

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE N°552
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
LABORATOIRE GREMI UMR 7344

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :
Robin Graillet Vuillecot

soutenue le : 19 mai 2021

pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université d'Orléans
Discipline/ Spécialité : Physique/Physique des plasmas et Physique des matériaux

Pulvérisation magnétron d'une cible chaude de titane : étude du procédé et caractérisation des couches minces métalliques ou d'oxydes

THÈSE dirigée par :

Anne-Lise THOMANN

Directrice de Recherche CNRS, GREMI (Orléans)

Eric MILLON

Professeur, GREMI (Orléans)

RAPPORTEURS :

Angélique BOUSQUET

Maître de Conférence, UCA UFR Chimie
(Clermont- Ferrand)

Cédric JAOUL

Maître de Conférence, IRCER (Limoges)

JURY :

Caroline RICHARD

Professeure, GREMAN (Blois), Présidente du Jury

Stéphanos KONSTANTINIDIS

Professeur, CHIPS (Mons, Belgique)

Stéphane CUYNET

Chargé de Recherche CNRS, IJL- CP2S (Nancy)

Amaël CAILLARD

Chargé de Recherche CNRS, GREMI (Orléans)

INVITE :

Christophe CACHONCINLLE

Maître de Conférence, GREMI (Orléans)

Ce travail a été fait avec amour, mais il arrive parfois que l'amour soit mal fait.

A Gabriel

Remerciements

Je tiens tout naturellement à remercier en premier lieu la Région Centre Val de Loire pour avoir financé ce doctorat.

Je remercie également mes directeurs de Thèse, Anne-Lise et Éric, pour leur patience et leur bienveillance durant ces années de thèse.

Un grand merci à mes encadrants, Dr. Caillard et Dr. Cachoncinlle, pour m'avoir supporté moralement et scientifiquement depuis le début du stage jusqu'à la fin du doctorat.

Je suis très reconnaissant à mes rapporteurs, le Dr. Bousquet et Dr. Jaoul, qui ont pris le temps de lire ce travail et d'en faire des critiques constructives et pertinentes qui ont donné plus de maturité à ce manuscrit et de très nombreuses perspectives dans des directions très diverses. Je remercie également le Dr. Richard pour avoir pris la présidence de mon Jury de thèse ainsi que mes examinateurs les Dr. Konstantinidis et Dr. Cuynet, qui ont montré un véritable intérêt pour ce travail et lui ont donné un avenir dans leurs recherches respectives.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans les talents de Nicolas. D, sans cesse en train de créer/réparer les réacteurs de tout le monde, et qui entre deux coups de fraiseuse parvient à donner du temps pour écouter les projets les plus loufoques (dont certains ont vu le jour).

Ce travail aurait été bien différent (voir non-abouti) sans le concours de Monsieur Thomas. L (et Dr. Marie. H). Grand ordonnateur de la salle de manip, Monsieur Thomas a su avec brio gérer mes angoisses, m'apporter son soutien pendant les moments pénibles de la thèse et explorer jusqu'au bout comment sont faites les choses, ou étaient faites pour la plupart. Son soutien a aussi été technique, pas de montage expérimental sans Monsieur Thomas ! Pas non plus de vanne tiroir ou de clef à cliquet de 17.

Il est temps de remercier comme il se doi(g)t les occupants du bureau L051 avec qui j'ai partagé ces 3 dernières années. Par ordre de soutenance : Dr. Chamorro-Coral, Dr. Laudrel, Dr. Michaud et Dr Tountoun. Leur humour quelque peu décalé a rendu les journées de recherche bien plus agréables. Je ne sais que citer en premier, peut-être les batailles de boules de neige en plein été grâce à la condensation avec l'azote liquide qui donnait un peu de fraîcheur à la canicule. Les décorations périodiques, Noël en hiver et canard le reste de l'année. Discipline sportive officielle du bureau, le lancer de canard en caoutchouc a su conquérir le cœur des étudiants et lycéens EDIFICE qui passaient au bureau. J'espère que les futurs occupants sauront faire perdurer le livre de phrases, véritable folklore propre au L051.

Je remercie bien-sûr toutes les autres personnes ayant participé à la vie de cette thèse, au GREMI ou en conférence.

Introduction générale

La pulvérisation magnétron est un procédé de réalisation de couches minces très répandu dans l'industrie. C'est un procédé de dépôt physique en phase vapeur (« Physical Vapor Deposition », en opposition aux dépôts chimiques). Ce procédé est très utilisé car simple à mettre en œuvre (deux aimants concentriques dans une cathode de cuivre). Néanmoins, il présente des limitations comme une vitesse de dépôt réduite lors de dépôt de céramique et la plupart des couches minces synthétisées nécessitent un recuit. Depuis la dernière décennie, quelques laboratoires à travers le monde s'intéressent à la pulvérisation magnétron dite « chaude ». Dans les procédés classiques, la cible à pulvériser et les aimants du magnétron sont refroidis. Dans un procédé à cible « chaude », la cible est déconnectée du refroidissement des aimants et elle chauffe sous l'effet du bombardement ionique. L'un des effets est l'augmentation de la vitesse de dépôt, notamment pour les céramiques. Ce travail étudiera s'il est possible d'effectuer un recuit « in situ » des couches minces en formation. La possibilité d'effectuer un recuit « in-situ » pourrait permettre d'effectuer des économies d'énergies, en utilisant la chaleur de la cible plutôt que de la dissiper puis d'apporter une tierce source de chaleur au niveau du substrat.

Cette Thèse a été effectuée au laboratoire GREMI (Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés), unité mixte de recherche Université d'Orléans / CNRS (UMR 7344) ; et a été financée par la région Centre - Val de Loire.

Le premier chapitre fera l'historique de la découverte de la pulvérisation jusqu'aux systèmes magnétrons actuels. Il s'en suivra ensuite un état de l'art portant sur les différentes techniques de magnétrons à cibles chaudes et les différents phénomènes observés en fonction de la densité de puissance apportée à la cible, du matériau de la cible ainsi que du gaz réactif.

Le second chapitre décrira les divers dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail. Il exposera ensuite les principes physiques des divers moyens de diagnostic « in situ » (température, densité de puissance, vitesse de dépôt) et ceux de caractérisation des couches minces synthétisées.

Le troisième chapitre portera sur la compréhension et la modélisation des phénomènes physiques et les interactions qui sont en jeu au niveau de la cible. Le modèle permettant d'évaluer la température de la cible à partir des formules décrivant ces phénomènes physiques et des mesures expérimentales sera décrit. Cela permettra d'identifier les divers problèmes que posent l'émissivité, fonction de la température, de l'homogénéité de la cible et de sa chimie à travers diverses mesures (flux d'énergie et émissivité directionnelle). Ensuite, ce modèle sera utilisé pour évaluer les divers flux de puissance au niveau de la cible ainsi que l'éjection

de matière. Ces dernières données, comparées aux données bibliographiques, pourront valider, ou non, certaines hypothèses.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude de l'éjection de matière de la cible en régime métallique et oxyde. Pour ce faire, l'influence du rayonnement infrarouge sur le coefficient de collage puis sur la vitesse de dépôt sera étudié dans chacun des deux régimes. En régime métallique, la distribution en énergie des espèces présentes en phase gazeuse (Ti , Ti^+) seront étudiées. En régime oxyde une étude complète de l'hystérésis sera faite. Les conséquences du débit de dioxygène sur la vitesse de dépôt en fonction de la puissance seront également observées. Une étude à l'aide d'un capteur de flux d'énergie (thermopile) permettra d'étudier si la configuration impacte les flux d'énergie provenant du plasma.

Le cinquième et dernier chapitre étudiera la conséquence de la configuration sur la synthèse de couches minces de titane et d'oxyde de titane. Dans un premier temps, l'influence de la nature du substrat sera examinée pour trois substrats différents : un substrat monocristallin, un substrat amorphe et un substrat polycristallin. Les expériences suivantes permettront d'observer l'influence de la cible chaude et des infrarouges sur les propriétés optiques, morphologiques et structurales des couches minces de titane métallique et d'oxyde de titane.

Sommaire

Introduction générale.....	iii
Chapitre 1. Etat de l'art sur la pulvérisation magnétron d'une cible chaude	1
1.1. La pulvérisation magnétron classique	1
1.2. La pulvérisation d'une cible à haute température	3
1.3. Effets sur les propriétés de la cible	5
1.3.1. Mesure de la température de la cible	5
1.3.2. Empoisonnement de la cible en mode réactif	6
1.3.3. Bombardement ionique sur la cible	7
1.3.4. Energie de liaison des atomes de la cible.....	10
1.3.5. Sublimation de la cible	12
1.3.6. Propriétés magnétiques de la cible.....	14
1.4. Effets sur les propriétés des couches minces.....	15
1.4.1. Adhésion	15
1.4.2. Composition	15
1.4.3. Propriétés cristallines	18
1.4.4. Propriétés mécaniques des films.....	21
1.5. Propriétés et utilisation des couches minces de titane et d'oxyde de titane	22
1.5.1. Couche mince de titane.....	22
1.5.2. Couches minces de dioxyde de titane	23
1.6. Conclusion	24
Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux	25
2.1. Enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron.....	25
2.1.1. Réacteur expérimental	25
2.1.2. Configuration magnétron cible chaude	26
2.1.3. Caractérisation du champ magnétique du magnétron	27
2.1.4. Protocole expérimental.....	28
2.2. Caractérisation « in situ » du procédé	29

2.2.1.	Pyromètre bichromatique	29
2.2.2.	Diagnostic de densité de puissance	31
2.2.3.	Spectromètre de masse résolu en énergie	32
2.2.4.	Microbalance à quartz	33
2.3.	Caractérisation des matériaux	34
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage	34
2.3.2.	Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford	35
2.3.3.	Diffraction des rayons X	35
2.3.4.	Spectroscopie de réflexion et transmission	36
Chapitre 3.	Température, émissivité et rayonnement émis par la cible.	39
3.1.	Etat de l'art sur la modélisation de la température d'une cible chaude	39
3.2.	Processus physiques impliqués dans la montée en température de la cible.....	42
3.2.1.	Bombardement ionique	43
3.2.2.	Les pertes par contact.....	44
3.2.3.	Pulvérisation	45
3.2.4.	Sublimation	46
3.2.5.	Rayonnement.....	48
3.3.	Résultats du modèle.....	57
3.3.1.	Température de la cible.....	58
3.3.2.	Calcul des différentes densités de puissance	59
3.3.3.	Vitesse d'érosion calculée : flux pulvérisé, flux sublimé.....	63
3.4.	Conclusion	64
Chapitre 4.	Effets de la température de la cible sur les mécanismes de pulvérisation	67
4.1.	Effets de la température sur la cible métallique	67
4.1.1.	Rôle de la température de la cible sur l'éjection d'atomes	67
4.1.2.	Energie des atomes pulvérisés	71
4.2.	Effets de la température sur une cible métallique en régime oxyde	74
4.2.1.	Etude du cycle d'hystérésis avec une cible froide et une cible chaude	74

4.2.2.	Hystérésis et vitesse de dépôt.....	77
4.2.3.	Influence de la température et du débit de dioxygène sur la vitesse de dépôt .	78
4.3.	Conséquences sur le plasma	82
4.4.	Conclusion	83
Chapitre 5. Propriétés des couches minces de titane et d'oxyde de titane.....		85
5.1.	Influence du substrat sur la croissance du film	86
5.1.1.	Caractérisation des substrats	86
5.1.2.	Vitesse de dépôt de l'oxyde de titane	90
5.1.3.	Morphologie des couches d'oxyde en fonction de la configuration	91
5.1.4.	Propriétés structurales des couches d'oxyde de titane en fonction de la configuration.....	99
5.1.5.	Facteur de texture en fonction de la configuration	102
5.2.	Propriétés optiques des couches minces de dioxyde de titane synthétisées par cible froide et chaude	105
5.2.1.	Effets de la configuration sur la transmittance et la réflectance des couches minces de TiO_2	105
5.2.2.	Effet de la configuration sur le coefficient d'absorption de couches minces de TiO_2	106
5.2.3.	Effet de la configuration sur la largeur de la bande interdite du TiO_2	107
5.3.	Contribution des infrarouges à la croissance du film de titane et de dioxyde de titane	108
5.3.1.	Vitesse de dépôt, morphologie, composition et cristallisation des couches minces de titane métalliques	109
5.3.2.	Vitesse de dépôt, morphologie, composition et cristallisation des couches minces de dioxyde de titane	122
5.4.	Conclusion	133
Conclusion Générale		137

Chapitre 1.

Etat de l'art sur la pulvérisation magnétron d'une cible chaude

1.1. La pulvérisation magnétron classique

La pulvérisation est un procédé qui consiste à éroder une cible à l'aide d'un bombardement ionique, de manière volontaire, comme c'est le cas ici, ou collatérale, c'est le cas par exemple des propulseurs à effet hall [1-4] ou dans les Tokamaks [5-7]. Elle fut découverte par William Robert Grove en 1852 [8] à travers l'observation et la caractérisation de décharges et observée par Plücker en 1858 avec une configuration magnétique [9]. La pulvérisation a été étudiée en détail en tant que phénomène par Wright en 1877 puis brevetée par Edison en 1904 pour la pulvérisation d'argent sur des rouleaux de cires dans un but photographique [10]. Le phénomène a été mis de côté jusqu'à la reprise des travaux après la seconde guerre mondiale. C'est un procédé sous vide demandant un gaz inerte et/ou réactif qui va venir arracher le matériau cible. Il ne s'agit donc pas, de prime abord, d'extraire les atomes cibles par un procédé thermique. La technique de dépôt par pulvérisation fait partie de la famille des procédés de dépôt en phase vapeur, on parle de *Physical Vapour Deposition*.

C'est en 1974 que J.S Chapin [11] met au point le magnétron planaire circulaire, largement utilisé aujourd'hui dans la recherche et l'industrie car très simple de construction et d'utilisation.

Le magnétron (Figure 1. 1) se compose de deux aimants concentriques, l'un torique et l'autre cylindrique dont les pôles sont opposés, de manière à former, entre les deux aimants, une ligne de champ parallèle à leur surface. Les rémanences peuvent être ajustées en fonction de la surface des aimants, on parle alors de magnétron équilibré/balancé (provenant de la traduction littérale de balanced, en anglais). Dans le cas présent il s'agit de magnétron non-équilibré. La cible à pulvériser est positionnée sur les aimants, eux même contenus dans la cathode. Afin d'appliquer un champ électrique perpendiculaire aux lignes de champ magnétique, un capot est disposé au-dessus de la cathode : le capot anodique. Dans l'espace où les lignes de champ magnétique et électrique sont orthogonales les unes aux autres, on observe l'ionisation du gaz (plasma) et un confinement torique des électrons grâce à l'Effet Hall. Le plasma prend alors une forme torique au-dessus d'une petite région de la cible appelée « racetrack ». Compte tenu de la configuration d'un magnétron planaire circulaire, les champs magnétique et électrique sont en fait orthogonaux dans un volume assez restreint, il existe de nombreux gradients magnétique et électrique qui induisent des dérives et instabilités

[12]. De par le bombardement ionique, la cible s'échauffe, ce qui peut dégrader le phénomène de pulvérisation soit par fonte de la cible soit par la démagnétisation des aimants. En effet, ces derniers, en contact avec une cible amenée à une température élevée, peuvent atteindre leur point de Curie et perdre ainsi leurs propriétés magnétiques. Dans le but de réduire ce risque, les aimants sont contenus dans une coque en cuivre dans laquelle circule de l'eau pour le refroidissement et contre laquelle est apposée la cible.

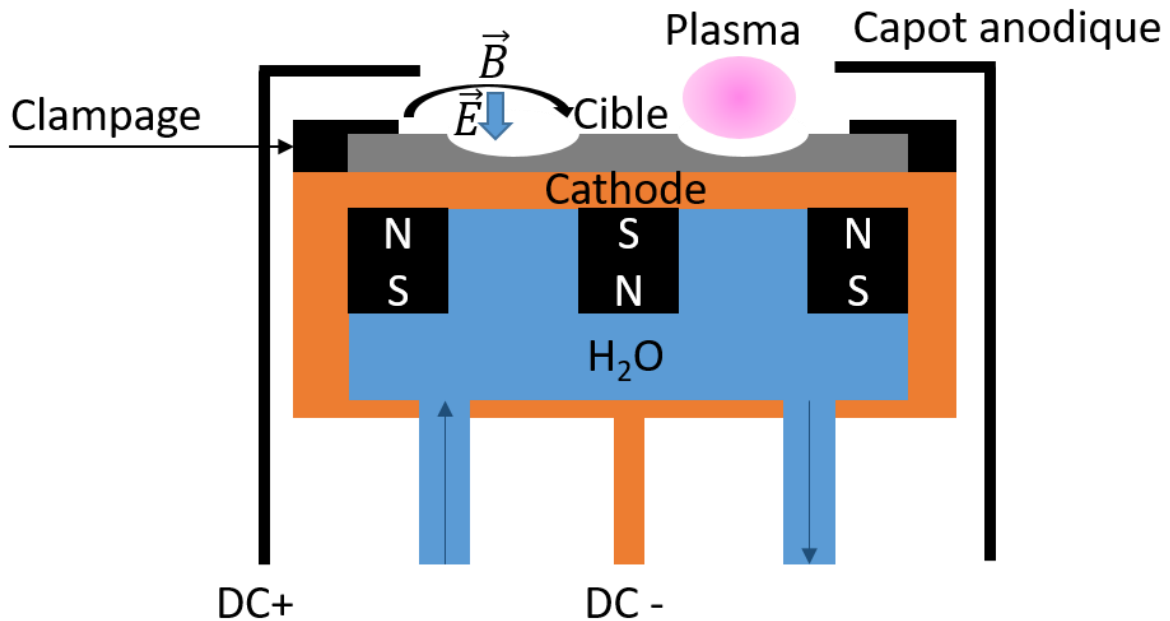


Figure 1. 1 Schéma du dispositif magnétron planaire. La moitié gauche montre le principe physique et la moitié droite montre la zone de formation du plasma. Le plasma est torique et la zone érodée de la cible s'appelle le « racetrack ».

Dans la gaine du plasma, à proximité de la cible/cathode, les ions positifs (en général des ions de gaz inerte de type argon) sont accélérés et frappent la cible avec une énergie égale à une centaine d'eV. Les différents mécanismes de pulvérisations ont été étudiés [13,14], et reprennent le modèle des sphères dures : un ion de gaz plasmagène va, avec une certaine énergie cinétique donnée par la gaine, impacter la cible, entraîner une cascade collisionnelle au sein de celle-ci et ainsi la pulvériser, puis ses atomes vont traverser la phase gazeuse avant de se condenser sur le substrat ou les parois du réacteur.

La pulvérisation magnétron permet de pulvériser des cibles métalliques, semi-conductrice ou céramiques, pures ou composées, afin d'obtenir des films de même nature avec la stœchiométrie souhaitée. Cependant, il est tout à fait possible d'obtenir des oxydes ou des nitrures stœchiométriques à partir de cibles métalliques en ajoutant du gaz « réactif » (O_2 ou N_2 par exemple) dans l'enceinte en plus du gaz plasmagène. La cible va être partiellement empoisonnée par le gaz réactif et on va observer un changement drastique dans le courant et/ou la tension, la vitesse de dépôt va diminuer et la nature du dépôt va changer (dépôt

d'oxydes, de nitrures, de carbures...). Ce phénomène est appelé le « régime composé ». Il s'oppose au « régime métallique », obtenu pour des faibles quantités de gaz réactifs, qui correspond à une vitesse de dépôt élevée et un dépôt principalement métallique. Lorsqu'on réduit le débit de gaz réactif, le retour au mode métallique ne se fait pas pour le même débit que celui qui avait provoqué la transition métal/composé. Ce phénomène d'hystérésis est largement connu et étudié, nous y reviendrons plus tard (1.3.2).

Il existe plusieurs moyens permettant d'amorcer un plasma magnétron : courant continu (DC), plasma radiofréquence (RF), régime pulsé et impulsions de haute puissance [15-17]. Ces dernières permettent de fournir une grande densité de puissance (kW.cm^{-2}) sur un temps très court, ce qui a un impact sur les espèces pulvérisées et ionisées ; tout en maintenant une densité de puissance « continue » ou moyenne moins élevée (W.cm^{-2}). Le procédé de pulvérisation pulsé haute puissance, en anglais « High Power Impulse Magnetron Sputtering » (HiPIMS), est une technique fortement étudiée depuis 1999 dans la communauté scientifique et déjà utilisée dans l'industrie. Il est également possible d'utiliser une source radiofréquence à 13.56 MHz pour créer le plasma, notamment dans le cas d'une cible céramique. Dans ce travail, uniquement une alimentation DC continue fut utilisée.

Comme dit précédemment, une élévation de la température de la cible peut mettre hors service le système magnétron réduisant voir annulant la rémanence les aimants dont la température de Curie est de l'ordre de 300-350 °C (570-630 K) pour des aimants en terres rares (NdFeB). Pour pulvériser une cible à haute température, il a fallu rechercher un moyen de conserver le refroidissement des aimants tout en permettant à la cible de chauffer.

1.2. La pulvérisation d'une cible à haute température

Comme dit précédemment, la pulvérisation magnétron est un procédé qui, dans sa conception, refroidit le matériau cible. Au début des années 1990, pour pallier au problème de vitesse de dépôt relativement lente lorsque la cible est « empoisonnée » par le gaz réactif, des chercheurs ont commencé par augmenter de plus en plus la puissance apportée à la cible [18]. Très vite, on remarqua que la puissance augmentant, la cible devenait chaude. De nombreuses équipes ont alors travaillé à faire chauffer la cible (variation de la température du fluide de refroidissement de la cible par exemple [19,20]) et observé que plus la cible chauffait, plus la vitesse de dépôt était importante. Certaines études chauffent la cible jusqu'à ce qu'elle devienne liquide [21-25].

Une équipe à Tomsk [26], en Russie, très active sur le sujet, a déterminé trois principaux types de configurations (voir figure 1.) pour permettre à la cible de chauffer tout en maintenant le refroidissement des aimants. Chaque étude sur le magnétron chaud utilise l'une de ces trois solutions ou une adaptation de celles-ci.

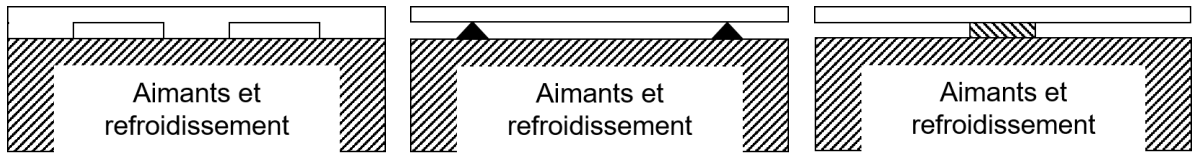


Figure 1. 2 Schémas des différentes solutions, a) la solution 1 la cible avec cavité, b) solution 2 avec des plots et c) la troisième solution avec une entretoise

La première solution a) consiste à usiner une cavité ou une gorge dans la cible elle-même [27-30], limitant de ce fait les contacts avec la cathode refroidie et donc les pertes par conduction. De nombreux inconvénients subsistent avec cette solution : ayant toujours des points de contact avec la cathode refroidie, la cible présente une forte inhomogénéité de répartition de température. D'autre part, la cavité diminue grandement la durée de vie de la cible, en diminuant son épaisseur au niveau du racetrack (Figure 1. 1).

La seconde solution b) consiste à placer des petits plots d'isolation, ou un tore à profil pyramidal, entre la cible et la cathode. Cette méthode permet la déconnection du moyen de refroidissement mais présente de nombreux inconvénients : les plots ou le tore peuvent être difficiles à se procurer ou usiner. La répétabilité du centrage peut s'avérer compliqué : il est difficile dans cette configuration, notamment avec les plots, de retrouver toujours les mêmes points d'appuis de la cible. L'espace présent entre la cible et la cathode permet à la cible d'évacuer de la chaleur sous forme de rayonnement qui sera dissipée par la cathode. Enfin, si la cible atteint une température proche de celle de la fusion, il y a un risque pour que celle-ci ne s'enfonce dans les plots ou coule sur la cathode, pouvant provoquer des incidents et détériorations potentiellement irréversibles. Une adaptation de cette configuration a été utilisée en utilisant un tore plat [20,31,32].

La troisième solution consiste à placer une entretoise sous la cible [33]. Moins contraignant que les plots pyramidaux, cette solution a toujours son lot d'inconvénients quant au centrage ou à la ductilité de la cible chaude. Néanmoins, nous avons choisi cette solution, en agrandissant l'entretoise de céramique de manière à ce qu'il se place entièrement sous la cible. L'entretoise présente néanmoins un défaut qu'elle partage avec les plots d'isolation : l'épaisseur de celle-ci ne doit pas être trop élevée en raison de l'éloignement de la surface de la cible des aimants. Le champ d'induction magnétique étant inversement proportionnel à la distance, il est nécessaire de conserver la distance la plus faible possible avec les aimants permanents.

Afin d'augmenter la température de la cible par bombardement ionique sans provoquer un échauffement de la cathode, notre solution a consisté à utiliser un disque de céramique (MACOR®) de fine épaisseur, de la taille de la cible, inséré entre la cible et la cathode. Le fait que la céramique fasse la taille de la cible permet à la température sur la cible d'être plus homogène (même si le chauffage lié au bombardement ionique s'effectue uniquement au

niveau du racetrack, Figure 1. 1)). Une fuite thermique existe cependant toujours, via le système de clamping de la cible, qui assure le contact électrique de la cible à la cathode.

Dans le cas d'un matériau à bas point de fusion [23,25,34], la cible est placée dans un creuset qui peut aussi être un isolant thermique. L'inconvénient de cette méthode provient de la pulvérisation du creuset, qui peut entraîner une pollution du réacteur et des couches minces synthétisées. Bleykher et al. ont fait l'expérience d'une cible de lithium liquide dans un creuset en graphite et ont dû faire face à une pollution au carbone [24].

1.3. Effets sur les propriétés de la cible

1.3.1. Mesure de la température de la cible

Avant d'étudier l'effet de la température sur les mécanismes de pulvérisation et les propriétés des films déposées, il est nécessaire de connaître la température que pourra atteindre la cible en fonction de la puissance injectée dans le réacteur pour la configuration choisie. J. Cyviene et al [31] ont mesuré la dépendance de la température avec la puissance appliquée sur la cible en configuration froide (cible directement positionnée sur la cathode) et chaude (entretoise torique) pour des puissances appliquées entre de 0 à 900 W sur une cible de zirconium de 15 cm de diamètre (densité de puissance : 0 - 5,1 W.cm⁻²), sous une pression d'argon de 0.2 Pa. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple.

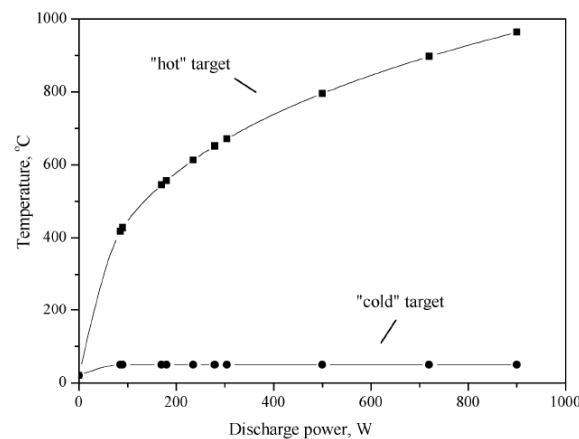


Figure 1. 3 Evolution de la température de la cible en configuration chaude et froide en fonction de la puissance injectée [31]

On peut voir sur la Figure 1. 3 la température de la cible relevée par thermocouple pour des puissances de 100 à 900 W. La cible froide montre une légère montée en température (<50°C, 330 K) qui reste constante entre 100 et 900 W. La configuration dite chaude induit en revanche une croissance prononcée de la température en fonction de la puissance qui suit la loi de Stefan-Boltzmann [31] : $\varphi = \sigma \varepsilon T^4$ avec φ la densité de puissance (W.m⁻²), σ la constante de Stefan-Boltzmann (5,67.10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴), ε l'émissivité de la cible (sans dimension, entre 0 et 1)

et T la température de la cible (en K). La température de la cible est donc limitée par le rayonnement.

L'équipe de Gauter et al [35,36] a fait le choix d'utiliser une caméra infrarouge pour estimer la température de la cible (Figure 1. 4). Ils ont ainsi pu relever des températures sur une gamme de 600 à 900°C (870-1170 K). La mesure de température est effectuée pendant le refroidissement de la cible une fois le plasma éteint. Ceci nous amène à l'inconvénient majeur de la caméra infrarouge, ce diagnostic est perturbé par le plasma, il n'est donc pas possible de suivre l'évolution de la température tant que celui-ci est allumé.

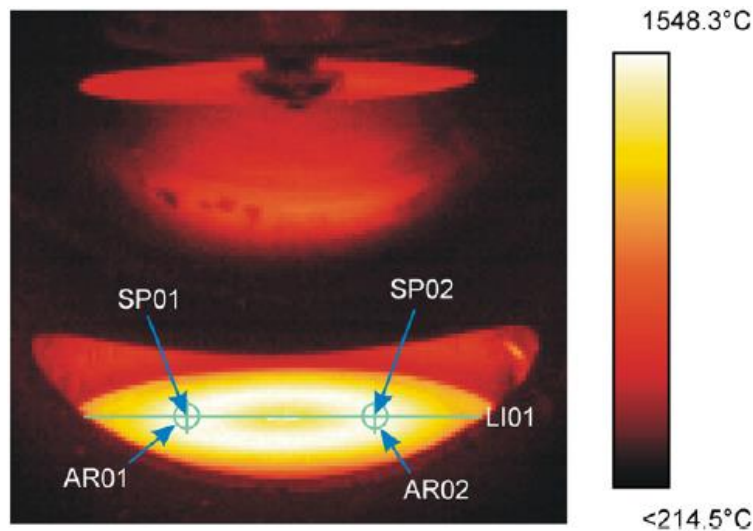


Figure 1. 4 Thermogramme d'une cible chaude effectué à l'aide d'une caméra infrarouge par Tesar et al [36].

Dans la littérature, il existe une dernière solution pour mesurer la température de la cible : le pyromètre bichromatique. Utilisé dans la métallurgie, la fusion nucléaire et autres [37-39], ce procédé a été employé par plusieurs laboratoires [40,41] pour déterminer la température de la cible chaude. Les avantages du pyromètre bichromatique sont sa non-intrusivité dans le processus et il permet en théorie de mesurer la température d'un corps même si l'on ignore son émissivité. En revanche, l'évaluation de la température est très dépendante du rapport de l'émissivité de la cible sur les deux couleurs de mesures. Ce rapport évolue selon la composition de la cible (passage de régime métallique à régime composé, voir section suivante) et selon l'endroit de la cible où est effectuée la mesure (pulvérisation non homogène). Le rapport peut être recalculé en effectuant une recalibration du pyromètre (voir chapitre 2). Dans le cadre de ce travail nous utiliserons cet appareil et émettrons l'hypothèse que le rapport des émissivités est constant.

1.3.2. Empoisonnement de la cible en mode réactif

Une cible est dite empoisonnée lorsque la surface pulvérisée a formé un composé stable avec le gaz réactif sur plusieurs nanomètres d'épaisseur (ex : surface de TiO_2 pour une cible de Ti

en présence d'oxygène). La nature de ce composé dépend du gaz réactif choisi, on trouve les oxydes, les nitrures, carbures, fluorures... La cible entre alors dans son « régime composé ». L'empoisonnement de la cible est généralement étudié à travers la caractérisation du cycle d'hystérésis [42-47]. Il a été observé, sur divers matériaux, qu'en configuration chaude, la transition du régime métallique au régime composé s'effectue pour des valeurs plus hautes de débit (i.e pression partielle) de gaz réactif par rapport à la configuration dite « cible froide » [29,31,40,48]. Ceci s'explique par de nombreux phénomènes possibles en compétition à la surface de la cible : l'implantation d'ions de gaz réactifs, l'absorption / désorption des atomes réactifs à la surface de la cible, la diffusion de ces derniers et la pulvérisation plus efficace en cible chaude [49-52]. D. Merics et al. ont travaillé sur la cible chaude de titane en présence d'oxygène et d'azote. En plus du décalage vers les plus hauts débits de gaz réactifs (plus haute concentration), il a été observé une diminution du cycle d'hystérésis en présence d'oxygène et une disparition du cycle d'hystérésis dans le cas de l'azote.

1.3.3. Bombardement ionique sur la cible

Dans les articles exposés ci-après, il est montré que la température joue un rôle sur la tension cathodique. La tension à la cathode influe directement sur l'énergie des ions du bombardement ionique.

L'équipe de A. E Lapshin [48] a mené une expérience sur la synthèse d'oxyde de cuivre en utilisant une cible froide puis une cible chaude. Leur expérience utilise une cible de cuivre métallique dans un plasma d'argon et de dioxygène. Le graphique ci-dessous (Figure 1. 5) est issu de leur travail et montre la tension de cathode froide et chaude en fonction du débit relatif de dioxygène.

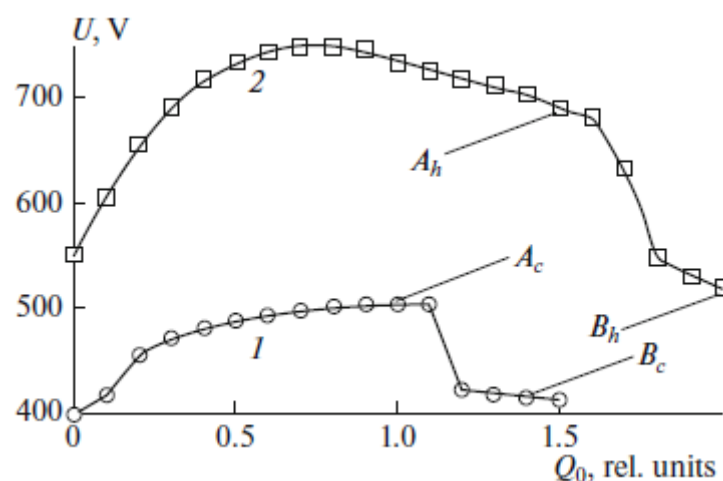


Figure 1. 5 Tension (valeur absolue) en fonction du débit de dioxygène dans l'enceinte pour une cible froide (1) et chaude (2) [48] note : l'unité du débit n'est pas donnée.

La tension mesurée est supérieure en cible chaude (2) par rapport à la cible froide (1). Cette différence n'est pas impactée par le débit.

L'augmentation de la tension avec la température s'explique d'une part avec la Loi de Mathiessen, qui stipule que plus la température d'un matériau est élevée, plus sa résistivité augmente : $R = R_0(1 + \alpha\Delta T)$. Dans leur travail, A E Lapshin et al alimentent la cathode avec un courant constant, ce qui implique par la loi d'ohm que si la résistance augmente, la tension augmente également. D'autre part, comme mentionné plus haut (Figure 1. 2), la configuration chaude implique souvent que la cible ne soit pas en contact direct avec la cathode. Ce léger écart augmentant la distance entre les aimants et la surface de la cible, l'intensité du champ est plus faible. Il en résulte un moins bon confinement des électrons (densité locale d'électrons plus faible) et donc une tension nécessaire plus élevée pour maintenir le courant de décharge.

Une autre étude menée par R Y Chau et al [40] sur une cible de silicium montre des résultats qui rejoignent les observations de Lapshin et al. Cependant ces études ne portaient que sur des cibles allant au maximum à 1500 K. En utilisant une cible de niobium, Chau et al ont montré que la température pouvait jouer de manière contraire sur la tension de la cathode. Ils travaillent à puissance constante, avec une atmosphère d'argon et de dioxygène.

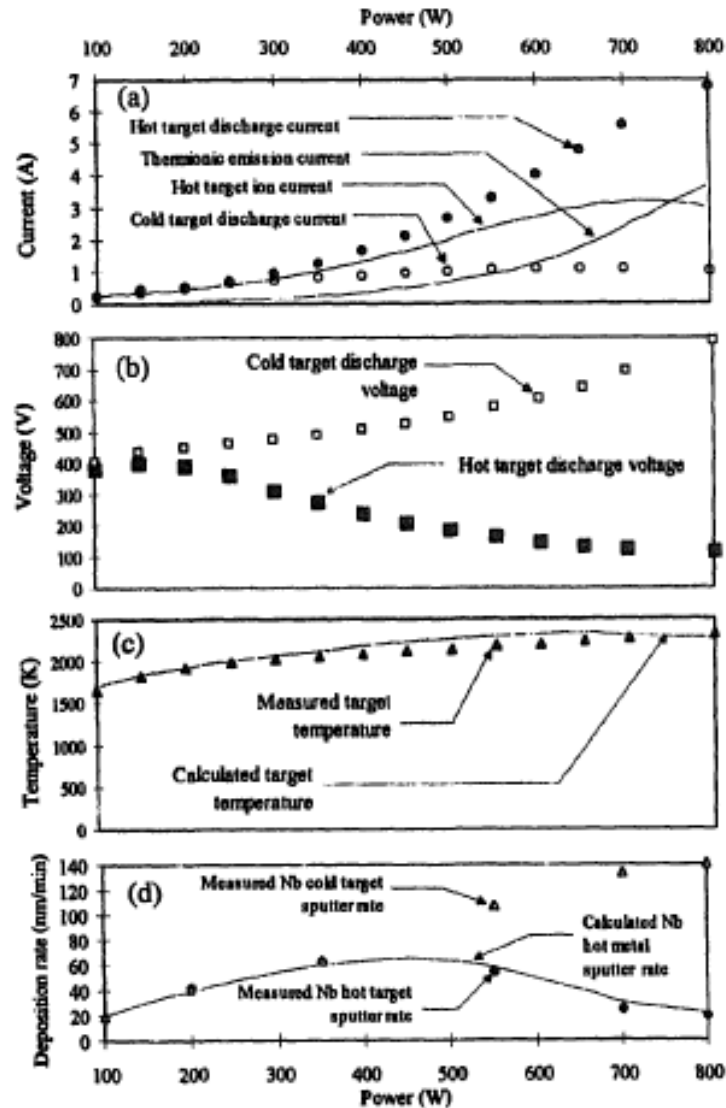


Figure 1. 6 Série de graphiques représentant l'évolution du courant (a), de la tension (b), de la température (c) et de la vitesse de dépôt (d) en fonction de la puissance injectée pour une cible de Niobium dans une atmosphère d'Argon [40]

Les graphiques de la Figure 1. 6 présentent l'évolution du courant (a), la tension (b), la température (c) et la vitesse de dépôt (d) en fonction de la puissance. En utilisant les graphiques (b) et (c), montrant la température et la tension en fonction de la puissance, on s'aperçoit que pour des températures supérieures à 2000 K la tension de cathode diminue. En observant le graphique (d) on s'aperçoit également que la vitesse de dépôt chute par rapport à la vitesse de dépôt en cible froide. Le graphique (a) quant à lui montre une nette augmentation du courant en cible chaude. Ils expliquent alors, que la cible a atteint une température assez élevée pour qu'il y ait une émission d'électrons thermoïoniques importante (Loi de Richardson). Ces électrons sont fortement repoussés par la cathode. Ils sont émis aléatoirement de toute la surface de la cible et ne seront pas obligatoirement confiné au niveau du racetrack, ne participant donc pas au maintien de la décharge (représentant donc une perte d'énergie). L'émission d'électrons thermoïonique crée une perte de courant. Chau et al

alimentent leur cible avec une puissance constante, l'augmentation du courant induit une diminution de la tension.

La température de la cible affecte le bombardement ionique via une augmentation de la tension. Cependant, lorsque la température est trop élevée ($T > 2000$ K), l'émission d'électrons thermoïonique fait chuter la tension et le bombardement ionique.

1.3.4. Energie de liaison des atomes de la cible

Lorsqu'on élève la température d'un matériau, les atomes qui le composent vibrent davantage et s'éloignent les uns des autres (allongement thermique). Par conséquent, l'énergie de liaison de atomes est affectée par la température.

C'est ce qu'a étudié l'équipe de R. Behrish [53] sur une cible d'argent. Ils ont basé leur calcul sur l'enthalpie de sublimation, qui diminue lorsque la température de la cible augmente. Les calculs sont faits à l'aide du code TRIM.SP (version TESTVMCX). Les ions de pulvérisation considérés sont des ions de deutérium. La Figure 1. 7 représente d'une part le taux de pulvérisation en fonction de la température, pour plusieurs énergies d'ions deutérium (50, 60, 70, 80, 100 eV) d'incidence normale et d'autre part la diminution de l'enthalpie de sublimation en fonction de la température (ligne en pointillé, flèche vers la droite). L'axe horizontal, donnant la température de la cible indique également, du côté supérieur du graphique, la valeur de la différence d'enthalpie de sublimation correspondant. Le pallier visible sur chaque courbe représente le passage de la cible de l'état solide à l'état liquide.

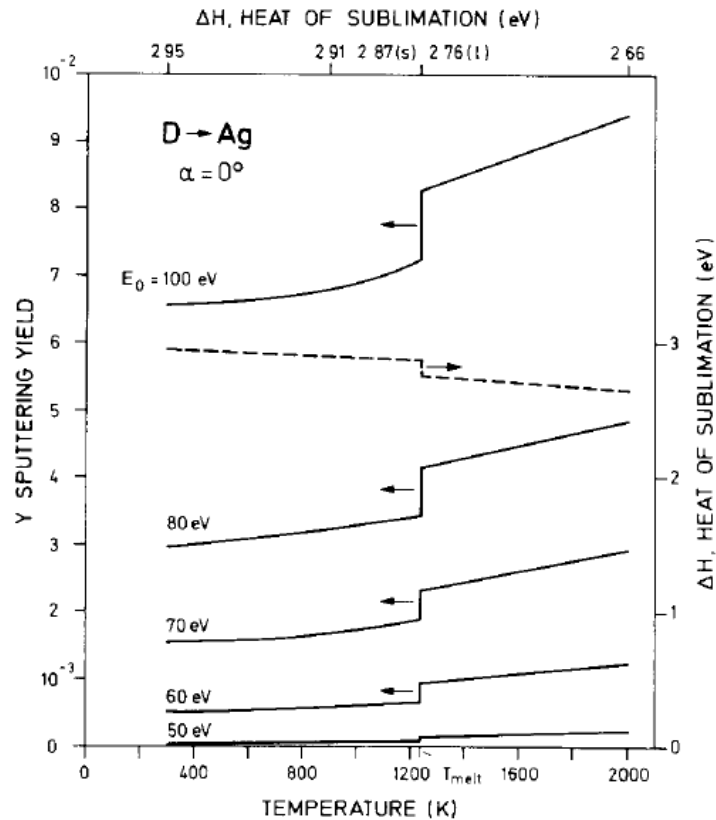


Figure 1. 7 Graphique représentant l'évolution du taux de pulvérisation (axe des ordonnées de gauche) en fonction de la température pour plusieurs énergies d'ion incident sur une cible d'Argent. [53]. L'enthalpie de sublimation en fonction de la température est tracée avec l'axe des ordonnées de droite.

Les courbes de taux de pulvérisation augmentent lorsque la température augmente (et l'enthalpie de sublimation diminue). On observe que la variation du taux de pulvérisation de 400 K à 1200 K augmente avec l'énergie des ions incidents. Il en est déduit d'une part que plus la cible est chaude, plus l'énergie de liaison diminue, ce qui améliore la pulvérisation. D'autre part, plus l'énergie des ions incidents est élevée, plus le taux de pulvérisation augmente avec la température.

L'énergie de liaison d'une cible de titane en fonction de la température a été calculée par G.J. Ackland et al [54]. Les résultats de leur modélisation sont montrés dans la figure ci-après. La Figure 1. 8 montre l'énergie de liaison (cohesive energy) en fonction de la température.

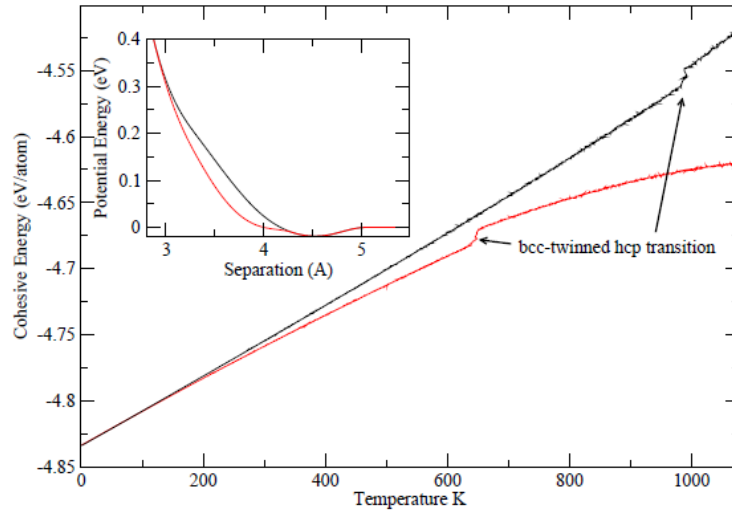


Figure 1. 8 Courbe de l'énergie de liaison en fonction de la température pour du titane calculé par G.J Ackland et al [54]. La courbe noire représente l'énergie de liaison obtenue à l'aide du théorème du viriel et la courbe rouge prend en compte une correction due à l'excitation des électrons par la température.

La courbe noire est issue du théorème du viriel [55] tandis que la courbe rouge prend en compte l'excitation électronique due à la température. Le saut présent dans les deux courbes (environ 650 K pour la courbe rouge, 950 K pour la courbe noire) représente la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du titane. On note une diminution de l'énergie de liaison de 4.76 eV (300 K) eV à 4.55 eV (1100 K), ce qui équivaut à une diminution de 4,4 %.

Nous pouvons donc prédire dans notre étude une augmentation du taux de pulvérisation avec la température.

1.3.5. Sublimation de la cible

Lors des études sur la vitesse de dépôt et le taux de pulvérisation en cible chaude, plusieurs équipes [25-27,40,56] ont observé la sublimation de leur cible.

