ¹⁸ O ₂	20 - Ar
Vit. de Refroid. (°C/min)	10	10	10	10	10	10	10

(a) Le Film 7 est issu de l'ablation d'une cible de PbTiO₃ ayant déjà été utilisé pour une expérience en milieu oxygène 18. Ce film est synthétisé dans une atmosphère de 20 Pa d'argon et refroidi dans la même atmosphère.

Le dépôt en milieu ¹⁸O₂ permet de distinguer l'oxygène provenant de la cible (¹⁶O) de celui provenant du milieu ambiant (¹⁸O). A partir des analyses par SIMS Dynamique, la concentration d'oxygène 18 [¹⁸O] dans le film peut être définie de la manière suivante :

$$[^{18}\text{O}] = \frac{n(^{18}\text{O})}{n(^{18}\text{O}) + n(^{16}\text{O})}$$

où $n(^{16}\text{O})$ et $n(^{18}\text{O})$ représentent respectivement le nombre d'atome d'oxygène 16 et 18 dans le film.

Nous avons évidemment : $[^{16}\text{O}] + [^{18}\text{O}] = 1$

Les paramètres expérimentaux utilisés pour préparer le Film 1 (**Tableau IV-1**) constituent nos conditions de référence à partir desquelles seront comparés les autres films afin de mettre en évidence les différents moyens d'incorporation de l'oxygène gazeux dans le film.

Dans de telles conditions expérimentales, la proportion d'oxygène 18 incorporée dans le film représente 46% de l'oxygène total du film (**Tableau IV-2**). Ceci signifie que 54% de l'oxygène provient de la cible. Ce dernier peut être transféré sous forme atomique et moléculaire, et sous forme d'oxydes et d'agrégats.

Tableau IV-2 : Pourcentage d'oxygène 18 contenu dans les films.

Film n°	1	2	3	4	5	6	7
[¹⁸ O]	46%	38%	53%	58%	51%	58%	5%

L'incertitude relative sur les mesures obtenues est de l'ordre de 2-3%.

II Les différentes voies d'incorporation de l'oxygène gazeux dans le film

La concentration totale en oxygène 18 dans le film dans les conditions standard d'ablation peut être décrite par une équation qui tient compte de chaque processus contribuant à l'incorporation de l'oxygène gazeux dans le film :

$$[^{18}\text{O}] = [^{18}\text{O}]_c + [^{18}\text{O}]_{bp} + [^{18}\text{O}]_{gpr} + [^{18}\text{O}]_t$$

- $[^{18}\text{O}]_c$ représente les atomes d'oxygène 18 qui ont été introduits durant le phase de refroidissement du film sous atmosphère réduite d'oxygène;
- $[^{18}\text{O}]_{bp}$ représente les atomes d'oxygène 18 qui ont été introduits durant l'intervalle de temps entre deux impulsions laser successives ;
- $[^{18}\text{O}]_{gpr}$ représente les atomes d'oxygène 18 qui ont été incorporés par l'intermédiaire de réactions en phase gazeuse entre les espèces du plasma et le gaz ambiant.
- $[^{18}\text{O}]_t$ est due aux atomes d'oxygène 18 provenant directement de la cible. Ceci est le résultat d'échange entre la cible et le gaz ambiant durant chaque irradiation de la cible.

Ces différents processus d'incorporation de l'oxygène gazeux peuvent être regroupés en deux termes :

- l'un traduit une oxydation dite "statique" qui concerne la contribution de la phase de refroidissement et l'incorporation de l'oxygène durant l'intervalle de temps entre deux impulsions laser consécutives ;
- l'autre prend en compte des processus d'oxydation dits "dynamique" qui regroupent la part de l'oxygène incorporée par réaction en phase gazeuse, ainsi que celle provenant de la cible.

III Oxydation statique

III-1 Contribution du refroidissement ($[\text{}^{18}\text{O}]_c$)

Le film 2 a été réalisé dans les mêmes conditions que le film 1 de référence excepté le refroidissement qui a été effectué sous un vide résiduel d'argon à 10^{-4} Pa. Le profil SIMS obtenu présenté à la **Figure IV-1 (a)** permet d'obtenir une profilométrie en $[\text{}^{18}\text{O}]$ dans l'épaisseur du dépôt (**Figure IV-1 (b)**).

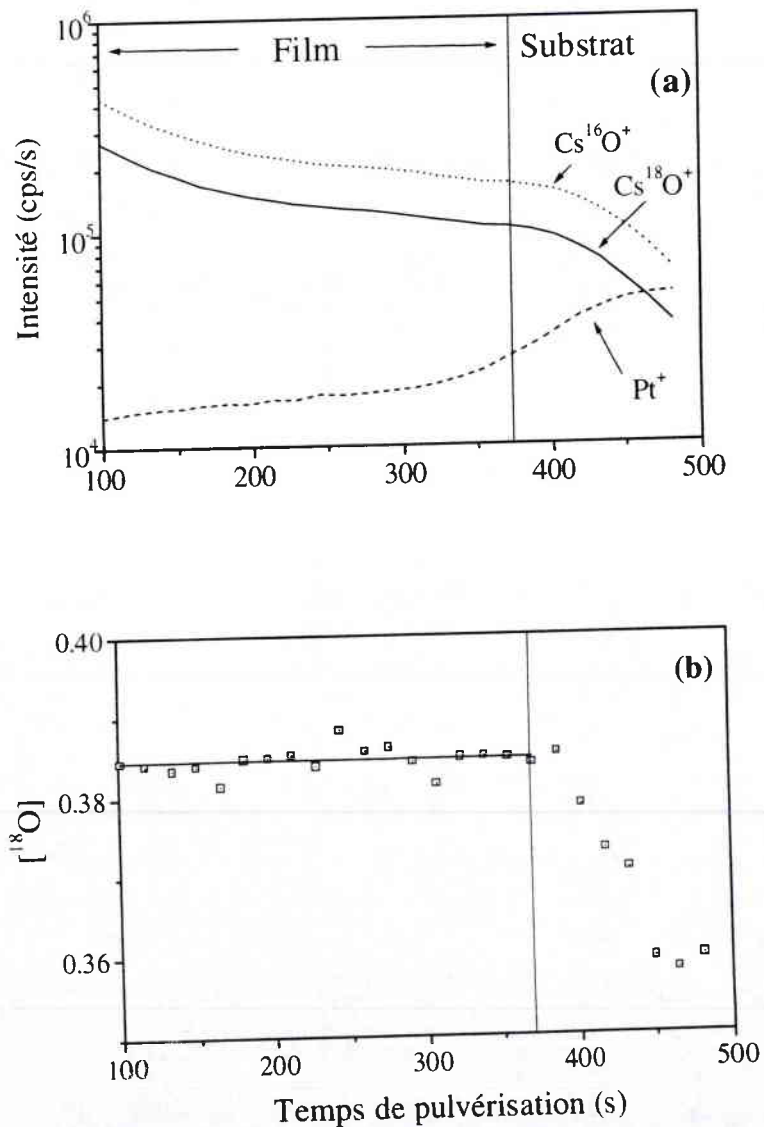
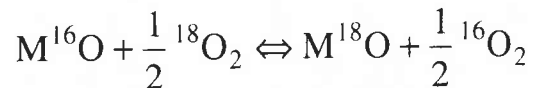


Figure IV-1 : Profils SIMS du film 2 (a) et profil de concentration en ^{18}O correspondant (b)

La valeur de [¹⁸O] mesurée pour le film 2 est de 0,38 (soit 38%). Par comparaison à la valeur obtenue pour le film 1 (46%, **Tableau IV-2**), il est évident qu'après l'étape d'ablation, le refroidissement du film entre 550 et 50 °C sous atmosphère oxydante induit une incorporation non négligeable d'oxygène dans le film.

La contribution de cette étape représente donc environ 20 % de la quantité totale d'oxygène 18 incorporée dans le film. Le profil SIMS obtenu pour le film 1 montre une distribution homogène de l'oxygène 18 sur toute l'épaisseur du dépôt. Cette observation implique que, lors de l'étape de refroidissement, l'oxygène est transféré dans toute l'épaisseur du film.

Le mécanisme d'incorporation de l'oxygène implique forcément la surface du film dans une première étape. En effet, un échange entre l'oxygène 16 à la surface du film et l'oxygène gazeux peut intervenir selon (**Phillibert, 85**) :



Des atomes d'oxygène 16 sont échangés par des atomes d'oxygène 18. D'après la loi d'action de masse, cette réaction se déroule jusqu'à ce que le rapport ¹⁸O/¹⁶O soit identique dans la phase gazeuse et dans le solide (**Phillibert, 85**).

La seconde étape du mécanisme est un transfert des espèces de la surface vers l'intérieur du film selon un processus de diffusion qui est gouverné par la cinétique de la réaction d'échange en surface.

Les défauts jouent alors un rôle important dans les mécanismes de diffusion de l'oxygène dans les structures type perovskite (**Bauërle, 86**). Les principaux défauts impliqués dans le mécanisme de diffusion de l'oxygène sont les joints de grains et les lacunes d'oxygène (**Phillibert, 85**). La valeur du coefficient de diffusion est directement reliée au degré de sous stœchiométrie en oxygène. On peut suggérer alors qu'un nombre important de lacunes d'oxygène est créé lors du dépôt du film. Ainsi, lors de la phase de refroidissement, ces défauts peuvent réagir avec l'oxygène gazeux selon la réaction (**Mizusaki, 92**) :

$\frac{1}{2}O_2(g) + V_{\ddot{O}} \Leftrightarrow O_{\overset{\times}{O}} + 2h$ équilibre régit par la constante :

$$K = [O_{\overset{\times}{O}}][h]^2 [V_{\ddot{O}}]^{-1} P_{O_2}^{-1/2}$$

Nous utilisons ici la notation de Kröger-Vink qui est rappelée dans l'annexe 2. La diffusion de l'oxygène est accélérée par la présence de joints de grains et la température. Le processus de diffusion est un processus thermiquement activé et la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la température peut être décrite par une relation d'Arrhenius (**Phillibert, 85**) :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

où D est le coefficient de diffusion, D₀ une constante, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température (K). Le refroidissement naturel du film en fonction du temps obéit à une loi exponentielle décroissante. D'après cette équation, il est très probable que la plus grande partie de l'oxygène est transférée au film au début du refroidissement tant que la température est suffisamment élevée.

III-2 Oxydation durant l'intervalle de temps entre deux impulsions laser successives ($[^{18}O]_{bp}$)

Lors du processus l'ablation, la durée entre deux impulsions laser successives peut être suffisante pour qu'une certaine quantité d'oxygène puisse être adsorbée à la surface du film. Dans les expériences correspondant aux films 3 et 4 (**Tableau IV-1**), nous avons fait varier la cadence de tir du laser tout en gardant le même nombre de tirs (6000 tirs), autrement dit en changeant la durée de l'ablation de manière inversement proportionnelle à la cadence de tir. Les caractéristiques des films 3 et 4 sont comparés à celles du film 1 (film de référence).

Le graphe de la **figure IV-2** représente l'évolution du pourcentage d'oxygène 18 mesuré par SIMS dans le film en fonction de la durée entre deux impulsions laser successives.

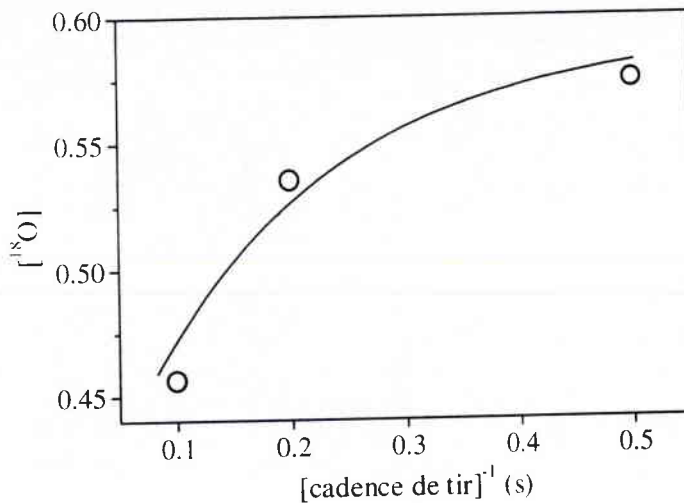


Figure IV-2 : Evolution de [^{18}O] en fonction de la durée entre deux impulsions laser successives.

Une augmentation de la quantité d'oxygène 18 est observée lorsque l'intervalle de temps entre deux impulsions successives augmente. Le pourcentage d'oxygène 18 dans le film augmente de 20% environ lorsque le délai entre deux impulsions successives est doublé et de 30% lorsque ce délai est multiplié par 5. Ceci suppose donc que la quantité d'oxygène incorporée durant les 6000 "inter pulses" n'est pas négligeable. Bien entendu, il est difficile de proposer une loi correspondant à cette évolution étant donné le faible nombre de points de mesures. Néanmoins, on peut imaginer qu'à des intervalles de temps supérieurs à 0,5 seconde, la courbe atteigne un seuil de saturation (~ 60%) qui correspondrait à un recouvrement total de tous les sites d'adsorption.

En prenant en compte l'évolution dans sa globalité, on peut évaluer la contribution de la durée de l'"interpulse" à moins de 10 % de la quantité totale d'oxygène 18 incorporée.

Néanmoins, ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Gomez San Roman et coll. (**Gomez San Roman, 96**) qui ont appliqué la technique du traçage isotopique à l'étude du transfert de l'oxygène gazeux dans des films de « BiSrCaCuO ». Ces auteurs n'ont pas observé d'évolution du taux d'oxygène gazeux en fonction de la cadence de tir. Cette divergence provient du fait que la surface développée de nos films est plus importante que la leur, étant donnée la structure granulaire de nos films.

Or, l'influence de la cadence de tir sur l'incorporation de l'oxygène est néanmoins concevable si l'on évalue, par la théorie cinétique des gaz, le nombre de particules de gaz NO₂ qui heurte la surface du film en une seconde :

$$N_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{(2\pi M_{O_2} RT)} \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

où M_{O_2} est la masse molaire des molécules d'oxygène, P_{O_2} est la pression partielle, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Dans nos conditions, le flux de particules d'oxygène qui entrent en collision avec la surface du film est de l'ordre de $10^{15} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. A une fluence de $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$, en tenant compte de la masse ablatée et de la densité de la cible, on peut estimer le nombre d'espèces ablatées par impulsion laser à 10^{15} - 10^{16} . Nous pouvons par conséquent admettre qu'une part suffisante du gaz peut réagir avec la surface avant l'impulsion suivante. Cependant, les mécanismes d'adsorption sont très complexes et il est difficile de quantifier la part des molécules qui s'adsorbent après collision avec la surface.

IV Oxydation dynamique

IV-1 Contribution des réactions en phase gazeuse ($[^{18}\text{O}]_{\text{gpr}}$)

Les réactions en phase gazeuse impliquent majoritairement les espèces neutres puisqu'elles sont plus nombreuses dans les gammes d'irradiance typiquement utilisées en PLD. Le transport des atomes d'oxygène de la cible vers le substrat s'effectue principalement sous la forme d'espèces oxydées (neutres moléculaires et agrégats ionisés) qui peuvent subir des réactions d'échange avec l'oxygène du milieu gazeux. Les espèces métalliques monoatomiques peuvent également s'oxyder dans le plasma par interaction avec les molécules de gaz. Ces réactions dépendent de l'énergie cinétique des espèces constituant le plasma. Ce fait a été mis en évidence par des expériences de dépôt à différentes valeurs de fluence. Les films 5 et 6 ont été déposés à des fluences plus élevées que le film 1 : respectivement 2 et 2,8 J.cm⁻². La fluence a été modifiée en ajustant l'énergie du laser et en gardant le même diamètre d'impact que celui utilisé pour le film 1. La **figure IV-3** représente l'évolution du pourcentage d'oxygène 18 dans le film en fonction de la fluence.

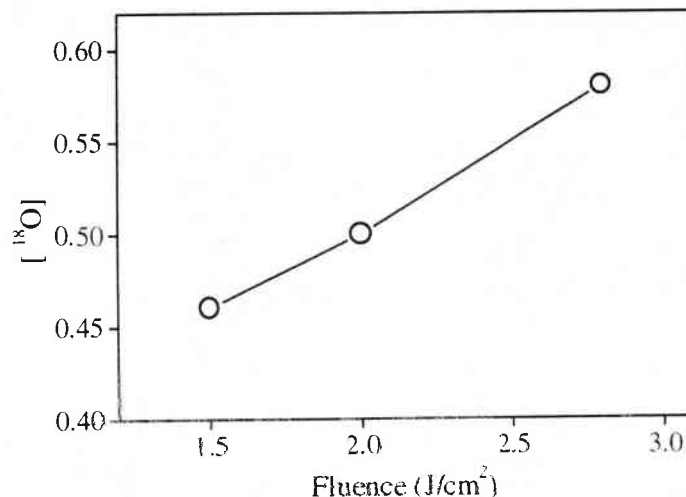


Figure IV-3 : Evolution de $[^{18}\text{O}]$ dans le film en fonction de la fluence du laser.

Le pourcentage d'oxygène 18 incorporé dans le film est une fonction croissante de la fluence dans la gamme étudiée. Il est fort probable que ce résultat soit le fruit d'une superposition de plusieurs mécanismes liés à la fluence, à savoir :

- formation accrue d'oxygène atomique par photodissociation du gaz au voisinage de la cible et par collision avec les électrons et les espèces énergétiques du plasma ;
- dissociation plus importante de l'oxygène moléculaire à la surface du film par les espèces ablatées plus nombreuses et plus énergétiques lorsque la fluence augmente ;
- augmentation du nombre de lacunes d'oxygène dû à un bombardement plus important lorsque la fluence augmente.

Les réactions entre les espèces métalliques à l'état atomique et les molécules d'oxygène doivent constituer le processus le plus important (**Gupta, 93**). L'aptitude d'un atome métallique à réagir avec l'oxygène moléculaire pour former un monoxyde selon la réaction $M + O_2 \rightarrow MO + 1/2O_2$ peut être traitée en terme d'exothermicité ΔD_0 . Cette dernière correspond à l'enthalpie de formation d'une liaison MO à partir de l'oxygène moléculaire et de l'atome métallique en phase gazeuse. Le **tableau IV-3** présente les valeurs d'exothermicité correspondant à la formation des monoxydes de titane et de plomb.

Tableau IV-3: Energie de liaison des monoxydes et exothermicité de la réaction de formation de monoxyde de Ti et Pb en phase gazeuse.

M	Energie de dissociation de MO (eV)	ΔD_0 (eV)
Ti(g)	6.86±0.05 (a)	1.75±0.05 (b)
Pb(g)	3.89±0.06 (a)	-1.22±0.06 (b)

a : valeurs extraites de Handbook of Chemistry and Physics, 65th édition, 1984-85, CRC Press, Boca Raton, Floride. b : valeurs déduites de l'énergie de dissociation de O₂ (5.11 eV).

La réaction entre Ti et O₂ est exothermique et se fait par conséquent spontanément. Cependant dans le cas des réactions exothermiques, plus l'énergie de collision entre le neutre métallique et l'oxydant augmente, plus la section efficace de la réaction diminue.

La réaction du plomb avec l'oxygène est endothermique ($\Delta D_0 = -1,22$ eV) et donc moins favorable. Il faut que les atomes de plomb aient une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie de 1,22 eV nécessaire à créer la liaison Pb-O. Lorsque la fluence augmente, des atomes de plomb en nombre croissant atteignent l'énergie minimale de création de l'oxyde et par conséquent leur contribution à l'incorporation de l'oxygène du gaz (¹⁸O₂) augmente. A plus haute énergie, la section efficace de la réaction décroît, il existe donc un optimum pour lequel la formation de l'oxyde PbO est maximale. C'est aussi le cas de la formation de l'oxyde CuO lors de l'ablation de "YBaCuO". L'exothermicité dans la réaction $\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + 1/2\text{O}_2$ est de -2.36 eV. Des expériences de fluorescence induite par laser ont montré de manière très convaincante que la quantité de dimères CuO dans la plume était très sensible à la fluence du laser (Otis, 91).

IV-2 Oxygène 18 provenant de la cible ($[^{18}\text{O}]_t$)

Il est important de tenir compte de l'échange entre l'oxygène gazeux et la cible lors de l'ablation. Dans nos expériences, environ 200 tirs laser irradient la surface au même endroit du sillon. La cible va s'enrichir graduellement en oxygène 18 qui peut être ensuite éjecté vers le film sous forme atomique, moléculaire et sous forme d'oxydes.

Pour mettre en évidence ce phénomène, un film a été élaboré sous une atmosphère d'argon de 20 Pa, à partir d'une cible ayant servi dans une expérience d'ablation sous atmosphère d'oxygène 18 (Film 7, **Tableau IV-1**).

La **figure IV-4** représente le profil de concentration en ^{18}O dans le film obtenu.

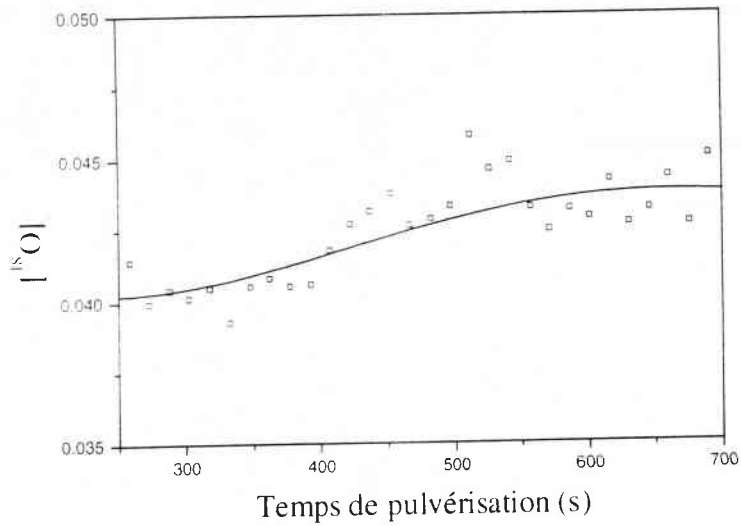


Figure IV-4 : Profil de concentration en oxygène 18 du film 7

Contrairement au profil précédent (film 2), nous observons une augmentation régulière de la contribution de l'oxygène 18 dans la profondeur du film de la surface vers l'interface. La concentration en ^{18}O proche de l'interface correspond à l'oxygène 18 accumulé dans la cible à la fin de la phase de dépôt du film déposé sous oxygène 18. Autrement dit, la contribution de l'oxygène provenant de la cible est maximale dans les derniers instants du dépôt comme nous pouvions nous y attendre. Néanmoins, le film obtenu présente une teneur en oxygène 18 inférieure à 5%. La part d'oxygène provenant de la cible est donc faible mais non négligeable.

En conclusion, nous avons montré qu'environ 45% de l'oxygène contenu dans le film de PbTiO_3 provenait du gaz ambiant. Les différentes expériences réalisées nous ont permis de distinguer les différents modes d'incorporation de l'oxygène gazeux dans le film ainsi que leur contribution relative. Le complément de l'oxygène (55%) provient donc directement de la cible. Il convient alors

d'étudier la nature des espèces susceptibles de transporter l'oxygène de la cible jusqu'au film. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

* * *

Bibliographie

- Chater R.J.**, Carter S., Kilner J.A., Steel B.C.H., SIMS VIII, eds Beninghoven, Wiley, 1992, 133
- Bauërle D.**, Chemical Processing with Lasers, Eds A. Mooradian, M.B. Panish, Berlin, Springer Verlag, 1986
- Gomez San Roman R.**, Pérez Cazero R., Maréchal C., Enard J.P., Perrière J. J. Appl. Phys., 80, 1996, 1787
- Gupta A.**, J. Appl. Phys., 73 (11), 1993, 7877-7886
- Mizusaki J.**, Solids State Ionics, 52, 1992, 79-91
- Otis C.E.**, Dreyfus R.W., Phys. Rev. Lett., 67 (15), 1991, 2102-2105
- Perrière J.**, Siejka J., Chang R.P.H., J. Appl. Phys., 56, 1984, 2716
- Phillibert J.**, Diffusion et transport de matière dans les solides, les éditions de la physique, Paris, 1985
- Predtechensky M.R.**, Smal' A.N., Kolesov B.A., Ivanov V.P., 1 (10-12), 1993, 2005-2010
- Rosencher E.**, Straboni A., Rigo S., Amsel G., Appl. Phys. Lett., 34, 1979, 254
- Sakagushi H.**, Haneda H., J. Solid State Chem., 124, 1996, 195
- Tanaka H.**, Tabata H., Kawai T., Kawai S., Jpn. J. Appl. Phys., 33 (3b) part 2, 1994, L451-L454

Chapitre V :

Caractérisation de la plume d'ablation par spectrométrie de masse

Introduction

L'étude des processus de formation des neutres et des particules chargées est particulièrement importante pour comprendre les aspects fondamentaux de la Chimie et de la physique de la déposition par ablation laser. Dans ce contexte l'étude des agrégats ionisés issus de l'ablation laser de cibles d'oxydes a donné lieu à de nombreuses publications (**Becker, 88 ; Mele, 90 ; Gibson, 95 ; Chaoui, 98**).

Cependant, la grande majorité des investigations des espèces chargées de la plume par spectrométrie de masse se restreignent aux ions positifs. Pourtant, l'analyse systématique des ions positifs et négatifs peuvent mener à des informations complémentaires. Par ce biais, Lobstein et coll (**Lobstein, 95**) ont mis en évidence la relation entre la composition chimique d'un film de dioxyde de titane obtenu par PLD et la distribution en masse des ions positifs et négatifs résultant de l'ablation de la cible. Dans ce chapitre, nous avons étudié les agrégats ionisés positifs et négatifs formés et analysés par spectrométrie de masse à temps de vol issus de l'interaction entre un laser de longueur d'onde 355 nm (3,5 eV) et le titanate de plomb ainsi qu'avec les oxydes métalliques simples

PbO, Pb₃O₄ et TiO₂. La valeur de l'irradiance est la même pour tous les échantillons ; elle se situe dans une gamme de $10^8 - 5.10^8$ W/cm² qui est de l'ordre de grandeur typique de celle utilisée pour les dépôts de films minces. Aussi, afin de comprendre certains aspects des mécanismes de formation des agrégats, nous avons corrélés les abondances relatives de certaines espèces détectés avec des données thermochimiques (énergie de liaison, enthalpie d'atomisation) et électroniques (énergie d'ionisation, affinité électronique).

L'objectif majeur de cette étude est (1) d'identifier les familles d'agrégats formés lors de l'ablation de titanate de plomb en mode positif comme en mode négatif, (2) de proposer des mécanismes de leur formation, (3) de fournir des informations sur les molécules et atomes neutres présents dans la plume en utilisant les informations complémentaires apportées par les spectres en mode positif et négatif, (4) de mettre en évidence la contribution des neutres et des agrégats dans le phénomène de transport de l'oxygène. Ce dernier point a pour objectif d'apporter des informations complémentaires de celles obtenues au chapitre précédent à partir des expériences de PLD.

I Etude des ions de la plume d'ablation de PbO

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale de PbO en mode positif.

I-1 Effet de la longueur d'onde sur l'empreinte spectrale des ions positifs

Nous avons étudié dans un premier temps l'effet du couplage laser - cible sur la distribution relative des ions positifs formés à partir de l'ablation de PbO.

Nous avons comparé l'effet de deux longueurs d'onde distinctes dont les valeurs sont présentées dans le **tableau V-1**. Ces longueurs d'onde sont fournies par le laser à colorant couplé à la microsonde laser. La longueur d'onde de 355 nm associe une énergie photonique (3,5 eV) supérieure à la largeur de gap optique de PbO (2,7 eV). La longueur d'onde (566 nm) a été choisie dans la gamme du visible où le coefficient de réflexion est beaucoup plus élevée que la précédente. L'énergie par photon associée (2,2 eV) est inférieure au gap optique.

Tableau V-1 : Longueurs d'onde et énergies photoniques des radiations utilisées ; coefficient de réflexion de PbO correspondant à chacune d'elle.

Longueur d'onde du laser (nm)	Energie par photon (eV)	R (%)
355	3,5	33
566	2,2	69

Les spectres de masse de PbO en mode positif à 355 et 566 nm sont présentés **Figures V-1 a et b** respectivement.

Une approche globale des deux spectres révèle une saturation du pic de Pb^+ ($m/z=208$). On peut expliquer cette différence par le fait que l'ionisation de Pb dont le potentiel d'ionisation est de 7,4 eV, nécessite l'absorption simultanée de 4 photons.

Plusieurs groupes de pics attribués à des agrégats de type $Pb_xO_y^+$ sont détectés pour les deux longueurs d'onde. Les pics sont nettement plus intenses à 566 nm qu'à 355 nm. Cette différence peut s'expliquer par la comparaison de la valeur de l'énergie de liaison Pb-O (2,9 eV) avec les valeurs d'énergie photonique des deux longueurs d'onde. La longueur d'onde UV possède des énergies de photons (3,5 eV) supérieures à l'énergie de liaison Pb-O. La longueur d'onde visible possède par contre une énergie inférieure (2,2 eV) à cette dernière. Ceci implique donc une fragmentation statistique plus limitée des agrégats.

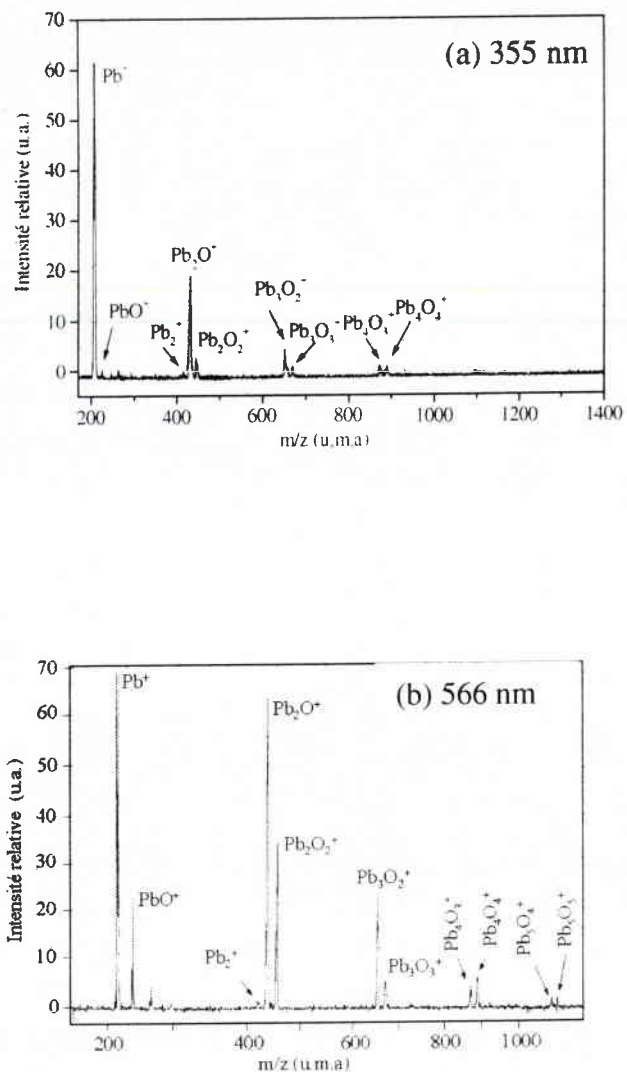
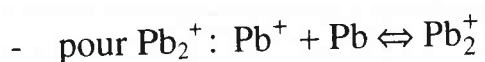
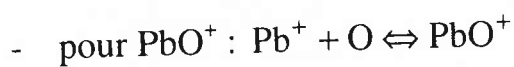


Figure V-1 : Spectre de masse de PbO en mode positif pour une longueur d'onde d'ionisation de 355 nm (a), de 566 nm (b).

La plus grande abondance de PbO^+ à 566 nm va dans le sens de cette hypothèse. L'ion Pb_2^+ possède la même intensité relative dans les deux cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie de la liaison Pb-Pb est faible (0,9 eV) (**Handbook of Chemistry and Physics, 92**). Ce dimère se fragmente très facilement quelle que soit la longueur d'onde utilisée. D'autre part, PbO^+ et Pb_2^+ possèdent des énergies d'ionisation très élevées (respectivement 9,2 et 11,2 eV) (**Popovic, 97**). Leur formation par ionisation directe de leur neutre correspondant paraît donc très peu probable d'autant plus que leur énergie de liaison est faible. Aussi, nous proposons les mécanismes de formation suivants :



Etant donné les énergies de liaison Pb-Pb et Pb-O, on peut penser qu'une fois formé, les ions ont un temps de vie très faible. Leur abondance est également limitée par le faible taux d'ionisation de la plume et en particulier le faible nombre d'ions Pb^+ par rapport aux neutres. Un moyen de vérifier la validité des deux réactions précédentes serait d'augmenter de manière sélective le taux d'ionisation de Pb^+ . C'est ce que nous proposons de vérifier dans ce qui suit.

I-2 Formation des ions Pb_2^+ et PbO^+

L'idée consiste à augmenter la quantité d'ions Pb^+ dans le plasma et d'observer l'influence de cet ion sur l'intensité des ions Pb_2^+ et PbO^+ . Un moyen d'accroître sélectivement l'abondance de ions Pb^+ est l'ionisation résonante du plomb en phase gazeuse (voir chapitre I). Pour ce faire, on utilise un laser à colorant permettant d'atteindre les raies d'absorption du plomb. Le colorant utilisé est la rhodamine 590 (Exciton, France). A la sortie du laser à colorant et après doublage de fréquence, la gamme de longueur d'onde obtenue est de 275-280 nm. La largeur de raie du faisceau laser est de 0,08 nm. Trois raies du plomb

sont accessibles dans cette gamme de longueur d'onde. Le **tableau V-2** rassemble les valeurs de ces raies et leurs caractéristiques spectroscopiques.

Tableau V-2 : Longueurs d'onde résonantes accessibles dans la gamme de longueur d'onde du colorant utilisé et leurs caractéristiques spectroscopiques.

Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Intensité de la raie (u.a.)	Transition impliquée
280,2	4,43	1000	$^3P_2, 6s^26p^2-^3F_3, 6s^26p^16d^1$
282,3	4,39	410	-
283,3	4,38	950	$^3P_0, 6s^26p^2-^3P_1, 6s^26p^17p^1$

D'après National Bureau of Standard Monograph 32 - part I, p. 161

Nous nous sommes proposés de mettre en évidence l'effet résonant sur un échantillon témoin : une coupe microtome (0,5 μm) de résine de spurr dopée au plomb et lithium ($5 \cdot 10^{-3}$ M). Cet échantillon a été préparé selon la procédure expérimentale décrite par Verdun et coll. (**Verdun, 87**). La manipulation consiste en l'étude de l'évolution du signal du plomb en fonction de la longueur d'onde d'ionisation dans le domaine spectral accessible par le colorant utilisé. Le signal a été acquis à faible sensibilité afin d'éviter la saturation des pics.