Dans un premier temps, il s'agissait d'une étude de la vitesse de dépôt en cible chaude. Cette dernière s'avère non linéaire comme montré dans la Figure 1. 9 issue du travail de Musil et al [56]. Cette figure montre la vitesse de dépôt mesurée en fonction de la densité de puissance appliquée à la cible.

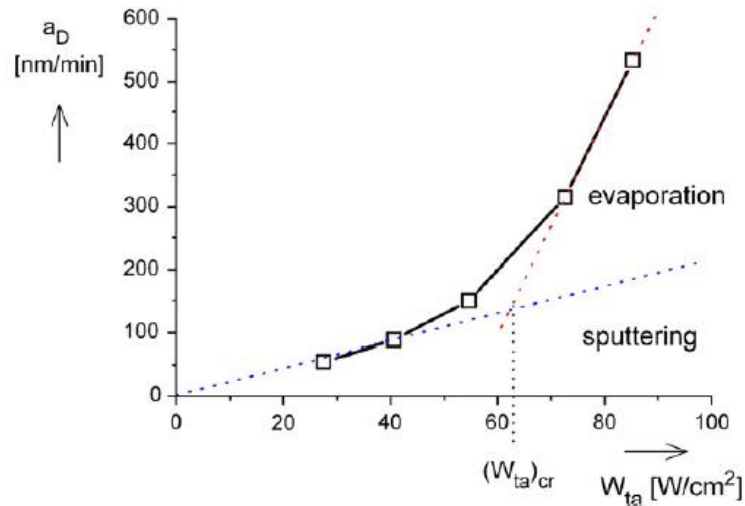


Figure 1. 9 Vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance injectée sur une cible de silicium [56].

Cette figure montre une courbe de la vitesse de dépôt non-linéaire, qui prend la forme de la somme de la fonction linéaire de la pulvérisation et celle de l'évaporation (à partir de 61 W.cm^{-2}). Ces deux phénomènes linéaires créent une rupture de pente. Le point de la courbe ayant pour abscisse environ 55 W.cm^{-2} met en évidence le phénomène de sublimation, la cible étant encore à l'état solide jusqu'à 61 W.cm^{-2} .

Afin de mettre en évidence la sublimation de la cible, une étude avec une alimentation pulsée a été réalisée par D V Sidelev et al [27]. Le schéma en Figure 1. 10 représente le flux d'espèces en phase gazeuse vers le substrat.

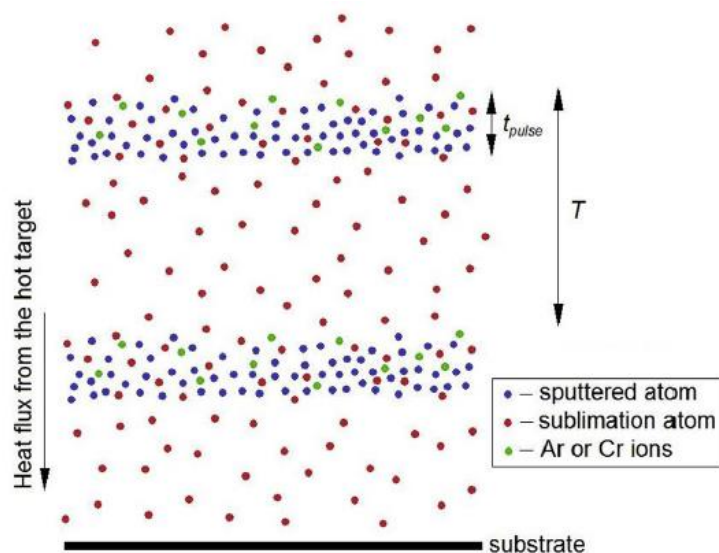


Figure 1. 10 Schéma représentant le flux d'espèces en phase gazeuse vers le substrat avec une alimentation DC pulsée [27]

Le schéma illustre le flux de particule vers le substrat pendant deux périodes T et le rapport cyclique t_{pulse} . Lors des périodes de pulse, la densité de particules est plus élevée, il contient

les atomes pulvérisés, sublimés et ceux qui contribuent au plasma. Entre deux pulses, on voit le dépôt continu d'atomes sublimés.

L'équipe de Bleykher et al [26] a évalué la contribution de la sublimation et de la pulvérisation sur la vitesse de dépôt pour plusieurs températures sur une cible de lithium solide et liquide. Ils observent que lorsque la température est proche de la température ambiante, la sublimation participe peu à la vitesse de dépôt. Lorsque la température de la cible se rapproche de la température de fusion, la sublimation peut participer autant voire plus que la pulvérisation. Sur une cible liquide, ils ont démontré que l'évaporation était le mécanisme d'éjection prioritaire de la matière. Ces observations sont aussi sur la Figure 1. 9 où pour de fortes densités de puissances (et donc température) la cible fini par fondre à $(W_{ta})_{cr}$ et la participation de la sublimation devient jusqu'à deux fois plus importante que celle de la pulvérisation (en $nm.min^{-1}$).

1.3.6. Propriétés magnétiques de la cible

Le dernier effet de la température concerne les cibles de matériaux ferromagnétiques. Le système magnétron n'est pas optimisé pour ce genre de matériau. Les lignes de champs sont concentrées dans la cible et il devient difficile d'allumer le plasma. Les solutions consistent alors à avoir recours à une source de plasma externe ou utiliser des cibles très fines de manière à obtenir des lignes de champs en dehors de celui-ci [57,58].

Au GREMI, des expériences ont été menées sur une cible chaude de nickel, la Figure 1. 11 est un graphique qui présente la tension appliquée à la cible et le champ magnétique à la surface de la cible pendant le temps de chauffage/pré-pulvérisation de la cible.

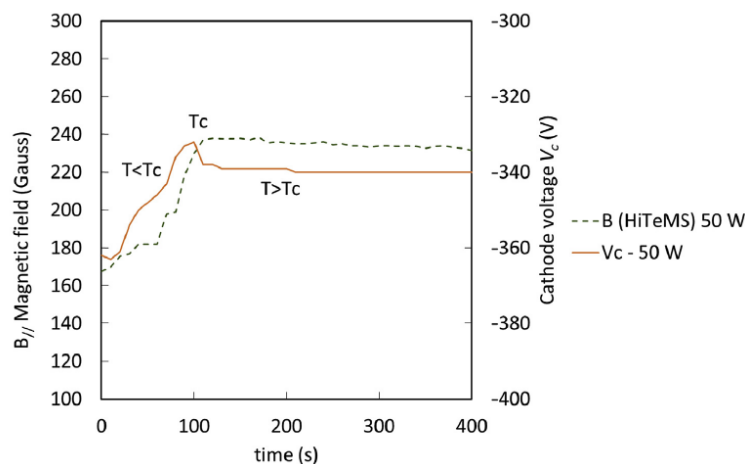


Figure 1. 11 Evolution de l'intensité du champ d'induction magnétique dans la direction parallèle à la surface de la cible (courbe pointillée, axe y de gauche) ainsi que la tension appliquée à la cathode (courbe pleine, axe y de droite) en fonction du temps. [57]

Lors de l'expérience, la température de la cible augmente avec le temps. On observe que plus la température de la cible augmente, plus le champ magnétique à la surface de la cible

augmente, il en va de même pour la tension. Lorsque la cible atteint sa température de Curie ($T_c = 358\text{ °C}$ pour le nickel) on observe que le champ magnétique atteint sa valeur maximale et restera proche de cette valeur jusqu'à la fin de l'expérience. La tension atteint également sa valeur maximale à T_c , et chute immédiatement. Le champ magnétique étant plus important au-dessus de la cible, le confinement est amélioré et donc la tension nécessaire à la décharge diminue en valeur absolue. La tension reste ensuite constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Deux dépôts réalisés dans les mêmes conditions d'expériences, l'un en cible froide et l'autre en cible chaude, ont été effectués par la suite et montrent une augmentation de la vitesse de dépôt de 15%.

Caillard et al [57] ont ainsi démontré que la cible chaude permet d'améliorer la pulvérisation des cibles ferromagnétiques.

1.4. Effets sur les propriétés des couches minces

1.4.1. Adhésion

Plusieurs études de dépôts effectués avec cible chaude montrent une meilleure adhésion du film sur le substrat par rapport aux dépôts obtenus par cible froide [28,49,59]. La solution connue en cible froide pour améliorer l'adhésion (ou le non décollement) du film en formation consiste à utiliser un porte substrat chauffant (ou « four ») [60]. En cible chaude, c'est le rayonnement de la cible qui chauffe la couche mince en formation et le substrat. Le chauffage du substrat permet, entre autres, de réduire les contraintes internes [61,62]. Ce sont ces contraintes qui provoquent le décollement de la couche mince (craquement, flambage...). Si la chaleur apportée à la couche mince est suffisante ($T_{\text{film}} > 670\text{ K}$) elle permet alors la diffusion des atomes et harmonise la croissance du film.

Le chauffage par le rayonnement de la cible présente toutefois des limites. Il est dépendant de l'absorptivité du substrat et des couches minces, notamment dans le domaine des infrarouges.

1.4.2. Composition

En pulvérisation magnétron, afin de réaliser des couches minces céramiques ou ayant des propriétés particulières, on utilise une cible métallique et un gaz réactif. Il est également possible d'utiliser des cibles plus exotiques, qu'elles soient directement céramiques ou composées de plusieurs métaux [63]. La stœchiométrie dépend alors beaucoup de la composition de la cible.

D. Mercs et al [29] ont travaillé sur une cible de titane avec un gaz réactif d'azote, à une pression de 0,4 Pa, une cible de 50mm de diamètre sur un magnétron non-équilibré. Ils ont observé que leurs couches minces de TiN synthétisées à l'aide de la cible chaude étaient plus

proches de la stœchiométrie par rapport aux films obtenus par cible froide traditionnelle. D'autres études [20] montrent qu'il est possible d'obtenir une composition stœchiométrique. L'équipe de Mercks et al ont analysé la composition de couches minces de TiN réalisées par cible froide et chaude. La cible utilisée est une cible métallique de titane, la proportion d'azote dans l'enceinte est telle que la pulvérisation a lieu en régime métallique, juste avant la transition métallique/composé.

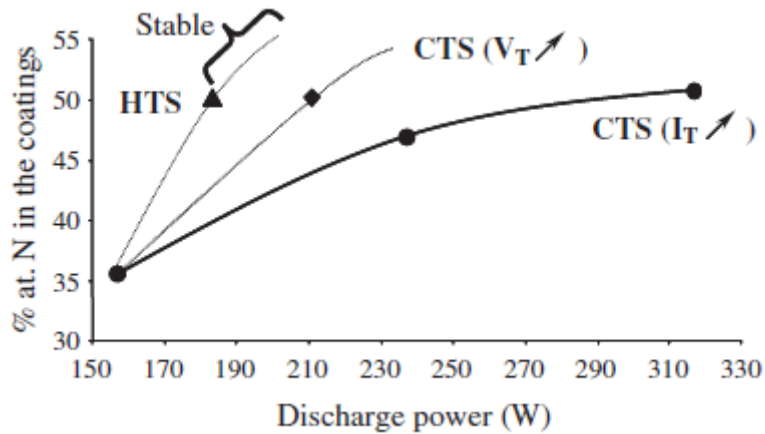


Figure 1. 12 Courbe donnant la composition de couches minces de TiN en cible froide avec augmentation de la tension (CTS V_T), du courant (CTS I_T) et en cible chaude (HTS). Mercks et al [29]

Le graphique de Mercks et al nous montre qu'on obtient un composé stœchiométrique en cible chaude dès 175W tandis qu'en cible froide il est nécessaire d'utiliser de plus grandes puissances, quelle que soit l'alimentation (tension ou courant) imposée.

K. K. Ho et al [49], ont également observé que la cible chaude permettait la synthèse de couches minces quasi-stœchiométriques lorsque le substrat est placé à plusieurs angles par rapport à la normale de la cible (Figure 1. 13 a) tandis que de nettes différences se font observées en cible froide. Ils ont mené leur étude à partir d'une cible composée Titane/Nickel, dont on retrouve les résultats de composition ci-après.

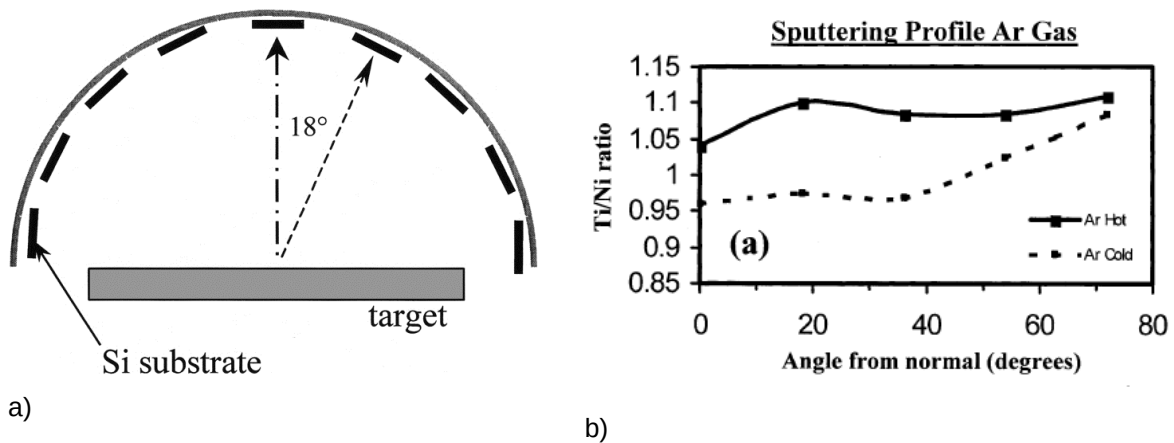


Figure 1. 13 Schéma du dispositif de montage de K.K Ho et al et courbes de la composition (rapport Ti/Ni) de couches minces en fonction de l'angle depuis la normale à la surface de la cible, en magnétron froid (pointillés) et chaud (courbe pleine). [49]

La courbe montre le ratio Ti/Ni pour plusieurs valeurs d'angle en conditions de cible froide et chaude. On observe que le magnétron chaud permet, pour plusieurs valeurs d'angle par rapport à la normale, d'obtenir une composition relativement stable par rapport au magnétron froid. De ce constat une hypothèse peut être formulée : la cible chaude modifierait la distribution angulaire des espèces éjectées, ce qui pourrait s'expliquer via le phénomène de sublimation de la cible. Les atomes s'évaporent d'une manière aléatoire sur les zones les plus chaudes de la cible, ce qui pourrait induire une modification de la distribution angulaire du flux total d'espèces éjectées.

Dans le cas de l'étude présentée ci-dessus, la configuration chaude ne permet pas d'obtenir une meilleure stœchiométrie que la configuration froide. En effet, les deux courbes montrent qu'en configuration froide il y a un déficit de nickel dans la structure (rapport stœchiométrique inférieur à 1) pour des angles inférieurs à 50° tandis que sur la même plage angulaire en configuration chaude se présente un excès de nickel (rapport stœchiométrique supérieur à 1). On note toutefois une convergence entre les deux configurations pour les grands angles (substrat quasiment perpendiculaire à la cible). Leurs travaux portent sur les alliages à mémoire de forme et le moindre changement dans la concentration modifie la température de transition d'une forme à l'autre de 100°C [64]. Le tableau ci-après est issu de leur article et récapitule les différentes configurations utilisées et les compositions obtenues.

RBS results			
Sample	Ni (at. %)	Ti (at. %)	Ni/Ti ratio
C sample (< 500 K)	50.8	49.2	1.03
T sample	49.5	50.5	0.98
H sample (> 870 K)	49.2	50.8	0.969
Target	48.2	51.8	0.931

Figure 1. 14 Tableau extrait de K. Ho et al. qui récapitule les compositions de différents échantillons obtenus par RBS. Les échantillons sont nommés comme suit : C sample pour la cible froide, T sample pour la cible en rampe de température et H sample pour la cible chaude [65]

Ce tableau donne la composition de l'échantillon obtenu en cible froide (C sample), l'échantillon obtenu avec un gradient de température appliquée à la cible (T sample, échantillon effectué pendant la montée en température de la cible), l'échantillon obtenu par cible chaude (H sample, température de cible > 870 K) et enfin la composition de la cible. Avec une cible chaude, la proportion de titane est plus importante. L'auteur explique que cela est dû à une diffusion du titane de la cible vers sa surface.

L'obtention de films stœchiométriques peut être expliquée via plusieurs facteurs : l'empoisonnement de la cible plus en profondeur, qui permet de pulvériser un mélange stœchiométrique [49] ; l'adsorption de réactif par le substrat chauffé (par le même mécanisme) ainsi que par la combinaison du métal et de son réactif lors du « transit » cible/substrat.

1.4.3. Propriétés cristallines

De nombreuses études [31,66] montrent des cas d'amélioration de la cristallinité des matériaux. Pour certains, il s'agit de passer d'une couche mince avec plusieurs directions de croissance cristalline, à une couche avec une seule direction préférentielle et des cristallites plus importantes [27,31,66]. Cependant, pour d'autre, cela signifie augmenter la diversité des plans cristallins [48]. Quel que soit le but des recherches, la pulvérisation d'une cible chaude impacte la cristallisation. Yang et al [66] ont mené une étude sur les couches minces d'oxyde de zinc dopées aluminium (AZO) effectuées en magnétron froid et chaud. Le diagramme de diffraction X est montré ci-après.

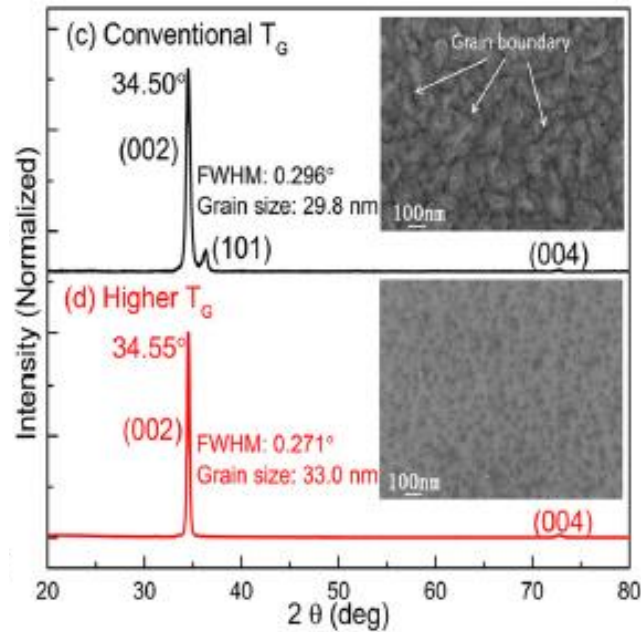


Figure 1. 15 Diffractogrammes de couches de ZnO obtenues par magnétron classique et cible chaude accompagné des images MEB des surfaces des échantillons respectifs [66]

La Figure 1. 15 obtenue par Yang et al. montre des diffractogrammes de couches minces d'AZO obtenues avec une cible froide (noir) et une cible chaude (rouge), accompagné d'images MEB montrant la surface des couches. Sur les images MEB, on distingue une structure plus lisse sur l'échantillon obtenu en magnétron chaud. Par ailleurs, les diffractogrammes montrent une disparition du pic correspondant au plan cristallin (101) en cible chaude. Yang et al. voient ici une amélioration de la cristallinité dans l'élimination du pic (101) du ZnO. Ce diffractogramme informe également d'un décalage de 0.05° vers les plus hautes valeurs d'angles en cible chaude, attribué par les auteurs aux contraintes dans le matériau apparues pendant le refroidissement.

W F Yang et al [66] ont également réalisé les images TEM présentées dans la Figure 1.16. Ces images sont obtenues à partir d'échantillons d'AZO synthétisés avec une cible froide (b) et une cible chaude (d). Nous observons dans l'image de la couche mince obtenue par cible froide des joints de grains et des défauts dans la maille cristalline, tandis que le film obtenu par cible chaude possède des grains plus grands et sans défauts. Il résulte de cette différence une résistivité moins élevée à chaud et un bandgap de $3,77\text{ eV}$ contre $3,20\text{ eV}$ en cible froide.

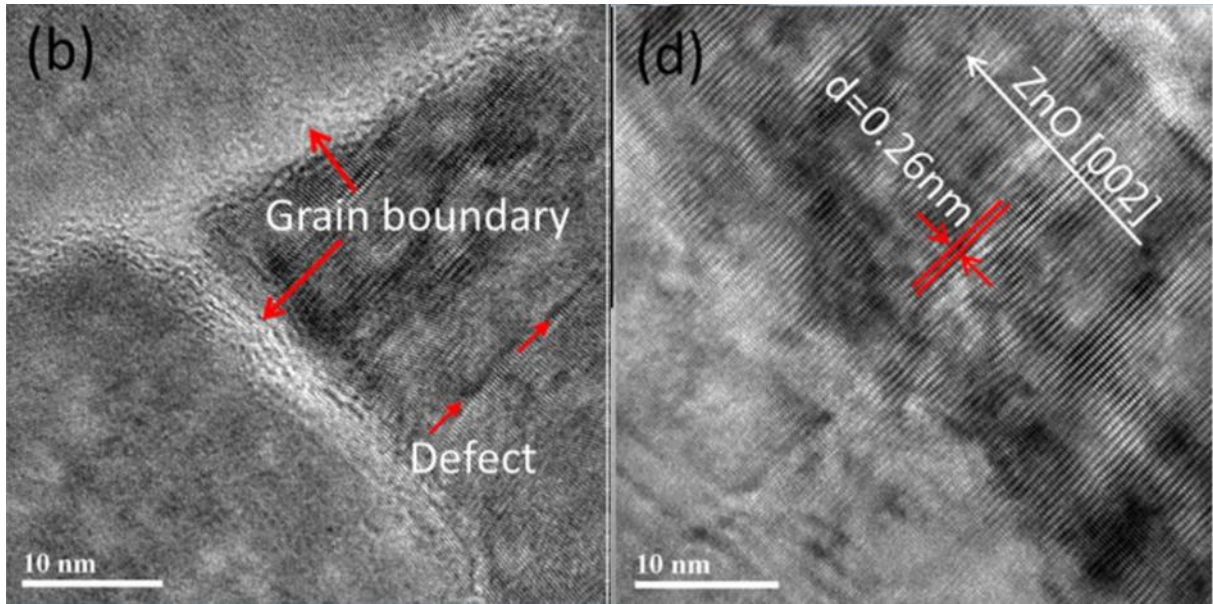


Figure 1. 16 Images de microscopie électronique à transmission de deux échantillons d'AZO synthétisés en configuration froide (b) et chaude (d) [66]

D'un point de vue morphologique, Grudinin et al [30] ont observé un seuil du rapport entre la vitesse de dépôt et l'énergie apportée par la cible chaude. Ce seuil permet de passer d'un film dont la morphologie se trouve dans la zone Ia ou Ib du diagramme de Thornton à la zone T (Figure 1. 17).

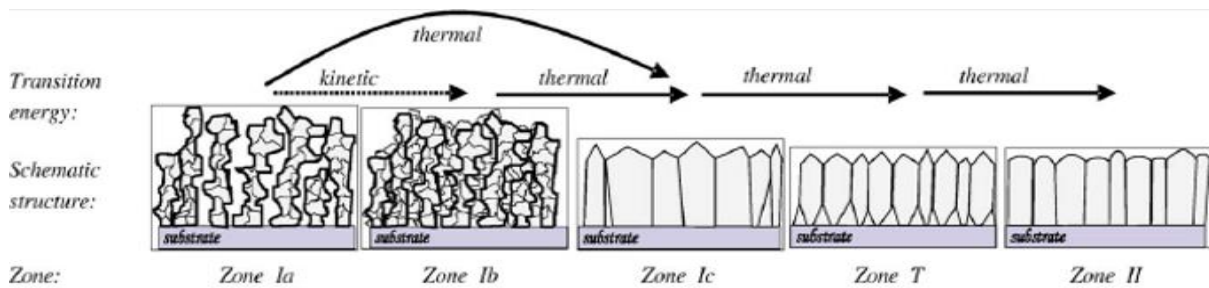


Figure 1. 17 Diagramme de Thornton par S. Mahieu [61]

Deux équipes [27,31] ont observé que lorsque l'apport d'énergie par la cible chaude est suffisant par rapport à la vitesse de dépôt, on observe une meilleure cristallinité, avec des cristallites pouvant atteindre une taille d'environ 300 nm.

Lapshin et al. [48] relèvent sur leurs diffractogrammes ci-dessous (Figure 1. 18) une plus grande diversité des directions cristallines en magnétron chaud. Leurs travaux sur la synthèse de CuO ont déjà été présentés plus haut.

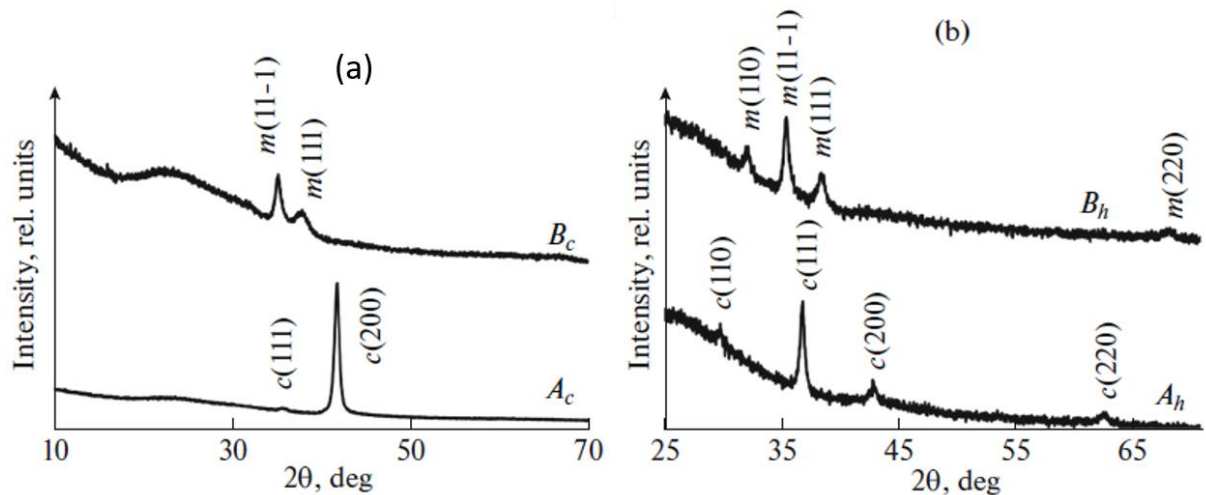


Figure 1. 18 Diffractogrammes d'échantillons de CuO obtenus par magnétron classique (a) et magnétron chaud (b) [48]

Les diffractogrammes de Lapshin et al. [48] montrent en cible froide un échantillon (A_c) avec un pic très faible pour $c(111)$ et un pic plus intense $c(200)$. Son homologue en cible chaude présente premièrement davantage de pics. Le pic $c(200)$ est devenu moins intense par rapport à l'échantillon en cible froide, tandis que la $c(111)$ est devenu plus prépondérant. Les deux autres pics présents en cible chaude ont des intensités très faibles. Bien que la différence entre les échantillons A et B ne soit pas développée dans l'article, les mêmes constatations peuvent être faites concernant les différences entre l'échantillon B_c obtenu en cible froide et B_h en cible chaude.

1.4.4. Propriétés mécaniques des films

Nous venons de voir que les conditions de croissance des films minces ont des conséquences sur la cristallisation et sur la morphologie.

Grudinin et al mettent en avant l'effet de la cible chaude sur les propriétés mécaniques des couches minces dans la Figure 1. 19. Le graphique a) nous montre l'évolution de la dureté de la couche mince en fonction de la puissance injectée dans le réacteur.

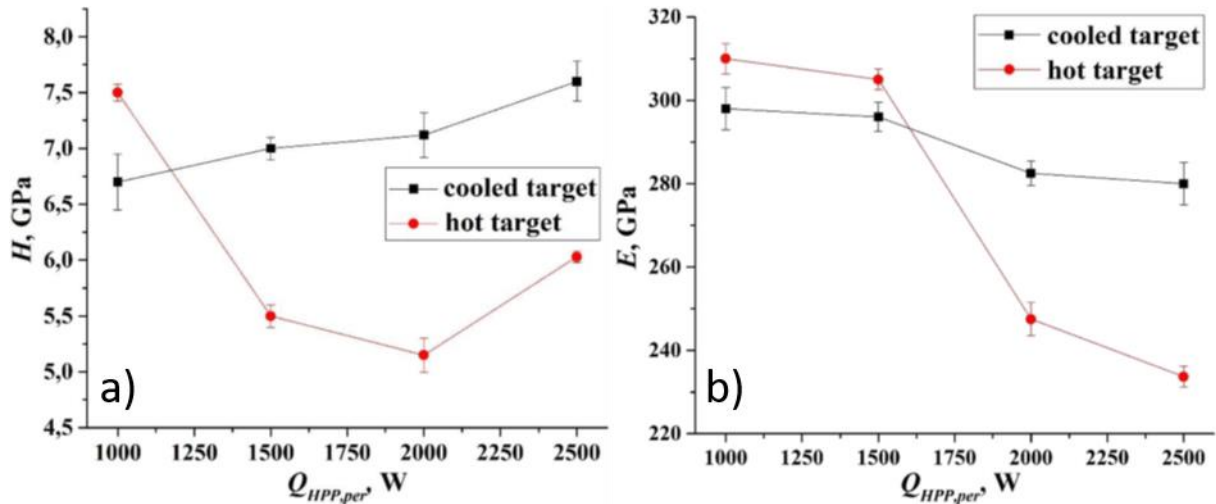


Figure 1. 19 Graphiques montrant a) la dureté des films et b) leur modules d'Young en cible froide (noir) et chaude (rouge) [30]

On observe qu'en cible froide, la dureté du film de chrome augmente avec la puissance d'alimentation du magnétron. En cible chaude par contre, cette dureté est plus faible. Le graphique b) quant à lui présente le module d'Young des couches minces [30]. Les échantillons obtenus par pulvérisation classique présentent une légère diminution du module d'Young, d'environ 300 GPa à 280 GPa lorsque la puissance injectée augmente de 1 à 2,5 kW. Les échantillons synthétisés par cible chaude montrent une chute nettement plus importante avec la puissance injectée, passant de 310 GPa à moins de 240 GPa, impliquant par conséquent une diminution de leur résistance aux déformation élastique.

Du côté des propriétés mécaniques, la taille des cristallites influe sur le module d'Young et la dureté du matériau : si les grains sont plus gros, il y a moins de joint de grains, donc moins d'obstacles au déplacement des dislocations : le matériau est « moins résistant » (sa limite élastique baisse selon la loi de Hall et Petch).

Le fait qu'en cible chaude la dureté et l'élasticité soient plus élevées qu'en cible froide pour les puissances « basse » de ce travail sont liées au rapport vitesse de dépôt/température de la cible mis en avant par Grudin et al.

1.5. Propriétés et utilisation des couches minces de titane et d'oxyde de titane

Dans ce travail seront déposé et caractérisés des couches minces de titane et de dioxyde de titane dont les propriétés sont données ci-après.

1.5.1. Couche mince de titane

Le titane est un matériau de choix pour les différentes industries : c'est un métal de transition léger, mécaniquement résistant, ne se corrode pas, biocompatible et surtout très peu onéreux. De ce fait, le titane est utilisé dans de nombreux secteurs tels le médical, l'aérospatial... Les couches minces de titane sont particulièrement utilisées dans le domaine de la

microélectronique et les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Elles sont utilisées en tant qu'électrode (MEMS piézoélectriques [67]), buffer ou encore comme couche adhésive. Les avantages des films de titane sont sa bonne conductivité électrique, sa stabilité thermique, sa dureté, son haut point de fusion et ses faibles imperfections cristallographiques [68-71].

Dans son état solide, le titane présente trois phases. La phase α , hexagonale compacte, pour des températures inférieures à 882°C (1152 K) et des pressions inférieures à 9.10^9 Pa. Au-delà de 882°C (1152 K) le titane entre dans sa phase β , cubique centrée. Cette transition est endothermique et donc la transition inverse sera exothermique, entraînant un plateau de température lors du refroidissement. Enfin, pour une pression supérieure à 9.10^9 Pa, le titane prend sa phase ω hexagonale. Ces différentes phases et leurs transitions sont montrées dans le diagramme de phase de la Figure 1. 20 ci-après.

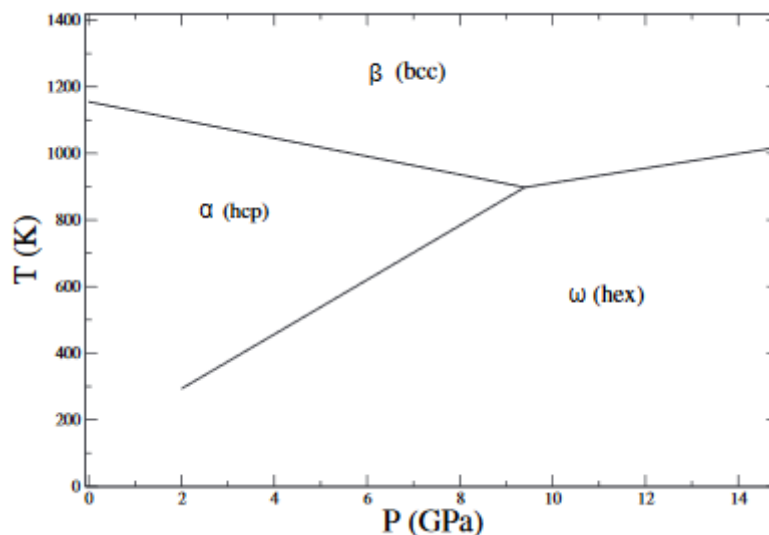


Figure 1. 20 Diagramme de phase du titane [72]

Le haut point de fusion du titane (1668°C / 1941 K) en fait un matériau de choix pour l'étude du procédé de magnétron à cible chaude.

1.5.2. Couches minces de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un matériau très connu sous sa forme de poudre pour sa couleur blanche, déjà beaucoup utilisée pour les peintures, les crèmes solaires et le papier.

Les couches minces de dioxyde de titane sont utilisées en optoélectronique (indice de réfraction élevé, peu d'absorption dans le visible) et pour ses propriétés de photocatalyse [73].

Le dioxyde de titane se décline sous trois phases : l'anatase (tétraédrique), le rutile (quadratique) et la brookite (orthorhombique, difficile à synthétiser en laboratoire). Comme pour le titane, le TiO_2 connaît un changement de phase de l'anatase vers le rutile pour une température de 350 °C (623 K). En pulvérisation magnétron, dans le but d'obtenir une phase

ou l'autre, on va jouer sur les températures des substrats, sur la pression partielle en oxygène et sur le couple pression/distance cible – substrat [74,75].

1.6. Conclusion

Ce chapitre a effectué l'historique de la découverte de la pulvérisation jusqu'à la conception de la pulvérisation à cible chaude.

L'étude bibliographique mets en avant dans un premier temps les effets de la température sur la cible. Le premier point porte sur les difficultés techniques que représente la mesure de la température d'une cible chaude : les thermocouples ne fonctionnent pas au-delà de 1200 K, les caméras infrarouges sont perturbées par le plasma. Le moyen de mesure le plus pratique est le pyromètre bichromatique, permettant une mesure à distance et de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité de la cible. L'intérêt du pyromètre bichromatique dans cette étude repose sur la possibilité de mesurer l'évolution de la température au cours du dépôt. Le second point aborde la modification chimique de la cible lors des dépôts en régime composé. A travers les mesures d'hystérésis, il est possible de dire que la cible chaude permet de réduire l'hystérésis voire de le supprimer. Le troisième point concerne l'incidence de la température sur l'énergie de liaison des atomes de la cible. Il semble que la montée en température permet une diminution de l'énergie de liaison. Le quatrième point porte sur le phénomène de sublimation de la cible. Lorsque la température de la cible se rapproche de la température de fusion, la cible se sublime augmentant ainsi la vitesse de dépôt. Ce phénomène est surtout observé pour les céramiques. Enfin les effets sur les propriétés des cibles en matériau ferromagnétique ont été observés. Lorsque la cible chauffe, elle peut atteindre son point de Curie et perdre ses propriétés ferromagnétiques, permettant ainsi de relâcher les lignes de champs du magnétron et d'augmenter la vitesse de dépôt.

Dans un second temps, l'effet de la température a été observé sur les couches minces synthétisées par cible chaude. Dans un premier temps il a été vu que la cible chaude favorise l'adhésion des couches minces en réduisant leurs contraintes internes. Dans un second temps l'effet sur la composition a été traité : la cible chaude permet d'obtenir des films stœchiométriques sans avoir recourt à un recuit « ex-situ ». La cible chaude permet également d'améliorer la cristallinité des couches minces en permettant la synthèse de cristaux de taille plus importante. La taille de ces cristaux joue directement un rôle sur les propriétés mécaniques des couches minces : il a été vérifié que de plus gros cristaux engendrent une dureté et une élasticité plus faible.

Enfin, les couches minces de titane et de dioxyde de titane ont été présentées, par les propriétés physiques de chacun des matériaux et leurs applications.

Chapitre 2.

Dispositifs expérimentaux

2.1. Enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron

2.1.1. Réacteur expérimental

L'ensemble des dépôts a été effectué dans un réacteur en acier inoxydable en forme de croix et dont le volume est de 19 litres. Les 6 brides de la croix, de type ISO-LF 200, permettent de connecter différents équipements simultanément et de déplacer facilement un équipement (magnétron ou outils de diagnostics) afin d'étudier par exemple la vapeur pulvérisée sous différents angles. Le vide est atteint au moyen d'une pompe dite « primaire » à galets (Adixen ACP15) jusqu'à 10 Pa puis par une pompe turbomoléculaire (Adixen ATH 500M, 500 l.s⁻¹) jusqu'à 5.10⁻⁵ Pa (vide limite). Pour les dépôts, la pression est fixée à 1 Pa par une vanne-tiroir (VAT) située entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire après l'introduction d'un débit d'argon de 20 sccm et le cas échéant de dioxygène (débitmètres Bronkhorst EL-FLOW).

Le dispositif magnétron est un magnétron planaire non-équilibré de chez Kurt. J. Lesker (modèle TORUS ®) de 2 pouces à refroidissement direct. Le magnétron est fixé sur bride ISO-LF 200 à la verticale, cible orientée vers le haut.

La puissance est fournie par une alimentation continue PD500X3 de Kurt. J. Lesker et régulée entre 25 à 250 W durant mes travaux, correspondant à une densité de puissance de 1,57 W.cm⁻² à 12,53 W.cm⁻². De plus grandes densités de puissances n'ont pas été utilisés en raison du montage expérimental : le disque de MACOR ® (voir section 2.1.2) servant à l'isolation de la cible chaude ne supporte pas de températures supérieures à 1000 °C.

La tension de la cathode a été relevée par un système d'acquisition (data acquisition system, DAS 500, Sefram) connecté à une sonde divisant la tension par 1000 et fabriquée au sein du laboratoire.

Un hublot d'alliage zinc/selenium (ZnSe) permet de laisser passer les infrarouges pour les mesures de température au pyromètre bichromatique (voir section pyromètre bichromatique).

Les substrats sont positionnés sur un porte échantillon placé sur une canne de translation magnétique. Un four (appelé source infrarouge) monté sur une canne de translation et dont la température maximale de la surface chaude (disque de 2 pouces) est de 800°C est placé en vis-à-vis de l'échantillon afin d'étudier l'influence du rayonnement infra-rouge sur les propriétés des films. La surface chaude est au préalable recouverte d'une couche mince de titane ou de dioxyde de titane suivant l'expérience.

*1 sccm "standard cube centimeter per minut" = $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.2. Configuration magnétron cible chaude

Le magnétron utilisé au cours de mes travaux est un magnétron planaire circulaire non balancé de 2 pouces de diamètre commercialisé par Kurt J. Lesker (modèle TORUS). Deux aimants concentriques permanents sont positionnés dans la pièce de cuivre (cathode) et sont refroidis par un circuit d'eau externe. La cible de Ti est positionnée sur le magnétron au moyen d'un anneau de clampage. Le rôle de l'anode est rempli par un capot métallique, dit capot anodique, qui entoure la cathode comme montré sur le schéma ci-dessous.

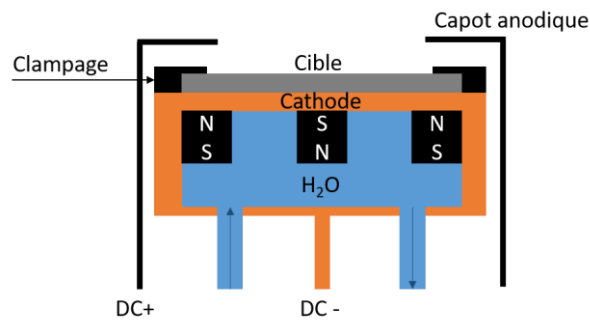


Figure 2. 1 Schéma d'un magnétron circulaire planaire classique.

Pour effectuer une montée en température de la cible sans pour autant surchauffer les aimants dans le circuit d'eau, un disque céramique (MACOR®) de 5 cm de diamètre et de fine épaisseur (entre 1.5 et 2 mm) a été placé entre la cible et la cathode en cuivre. Le contact électrique est maintenu à travers l'anneau de clampage et les 4 vis permettant son maintien sur la cathode en cuivre. Les principales pertes de chaleur de la cible vers le magnétron s'effectuent via ce clampage (donc sur le pourtour de la cible). Le MACOR ® est une vitrocéramique usinable avec des outils traditionnels ayant un coefficient de conduction thermique $1.46 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et une capacité calorifique de $0.79 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Elle est composée de 55% de fluorophlogopite (mica) et de 45% de verre borosilicate. Le MACOR ® peut résister à des températures jusqu'à 1000°C sous vide sans se déformer (selon le fournisseur Corning). Cette céramique était donc toute désignée pour cette étude. La figure ci-dessous montre un schéma du magnétron dit chaud dans lequel le disque/entretoise de céramique est inséré.

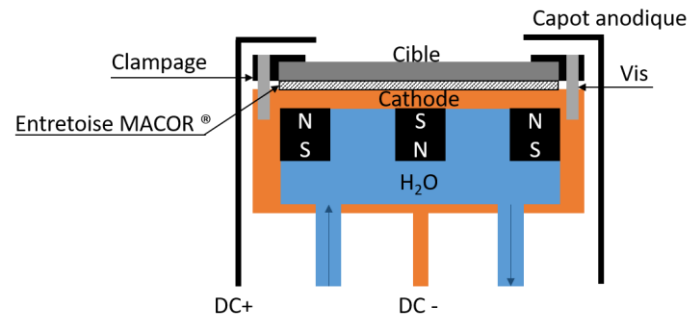


Figure 2. 2 Schéma du magnétron dit chaud.

2.1.3. Caractérisation du champ magnétique du magnétron

Le champ magnétique du magnétron est un élément primordial et ses propriétés (forme de la boucle, intensité) ont d'importantes conséquences sur le plasma. Connaître les propriétés du champ magnétique de notre système magnétron est donc primordial.

Afin de déterminer la forme du champ magnétique, l'intensité du champ est mesurée le long du diamètre du magnétron à plusieurs hauteurs fixes par rapport aux aimants. Pour cela, deux sondes à effet Hall sont utilisées : une qui mesure le champ à la verticale et une axiale.

Les sondes à effet Hall sont constituées d'un matériau souvent semi-conducteur qui produit une différence de potentiel lorsqu'elle est traversée par un courant selon une direction et par un champ magnétique dans une direction orthogonale. Lorsqu'un matériau (semi)conducteur se voit appliqué une différence de potentiel, un courant I de flux de porteur de charges le traverse ($I = \frac{dq}{dt}$). Lorsqu'on applique un champ magnétique orthogonal à ce flux, la loi de Lorentz ($\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$) crée une rotation de ces charges, qui vont s'accumuler sur un bord du matériau et créer ainsi une différence de potentiel sur les deux cotés encore « libres » du matériau. Cette différence de potentiel, appelée tension de Hall, est ensuite mesurée et nous permet d'estimer la valeur du champ magnétique.

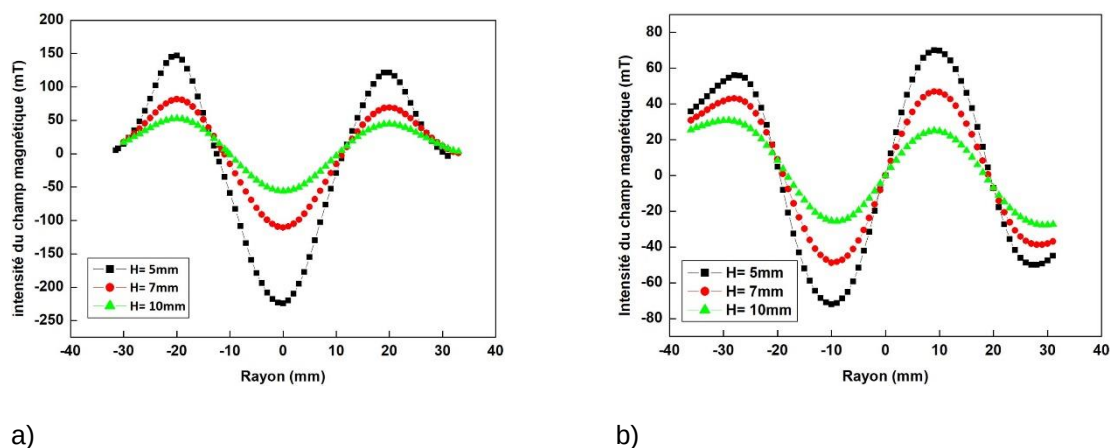


Figure 2. 3 Mesure de la composante verticale a) et radiale b) du champ magnétique du magnétron.

La figure ci-dessus présente l'intensité des composantes verticale a) et radiale b) du champ magnétique du magnétron. Elles ont été mesurée en déplaçant le capteur le long du diamètre de la cible pour trois hauteurs H cathode/capteur différentes (5, 7 et 10 mm, soit 7, 9 et 12 mm des aimants).

Note : Ces mesures ont été effectuées sans cible.