Nous avons effectué des mesures de l'intensité du pic de l'isotope 206 du plomb comparativement à celle du pic de l'isotope 6 du lithium ; ce dernier s'est avéré être un bon indicateur du rendement d'ionisation dont dépend fortement l'intensité de l'ensemble des pics du spectre. La **figure V-2** représente l'évolution des rapports $I(^{206}\text{Pb}^+)/I(^6\text{Li}^+)$ résultant d'une moyenne de 25 mesures d'intensité pour une longueur d'onde donnée. Pour chaque longueur d'onde, ce rapport moyen a été normalisé par rapport à celui obtenu à la longueur d'onde de 283,3 nm ($I(^{206}\text{Pb}^+, \lambda)/I(^{206}\text{Pb}^+, 283,3 \text{ nm})$). La courbe obtenue a été lissée selon une fonction lorentzienne.

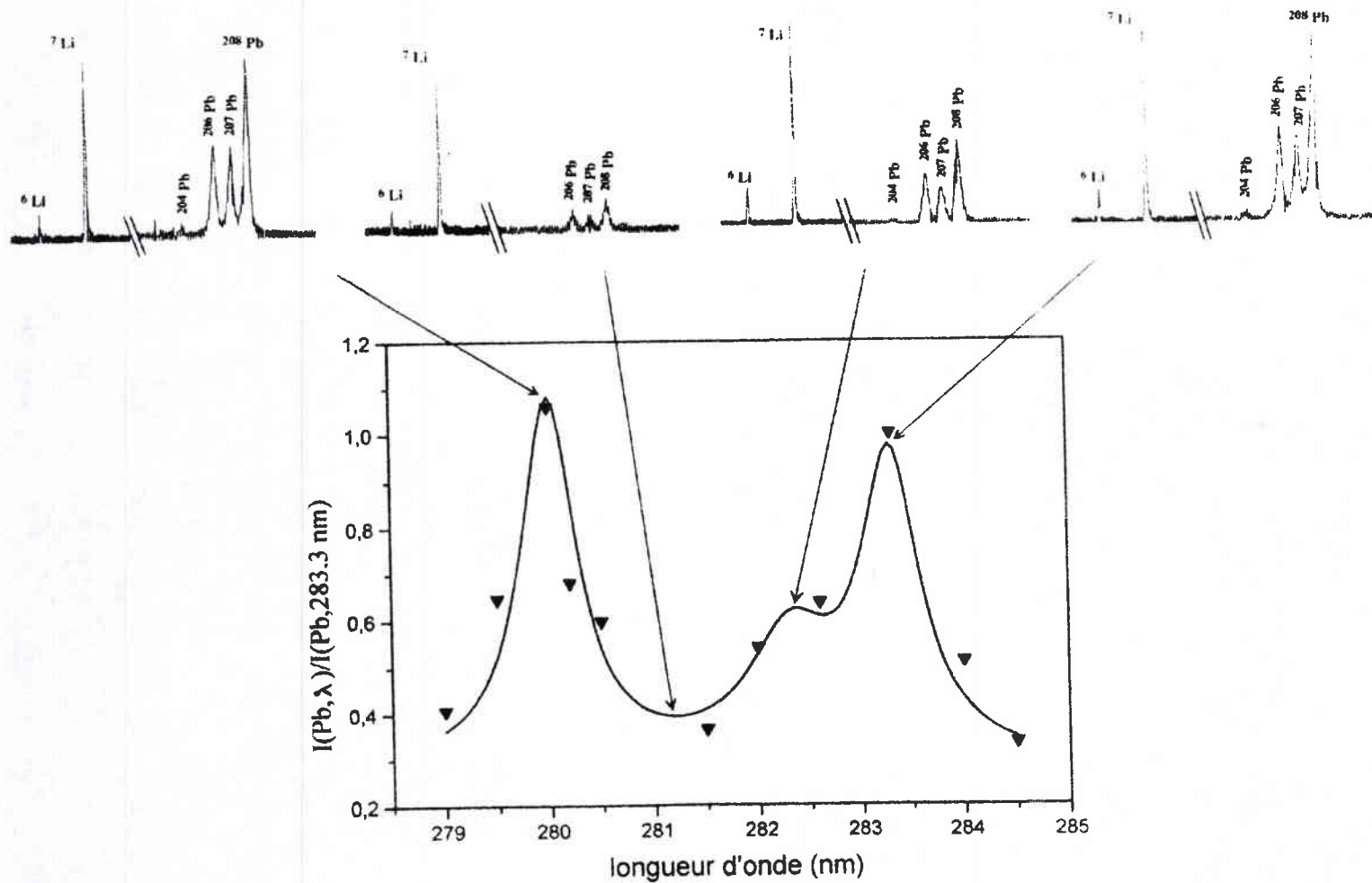


Figure V-2 : Evolution du rapport $I(^{206}\text{Pb}^+, \lambda)/I(^{206}\text{Pb}^+, 283,3 \text{ nm})$ en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation - Effet de la longueur d'onde du laser sur l'intensité du signal de Pb^+ .

Nous observons une nette augmentation du signal de Pb^+ aux longueurs d'onde correspondant aux raies d'absorption du plomb notamment à 280,2 et 283,3 nm : l'intensité des pics est multipliée par trois par rapport à celle des pics issus des longueurs d'onde non résonantes. La raie à 282,2 nm se manifeste par un léger épaulement à la base du pic correspondant à 283,3 nm.

Notre choix s'est porté sur la raie 283,3 nm (4,38 eV) car elle implique le niveau fondamentale de l'atome dans un processus biphotonique. La **figure V-3** présente un diagramme simplifié du processus d'ionisation résonante du plomb. Un premier photon fait passer l'atome de son niveau fondamental à un niveau excité et un second de la même impulsion conduit à l'ionisation.

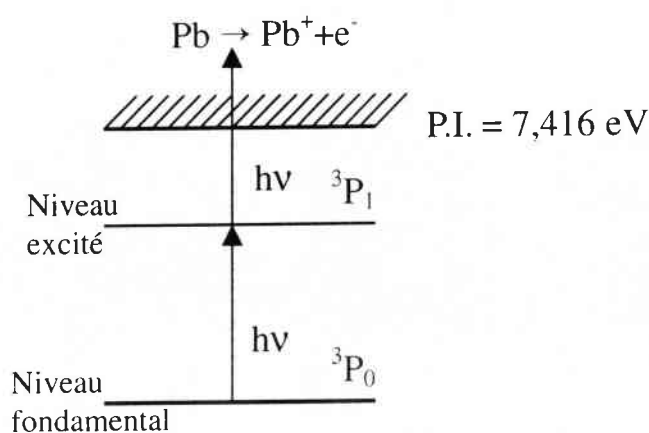


Figure V-3 : Diagramme simplifié du processus d'ionisation résonant du plomb

Le spectre de masse de PbO en mode d'ionisation positive à 283,3 nm est représenté à la **figure V-4**. Par comparaison aux autres longueurs d'ondes d'ionisation, l'ionisation résonante se traduit par une plus forte saturation du pic correspondant à Pb^+ . On note également une forte augmentation des intensités des pics correspondant à PbO^+ et Pb_2^+ . Ceci est donc en accord avec les réactions de formation de PbO^+ et de Pb_2^+ proposées précédemment.

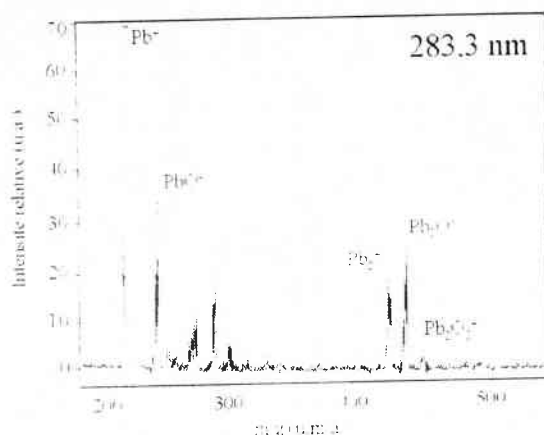
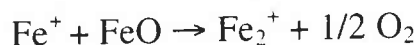


Figure V-4 : Spectre de masse de PbO pour la longueur d'onde d'ionisation de 283,3 nm

Des travaux récents sur les mécanismes de formations des ions issu de l'ablation laser d'oxydes de fer ont également mis en évidence la détection de l'ion Fe₂⁺ (Maunit, 95). Les auteurs proposent un mécanisme différent du nôtre. Selon ces derniers, la réaction de formation de cet ion la plus probable, s'effectuerait à partir de l'ion Fe⁺ et le neutre FeO :



I-3 Mécanismes de formation des agrégats issus de PbO

I-3-1 Mécanismes de formations des agrégats par évaporation thermique

De nombreux travaux ont fait l'objet d'étude des agrégats du plomb produit par une cellule de Knudsen et analysé par spectrométrie de masse (KCMS) (Drowart, 65 ; Popovic, 97). Le principe de cette technique réside dans la vaporisation du composé étudié par chauffage suivi d'une ionisation par impact électronique. Nous nous sommes intéressés à cette technique dont le principe

expérimental diffère fondamentalement de la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser. Néanmoins, certaines analogies permettent de discuter des mécanismes de formation des agrégats par ablation laser. Popovic et coll. (Popovic, 97) ont étudié les espèces émises par PbO à 1080 K. La distribution des intensités des ions obtenus par impact électronique (40 eV) est présentée Figure V-5.

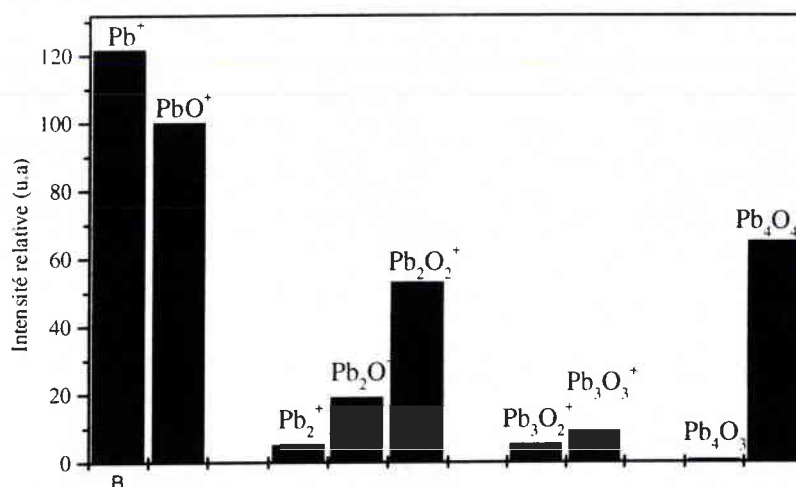


Figure V-5 : Spectre de masse KCMS de PbO (Popovic, 97)

Avant tout, il faut noter que l'empreinte spectrale présente qualitativement les mêmes espèces que celle produites par ablation laser excepté l'ion Pb_4O_3^+ qui n'est pas détecté dans le cas présent. On note cependant de grandes différences de distribution des intensités des ions. L'ion PbO^+ est beaucoup plus intense que dans le cas des spectres de masse obtenu par ablation laser. D'après Popovic, les ions PbO^+ , Pb_2O_2^+ et Pb_3O_3^+ sont formés par des processus d'évaporation/ionisation directs tandis que les ions Pb_2O^+ , Pb_3O_2^+ et Pb_3O_3^+ résulteraient de mécanismes de fragmentation de précurseurs.

La différence observée entre les deux techniques suggèrent que la formation des ions par ablation/ionisation laser répond à des mécanismes différents que nous nous proposons d'étudier.

Un dépôt a été réalisé également à 400 °C et sous une pression de 30 Pa en oxygène. Le film n'était pas visible à l'œil nu et des dépôts importants ont été observés sur le porte cible ainsi que sur les hublots de l'enceinte. A cette température, l'évaporation du film déposé devient très importante. Funakoshi (**Funakoshi, 94**) n'observe plus de dépôt à partir de 500°C. A cette température, la pression de vapeur de PbO est de l'ordre 10^{-4} Pa et celle de Pb de l'ordre de 10^{-3} Pa (**Masuda, 96**). Nous sommes donc limités à une température de 300 °C.

II-2 Analyse de la composition chimique des films

L'analyse de la composition des films a été réalisée par Spectroscopie de photoélectrons X. Le déplacement chimique des états électroniques du plomb et de l'oxygène permet de distinguer les différents degrés d'oxydation du plomb.

II-2-1 Approche qualitative des spectres

Les valeurs de la littérature des énergies de liaison de Pb4f, O1s et C1s pour différents composés du plomb sont présentées dans le **tableau III-4**.

Tableau III-4 : Valeurs des énergies de liaison en eV de Pb4f_{7/2}, O1s et C1s pour différents composés du plomb.

	Pb4f _{7/2}	O1s	C1s
Pb	136,9	-	-
PbO	137,9	529,3	-
PbO ₂	137,6	529	-
Pb ₃ O ₄	137	529,1	-
PbCO ₃	138,5	531,2	289,1
Pb(OH) ₂	138,2	531,1	-

D'après Taylor et Perry (**Taylor, 84**). Le pic de référence pour la calibration est dans ce cas celui du **carbone 1s** situé à **285 eV**.

Notons que les valeurs d'énergie de liaison de $Pb4f_{7/2}$ et de $O1s$ correspondant à l'oxyde divalent PbO sont très proches de celle de l'oxyde tétravalent PbO_2 . La distinction de ces deux composés se révèle alors très délicate.

La **figure III-3** présente un spectre XPS global correspondant au film 2.

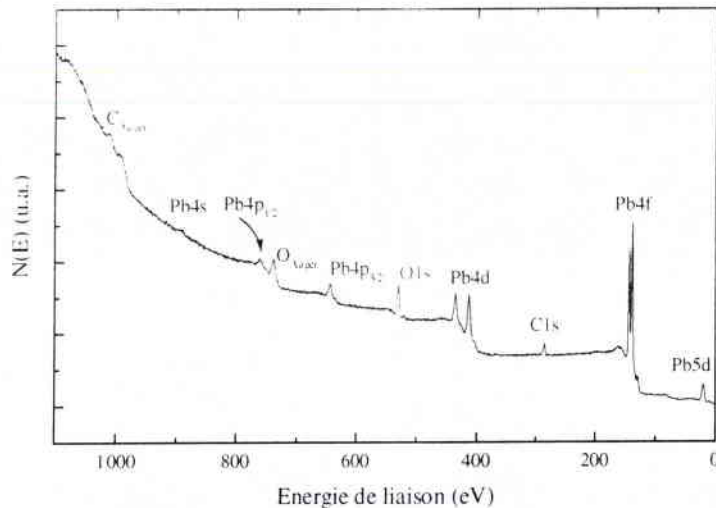


Figure III-3 : Spectre de XPS d'un film de PbO (film 2)

Seuls les éléments plomb, oxygène et carbone sont détectés. Les valeurs d'énergies de $Pb4f_{7/2}$, $O1s$ et $C1s$ mesurées sur les films après calibration et déconvolution des pics sont présentées dans le **tableau III-5**.

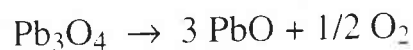
Tableau III-5 : Valeurs des énergies de liaison en eV de $Pb4f_{7/2}$, $O1s$ et $C1s$ des films.

	$Pb4f_{7/2}$	$O1s$	$C1s$
Film 1	137,06	529,15	284,64
	137,7	530,98	288,30
Film 2	137,06	529,02	284,68
	137,98	530,80	287,69
Film 3	-	529,05	284,68
	137,98	530,79	288,42
Film 4	137,06	529,07	284,71
	137,98	530,81	287,81

Le pic de référence pour la calibration est le $C1s$ d'énergie de liaison de 284,6 eV.

I-3-2 Etude des mécanismes de formation des agrégats de charge positive

Nous nous proposons d'étudier les agrégats ionisés issus de l'ablation de PbO et de Pb₃O₄. Il est bien connu que Pb₃O₄ se décompose de manière thermique en formant un oxyde de plus basse valence ainsi que de l'oxygène selon la réaction :



Par conséquent, nous pouvons supposer que l'augmentation de la densité numérique de PbO dans la plume ainsi que la pression locale d'oxygène peut avoir une influence notable sur la formation des agrégats issus de l'ablation de PbO et de Pb₃O₄. Nous allons voir que la comparaison des spectres de masse permet d'approcher les mécanismes de formation de ces ions

En outre, l'ablation de PbO dans une atmosphère d'oxygène favorise la formation du neutre PbO (**Barnes, 95**). Nous pouvons donc proposer en première approximation une analogie entre l'ablation de Pb₃O₄ dans le vide et l'ablation de PbO dans un milieu oxydant. Il est bien évident que les mécanismes impliqués dans chacun de ces deux cas sont différents. Pour cette raison, nous dirons plus prudemment que l'ablation de Pb₃O₄ dans le vide permet d'approcher celle de PbO dans l'oxygène sans modification de l'instrumentation.

Des spectres de masse représentatifs en mode positif des oxydes de plomb PbO et Pb₃O₄ à 355 nm, sont donnés **figures V-6 a** et **V-6 b** respectivement.

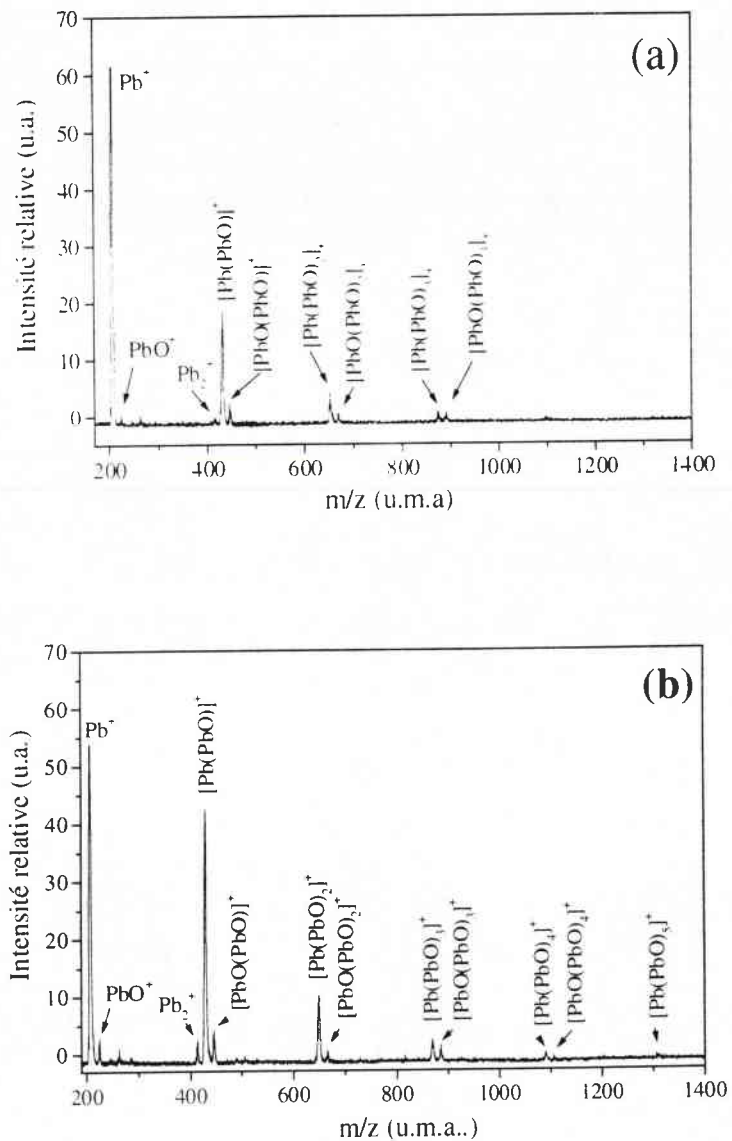


Figure V-6 : Spectres de masse en mode positif (355 nm) de PbO (a) et Pb_3O_4 (b)

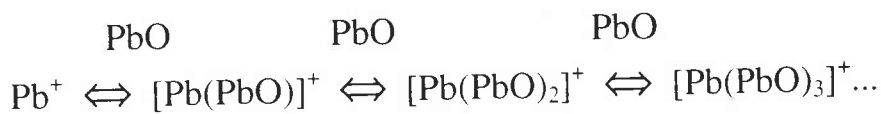
Dans le cas des deux oxydes, le pic majoritaire correspond à l'ion Pb^+ . Les séries d'agrégats ionisés de formule $Pb_xO_y^+$ (avec x et $y = 1-4$ pour PbO et $1-6$ pour Pb_3O_4) ont été identifiées sur les spectres des deux composés. Ces ions sont plus abondants dans le cas de Pb_3O_4 . Pour chaque valeur donnée de x , les pics détectés constituent des groupes séparés les uns des autres par une masse de $m/z = 224$ qui correspond à PbO. Par conséquent, les deux séries d'agrégats peuvent être décrites par les formules empiriques suivantes : $[Pb(PbO)_n]^+$ pour la série

déficiente en oxygène et $[\text{PbO}(\text{PbO})_n]^+$ pour la seconde série (avec $n=1-2$ pour PbO et $n=1-5$ pour Pb_3O_4). Le dimère Pb_2^+ est également détecté dans le cas des deux composés.

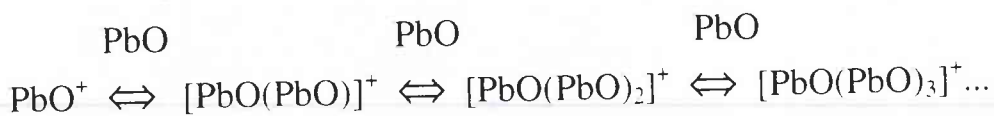
Les spectres présentent donc qualitativement les mêmes caractéristiques. Il y a néanmoins un certain nombre de différences reproductibles entre les deux oxydes qui peut être relié à la stœchiométrie de la cible ablatée :

- le minium (Pb_3O_4) donne lieu à la formation d'agrégats de plus haute masse ($n=1-2$ pour PbO et $n=1-4$ pour Pb_3O_4).
- l'intensité relative de la série $[\text{Pb}(\text{PbO})_n]^+$ est plus grande dans le cas du minium.

Plusieurs conclusions peuvent être déduites de ces observations. Premièrement, ces agrégats paraissent être des produits de condensation plutôt que le résultat d'une éjection directe de la cible. Il peut alors être suggéré que la formation des agrégats est le résultat d'un phénomène de condensation. Ceci suppose que pour la série dominante une addition séquentielle de molécules neutres PbO sur un ion précurseur Pb^+ , comme le montre la réaction suivante :



De même la seconde série d'agrégats pourrait être obtenue en considérant PbO^+ comme le précurseur de coalescence comme le montre la réaction suivante :



Ce mécanisme de formation a été proposé par Gibson (**Gibson, 95**) dans le cas de l'ablation de différents oxydes de lanthanide. Cet auteur a suggéré que les agrégats de type Ln_xO_y^+ étaient formés par addition successive de neutres Ln_2O_3 sur un ion précurseur Ln^+ et LnO^+ . Le moyen classique de synthétiser des clusters est l'agrégation par post ablation en utilisant un jet de gaz tampon supersonique. Dans les expériences de Gibson, les agrégats n'étaient observés qu'après accumulation de plusieurs tirs laser après qu'un sillon d'ablation se soit

formé. Cet auteur a suggéré que ce cratère joue le rôle du gaz supersonique en expansion dans lequel les agrégats coalescent. La géométrie en transmission de notre instrument nous laisse penser à un mécanisme similaire où le plasma subirait une détente à travers l'échantillon.

Le mécanisme de coalescence implique que le neutre PbO doit être un constituant non négligeable de la plume et/ou tout au moins une espèce très réactive avec certains ions, et ceci malgré la faible abondance de PbO^+ que nous avons justifié par la faiblesse de la liaison Pb-O et par la valeur élevée de son potentiel d'ionisation. La longueur d'onde utilisée (355 nm) donne des photons de 3,5 eV et par conséquent, l'ionisation de PbO suppose l'absorption simultanée de trois photons ce qui est très improbable étant donné la gamme d'irradiance utilisée.

Par conséquent, le processus mettant en jeu l'agrégation successive de PbO sur PbO^+ serait en désaccord avec la faible abondance de l'ion PbO^+ . Nous pouvons en effet croire de manière légitime qu'une des conditions de la détection des agrégats est l'abondance des ions précurseurs, faute de quoi, les agrégats $[\text{PbO}(\text{PbO})_n]^+$ ne proviendrait pas uniquement de réactions de coalescence. Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, l'abondance des ions précurseurs ne serait ni une condition nécessaire, ni une condition suffisante pour la formation des agrégats. La réactivité de l'ion précurseur avec le neutre serait le facteur prédominant pour la formation des agrégats. Notons, cependant que les agrégats de type $[\text{PbO}(\text{PbO})_n]^+$ sont sensiblement moins abondants que ceux du type $[\text{Pb}(\text{PbO})_n]^+$; cette observation va donc tout de même dans le sens du mécanisme de coalescence.

Un autre argument en faveur de la présence du neutre PbO dans la plume est l'abondance des agrégats $[\text{Pb}(\text{PbO})]^+$ et $[\text{Pb}(\text{PbO})_2]^+$ malgré leur haute énergie d'apparition (respectivement 10,9 et 13,4 eV, **Tableau V-3**).

Tableau V-3 : Energies d'apparition et d'ionisation des espèces du plomb

Espèces	Pb ⁺	PbO ⁺	Pb ₂ O ⁺	Pb ₂ O ₂ ⁺	Pb ₃ O ₂ ⁺	Pb ₃ O ₃ ⁺	Pb ₄ O ₄ ⁺
	7.4 ^a	9.2 ^a	10.9 ^b	8.3 ^a	13.4 ^b	9.1 ^b	8.1 ^a

D'après Popovic et coll (**Popovic, 97**). Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen et par impact électronique. (a) Energie d'ionisation (b) Energie d'apparition.

Leur ionisation directe impliquerait l'absorption simultanée de 4 photons. Ces ions proviennent donc plutôt de la condensation du neutre PbO sur les ions Pb⁺ et [Pb(PbO)]⁺ respectivement.

I-3-3 Etude des mécanismes de formation des agrégats de charge négative

Les spectres en mode négatif de PbO et de Pb₃O₄ sont présentés sur les **figures V-7 a et b** respectivement. Pour les deux oxydes, on constate que les agrégats détectés sont moins nombreux qu'en mode d'ionisation positive. Seuls trois pics sont détectés dans le cas de PbO ; il s'agit de l'ion Pb⁻ et les deux ions moléculaires PbO⁻ et PbO₂⁻. PbO⁻ est l'ion dominant. L'intensité relative de ces trois ions mono-métalliques est la même pour les deux oxydes. Le spectre de Pb₃O₄ se distingue cependant de celui de PbO par la présence de 4 pics supplémentaires correspondant à : Pb₂⁻, [Pb(PbO)]⁻, [PbO(PbO)]⁻ et [PbO₂(PbO)]⁻.

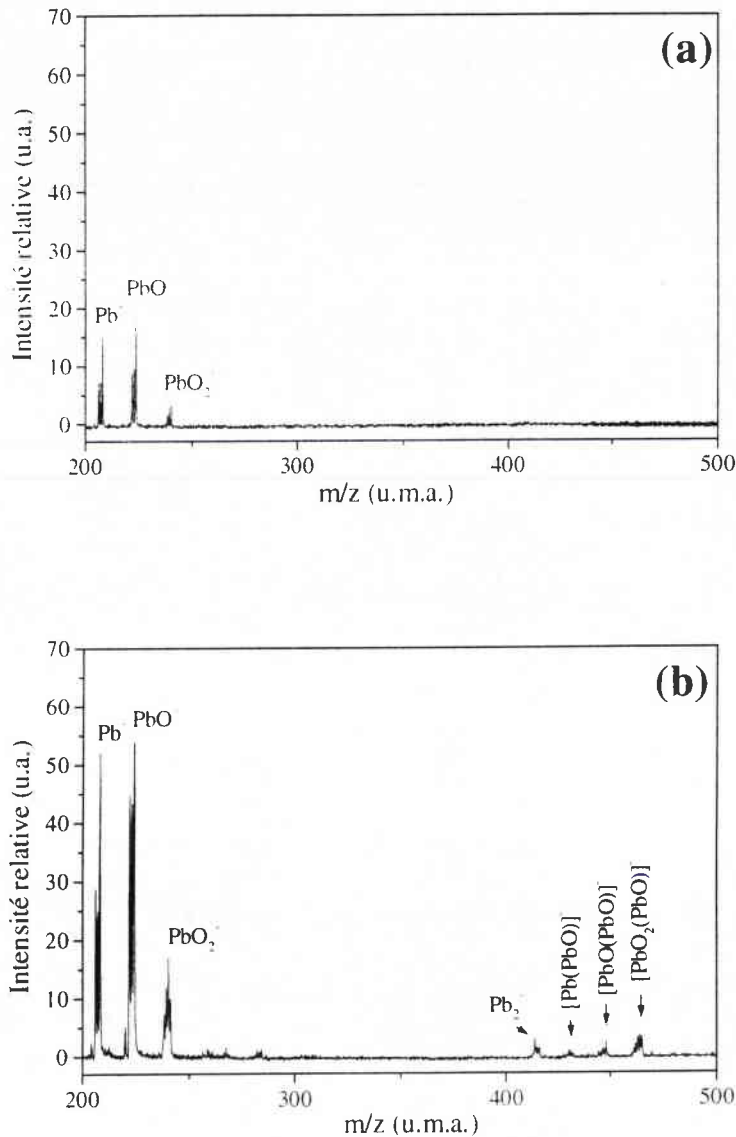


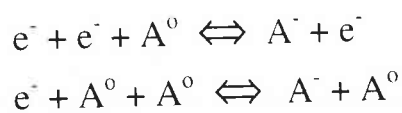
Figure V-7 : Spectres de masse (355 nm) en mode négatif de PbO (a) et de Pb₃O₄ (b)

La formation de ces pics peut être également expliquée par un mécanisme de coalescence du neutre PbO avec les précurseurs Pb⁻, PbO⁻ et PbO₂⁻. Ceci prouve en outre, que la détection des ions précurseurs est une condition nécessaire mais non suffisante pour détecter les adduits de PbO. Cette remarque va dans le sens du mécanisme de coalescence.

La différence notée sur les intensités des pics correspondant à Pb⁻ et PbO⁻ peut être corrélée à la valeur de l'affinité électronique des neutres correspondant

(respectivement 0,364 eV et 0,722 eV pour Pb et PbO) (**Polack, 93**). Nous n'avons malheureusement pas trouvé dans la littérature la valeur de l'affinité électronique de PbO₂.

Aussi, la densité numérique des neutres peut être prise en compte pour expliquer la différence des empreintes spectrales de PbO et de Pb₃O₄. Nous appuyerons notre argumentation sur la formation des ions négatifs (décrit au Chapitre I) qui mettent en jeu un processus collisionnel à trois corps impliquant des électrons (e⁻) et des neutres A⁰ :



Un tel processus implique forcément une haute densité numérique de neutres dans la plume. Il en résulte encore - comme nous l'avons déjà suggéré pour les ions positifs - que le neutre PbO doit être un constituant significatif de la plume. Il est intéressant de noter que des expériences de spectroscopie d'émission optique effectuées sur une plume d'ablation à 248 nm de monoxyde de plomb sous vide et sous atmosphère oxydante (**Barnes, 95**), n'ont pas permis d'établir avec certitude la présence de ce neutre. Ceci en raison de problèmes d'interférence avec des raies d'émission d'autres éléments constitutifs de la plume.

II Etudes des ions de la plume d'ablation de TiO₂

II-1 Etude des ions positifs

Le spectre en mode positif de TiO₂ (**Figure V-8**) se caractérise par deux pics majoritaires ; Ti⁺ et TiO⁺ ainsi que par des agrégats Ti_xO_y⁺ (où x=1-4 et y=1-7).

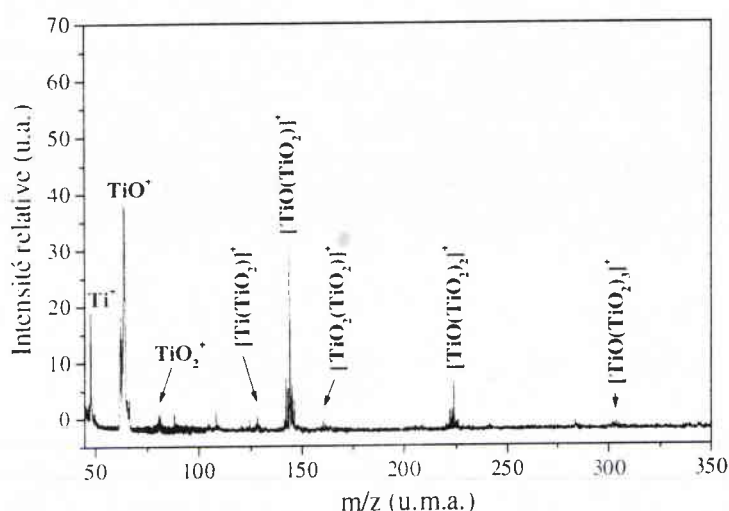


Figure V-8 : Spectre de masse de TiO_2 (355 nm) en mode positif

Ces derniers sont séparés les uns des autres d'une masse de $m/z = 80$ correspondant à TiO_2 . Par analogie avec les oxydes de plomb, une croissance des clusters à partir d'ions précurseurs peut aussi être suggérée. Nous considérons dans ce cas une addition séquentielle du neutre TiO_2 sur les ions précurseurs Ti^+ , TiO^+ et TiO_2^+ . Ainsi, la distribution des clusters peut être entièrement décrite par trois séries : une série dominante $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$ ($n=1-3$) et deux séries très faiblement détectées $[\text{Ti}(\text{TiO}_2)_n]^+$ et $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^+$ ($n=1$).

Les énergies d'ionisation de Ti^+ et TiO^+ ont des valeurs respectives de 6,83 et 6,82 eV (**Tableau V-4**). Ces énergies sont inférieures à l'énergie fournie par l'absorption simultanée de deux photons. L'intensité relative de ces deux pics est en bon accord avec les valeurs d'énergies d'ionisation.

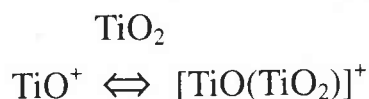
Tableau V-4 : Energies d'apparition et d'ionisation des espèces du titane

Espèces	Ti^+	TiO^+	TiO_2^+	Ti_2O_3^+	Ti_2O_4^+
	6.83 ^a	6.82 ^a	9.5 ^a	8.3 ^a	10.5 ^b

D'après Balducci. (**Balducci, 85**). Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen et par impact électronique. (a) Energie d'ionisation (b) Energie d'apparition.