Le champ de magnétron a une valeur attendue pour une paire d'aimant neuve ou presque. Il n'y a donc aucune contre-indication à l'utilisation de ce matériel.

2.1.4. Protocole expérimental

Dans le cadre de ce travail nous avons défini trois configurations. La première est la configuration « cible froide », qui est la configuration de pulvérisation magnétron classique. La seconde configuration est dite « froide avec infrarouge ». Elle consiste à imiter l'apport de chaleur généré par le rayonnement infrarouge de la cible chaude. Pour cela nous utilisons un « four » pouvant monter jusqu'à une température de 800 °C (1070 K), monté sur une canne télescopique. Le porte substrat est incliné à 45° par rapport à la cible de manière à pouvoir être soumis à la fois au dépôt de la cible froide et au rayonnement du four (Figure 2. 4 a)). La troisième configuration est la configuration dite cible chaude, où la cible est montée sur un substrat de MACOR ® comme montré Figure 2. 2. Les configurations cible froide et chaude sont illustrées en Figure 2. 4 b). Au cours des expériences, le substrat sera soit fixé à 45° dans les trois configurations soit dans un plan parallèle à la cible. Dans les deux cas, la distance cible/substrat ainsi que four/substrat est de 45 mm de centre à centre.

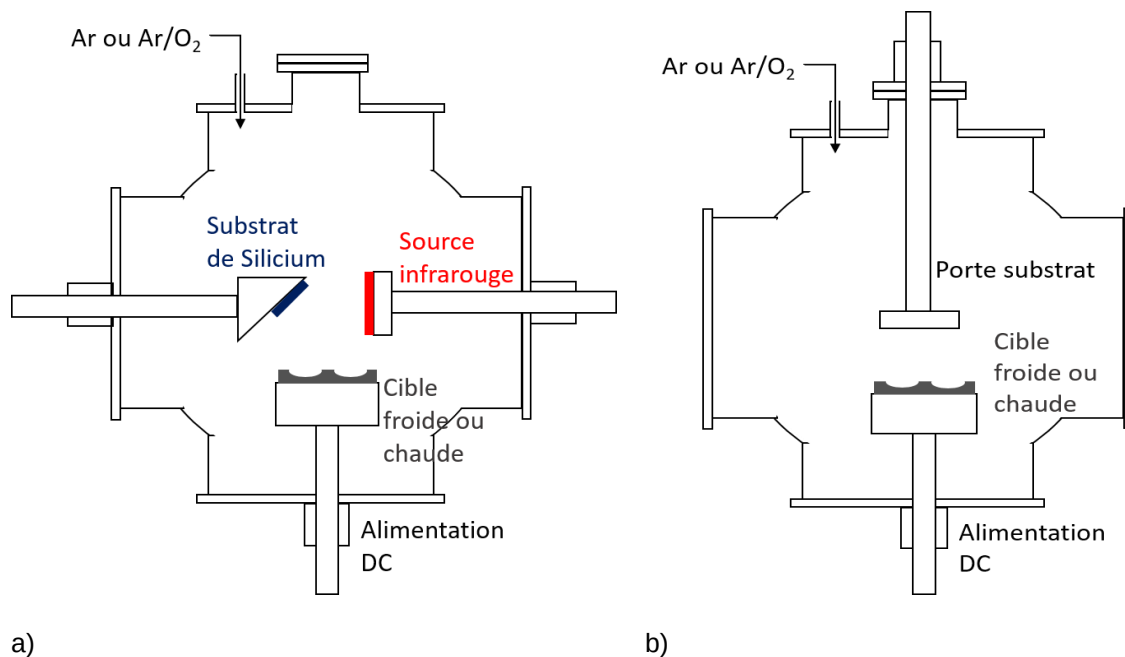


Figure 2. 4 Schéma du réacteur expérimental pour la synthèse de couches minces, a) pour la série réalisée à 45°, b) pour la série sur différents substrats.

Les substrats employés sont issus d'un wafer de silicium monocristallin (100), d'un wafer de silicium monocristallin recouvert thermiquement par une couche de dioxyde de silicium amorphe de 500 nm d'épaisseur et d'un wafer de silicium monocristallin recouvert d'une couche de 200 nm de titane métallique déposé par PVD magnétron au sein du laboratoire. Nous utilisons également, dans le but d'observer les propriétés optiques des films, des substrats de saphir monocristallin (Al_2O_3 (001)). Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés à l'acétone puis à l'isopropanol. Le moyen de fixation du substrat est mécanique pour le plan incliné à 45° (vis/écrou + rondelle) et fixé à l'aide de scotch carbone pour le plan parallèle. Les substrats de saphir sont fixés à l'aide de laque d'argent, pour des raisons de nettoyage post-dépôt de la face arrière. Après chaque expérience en cible chaude, le substrat reste sous vide le temps qu'il redescende à température ambiante afin d'éviter une oxydation de la couche mince.

Avant toute expérience, un vide préliminaire de 1.10^{-4} Pa est atteint. La pression est ensuite régulée à 1 Pa pour l'expérience. Le gaz plasmagène utilisé est de l'argon, à hauteur de 20 sccm. Pour déposer du TiO_2 , nous utilisons 3 sccm de dioxygène pour les configurations ayant une cible froide et 9 sccm de dioxygène pour les échantillons synthétisés par cible chaude. La plage de puissance utilisées est de 25 W à 250 W DC (de 1,23 à 12,33 W.cm^{-2}).

2.2. Caractérisation « in situ » du procédé

2.2.1. Pyromètre bichromatique

Le pyromètre permet de mesurer la température d'un corps à partir de l'intensité de son rayonnement infrarouge. Il est particulièrement pratique lorsque le corps dont on mesure la température est inaccessible et/ou possède une température trop élevée pour d'autres moyens d'évaluation de température. Le pyromètre bichromatique mesure l'intensité des radiations infrarouges émise par un corps sur deux plages de longueurs d'onde distinctes (dans notre cas $\lambda_1 = [1,5 ; 1,6] \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = [2 ; 2,5] \mu\text{m}$) et effectue le rapport de celles-ci. Ce procédé permet de s'affranchir de l'émissivité de la cible qui varie en fonction de l'usure et la composition de la cible.

Son principe est basé sur le rapport de deux signaux monochromatiques [76], le signal reçu pour une longueur d'onde par le pyromètre peut s'écrire :

$$S(\lambda_i ; T) = \eta \cdot \tau(\lambda_i) \cdot \varepsilon(\lambda_i) \cdot M(\lambda_i ; T)$$

Avec η la sensibilité du photodétecteur, $\tau(\lambda_i)$ le coefficient de transmission du milieu à la longueur d'onde λ_i , $\varepsilon(\lambda_i)$ l'émissivité de la cible à λ_i et $M(\lambda_i ; T)$ l'émittance spectrale de la source supposée idéale (corps noir) à λ_i et à la température T . Le rapport des signaux pour les deux longueurs d'onde s'écrit donc :

$$R(T) = \frac{S(\lambda_1, T)}{S(\lambda_2, T)} = \frac{\varepsilon(\lambda_1) \cdot M(\lambda_1, T)}{\varepsilon(\lambda_2) \cdot M(\lambda_2, T)}$$

On note que le calcul dépend du rapport des émissivités (noté K). Il est nécessaire de connaître ce rapport pour avoir accès à la température :

$$R(T) = K \frac{M(\lambda_1, T)}{M(\lambda_2, T)}$$

En supposant que l'émittance aux deux longueurs d'onde est donnée par la loi de Wien, on peut déterminer une expression de R(T) qui dépend uniquement de la température.

$$R(T) = K \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^5 \exp \left[\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right]$$

Et la température peut donc être calculée facilement connaissant expérimentalement le rapport des éclairéments R(T) aux deux températures et le rapport K.

$$T = \frac{C_2 \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2 \lambda_1} \right)}{\left(\ln(R(T)) - 5 \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) - \ln(K) \right)}$$

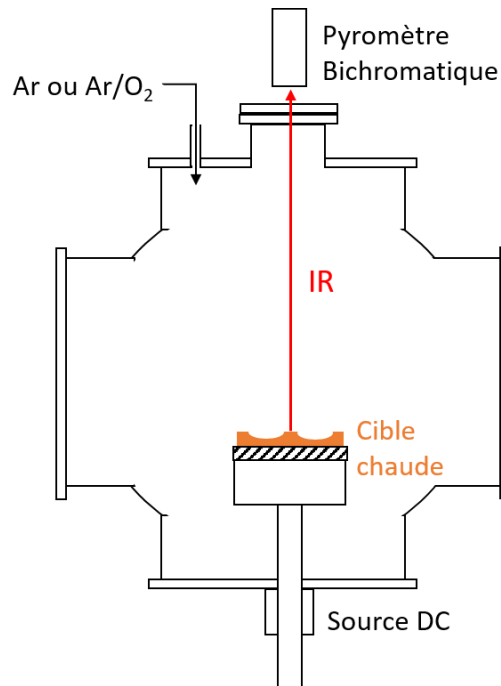


Figure 2. 5 Schéma du réacteur avec le pyromètre bichromatique centré.

Le pyromètre bichromatique permet également d'effectuer une mesure sans contact, évitant des contraintes techniques évidentes pour des mesures continues d'une cible à plus de 1300 K (Figure 2.5). C'est un moyen déjà utilisé pour le magnétron chaud [40,41].

Lors de ma thèse, j'ai utilisé le pyromètre bichromatique IGAR 6 de chez Lumasense (désormais Advanced Energy). Il mesure la température de la cible à une distance de 350 mm avec un focus permettant une mesure sur une surface de 7 mm² (disque de 3 mm de diamètre). Le réglage du rapport K a été effectué grâce à la transition du Titane de la phase beta (cubique centrée) vers alpha (hexagonale compacte) (882°C) lors du refroidissement de la cible [40] via une fonctionnalité du logiciel. En fonction de l'usure de la cible, le coefficient K varie de 0,8 (cible usée) à 1,3 (cible neuve).

2.2.2. Diagnostic de densité de puissance

Le diagnostic de densité de puissance, appelé « fluxmètre » dans ce travail, est un outil développé au GREMI [77-79] permettant de mesurer la densité de flux énergie (W.cm⁻²) apportée au substrat par une source d'énergie (un plasma par exemple). Le dispositif est basé sur un capteur de flux de chaleur commercial (Heat Flux Microsensor) développé chez Vattel (référence : Vattel-HFM-07). Il s'agit en fait d'une thermopile constituée de 16 jonctions thermocouples nichrome-constantan par mm² sur une surface active de 17.1 mm² (soit 273 jonctions pour notre modèle), ce qui permet une mesure très sensible du flux d'énergie entrant (sensibilité de 150 $\mu\text{V.W}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), avec une résolution temporelle de l'ordre de 300 μs . Le capteur est basé sur l'effet Seebeck : lorsque deux jonctions métalliques sont soumises à des températures différentes, il apparaît une différence de potentiel entre celles-ci. Les jonctions des HFM Vattel sont créées à partir de couches minces. Lorsqu'un flux d'énergie arrive sur la surface, le faible gradient de température provoque une différence de potentiel sur chacune des jonctions. La tension relevée de la thermopile est la somme de la tension de toutes les jonctions et est directement proportionnelle à la différence de température, donc au flux d'énergie arrivant sur la surface. Une pastille de cuivre d'une épaisseur de 100 μm et 6 mm de diamètre est fixée avec de la pâte thermique sur la surface du capteur afin de ne pas user/détruire ce dernier (cela diminue la résolution temporelle théorique à 1 ms [79]). L'arrière du capteur est immergé dans un fluide refroidit à 5°C permettant d'ancrer le capteur à cette température. Néanmoins, un thermocouple de type Pt100 est contenu dans le capteur permettant de mesurer sa température réelle et d'éventuellement de corriger les données de la densité de flux si la température de capteur n'est pas de 5°C. La sensibilité de la thermopile permet de capter les plus infimes flux d'énergie, comme les radiations infrarouges de l'enceinte à la température de la pièce (20°C, qui induit un offset de 2,5 μV soit 6 mW.cm⁻²) et les variations de pression. La tension est mesurée à l'aide un nanovoltmètre (Keithley 2182) chaque 500 ms ce qui limite la résolution à 2 relevés par seconde dans notre cas.

La calibration de la thermopile a été effectuée sous vide via une source d'infrarouge de type « corps noir » d'après le protocole de calibration NIST [80]. Le corps noir était placé face à la

thermopile, recouverte de zynolithe dont l'émissivité est proche de 1 et la sonde Pt100 a été débranchée afin d'éviter tout effet Joule. La calibration a été effectuée avec et sans pastille de cuivre, la différence de surface entre la pastille et la thermopile n'impacte que très peu la mesure [79].

Lors des expérimentations, la thermopile était placée à 45 mm de distance de la source d'infrarouges et du magnétron. Ces deux sources de flux d'énergie ont été positionnées successivement à la perpendiculaire et face à la thermopile (voir Figure 2. 6).

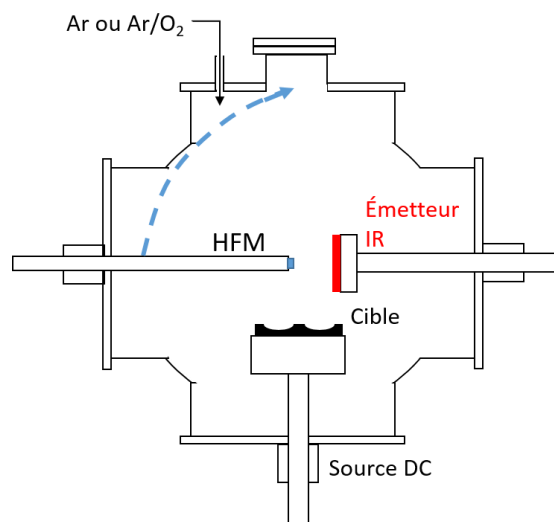


Figure 2. 6 Schéma du réacteur pour les analyses de fluxmétrie, la flèche pointillée indique la seconde position HFM.

Avant chaque mesure, la pastille de cuivre était recouverte d'une couche de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (Ti) lors de la pulvérisation en argon pur ou un peu moins d'une centaine de nanomètres en mélange Ar/O_2 (TiO_x). Dans le premier cas, cette épaisseur est suffisamment élevée pour considérer la couche mince Ti comme un transducteur absorbant tout le rayonnement IR jusqu'à des longueurs d'ondes de quelques μm [81,82]. Le coefficient d'absorption est donc différent de celui de la pastille de cuivre. Des équipes ayant déjà travaillées sur le titane donnent une absorptivité d'environ 0,5 en bonne approximation [83,84]. Concernant la couche de TiO_x , celle-ci est assez fine par rapport à la couche de Ti déposée auparavant, nous considérons donc que l'absorptivité reste inchangée, d'autant plus que le TiO_2 est transparent aux infrarouges. En effet, compte tenu de l'équilibre thermodynamique local, la plupart des métaux peuvent être considérés comme un corps gris diffus (contrairement à la plupart des matériaux non conducteurs).

2.2.3. Spectromètre de masse résolu en énergie

La spectrométrie de masse résolue en énergie permet d'identifier les espèces présentes dans la phase gazeuse (neutres, radicaux, ions positifs et négatifs) et de connaître leurs énergies.

Dans ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés aux neutres Ti et aux ions Ti^+ en utilisant le spectromètre en mode Residual Gas Analysis (RGA) et en mode Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS). Dans le premier mode, un filament de tungstène situé dans la cellule d'ionisation est polarisé négativement afin d'émettre des électrons à une énergie de 70 eV à un débit de 100 μA permettant ainsi d'ioniser les neutres de Ti. Lors de l'exploitation de la mesure, l'énergie potentielle liée à la tension de la cage est soustraite de l'énergie des atomes.. Dans le second mode, le filament n'est pas polarisé, mais un extracteur placé derrière l'orifice est polarisé négativement (typiquement entre -20 et -10 V) permettant ainsi d'attirer les ions positifs. Ces deux analyses permettent d'estimer qualitativement la population de neutres et d'ions positifs ainsi que de connaître leur distribution en énergie. Dans les deux modes, un orifice de 200 μm a été utilisé et la plupart des paramètres de réglage du spectromètre sont restés inchangés (autre ceux de la cellule d'ionisation et de l'extracteur). Dans les deux modes, les ions (provenant du plasma ou créés dans la cellule d'ionisation) sont ensuite transportés jusqu'à un filtre en énergie, qui dévie les ions à 45° grâce à un potentiel électrostatique. Derrière ce filtre se trouve le filtre en masse constitué d'un quadripôle électrostatique. A l'aide d'une tension sinusoïdale d'une fréquence définie, il est possible de sélectionner le rapport m/z qui arrivera au détecteur situé dans le prolongement du filtre en masse. Ce détecteur est constitué de dynodes. La première est percutée par les ions et émet des électrons secondaires qui sont ensuite amplifiés via d'autres dynodes pour aboutir à un signal intensifié. Le spectromètre de masse employé est un modèle Hiden Analytical EQP 1000. Un vide de l'ordre de 10^{-7} Pa était présent dans le spectromètre de masse, tandis qu'un vide de 1 Pa était effective dans l'enceinte. L'orifice d'entrée du spectromètre était situé à environ 100 mm de la cible magnétron, sur l'axe de la cible et positionné selon la Figure 2.7. Avant toute expérience, on procède à un long dégazage du filament qui émet les électrons pour les analyses RGA. Ce dégazage prend fin lorsque le taux de masse neutre « m/z »=18 (H_2O) est fortement réduit ou nul.

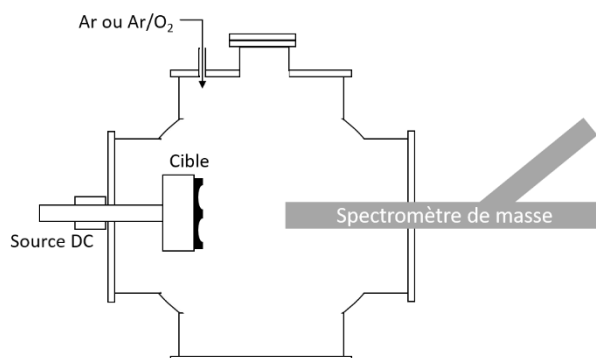


Figure 2. 7 Schéma du réacteur équipé du spectromètre de masse résolu en énergie.

2.2.4. Microbalance à quartz

Une microbalance à quartz permet de mesurer la vitesse de dépôt (en ng.s^{-1}) in situ et en temps réel. L'oscillateur utilisé provient de la société Inficon (Inficon STM-2). Les disques de quartz sont recouverts d'une fine couche d'Or et leur fréquence nominale est de 6 MHz (fournis par la société Neyco). La microbalance est refroidie par un circuit d'eau interne au laboratoire (environ 20°C et 3 bars).

Son fonctionnement est basé sur la résonance du cristal de quartz. En effet, la fréquence de résonance dépend en partie de la masse d'un objet, et lorsqu'on vient déposer dessus une couche mince, la fréquence de résonance du quartz va diminuer. La diminution de cette fréquence est donc proportionnelle à la masse déposée. En mesurant la chute de cette fréquence, il est ainsi possible d'en déduire la vitesse de dépôt exprimée en nm.min^{-1} , si la densité du film déposé est connue. Ne connaissant pas ici cette densité, les vitesses de dépôt seront exprimées en ng.s^{-1} . La microbalance à quartz est placée dans le réacteur en face de la cible et à une distance de 120 mm. Le cristal est aligné avec le centre de la cible. Lors du temps de pré-pulvérisation et/ou de chauffage de la cible, un cache en inox est apposé au plus près de la microbalance afin de préserver le temps de vie du cristal.

2.3. Caractérisation des matériaux

2.3.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'étudier la morphologie des couches minces synthétisées sous argon pur et sous mélange d'argon/dioxygène dans les trois configurations citées précédemment (chaud, froid, et froid avec infrarouge) et sur les différents substrats. Les couches minces ont été observées en surface, avec un grossissement de x60 000 à x250 000, et en section transverse avec un grossissement entre x30 000 et x150 000. Les clichés en section transverse permettent également d'évaluer, à quelques dizaines de nm près, l'épaisseur de la couche synthétisée. A partir de cette épaisseur il est possible d'évaluer quantitativement la vitesse de dépôt en nm/min dans les conditions d'expérience, en estimant raisonnablement que la vitesse de dépôt est constante au cours du temps.

Dans un microscope électronique à balayage, un canon à électron crée un faisceau qui est focalisé via une lentille électromagnétique sur l'échantillon à analyser. La couche mince va alors rétrodiffuser ces électrons et émettre des électrons secondaires qui sont captés et amplifiés. En effectuant un balayage sur l'échantillon à analyser on obtient une image haute résolution. La rétrodiffusion des électrons étant fonction de l'élément rencontré, il est possible de différencier les matériaux.

Le MEB utilisé dans ces travaux est un Zeiss Supra 40. Le détecteur utilisé pour les électrons secondaires est un détecteur Inlens, situé dans la colonne au niveau de la lentille électromagnétique. La tension émise en bout de colonne ralentit les électrons source et accélèrent les électrons secondaires vers le détecteur. La tension d'accélération des électrons est de 3kV et la distance de focalisation entre la sortie de la colonne et l'échantillon est entre 2 et 3mm. Le vide dans la colonne atteint de 10^{-7} Pa et le vide dans l'enceinte d'analyse est de l'ordre de 10^{-5} Pa. Les échantillons sont d'abord clivés à l'aide d'une pointe en diamant afin d'observer la section transverse puis insérés dans un porte échantillon.

2.3.2. Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie à rétrodiffusion de Rutherford des ions (en anglais Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) permet notamment d'évaluer la nature des atomes et la composition des une couche mince. Cela permet également de mettre en évidence une éventuelle pollution ou de déterminer, connaissant l'épaisseur, la densité de la couche mince synthétisée, puis par comparaison à la densité théorique, de connaître sa porosité.

La RBS est basée sur le modèle des sphères dures : une particule alpha (${}^4\text{He}^{2+}$) est envoyée avec une forte énergie cinétique sur l'échantillon à analyser. Celle-ci va subir des chocs élastiques avec les atomes de la couche mince. Elle va donc être rétrodiffusée avec un défaut d'énergie proportionnel à la masse de(s) l'atome(s) collisionné(s). L'énergie de la particule alpha rétrodiffusée est mesurée et l'on peut ensuite estimer la masse de l'atome et donc retrouver l'élément. En envoyant un faisceau de particules alpha sur une zone de l'échantillon, on peut ainsi estimer les éléments constituant la couche mince.

Les mesures RBS ont été effectuées à l'aide du Pelletron du laboratoire CEMHTI (CNRS, UPR 3079, Orléans), les particules alpha étant émises avec une énergie de 2 MeV et collectées avec un angle de rétrodiffusion de 165° durant un temps nécessaire à l'obtention d'une charge de 20 μC . Les signaux expérimentaux ont été ajustés via le logiciel SIMNRA en utilisant notamment le pouvoir d'arrêt de Ziegler/Biersack [85] et la section efficace d'Anderson.

2.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation très employée pour connaître la nature des phases et la cristallinité d'un matériau.

Le principe de la DRX repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec un matériau, ici une couche mince. Si la matière est structuralement organisée (non amorphe), le faisceau de rayons x interagira avec les plans cristallins du matériau, qui diffracteront le faisceau. Ce faisceau diffracté est capté par le détecteur. La diffraction est régie par la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$. Avec θ l'angle d'incidence (diffraction) des rayons X, d_{hkl} la distance

interréticulaire caractéristiques des plans cristallins hkl, λ la longueur d'onde (0.154 nm) et n l'ordre de diffraction (entier en général égal à 1). En se basant sur les facteurs de structure et de diffraction, il est possible de savoir quelle famille de plan va diffracter pour une structure cristalline donnée [86].

La configuration de Bragg-Brentano a été utilisée pour les analyses. Elle consiste à laisser l'échantillon fixe et à faire bouger autour de θ le dispositif optique incident (tube à rayon X et les optiques) et le système de détection du rayonnement diffracté. L'angle avec lequel le faisceau de rayons X va irradier l'échantillon détermine quelles familles de plans cristallins vont diffracter. Ainsi, en balayant une gamme d'angle, on peut détecter plusieurs plans cristallins. Les intensités des pics de diffraction pour une famille de plans hkl donnée sont comparées à celles issues des fiches JCPDS permettant l'identification du matériau et la nature des phase présentes [87].

Le diffractomètre de rayons X employé au GREMI est un D8 Discover de Bruker. Les analyses sur les couches minces obtenues en mode métallique (argon pur) sont effectuées sur une plage angulaire en 2θ de $[30 ; 65^\circ]$ par pas de 0.05° avec un temps de comptage de 4 secondes par pas. Les couches minces obtenues en régime oxyde (avec un mélange Ar/O₂) sont caractérisées entre 20° et 60° . La ligne optique incidente est constituée du tube à rayons X avec une anti-cathode au cuivre, d'un miroir de Goebel et d'un collimateur à rayons X. Le détecteur est un Lynxeye sélectif en énergie qui élimine la raie K β et qui peut fonctionner en deux modes d'acquisition (0D et 1D). Les fiches JCPDS utilisées sont celles de TiO₂ anatase (00-021-1272), de TiO₂ rutile (00-021-1276) ainsi que celle de Ti- α (00-044-1294).

La largeur à mi-hauteur des pics permet, à l'aide de la formule de Scherrer, d'estimer la largeur des cristallites :

$$t = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

Avec t la taille du cristallite (nm), λ la longueur d'onde utilisée (nm), ε la largeur à mi-hauteur (FWHM), et θ l'angle de diffraction.

2.3.4. Spectroscopie de réflexion et transmission

La spectroscopie UV-Visible consiste à évaluer la transmission et la réflexion d'un matériau transparent. Dans la mesure de transmission, un faisceau de lumière blanche (lampe au xénon) est dispersé par un réseau avant d'être collimaté puis divisé en deux faisceaux par un miroir semi-transparent : un faisceau sonde est envoyé sur l'échantillon et un faisceau de référence sur un détecteur. On mesure l'intensité du faisceau après la traversée de l'échantillon et on le compare au faisceau de référence. Le rapport des deux mesures donne

la transmission de l'échantillon sur la plage de longueur d'onde considéré. La mesure de la transmission optique permet de mesurer le coefficient d'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde, à l'aide de l'épaisseur d relevée au microscope électronique à balayage et de la Loi de Beer-Lambert.

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)d}$$

Avec T le coefficient de transmission (entre 0 et 1), α l'absorbance à la longueur d'onde et d l'épaisseur de l'échantillon. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transmission UV-Visible Cary 60 de Agilent Technology.

Chapitre 3.

Température, émissivité et rayonnement émis par la cible.

Ce chapitre décrit les phénomènes physiques mis en jeu au niveau de la cible lors de la pulvérisation d'une cible chaude. Dans un premier temps, une courte étude bibliographique sur la modélisation de la température de la cible est effectuée. Puis, un bilan des processus physiques intervenant en cible chaude est fait et les équations sur ces phénomènes sont posées. Dans une troisième partie, les mesures de l'émissivité directionnelle de la cible avec un pyromètre bichromatique et globale à l'aide de mesures de fluxmétrie, sont présentées et discutées. Enfin, le modèle et ses résultats sont présentés et comparés avec les résultats expérimentaux. Grâce au code de calcul, les pertes d'énergie liée aux différents processus physiques sont discutées et la vitesse d'érosion de la cible est estimée. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [88]

3.1. Etat de l'art sur la modélisation de la température d'une cible chaude

Les différents phénomènes intervenant lors de la pulvérisation d'une cible chaude ont été largement étudiés par une équipe de Tomsk depuis 2015 [26,89,90], puis par une équipe de Saint Petersburg [51]. Leurs études ont permis d'établir une première liste de phénomènes intervenant lors de la pulvérisation d'une cible chaude et de les mettre en équation. Le bilan de chaleur effectué comprend une source d'apport de chaleur, le bombardement ionique, et quatre types de pertes de chaleur liées à des phénomènes physiques différents :

- la pulvérisation au cours de laquelle chaque atome pulvérisé prélève une partie de l'énergie issue du bombardement ionique;
- la sublimation au cours de laquelle la cible perd de l'énergie à partir d'une certaine température (principe de modération [91]);
- le rayonnement de la cible chaude suivant la loi de Planck ;
- les pertes d'énergie par contact.

Les pertes par contact représentent les fuites de chaleur vers les surfaces périphériques de la cible : pont thermique avec le système de clamping (lié au refroidissement du magnétron) et la céramique en face arrière. Ces pertes sont difficiles à évaluer car elles dépendent de la géométrie, des matériaux, de leur état de surface et du système de refroidissement. Ces pertes s'effectuent à la fois par conduction et par rayonnement (contacts imparfaits), il s'agit de la résistance thermique.

Bleykher et al. [26] ont étudié la pulvérisation d'une cible de chrome en atmosphère d'argon pour différentes puissances appliquées au magnétron. La figure 3.1 montre la vitesse de dépôt « V_{dep} » obtenue par leur simulation (courbes pleines 1, 2 et 3) et la compare à celle obtenue expérimentalement (épaisseur/temps de dépôt) en fonction de la densité de puissance W_{per} (cercles blancs pour la cible froide, ronds noirs pour la cible chaude). La température simulée « $T_{surf,max}$ » est reportée sur le même graphique (courbe en tirets) en fonction de la puissance.

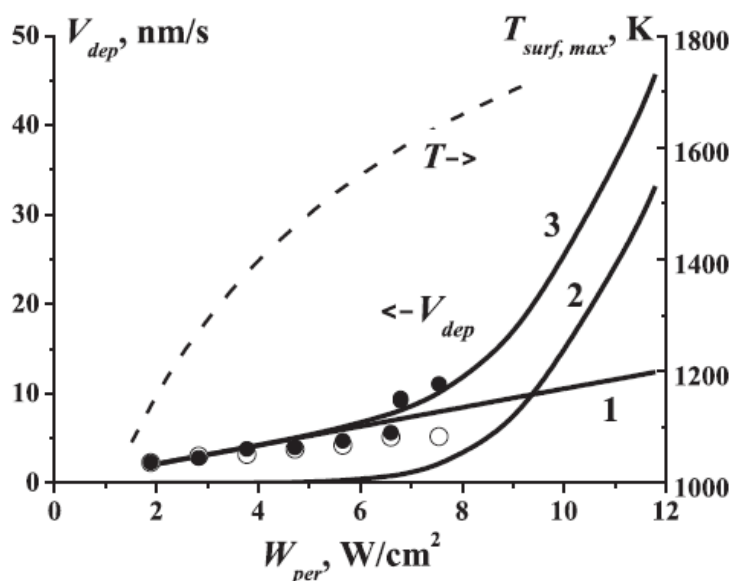


Figure 3. 1 : vitesse de dépôt simulée (courbes pleines) en prenant en compte la pulvérisation (1), la sublimation (2) et les deux phénomènes (3). Vitesse de dépôt expérimentale lorsque la cible est refroidie (cercles blancs o) et lorsque la cible est déconnectée thermiquement (points •) lors de la pulvérisation d'une cible de Cr en gaz d'Argon en fonction de la densité de puissance appliquée au magnétron ainsi que la simulation de la température (tirets) en fonction de la puissance [26].

Sur ce graphique, les vitesses de dépôt correspondent à (1) la pulvérisation (obtenue lorsque la cible est froide), (2) la sublimation et (3) la somme des deux. Les points expérimentaux de la cible froide (o) suivent la courbe de pulvérisation simulée (1) : la vitesse de dépôt évolue linéairement avec la puissance. Avec une cible chaude (•), la vitesse de dépôt évolue d'abord linéairement avec la puissance, puis vers 7 $W.cm^{-2}$ les valeurs de vitesse de dépôt semblent suivre la courbe (3). La vitesse de dépôt résulte donc d'une combinaison de la pulvérisation et de la sublimation de la cible chaude. Ces observations rejoignent les travaux expérimentaux de Musil et al [56] quant à l'évolution de la vitesse de dépôt en cible chaude avec la puissance. La température simulée n'est pas comparée à la température réelle de la cible, cependant on note que leurs calculs donnent une température supérieure à 1000 K même pour de faibles densités de puissance appliquées à la cible.

Karzin et al. [91] ont modélisé une cible chaude en maintenant le refroidissement en face arrière de la cible. Ils utilisent pour cela une alimentation HiPIMS (10 kW.cm^{-2} crête) avec une densité de puissance moyenne de 20 W.cm^{-2} . Leurs calculs portent sur la répartition de la température au sein de la cible (surface et profondeur) ainsi que sur la température maximale atteinte. La Figure 3. 2 représente la température atteinte par la cible et fait apparaître différentes zones. Les parties rouges (racetrack) sont les zones chaudes (jusqu'à 2250 K) et les parties bleues sont les parties froides (entre 250 et 350 K).

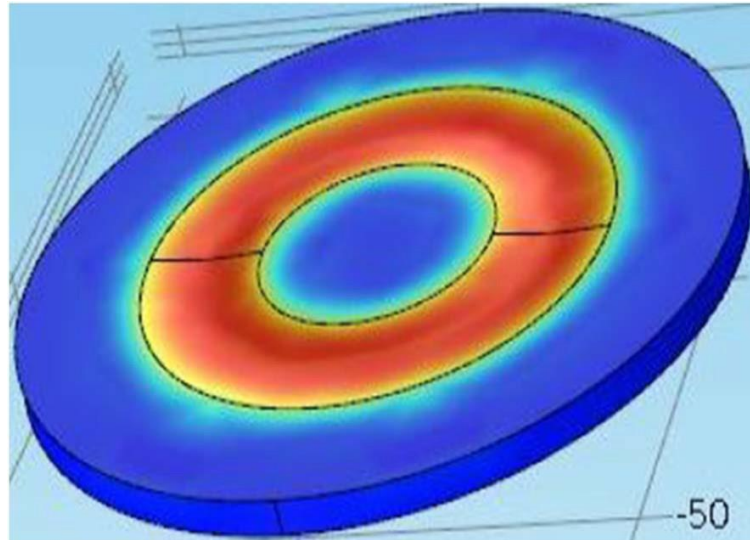


Figure 3. 2 Image colorisée du résultat de simulation de la température d'une cible soumise à 10 kW.cm^{-2} sur une durée de $150 \mu\text{s}$ à 500 Hz [91] La température des zones bleues est entre 250 et 350 K et la zone rouge correspond à une température plus élevée (jusqu'à 2250 K).

Seule la zone soumise au bombardement ionique apparaît chaude et le reste de la cible est froide (250 K - 350 K). Le modèle montre que la température de la surface rouge de la cible atteint 2250 K au niveau du racetrack alors que la température du dos de la cible (température du système de refroidissement) est uniquement à 250 K , imposant un très fort gradient thermique dans l'épaisseur de la cible. Dans ce modèle, aucune résistance thermique (contact entre la cible et le magnétron) n'a été introduite ce qui ne permet pas de rendre compte très précisément de la température de la cible dans les conditions réelles de fonctionnement.

L'équipe de S. Gauter et al. [35] a étudié l'importance du rôle de l'émissivité dans les pertes d'énergie liées au rayonnement. La Figure 3. 3 est un graphique qui présente la densité de puissance perdue par la cible par rayonnement (loi de Stefan-Boltzmann, cf chapitre 1 section 1.3.1 ou (eq 3. 12) en fonction de la température pour plusieurs émissivités. Le flux d'énergie lié au rayonnement est fort dépendant de l'émissivité, comme attendu d'après la loi de Stefan-Boltzmann. Une petite erreur d'estimation de l'émissivité de la cible peut donc mener à un mauvais calcul de la température de la cible.

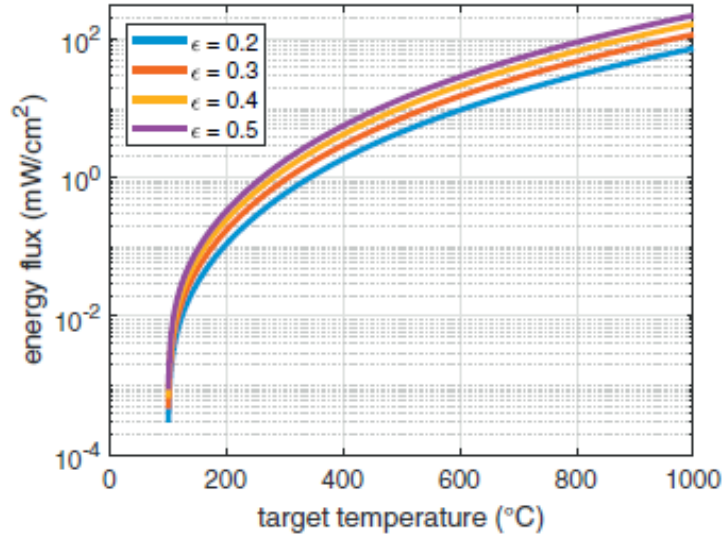


Figure 3. 3 Densité de puissance perdue par rayonnement en fonction de la température de la cible, pour plusieurs émissivités [35] de surface.

Les calculs de la température de la cible chaude demandent de bien connaître tous les processus physiques qui entrent en jeu et d'émettre des hypothèses plausibles quant aux limites du modèle. Dans le modèle de ce travail, les limites seront l'évaluation de l'émissivité de la cible et les pertes par contact qui seront négligées.

3.2. Processus physiques impliqués dans la montée en température de la cible

Les mêmes sources et pertes d'énergie que celles présentées précédemment seront prises en compte. La source d'énergie est assurée par le bombardement ionique uniquement. Etant donné la résistance très peu élevée de la cible de Titane et le faible courant (<500 mA) qui la parcourt, le chauffage de la cible par effet Joule est négligé. Par ailleurs, le rayonnement de l'enceinte sur la cible est considéré négligeable. Concernant les pertes d'énergie, seront prises en compte la pulvérisation des atomes de la cible, le rayonnement thermique de la cible ainsi que la sublimation des atomes. Les pertes thermiques par convection/conduction avec le gaz sont négligées car les expériences ont lieu sous vide à une pression de 1 Pa (cf. chapitre 2). Ces différents échanges d'énergies sont illustrés en Figure 3. 4.

L'évolution de la température au cours du temps est décrite par une formule de type

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{m \cdot C_p} \sum \varphi_i S_i \quad (\text{eq 3. 1})$$

Avec T la température de la cible (K), m la masse de la cible (kg), C_p la capacité calorifique du titane ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), φ le flux d'énergie ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) et S la surface applicable (m^2).

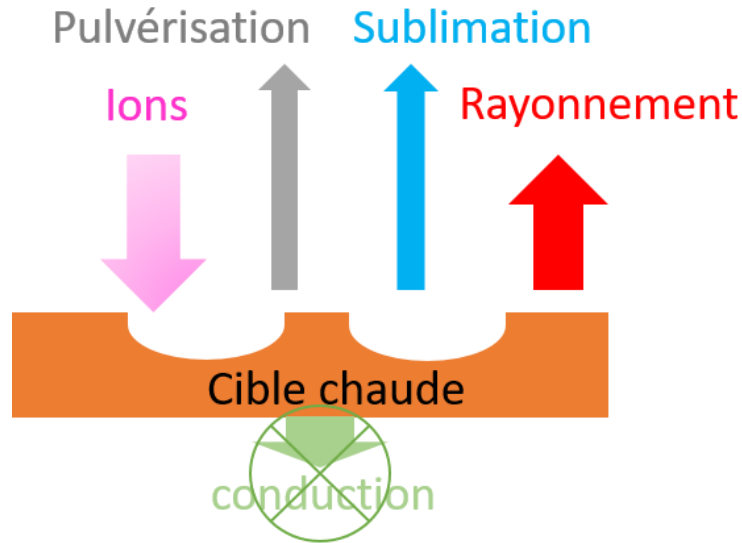


Figure 3. 4 Représentation du bilan thermique sur la cible

La Figure 3. 4 schématise les interactions au niveau de la cible. A l'équilibre, l'équation bilan s'écrit alors :

$$\varphi_{ion} \cdot S_{ion} = \varphi_{pulv} \cdot S_{pulv} + \varphi_{sub} \cdot S_{sub} + \varphi_{ray} \cdot S_{ray} \quad (eq\ 3. 2)$$

Avec φ_{ion} le flux d'énergie entrant par bombardement ionique, φ_{pulv} le flux d'énergie sortant par pulvérisation, φ_{sub} celui par sublimation et φ_{ray} celui par rayonnement. Les S_x sont les surfaces d'échange respectives. Les parties suivantes explicitent chacun de ces termes.

La cible est considérée comme étant un cylindre de titane pur de 2 pouces de diamètre, 3 mm d'épaisseur et d'une masse de 27 g (données mesurées).

3.2.1. Bombardement ionique

Lorsqu'un ion vient percuter la cible, la totalité de l'énergie cinétique est transmise à la cible. Le flux d'ions Φ_{ion} [atome.m⁻².s⁻¹] venant bombarder la cible est donné par l'expression :

$$\Phi_{ion} = (I_{cathode} - I_{e-}) / (qS_{ion}) \text{ [atome.m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (eq\ 3. 3)$$

Où $I_{cathode}$ est le courant (A) fourni par le générateur à la cathode, I_{e-} est le courant (A) d'électrons secondaire considéré ici égal à 14% du courant mesuré [42,94,95] (le courant thermo-ionique est lui négligé dans ce modèle), q la valeur de la charge élémentaire (1,60210⁻¹⁹ J) et S_{ion} la surface du racetrack ($S_{ion} = 9,42. 10^{-4} \text{ m}^2$). Les électrons secondaires sont émis lors du bombardement de la cible par des ions positifs [94].

L'énergie d'un ion E_{ion} est donnée par :

$$E_{ion} = qV_{cathode} \text{ [J.atome}^{-1}] \quad (eq\ 3. 4)$$

Avec V_{cathode} la tension (V) relevée aux bornes de la cathode et on considère qu'il n'y a pas de perte d'énergie dans la gaine (qui induiraient un coefficient $\alpha=0,6$ d'après les travaux de Sheridan et al [96] sur le modèle des collisions dans la gaine du plasma).

Le flux de puissance apporté à une cible par les ions φ_{ion} , exprimé en $W.m^{-2}$, s'écrit alors :

$$\varphi_{ion} = \Phi_{ion} E_{ion} [W.m^{-2}] \quad (eq 3. 5)$$

3.2.2. Les pertes par contact

Les pertes par contacts dues au système de clampage de la cible (qui assure la conduction électrique) et à la céramique sont très difficiles à évaluer. Le contact entre la cible et la céramique n'est à l'origine pas parfait (surface rugueuse), mais les flux de chaleurs sont tels que la cible fond et sa surface semble peu à peu épouser celle de la céramique (la cible et la céramique sont collées après quelques heures de fonctionnement). Il peut même y avoir de l'interdiffusion (de titane dans la céramique). La Figure 3. 5 est un ensemble de photographies de la céramique et de cibles issues de la configuration chaude. Le cliché a) représente un disque de MACOR® utilisé. La photographie (b) est la face d'une cible de titane usée, le dos de la cible est montré dans la photographie (d). Les images (c) et (e) sont également issues d'une même cible. La cible de la photographie (b) a été soumise à 250 W tandis que la cible (c) a été soumise à 150 W maximum.

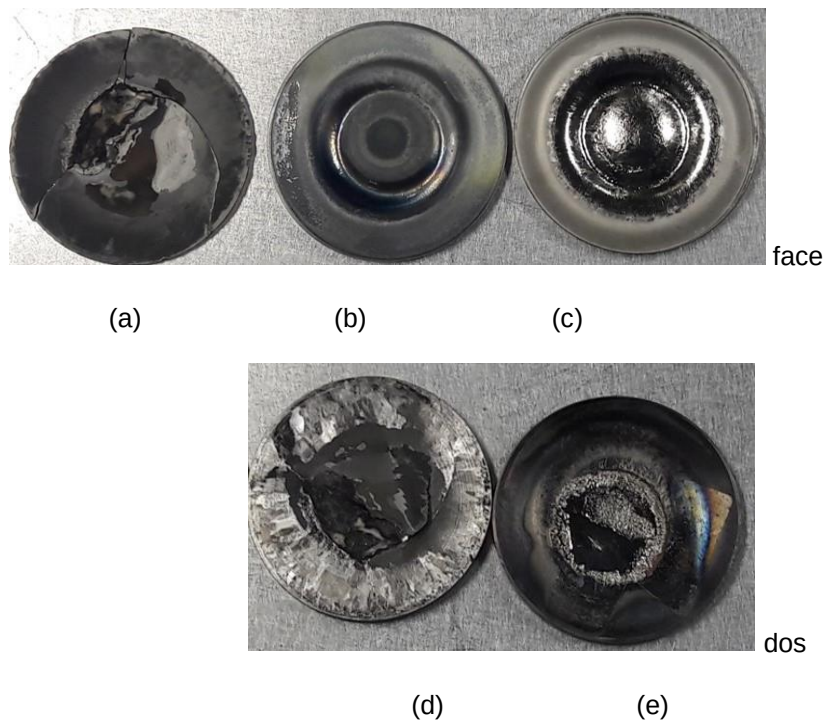


Figure 3. 5 Photographies d'une céramique de MACOR® (a) et de deux cible de titane « chaudes ». La première cible (b)/(d) a été soumise à une puissance de 250W tandis que l'autre (c)/(e) n'a été soumise qu'à 150W

L'entretoise de céramique (a) apparaît grise après quelques heures de fonctionnement, ce qui pourrait être dû à la présence de titane en surface, témoignant ainsi d'un transfert de matière de la cible vers la céramique. La photographie (d) montre une recristallisation grossière de la face arrière de la cible ainsi qu'en son centre un décollement d'une lame de titane, sûrement due à la céramique brisée (le MACOR® ne résiste pas au-delà de 1000°C). Bien que soumise à des puissances plus faibles la cible (c)/(e) a tout de même partiellement fondu côté céramique (e), notamment au centre, entraînant une déformation concave de la cible lors du refroidissement. Ceci montre que localement la cible atteint une très haute température (fusion du titane $T=1668^\circ\text{C}$) et connaît ensuite un lent refroidissement, démontrant le bon isolement thermique de la cible.

Entre l'entretoise en céramique et le capot en cuivre (chapitre 2, figure 2.2), il ne semble pas se produire de phénomène de diffusion puisque la céramique reste « blanche ». Ceci prouve que la céramique joue bien son rôle de barrière thermique. Toutes ces observations confirment qu'il est possible de négliger les pertes par contacts.

3.2.3. Pulvérisation

A partir des travaux de P. Sigmund [13], Y. Yamamura [14,97] et de l'équipe de Bleykher et al [26], il est possible de formuler les pertes par pulvérisation où E_{pulv} est l'énergie des atomes pulvérisés (J.atome^{-1}) et Φ_{pulv} le flux d'atomes pulvérisés ($\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Ici, la formule de Thomson pour les particules pulvérisées dans le « régime de cascade linéaire » [13] est utilisée et impose que l'énergie perdue par atome pulvérisé soit égale à la moitié de l'énergie de liaison des atomes [98,99].

$$E_{pulv} \approx \frac{E_L}{2} [J] \quad (eq\ 3.6)$$

$$\Phi_{pulv} \approx \Phi_{ion} \cdot \frac{1}{S_{pulv}} \frac{3}{4\pi^2} \left(0,15 + 0,13 + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(\frac{4(M_1 M_2)}{(M_1 + M_2)^2} \right) \frac{E_{ion}}{E_L} [\text{atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (eq\ 3.7)$$

Avec M_1 la masse molaire d'un ion (pour l'argon, $M_1=39.94 \text{ g.mol}^{-1}$), M_2 la masse molaire du matériau cible (pour le titane, $M_2=47.86 \text{ g.mol}^{-1}$), S_{pulv} la surface pulvérisée (le racetrack, $S_{pulv} = 9,42.10^{-4} \text{ m}^2$) E_{ion} l'énergie des ions (J, calculée précédemment) et E_L l'énergie de liaison du matériau cible (J). Dans les calculs du taux de pulvérisation en cible froide, E_L est généralement considérée à 4,85 eV [54]. En cible chaude, il faut prendre en compte la diminution de l'énergie de liaison des atomes qui composent la cible en fonction de la température [54], ce qui influe sur le taux de pulvérisation (nombre d'atomes éjecté par ion incident, généralement inférieur à 1), habituellement considéré constant [26, 99]. La diminution de l'énergie de liaison avec la montée en température a pour conséquence d'augmenter légèrement le taux de pulvérisation, néanmoins chaque atome pulvérisé emporte avec lui

moins d'énergie. La Figure 3. 6 montre alors le flux d'atomes éjectés de la cible par le bombardement ionique (vitesse d'érosion) en fonction de la température de la cible pour une tension de cathode constante.

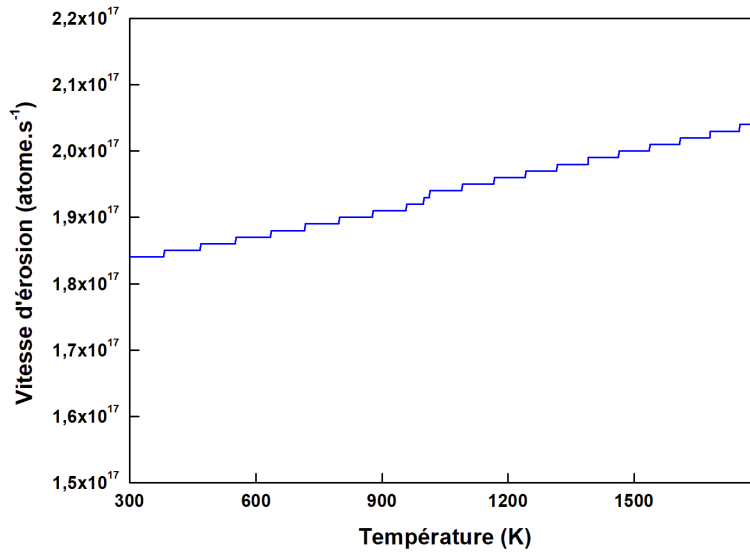


Figure 3. 6 Flux d'atomes éjectés de la cible lié à la pulvérisation en fonction de la température de la cible pour une même tension appliquée $U=300V$.

La courbe montre donc que le flux de matière pulvérisé augmente avec la température.

Il est important de rappeler également que l'énergie des ions issu du bombardement ionique E_{ion} dépend de la tension. Il a été vu dans le Chapitre 1 section 1.3.3 que la tension dépend de la température de la cible. Par conséquent E_{ion} dépend également de la température de la cible. Les équations (eq 3. 6 et (eq 3. 7 sont donc fonctions de la température (démonstration expérimentale en Chapitre 4 section 4.1.1.2).

3.2.4. Sublimation

A partir d'une certaine température, la cible commence à se sublimer afin de conserver son état énergétique le plus faible (phase solide). Le passage de l'état solide à gazeux en fonction de la température et de la pression a été formulé par les scientifiques Hertz et Knudsen suivant la formule :

$$\Phi_{sub} \approx \frac{1}{S} \sqrt{\frac{1}{2\pi M k_b T}} (P_{sat} - P') [atome.m^{-2}.s^{-1}] \quad (eq 3. 8)$$

Dans cette équation, M représente la masse molaire du matériau sublimé (en $g.mol^{-1}$, correspondant au M_2 de la pulvérisation), k_b la constante de Boltzmann ($= 1,380.10^{-23} J.K^{-1}$), T la température (en K), S la surface supérieure de la cible (m^2 , discutée plus bas), P_{sat} la pression de vapeur saturante à la surface de la cible à la température T (Pa) et P' la pression hydrostatique à la surface de la cible (négligée car très petite devant P_{sat}). La pression de vapeur saturante P_{sat} est déterminée à l'aide de facteurs empiriques :

$P_{sat} = e^{(2.303(A-\frac{B}{T}))}$ avec 2.303 le facteur permettant de basculer de la base logarithmique à la base 10. La littérature donne A=10 et B= 23 000 pour le titane [100,101].

L'énergie emportée par chacun des atomes H_{sub} correspond à son énergie thermique additionnée de l'énergie latente de sublimation L_0 [101] exprimée en J.atome⁻¹. Il est important de ne pas confondre enthalpie et énergie thermique. En effet, l'enthalpie d'un atome sublimé est très grande (environ 4.8 eV), alors que son énergie thermique convertible en énergie cinétique est beaucoup plus faible ($\frac{3}{2}k_bT_{target} \approx 0.16 \text{ eV pour } 1300 \text{ K}$).

$$H_{atom\ sub} = L_0 + \frac{3}{2}k_bT_{target} [J] \quad (eq\ 3.\ 9)$$

Avec L_0 l'énergie latente de sublimation (J.atom⁻¹), k_b la constante de Boltzmann, T la température de la cible (K). La valeur de L_0 est souvent donnée en kJ.mol⁻¹, avec pour valeur 443,7 kJ.mol⁻¹.

Par ailleurs, l'énergie latente de la cible vaut $H_{cible} = C_pT_{target}$ en J.mol⁻¹. Par la loi de Dulong-Petit, il est possible d'écrire $C_p = 3N_a k_b$, soit $H_{cible} = 3N_a k_b T_{target}$ (J.mol⁻¹) avec N_a le nombre d'Avogadro ($N_a=6,02.10^{23}$). L'énergie interne de la cible par atome est donc égale à $3k_bT_{target}$ (J.atom⁻¹). Pour calculer l'énergie perdue par la cible lors de l'évaporation d'un atome E_{sub} , il convient de retrancher à H_{sub} l'énergie interne de l'atome qu'il avait avant sa sublimation. L'équation devient donc :

$$\begin{aligned} E_{sub} &= H_{atom\ sub} - H_{cible} \\ E_{sub} &= L_0 - \frac{3}{2}k_bT_{target} [J] \end{aligned} \quad (eq\ 3.\ 10)$$

Ainsi, la densité de puissance φ_{sub} perdue lors des mécanismes de changement de phase et de sublimation est égale à :

$$\varphi_{sub} = \Phi_{sub}E_{sub} [W.m^{-2}] \quad (eq\ 3.\ 11)$$

Pour effectuer les calculs, la surface de la cible est considérée homogène en température, donc la sublimation peut avoir lieu sur l'intégralité de la surface de la cible (face supérieure et pourtour cylindrique). Dans la réalité, un gradient de température est observé au sein de la face supérieure (exposée au plasma) selon l'usure de la cible (Figure 3. 11). Dans ce travail, il est considéré que la sublimation était possible uniquement sur la face supérieure de la cible ($S_{sub} = 1,91.10^{-3} \text{ m}^2$). Dans un modèle plus complexe, il faudrait considérer plusieurs zones de surface avec leur gradient de températures associées. La Figure 3. 7 présente les résultats de simulation quant au débit de matière et le flux d'énergie liés à la sublimation en fonction de la température de la cible.

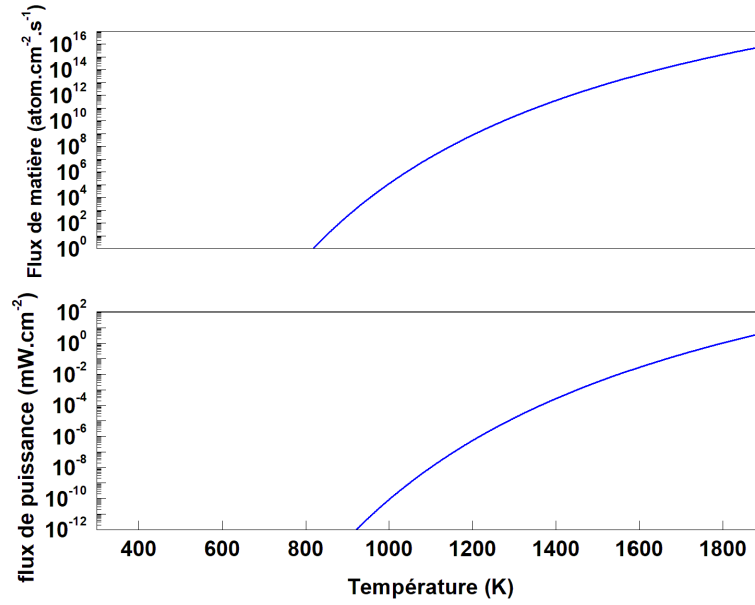


Figure 3. 7 Evolution du flux de matière sublimée et de la densité de puissance en fonction de la température.

Pour des températures inférieures à 800 K, la densité de puissance liée aux atomes sublimés sera considérée nulle (le flux de matière théorique est inférieur à 1 atome.cm⁻².s⁻¹) ce qui crée un effet de seuil en température pour ce processus de perte.

3.2.5. Rayonnement

Les pertes par rayonnement φ_{ray} sont exprimées à l'aide de la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\varphi_{ray} = \sigma \varepsilon T^4 [W.m^{-2}] \quad (eq 3. 12)$$

Avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($=5,670.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$) et ε l'émissivité globale de la cible (la valeur de l'émissivité sera discutée ci-après), T la température de la cible (en K). En toute rigueur, il faudrait retrancher à l'équation le flux de chaleur reçue par la cible provenant d'autres éléments chauds. En considérant une pollution mineure des parois du réacteur et une température de substrat inférieure à celle de la cible, le rayonnement du réacteur et du substrat sur la cible peut être négligés. La surface de rayonnement considérée est la face supérieure de la cible (côté plasma, $S_{ray} = 1,91. 10^{-3} m^2$), les autres surfaces étant toute en contact avec une surface (anneau de clampage, céramique).

3.2.5.1. Influence de l'émissivité de la cible sur sa température

Avant toute chose, il est nécessaire de définir l'émissivité. L'émissivité directionnelle concerne la capacité d'un corps à émettre un rayonnement dans une direction donnée. Dans ce travail le pyromètre bichromatique mesure l'émissivité directionnelle dans la plage infrarouge [2 ;2,5] μm . Il y a ensuite l'émissivité hémisphérique, toujours dépendante de la longueur d'onde, qui est l'intégration angulaire de l'émissivité directionnelle sur une demi sphère. Enfin, l'émissivité

globale concerne la capacité d'émission d'une cible sur la demi sphère d'émission et sur la totalité du spectre. La Figure 3. 8 illustre l'impact de l'émissivité sur la valeur finale de la température du calcule. Plusieurs montées en température de la cible ont été calculées en prenant en compte l'ensemble des processus physiques présentés dans la partie bibliographique de ce chapitre. Les détails du calcul du modèle seront vu en section 3.3.1. Plus l'émissivité est importante, plus la température finale est faible, allant de 1040°C pour $\varepsilon=0.2$ à 770°C pour $\varepsilon=0.5$. La valeur de l'émissivité impacte aussi la vitesse de montée en température, avec une température stable au environ de 300 s pour $\varepsilon=0.2$ et à 150 s pour $\varepsilon=0.5$.

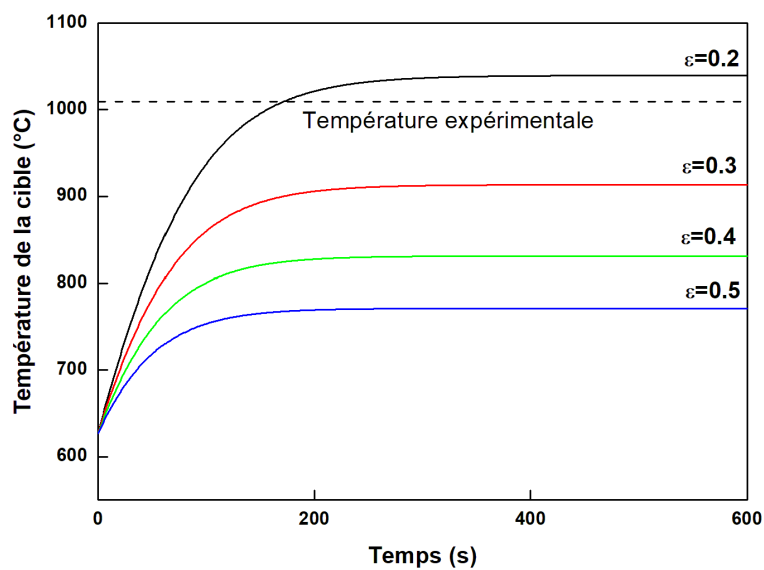


Figure 3. 8 Montée en température de la cible soumise à une puissance de 150 W en fonction du temps pour plusieurs valeurs d'émissivité globale.

L'étude des objets incandescents, comme ici la cible chaude, montre qu'ils peuvent habituellement être décrits comme un corps noir, dit isotrope, dont la luminance L_B est constante quel que soit l'angle d'émission. Cependant, la cible chaude ne peut être rigoureusement approximée par un corps noir car sa luminance peut être fonction de l'angle d'émission.

3.2.5.2. Emissivité directionnelle (pyromètre bichromatique)

L'émissivité directionnelle mesurée par le pyromètre bichromatique est définie comme étant le rapport entre la luminance énergétique L' de la cible et celle d'un corps noir (Loi de Planck) porté à la température de la cible. La valeur de l'émissivité est comprise entre 0 et 1 :

$$\varepsilon_{dir}(\theta, \nu, T) = \frac{L'(\theta, \nu, T)}{L'_B(\theta, \nu, T)} \quad (eq 3. 13)$$

Avec θ l'angle d'émission (rad), ν la fréquence (Hz) et T la température (K) de la cible.

En ayant préalablement fixé le rapport d'émissivité K (cf chapitre 2 section 2.2.1) il a été possible de relever les températures et émissivités directionnelles à l'aide du pyromètre bichromatique pour plusieurs puissances appliquées sur le magnétron. Les valeurs sont réunies dans le Tableau 3. 1.

Tableau 3. 1 Emissivités directionnelles relevées à l'aide du pyromètre bichromatique sur la plage $[2;2,5] \mu m$

Puissance / Température	$\epsilon_{\text{directionnelle}}$	
	Régime métallique	Régime Oxyde
50 W / 650 °C	0,23	0,36
100 W / 880 °C	0,22	0,41
150 W / 1030 °C	0,20	0,35

Le Tableau 3.1 montre que l'émissivité directionnelle augmente beaucoup entre le régime métallique et oxyde. Cela confirme que l'émissivité dépend de l'état physico-chimique du matériau. Lors de la réalisation d'une couche mince, il arrive que les conditions d'expériences modifient la chimie en surface du matériau cible, ce qui implique une modification de l'émissivité, comme le montrent les courbes de la Figure 3. 9 réalisées en lors d'un hystérésis en pulvérisation réactive. La Figure 3. 9 donne l'évolution de la tension de la cathode, de la température et de l'émissivité directionnelle mesurée avec le pyromètre en fonction du débit de dioxygène pour une puissance injectée de 50 W. La mesure commence pour un débit de 0.5 sccm de dioxygène car il s'agit de l'ouverture minimum du matériel. Au début de l'acquisition, la tension, la température et l'émissivité sont stables depuis plusieurs minutes.

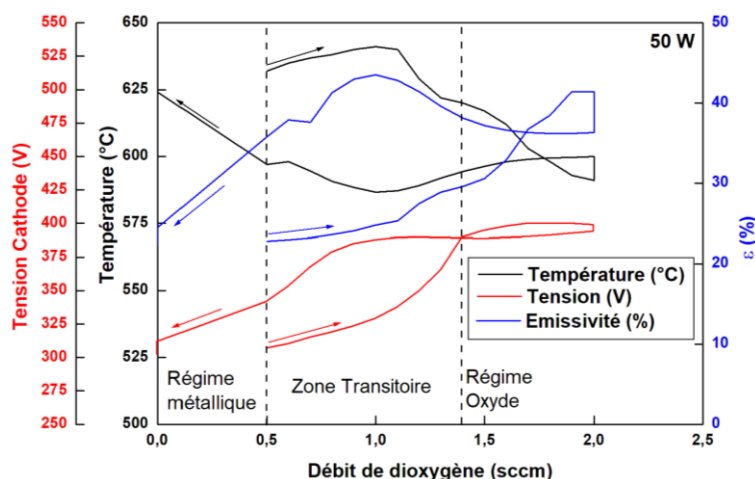


Figure 3. 9 Evolution de la température, de la tension et de l'émissivité en fonction du débit de dioxygène pour une puissance de 50 W.

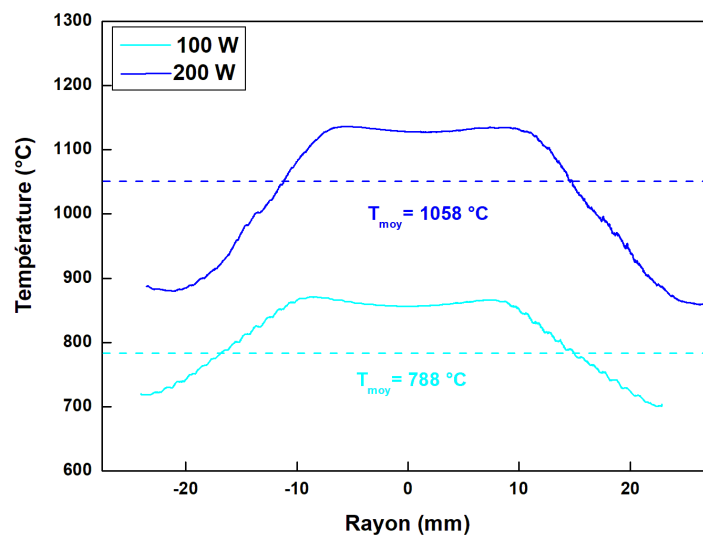
Lors de la mesure pour cette figure, la cible chaude subit une pulvérisation qui permet d'avoir du titane pur et une cible à l'équilibre thermique. Un premier palier à 0,5 sccm d'O₂ a été effectué jusqu'à obtention d'une température et d'une tension stables. Le taux d'oxygène dans l'enceinte est progressivement augmenté jusqu'à 2 sccm (avec une vitesse de 0,6 sccm.min⁻¹),

puis reste stable pendant quelques minutes à cette valeur et est ensuite diminué jusqu'à 0 sccm.

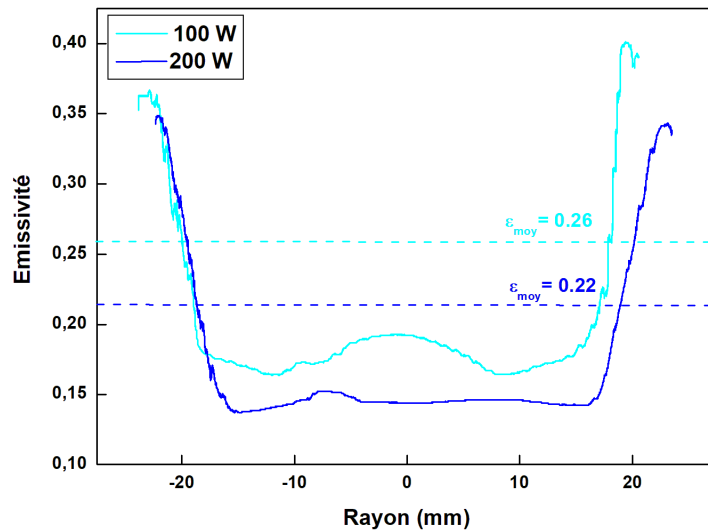
Dès 0,5 sccm de dioxygène, la tension augmente. Il s'agit de la transition de régime de pulvérisation métallique vers oxyde, le détail des transitions sera étudié en chapitre 4. Lors de cette transition, la chimie en surface de la cible est modifiée, la cible est dite empoisonnée. Cet empoisonnement crée un oxyde de titane sur la surface. Comme beaucoup d'oxydes, le dioxyde de titane possède une émissivité plus élevée que le métal (Tableau 3.1). Le flux radiatif devient donc plus important (eq 3. 12), ce qui provoque une chute de température qui entraîne à son tour une diminution de l'émissivité jusqu'à un équilibre, atteint ici pendant le palier à 2 sccm d'O₂. On peut également considérer que la pulvérisation du TiO₂, qui est différente de celle du titane, modifie la température de la cible. Cependant, la chaleur perdue par pulvérisation est au moins une décade inférieure au rayonnement, nous nous limiterons alors à l'impact du rayonnement le comportement de la température pendant l'étude d'un cycle d'hystérésis. Lors de la transition « retour », lorsque la cible est dépolluée par le manque d'oxygène et la pulvérisation, la chimie de surface est à nouveau modifiée, l'émissivité retrouve sa valeur initiale, ainsi que la température (et la tension).

3.2.5.3. Variation spatiale de l'émissivité

La Figure 3. 10a) affiche la température de la surface de la cible de titane mesurée à l'aide du pyromètre bichromatique pour une puissance de 100 et 200 W en régime métallique le long du diamètre de la cible (l'origine de l'axe des abscisses correspond au centre de la cible).



a)



b)

Figure 3. 10 Température (a) et émissivité (b) de la cible le long de son diamètre.

La température mesurée au centre de la cible est de 860°C (1133 K) pour 100 W, et une diminution de température de 150°C (430 K) sur une distance de 8 mm est observée jusqu'au bord de la cible (correspondant à un gradient thermique de 2.10^4 K / m). La température moyenne calculée sur toute la surface circulaire est de 788°C (1060 K) comme indiqué sur le graphique (ligne pointillée). L'écart de température entre le centre de la cible et son extrémité est égale à 300°C (573 K) pour 200 W (gradient thermique de 4.10^4 K.m⁻¹) avec une température de 1130°C (1300 K) au centre et une moyenne de 1058°C (1330 K). Dans le cas de cibles fortement érodées, un gradient de température est observé entre le centre et les limites extérieures en raison de la diminution de la conduction thermique dans le racetrack. Ainsi, la température du centre de la cible est plus élevée pour une cible usée que pour une nouvelle. L'émissivité directionnelle ϵ_{pyro} dans la plage spectrale de 2 à 2,5 μ m est tracée sur la Figure 3. 10b) le long du diamètre de la cible en régime métallique. L'émissivité directionnelle ϵ_{pyro} est minimum dans la zone du racetrack entre | 6 | et | 16 | mm et atteint les valeurs minimales de 0,14 à 200 W et 0,17 à 100 W, mais augmente radialement jusqu'au bords de la cible pour atteindre des valeurs supérieures à 0,3. Une « petite bosse » (à une valeur de 0,2) dans la cible est observée au centre sur la mesure à 100 W. Ces évolutions spatiales de l'émissivité directionnelle sont dues à des différences de l'état physique de la surface de la cible: la surface est très lisse en zone pulvérisée, mais elle est rugueuse et partiellement oxydée au centre et autour du bord. L'émissivité moyennée sur toute la surface cible $\langle \epsilon_{pyro} \rangle$ (lignes pointillées sur le graphique b) diminue de 0,26 à 0,22 entre 100 et 200 W, comme indiqué sur le graphique. Bien qu'il soit connu que l'émissivité augmente généralement avec la température pour les métaux [93], la cible du magnétron ne se comporte pas comme un bloc massif homogène et isotrope que l'on chauffe (Figure 3. 11).

Il est possible de conclure de cette expérience préliminaire que malgré le disque de MACOR[®], la température et l'émissivité de la cible en surface ne sont pas homogènes. Le clampage en inox induit une perte d'énergie sur les bords de la cible. Toutefois, des bords extérieurs du racetrack jusqu'au centre de la cible la température semble homogène, tant que la cible est neuve. Cela se vérifie d'ailleurs lorsque l'on éteint le plasma et qu'on observe le rougeoiement de la cible (Figure 3. 11 a).



a)

b)

Figure 3. 11 Cible chaude neuve a) et usée b) au moment de l'extinction du plasma.

Lorsque la cible s'use, le racetrack ralentit la diffusion de la chaleur vers l'extérieur de la cible. La chaleur se concentre alors au centre de la cible dont le rougeoiement devient très intense (Figure 3. 11b).

3.2.5.4. Emissivité globale (fluxmètre)

Les mesures de fluxmétrie permettent de mesurer un flux rayonné de la cible dont l'émissivité est globale, c'est-à-dire hémisphérique et sur toutes les longueurs d'ondes. Il est donc possible de retrouver la valeur de cette émissivité globale à partir des mesures de flux rayonné. Dans un premier temps, sera discuté la manière de calculer le flux reçu à partir des expériences de fluxmétrie. Dans un second temps le choix de l'absorptivité de la pastille de fluxmétrie sera abordé puis celui du calcul de facteur de forme entre le substrat et la cible. Enfin les mesures de fluxmétrie seront exploitées.

a) Calcul du flux reçu

D'après les travaux de Cormier et al [103], le flux lumineux reçu et mesuré par le fluxmètre peut s'exprimer grâce à la loi de Stefan-Boltzmann auquel nous pouvons appliquer le coefficient A tel que:

$$A = \alpha_{\text{récepteur}} \varepsilon_{\text{source}} F \frac{S_{\text{source}}}{S_{\text{HFM}}} \quad (\text{eq 3. 14})$$

A est une constante (sans dimension) avec ε l'émissivité globale de la source infrarouge (cible ou four), α est l'absorptivité de la surface du capteur HFM et F est le facteur de forme, S désigne la surface respective de la source d'infrarouges et du capteur HFM (m^2).

Le facteur de forme F se définit ici comme étant le rapport entre le flux émanant de la cible et celui reçu par le substrat.

b) Absorptivité de la pastille de fluxmétrie

Dans le but d'estimer l'émissivité globale de la cible à partir de l'équation (eq 3. 14), il est nécessaire de pouvoir évaluer au mieux l'absorptivité du fluxmètre. Ce dernier est couvert d'une pastille de cuivre collée à la pâte thermique. La pastille de cuivre est elle-même recouverte d'une couche mince du matériau pulvérisé avant la mesure, afin d'obtenir une absorptivité plus stable. L'absorptivité sera choisie d'après les travaux de E.M Sparrow à $\alpha=0,5$ [84].

Le paragraphe ci-dessous traite des simulations effectuées à l'aide du logiciel de tracé de rayon TracePro® (licence académique). A l'aide des résultats fournis, nous allons pouvoir déterminer la valeur du facteur de forme F.

c) Calcul du facteur de forme

Bien que le facteur de forme puisse se calculer de manière analytique [104], nous avons préféré l'emploi d'un logiciel de tracé de rayons. A ce titre TracePro® de Lambda Research Corporation sera utilisé. Ce logiciel permet d'obtenir de manière simplifiée et rapide l'éclairement d'un capteur par rapport à une source lumineuse dans un environnement 3D.

La Figure 3. 12 est une capture d'écran du logiciel TracePro représentant le substrat exposé au rayons de la cible.

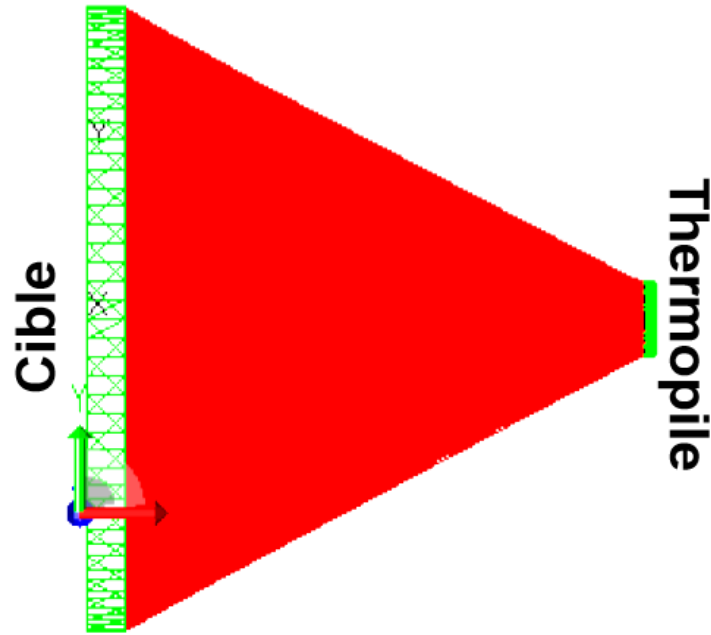


Figure 3. 12 Modélisation sur TracePro de l'exposition de la thermopile à la cible.

Le facteur de forme est estimé à $F=3,7.10^{-3}$.

Il est important de noter que, dans cette analyse, une pollution mineure des parois du réacteur est considérée lui conférant une couleur sombre et un aspect rugueux, diminuant fortement sa réflectivité, ainsi le rayonnement lié à l'enceinte est négligeable.

d) Mesure du flux infrarouge

Les mesures ont été faites en deux temps : d'abord en régime métallique puis avec une autre pastille pour le régime oxyde.

Le flux reçu par la pastille de la thermopile est composé du rayonnement infrarouge, du dépôt qui se forme sur la pastille ainsi que les collisions provenant du plasma :

$$\varphi = \varphi_{IR} + \varphi_{ion} + \varphi_{Cp} + \varphi_{Cs} + \varphi_{Kp} + \varphi_{Ks} \quad (eq\ 3. 15)$$

[27,79]

Avec φ la densité de puissance au substrat, en $W.cm^{-2}$, φ_{IR} le flux lié aux rayonnements (en flux positifs se trouvent les rayonnements de la cible et de l'enceinte, en flux négatif se trouvent ceux émis par le substrat, souvent négligeable en fluxmétrie), φ_{ion} le flux lié aux impact des ions (d'argon, de titane et d'oxygène en régime oxyde), φ_{Cp} et φ_{Cs} représentent les densités de puissance acquise par condensation, respectivement des particules pulvérisées et sublimées, φ_{Kp} et φ_{Ks} représentent les densités de puissance acquise par l'énergie cinétique des particules respectivement pulvérisées et sublimées.

Afin de faciliter la future lecture des mesures effectuées en fluxmétrie, voici un synoptique effectué sur un exemple de mesures (Figure 3. 13) :

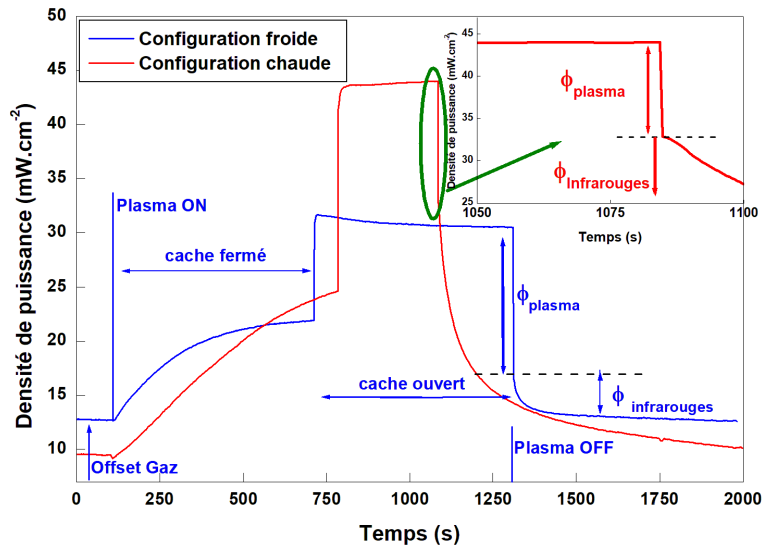


Figure 3. 13 Graphique d'exemple de mesures de fluxmétrie

Sur ce synoptique, nous pouvons identifier plusieurs étapes lors d'une expérience typique de mesure des transferts d'énergie à l'aide du fluxmètre.

La première phase, il s'agit de la pré pulvérisation, en cible froide (100 s -700 s) comme en cible chaude (100 s – 750 s). Pour ne pas polluer la pastille du fluxmètre, cette étape se fait avec un cache devant cette dernière. Le cache est toutefois soumis au bombardement par les ions du plasma ainsi qu'à des infrarouges (surtout dans le cas de la cible chaude), ce qui a pour effet de le chauffer. Une augmentation du flux est alors perçue par la pastille du fluxmètre, il s'agit d'un rayonnement infrarouge émis par le cache. Dans un second temps (à environ 700 s/750 s sur la figure), le cache est retiré et le flux reçu augmente subitement. Il s'agit, comme vu dans l'équation (eq 3. 15), d'apport d'énergie dû aux chocs élastiques (des espèces du plasma et de celles éjectées de la cible), de la condensation ainsi que du flux infrarouge de la cible (la cible froide émet également un flux infrarouge, beaucoup moins important que la cible chaude, sa température étant nettement inférieure). Le flux plasma est déterminé à l'aide du changement d'inflexion lors de la décroissance de flux au moment de l'extinction du plasma (« plasma off »), cette inflexion est visible dans l'encart reprenant la courbe de cible chaude en haut à droite de la Figure 3. 13. Cette dernière est remarquable de par la dynamique différente des deux phénomènes : l'extinction du plasma est quasi immédiate tandis que le refroidissement de la cible est un phénomène beaucoup plus lent.

La Figure 3. 14 montre l'évolution de la densité du flux d'énergie lié aux infrarouges provenant de la cible chaude ou de la source IR, en fonction de la température de la cible (ou de la source IR) sous une atmosphère de 1 Pa d'argon pur a) ou un mélange argon/ dioxygène b). Les points rouges désignent les points expérimentaux de la configuration chaude et les points oranges ceux de la configuration froide avec une source infrarouge. La courbe noire est calculée d'après la loi de Stefan Boltzmann et de l'(eq 3. 14). Pour effectuer de telles mesures,

la surface du fluxmètre a été placée dans un premier temps face à la source infrarouge, puis dans un second temps face à la cible chaude (cf chapitre 2 Figure 2.6).

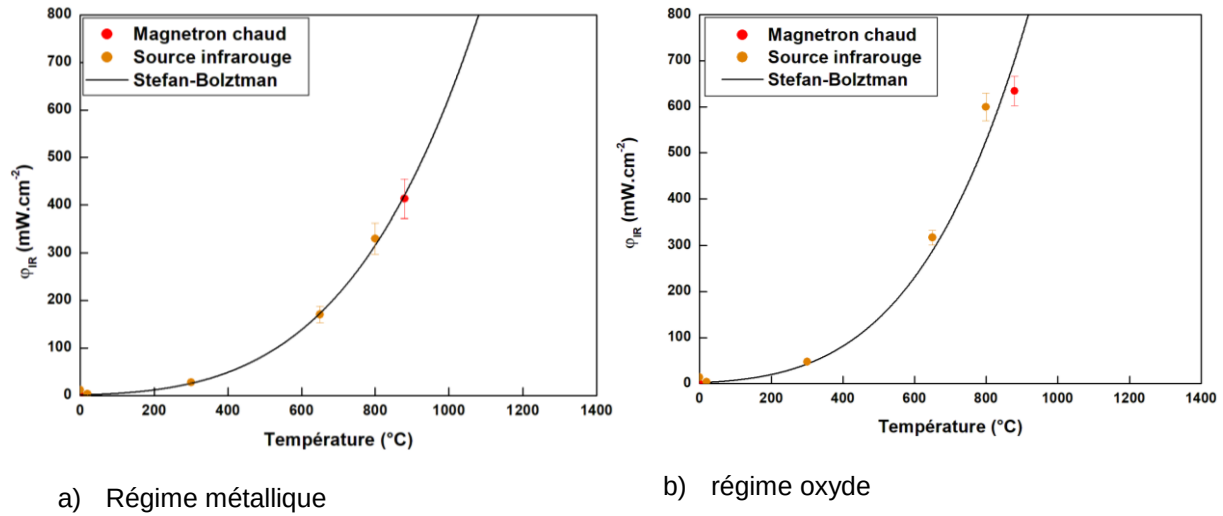


Figure 3. 14 Evolution du flux radiatif en fonction de la température en régime métallique a) et oxyde b) pour une puissance injectée de 100 W

Les courbes d'ajustement en trait plein sont obtenues avec $A=0,042$ et $A=0,070$ pour le régime métal et oxyde, respectivement (eq 3. 14).

Considérant une absorptivité $\alpha=0,5$ pour la surface du capteur, on en déduit une émissivité $\varepsilon=0,34$ en métal et $\varepsilon=0,56$ en régime oxyde. Ces valeurs ont la même tendance que les émissivités directionnelles relevée au pyromètre.

3.3. Résultats du modèle

Afin de résoudre les équations données en section 3.2, nous avons choisi d'effectuer une boucle incrémentale, dont l'élément d'incrément est le temps. A chaque pas de temps, le script calcule l'apport d'énergie par bombardement ionique et calcule les différentes pertes. Le script prend en compte le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du titane comme une chute brusque de température qui ne recommence à monter que lorsque l'enthalpie de changement de phase (2427,3 J pour une cible de titane de 27g) est atteinte [105]. Ceci est fait pour imiter au mieux la réalité, le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ étant endothermique (i.e entraînant une chute de température) ce qui ralentit de quelques secondes la montée en température de la cible.

L'équation résolue par le script est donnée section 3.2 par l'(eq 3. 1).

Avec C_p la capacité calorifique de la cible de titane ($C_p=5,2.10^2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), m la masse de la cible ($2,7.10^{-2} \text{ kg}$) et $\varphi_i S_i$ (W) donnés en section 3.2.

La tension et l'émissivité du code de calcul sont issues de mesures expérimentales. Deux valeurs d'émissivités de la cible ont été choisie d'après les mesures au pyromètre

bichromatique et de fluxmétrie, respectivement $\varepsilon_1=0,22$ et $\varepsilon_2=0,34$. La température de départ est choisie à 300 K. Les résultats du calcul sont détaillés ci-après.

3.3.1. Température de la cible

Cette section s'intéresse aux résultats du calcul quant au temps de montée en température de la cible et de sa valeur finale.

La Figure 3. 15 montre la montée de la cible en température en fonction du temps pour une puissance de 200 W. La courbe noire est la température mesurée au pyromètre et les courbes magenta et violette sont les résultats du calcul.

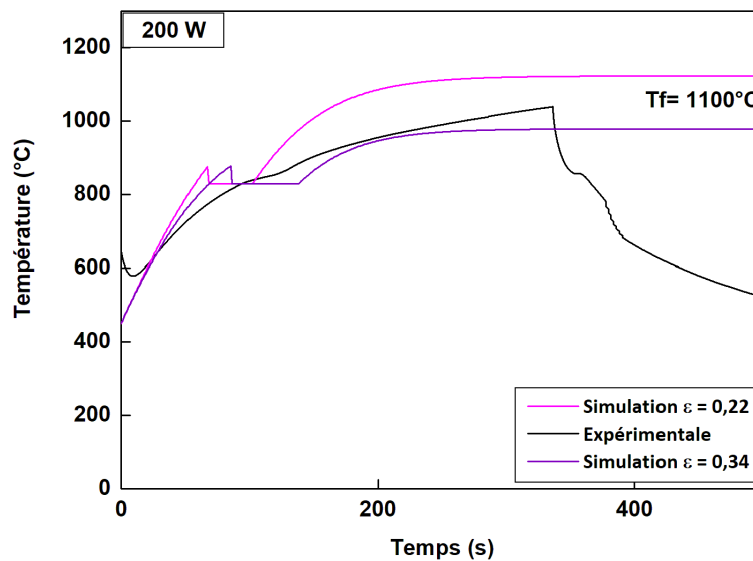


Figure 3. 15 Evolution de la température en fonction du temps mesurée au pyromètre (noir) et simulée pour 200 W avec $\varepsilon=0,22$ (magenta) et $\varepsilon=0,35$ (violet).

Les deux courbes simulées avec deux émissivités différentes encadrent bien la courbe de la température expérimentale. Toutefois, la constante de temps, soit le temps d'établissement de la température finale, est très différente entre la courbe expérimentale et la courbe simulée. Une telle différence pourrait provenir des pertes par contact, négligées dans le modèle, qui ralentissent la montée en température. La température expérimentale est moins stable et nécessite un temps de montée en température (cache fermé) d'environ 15 minutes (900 s) à partir de 100 W.

Le plateau observé sur les courbes calculées provient de la transition de phase du titane $Ti\alpha \rightarrow \beta$. Ce plateau est au même niveau que sur la courbe expérimentale, témoignant de la bonne calibration du pyromètre.

La température finale atteinte par la cible chaude a été simulée pour différentes puissances (Figure 3. 16) pour les deux émissivités. Les résultats sont donnés dans le graphique ci-après. Les températures résultantes de la simulation sont affichées en magenta pour ε_1 et en violet pour ε_2 , les points expérimentaux en rouge et une courbe de tendance en vert.

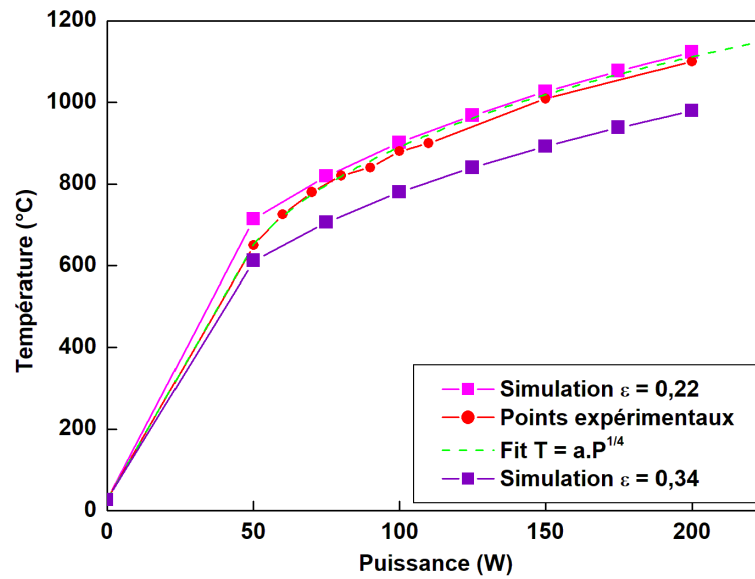


Figure 3. 16 Graphique comparatif de la température calculée pour une émissivité $\varepsilon=0,22$ (magenta) et $\varepsilon= 0,34$ (violet), les valeurs expérimentales (rouge) ainsi qu'une courbe d'ajustement (vert)

Comme pour la Figure 3. 15, les courbes simulées encadrent bien la courbe des températures expérimentales. L'écart entre le modèle et la réalité est inférieur à 5% pour ε_1 et d'environ 11% pour les calculs avec ε_2 . Toutes les courbes suivent la courbe d'ajustement en racine quatrième comme attendu (eq 3. 12) [31].

Nous pouvons en conclure que la simulation permet d'avoir une bonne idée de la température finale pour une puissance donnée avec peu d'erreur. L'erreur entre la simulation et les expériences est inférieure à 5% avec ε_1 , on en conclut que les hypothèses faites sur l'émissivité et la conduction sont acceptables.

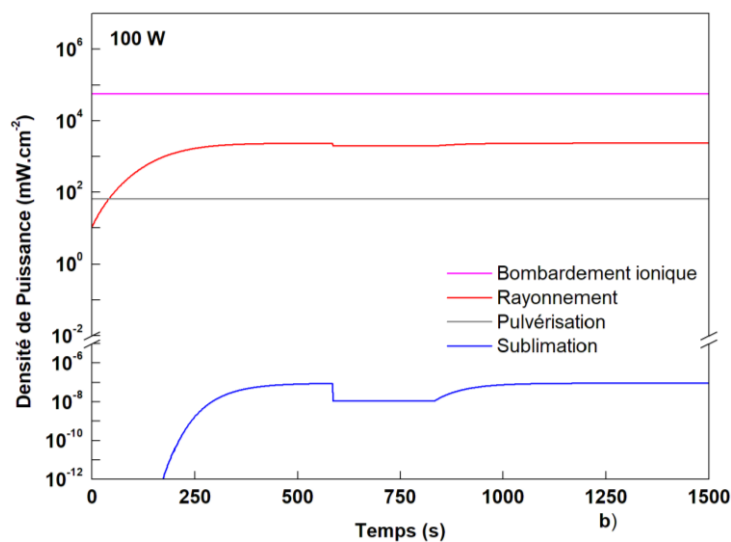
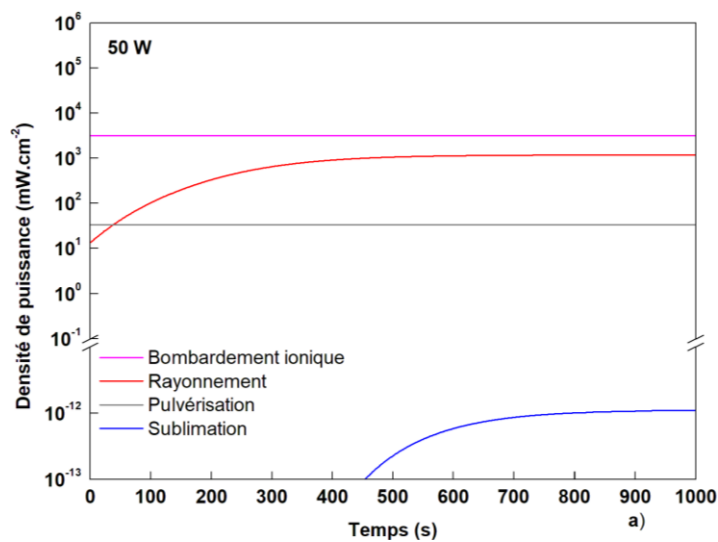
Des mesures de température de la cible froide au pyromètre bichromatique ont été tentées mais la température de la cible restait inférieure au seuil de détection ($T_{\text{cible}} < 250^\circ\text{C} / 520\text{ K}$)

3.3.2. Calcul des différentes densités de puissance

Dans le but de calculer l'évolution de la température de la cible (eq 3. 1), il a fallu évaluer les diverses densités de puissances liées aux différents phénomènes opérants sur la cible (section 3.2). Il est donc possible de tracer ces dernières en fonction du temps pour les puissances choisies. Ces tracés sont rassemblés dans la Figure 3. 17, en magenta le bombardement ionique, en rouge le rayonnement, en gris la pulvérisation et en bleu la sublimation de la cible.