L'énergie d'ionisation de l'espèce TiO_2 (9,5 eV) est également cohérente avec l'intensité de l'ion TiO_2^+ qui est d'un ordre de grandeur plus faible que celles de Ti^+ et TiO^+ . L'ionisation de TiO_2 nécessite un processus à 3 photons avec une très faible section efficace. Lobstein et coll. (**Lobstein, 95**) en utilisant une longueur d'onde ionisante de 266 nm (4,7 eV) (Nd-YAG quadruplé en fréquence) ont obtenu des spectres de masse de TiO_2 où l'ion TiO_2^+ était beaucoup plus abondant que ce que nous avons obtenu dans nos expériences. Ceci est également cohérent avec le fait que, dans nos expériences, les pics de la série $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^+$ soient faiblement détectés.

En revanche, l'agrégat Ti_2O_3^+ ($[\text{TiO}(\text{TiO}_2)]^+$) est abondant malgré une valeur énergie d'apparition de 8,3 eV. Nous pouvons considérer ceci comme un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme réactionnel impliquant l'ion TiO^+ (E.I. = 6,82 eV) et le neutre TiO_2 selon la réaction suivante :



Ceci suppose également une stabilité thermodynamique de l'agrégat formé. Enfin, Yu et coll. (**Yu, 85**) ont étudié les mécanismes de fragmentation par C.I.D. (Collision Induced Dissociation) du système d'agrégats titane - oxygène généré par F.A.B. (bombardement d'atomes rapides). Les expériences ont été effectuées sur des poudres de TiO_2 . Malgré les différences de conditions expérimentales, ces auteurs ont obtenus les même types d'agrégats que les nôtres. Chacun de ces agrégats a été isolé puis fragmenté (**Tableau V-5**). Les fragments neutres obtenus sont du type $(\text{TiO}_2)_n$.

Tableau V-5 : Résultats d'expériences de dissociation induite par collision (C.I.D.) effectuées sur des agrégats de titane-oxygène générés par bombardement d'atomes rapides (F.A.B.) (Yu, 85)

Agrégats avant dissociation	Ions fragments	Fragments neutres	Abondance relative des neutres
$Ti_4O_7^+$	$Ti_3O_5^+$	TiO_2	100
	TiO^+	$(TiO_2)_3$	25
$Ti_3O_5^+$	$Ti_2O_3^+$	TiO_2	25
	TiO^+	$(TiO_2)_2$	100
$Ti_2O_3^+$	TiO^-	TiO_2	100

II-2 Ions négatifs

Un spectre de masse de TiO_2 en mode négatif présenté à la **figure V-9**.

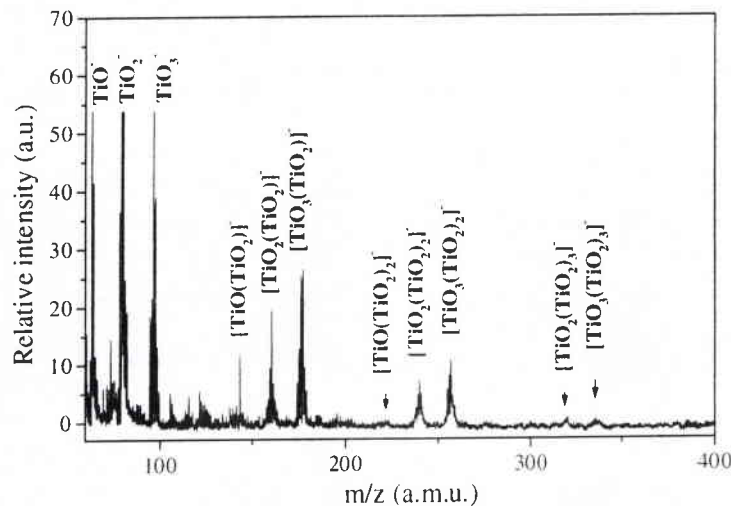


Figure V-9 : Spectre de masse de TiO_2 (355 nm) en mode négatif

Notons avant tout que l'ion Ti^- n'est pas détecté. Ceci peut être relié à la faible valeur de l'affinité électronique de l'atome de titane (0.079 eV). Le pic majoritaire est TiO_2^- mais TiO^- et TiO_3^- sont également très abondants. A ce stade, il est peu surprenant que les espèces $[TiO(TiO_2)_n]^+$, $[TiO_2(TiO_2)_n]^+$ et $[TiO_3(TiO_2)_n]^+$ (où $n=1-4$) soient également abondamment produits. Lorsque n est supérieur à 1, $[TiO_2(TiO_2)_n]^+$ et $[TiO_3(TiO_2)_n]^+$ dominent par rapport à

$[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$. Contrairement aux spectres positifs, les agrégats négatifs sont surstoéchiométrique en oxygène.

III PbTiO_3 et le mélange équimolaire PbO/TiO_2

III-1 Ions positifs

Un spectre de masse en mode positif de PbTiO_3 est présenté à la **figure V-10**.

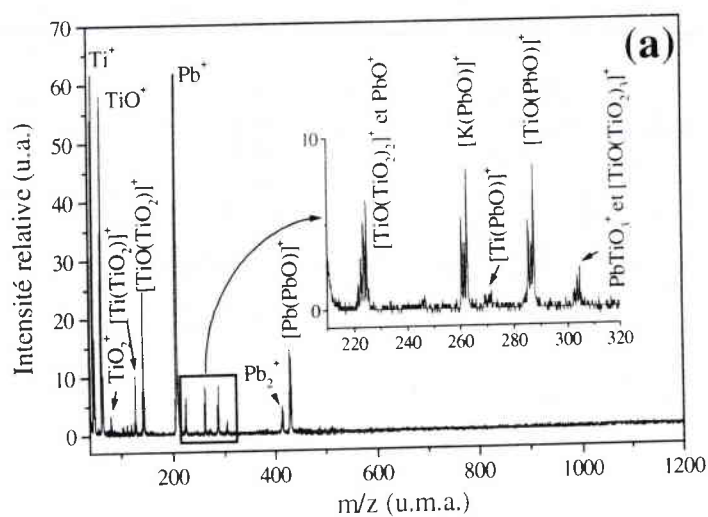


Figure V-10 : Spectre de masse de PbTiO_3 (ou PbO/TiO_2) (355 nm) en mode positif

Celui-ci est similaire au spectre de masse obtenu pour le mélange équimolaire PbO/TiO_2 (spectre non présenté ici). Ce qui suit concerne donc les deux composés. Les pics caractéristiques détectés dans le cas des oxydes mono-métalliques (PbO , TiO_2) sont présents, à savoir :

- Ti^+ , TiO^+ , $[\text{Ti}(\text{TiO}_2)_n]^+$, $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$ (où $n=1-3$),
- Pb^+ , Pb_2^+ , $[\text{Pb}(\text{PbO})]^+$, $[\text{PbO}(\text{PbO})]^+$.

Pour les deux composés analysés, Pb^+ domine par rapport à Ti^+ et inversement PbO^+ est moins abondant que TiO^+ . Leurs intensités relatives sont en accord à la

fois avec leur énergie d'ionisation et leur énergie de liaison TiO (6,96 eV) et PbO (3,95 eV) respectives. Le fait que l'intensité relative de l'ion PbO^+ soit plus faible que celle de l'ion TiO^+ peut être expliqué par la tendance de PbO à être facilement fragmenté et difficilement ionisable.

Certains des pics sont difficilement attribuables en raison d'interférences isobariques. Nous pouvons cependant estimer la contribution de chacun des deux pics grâce à leur distribution isotopique théorique et/ou en utilisant les informations provenant des spectres des oxydes primaires. Le **tableau V-6** montre les masses calculées et les résolutions en masse nécessaires pour distinguer deux pics concernés par les interférences. A titre d'exemple, le pic à la masse $m/z=224$ attribué à PbO^+ peut être aussi $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)]^+$ et la résolution nécessaire pour les distinguer doit être d'au moins 1500.

Tableau V-6 : Les pics concernés par les interférences isobariques.

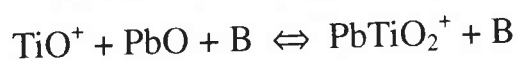
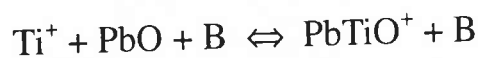
ions	masse calculée	ions	masse calculée	résolution*
$[\text{Ti}(\text{TiO}_2)_2]^+$	207.822952	Pb^+	207.976078	1400
$[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_2]^+$	223.817867	PbO^+	223.970993	1500
$[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_3]^+$	303.755644	PbTiO_3^+	303.908770	2000

* résolution minimale nécessaire pour distinguer les deux pics.

Une des caractéristiques les plus intéressantes du spectre est la détection d'agrégats mixtes : PbTiO^+ et PbTiO_2^+ . Le second est plus abondant que le premier. Le pic à la masse $m/z=304$ (**Tableau V-6**) peut être attribué à $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_3]^+$ et/ou à PbTiO_3^+ . En tenant compte de la distribution isotopique, on peut se rendre compte que le pic à $m/z = 304$ correspond aux deux espèces. Les pics à la masse $m/z = 39$ et 41 correspondant aux deux isotopes de l'ion alcalin K^+ , sont aussi fréquemment observés. Ceux-ci sont dus aux impuretés présentes dans l'échantillon. Une conséquence de la présence de K^+ dans le plasma de ces ions est la formation de l'agrégat mixte $[\text{K}(\text{PbO})]^+$. La détection

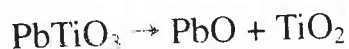
de cet espèce, dans le cas des deux composés PbTiO_3 et PbO/TiO_2 est un argument en faveur de la formation des agrégats mixtes par coalescence en phase gazeuse.

D'autre part, Ti^+ , TiO^+ et K^+ sont des constituants majeurs de la population ionique de la plume. Les séries $[\text{Pb}(\text{PbO})_n]^+$ et $[\text{PbO}(\text{PbO})_n]^+$ ainsi que $[\text{Ti}(\text{TiO}_2)]^+$ et $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)]^+$ sont présentes dans les deux spectres. A en juger les résultats obtenus sur les composés purs, ce fait suppose que les neutres PbO et TiO_2 sont présents dans la plume. Compte tenu de toutes ces observations ainsi que de la présence du pic correspondant à $[\text{K}(\text{PbO})]^+$, le processus de formation de PbTiO^+ et PbTiO_2^+ le plus probable doit mettre en jeu un mécanisme à trois corps entre le neutre PbO , les ions Ti^+ (ou TiO^+) et une espèce tampon B qui peut être un neutre ou un ion présent dans la plume, selon les réactions :



Nous pouvons donc alors suggérer que les agrégats métalliques binaires des réactions précédentes répondent aux formules empiriques : $[\text{Ti}(\text{PbO})]^+$ et $[\text{TiO}(\text{PbO})]^+$.

Outre la formation de ces agrégats mixtes, il est aussi intéressant de remarquer que le mécanisme de coalescence se déroule de manière quasi-indépendante pour les agrégats de titane/oxygène et de plomb/oxygène. Ceci peut s'expliquer pour PbTiO_3 par une décomposition thermique de la cible en oxydes de plomb et de titane :



Cette réaction est en accord avec la similarité des spectres de masse en mode positif de PbTiO_3 et PbO/TiO_2 .

III-2 Ions négatifs

Il existe aussi une grande similarité entre les empreintes spectrales de PbTiO_3 et le mélange équimolaire PbO/TiO_2 en mode négatif. Un spectre de masse en mode négatif de PbTiO_3 (ou PbO/TiO_2) est présenté **Figure V-11**. Là encore, les ions observés dans le cas des composés purs sont détectés :

- $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^-$, $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^-$ et $[\text{TiO}_3(\text{TiO}_2)_n]^-$ avec $n=1-5$
- Pb^- , PbO^- et PbO_2^-

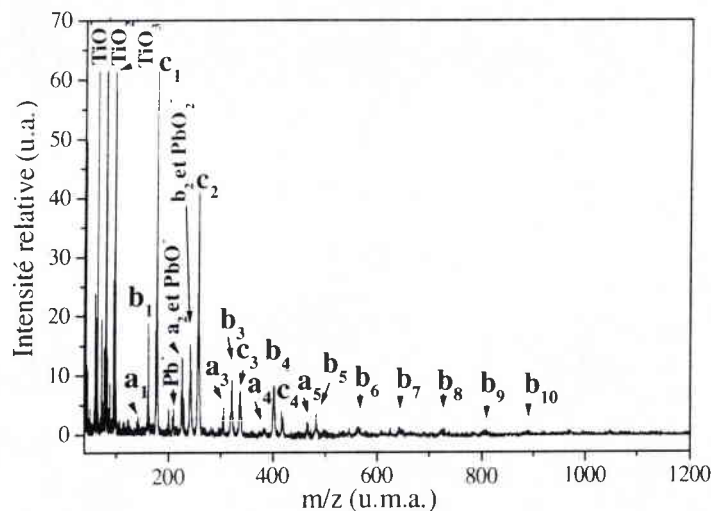


Figure V-11 : Spectre de masse de PbTiO_3 (ou PbO/TiO_2) (355 nm) en mode négatif.

a_n représente les agrégats de formule : $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^-$, b_n : $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^-$ et c_n : $[\text{TiO}_3(\text{TiO}_2)_n]^-$.

Le pic à la masse $m/z=240$ peut être attribué PbO_2^- à $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_2]^-$ et leur séparation nécessite une résolution de 1500. Cependant, en considérant les spectres des oxydes primaires ainsi que la distribution isotopique, on peut supposer que la contribution principale est apportée par l'agrégat de $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_2]^-$. On peut noter également que les agrégats de titane sont beaucoup plus abondants que les agrégats de plomb conformément aux spectres des oxydes primaires. Aussi, par opposition aux spectres enregistrés en mode positif, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'agrégats mixtes.

IV Cas du mélange molaire $Pb_3O_4/3 TiO_2$

La molarité du mélange $Pb_3O_4-TiO_2$ a été choisi de tel manière à conserver le rapport $Pb/Ti = 1$. Nous avons vu précédemment que l'ablation de Pb_3O_4 a donné lieu à une augmentation en taille et en nombre des agrégats de plomb-oxygène par rapport à PbO . L'étude du mélange $Pb_3O_4/3 TiO_2$ va nous permettre de discuter de l'effet du rapport $(Pb+Ti)/O$ sur la formation des agrégats.

IV-1 Ions positifs

Un spectre de masse de $Pb_3O_4/3 TiO_2$ en mode positif est présenté **Figure V-12**.

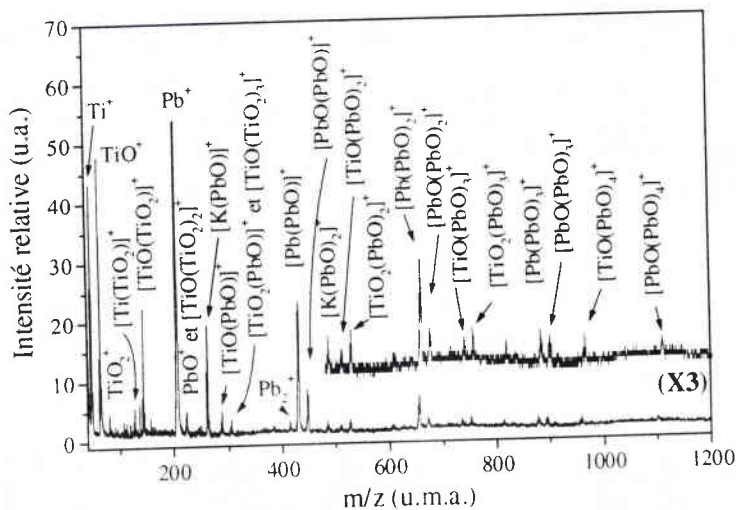


Figure V-12 : Spectre de masse du mélange $Pb_3O_4/3TiO_2$ (355 nm) en mode positif

Des agrégats de plus haute masse sont détectés. Les séries d'agrégats $[(Pb(PbO)_n)]^+$ et $[(PbO(PbO)_n)]^+$ sont identifiés jusqu'à la masse $m/z=1600$ ($n=4$). Par contre, les agrégats du système titane-oxygène restent inchangés par rapport aux deux composés précédents. Les agrégats mixtes $[Ti(PbO)]^+$, $[TiO(PbO)]^+$ et $[TiO_2(PbO)]^+$ sont à nouveau détectés. De plus, deux d'entre eux : $[TiO(PbO)]^+$ et $[TiO_2(PbO)]^+$ sont le fruit d'une coalescence avec le neutre PbO . Ainsi, des agrégats de formule $[TiO(PbO)_n]^+$ and $[TiO_2(PbO)_n]^+$ ($n=1-4$) ont été identifiés

jusqu'à une masse d'environ $m/z = 1000$. Ces observations confirment le mécanisme réactionnel à trois corps décrit précédemment. Ceci est également en parfait accord avec l'augmentation de l'intensité du pic $[K(PbO)]^+$ ainsi qu'avec la détection de l'agrégat $[K(PbO)_2]^+$. Une des conséquences de ce phénomène est la diminution du nombre d'agrégats de haute masse du système plomb - oxygène par rapport à ce qui a été observé pour Pb_3O_4 . Ceci peut s'expliquer par une compétition entre l'agrégation du neutre PbO sur les espèces du plomb et sur le potassium et le titane (agrégats mixtes). Ceci a déjà été observé par Mele et coll (**Mele, 90**) dans le cas d'un mélange $CuO/SrCO_3$: les espèces mixtes formées répondaient à la formule $[Cu(SrO)_n]^+$. Ces auteurs ont observé que la présence de ces espèces s'accompagnait d'une diminution de l'intensité des pics des agrégats du système strontium - oxygène.