Grâce à ces modélisations il est possible de voir que la majorité des pertes proviennent du rayonnement. La « plus grande » source de perte après le rayonnement, dans le cas du régime

métallique, provient de la pulvérisation, et enfin la sublimation. Les pertes par sublimation paraissent intervenir avec un certain retard, ceci est dû au fait qu'il est nécessaire que la cible atteigne une certaine température (environ 800 K) afin de pouvoir se sublimer assez efficacement pour que ce soit un minimum visible ($800 \text{ K} \leftrightarrow 1 \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). La discontinuité dans la pulvérisation et la sublimation provient du changement de phase $\text{Ti } \alpha \rightarrow \beta$.



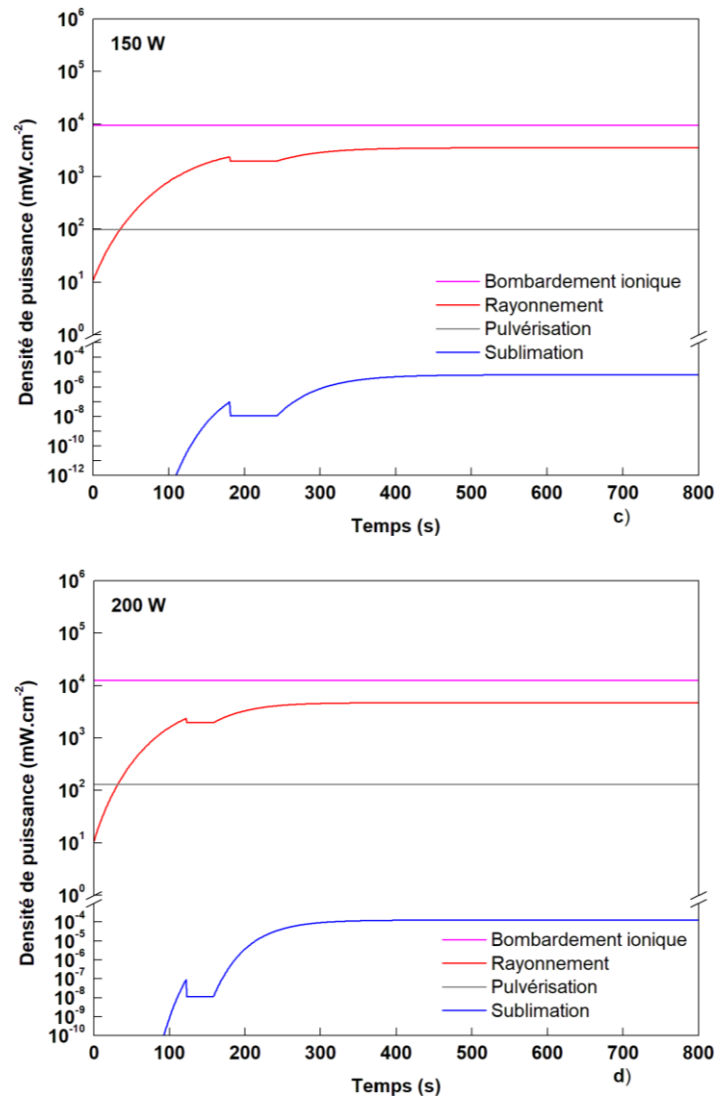


Figure 3. 17 Résultats de la simulation de l'évolution des échanges de puissance apporté et émanent de la cible chaude de Titane pour des puissances allant de 50 à 200W

La Figure 3. 18 présente sous forme graphique les résultats de la simulation quant aux densités de puissances entrantes et sortantes de la cible à l'équilibre en fonction de la puissance injectée dans le plasma.

La partie a) se consacre au bombardement ionique, celui-ci augmente linéairement avec la puissance et atteint une valeur approchant $1,6 \times 10^4 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour 250W.

Le rayonnement en graphique b) est un ordre de grandeur en deçà du bombardement ionique.

La pulvérisation c) est également linéaire avec la puissance (i.e température). Comme il a été vu en section 3.2.2, les changements dus à l'augmentation du taux de pulvérisation sont proportionnels à la diminution de l'énergie perdue par atome, il y a alors une densité de puissance sortante de la cible linéaire avec la puissance injectée.

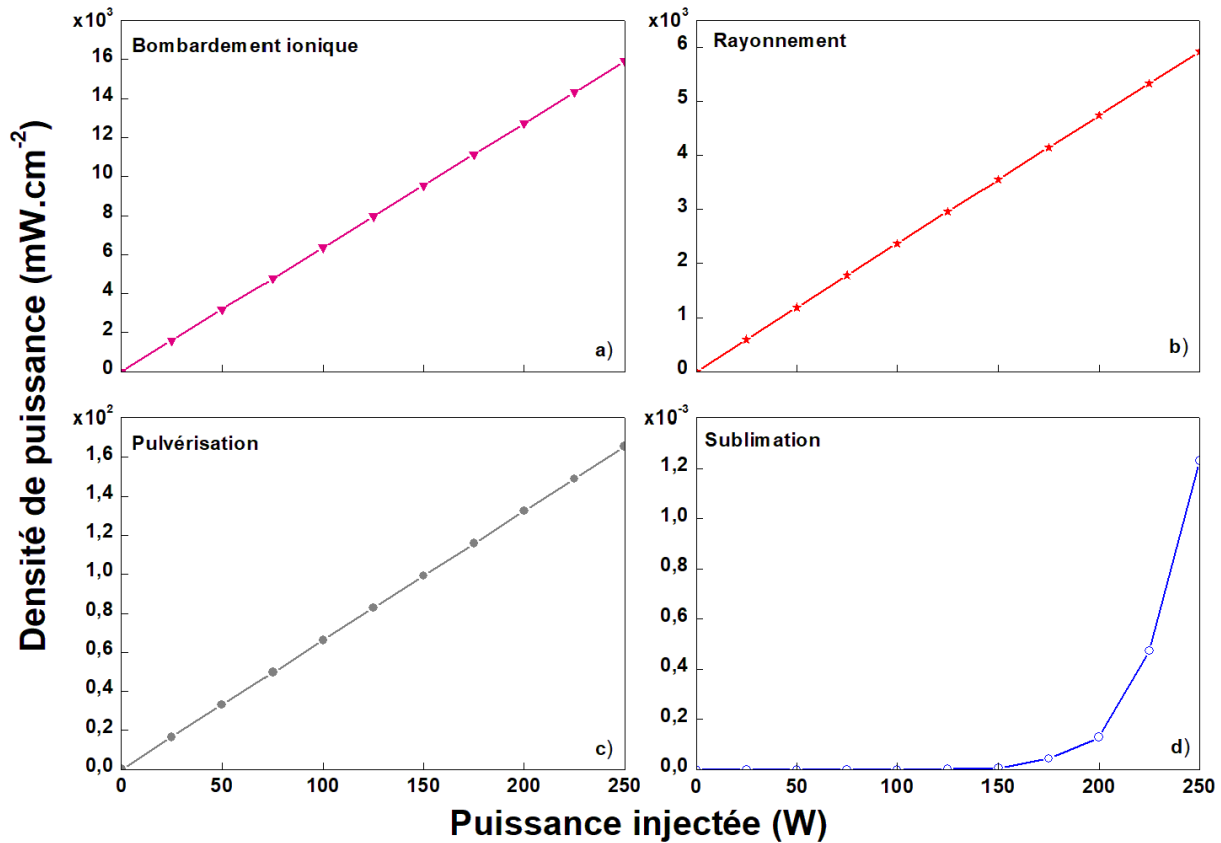


Figure 3. 18 Graphiques des densités de puissances au niveau de la cible en fonction de la puissance injectée. En a) le bombardement ionique, b) le rayonnement, c) la pulvérisation, d) la sublimation.

La partie a) se consacre au bombardement ionique, celui-ci augmente linéairement avec la puissance et atteint une valeur approchant $1,6 \times 10^4 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour 250W. Le coefficient directeur est $a=6,37 \text{ cm}^{-2}$. Les équations du bombardement ionique démontrent que ce dernier dépend, entre autres, de la tension de cathode et du courant, donc de la puissance injectée dans le plasma. Il est donc normal d'observer une croissance linéaire en fonction de la puissance.

Le rayonnement en graphique b) vaut un peu plus du tiers du bombardement ionique avec un coefficient directeur $b=2,37 \text{ cm}^{-2}$. Ici on observe une fois encore une fonction linéaire en fonction de la puissance. L'équation 3.12 donne la Loi de Stefan-Boltzmann dont le flux, en W.m^{-2} , s'exprime en T^4 . Cependant on a vu que la température en fonction de la puissance a une croissance en $X^{-1/4}$. On a donc bien un flux rayonné linéaire avec la puissance.

La pulvérisation c) est également linéaire avec la puissance (i.e température). Comme il a été vu en section 3.2.2, les changements dus à l'augmentation du taux de pulvérisation sont proportionnels à la diminution de l'énergie perdue par atome, il y a alors une densité de puissance sortante de la cible linéaire avec la puissance injectée. On trouve un coefficient directeur de $c=6,62 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$.

La sublimation d) montre une densité de puissance faible mais à croissance rapide. Ceci est dû au fait que la sublimation opère pour une cible suffisamment chaude, avec une densité de puissance appliquée à la cible suffisamment importante. La sublimation ne jouera pas de rôle dans nos conditions de travail.

Il est important de noter que les calculs ci-dessus représentent les densités de puissance et non les flux de puissance (densité de puissance multiplié par la surface à laquelle elle s'applique). C'est pour cela que la somme des densités de puissance n'est pas nulle (eq 3.1).

3.3.3. Vitesse d'érosion calculée : flux pulvérisé, flux sublimé

Il est intéressant d'évaluer les vitesses d'érosion de la cible liées à la pulvérisation et la sublimation en régime métallique. Ces vitesses d'érosion ont déjà été brièvement abordées plus tôt dans ce chapitre et seront exploitées plus en détail ici. La vitesse d'érosion est calculée en fonction de la température sur la plage de 300 K à 1941 K. Nous avons fait ce choix car à partir de 1942 K le titane entre en phase liquide. Bleyhker et al [24] considèrent les mêmes équations pour une cible solide et liquide, nous pensons que la cascade collisionnelle dans un milieu liquide (où les liaisons entre les atomes sont différentes) n'obéit plus à la même physique. Cependant la fusion de la cible ne provoque pas forcément de chute dans la vitesse de dépôt, étant donné qu'à partir du moment où la cible s'évapore, la vaporisation est plus importante que la pulvérisation [27].

Le graphique de la Figure 3. 19 met en évidence l'augmentation du taux de pulvérisation pour une température de cible et une énergie d'ions incidents pour des valeurs de 100 eV à 400 eV par pas de 100 eV.

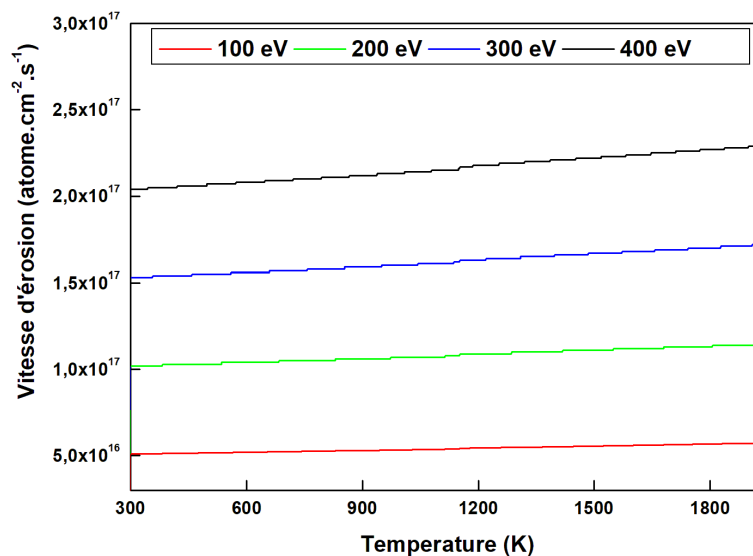


Figure 3. 19 Evolution la vitesse d'érosion par pulvérisation en fonction de la température pour quatre valeurs d'énergies des ions d'argon incidents.

La Figure 3. 19 utilise l'évolution de l'énergie de liaison donnée par Ackland et al [54] et prend en compte le changement de phase solide/solide du titane $\alpha \rightarrow \beta$ aux alentours de 1150 K. Ces deux phases sont caractérisées par un réseau cristallin différent : la phase α (0 K à 1150 K) possède un réseau hexagonal compact (compacité théorique : 74%) tandis que la phase β (1150K à 1940 K) présente un réseau cristallin cubique centré (compacité : 68 %). Par conséquent, les énergies de liaisons de ces deux phases sont différentes. La vitesse d'érosion atteinte est de l'ordre de 10^{17} atome.cm⁻².s⁻¹, ce qui est dans les valeurs classiques de vitesse d'érosion des cibles en pulvérisation magnétron [106]. Le modèle théorique est donc proche de la réalité expérimentale.

La Figure 3. 20 ci-après montre l'évolution de l'érosion due à la pulvérisation et à la sublimation.

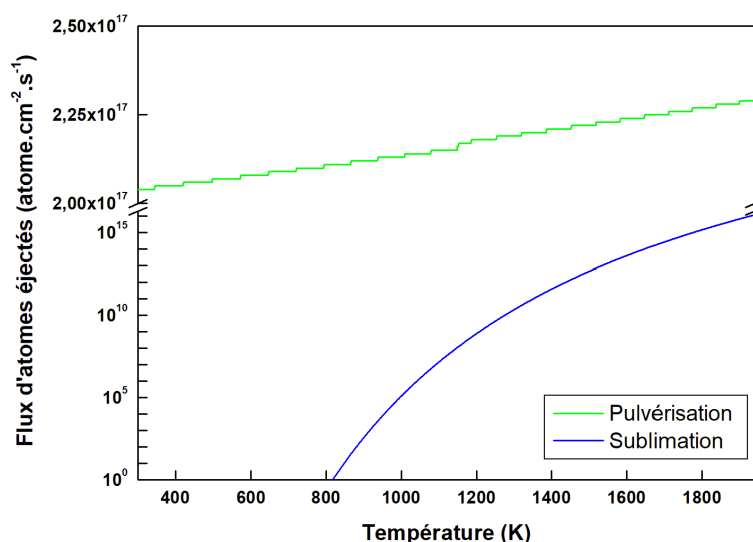


Figure 3. 20 Graphique des flux d'atomes éjectés par pulvérisation (vert) et par sublimation (bleu) en fonction de la température de la cible de titane, de 300 à 1941 K.

La courbe bleue montre la sublimation de la cible, en échelle logarithmique et la courbe verte (au-dessus de la cassure) montre l'érosion par pulvérisation (échelle linéaire).

La vitesse d'érosion par sublimation reste deux décades inférieures à l'érosion due à la pulvérisation pour 1941 K. En outre, dans la gamme de température de travail (150 W ↔ 1300 K), l'érosion par sublimation reste 6 décades inférieure à la pulvérisation. On s'attend donc à ce que sa participation à la vitesse de dépôt soit négligeable.

3.4. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé aux différents phénomènes intervenant en cible chaude et à leur modélisation. Parmi ces phénomènes, le bombardement ionique fait office de source d'énergie, tandis que le rayonnement et l'éjection des atomes (pulvérisation et sublimation) constituent les pertes d'énergie. Les pertes par contact ont été négligées. Une courte étude a

permis de caractériser l'émissivité directionnelle et globale de la cible afin d'inclure ces données dans le code de calcul.

Les calculs de température montrent que le modèle surestime légèrement la température d'environ 5% ce qui est acceptable. La montée en température est plus rapide que celle relevée expérimentalement, cela peut être dû aux pertes par contact négligées.

Le calcul a permis de pouvoir estimer la contribution de chaque phénomène ainsi que de connaître la vitesse d'érosion de la cible. Ces calculs ont pu confirmer que la majeure partie de la chaleur de la cible est dissipée par rayonnement, puis par pulvérisation et enfin une très faible partie par sublimation. Cela a également permis de mettre en évidence que le bombardement ionique, le rayonnement et la pulvérisation sont des phénomènes linéaires avec la puissance injectée tandis que la sublimation est plutôt à tendance parabolique. En ce qui concerne l'érosion de la cible en fonction de sa température, les équations donnent une vitesse d'érosion de la cible par pulvérisation cohérente avec les données expérimentales généralement observées [106]. La sublimation provoque une érosion qu'à partir d'une certaine température induisant un effet de seuil et reste six décades inférieures à la pulvérisation pour 150 W.

Le modèle a été utilisé uniquement pour le régime métallique de pulvérisation. Le calcul en régime oxyde serait très intéressant mais fait intervenir divers procédés dynamiques complexes.

Chapitre 4.

Effets de la température de la cible sur les mécanismes de pulvérisation

Ce chapitre s'intéresse aux différents effets de la température sur la cible. Il fait écho au chapitre 3 dans lequel l'impact de la température sur les différents flux de matière éjectée (atomes pulvérisés et sublimés) ainsi que leur densité de puissance associée pour une cible métallique ont été estimés. Il a été vu dans la bibliographie du chapitre 1 que la configuration chaude peut mener à une augmentation de la vitesse de dépôt. La première étude aura lieu en régime métallique et portera sur l'influence éventuelle de la température de la cible sur le collage au niveau du substrat à l'aide de dépôts effectués dans les trois configurations (cible froide, cible froide et source infrarouge et cible chaude). Le collage correspond à la fraction de matière pulvérisée qui se condensera pour former la couche mince.

A partir de ces premières conclusions, il sera possible d'analyser la vitesse de dépôt mesurée avec une microbalance à quartz en fonction de la configuration (froide ou chaude) et de la puissance injectée (i.e température) à la cible. L'énergie des espèces en phase gazeuse est modifiée selon la configuration de la cible et la puissance apportée sera observée à l'aide de mesures effectuées au spectromètre de masse.

Enfin, les mesures de fluxmétrie indiqueront les effets de l'échauffement de la cible chaude, des espèces pulvérisées et de la modification du plasma. Les mêmes expériences seront ensuite menées en régime oxyde où le processus devient plus complexe, de par le changement de la nature chimique de la surface de la cible et une influence attendue de la température sur les réactions physico-chimiques (diffusion des atomes d'oxygène, vitesse d'oxydation de la cible, etc).

4.1. Effets de la température sur la cible métallique

4.1.1. Rôle de la température de la cible sur l'éjection d'atomes

Avant de pouvoir analyser la vitesse de dépôt (rapport de l'épaisseur du film sur le temps de dépôt), il est nécessaire de vérifier si l'émission d'infrarouges de la cible peut jouer un rôle sur le collage des espèces éjectées sur le substrat. L'érosion de la cible se voit à travers le dépôt sur le substrat.

4.1.1.1. Influence du rayonnement infrarouge sur l'adhésion des atomes de titane au substrat

Afin de vérifier l'influence des infrarouges sur le collage, le montage du chapitre 2 section 2.1.4 figure 2.5 a) a été utilisé. Ce montage possède la particularité d'avoir un substrat positionné à un angle de 45° par rapport à la cible. Ceci permet de pouvoir imiter l'apport en infrarouge d'une cible chaude en insérant un dispositif chauffant perpendiculaire à la cible froide. De ce fait, le substrat a pu être exposé à une cible froide et faire varier la température de la source d'infrarouges de 300°C , 650°C et 800°C (respectivement 570, 920 et 1070 K). La Figure 4. 1 est un graphique montrant les vitesses de dépôt mesurées à partir d'images MEB pour une puissance de 100 W pendant 10 minutes.

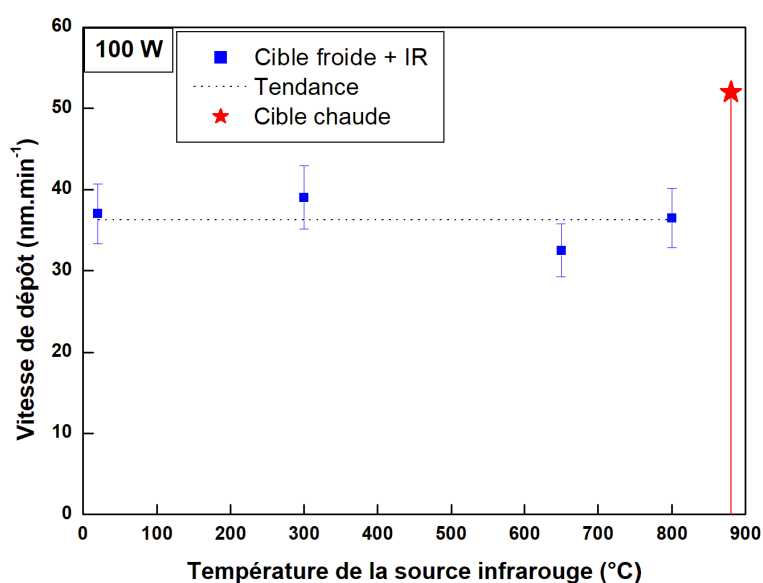


Figure 4. 1 Graphique représentant la vitesse de dépôt au-dessus d'une cible froide à 100 W en régime métallique avec une source de rayonnement infrarouges de 20°C (ambient) à 800°C . Le point rouge représente la vitesse obtenue en configuration cible chaude.

Le point rouge à 52 nm.min^{-1} illustre la vitesse de dépôt en configuration chaude pour 100 W ($= 880^\circ\text{C} / 1150 \text{ K}$). Les vitesses de dépôt sont obtenues à l'aide de la mesure d'épaisseur de couches minces via des images de section transverse au MEB (Figure 4. 2 ci-dessous), puis ces valeurs sont divisées par le temps de dépôt. La vitesse de dépôt reste constante autour de 36 nm.min^{-1} à $\pm 3 \text{ nm.mn}^{-1}$ quelle que soit la température de la source infrarouge. La microstructure des films vue à l'aide des images MEB en section transverse permet de connaître la quantité de matière déposée.

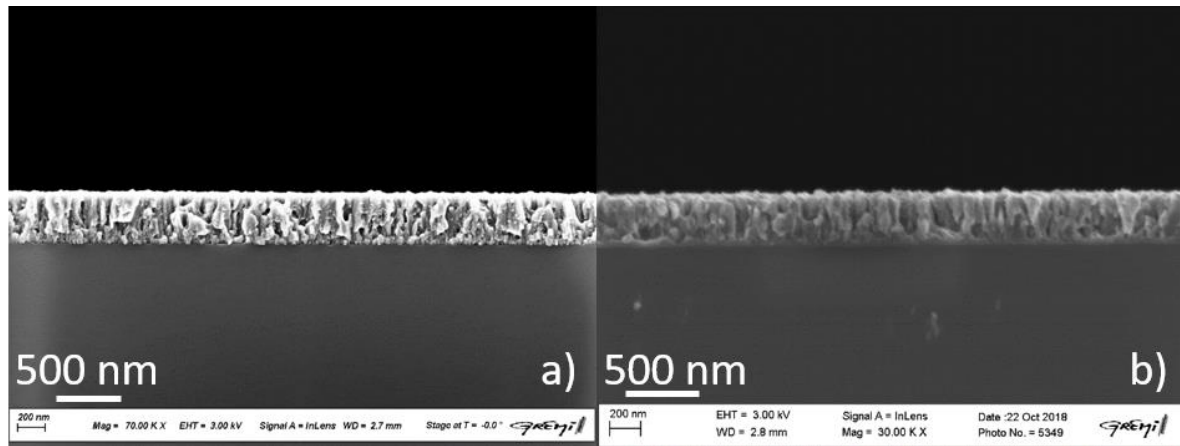


Figure 4. 2 Images MEB de section transverse d'échantillons obtenus en cible froide à 100 W en régime métallique avec une source de infrarouge de 20°C a) et 800°C b)

Les images de section transverse effectuées au MEB de la Figure 4. 2 sont issues des échantillons de la Figure 4. 1. Les films sont colonnaires et présentent une porosité et une épaisseur similaires (environ 360 nm). La source infrarouge ne semble pas modifier, dans cette expérience, la porosité des couches minces. Ceci permet de conclure que, dans le cas de la cible froide, une quantité de matière similaire a été déposée quelle que soit la température de la source infrarouge. Il est déductible de l'ensemble de ces observations que le rayonnement infrarouge n'influe pas sur la vitesse de dépôt, donc que l'émission infrarouge ne joue pas sur le collage. Ainsi la valeur plus élevée de la vitesse de dépôt obtenue à 880°C (1150 K) en configuration chaude provient d'une augmentation du processus d'éjection (comme vu dans le chapitre 3).

4.1.1.2. Influence de la température de la cible sur la vitesse de dépôt

Afin d'évaluer l'influence de la température sur l'érosion de la cible prévue en chapitre 3, des mesures de vitesse de dépôt ont été effectuées à l'aide d'une microbalance à quartz maintenue à 20°C (290 K). Les expériences ont eu lieu en régime métallique sous une pression de 1 Pa et 20 sccm d'argon. Les puissances utilisées vont de 25 W à 150 W par pas de 25 W. Les vitesses de dépôt sont tracées dans la Figure 4. 3.

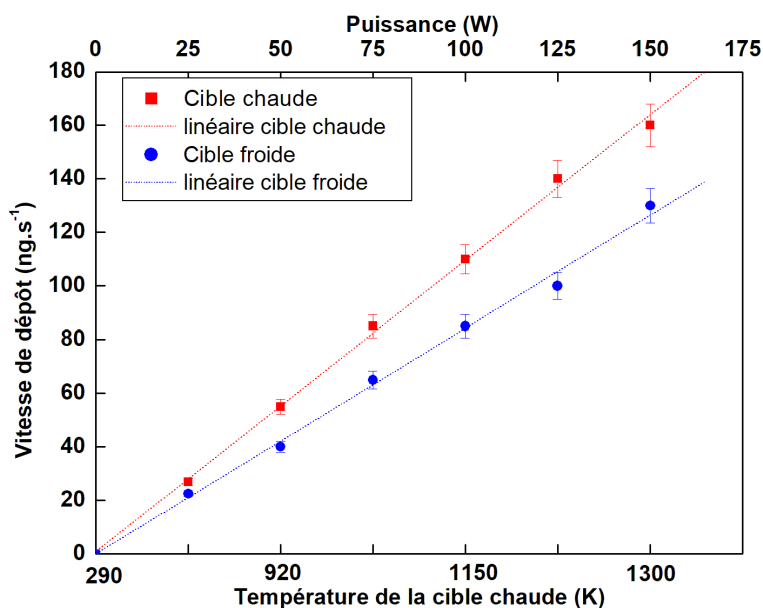


Figure 4. 3 Relevé de la vitesse de dépôt pour le régime métallique sur une gamme de puissance de 25 W à 150 W DC (1,23 à 7,40 W.cm⁻²) en configuration froide (bleu) et chaude (rouge)

Sur la gamme de puissance observée, les deux séries de points forment des fonctions affines. La cible chaude montre comme attendu une vitesse de dépôt plus élevées et la différence de vitesse de dépôt entre les deux configurations est croissante avec la puissance. Cette différence confirme ce qui est exposé dans le chapitre 3 : lorsque la cible chauffe, les atomes vibrent et les énergies de liaisons diminuent, augmentant ainsi le taux de pulvérisation (modèle des sphères dures). Cependant la diminution de l'énergie de liaison (6,25 % maximum d'après l'étude de Ackland et al [54]) est plus faible que le pourcentage d'augmentation de la vitesse de dépôt (environ 20% pour 100W, jusqu'à 23% d'augmentation à 150W). Une autre piste de la différence le taux de pulvérisation provient du fait que la tension augmente en cible chaude (cf chapitre 1). En prenant en compte la diminution d'énergie de liaison et l'augmentation de la tension dans les équations de P. Sigmund et Y. Yamamura [13,14], il est possible d'obtenir, dans les conditions de pulvérisation à 150 W, une différence de 12,7%. La Figure 4. 4 est un graphique du taux de pulvérisation et de l'énergie de liaison en fonction de la température de 300 K à 1941 K. L'énergie de liaison est représentée par la courbe noire, son axe de lecture est sur la droite. Le taux de pulvérisation en cible froide est visible pour les puissances de 50 W, 100 W et 150 W (petites étoiles bleues). En configuration chaude, les taux de pulvérisation sont illustrés par les petites étoiles rouges. Chacun de ces taux de pulvérisation ont été calculés pour la valeur de l'énergie de liaison correspondant à sa température et pour une tension correspondante à celle de la cathode relevée expérimentalement. La courbe rouge représente l'évolution du taux de pulvérisation en fonction de la température (comme montré en Chapitre 3, Figure 3. 6), prenant en compte l'évolution de l'énergie de liaison et une tension de cathode $V_c = 340$ V (tension à 150 W en configuration chaude).

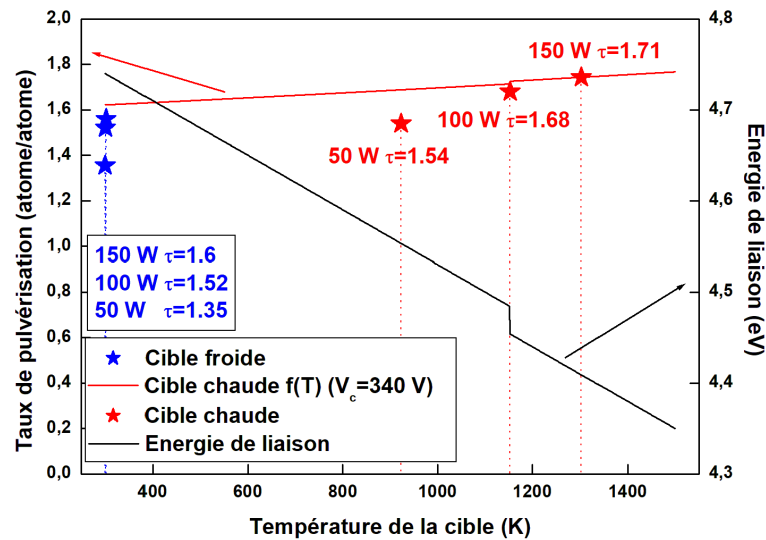


Figure 4. 4 Taux de pulvérisation de la cible froide à 150 W (bleu), de la cible chaude à $V_c = 340$ V en fonction de la température de la cible (rouge) et énergie de liaison du titane en fonction de la température (noir).

L'énergie de liaison a été obtenue en utilisant la courbe de Ackland et al [54]. La rupture de pente dans la courbe provient du changement de phase Ti- α vers Ti- β , les mailles cristallines étant différentes, l'énergie de liaison l'est également.

La différence entre la vitesse de dépôt en configuration froide et chaude est évaluée ici à 12% pour 150 W, ce qui reste encore loin du pourcentage observé (qui s'élève à 23% pour 150 W). Cette différence pourrait être due à la sublimation de la cible [56]. Cependant, d'une part la sublimation aurait entraîné une rupture de pente dans la vitesse de dépôt qui n'est pas observée ici (Figure 4. 3). D'autre part il a été vu dans le chapitre 3 section 3.4.3 que l'érosion due à la sublimation est 7 décades inférieure à celle de la pulvérisation, elle passerait donc inaperçue en vitesse de dépôt. Enfin, selon un modèle théorique de J.M Blocher [100], les conditions d'expériences (pression et température) ne sont pas optimales pour la sublimation du titane métallique.

La vitesse de dépôt en régime métallique est linéaire dans les deux configurations et est plus importante en configuration chaude.

4.1.2. Energie des atomes pulvérisés

Les mesures réalisées avec le spectromètre de masse ont permis d'évaluer la distribution en énergie des atomes et des ions de titane. La distance spectromètre de masse / cible est de 100 mm. La Figure 4. 5 ci-dessus montre la distribution en énergie des atomes et des ions de titane.

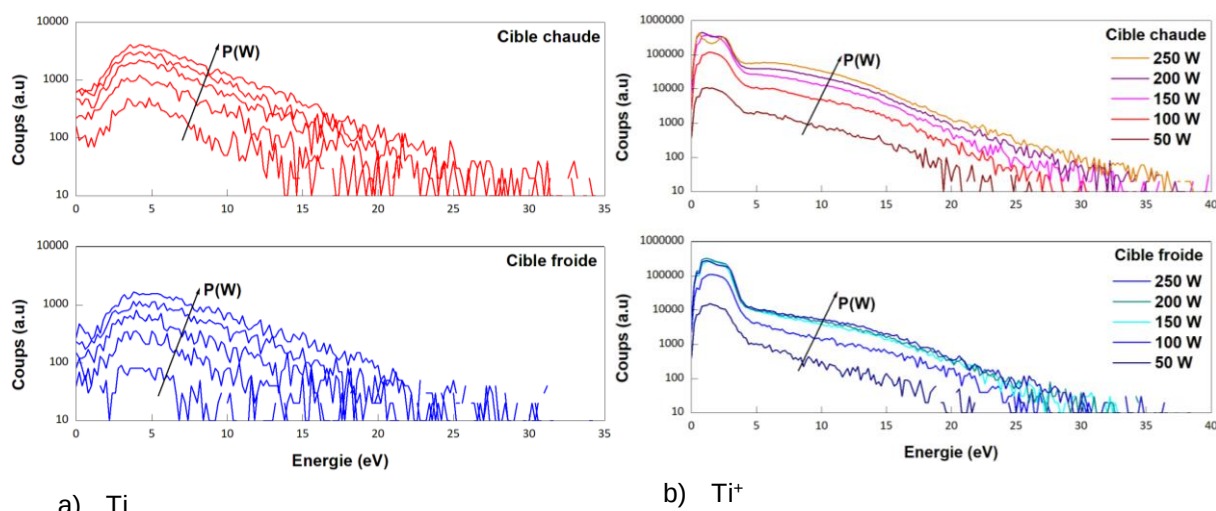


Figure 4. 5 Distribution en énergie des atomes de titane a) et des ions Ti^+ b) mesuré à l'aide du spectromètre de masse.

On peut voir sur la Figure 4. 5a) que l'énergie des atomes présents dans la phase gazeuse forme une cloche aux environs de 3,5 eV dans les deux configurations. Deux parties se distinguent, l'une « basse énergie » jusqu'à 5-6 eV provenant des collisions élastiques et une haute énergie correspondant aux neutres pulvérisés.

En ce qui concerne les ions Ti^+ (Figure 4. 5b)), que ce soit en configuration froide ou chaude, il y a une partie basse et haute énergie, déjà observée par Hippler et al [107,108]. La partie basse énergie comprend la plage $[0 ; 4,8]$ eV et la queue de distribution constitue la partie haute énergie. La population des ions Ti^+ est légèrement plus importante en cible chaude.

Hippler et al. expliquent que la partie basse énergie correspond aux ions formés lors de la pulvérisation de la cible ainsi que de ceux qui sont accélérés par la gaine entre le plasma et le spectromètre de masse. La partie haute énergie est due aux ions ayant subits peu de collisions.

Les queues de distribution haute énergie suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann, cette queue de distribution est rediscutée ci-après plus en détail en prenant pour exemple les courbes obtenues pour une puissance de 150W (Figure 4. 6).

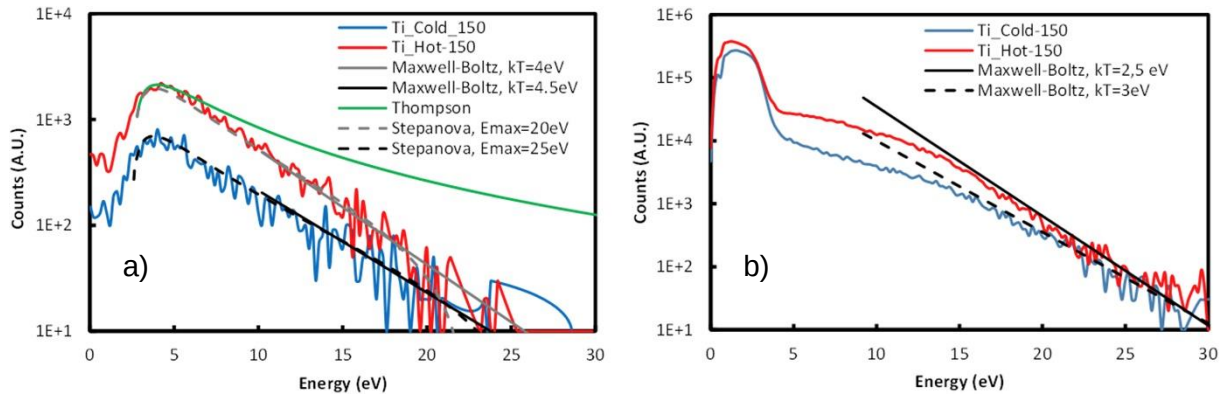


Figure 4. 6 Distributions d'énergie Ti (a) et Ti + (b) obtenues à l'aide du spectromètre de masse EQP en configuration froide (bleue) et chaude (rouge) pour le régime métallique. Note : Ti_Cold 150 signifie cible froide de titane sans gaz réactif soumise à 150 W, idem Ti_Hot-150 en configuration chaude.

Le maximum des distributions obtenu en a) est d'environ 3,5 eV et semble être inchangé entre les deux configurations. Le nombre de coups est augmenté en configuration chaude, confirmant l'augmentation du taux d'éjection lorsque la température de la cible augmente. On n'observe aucun déplacement d'énergie (vers une valeur de plus en plus élevée). Comme le montre la Figure 4. 6a, la distribution de Thompson (vert) surestime largement la distribution mesurée pour les énergies élevées dues aux collisions en phase gazeuse à 1 Pa. Stepanova et al. [109] ont corrigé cette distribution en introduisant un facteur multiplicatif $(1 - E / E_{\max})$. Les deux distributions de la Figure 4. 6a sont bien ajustées par la fonction Stepanova avec une énergie de coupe $E_{\max}$ de 25 eV pour la configuration froide et de 20 eV pour la configuration chaude. La queue des deux distributions à haute énergie peut également être ajustée par une distribution de Maxwell-Boltzmann avec une constante $k_b T$ de 4,5 et 4 eV pour les configurations froides et chaudes, respectivement. Ces résultats montrent qu'une température de la cible élevée diminue légèrement la constante $k_b T$ (ou l'énergie de coupure $E_{\max}$) ce qui conduit à diminuer la proportion d'atomes à haute énergie et donc à une énergie moyenne un peu plus faible de l'espèce Ti pulvérisée. Cette énergie moyenne est égale à 6,9 eV pour la distribution obtenue en configuration froide et 6,35 eV pour celle obtenue en configuration chaude. Cette diminution peut être liée à la diminution de l'énergie de liaison dans les matériaux lorsque leur température augmente ou à d'autres mécanismes physiques comme l'éjection des amas et la modification des collisions en cascade se produisant à l'intérieur du matériau [108].

Sur la Figure 4. 6b, les distributions d'énergie des ions Ti^+ sont composées d'une population à faible énergie entre 0 et 4 eV et une population à haute énergie jusqu'à 30 eV, comme mentionné précédemment. L'intensité absolue de la distribution est augmentée en régime chaud, notamment entre 5 et 20 eV; mais la quantité d'ions à haute énergie semble diminuer en régime chaud. On trouve que les queues à haute énergie correspondent à la constante $k_b T$

de 3 et 2,5 eV pour les cibles respectivement froide et chaude, ce qui confirme la tendance mise en évidence sur les distributions des atomes de Ti.

Note : Il n'est pas possible de comparer la densité des atomes de Ti avec celle des ions de Ti^+ .

4.2. Effets de la température sur une cible métallique en régime oxyde

En régime oxyde, la modification de la nature chimique de la cible sur quelques nanomètres à sa surface entraîne un changement de plusieurs processus physico-chimiques. La modification de l'émissivité vers de plus hautes valeurs provoquent une meilleure évacuation de la chaleur par rayonnement, et donc une chute de température (cf chapitre 3). La nature chimique de l'oxyde modifie les énergies de liaisons ce qui impacte directement le taux de pulvérisation. Cela modifie également le taux d'émission des électrons secondaires (rappel $I = I_{ion} + I_{secondaire}(A)$) ce qui induit un changement dans la tension de cathode [42]. Sur une cible chaude s'ajoute à cela une compétition entre la désorption de l'oxygène adsorbé et la diffusion des atomes d'oxygène inclus/implantés.

Remarque : L'étude du cycle d'hystérésis repose sur des phénomènes dynamiques (oxydation/désoxydation de la cible). La cinétique de l'étude a donc un rôle important sur les observations et les conclusions.

4.2.1. Etude du cycle d'hystérésis avec une cible froide et une cible chaude

L'étude du cycle d'hystérésis est un classique bien connu de la pulvérisation magnétron réactive [110]. Dans un premier temps, la cible est métallique, puis on introduit du gaz réactif en augmentant petit à petit la pression partielle (par l'intermédiaire du débit) de ce dernier. Lorsque la quantité de gaz réactif est suffisante pour former un composé à la surface de la cible plus rapidement que ce dernier n'est pulvérisé, on parle d'empoisonnement de la cible et la tension connaît alors un brusque changement de valeur appelé transition de régime « métallique » vers « composé ». En continuant d'augmenter la proportion de gaz réactif dans l'enceinte, un équilibre se forme et la tension devient constante. Il en résulte la formation d'une couche de composé stable sur la surface de la cible. Puis, lorsque la pression partielle décroît, à un moment le réactif n'est plus suffisamment présent en phase gazeuse pour assurer l'empoisonnement de la cible et son élimination de la cible devient prédominante. Lorsque la cible est « nettoyée » par la pulvérisation alors on entre dans la phase « retour » de l'hystérésis et l'on retourne en régime métallique.

La Figure 4. 7 montre les tensions cathodiques relevées lors de cycles d'hystérésis à différentes puissances (de 50 à 200 W par pas de 50 W) en configuration froide et chaude. Le

débit de dioxygène est augmenté suivant une rampe de $0,6 \text{ sccm} \cdot \text{min}^{-1}$, puis arrivé à 5 sccm dans le cas a) b) et c) ou 9 sccm d), le débit est resté fixe pendant 600s avant de diminuer à nouveau le débit jusqu'à 0 à une vitesse de $0,6 \text{ sccm} \cdot \text{min}^{-1}$. La différence de tension entre la cible chaude et la cible froide peut provenir du montage expérimental : en configuration chaude, le disque de MACOR[®] surélève la cible de 2mm. Comme vu en chapitre 2 section 2.1.3, plus on s'éloigne du magnétron plus le champ magnétique est faible. Cette diminution du champ magnétique provoque un confinement des électrons moins efficace que celui observable en configuration froide, il en résulte alors une augmentation de la tension (en valeur absolue).

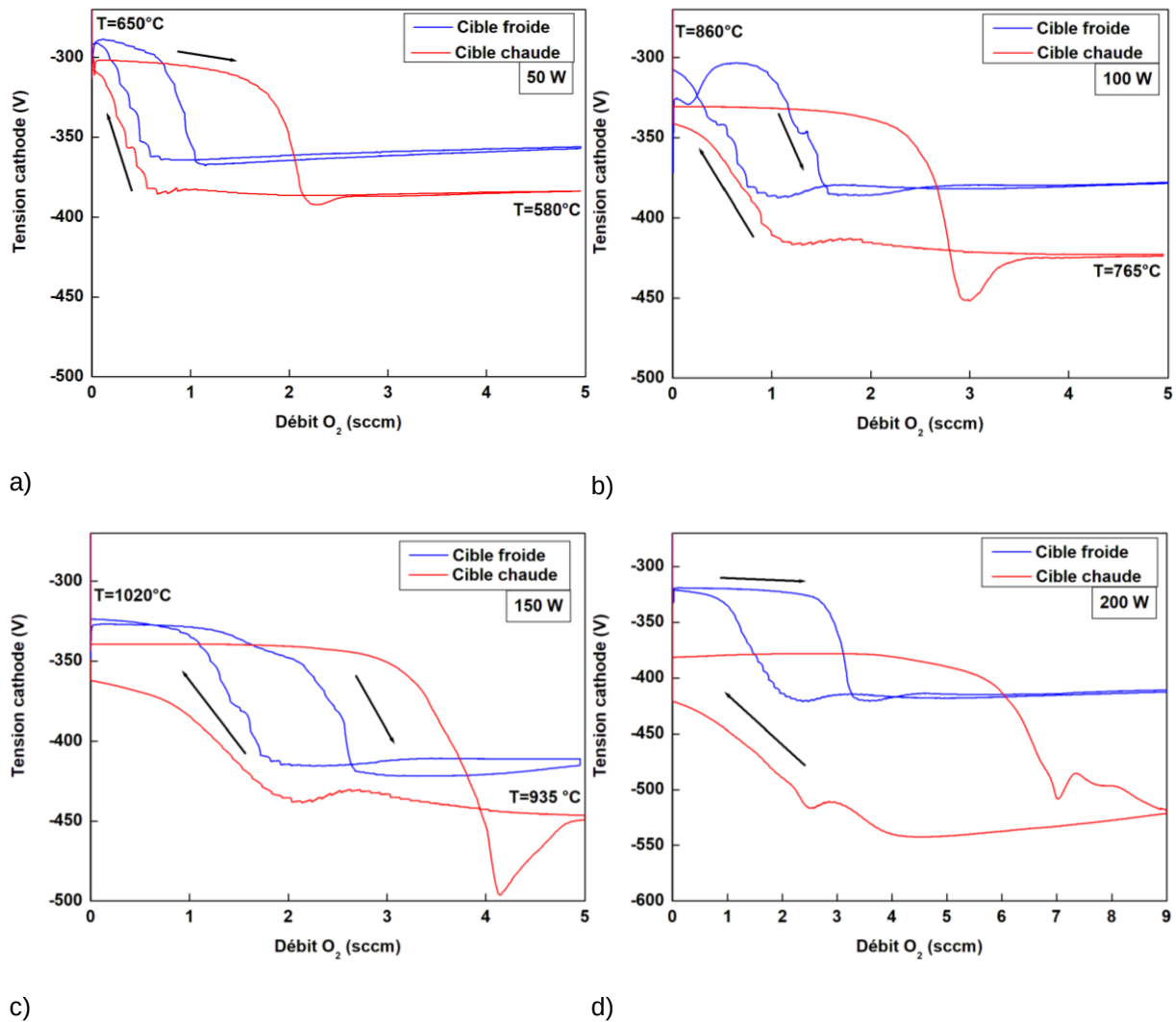


Figure 4. 7 Tension de la cathode lors d'un cycle d'hystérésis d'une cible de titane en configuration chaude et froide pour 50 W a), 100W b), 150 W c) et 200W d). Cinétique : $0,6 \text{ sccm} \cdot \text{min}^{-1}$ avec plateau de 10 minutes à 5 ou 9 sccm.