IV-2 Ions négatifs

Comme dans le cas de $PbTiO_3$, le spectre de masse des ions négatifs du mélange $Pb_3O_4/3 TiO_2$ (**Figure V-13**) est dominé par l'agrégation du neutre TiO_2 . Il se distingue de celui-ci par le rendement de l'agrégation.

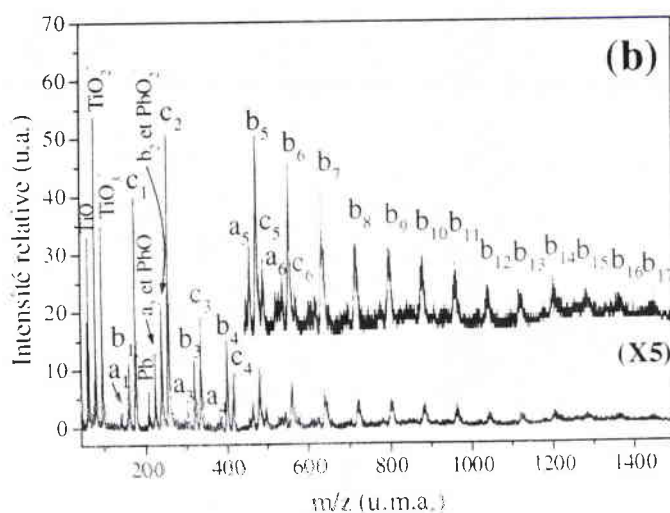


Figure V-13 : Spectre de masse du mélange $Pb_3O_4/3TiO_2$ (355 nm) en mode négatif.
 a_n représente les agrégats de formule : $[TiO(TiO_2)_n]^-$, b_n : $[TiO_2(TiO_2)_n]^-$ et c_n : $[TiO_3(TiO_2)_n]^-$.

Les agrégats $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$ ($n \leq 17$) sont clairement détectés jusqu'à une masse de $m/z = 1600$. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une grande densité numérique de neutre TiO_2 et/ou de sa réactivité plus accrue avec les précurseurs négatifs. Cependant, il est surprenant que l'agrégation soit plus importante que dans le cas de TiO_2 . Ceci supposerait que les espèces du plomb soient impliquées dans la formation des agrégats de titane - oxygène. Il peut être suggéré que les espèces du plomb jouent le rôle d'espèces tampon dans un processus de collision à 3 corps.

Il est important de noter que la comparaison directe des intensités relatives aux agrégats de haute masse avec celles des espèces atomiques n'est pas si triviale. En effet, l'efficacité du détecteur évolue suivant les plages de masse. Aussi, la diminution de l'intensité des pics lorsque la masse augmente ne reflète donc pas tout à fait les abondances relatives des ions détectés. Par conséquent, il se peut que les agrégats de haute masse soient plus abondants que ne le montre le spectre. Ce phénomène peut poser problème si on s'intéresse à une quantification des espèces du plasma, ce qui n'est pas notre objectif premier. Pour résumer, nous présentons dans le **Tableau V-7** les ions et agrégats détectés pour chaque composé ablaté en mode négatif et positif.

Tableau V-7 : Bilan des espèces ioniques détectées pour tous les composés étudiés en mode négatif et positif.

PbO	Pb ₃ O ₄	TiO ₂	PbTiO ₃	PbO/TiO ₂	Pb ₃ O ₄ /3TiO ₂
Ions positifs					
Pb⁺	Pb⁺	Ti⁺	Ti⁺	Ti⁺	Ti⁺
<i>PbO⁺</i>	<i>PbO⁺</i>	TiO⁺	TiO⁺	TiO⁺	TiO⁺
<i>[Na(PbO)]⁺</i>	<i>[Na(PbO)]⁺</i>	<i>[Ti(TiO₂)_n]⁺</i>	<i>[Ti(TiO₂)]⁺</i>	<i>[Ti(TiO₂)]⁺</i>	<i>[Ti(TiO₂)]⁺</i>
<i>[K(PbO)]⁺</i>	<i>[K(PbO)]⁺</i>	<i>c</i>[TiO(TiO₂)_n]⁺	<i>e</i>[TiO(TiO₂)_n]⁺	<i>e</i>[TiO(TiO₂)_n]⁺	<i>i</i>[TiO(TiO₂)_n]⁺
<i>Pb₂⁺</i>	<i>Pb₂⁺</i>	<i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁺</i>	<i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁺</i>	<i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁺</i>	<i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁺</i>
<i>a</i>[Pb(PbO)_n]⁺	<i>b</i>[Pb(PbO)_n]⁺		Pb⁺	Pb⁺	Pb⁺
<i>a</i>[PbO(PbO)_n]⁺	<i>b</i>[PbO(PbO)_n]⁺		<i>PbO⁺</i>	<i>PbO⁺</i>	<i>PbO⁺</i>
			<i>[K(PbO)]⁺</i>	<i>[K(PbO)]⁺</i>	<i>[K(PbO)_n]⁺</i>
			<i>[Ti(PbO)]⁺</i>	<i>[Ti(PbO)]⁺</i>	<i>[Ti(PbO)]⁺</i>
			<i>[TiO(PbO)]⁺</i>	<i>[TiO(PbO)]⁺</i>	<i>j</i>[TiO(PbO)_n]⁺
			<i>[TiO₂(PbO)]⁺</i>	<i>[TiO₂(PbO)]⁺</i>	<i>k</i>[TiO₂(PbO)_n]⁺
			<i>Pb₂⁺</i>	<i>Pb₂⁺</i>	<i>Pb₂⁺</i>
			<i>[Pb(PbO)]⁺</i>	<i>[Pb(PbO)]⁺</i>	<i>l</i>[Pb(PbO)_n]⁺
			<i>[PbO(PbO)]⁺</i>	<i>[PbO(PbO)]⁺</i>	<i>m</i>[PbO(PbO)_n]⁺
Ions négatifs					
Pb ⁻	Pb⁻	TiO⁻	TiO⁻	TiO⁻	TiO ⁻
PbO⁻	PbO⁻	TiO₂⁻	TiO₂⁻	TiO₂⁻	TiO₂⁻
PbO ₂ ⁻	PbO ₂ ⁻	TiO₃⁻	TiO₃⁻	TiO₃⁻	TiO ₃ ⁻
	<i>[Pb(PbO)]⁻</i>	<i>[TiO(TiO₂)_n]⁻</i>	<i>f</i> [TiO(TiO ₂) _n] ⁻	<i>f</i> [TiO(TiO ₂) _n] ⁻	<i>n</i> [TiO(TiO ₂) _n] ⁻
	<i>[PbO(PbO)]⁻</i>	<i>d</i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁻	<i>g</i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁻	<i>g</i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁻	<i>o</i>[TiO₂(TiO₂)_n]⁻
	<i>[PbO₂(PbO)]⁻</i>	<i>d</i>[TiO₃(TiO₂)_n]⁻	<i>h</i>[TiO₃(TiO₂)_n]⁻	<i>h</i>[TiO₃(TiO₂)_n]⁻	<i>p</i>[TiO₃(TiO₂)_n]⁻
			Pb⁻	Pb⁻	Pb⁻
			PbO⁻	PbO⁻	PbO⁻
			PbO ₂ ⁻	PbO ₂ ⁻	PbO ₂ ⁻

Les ions notés en gras sont les ions dominant et ceux en italique sont faiblement détectés. Valeurs de n : (a) 1-2, (b) 1-4, (c) 1-3, (d) 1-3, (e) 1-3, (f) 1-3, (g) 1-9, (h) 1-4, (i) 1-3, (j) 1-4, (k) 1-3, (l) 1-3, (m) 1-4, (n) 1-6, (o) 1-17, (p) 1-6.

Globalement, les ions positifs paraissent moins contribuer au transport de l'oxygène que les ions négatifs qui sont pour la plupart excédentaires en oxygène. C'est le cas en particulier pour les agrégats du système Ti-O.

La similarité observée en comparant les spectres de PbTiO_3 et du mélange équimolaire PbO/TiO_2 révèle que pour un oxyde donné, le processus de formation des agrégats dépend de son rapport métal/oxygène plutôt que de sa forme chimique. Ceci est en accord avec la possibilité d'obtenir un film mince de PbTiO_3 à partir d'une cible de PbTiO_3 ainsi que par ablation alternée de cible de PbO et de TiO_2 (Funakoshi, 94).

V Etude des films de PbTiO_3 synthétisés sous oxygène 18 par microsonde laser FTMS

Nous avons vu précédemment que l'oxygène ambiant réagissait dans la plume d'ablation pour produire des agrégats métalliques ou bimétalliques. La question que l'on peut se poser est de savoir si l'oxygène gazeux se fixe préférentiellement sur le plomb ou sur le titane. Pour ce faire, nous nous sommes proposés d'étudier les produits d'ablation de films réalisés sous oxygène 18 par Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier en utilisant un laser d'ablation/ionisation à 355 nm. Cette étude a donc consisté à examiner l'influence de la teneur en oxygène 18 dans le film (mesurée par SIMS) sur les rapports isotopiques pour les ions PbOH^+ et TiO^+ détectés par FTMS. Ces derniers ont été choisis de part leur intensité élevée mesurée lors des expériences FTMS. De plus, ceci peut constituer une autre démarche de mesure isotopique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) par l'intermédiaire des deux ions cités précédemment.

Dans un premier temps, un film élaboré par PLD sous atmosphère d'oxygène naturelle a été analysé, ceci dans le but de comparer les rapports isotopiques des ions aux valeurs théoriques et de valider les mesures. Dans une seconde étape,

les spectres de masse des films élaborés sous atmosphère d'oxygène 18 ont été enregistrés. Nous avons analysé les films 2 et 6 qui contenaient des teneurs en ^{18}O de respectivement 39 et 58 %. Le choix de ces deux films a été déterminé par la grande différence de leur teneur en ^{18}O .

V-1 Mesures des intensités isotopiques naturelles des ions

V-1-1 Analyse du film réalisé sous oxygène naturel

Le film 3 (chapitre III) élaboré sous oxygène naturelle et de structure perovskite a été analysé. Les analyses ont été effectuées dans la cellule source. Dans un premier temps, des essais ont été effectués dans la cellule analyse. Nous avons observé une nette diminution du signal qui ne permettait pas d'effectuer des mesures convenables de rapport des intensités.

Il n'a pas été possible d'obtenir une optimisation des séquences qui permette de détecter à la fois les signaux optimisés de TiO^+ et de PbOH^+ sur le même spectre. La détection de TiO^+ est optimale à 3.10^8 W/cm^2 et à cette longueur d'onde (355 nm), le pic de PbOH^+ est très mal résolu ou n'est pas détecté du tout. La détection de ce dernier est optimale pour une irradiance de 5.10^7 W/cm^2 .

Les distributions isotopiques mesurées des deux ions sont présentés **Figure V-14 (a)**. Nous les avons comparés à leur spectre simulé respectif (**Figure V-14(b)**) en choisissant une résolution fixée arbitrairement à 5000.

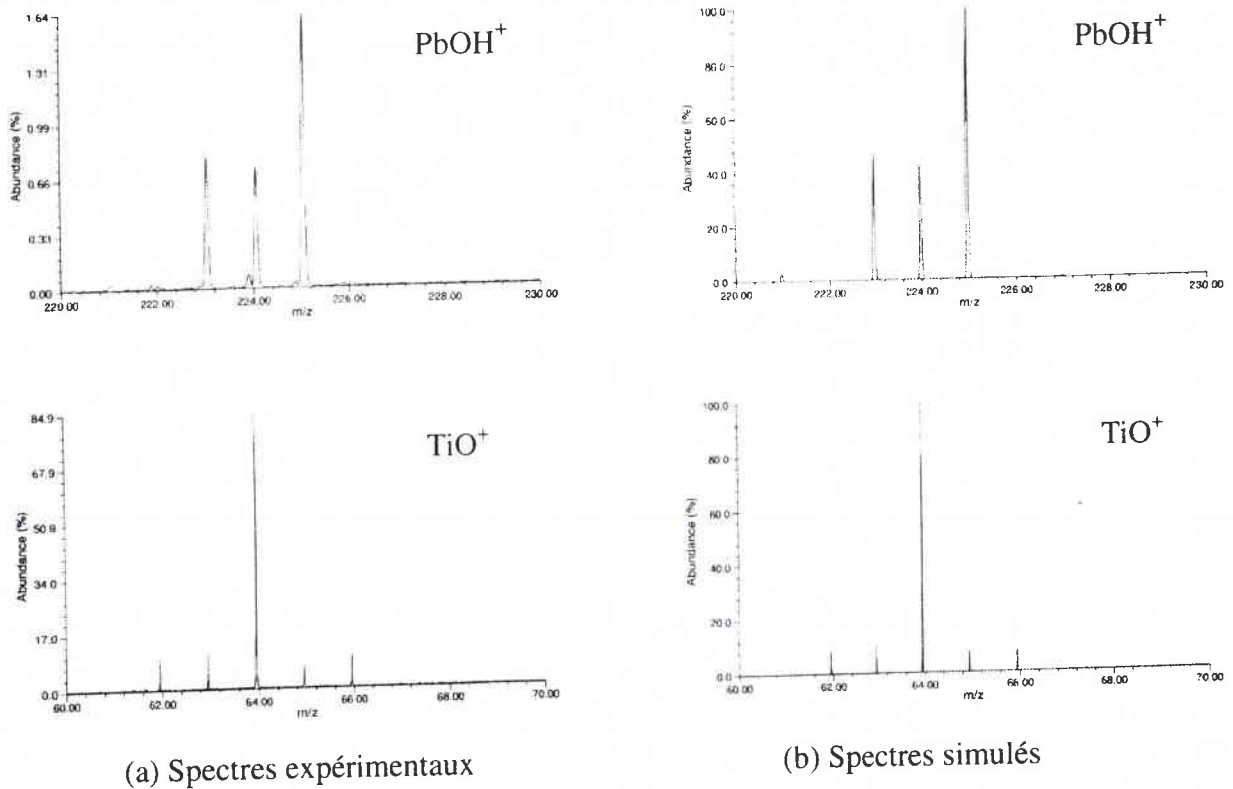


Figure V-14 : Distributions isotopiques des ions TiO^+ et PbOH^+ obtenus par ionisation à 355 nm d'un film de PbTiO_3 réalisé sous atmosphère d'oxygène naturelle ; spectres FTMS expérimentaux (a), spectres simulés (b).

Le spectre montre que la distribution isotopique mesurée de l'ion PbOH^+ est en excellent accord avec celle du spectre simulé. Néanmoins, dans le cas de l'ion TiO^+ , on observe une légère différence des valeurs d'intensités relatives des isotopes de masse $m/z=46,47, 49$ et 50 . Ceci peut être attribué aux paramètres instrumentaux (mode d'excitation).

V-1-2 Analyse statistique des rapports isotopiques

Afin d'apprécier plus finement les différences entre les valeurs théoriques et les valeurs calculées, une série de mesures des intensités relatives des pics isotopiques de chacun des deux ions a été effectuée. Ces mesures sont le résultat d'une moyenne des intensités des pics isotopiques relevées sur 15 spectres. Nous rappelons que chaque spectre résulte de l'accumulation de 100 tirs. Les impacts

laser ont été effectués au centre du film vers la périphérie. Nous n'avons pas noté de variations des rapports isotopiques durant ce balayage, ce qui implique que les films sont chimiquement homogènes. Les intensités des pics ont été normalisées par rapport à l'isotope majoritaire. Le **tableau V-8** présente une comparaison des intensités mesurées moyennes des isotopes avec les intensités calculées. Les incertitudes sur les intensités mesurées ont été établies à partir des calculs d'écart-type. Il rassemble également les combinaisons isotopiques des éléments ainsi que les masses calculées correspondantes.

Tableau V-8 : comparaison des intensités relatives des isotopes aux valeurs calculées (film3, oxygène naturel)

	Isotopes	Masse calculée	Intensités mesurées	Intensités calculées
TiO ⁺	⁴⁶ Ti ¹⁶ O ⁺	61,946994	14,54±2,28	10,84
	⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺	62,946130	17,92±2,55	10,07
	⁴⁸ Ti ¹⁶ O ⁺	63,942313	100	100
	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺	64,942237	10,92±1,87	7,45
	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺	65,939158	12,94±3,29	7,32
	⁴⁸ Ti ¹⁸ O ⁺	65,946558	-	0,2
PbOH ⁺	²⁰⁴ Pb ¹⁶ O ¹ H ⁺	220,975211	2,8±0,2	2,67
	²⁰⁶ Pb ¹⁶ O ¹ H ⁺	222,976631	45,72±2,00	45,99
	²⁰⁷ Pb ¹⁶ O ¹ H ⁺	223,978063	41,64±2,83	42,18
	²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ¹ H ⁺	224,978818	100	100
	²⁰⁸ Pb ¹⁸ O ¹ H ⁺	226,983063	-	0,2

Il apparaît que les intensités absolues des isotopes 46,47,48 et 50 mesurées pour l'ion TiO⁺ sont supérieures de 30 à 40 % aux valeurs théoriques comme nous l'avons observé sur les spectres. Néanmoins, leurs écarts relatifs sont en accord avec les valeurs calculées. Les mesures correspondant à l'ion PbOH⁺ montrent une distribution dont les intensités sont proches à moins de 1% près des valeurs calculées.

V-2 Mesures des distributions isotopiques des films riches en oxygène 18

V-2-1 Analyses des spectres

La **figure V-15** représente les distributions isotopiques des ions TiO^+ et PbOH^+ obtenus pour les deux films riches en oxygène 18. Chacun des spectres a été obtenu dans les mêmes conditions que le spectre correspondant obtenu pour le film réalisé sous oxygène 16.

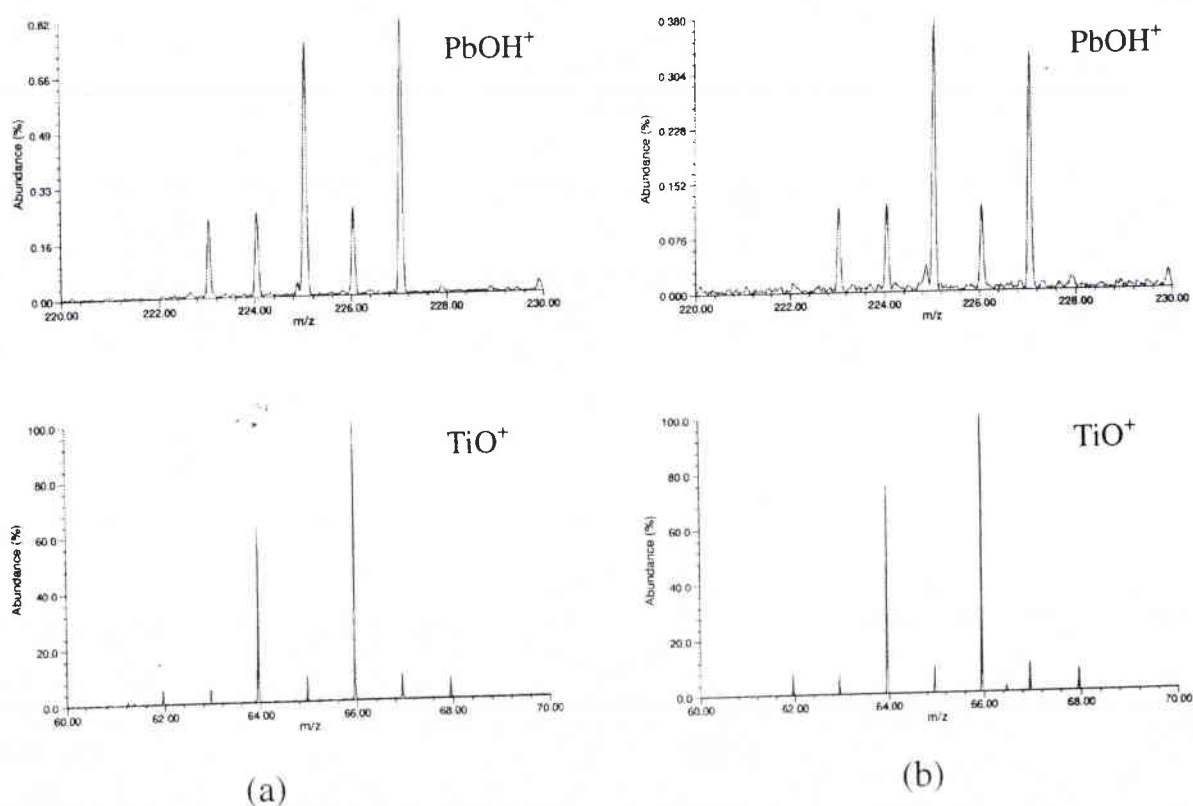


Figure V-15: Distribution isotopique des ions TiO^+ et PbOH^+ correspondant aux films réalisés sous oxygène 18. (a) film 2 (38% ^{18}O), (b) film 6 (58% ^{18}O)

Une approche qualitative des distributions isotopiques correspondant aux deux films permet d'observer l'effet de l'oxygène 18 sur le rapport isotopique des deux ions. Dans le cas de l'ion PbOH^+ , elle se traduit par la détection de deux pics supplémentaires aux masses $m/z=227$ et 226 dus à la contribution de l'oxygène 18 : ces pics correspondent respectivement aux ions $^{207}\text{Pb}^{18}\text{OH}^+$ et $^{208}\text{Pb}^{18}\text{OH}^+$.

Nous notons également une augmentation de l'intensité relative des pics $m/z = 223, 225$ et 226 par comparaison au film de référence. Dans les cas de TiO^+ , la contribution de l'oxygène 18 se traduit par la présence de deux pics supplémentaires à $m/z = 67$ et 68 qui correspondent aux ions $^{49}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$ et $^{50}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$ ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité relative du pic à $m/z=66$ qui correspond à la contribution de l'ion $^{48}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$. Ces résultats sont rassemblés dans le **tableau V-9**.

Tableau V-9 : Isotopes détectés

	Isotopes	Masse
TiO^+	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	62
	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	63
	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+ / ^{46}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$	64
	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+ / ^{47}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$	65
	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+ / ^{48}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$	66
	$^{49}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$	67
	$^{50}\text{Ti}^{18}\text{O}^+$	68
	PbOH^+	$^{204}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{206}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ / ^{204}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$		223
$^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$		224
$^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ / ^{206}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$		225
$^{207}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$		226
$^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$		227

Les ions imprimés en gras correspondent à la contribution majeur à l'intensité totale du pic ainsi que les pics ne possédant qu'un seul isotope de l'oxygène.

V-2-2 Comparaison des rapports isotopiques des ions

Pour chacun des deux films, les rapports des intensités des ions $I(^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+)/I(^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+)$ pour PbOH^+ ainsi que $I(^{50}\text{Ti}^{18}\text{O}^+)/I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$ et $I(^{49}\text{Ti}^{18}\text{O}^+)/I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$ pour TiO^+ ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le **tableau V-10**.

Tableau V-10 : Comparaison du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ à partir du rapport des intensités des isotopes de PbOH^+ et TiO^+ pour chacun des deux films.

	PbOH^+		TiO^+	
	$I(^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^1\text{H}^+)/I(^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+)$	$I(^{49}\text{Ti}^{18}\text{O}^+)/I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$	$I(^{50}\text{Ti}^{18}\text{O}^+)/I(^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$	
Film 2 (^{18}O 38%)	$3 \pm 0,4$	$1,57 \pm 0,3$	$1,43 \pm 0,18$	
Film 6 (^{18}O 58%)	$2,8 \pm 0,15$	$1,23 \pm 0,11$	$1 \pm 0,09$	

Rappelons que les résultats concernant l'ion PbOH^+ ne peuvent être confrontés à ceux concernant l'ion TiO^+ étant donné que l'optimisation de la détection de ces ions a nécessité des conditions expérimentales différentes. Néanmoins, les conditions pour un ion donné sont les mêmes pour les deux films.

Il apparaît que pour l'ion PbOH^+ , le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ semble peu affecté par la teneur en oxygène 18. Dans le cas de TiO^+ , on note que le film contenant le plus fort taux d'oxygène 18 (d'après les mesures SIMS) présente un rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ plus faible.

Les résultats montrent que la détermination par FTMS de la teneur en oxygène 18 dans un film d'oxyde bimétallique (Pb-Ti-O) est difficilement exploitable puisque l'ionisation laser perturbe la distribution initiale des agrégats oxygénés étant donné que le plasma est le siège de réactions d'échange. En revanche, ces expériences constituent une preuve supplémentaire d'une contribution plus importante du plomb au transport de l'oxygène gazeux puisque l'on constate que les rapports des isotopes de l'ion PbOH^+ sont identiques quelle que soit la teneur initiale dans le film en oxygène 18 (38 ou 58 %). Plus la teneur en ^{18}O est élevée, plus la ségrégation de l'oxygène vers le plomb est importante en phase gazeuse. La nette décroissance des rapports isotopiques du titane, quand la teneur en ^{18}O est plus élevée, va également dans le sens d'une capture préférentielle de l'oxygène vers le plomb conformément à l'endothermicité de la formation de l'oxyde PbO évoquée dans le chapitre précédent.

Ces premières expériences méritent d'être approfondie par l'étude de composés à différente teneur en ^{18}O sur une gamme étendue. Il serait également intéressant, sur le plan purement analytique, d'étudier la faisabilité d'une quantification par FTMS, de mélanges d'oxydes monométalliques à teneur variable en ^{18}O (mélange $(\text{Pb}^{18}\text{O} - \text{Pb}^{16}\text{O})$, par exemple).

* * *

Bibliographie

- Balducci G.**, Gigli G., Guido M., *J. Chem. Phys.*, 83, 1985, 1913-1921
- Barnes N.R.**, Dat R., Lichtenwalner D.J., Schreiner A.F., Auciello O., Hankins O.E., *Chem. Mat.*, 7, 1995, 477-485
- Becker C.H.**, Pallix J.B., *J. Appl. Phys.*, 64(10), 1988, 5152-5156
- Chaoui N.**, Millon E., Muller J.F., *Chem. Mater.*, accepté en septembre 1998
- Drowart J.**, Colin R., Exsteen G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 61, 1965, 1376
- Funakoshi H.**, Fumoto K., Okuyama M., Hamakawa Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1994, 5262-5264
- Gibson J.K.**, *J. Appl. Phys.*, 78(2), 1995, 1274-1280
- Handbook of Chemistry and Physics**, 73^e edition, CRC Press, Boca Raton, Floride, 1992
- Lobstein N.**, Millon E., Hachimi A., Muller J.F., Alnot M., Ehrhardt J.J., *Appl. Surf. Sci.*, 89, 1995, 307-321
- Maunit B.**, Hachimi A., Calba P.J., Krier G., Muller J.F., *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 9, 1995, 225-229
- Mele A.**, Consalvo D., Stranges D., Giardini-Guidoni A., Teghil R., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 95, 1990, 359-373
- Polack M.L.**, Gilles M.K., Gunion R.F., Lineberger W.C., *Chem. Phys. Lett.* 210 (1,2,3), 1993, 55-60
- Popovic A.**, Lesar A., Gucek M., Bencze L., *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 11, 1997, 459-467
- Verdun F.**, Krier G., Muller J.F., *Anal. Chem.*, 59 (10), 1987, 1383-1387
- Yu W.**, Freas R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1985, 1913-1921

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

La synthèse de films de perovskite PbTiO_3 par PLD (Pulsed Laser Deposition) nécessite la maîtrise de paramètres expérimentaux, en particulier le choix judicieux du couple « pression d'oxygène - température du substrat » permettant d'éviter la formation de la phase pyrochlore. En premier lieu, il est nécessaire d'utiliser une cible de PbTiO_3 enrichie à 10% en PbO pour combler les pertes en plomb dues à sa volatilité. Les autres paramètres optimisés sont les suivants : longueur d'onde du laser d'ablation : 266 nm ; fluence de $1,5 \text{ J/cm}^2$; pression d'oxygène dans l'enceinte d'ablation de 30 Pa ; substrat de platine maintenu à 550°C . Dans ces conditions, les films obtenus de structure perovskite monophasée présentent une structure granulaire avec une distribution en taille de grains relativement homogène (200 à 600 nm) compatible avec de bonnes caractéristiques ferroélectriques.

Pour étudier les mécanismes de transfert et d'incorporation de l'oxygène dans le film pendant la synthèse PLD, nous nous sommes appuyés sur des expériences basées sur le traçage par l'isotope 18 de l'oxygène. Pour ce faire, des films ont été préparés sous atmosphère d' $^{18}\text{O}_2$ en modulant certains paramètres expérimentaux (fluence et fréquence de tir du laser) afin d'évaluer par des analyses en SIMS Dynamique, les parts respectives des différentes voies d'incorporation de l'oxygène.

Dans nos conditions expérimentales, la majeure partie de l'oxygène (environ 55%) incorporé dans le film provient directement de la cible. Le complémentaire de cette contribution (environ 45%) est le résultat de plusieurs phénomènes ayant lieu pendant le processus de déposition proprement dit et pendant la phase de refroidissement. La contribution principale (<20%) est due aux réactions d'échanges (collision, dissociation, réactions d'agrégation) entre la plume d'ablation et la phase gazeuse enrichie en oxygène. L'interaction directe entre la cible ablatée et la phase gazeuse induit des réactions d'échange d'oxygène en faible proportion (quelques pour cent). De même, l'oxygène de la phase gazeuse

peut s'adsorber à la surface du film et diffuser dans le film entre deux tirs laser. Ce phénomène est corrélé avec la structure granulaire du film mais il ne représente que quelques pour cent dans le processus d'incorporation de l'oxygène. En revanche, le refroidissement du film après la phase de dépôt est une étape importante (8-10%) de l'incorporation de l'oxygène par diffusion pour obtenir la bonne stœchiométrie. Ceci est évidemment facilité par la température élevée du substrat.

Enfin, signalons que ces résultats ont fait l'objet d'une communication orale présentée à l'EMRS Spring Meeting de Strasbourg en juin 1998 (avec le proceeding correspondant) ainsi que d'une publication soumise récemment à *Mat. Chem. Phys.* Si les résultats obtenus donnent un schéma d'ensemble des modes de transport et d'incorporation de l'oxygène, les mécanismes de condensation des espèces ablatées sur le substrat et les mécanismes de diffusion de l'oxygène dans le film en cours de croissance sont encore mal connus.

L'utilisation de l'ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LMMS) nous a permis en second lieu d'étudier les espèces ionisées générées lors de l'ablation laser de PbTiO_3 . Pour bien comprendre les différents processus de formation des agrégats ionisés et déduire la prépondérance de certaines espèces neutres dans la plume d'ablation, nous avons analysé finement les spectres de masse obtenus en mode de détection positive et négative suite à l'ablation/ionisation des oxydes monométalliques PbO , TiO_2 , Pb_3O_4 et des mélanges correspondants. En particulier, nous montrons que pour PbO , l'utilisation d'une longueur d'onde d'ionisation résonante (283,3 nm) permet d'enrichir l'information spectrale (*N. Chaoui, 96*). De l'ensemble des résultats obtenus qui ont été acceptés pour publication dans *Chem. Mater.*, on peut relever les conclusions suivantes. Les agrégats ionisés sont formés par des réactions d'addition à partir d'ions précurseurs plutôt que par éjection directe de la cible. Un fait intéressant à noter est la formation d'agrégats positifs mixtes

contenant le plomb et le titane alors que ceux-ci ne sont pas détectés en mode d'ionisation négative. La similitude des empreintes spectrales de PbTiO_3 et du mélange PbO/TiO_2 est en bon accord avec la possibilité d'obtenir des films de perovskite à partir de cibles de PbTiO_3 (Tabata, 93) ou à partir de l'ablation successive de TiO_2 et de PbO (Funakoshi, 94).

Les différentes espèces neutres et ionisées sont responsables de la stœchiométrie des films de perovskite produits par PLD. D'une part, les agrégats ionisés monométalliques possèdent différentes valeurs du rapport M/O : les agrégats positifs sont plutôt déficients en oxygène alors que les agrégats négatifs en sont plutôt excédentaires. Mais l'ensemble des agrégats monométalliques peuvent être considérés comme étant globalement proches de la stœchiométrie voulue en oxygène. Cependant, l'ablation laser de composés Pb-Ti-O induit la formation d'agrégats ionisés bimétalliques favorables au transport de l'oxygène. D'autre part, les espèces neutres (principalement PbO et TiO_2 comme l'ont suggérées les réactions d'agrégation) sont des espèces importantes pour le transport de l'oxygène. Le transfert de TiO_2 étant pratiquement stœchiométrique (Lobstein, 95), la perte en oxygène peut être attribuée à PbO du fait de sa volatilité importante sous l'effet de la température du substrat et de la faible énergie de liaison plomb-oxygène.

Les premières analyses effectuées par FT-ICR-MS semblent confirmer les processus d'échange entre les éléments métalliques Pb et Ti avec l'oxygène au niveau de la formation des agrégats oxygénés ce qui rend très délicates les tentatives de quantification du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans ce type de films d'oxydes bimétalliques. Dans cette optique, d'autres investigations doivent être menées sur des composés chimiquement plus simples (oxyde monométallique).

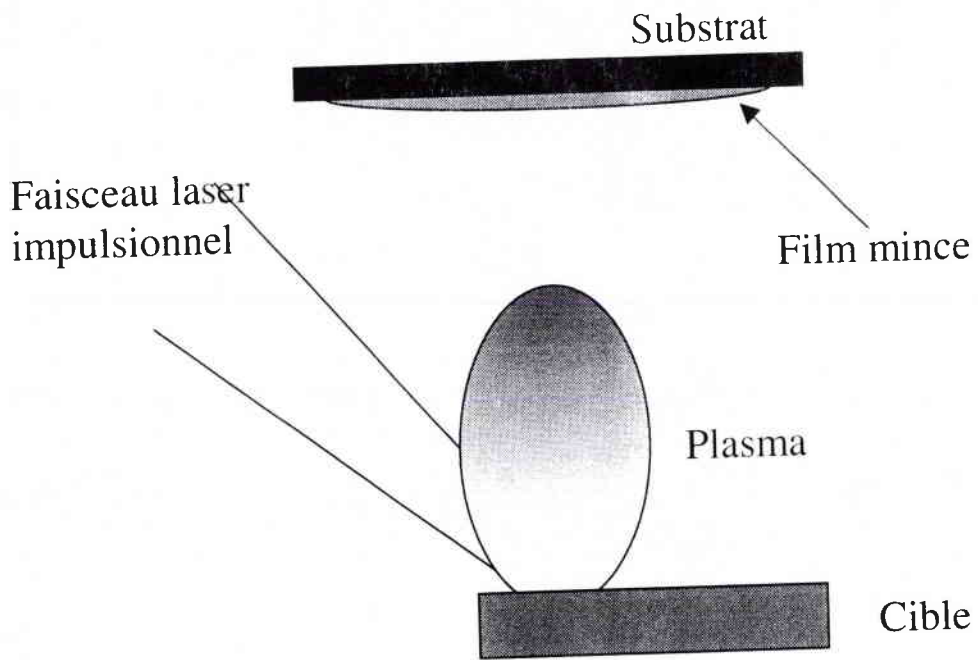
En résumé, la méthodologie employée qui consiste à caractériser des films de composition structurale connue et maîtrisée en corrélation étroite avec l'étude de la plume d'ablation par spectrométrie de masse contribue notablement à la connaissance des processus d'ablation.