En configuration chaude, il est constaté un décalage de la transition métal->oxyde vers les plus hautes valeurs de débit d'oxygène par rapport à la cible froide. Ceci est dû à une triple conséquence de la température de la cible : la surface chaude de la cible peut mener à plus de désorption des atomes d'oxygène dans la couche supérieure de la cible [42-45], de plus

les atomes ayant toutefois été adsorbés par le Ti sont diffusés plus en profondeur dans la cible. Ceci est encore plus valable dans le cas du titane pour une température supérieure à 880 °C ($P > 100$ W), la phase β du titane permettant une meilleure diffusion des atomes d'oxygène dans la cible [111]. La couche supérieure d'une cible chaude reste non-contaminée pour de plus forts débits d'oxygène, entraînant le « retard » de transition. De plus, la vitesse d'érosion de la cible étant plus importante (cf : chapitre 2), la pression partielle d'atomes de titane réagissant avec l'oxygène est plus importante et le dépôt de titane métallique qui se forme sur les parois du réacteur absorbe une partie de l'oxygène présent dans l'enceinte du réacteur (effet getter).

A la fin de la transition, la tension remonte à une valeur stable, créant un petit « fossé » dans la courbe, qui est différent à 200 W. Ceci est également visible en cible froide mais est amplifié en cible chaude. Décrit par J. Keraudy et al [112], il s'agit d'un artefact lié à la dynamique de l'étude. En effet, l'étude de l'hystérésis se fait avec une certaine cinétique d'augmentation de la pression partielle de dioxygène. Le dioxygène va induire la transformation chimique, comme déjà vu auparavant. Cependant cette transformation chimique prend du temps. Ainsi ce « fossé » serait dû à l'inhomogénéité de la surface de la cible, créant des zones où l'émission d'électrons secondaires est différente. A 200 W (environ 1100°C), l'effet semble diminué mais reste tout de même présent.

Par ailleurs, la transition « retour » du régime oxyde vers le régime métallique s'effectue pour le même débit d'oxygène dans les deux configurations. Ceci indiquerait qu'une fois le débit d'oxygène suffisant pour empoisonner la cible, celle-ci continue de s'oxyder en profondeur, jusqu'à l'obtention d'un oxyde stable en surface quelle que soit la température. La transition retour et l'élimination de l'oxyde stable se produit au même débit d'oxygène pour la cible chaude et froide. Cela peut être dû à une meilleure pulvérisation et diffusion de l'oxygène avec la température, qui permettrait de penser à une certaine proportionnalité entre la profondeur de contamination, la température et la vitesse de pulvérisation. La température plus élevée peut aussi favoriser l'adsorption d'oxygène par le TiO_2 et ainsi retarder la décontamination de la cible. Enfin, il est également envisageable que la liaison Ti-O soit plus stable à température plus élevée.

La transition retour pour un même débit entraîne un élargissement de la boucle d'hystérésis de la cible chaude par rapport à la cible froide. Bien que l'élargissement du cycle d'hystérésis en fonction de la puissance soit un fait connu, il est plus important en cible chaude. L'élargissement de la boucle d'hystérésis Δq en fonction de la puissance pour la configuration chaude par rapport à la configuration froide est observée plus en détail dans la Figure 4. 8.

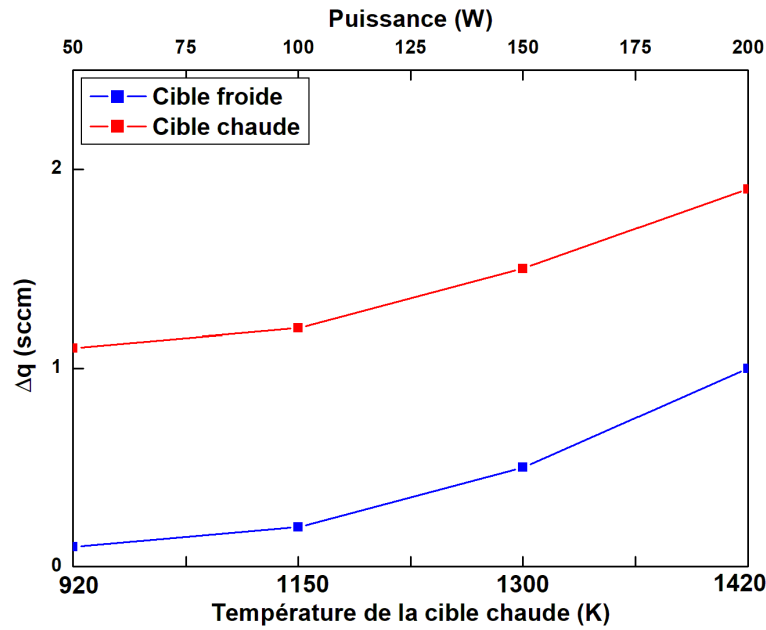


Figure 4. 8 Graphique présentant l'évolution de la largeur de l'hystérésis en fonction de la puissance fournie à la cible à froid et à chaud.

Dans les deux configurations, la largeur de la boucle d'hystérésis a la même tendance.

L'augmentation de la largeur d'hystérésis dans chacune des configurations est due à l'augmentation du taux de pulvérisation avec la puissance. Comme décrit plus haut, avant la transition, le phénomène d'oxydation et de pulvérisation sont en compétition. Plus la puissance est élevée, plus la pulvérisation sera efficace et donc l'oxydation de la cible sera freinée. L'oxydation retardée à chaud et la transformation oxyde/métal non affectée explique l'écart de largeur d'hystérésis entre ces deux configurations.

Contrairement à certains auteurs [20,29], on observe une hystérésis lors de la pulvérisation de TiO_2 . D'autres études comme celles menées par Shapovalov et al [113] ont conduit à une tendance similaire à la nôtre pour une cible de tantale et du dioxygène [50].

4.2.2. Hystérésis et vitesse de dépôt

Comme dit plus haut, il est connu que la vitesse de dépôt soit moins élevée en régime oxyde qu'en régime métallique. La vitesse de dépôt a donc été mesurée à l'aide d'une microbalance à quartz (régulée en température) pendant le cycle d'hystérésis afin de vérifier son évolution lors des transitions et voir son évolution en régime oxyde. La Figure 4. 9 présente la tension de cathode (en V) superposée à la vitesse de dépôt (en ng.s^{-1}) en fonction du débit d'oxygène pour une pression constante de 1 Pa et une puissance de 150 W.

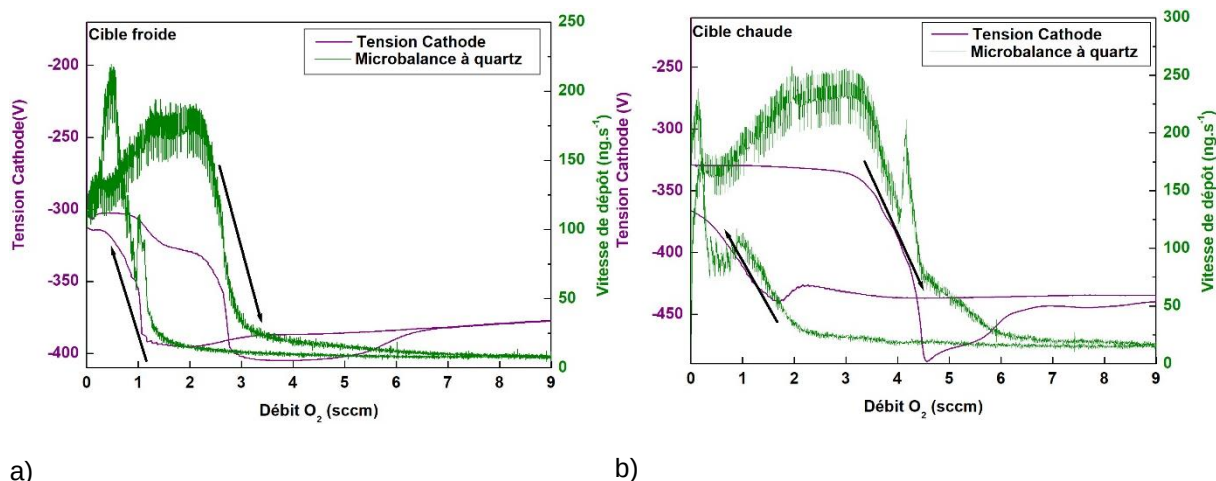


Figure 4. 9 Cycle d'hystérésis en tension (violet) d'une cible de titane en configuration froide a) et chaude b) avec le relevé de la vitesse de dépôt à l'aide d'une microbalance à quartz (vert) pour une puissance de 150 W

Premièrement, il est important de noter que les pics aigus lors des brusques changements de vitesse de dépôt (observés notamment à 4.3 sccm sur la figure b en augmentant le débit) sont dus à un artefact matériel (la chaîne électronique a une réponse trop lente). Sur chacune de ces deux courbes il est possible de voir une première augmentation de la vitesse de dépôt à partir de 0,5 sccm d'O₂ jusqu'à un certain pallier à 175 ng.s⁻¹ de 1,5 à 2,5 sccm en cible froide et environ 280 ng.s⁻¹ de 2 sccm à 3,5 sccm environ en cible chaude tandis que la tension reste constante. Ceci peut s'expliquer par l'absorption d'oxygène dans la couche métallique déposée sur la microbalance à quartz jusqu'à une saturation, un équilibre entre le dépôt métallique et la formation d'oxyde natif TiO₂. Ensuite la cible se contamine et la tension, en valeur absolue, augmente tandis que la vitesse de dépôt diminue : c'est la transition de régime métallique/oxyde. La diminution de la vitesse de dépôt, malgré l'augmentation d'énergie des ions accélérés à la cathode, pourrait provenir d'une énergie de liaison plus forte à la surface de la couche oxydée. Par ailleurs, une fois en régime oxyde, la vitesse de dépôt reste constante à 7,8 ng.s⁻¹ en cible froide et 18,2 ng.s⁻¹ en cible chaude pour tous débits d'oxygène. La vitesse de dépôt en cible chaude est plus élevée qu'en cible froide, en régime métallique autant qu'en régime oxyde.

4.2.3. Influence de la température et du débit de dioxygène sur la vitesse de dépôt

Cette section traite de l'importance du débit de réactif dans l'étude des effets de la température de la cible. Comme vu précédemment, en fonction de la puissance, la transition du régime métallique au régime oxyde se décale vers les plus hautes valeurs de débit. Dans un premier temps, une expérience sera menée afin de déterminer si, en mode oxyde, le collage est affecté par les infrarouges.

4.2.3.1. Etude de l'influence du rayonnement infrarouge sur l'adhésion en régime oxyde

Comme pour le régime métallique, une expérience a été menée sur plusieurs dépôts en cible froide avec le substrat soumis à l'exposition de la source infrarouge à différentes températures. La Figure 4. 10 est un graphique montrant les vitesses de dépôt au-dessus d'une cible froide soumise à 100 W en régime oxyde et dont le substrat a été placé devant une source infrarouges fonctionnant à différentes températures.

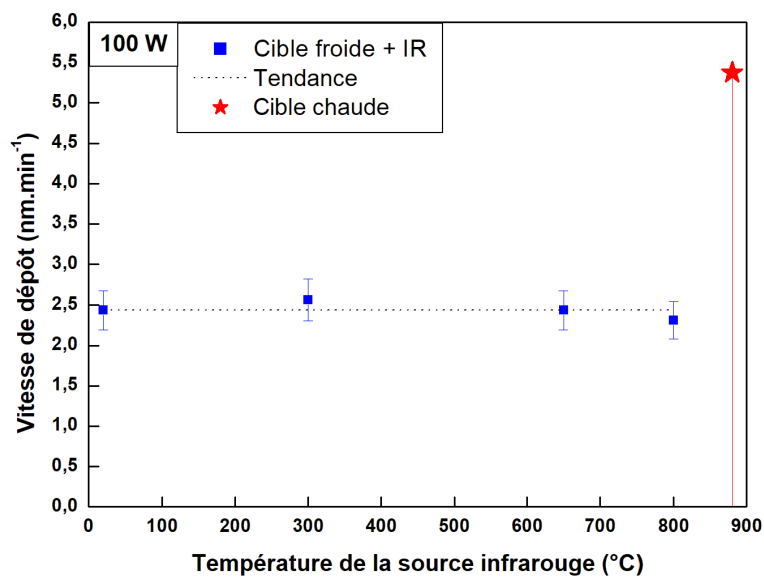


Figure 4. 10 Evolution de la vitesse de dépôt en cible froide à 100 W en régime oxyde dont le substrat est soumis à un rayonnement infrarouges de 20°C (ambient) à 800°C. Est également visible en rouge la vitesse de dépôt de la cible chaude à 100 W.

Le point rouge illustre la vitesse de dépôt de la cible en configuration chaude pour 100 W ($\approx 880^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$). Les vitesses de dépôt sont obtenues comme décrit plus haut (Figure 4. 1 section 4.1.1.1). La vitesse de dépôt reste constante à $\pm 0,5 \text{ nm.mn}^{-1}$ quelle que soit la température de la source infrarouge. Les images de sections transverses effectuées au MEB de la Figure 4. 11 sont issues des échantillons de la Figure 4. 10.

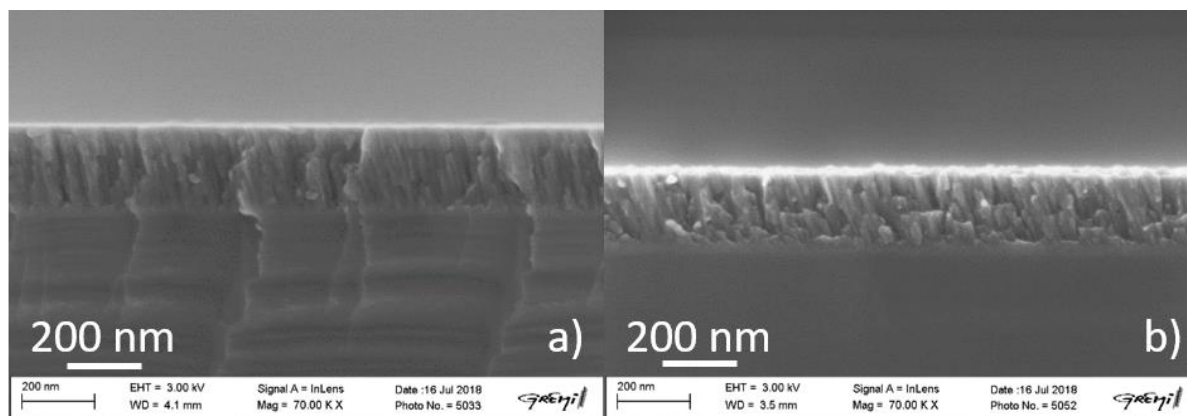


Figure 4. 11 Images MEB de section transverse d'échantillons obtenus en cible froide en régime oxyde pour 100 W et un rayonnement infrarouge de la source portée à 20°C a) et 800°C b).

Les films sont colonnaires, assez denses et de même épaisseur (environ 200 nm). La source infrarouge ne modifie pas de façon significative la densité des couches minces. Il en est déduit que l'émission infrarouge n'influe pas sur le collage en régime oxyde.

4.2.3.2. Etude de la vitesse de dépôt en fonction du débit de dioxygène et de la puissance.

Le collage n'étant pas influencé par les infrarouges, on a pu étudier la vitesse de dépôt en fonction de la puissance et du débit de dioxygène en cible chaude et froide.

La Figure 4. 12 présente la vitesse de dépôt en pulvérisation réactive en fonction de plusieurs puissances en cible froide et chaude et pour plusieurs débits d'oxygène.

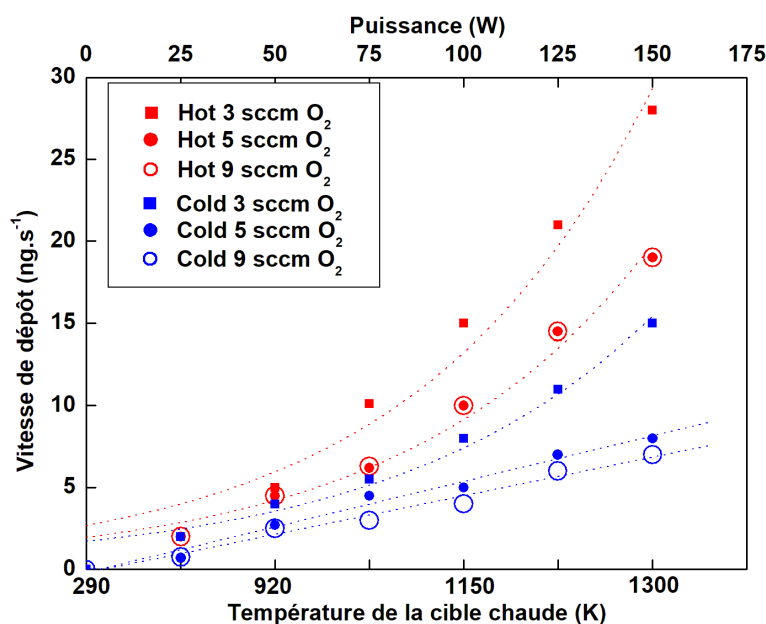


Figure 4. 12 Vitesse de dépôt pour différentes puissances et flux de dioxygène dans le réacteur en configuration froide (bleu) et chaude (rouge).

Dans le cas de la cible froide, pour des valeurs qui sont bien au-delà de la transition oxyde/métal (5 et 9 sccm) les vitesses de dépôt restent linéaires en fonction de la puissance, ce qui est connu et attendu. Toutefois, pour 3 sccm, la vitesse de dépôt en fonction de la puissance paraît avoir une tendance non-linéaire. Ce phénomène est sans doute dû au fait que, à ce faible débit, le procédé de pulvérisation/dépôt a lieu dans la transition de régime où la vitesse de dépôt varie beaucoup (Figure 4. 9). Cependant la vitesse de dépôt à 150 W en mode oxyde à 3 sccm de débit de dioxygène reste environ une décade inférieure à la vitesse de dépôt en régime métallique (130 ng.s^{-1} en régime métallique contre 15 ng.s^{-1} en régime oxyde).

En cible chaude, toutefois, la loi non-linéaire pour un débit de 3 sccm de dioxygène est retrouvée, en partie pour la même raison. Pour le débit le plus important (soit 9 sccm), qui est loin de la transition oxyde/métal même aux puissances les plus élevées, les vitesses de dépôt sont identiques, d'une grande répétabilité et l'augmentation est parabolique.

Cette étude montre que pour comparer le comportement de la vitesse de dépôt en mode réactif il faut choisir un débit tel que la mesure ne soit pas altérée par le décalage de la transition.

Ainsi, pour se focaliser sur le résultat principal, la Figure 4. 13 présente la vitesse de dépôt en cible froide et chaude en fonction de la puissance pour un débit de 9 sccm.

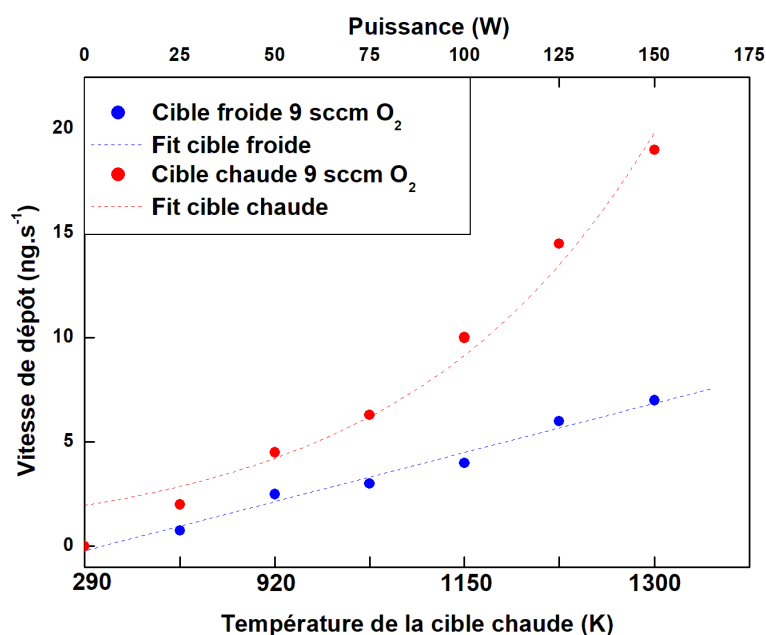


Figure 4. 13 Graphique représentant la vitesse de dépôt en fonction de la puissance pour une cible froide (bleu) et chaude (rouge) avec un débit de 9 sccm de dioxygène dans l'enceinte

Les mesures en cible froide montrent une tendance linéaire. En cible chaude, la vitesse de dépôt est supérieure et prend une forme parabolique. Musil et al [56] ont observé ce phénomène pour un certain débit de réactif pour des densités de puissance nettement plus importantes (jusqu'à 80 W.cm^{-2} alors que ce travail se limite à 7.4 W.cm^{-2}). Ils ont démontré que

cette loi non-linéaire n'est en fait que la combinaison des fonctions affines de la pulvérisation combinée à la sublimation/évaporation de la cible (selon la température et l'état de celle-ci). Ce travail s'opérant en cible solide, on peut supposer un phénomène de sublimation. Une thèse de W.O Groves [115] démontre que le point d'équilibre solide/gaz du TiO_2 , à 1 Pa, se situe aux environs de 1760°C , une température relativement basse qui pourrait expliquer l'apparition du phénomène de sublimation dans la gamme de puissance de l'expérience (sans compter les effets « de pointe » au niveau de la rugosité microscopique qui crée des points « très chauds »). C'est donc la modification chimique de la surface de la cible qui permet la sublimation en régime oxyde, se traduisant par une tendance parabolique de la vitesse de dépôt en cible chaude.

4.3. Conséquences sur le plasma

Les mesures de fluxmétrie peuvent mettre en évidence le flux d'énergie lié au plasma, en soustrayant le flux lié aux infrarouges et à la pression (cf chapitre 3, section 3.3.2.4 figure 3.16). Le « flux plasma » comprend entre autres l'énergie cinétique des ions d'argons ainsi que des espèces pulvérisées provenant de la cible [79]. La Figure 4. 14 présente la densité de puissance ϕ_{plasma} des deux cibles pour les deux régimes de pulvérisation.

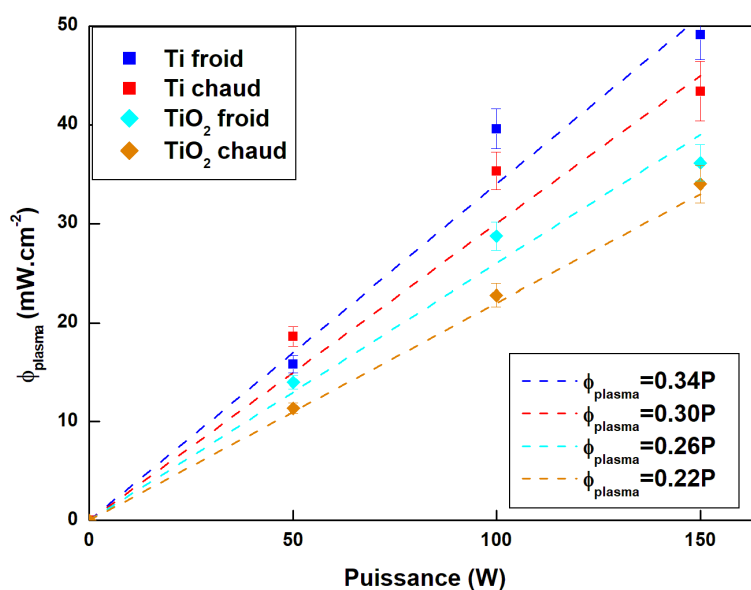


Figure 4. 14 Densité de « flux plasma » en fonction de la puissance en configuration cible froide et chaude en régime métallique et oxyde.

En régime métallique, la densité de puissance relevée est linéaire avec la puissance dans les deux configurations. A l'erreur de mesure près, les deux configurations ont une densité de puissance semblable pour 50 et 100 W respectivement. Puis plus la puissance augmente, plus l'écart semble se creuser entre les deux configurations.

En régime oxyde, les valeurs des densités de puissances sont également linéaires avec la puissance et ont la même tendance qu'en régime métallique.

Dans les deux régimes, la configuration chaude semble engendrer un ϕ_{plasma} légèrement plus faible, pouvant être dû à l'augmentation de la population dans la phase gazeuse.

4.4. Conclusion

Ce chapitre a étudié expérimentalement l'effet de la température de la cible sur l'éjection de matière en régime métallique et oxyde au moyen notamment d'une microbalance à quartz et d'analyse MEB. La première partie de l'étude concerne le régime métallique puis le régime oxyde. Avant toute chose, l'influence du rayonnement infrarouge sur le collage a été vérifié à travers l'étude de la vitesse de dépôt et de la morphologie des couches minces en section transverse. Le collage n'est pas affecté par l'émission de rayonnement infrarouge ni pour un dépôt métallique ni pour un dépôt céramique. L'étude suivante s'intéresse la vitesse de dépôt en configuration froide et chaude à l'aide d'une microbalance à quartz. La vitesse de dépôt est plus élevée en configuration chaude qu'en configuration froide, il y a donc bien une amélioration de l'éjection de matière en cible chaude par rapport à la cible froide, comme annoncé par la bibliographie. A l'aide d'un spectromètre de masse, les espèces de titane en phase vapeur ont été observées ainsi que leur énergie. L'énergie mesurée entre les atomes et les ions de titane sont peu différentes entre la configuration froide et chaude (un peu plus faible en configuration chaude). Toutefois, le signal est beaucoup plus intense en configuration chaude, ce qui confirme encore une fois l'amélioration de l'éjection de matière en pulvérisation chaude métallique. Ce fut ensuite le tour des phénomènes opérant en régime oxyde. La première étude porte sur le cycle d'hystérésis. En cible froide le cycle d'hystérésis, bien connu, s'élargit quand la puissance augmente [44]. Il en est de même en cible chaude avec toutefois une transition métal/oxyde pour de plus haut débit d'oxygène et une largeur d'hystérésis plus importante qu'en cible froide. La température plus élevée retarde donc l'empoisonnement de la cible. La vitesse de dépôt a été relevée à l'aide d'une microbalance à quartz pendant un cycle d'hystérésis. La vitesse de dépôt augmente avant la transition, due à la formation d'un oxyde natif à la surface du dépôt, puis elle chute avec la tension comme attendu pour le régime oxyde où la cible est empoisonnée. La stabilité de la vitesse de dépôt dans le temps en fonction de la température a été étudiée. Pour ce faire, des mesures de la vitesse de dépôt ont été menées en fonction de la puissance et du débit de dioxygène. Pour une puissance donnée et un débit donné, la vitesse de dépôt est stable. Lorsque la puissance augmente pour un même débit, le régime se rapproche de la transition métal/oxyde et la vitesse de dépôt en est affectée. Pour un débit suffisamment important, la courbe donnant les vitesses de dépôt en fonction de la puissance est linéaire en configuration froide. En configuration chaude, même à des débits éloignés de la transition, les courbes ont des allures paraboliques car la surface céramique de la cible se sublime dans les conditions de températures et de pressions auxquelles on travaille.

Enfin, l'étude s'est portée de l'effet de la configuration sur la densité de puissance liée au plasma. La comparaison des densités de puissance reçues lié au plasma montre que dans les deux régimes de pulvérisations, la cible chaude induit un flux légèrement plus faible que la configuration froide.

Chapitre 5.

Propriétés des couches minces de titane et d'oxyde de titane

Ce chapitre s'intéresse aux effets de la configuration chaude sur les propriétés des couches minces. Nous avons vu dans les chapitres précédents que la cible chaude apportait un débit de matière plus élevé ainsi que de l'énergie par rayonnement infrarouge.

Dans un premier temps le rôle de la nature du substrat sur la synthèse des couches minces de d'oxyde de titane sera étudié. Le substrat peut en effet influencer la croissance des films par sa capacité à chauffer le film (via l'absorption d'infrarouges, conductivité thermique, etc) et/ou par le coefficient de collage des espèces issues du plasma. Dans cette démarche, trois types de substrats ont été sélectionnés : le silicium monocristallin orienté (100), le silicium monocristallin (100) recouvert thermiquement par une couche de dioxyde de silicium amorphe de 500 nm d'épaisseur et le silicium monocristallin (100) recouvert d'une couche de 200 nm de titane métallique déposé par PVD magnétron au sein du laboratoire. Les conditions de croissance des films d'oxydes sont de 1 Pa, avec 20 sccm d'argon et 3 sccm de dioxygène en configuration froide et 9 sccm de dioxygène en configuration chaude. Chaque dépôt est effectué sur les trois substrats en même temps. Ces derniers sont répartis à 120° les uns des autres dans le même plan, à une distance de 45 mm en face du magnétron. Les trois substrats sont fixés à l'aide de scotch carbone. Ces échantillons permettront d'étudier la vitesse de dépôt (i.e collage) ainsi que les propriétés structurales et morphologiques.

Dans un second temps, les propriétés optiques des films d'oxyde de titane seront analysées dans le but de vérifier l'incidence de la cible chaude sur ces caractéristiques des films d'oxydes. Dans ce but deux échantillons de TiO_2 ont été réalisés sur substrat de saphir (001) (1 Pa, 150 W, 20 sccm d'argon), avec 3 sccm de dioxygène en cible froide et 9 sccm en cible chaude. Ces échantillons ont été analysés en spectroscopie UV-Visible en transmission et en réflexion. La méthode de Tauc a été employée afin de déterminer la valeur optique de la bande interdite de l'oxyde déposé en fonction des conditions de croissance.

Enfin, l'influence des infrarouges sur les caractéristiques des couches minces de titane et de dioxyde de titane sera étudiée. Une série d'échantillons sera réalisé sur silicium (100) dans les deux régimes (métallique et oxyde) et dans les trois configurations différentes présentées dans le chapitre 2 pour plusieurs puissances. Ces échantillons permettront l'analyse des effets du rayonnement infrarouge sur la vitesse de dépôt, la morphologie, la composition et la microstructure des dépôts.

5.1. Influence du substrat sur la croissance du film

Cette section s'intéresse à l'influence du substrat sur la synthèse des couches minces en configuration froide et chaude. Les trois substrats utilisés et les conditions de dépôts sont cités dans le paragraphe précédent. Chaque dépôt s'effectue sur les trois substrats (Si, SiO₂/Si et Ti/Si) en même temps, sur un plan parallèle à la cible du magnétron à 45 mm de distance de la cible. Cette étude commencera par un relevé de température en face arrière du substrat pendant un dépôt d'oxyde de titane. Plusieurs couches minces d'oxydes seront réalisées de plusieurs épaisseurs. Elles seront ensuite analysées au MEB (morphologie) ainsi qu'en DRX (propriétés structurales).

5.1.1. Caractérisation des substrats

5.1.1.1. Température du substrat en face arrière pendant la pulvérisation

Ces trois substrats sont utilisés dans le but d'évaluer leur influence sur les films synthétisés par cible froide ou cible chaude. Pour se faire, la première étude portera sur la température atteinte par les différents substrats pendant un dépôt.

La nature différente de ces derniers peut avoir un impact sur l'absorption des infrarouges par l'ensemble film/substrat, comme démontré dans les simulations en chapitre 3. Les propriétés de conduction thermique du substrat vont également jouer un rôle dans l'évacuation de la chaleur, qu'elle provienne du rayonnement, de la conduction. Pour cela, chaque substrat a été exposé à un dépôt en configuration froide ou chaude dans le but de relever la température du substrat, face arrière, à l'aide d'un thermocouple. Il est à noter que les températures, à « l'arrière » du substrat (côté porte substrat, la face « avant » est coté film), ne représentent pas la température du film. Cependant, aucune autre solution technique suffisamment précise n'a été trouvée pendant cette étude.

L'expérience est effectuée avec une cible alimentée à 150 W (équivalent 1030°C en cible chaude) sous une pression de 1 Pa et un débit de 20 sccm d'argon. Le débit de dioxygène en configuration froide est de 3 sccm et de 9 sccm en configuration chaude. L'indice « **pp** » sur les graphiques correspond à la pré-pulvérisation, où un cache est disposé devant les substrats. Ainsi l'échauffement pendant cette période correspond aux infrarouges du cache qui chauffe sous l'effet du bombardement ionique et du rayonnement de la cible.

Premièrement, une expérience de répétabilité a été réalisée en configuration froide et chaude, ces résultats sont reportés dans les graphiques ci-après. La Figure 5. 1 présente la température du substrat de silicium en fonction du temps, soumis à un dépôt en configuration

froide a) et chaude b). La première expérience est tracée en noir, la seconde, effectuée une semaine plus tard est tracée en rouge.

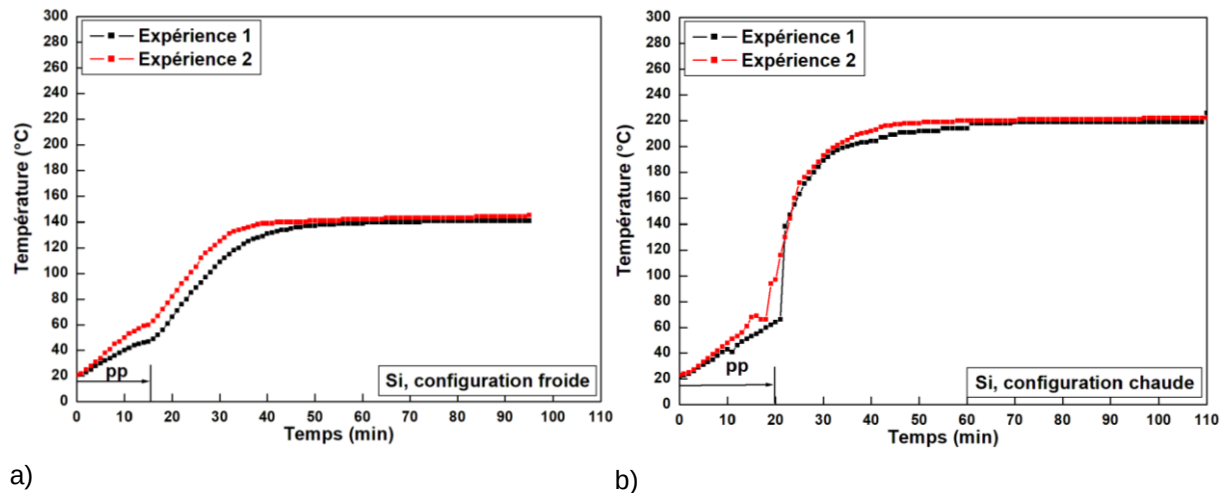


Figure 5. 1 Evolution de la températures en face arrière d'un substrat de silicium en fonction du temps pendant la pulvérisation en cible froide a) et chaude b), pour deux expériences à une semaine d'intervalle.

Lors de la pré-pulvérisation, le substrat monte lentement en température. Lorsque le cache est retiré, le substrat est soumis à beaucoup d'énergie (chapitre 3, section 3.3.2.4 figure 3.16) ce qui provoque alors une brusque montée en température. Dans les deux configurations, la température se stabilise vers 45 minutes. En cible froide, la température finale atteinte reste stable avec 141°C lors de la première mesure et 145°C lors de la seconde mesure (variation de 2,75%). La configuration chaude montre le même cas de figure, avec une température finale en première mesure de 228°C et de 223°C en seconde mesure (variation de 2,2%). Il en est conclu que l'expérience est répétable et que la marge d'erreur est de +/- 5°C.

La Figure 5. 2 est un ensemble de graphiques montrant la température des substrats en fonction du temps pendant un dépôt en configuration froide a) et chaude b). Le substrat de Si correspond au tracé en noir, celui de SiO₂/Si en magenta et le substrat de Ti/Si en vert.

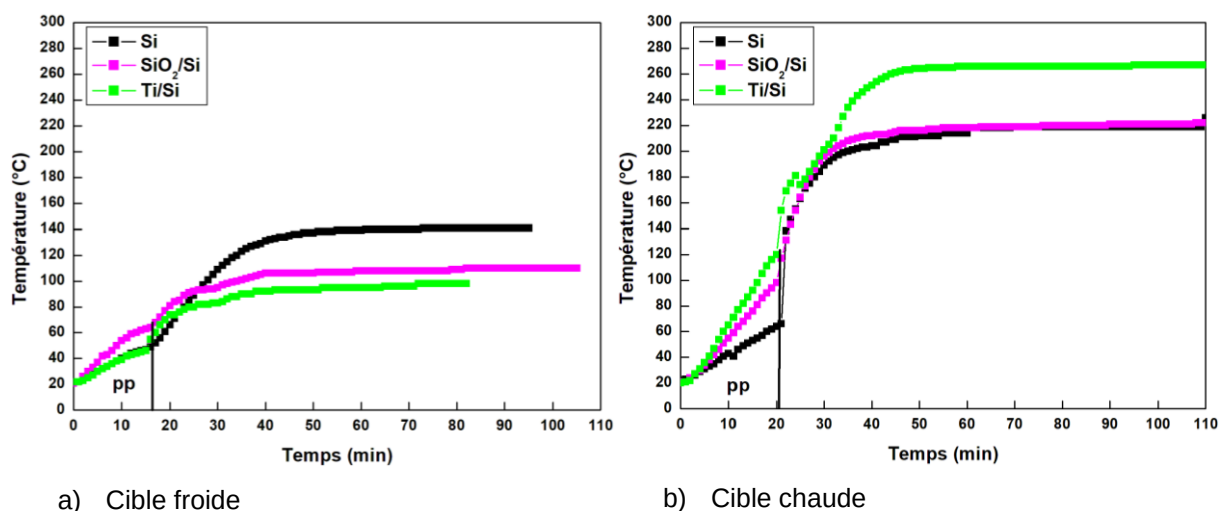


Figure 5. 2 Courbes de la température mesurée en face arrière du substrat en fonction du temps en configuration froide a) ou chaude b)

Pour chacune des expériences, la température commence à se stabiliser au bout de 45 minutes de dépôt. En configuration froide, le substrat atteignant la température la plus faible est le substrat de Ti/Si, avec 98°C, suivi par le SiO₂/Si avec une température finale 110°C. Enfin le silicium présente la température d'équilibre la plus élevée avec 141°C. En configuration chaude, la température en face arrière des substrats est la plus basse pour le substrat de SiO₂/Si, avec 222°C, ce qui est très proche de la valeur finale 228°C du substrat de silicium (voir répétabilité). Enfin le substrat de Ti/Si est cette fois-ci le substrat le plus chaud avec 267°C. Chau et al [40] ont également mesuré la température d'un substrat de silicium en face arrière. Leurs expériences ont été menées avec deux cibles différentes, une de silicium et une de niobium. Avec la cible de silicium portée à 1230°C et le substrat placé à 140 mm, ils notent une température de 150°C. Avec la cible de niobium chauffée à 2040°C, un substrat placé à 75 mm, ils relèvent une température de 450°C. Bien que leurs conditions d'expériences soient différentes (absorption des IR par les oxydes de niobium différente, porte substrat différent, etc) il est possible d'estimer que les mesures effectuées dans ce travail sont proches de celles de Chau et al, avec environ 230°C en face arrière des substrats pour une cible de 1030 °C. Il est important de noter que les températures mesurées ne reflètent pas la température de formation du film. Les mesures sont relevées en face arrière du substrat, où il y a des pertes par contact entre le substrat et le porte substrat etc. Les équipes de Barnes et al ainsi que Musil et al [116,117] ont pu observer la température de formation du film et, en s'appuyant sur leurs travaux, il peut être déduit que la température du film est supérieure à celle relevée en face arrière du substrat.

En résumé, la température des substrats s'élève à 100-140°C en cible froide et 220-250 °C en cible chaude. Ces valeurs de la température restent trop faibles (<400 °C) pour conclure sur un effet significatif de la température du substrat sur la formation du film.

5.1.1.2. Caractérisation structurale des substrats « nus »

L'état structural des substrats a été analysé par DRX, afin de pouvoir identifier leurs pics de diffraction respectifs lors des caractérisations des couches minces. Ces mesures sont présentées dans la Figure 5. 3 ci-après qui montre les diagrammes DRX des trois différents substrats.

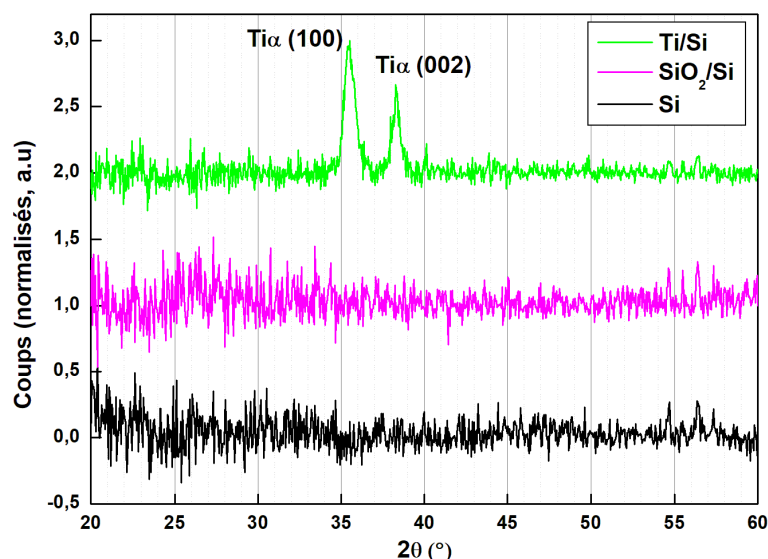


Figure 5. 3 Diagrammes DRX ($\theta/2\theta$) des substrats pour des angles 2θ de 20 à 60°

Pour le substrat Si (100) monocristallin, le seul pic attendu est celui du pic correspondant au plan (400) qui diffracte pour $2\theta=69,1^\circ$ (cf JCPDS 00-027-1402), qui n'est pas dans la plage de mesure. Le diagramme de SiO_2/Si montre une couche amorphe comme attendu. Le diagramme de Ti/Si montre deux pics qui correspondent aux plans (100) à $35,09^\circ$ et (002) à $38,42^\circ$ de la phase α du titane (hexagonale compacte) selon la fiche JCPDS 00-044-1294. Il sera donc possible de les identifier facilement dans les futures analyses des couches minces.

5.1.1.3. Morphologie du substrat de Titane/Silicium

Les substrats de Si et SiO_2/Si ont une très faible rugosité R_a d'après les données du fournisseur (Neyco) soit $R_a=0,3$ nm pour Si et $R_a=0,5$ nm pour SiO_2/Si . En revanche, le substrat de Ti/Si a été réalisé au laboratoire et aucune opération d'atténuation de la rugosité de la couche de titane n'a été effectuée. La Figure 5. 4 montre deux images MEB du substrat de Ti/Si , en a) la section transverse et en b) la surface de la couche mince.

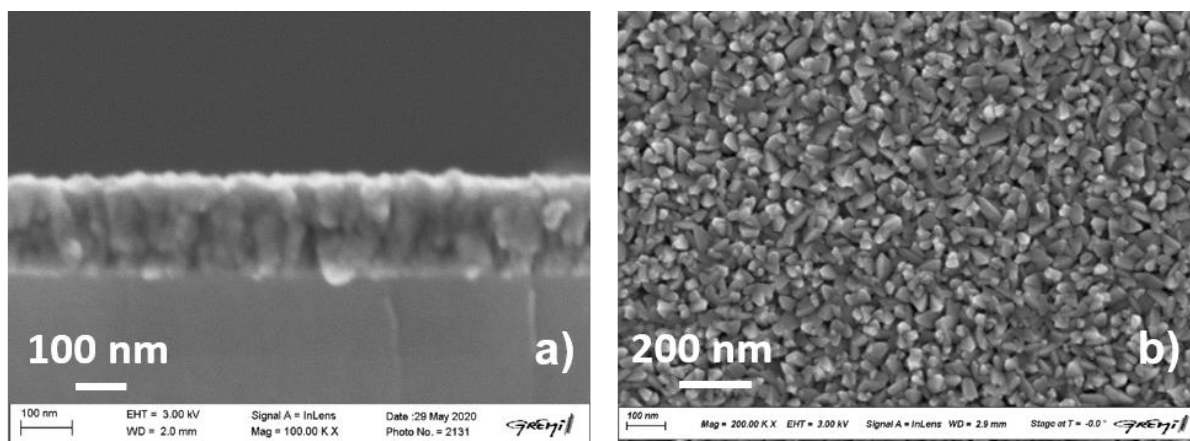


Figure 5. 4 Images MEB du substrat de titane/silicium en section transverse a) et vue de dessus b).

La section transverse permet d'estimer l'épaisseur du film de titane à environ 200 nm. La couche est globalement colonnaire et peu dense, de par la présence de cavités. L'image b) met en évidence une rugosité de couche importante, avec de nombreux cristaux orientés aléatoirement. Bien qu'elle n'ait pas été mesurée, la rugosité du film de titane semble visiblement plus importante que celles du substrat de Si et SiO₂/Si.

5.1.2. Vitesse de dépôt de l'oxyde de titane

La Figure 5. 5 donne les valeurs moyennes des vitesses de dépôt obtenues par l'observation des clichés MEB en coupe transverse pour chaque substrat dans les deux configurations. Les conditions d'expériences ont été décrites dans l'introduction de ce chapitre.

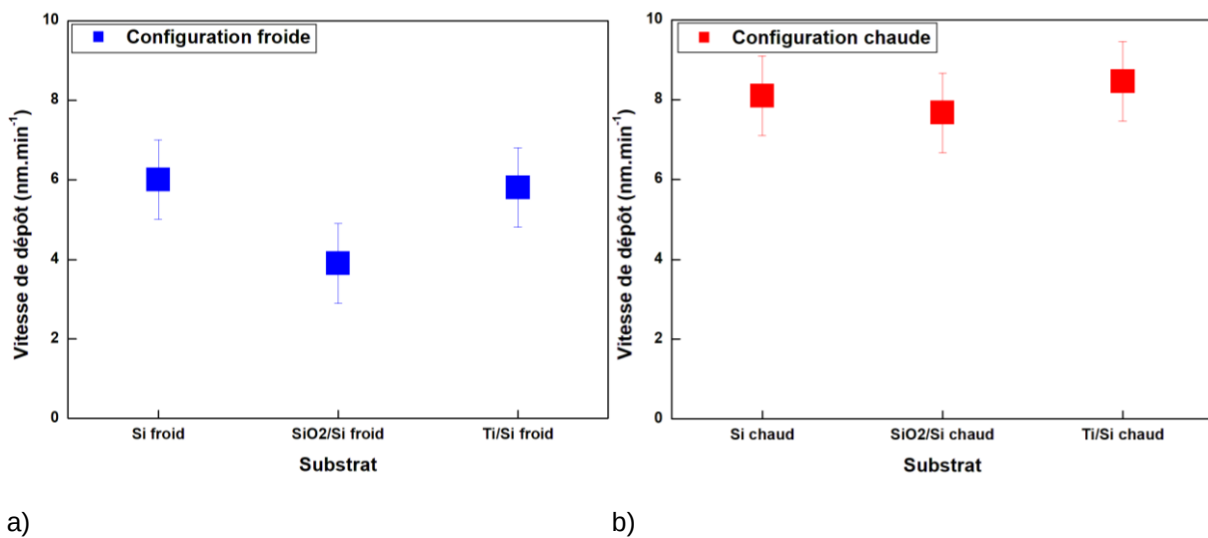


Figure 5. 5 Histogrammes des vitesses de dépôt sur les différents substrats en configuration froide a) et chaude b).

En configuration froide (Figure 5. 5a)) la vitesse de dépôt est plus élevée sur le substrat de Si, avec une moyenne de 5,9 nm.min⁻¹, suivi par Ti/Si à 5,8 nm.min⁻¹ et enfin le dioxyde de silicium avec 3,8 nm.min⁻¹. En prenant le silicium ou le Ti/Si comme référence, il est déduit qu'en configuration froide il est plus difficile de déposer sur une couche de silice amorphe. En configuration chaude par contre, la valeur moyenne de vitesse de dépôt est approximativement identique pour les trois types de substrats différents (environ 8 nm.min⁻¹). La cible chaude permet donc de déposer sur plusieurs substrats différents avec des vitesses de dépôt similaires.

5.1.3. Morphologie des couches d'oxyde en fonction de la configuration

5.1.3.1. Configuration froide

Les images MEB illustrées sur les 3 pages suivantes concernent des couches minces d'oxyde de titane en vue transversale et de surface. La série « 1 » correspond au substrat de Si, la série « 2 » au SiO_2/Si et la série « 3 » au Ti/Si .

De manière générale, les images en section transverse des couches minces sur les trois substrats montrent des films colonnaires. L'aspect irrégulier des colonnes suggère une structure dense et faiblement poreuse. En revanche, les vues du dessus ont des faciès différents selon le substrat.

Pour les couches minces sur substrat de silicium (Figure 5. 6) le cliché de l'échantillon b1) montre une porosité (zones plus foncées), qui tend à disparaître lorsque la couche mince s'épaissit. De manière globale, les images montrent que plus la couche est épaisse, plus les grains sont gros. L'image h1) a été effectuée dans de meilleures conditions (pointe de MEB neuve) et il est possible de voir que chaque sommet (plus clair) visibles sur les images b1) d1) f1) et j1) sont en fait subdivisés en plusieurs petits parallélépipèdes.

Les vues de surface des échantillons réalisés sur SiO_2/Si sont réunies en Figure 5. 7. Les grains sont larges et espacés pour une faible épaisseur (b2)). Plus l'épaisseur augmente plus il y a de gros grains tétraédriques qui semblent croître parallèlement au substrat (f2) h2)).

Les vues de dessus des couches minces réalisées sur Ti/Si (Figure 5. 8) montrent des films avec des sommets en fer de lance. Pour une faible épaisseur b3) il y a de très petits grains puis lorsque l'épaisseur augmente h3) ils sont plus gros et tétraédriques. Ceci est d'autant plus visible dans les encarts à grossissement plus élevés. Les couches minces sur Si et Ti/Si sont similaires.

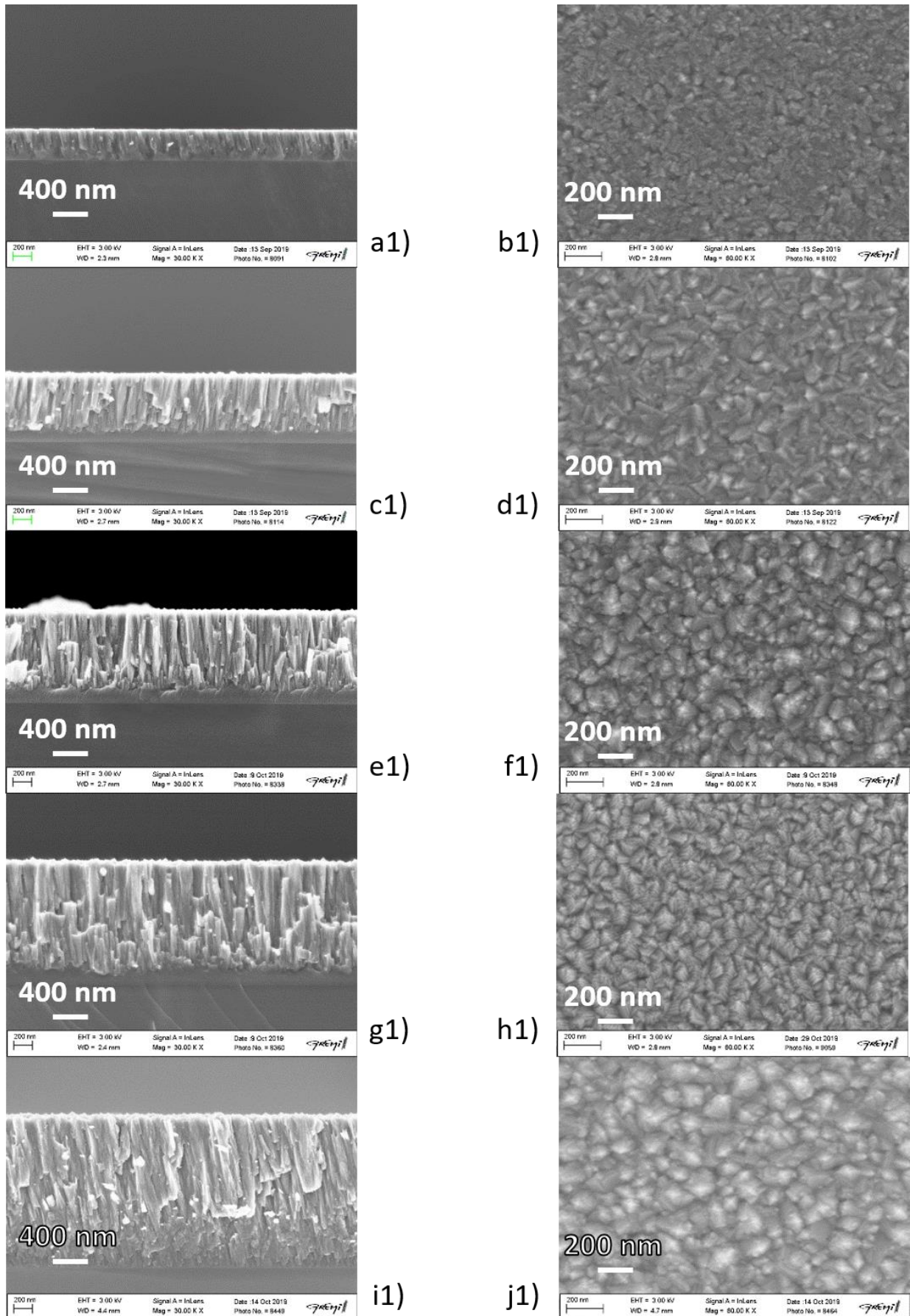


Figure 5. 6 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur Silicium en configuration froide. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

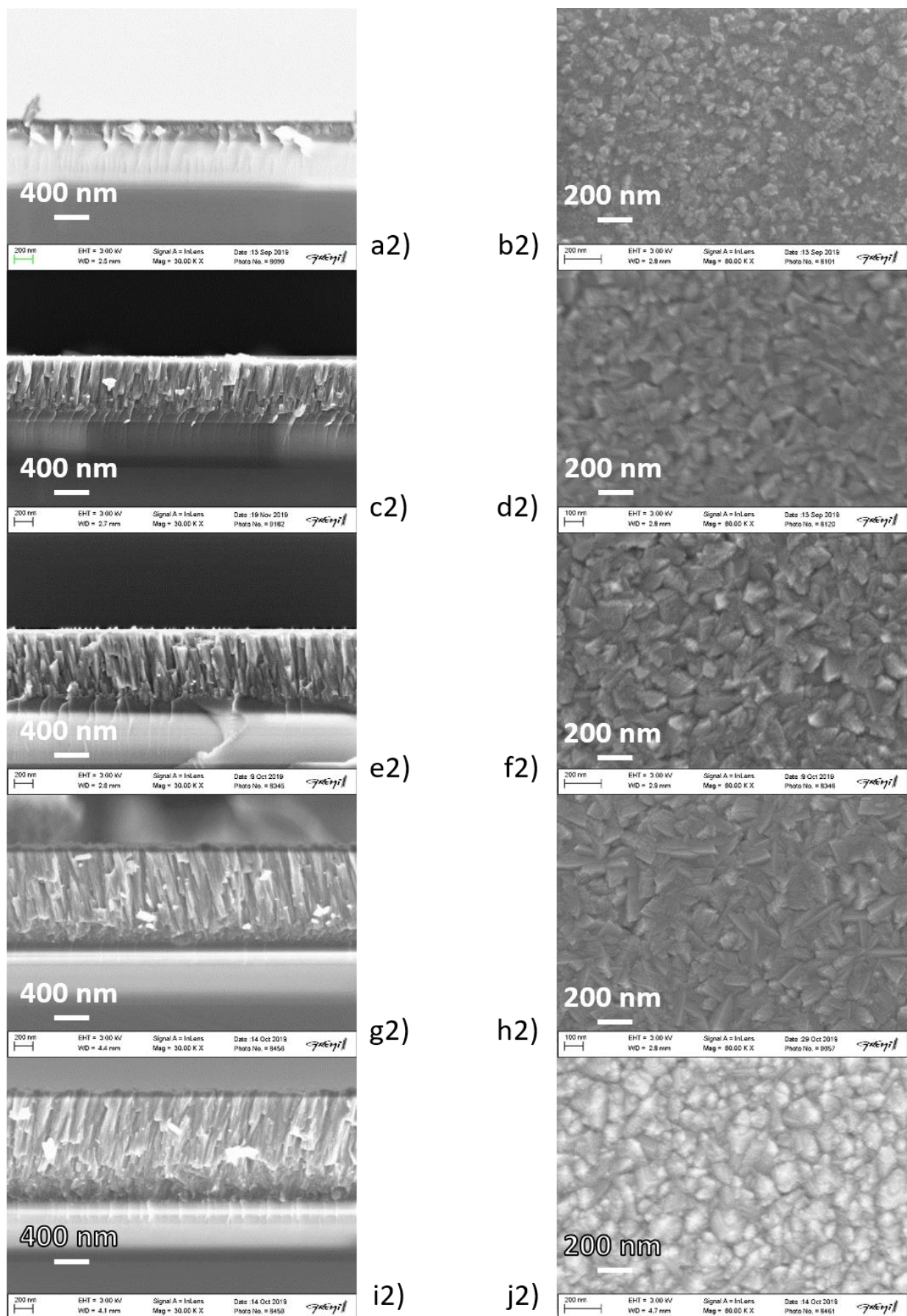


Figure 5. 7 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur SiO₂/Si en configuration froide. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

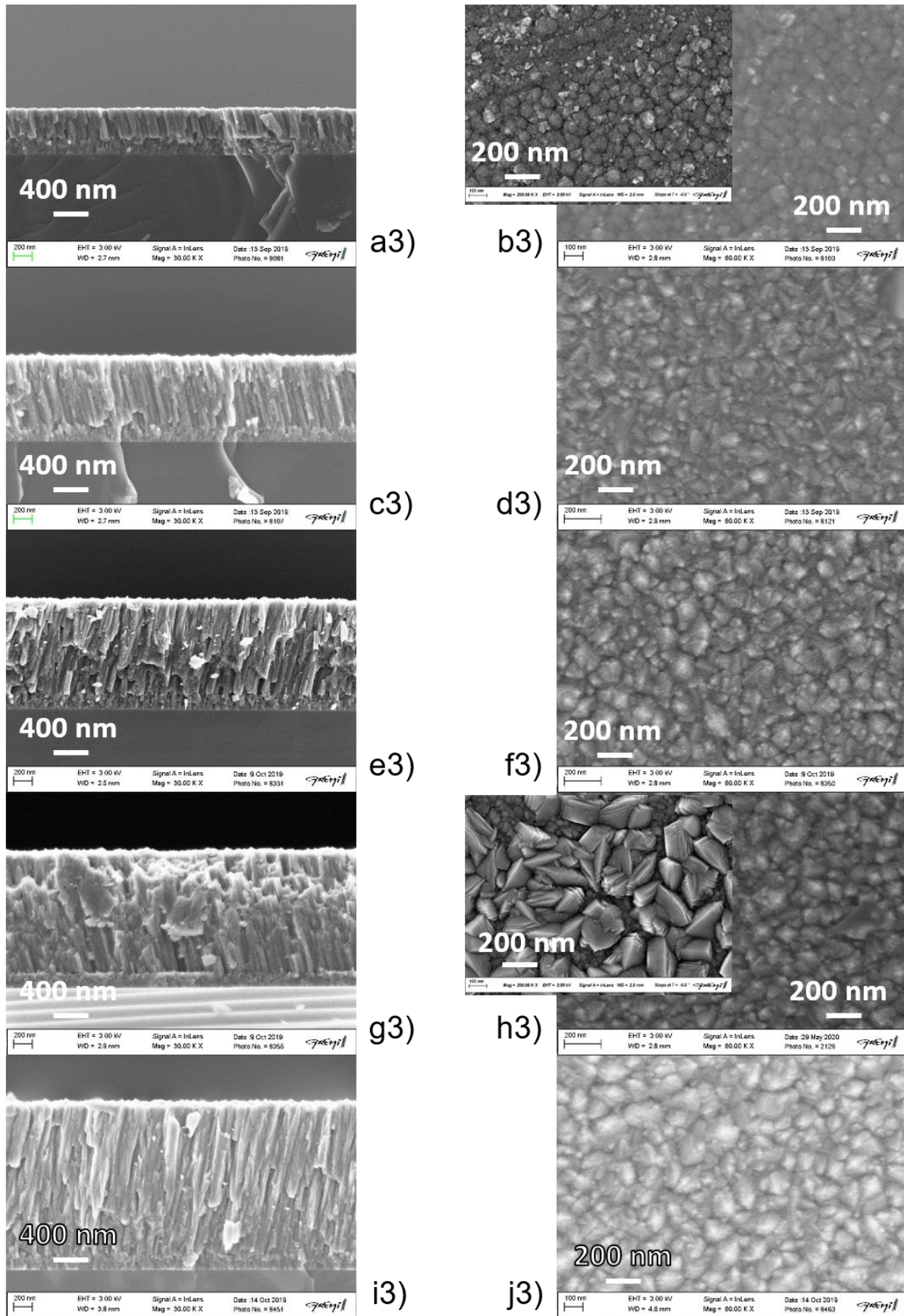


Figure 5. 8 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur Ti/Si en configuration froide. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

Pour conclure sur cette partie, en configuration cible froide, en plus d'avoir une vitesse de dépôt différente en fonction du substrat, la morphologie du film diffère également sur SiO_2/Si . D'après le diagramme de Thornton (répertoriant le type de structure en fonction des conditions énergétique de dépôt) donné en Figure 5. 9, il est possible de positionner les croissances de ces films dans la zone Ic du diagramme pour tous les films [61,118].

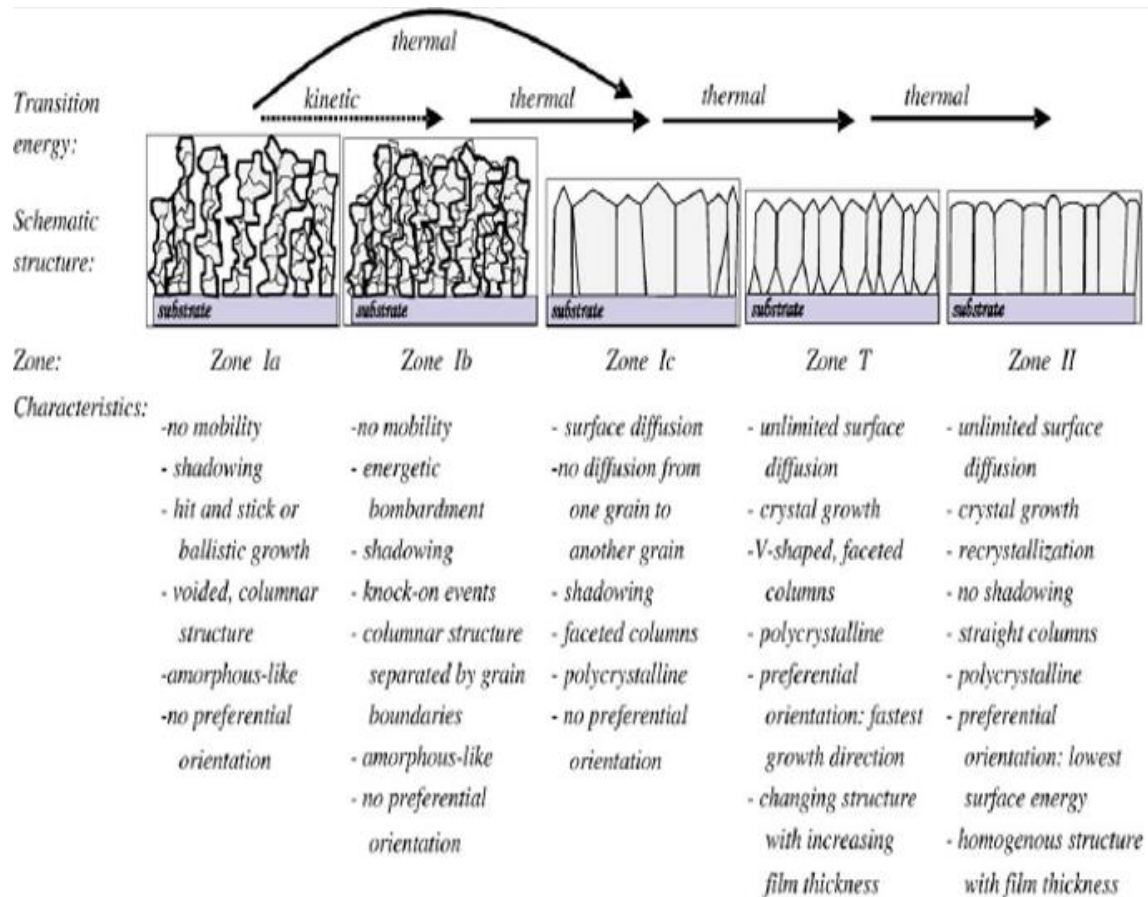


Figure 5. 9 Diagramme de Thornton redéfini par S. Mahieu [61]

5.1.3.2. Configuration chaude

Les Figure 5. 10, Figure 5. 11 Figure 5. 12 montrent les images MEB en section transverse et vue du surface des couches minces de TiO_x synthétisés par cible chaude sur les trois substrats.

Les images de section transverse montrent le même type de film colonnaire et dense quels que soient le substrat et l'épaisseur du film. En ce qui concerne les vues de surface, il y a également une forte similarité de faciès des couches minces quel que soit le substrat. Les vues à grossissement plus important b3) et h3) montrent que les grains sont subdivisés en plus petit grains de formes parallélépipédique dont la taille croît en même temps que l'épaisseur du film.

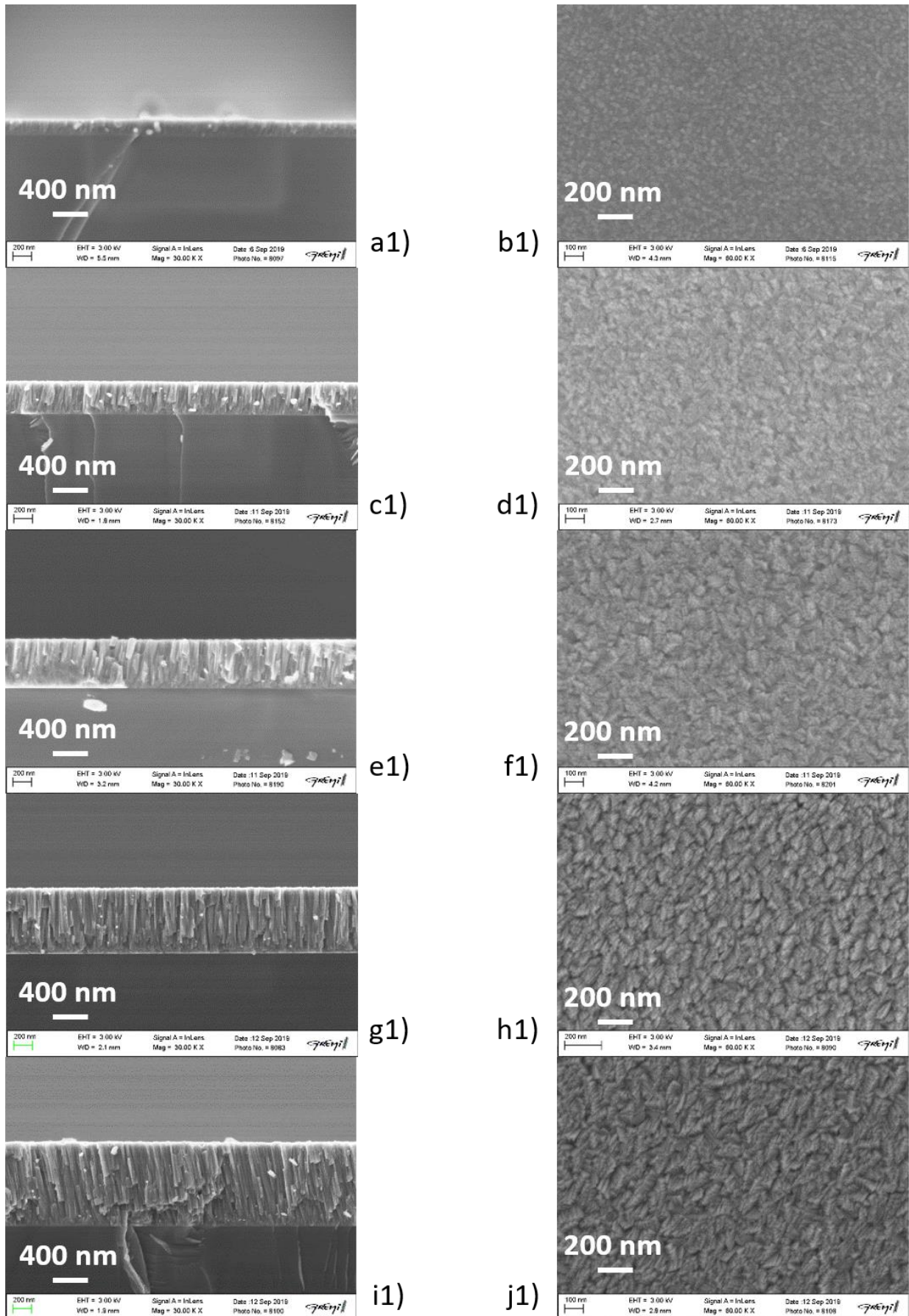


Figure 5. 10 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur Silicium en configuration chaude. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

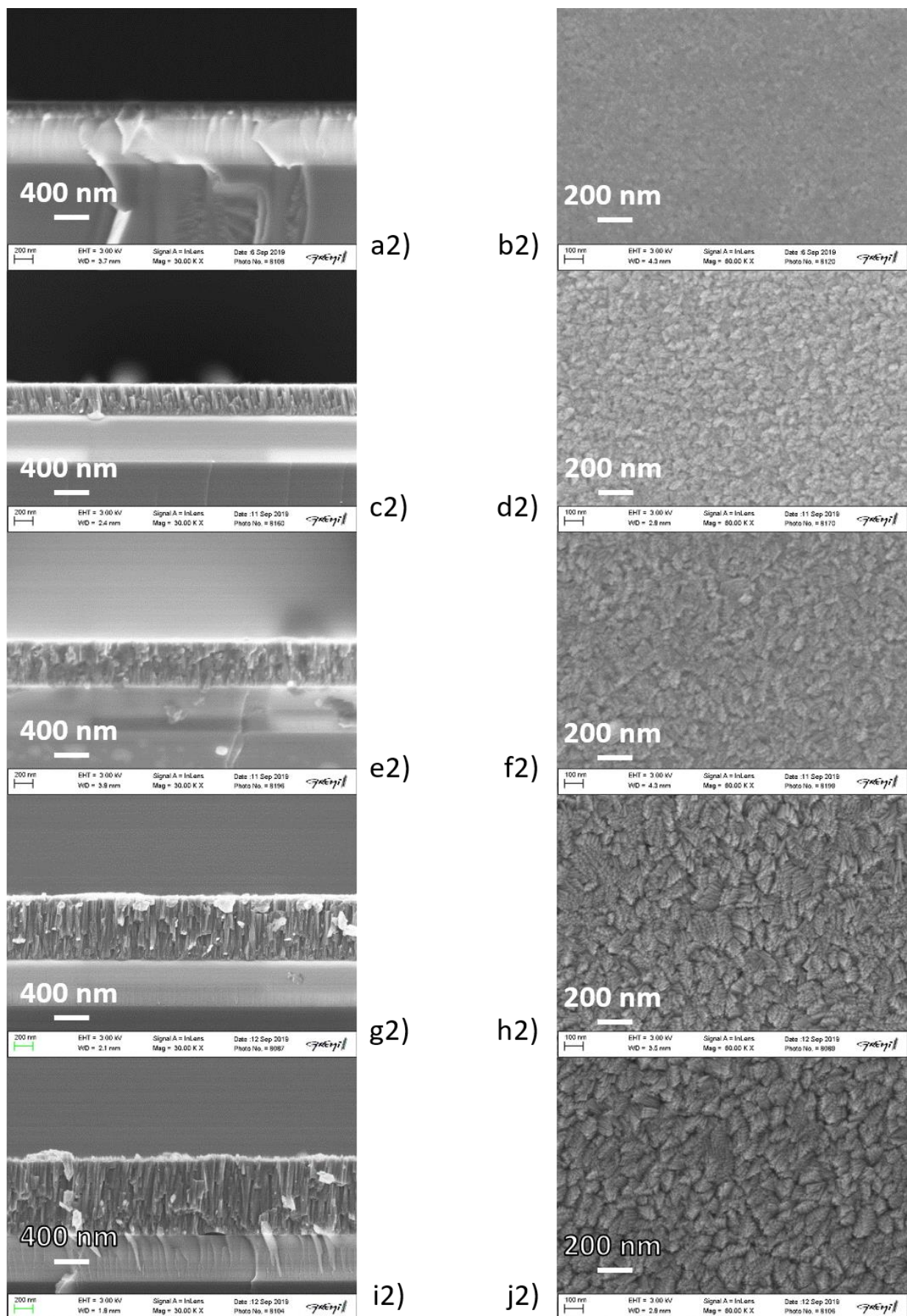


Figure 5.11 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur SiO_2/Si en configuration chaude. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

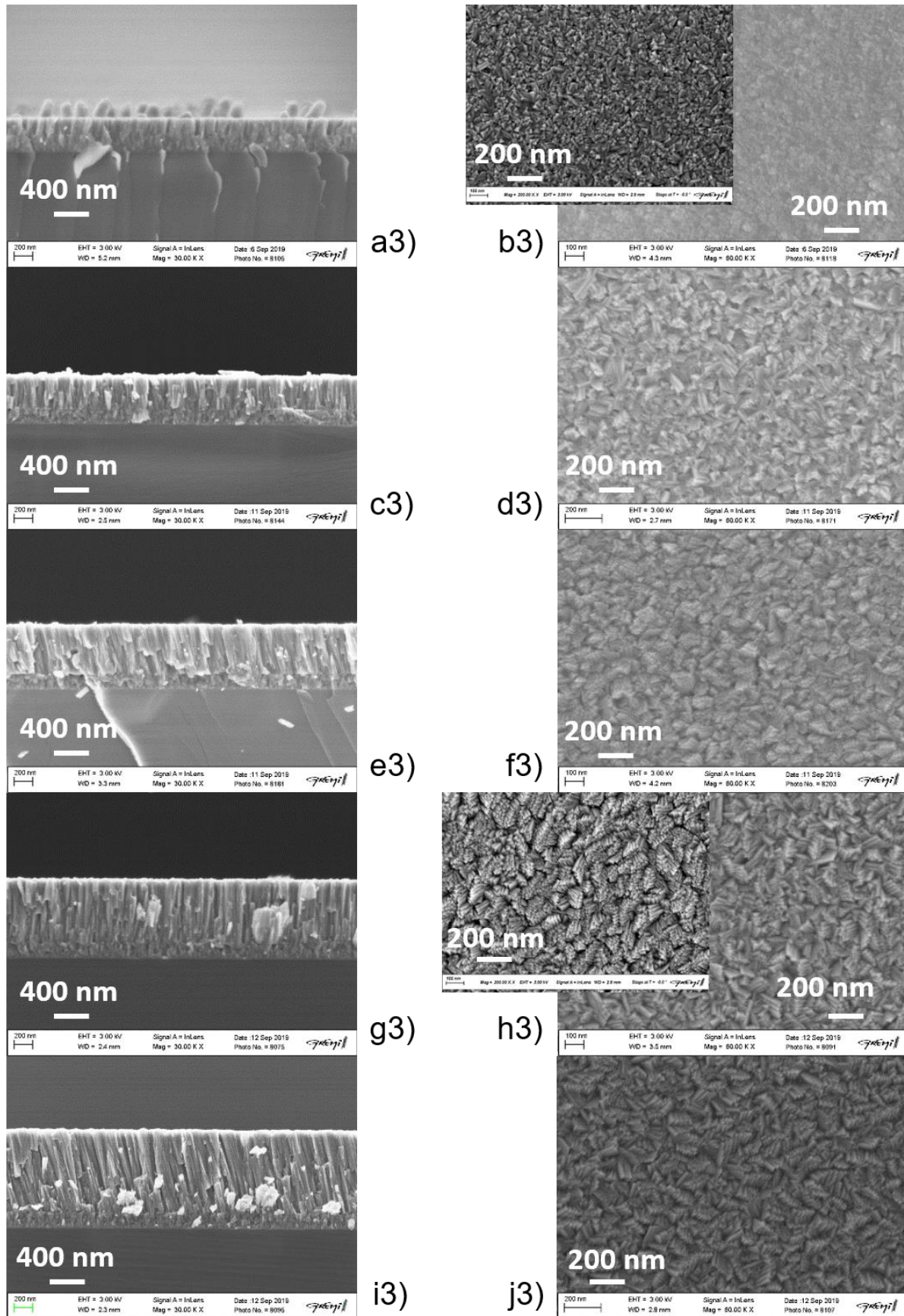


Figure 5. 12 Images MEB de couches minces d'oxyde de titane réalisés sur Ti/Si en configuration chaude. A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

En conclusion, la configuration chaude privilégie la formation de films denses, avec des grains groupés ayant une forme de parallépipède. Ces grains se subdivisent témoignant d'une structure plus fine non présente en configuration froide. LA microstructure des films obtenus par cible chaude semble se déplacer vers la zone T du diagramme de Thornton (Figure 5. 9) [61,118] ce qui va dans le sens d'une augmentation de la température du film en croissance, c'est-à-dire de la mobilité de surface.

5.1.4. Propriétés structurales des couches d'oxyde de titane en fonction de la configuration

Dans le but d'étudier l'impact de la configuration sur les propriétés structurales des couches minces synthétisées, des analyses en DRX ont été réalisées sur des échantillons d'épaisseur variant de 170 nm à 1700 nm. Les intensités des pics sur les diagrammes ont été normalisées par rapport au pic du plan (101) à 25,28° de l'anatase qui est le plus intense. Les pics seront indexés à l'aide des fiches JCPDS 00-044-1294 pour la phase α du titane, 00-021-1272 pour la phase anatase du TiO_2 (notée A) et 00-021-1276 pour la phase rutile (notée R). Les diagrammes de diffraction X de la Figure 5. 13 concernent les dépôts sur silicium.

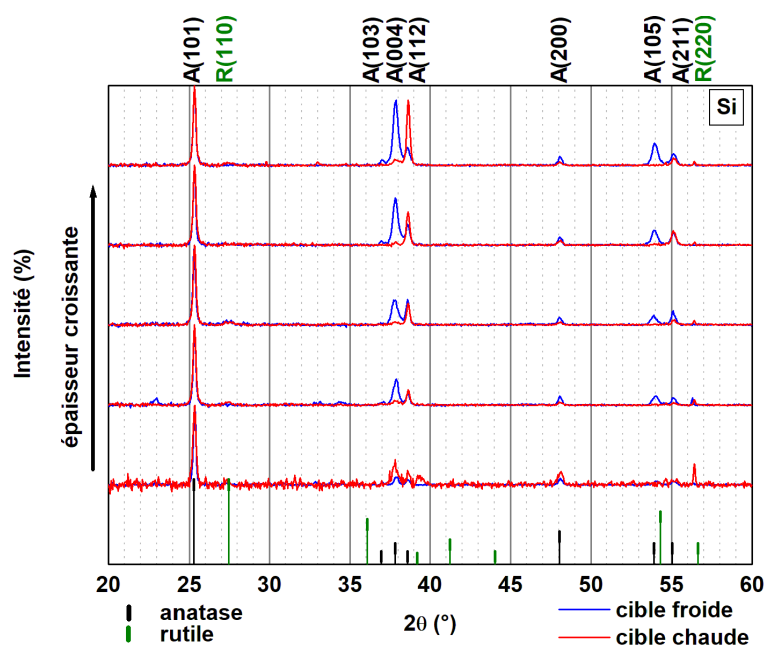


Figure 5. 13 diagramme de diffraction X $\theta/2\theta$ des couches minces de dioxyde de titane synthétisées sur substrat de silicium en configuration froide (bleu) et chaude (rouge). Les pics relatifs à l'anatase et au rutile sont notés A et R respectivement.

Dans les deux configurations, les films sont polycristallins avec tous les pics attendus de la phase anatase du dioxyde de titane entre 20° et 60° selon la fiche JCPDS 00-021-1272. Pour les faibles épaisseurs, deux pics peu intenses correspondant au plan (110) et (220) de la phase rutile sont observés selon la fiche JCPDS 00-021-1276.

Le plan (103) ($36,94^\circ$) est très peu intense (intensité inférieure à 10%) en accord avec la fiche JCPDS. En configuration froide, le plan (004) ($37,80^\circ$) est très intense, jusqu'à 90% pour les grandes épaisseurs au lieu des 20% attendus pour une distribution aléatoire de poudre. En configuration chaude en revanche, ce pic présente une intensité inférieure à 20%. Le pic du plan (112) ($38,57^\circ$) possède la même intensité que la référence (20%) en configuration froide mais atteint les 90% en configuration chaude pour les épaisseurs proches du micromètre. Qu'il s'agisse du plan (004) en configuration froide ou du plan (112) en configuration chaude, l'intensité de ces pics augmente avec l'épaisseur des films. La cristallisation semble donc favorisée pour le plan (004) en cible froide et (112) en cible chaude. Le plan (200) ($48,04^\circ$) n'est visible qu'en configuration froide, pour une intensité plus faible que les 35% attendus. Le plan (105) ($53,88^\circ$) possède un pic conforme à la référence avec 20% d'intensité, et n'est également présent qu'en cible froide. Enfin, le plan (211) ($55,06^\circ$) n'est que peu visible dans les deux configurations, avec une intensité inférieure à la valeur de 20% attendue. En ce qui concerne la phase rutile, elle ne se voit qu'au travers du plan (220) ($56,64^\circ$) avec une intensité peu élevée. D'après la fiche JCPDS, il devrait y avoir davantage de plan entre 20° et 60° .

Les analyses DRX de la Figure 5. 14 concernent les échantillons obtenus sur SiO_2/Si .

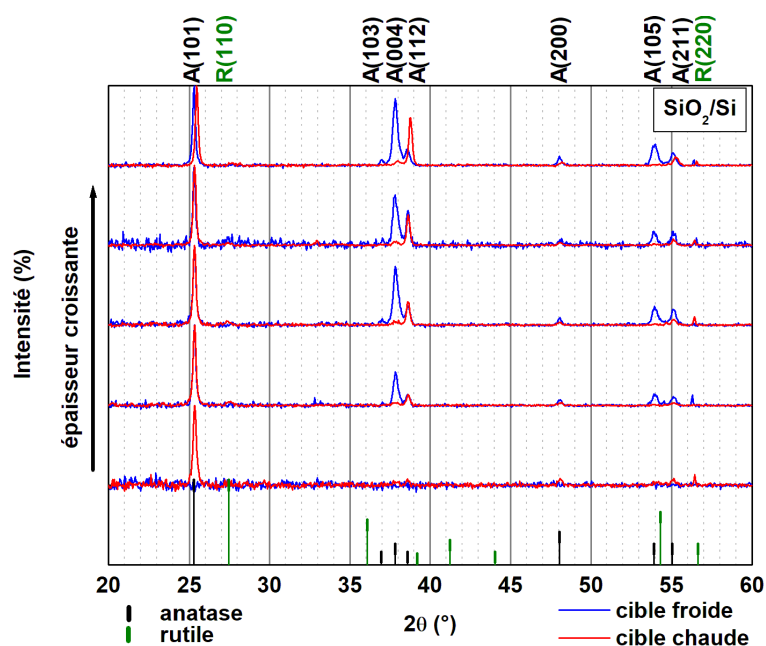


Figure 5. 14 Diagrammes de diffraction X $\theta/2\theta$ des couches minces de dioxyde de titane synthétisés sur substrat de SiO_2/Si en configuration froide (bleu) et chaude (rouge). Les pics relatifs à l'anatase et au rutile sont notés A et R respectivement.

Tous les plans de la phase anatase ainsi que la phase rutile sont observés dans les deux configurations. Pour une faible épaisseur (<300 nm), le film obtenu en configuration froide est amorphe. La couche mince de faible épaisseur obtenue par cible chaude est polycristalline avec les pics des plans (101), (105) et (211) de la phase anatase ainsi que le plan (220) de la phase rutile.

En configuration froide comme en configuration chaude, pour des épaisseurs >300 nm, les films ont les mêmes propriétés structurales sur SiO₂/Si que leurs homologues respectifs sur substrat de Si.

Les analyses DRX de la Figure 5. 15 concernent les dépôts sur substrat de Ti/Si.

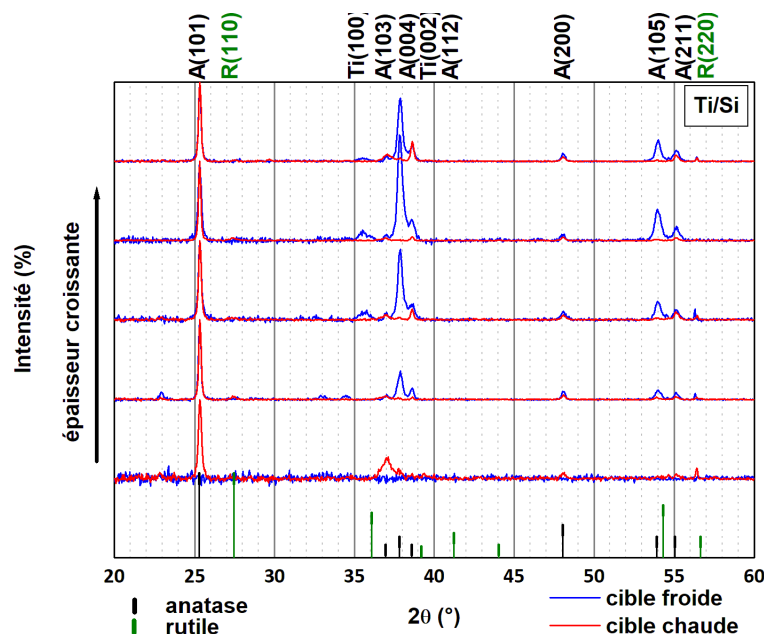


Figure 5. 15 Diagrammes de diffraction X $\theta/2\theta$ des couches minces de dioxyde de titane synthétisés sur substrat de Ti/Si en configuration froide (bleu) et chaude (rouge). Les pics relatifs à l'anatase et au rutile sont notés A et R respectivement.

La couche mince obtenue par cible froide ayant une épaisseur inférieure à 300 nm est amorphe. Sachant que la couche de Ti est cristallisée (Figure 5. 3), avant la phase de dépôt, il est possible de déduire que soit la couche mince de titane s'est oxydée avant et/ou au début du dépôt et a formé une couche de TiO₂ amorphe, soit la couche de TiO₂ est trop épaisse et masque la couche de titane. Toutefois, la présence des pics de Ti- α (100) à 35,09° et (002) à 38,42° pour de plus grandes épaisseurs écarte cette hypothèse.

Comme annoncé précédemment, il est possible de distinguer, sur les échantillons obtenus en configuration froide, les pics de titane métallique Ti- α (100) et (002) respectivement à 35,09° et 38,42°. En cible chaude, le pic Ti- α (100) n'est plus présent contrairement au pic (002).

En configuration froide, tous les pics des plans de l'anatase sont présents ainsi que le plan (220) du rutile. Plus l'épaisseur augmente, plus les intensités relatives se rapprochent de la distribution aléatoire des cristallites d'une poudre. Le pic intense observé à environ 38° peut correspondre aux plans (004) de l'anatase et (002) du Ti- α .

En configuration chaude, le pic (101) de l'anatase est très intense devant les autres plans. Le plan (103) est visible pour les épaisseurs <300 nm alors que les films montrent une relative cristallisation préférentielle des plans (103) et (112) pour des épaisseurs proches du

micromètre. Ces plans ont des intensités très faibles comparées à celles de la fiche JCPDS 00-021-1272.

Les films obtenus sont donc tous polycristallins, sans orientation préférentielle marquée, et présentent soit de l'anatase pure, soit de l'anatase et du rutile. La cible chaude favorise la cristallisation même à de faibles épaisseurs quel que soit le substrat tandis qu'en cible froide, une couche de moins de 400 nm sera amorphe.

Sur Si et SiO₂/Si, en cible chaude le pic (112) de l'anatase est favorisé à l'instar du pic (004) qui lui est favorisé en cible froide. Comme l'énergie de formation du plan (112) est supérieure à celle du plan (004) [75,119], on peut en déduire que la cible chaude apporte plus d'énergie à la couche mince en formation.

Sur substrat de Ti/Si, la cible froide permet la synthèse d'une couche mince avec les mêmes caractéristiques que sur les autres substrats. En ce qui concerne les couches minces obtenues en configuration chaude, la disparition des plans cristallins du Ti-α peut être due à l'oxydation de la couche mince de titane avant le dépôt (cf chapitre 4, section 4.2.2). Toutefois, ce processus semble freiner la cristallisation de la phase anatase du dioxyde de titane.

Afin d'avoir une meilleure vision de la cristallisation sur les différents substrats dans les deux configurations, les facteurs de textures ont été calculés pour les pics majoritaires, à savoir les pics d'anatase (101), (004) et (112).

5.1.5. Facteur de texture en fonction de la configuration

L'évolution du facteur de texture des trois principales orientations cristallographiques de la phase TiO₂ anatase en fonction de l'épaisseur pour les trois substrats est présenté Figure 5.16. Ces facteurs de texture, p , ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$p = \frac{I_{hkl\ mes}}{I_{hkl\ ale}} / \sum \frac{I_{hkl\ ale}}{I_{hkl\ mes}} \quad (eq\ 5.1)$$

[113,114]

Où $I_{hkl\ mes}$ et $I_{hkl\ ale}$ représentent respectivement l'intensité de l'orientation hkl mesurée dans les films présentés précédemment et dans un échantillon polycristallin à orientation aléatoire (équivalent à une poudre).