Sur le plan mécanistique, les études menées sur PbTiO_3 peuvent être élargies bien entendu à d'autres oxydes. Mais elles pourraient également s'appuyer sur d'autres moyens d'investigation des plumes d'ablation tels que la spectrométrie d'émission qui pourrait en particulier s'avérer utile pour l'étude du neutre PbO ; cette espèce constitue en effet un des points clé du transport de l'oxygène et donc du transfert de la stœchiométrie de PbTiO_3 .

Sur le plan des applications (mémoires non volatiles, capteurs d'ultrasons, détecteurs de rayonnement infrarouge par exemple), on peut maintenant envisager de préparer des films de PbTiO_3 dans le but d'effectuer une étude des propriétés électriques pour en préciser les caractéristiques ferroélectriques. Cela nécessite une optimisation de l'enceinte d'ablation laser du laboratoire afin de la rendre plus performante et une mise en place de collaboration avec un laboratoire spécialisé dans le domaine, soit en relation avec un groupe de physiciens « local », soit dans le cadre du GdR « Lasermat » du CNRS dont le laboratoire est membre.

* * *

Annexe 1 : Schéma de principe de la PLD



Annexe 2 : Notations de Kröger-Vink

Notation

Chaque type de défaut d'un oxyde MO est décrit par deux lettres, l'une décrit le type de défaut (le symbole principal), l'autre en indice le site occupé par ce défaut.

Le symbole principal peut être :

V	lacune
M	atome de métal
O	atome d'oxygène
E	atome étranger

Et l'indice :

M	site cationique
O	site anionique
i	site interstitiel

On aura par exemple :

V_M	lacune de métal
O_i	atome d'oxygène interstitiel
V_O	lacune d'oxygène
E_M	atome étranger dans un site cationique

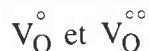
Charge des défauts

On considère des "charges effectives" par rapport au cristal ionique, considéré comme parfait et dans lequel les atomes sont pris comme étant neutres. Cette neutralité est représenté par le symbole "x" en exposant.

Lorsqu'il se forme une lacune d'oxygène dans le réseau, si les deux charges négatives restent localisées dans le réseau, ce dernier n'est pas perturbé électriquement et la lacune est notée :



Si un des deux électrons ou les deux deviennent libres, la lacune sera notée respectivement :

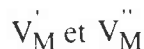


(le point désigne une charge positive par rapport au cristal parfait.

De la même manière, s'il manque un atome de métal M dans un oxyde MO, si les deux charges positives (trou) restent localisées sur le site, la lacune est notée :



et : si un des trous ou les deux deviennent libres.



On peut appliquer dans le cas d'un cristal neutre, l'équation de neutralité électrique :

$$\sum(\text{charge effective}) = 0$$

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : Diagramme schématique de l'énergie des électrons dans un semiconducteur irradié montrant le plasma d'électrons échangeant de l'énergie avec le réseau et le faisceau laser. (Von Allmen, 95)

Figure I-2 : Schéma montrant la forme du plasma au bout d'un temps de l'ordre de la nanoseconde (a), microseconde (b) dizaine de microseconde (c)

Figure I-3 : Schéma représentant les quatre étapes de la formation d'un oxyde neutre d'après le modèle du harpon (Levine, 87)

Figure I-4 : Ionisation d'un atome A par absorption d'un photon

Figure I-5 : Ionisation d'un atome A par absorption simultanée de plusieurs photons

Figure I-6 : Schéma du mécanisme d'ionisation le plus simple par résonance : l'atome est ionisé par deux photons de même énergie via un seul état excité.

Figure I-7 : Evolution du taux d'ablation en fonction du temps

Figure I-8 : Courbes d'énergie potentielle de l'oxygène (Okabe, 78)

Chapitre II

Figure II-1 : structure cristallographique du titanate de plomb au dessus du point de Curie (a), en dessous du point de Curie (b)

Figure II-2 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans le cas d'un matériau paraélectrique

Figure II-3 : Courbe d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique

Figure II-4 : Déplacement du cation Ti^{4+} dans le site octaédrique

Figure II-5 : Dispositif d'ablation/déposition laser

Figure II-6 : Température de la sole chauffante en fonction de la puissance de l'alimentation

Figure II-7 : Période de rotation du porte cible en fonction du potentiel appliqué au moteur

Figure II-8 : Système d'introduction des gaz "spéciaux"

Figure II-9 : Système d'introduction des gaz "ordinaires"

Figure II-10: Evolution de la pression en mode statique dans l'enceinte après pompage jusqu'à 10^{-4} Pa. En médaillon : agrandissement pour $0 < t < 20$ min.

Figure II-11 : Schéma de principe de la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse

Figure II-12 : Principe de la spectrométrie de masse en ions secondaires

Figure II-13 : Géométrie en transmission du système d'ionisation laser

Figure II-14 : Schéma de la microsonde à impact laser LAMMA 500

Figure II-15 : Schéma de principe de la FTMS

Figure II-16 : Force de Lorentz appliquée à un ion positif

Figure II-17 : Vue d'ensemble de la microsonde à impact laser FTMS 200

Figure II-18 : Schéma de la cellule

Figure II-19 : Les séquences expérimentales

Chapitre III

Figure III-1 : Coefficient de réflexion de PbO

Figure III-2 : Coefficient de réflexion de PbTiO₃

Figure III-3 : Spectre de XPS d'un film de PbO (film 2)

Figure III-4 : Influence de la température de substrat sur les signaux XPS de O1s et Pb4f

Figure III-5 : Influence de la pression d'oxygène sur les signaux XPS de O1s et Pb4f

Figure III-6 : Formation des différentes phases possibles dans des films 0,9 PbTiO₃- 0,1 Pb(Mg_{0,5}W_{0,5})O₃ en fonction des conditions de pression d'oxygène et de température de substrat (Lee, 97)

Figure III-7 : Photographies du plasma issu de l'ablation de PbTiO₃ dans le vide (a), dans une atmosphère d'oxygène de 20 Pa (b), d'argon de 20 Pa (c)

Figure III-8 : Spectres XRD des trois films réalisés sous différentes températures de substrat et pressions d'oxygène (Film 1 : 10 Pa - 450 °C. Film 2 : 10 Pa - 550 °C. Film 3 : 30 Pa - 550 °C).

Figure III-9 : Cliché MEB (électrons secondaires, 20 kV) du film 3

Figure III-10 : Photographie de la cible de PbTiO₃ avant et après ablation

Figure III-11 : Clichés MEB de la zone irradiée de la cible en incidence normale (a) et en incidence de 45° par rapport à la surface de la cible (b)

Figure III-12 : Effet d'ombre créé par les parois des cônes

Figure III-13 : Clichés MEB de la surface d'une cible de PbO avant ablation (a) après ablation (200 tirs) (b)

Figure III-14 : Particules recouvrant la partie non irradiée de la cible

Figure III-15 : Schéma de principe de l'hypothèse de la migration de PbO

Figure III-16 : Clichés MEB des cônes en électrons secondaires (a) rétrodiffusés (b)

Chapitre IV

Figure IV-1 : Profils SIMS du film 2 (a) et profil de concentration en ^{18}O correspondant (b)

Figure IV-2 : Evolution de $[^{18}\text{O}]$ en fonction de la durée entre deux impulsions laser successives.

Figure IV-3 : Evolution de $[^{18}\text{O}]$ dans le film en fonction de la fluence du laser.

Figure IV-4 : Profil de concentration en oxygène 18 du Film 7

Chapitre V

Figure V-1 : Spectre de masse de PbO en mode positif pour une longueur d'onde d'ionisation de 355 nm (a), de 566 nm (b).

Figure V-2 : Evolution du rapport $I(^{206}\text{Pb}^+, \lambda)/I(^{206}\text{Pb}^+, 283,3 \text{ nm})$ en fonction de la longueur d'onde du laser d'ionisation - Effet de la longueur d'onde du laser sur l'intensité du signal de Pb^+ .

Figure V-3 : Diagramme simplifié du processus d'ionisation résonant du plomb

Figure V-4 : Spectre de masse de PbO pour la longueur d'onde d'ionisation de 283,3 nm

Figure V-5 : Spectre de masse KCMS de PbO (Popovic, 97)

Figure V-6 : Spectres de masse en mode positif (355 nm) de PbO (a) et Pb_3O_4 (b)

Figure V-7 : Spectres de masse (355 nm) en mode négatif de PbO (a) et de Pb_3O_4 (b)

Figure V-8 : Spectre de masse de TiO_2 (355 nm) en mode positif

Figure V-9 : Spectre de masse de TiO_2 (355 nm) en mode négatif

Figure V-10 : Spectre de masse de PbTiO_3 (ou PbO/TiO_2) (355 nm) en mode positif

Figure V-11 : Spectre de masse de PbTiO_3 (ou PbO/TiO_2) (355 nm) en mode négatif.

a_n représente les agrégats de formule : $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$, b_n : $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^+$ et c_n : $[\text{TiO}_3(\text{TiO}_2)_n]^+$.

Figure V-12 : Spectre de masse du mélange $\text{Pb}_3\text{O}_4/3\text{TiO}_2$ (355 nm) en mode positif

Figure V-13 : Spectre de masse du mélange $\text{Pb}_3\text{O}_4/3\text{TiO}_2$ (355 nm) en mode négatif.

a_n représente les agrégats de formule : $[\text{TiO}(\text{TiO}_2)_n]^+$, b_n : $[\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)_n]^+$ et c_n : $[\text{TiO}_3(\text{TiO}_2)_n]^+$.

Figure V-14 : Distributions isotopiques des ions TiO^+ et PbOH^+ obtenus par ionisation à 355 nm d'un film de PbTiO_3 réalisé sous atmosphère d'oxygène naturelle spectres FTMS expérimentaux (a), spectres simulés (b).

Figure V-15: Distribution isotopique des ions TiO^+ et PbOH^+ correspondant aux films réalisés sous oxygène 18. (a) film 2 (38% ^{18}O), (b) film 6 (58% ^{18}O)

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Espèces neutres détectés par spectroscopie de photoluminescence de divers oxydes (Barnes, 95)

Chapitre II

Tableau II-1 : Caractéristiques du laser Nd-YAG Quantel

Chapitre III

Tableau III-1 : Coefficient de réflexion (%) à des longueurs d'onde spécifiques

Tableau III-2 : Paramètres fixés dans nos expériences

Tableau III-3 : Conditions de pression d'oxygène (P_{O_2}) et de température de substrat (T_s) pour l'élaboration des films minces de PbO

Tableau III-4 : Valeur des énergies de liaison en eV de $Pb4f_{7/2}$, O1s et C1s pour différents composés du plomb.

Tableau III-5 : Valeur des énergies de liaison en eV de $Pb4f_{7/2}$, O1s et C1s des films.

Tableau III-6 : Pourcentages respectifs de PbO et de $PbCO_3$ mesurés sur les films par XPS.

Tableau III-7 : Exemples de paramètres de dépôt optimisés pour obtenir des films de PT et PZT à structure de type pérovskite

Tableau III-8 : Paramètres de PLD choisis

Tableau III-9 : Conditions de pression d'oxygène (P_{O_2}), de température de substrat (T_s) pour l'obtention de film de $PbTiO_3$ de structure perovskite.

Tableau III-10 : Distances interréticulaires (d_{hkl} en Å) mesurées sur les spectres XRD des films de perovskite

Tableau III-11 : Analyses par microsonde X de la base et la pointe des cônes

Tableau III-12 : Conditions optimales de dépôt de $PbTiO_3$

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Synthèse PLD de films de PbTiO_3 en atmosphère $^{18}\text{O}_2$.

Tableau IV-2 : Pourcentage d'oxygène 18 contenu dans les films.

Tableau IV-3: Energie de liaison des monoxydes et exothermicité de la réaction de formation de monoxyde de Ti et Pb en phase gazeuse.

Chapitre V

Tableau V-1 : Longueurs d'onde et énergies photoniques des radiation utilisées ; coefficient de réflexion de PbO correspondant à chacune d'elle.

Tableau V-2 : Longueurs d'onde résonantes accessibles dans la gamme de longueur d'onde du colorant utilisé et leurs caractéristiques spectroscopiques.

Tableau V-3 : Energies d'apparition et d'ionisation des espèces du plomb

Tableau V-4 : Energies d'apparition et d'ionisation des espèces du titane

Tableau V-5 : Résultats d'expériences de dissociation induite par collision (C.I.D.) effectuées sur des agrégats de titane-oxygène générés par bombardement d'atomes rapides (F.A.B.) (Yu, 90)

Tableau V-6 : Les pics concernés par les interférences isobariques.

Tableau V-7 : Bilan des espèces ioniques détectées pour tous les composés étudiés en mode négatif et positif.

Tableau V-8 : comparaison des intensités relatives des isotopes aux valeurs calculées (film3, oxygène naturel)

Tableau V-9 : Isotopes détectés

Tableau V-10 : Comparaison du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ a partir du rapport des intensités des isotopes de PbOH^+ et TiO^+ pour chacun des deux films.

Ce travail a pour objectif la compréhension des mécanismes impliqués dans la synthèse par ablation/déposition laser (PLD) de films minces de titanate de plomb de structure perovskite. Le premier chapitre rapporte une synthèse concernant les aspects fondamentaux de l'ablation laser. Le chapitre II fait état des techniques d'analyses utilisées. L'accent est mis sur les techniques de spectrométrie de masse : la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et la Spectrométrie de Masse couplée à l'ionisation laser. Ces derniers ont permis de mettre en évidence et de comprendre les processus de transport et d'incorporation de l'oxygène dans les films réalisés par PLD. Le chapitre III décrit la préparation des films minces de perovskite PbTiO_3 sur substrat de platine obtenus par PLD. Nous avons déterminé les paramètres optimaux d'ablation laser (longueur d'onde, irradiance, pression d'oxygène, température du substrat) qui conduisent à la formation contrôlée d'un film de structure perovskite.

Nous montrons dans le chapitre IV que l'utilisation d'une technique de traçage isotopique via l'oxygène

Mots Clé : Ablation Laser, Spectrométrie de masse, Films Minces, Perovskite, Agrégats, Marquage Isotopique

Mass spectrometry has been used to study mechanisms involved in synthesis of PbTiO_3 thin films prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD). In chapter I, basic mechanisms of laser ablation are recalled. Chapter II deals with a description of the instruments used. Detailed comments on mass spectrometers coupled with laser ionization are exposed. In chapter III, PbTiO_3 (PT) films have been deposited by PLD technique on polycrystalline platinum substrate. The parameters that lead to PbTiO_3 thin films with a perovskite structure have been determined. We have shown that oxygen pressure and substrate temperature are the dominant parameters. In chapter IV, the incorporation of oxygen in the film during the deposition has been studied by using ^{18}O oxygen ($^{18}\text{O}_2$) tracing technique. The concentration profiles of ^{16}O (coming from the PbTiO_3 target) and ^{18}O (ambient gas) has been determined by dynamic SIMS.

Keywords : Laser Ablation, Mass Spectrometry, Thin Films, Perovskite, Clusters, Isotopic Tracing

$^{18}\text{O}_2$) permet de distinguer les contributions respectives des facteurs responsables du traçage de l'oxygène au cours de l'ablation laser d'un film de PbTiO_3 : le refroidissement du film, la durée de tir du laser, les réactions en phase gazeuse. Enfin, le chapitre V concerne la caractérisation de la plume d'ablation par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse. La comparaison de différents spectres de masse à 355 nm de l'ionisation positive et négative issus de composés monométalliques (PbO , TiO_2 , Pb_3O_4), et de nos résultats nous permet de mettre en évidence la formation d'agrégats ionisés et d'en déduire des mécanismes d'agrégation ainsi que la présence d'espèces ionisées dans la plume d'ablation. L'étude menée avec une microsonde laser FT-ICR-MS sur des films de PbTiO_3 en $^{18}\text{O}_2$ a corroboré *in fine* les mécanismes proposés. En dernier lieu, une discussion concernant la corrélation existant entre les conditions mécanistiques des processus d'agrégation et les conditions expérimentales utilisées en PLD est abordée.

The effects of the main parameters involved in the PLD process are discussed (the cooling of the film in oxygen atmosphere after deposition, the laser repetition rate and the gas phase reactions). In chapter V, laser ablation (355 nm) into vacuum (10^{-4} Pa) of lead titanate have produced oxidized clusters which are identified in positive and negative ions by Laser Microprobe Mass Spectrometry (LMMS). A comparison with spectra issued from the ablation of monometallic oxides (PbO , TiO_2 , Pb_3O_4) has led us to propose a mechanism of oxide clusters. Additionally, assuming the formation processes of both positive and negative clusters, significant constituents of the plume have been identified. PbTiO_3 thin films prepared in ^{18}O atmosphere have been studied by FT-ICR-MS. The results are in agreement with the proposed mechanism. The correlation between the cluster formation and the PLD process is discussed.