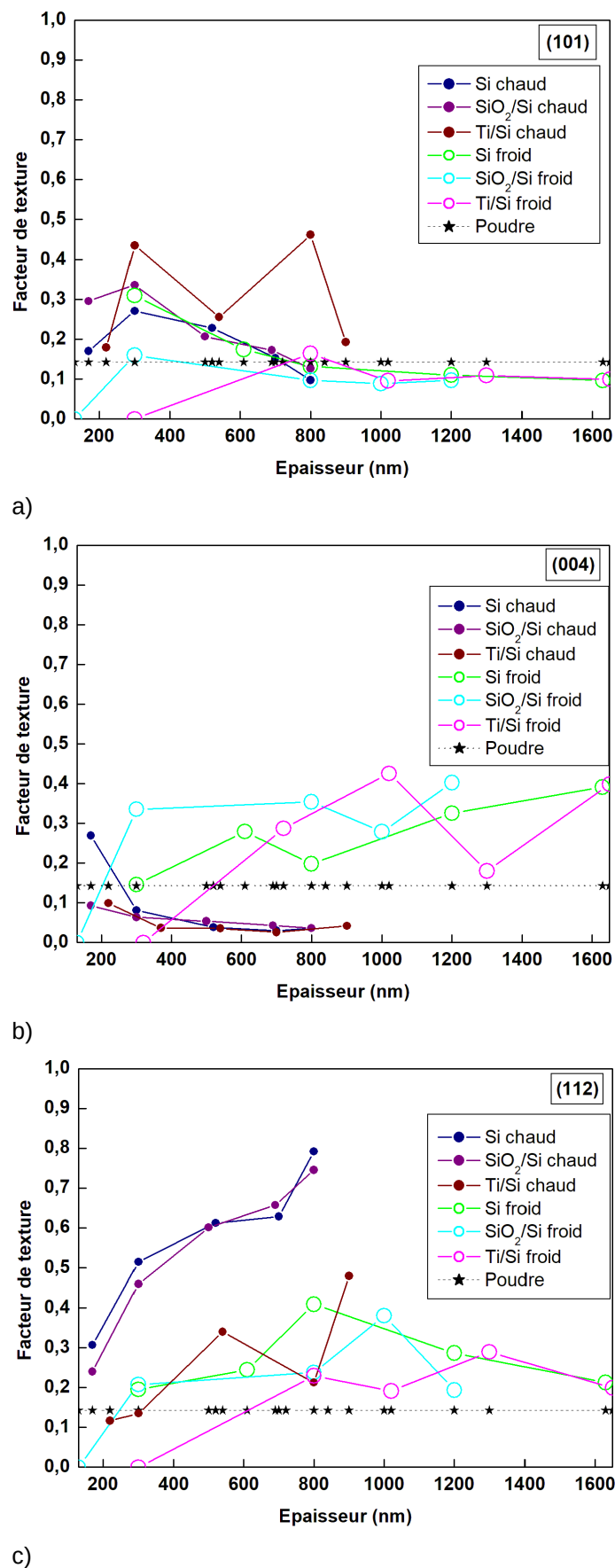


Figure 5. 16 Facteurs de textures des couches d'oxydes de titane pour les pics (101) a), (004) b) et (112) c) de l'anatase en fonction de la configuration et des épaisseurs des couches minces. La configuration froide est en couleur claire avec des disques creux, la configuration chaude est en couleur foncée avec des points.

La formule de l'équation (eq 5. 1) a été utilisée sur les sept plans cristallins de l'anatase qui sont compris entre 20° et 60°. Ceci conduit donc à une valeur de $p=0,14$ pour la distribution aléatoire (poudre). Dans le cas d'une croissance préférentielle selon un seul plan cristallin la valeur de p serait de 1.

Les facteurs de texture en Figure 5. 16a) correspondent au plan (101) de l'anatase. Pour de faibles épaisseurs, chaque film a une valeur de p supérieure à la moyenne représentée par la poudre. Plus l'épaisseur augmente, plus les films se rapprochent de la texturation des poudres. Aucun effet de substrat n'est distingué, hormis pour Ti/Si à chaud qui conduit à un film plus texturé que les autres.

Le plan (004) est exploité en Figure 5. 16b). Les valeurs de p des films obtenus par cible froide sont toutes supérieures de la distribution type poudre, avec $p=0,3$ en moyenne sur chaque substrat. Les films obtenus par configuration chaude dont l'épaisseur est supérieure à 200 nm présentent une texturation fortement atténuée selon (004) avec une moyenne de $p=0,05$ tout substrat confondu. Dans le cas présent, la dichotomie de la répartition des films obtenus par configuration froide et chaude montre que l'impact de la configuration sur la cristallisation des couches minces est plus important que celui du substrat.

La texturation selon le plan (112) est observée en Figure 5. 16c). Bien que les couches minces synthétisées en cible froide montrent une texturation supérieure à la moyenne (environ 25%), les couches minces obtenues par cible chaude montrent une texturation atteignant jusqu'à 80%. Mis à part le substrat de Ti/Si en configuration chaude, il semblerait que le substrat ne modifie pas la texturation.

Pour conclure, la texturation des couches minces dépend plus de la configuration employée que du substrat utilisé. Un cas semble toutefois isolé : le substrat de Ti/Si donne des résultats singuliers pour la texturation des plans (101) et (112).

En conclusion de cette étude, en cible froide le substrat est un paramètre qui va conditionner la vitesse de dépôt, la structure et la morphologie de la couche mince. En configuration chaude, le choix du substrat ne va pas influencer sur ces paramètres. Dans les conditions de distance et de pression de ce travail, il n'est pas possible de synthétiser de l'anatase polycristalline pure : quel que soit le substrat et la configuration, il y aura systématiquement le plan (220) de la phase rutile. La configuration froide permet de produire des films plutôt texturés (004) lorsque l'épaisseur est supérieure à 300 nm. La configuration chaude permettra davantage de synthétiser des films texturés (112) quelle que soit l'épaisseur du film.

5.2. Propriétés optiques des couches minces de dioxyde de titane synthétisées par cible froide et chaude

Ce paragraphe s'intéresse à l'effet de la configuration sur les propriétés optiques des couches minces. Quatre couches minces ont été synthétisées dans le but de pouvoir étudier les modifications des propriétés optiques selon la configuration utilisée. Les couches minces ont été réalisées sur substrat de silicium monocristallin (100) et sur saphir monocristallin (Al_2O_3 orienté (001)) poli sur ses deux faces. La pression est de 1 Pa, avec un débit d'argon de 20 sccm et un débit de dioxygène de 3 sccm et 9 sccm respectivement en cible froide et chaude. La distance cible/substrat est de 45 mm.

Les couches minces sur substrat de silicium serviront à évaluer l'épaisseur des films grâce aux images MEB et le saphir est optiquement transparent entre 300 nm et 7 μm ce qui permet d'effectuer des analyses de spectroscopie optique en transmission.

Les mesures portent sur la transmittance et la réflectance. Le coefficient d'absorption sera calculé à partir de la transmittance et de l'épaisseur mesurée sur l'échantillon témoin sur substrat de silicium. Ce coefficient permettra de déterminer la largeur de la bande interdite optique de l'oxyde en couche mince.

La transmissivité, ou transmittance, représente la fraction d'un faisceau lumineux transmis par le matériau, c'est un nombre compris entre 0 et 1. La réflectance est la proportion réfléchie d'un faisceau lumineux, c'est également un nombre compris entre 0 et 1. Le coefficient d'absorption est la capacité d'un matériau à absorber un faisceau lumineux et s'exprime en m^{-1} .

5.2.1. Effets de la configuration sur la transmittance et la réflectance des couches minces de TiO_2

Les deux couches minces obtenues sur saphir ont été caractérisées par spectroscopie en transmission et en réflexion. Les résultats de ces mesures sont donnés ci-après. La Figure 5. 17 présente la transmittance a) et la réflectance b) mesurées des couches d'une épaisseur de TiO_2 de 770 nm en cible froide (bleu) et 920 nm en cible chaude (rouge). Le système a été calibré « à l'air » (aucun corps entre le faisceau et le détecteur).

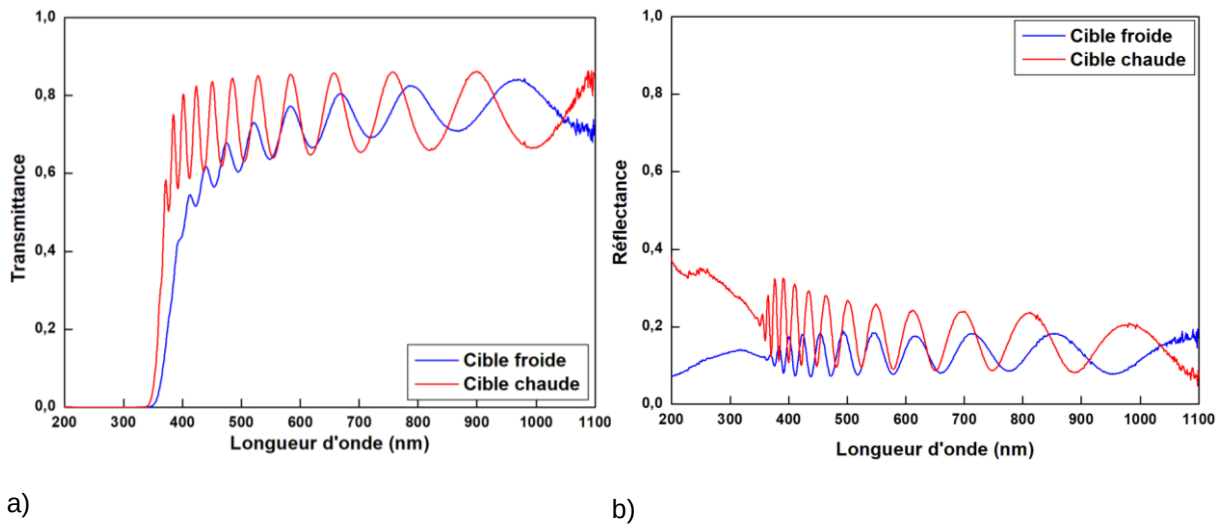


Figure 5. 17 Spectres de la transmittance a) et de la réflectance b) des couches minces de TiO₂ sur Al₂O₃ (001) sur la plage [200;1100] nm en configuration froide (bleu) et chaude (rouge)

La transmittance présente une coupure vers 350 nm où le matériau devient absorbant. Cette coupure s'effectue pour une longueur d'onde légèrement plus faible pour le matériau obtenu par cible chaude. Pour les deux configurations, la valeur moyenne de la transmittance est de 75% au-delà de 500 nm.

Les courbes de réflectance en b) montrent que les couches synthétisées par cible froide sont dans l'ensemble moins réfléchives dans la plage de longueur d'onde considérée que celles synthétisées en cible chaude. Toutefois, dans les deux configurations une valeur moyenne de 13% est obtenue.

5.2.2. Effet de la configuration sur le coefficient d'absorption de couches minces de TiO₂

La loi de Beer-Lambert permet de calculer le coefficient d'absorption à partir des mesures de transmittance des couches minces sur saphir et de l'épaisseur des échantillons sur silicium (mesurée par MEB).

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (\text{eq 5. 2})$$

Avec T la transmittance, λ la longueur d'onde (nm), α le coefficient d'absorption (m⁻¹) et l l'épaisseur du film (m) mesurée sur échantillon témoin. Les résultats de ce calcul sont donnés Figure 5. 18.

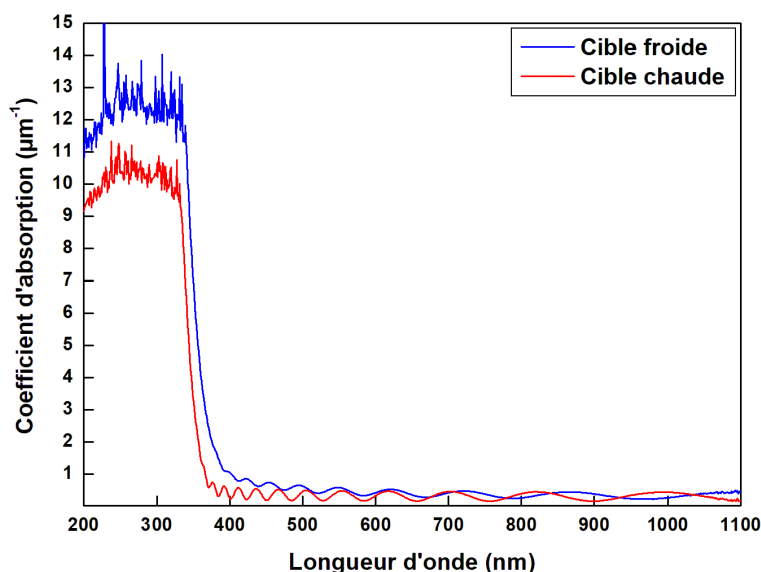


Figure 5. 18 Courbes des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films de TiO_2 déposés sur saphir (Al_2O_3 (001))

Le coefficient d'absorption est très élevé pour des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm pour la couche mince en configuration froide (environ $12 \mu\text{m}^{-1}$) et 345 nm en cible chaude (environ $10 \mu\text{m}^{-1}$). Au-dessus de 400 nm, le coefficient d'absorption devient très faible ($<0,5 \mu\text{m}^{-1}$) pour les deux configurations. La cible chaude a donc une incidence sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 .

Connaitre le coefficient d'absorption permet de calculer la valeur de la largeur de la bande interdite des films à l'aide de la méthode de Tauc (Tauc-plot) [122,123].

5.2.3. Effet de la configuration sur la largeur de la bande interdite du TiO_2

Les graphiques de Tauc permettent de déterminer les largeurs optiques de la bande interdite d'un semi-conducteur en supposant une dépendance quadratique de l'absorption en fonction de l'énergie. Les points expérimentaux du coefficient d'absorption subissent la transformation :

$$f(h\nu) = (\alpha h\nu)^m \quad (\text{eq 5. 3})$$

Avec α le coefficient d'absorption, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon incident et m un nombre qui dépend de la nature du gap : $m=2$ pour un gap direct et $m=1/2$ pour un gap indirect. La phase anatase du TiO_2 possède un gap indirect [124,125]; on retiendra alors $m=1/2$. Le gap optique est ensuite déterminé en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à couper l'axe des abscisses. La Figure 5. 19 présente les courbes de Tauc calculées pour les couches minces synthétisées à partir d'une cible froide a) et chaude b).

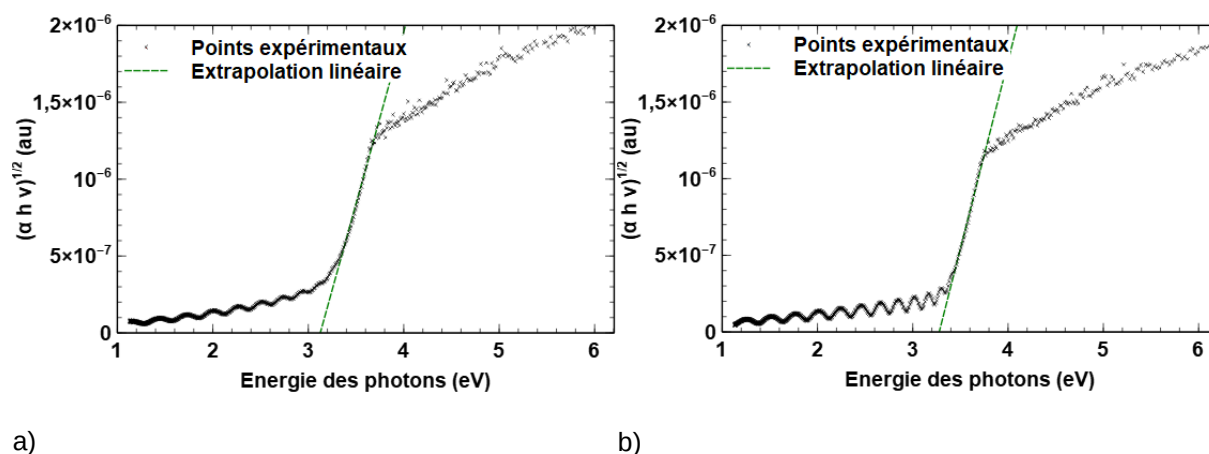


Figure 5. 19 Courbes de Tauc des couches minces d'oxydes obtenues en cible froide a) et chaude b)

En configuration froide (a), le gap relevé est de $g=3,13$ eV et en configuration chaude (b) $g=3,27$ eV. Le gap du TiO_2 anatase massif est de 3,2 eV [126]. Le gap relevé en configuration froide, plus faible que le gap massif, peut-être dû au « band gap narrowing/shrinkage » ou « Band Gap Renormalisation (BGR) » [127]. En configuration chaude, la valeur du gap est supérieure à la référence du TiO_2 massif, ceci peut s'expliquer par l'effet Burstein-Moss [128]. Globalement ces écarts par rapport au gap théorique traduisent la présence de défauts structuraux (présence de lacunes d'oxygène, d'impuretés) et/ou d'une concentration importante de porteurs de charges (peuplement de la bande de conduction par des électrons).

Cette différence de valeur de la bande interdite entre les deux configurations rappelle les travaux de Yang et al sur les couches minces d'AZO [66] qui observait également un gap plus élevé pour les films en cible chaude par rapport à ceux de ses couches minces obtenues par cible froide.

5.3. Contribution des infrarouges à la croissance du film de titane et de dioxyde de titane

Dans cette section, l'effet du rayonnement (principalement infrarouge) sur les caractéristiques des couches minces de titane métallique et d'oxyde de titane sera étudié. Il a été vu dans le chapitre 3 que la densité de puissance liée au rayonnement va de 200 mW.cm^{-2} (source chaude à 650°C) à 800 mW.cm^{-2} (source à 1000°C). Les trois configurations utilisées sont décrites dans le chapitre 2 section 2.1.4 et les conditions d'expériences sont rappelée dans l'introduction de ce chapitre.

Les puissances utilisées et les températures de la source infrarouge sont réunies dans le Tableau 5. 1.

Tableau 5. 1 Récapitulatif des conditions de dépôt sur substrat de silicium à 45°

Puissance	Configuration
50 W	Froid, IR 650°C, chaud (650°C)
100 W	Froid, IR 300°C, IR 650°C, IR 800°C, chaud (880°C)
150 W	Froid, chaud (1030°C)

Les diverses analyses porteront sur la vitesse de dépôt, la morphologie, la composition et les propriétés structurales des couches minces. Dans un premier temps, le cas des films métalliques sera présenté puis celui des films de dioxyde de titane.

Remarque : les couches minces effectuées dans chaque configuration ont été observées au MEB en vue de surface ainsi qu'en section transverse. Lors des mesures d'épaisseurs, il s'est avéré que l'inclinaison à 45° provoque un écart dans l'épaisseur de la couche mince de l'ordre de 20 nm pour les couches les plus fines à 70 nm pour les couches plus épaisses. Il est alors possible que des échantillons d'épaisseurs moyennes identiques soient montrés ci-dessous avec des épaisseurs différentes. Ceci est dû au choix des images qui dépend de leur qualité (netteté, contraste). Ces différences en épaisseurs n'impactent pas les caractéristiques de surface qui, elles, sont les mêmes sur toute la surface l'échantillon.

5.3.1. Vitesse de dépôt, morphologie, composition et cristallisation des couches minces de titane métalliques

5.3.1.1. Vitesses de dépôt en régime métallique

La Figure 5. 20 synthétise sous forme graphique les différentes vitesses de dépôt obtenues après avoir mesuré les épaisseurs moyennes des échantillons (images MEB) et avoir divisés les dites épaisseurs par la durée de dépôt. Les vitesses de dépôt en cible froide sont illustrées en bleu, en cible froide avec infrarouge en violet et en cible chaude en rouge.

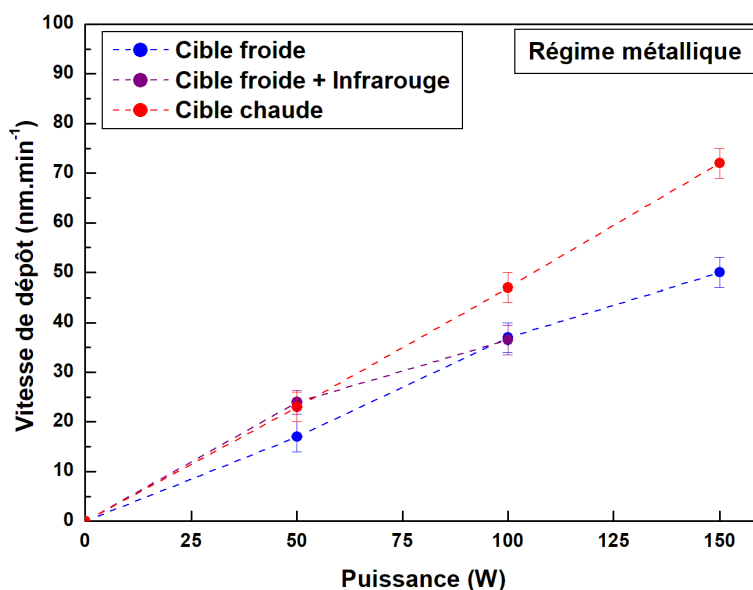


Figure 5. 20 Vitesse de dépôts en fonction de la puissance pour les trois configurations en régime métallique

En cible froide avec infrarouge, la vitesse de dépôt à 50 W et 650°C de chauffage est proche de celle obtenue en cible chaude avec 23 et 24 nm.min⁻¹. Ces valeurs restent proches de la vitesse de dépôt en cible froide à l'erreur près (+/- 10%). Cependant pour 100 W et 800°C de chauffage rayonnant, la vitesse de dépôt reste plus proche de la cible froide avec 36.5 nm.min⁻¹ contre 37 nm.min⁻¹ en cible froide et 47 nm.min⁻¹ en cible chaude. Ceci représente une augmentation de la vitesse de dépôt de 58% à 50 W et de 14% à 100 W. Les vitesses de dépôts sont donc linéaires avec la puissance. Comme décrit dans le chapitre 4, en cible chaude, la vitesse de dépôt est plus élevée mais reste linéaire et les infrarouges ne jouent pas sur la vitesse de dépôt.

5.3.1.2. Morphologie des couches minces métalliques en configuration froide, froide avec infrarouges et chaude

Les images MEB présentées sur les pages suivantes sont réunies par puissances. La Figure 5. 21 présente les images des couches minces effectuées à 50 W, la Figure 5. 22 montre tous les films à 100 W, enfin la Figure 5. 23 montre les images des couches minces faites à 150 W. Les différentes conditions de dépôt pour chacune de ces puissances sont répertoriées dans le Tableau 5.1.

Les couches minces présentées en Figure 5. 21 sont issues des trois configurations à 50 W et présentent une épaisseur moyenne de 170 nm a), 240 nm c) et 230 nm e). En section transverse, les films minces sont tous colonnaires et poreux, quelle que soit la configuration. Cependant, en vue plane, les grains sont de petite taille en cible froide b), et sont de taille plus importante en cible froide avec infrarouge d) et sont encore plus imposants en cible chaude f).

Les infrarouges jouent donc un rôle dans la croissance cristalline mais n'ont pas d'effet apparent sur la densité/porosité du film.

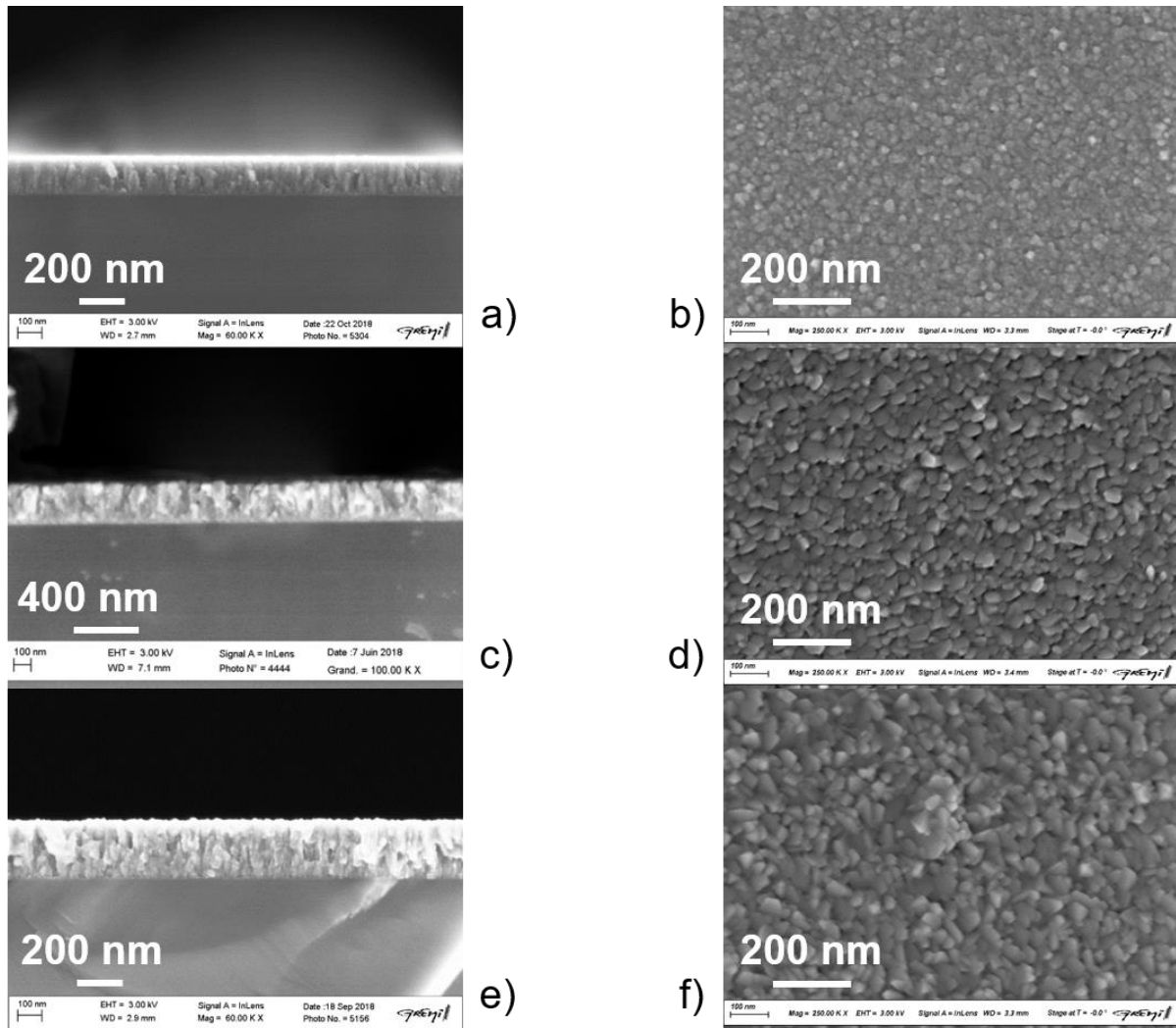


Figure 5. 21 Images MEB en section transverse a) c) e) et en vue de surface b) d) f) des couches minces de titane métallique synthétisés à 50 W en régime métallique en configuration froide a) b), froide avec infrarouges 650°C c) d) et chaude e) f). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

La Figure 5. 22 présente les images MEB des cinq couches minces synthétisées à 100 W. Leur épaisseur moyenne de 370 nm a), 390 nm c), 325 nm e), 365 nm g) et 470 nm i).

Quelle que soit la configuration et la température de la source infrarouge les sections transverses montrent des densités similaires. Dans un premier temps les vues de dessus des films obtenus en cible froide avec infrarouge (d, f, h) seront étudiés, puis dans un second temps les couches minces obtenues en cible froide (a, b), cible froide et infrarouges à 800 °C (h) et cible chaude (cible à 880°C, i) seront commentées.

Les vues de surface des couches minces obtenues par configuration froide avec infrarouge (d, f, h) montrent que plus la température de la source est élevée, plus les grains sont gros.

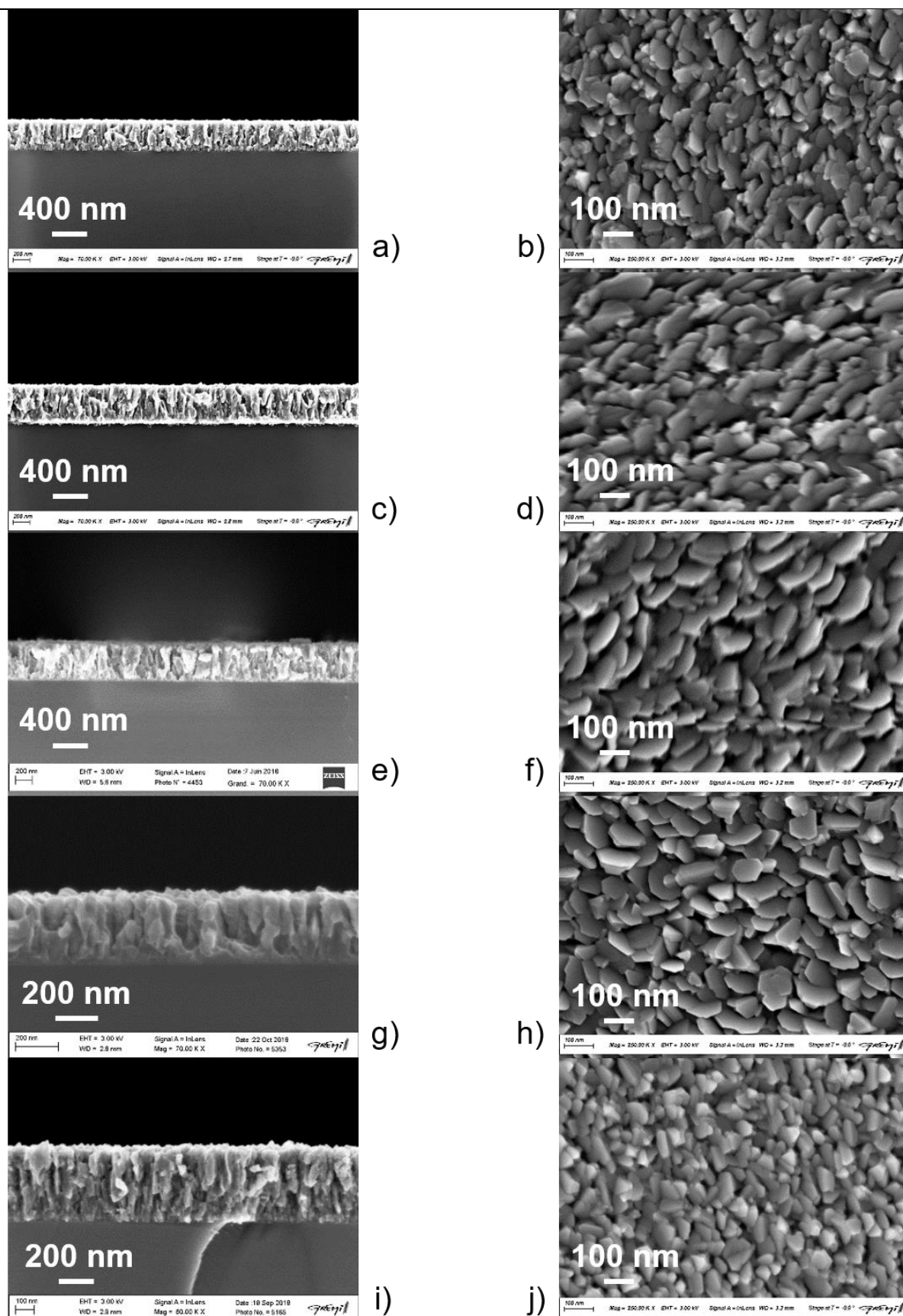


Figure 5. 22 Images MEB en section transverses a) c) e) g) i) et surfaces b) d) f) h) j) de couches minces de titane métallique réalisées à 100 W en régime métallique en configuration froide a) b), froide avec infrarouges 300°C c) d), 650°C e) f), 800°C g) h) et cible chaude 880°C i) j). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

Les vues de surface des couches minces obtenues par cible froide b) et cible chaude i) sont similaires, les deux présentent des grains en fer de lance. Le film obtenu en cible froide avec infrarouges à 800 °C h) montre des grains plus gros par rapport aux deux autres configurations.

Bien que la cible chaude soit à une température supérieure à la source infrarouge du l'échantillon h), les grains du film ne sont pas plus gros. Une des pistes pour expliquer ce phénomène pourrait provenir des travaux de Grudinin et al [30]. Leur article fait l'étude de la vitesse de dépôt et de la morphologie des couches minces de chrome en fonction de la puissance (i.e température) appliqué à la cible. Ils ont observé un rapport entre la température du rayonnement et la vitesse de dépôt sur la croissance des grains. Ainsi, selon leur étude, il semblerait que pour 100 W en cible chaude la vitesse de dépôt soit trop élevée par rapport au rayonnement infrarouge et donc la température du film en croissance. Ceci aurait pour conséquence une énergie par atome arrivant au substrat moins importante et réduirait la mobilité des atomes condensés en surface.

La Figure 5. 23 présente les images MEB des couches minces de titane synthétisées à 150 W en configuration froide et chaude en section transverse (a, c) et en vue de surface (b, d). Les films ont une épaisseur moyenne de 450 nm en cible froide et 470 nm en cible chaude. D'après les images en section transverse a) c), les deux films sont colonnaires et poreux (présence de vide entre les colonnes). Les images de vue de dessus b) et d) montrent des grains de plus grosse taille sur l'échantillon obtenu avec une cible chaude.

Pour tous les films étudiés dans cette section, les structures semblent correspondre à la zone Ib du diagramme de Thornton (Figure 5. 9).

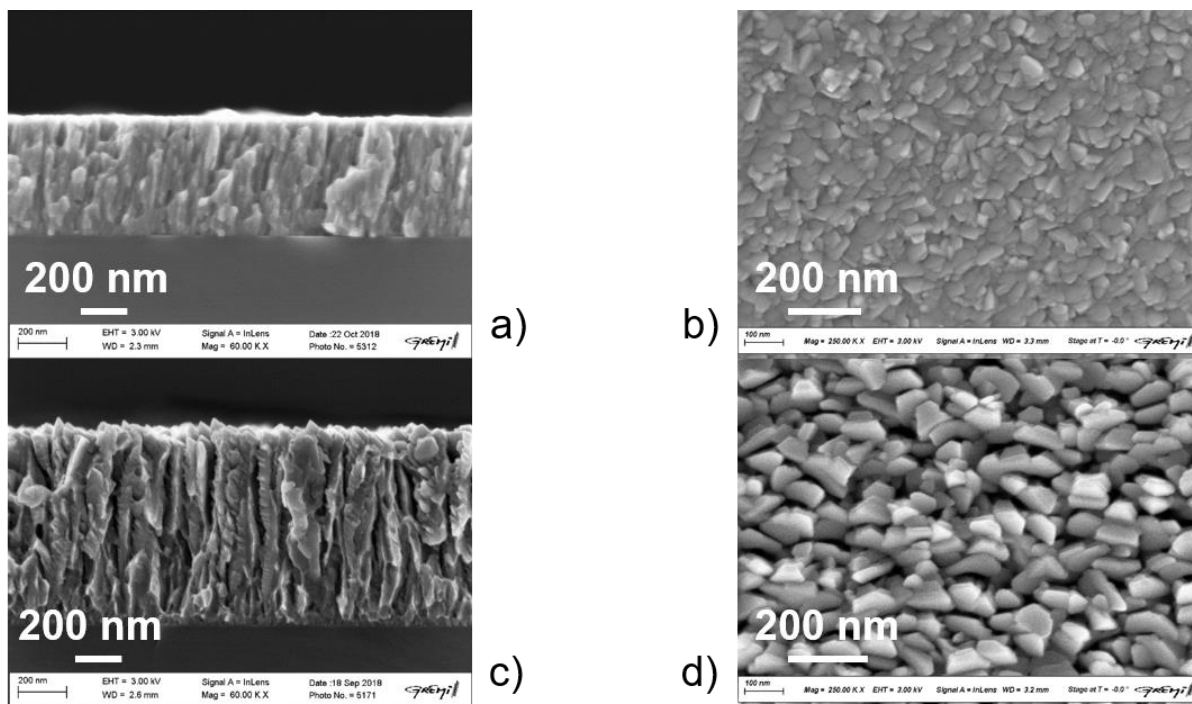
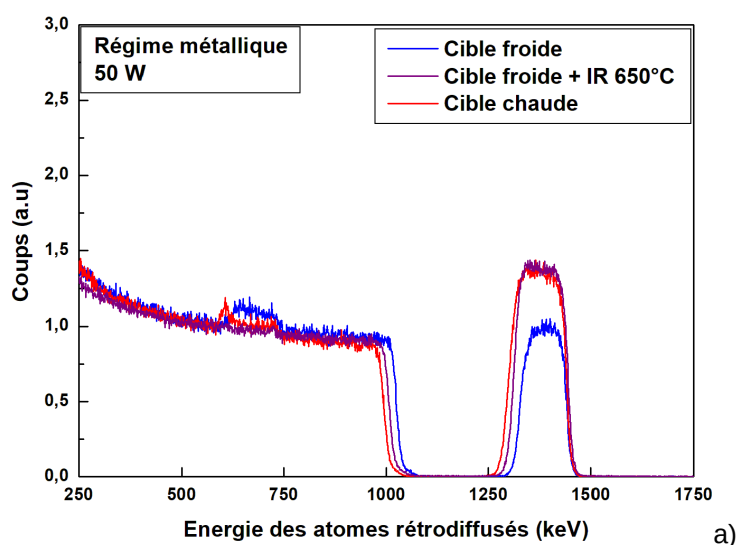


Figure 5. 23 Images MEB en section transverse a) c) et surface b) d) pour des couches minces de titane métallique synthétisés à 150 W en régime métallique en configuration froide a) b) et chaude c) d). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

5.3.1.3. Composition des couches minces de titane métallique

La Figure 5. 24 présente les spectres RBS des couches minces de titane affichant les coups mesurés (normalisés à 500keV (a) et 250 keV) en fonction de l'énergie des particules α rétrodiffusées. Toutes ces couches minces ont été obtenues en 10 minutes de dépôt. La composition est analysée à partir du logiciel de simulation SIM NRA, avec le pouvoir d'arrêt de Ziegler/Biersack [85].



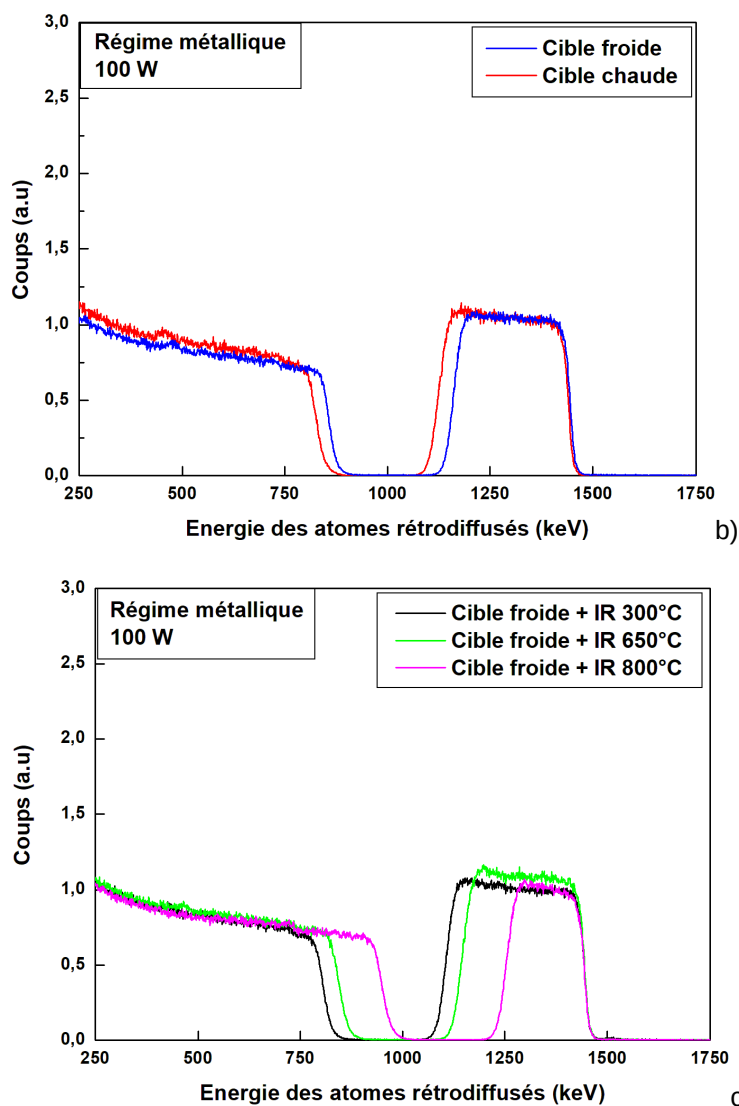


Figure 5. 24 Spectres RBS des échantillons obtenus en régime métallique en cible froide, froide avec infrarouge et chaude pour des puissance de 50 W a), configuration froide et chaude 100 W b) et 100 W cible froide avec infrarouge c).

Le spectre en Figure 5. 24a) concerne les couches minces synthétisées avec 50 W. Bien que la couche soit métallique, de l'oxygène est remarqué dans le spectre des couches minces obtenue par configuration froide et chaude. En cible froide avec infrarouges, l'oxygène est moins présent. Bien qu'avant chaque expérience un vide préliminaire soit réalisé et que la cible subisse une pulvérisation de nettoyage avant expérience, il reste néanmoins une légère pollution dans l'enceinte menant à une contamination à l'oxygène des couches minces. D'autre part, une partie de cet oxygène peut provenir de la remise à l'air de l'échantillon, de par la grande affinité du titane avec l'oxygène.

La première raison de la diminution de la concentration d'oxygène dans les films peut provenir du chauffage du substrat par la cible chaude ou la source infrarouge. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, le substrat chauffe et désorbe de l'oxygène. La seconde possibilité provient de la source infrarouge elle-même. Lors de la pulvérisation de la cible, un dépôt de

titane métallique se forme à la fois sur le substrat et sur la source infrarouge. Comme vu au chapitre 3, section 3.2.2, le titane va absorber les traces d'oxygène, par conséquent la concentration résiduelle d'oxygène dans l'enceinte chute et cela se voit sur la composition de la couche mince.

Le spectre en Figure 5. 24b) montre la composition des couches minces effectuées avec 100 W en cible froide et chaude. Il y a toujours une présence d'oxygène dans les couches mais nettement plus faible qu'à 50 W en ce qui concerne la configuration froide. Ceci peut être dû à la source infrarouge (éteinte en configuration froide, mais présente dans le réacteur), continuellement recouverte par un dépôt de titane, qui peut agir comme un piège à oxygène.

Les spectres en Figure 5. 24c) donnent la composition de couches minces obtenues à 100 W en configuration cible froide avec infrarouges pour plusieurs températures de la source infrarouge (300°, 650°C et 800°C). Les trois films sont métalliques et ne montrent pas de concentrations significatives d'oxygène. La simulation donnera pourtant une teneur en oxygène de 15% en moyenne, sur la surface de l'échantillon. Les différences d'épaisseur proviennent de la disparité d'épaisseur sur l'échantillon et de la localisation de la zone d'analyse sur l'échantillon (les épaisseurs varient de +/- 50nm, il peut donc y avoir 100 nm d'écart d'une zone à l'autre).

La Figure 5. 25 ci-après présente deux spectres RBS des couches minces synthétisées en configuration froide (bleu) et chaude (rouge) avec une puissance de 150W en régime métallique.

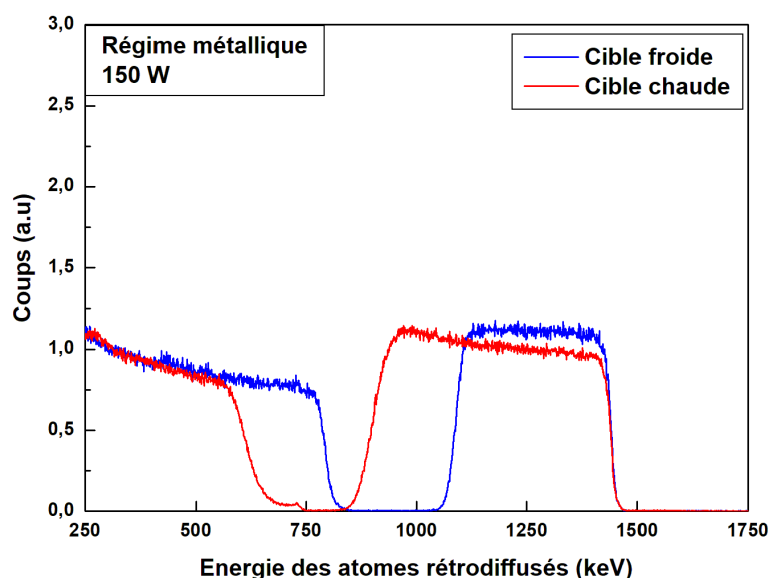


Figure 5. 25 Spectres RBS des films synthétisés à 150 W en configuration froide (bleue) et chaude (rouge).

Il y a, comme à 50 W et à 100 W, une concentration en oxygène à la surface des couches minces, surement due à l'affinité du titane et de l'oxygène lors de la remise à l'air et/ou au piégeage d'eau.

Le tableau ci-après donne les compositions des couches minces analysées.

Tableau 5. 2 Récapitulatif des teneurs en oxygène des couches minces métalliques de titane.

Condition Expérimentales		Teneur en Oxygène
50 W	Configuration froide	53 %
	Configuration froide + IR (650°C)	10 %
	Configuration chaude (650°C)	22 %
100 W	Configuration froide	28 %
	Configuration froide + IR (800 °C)	23 %
	Configuration chaude (880°C)	22 %
150 W	Configuration froide	20 %
	Configuration chaude (1030°C)	20 %

Ces analyses sur les compositions des couches minces montrent qu'en cible froide de l'oxygène est incorporé dans le matériau malgré le mode métallique de pulvérisation et qu'une source de chaleur, qu'elle provienne de la cible ou d'une assistance infrarouge, permet de diminuer cette contamination en favorisant la désorption du substrat ou l'absorption d'oxygène par la couche de titane métallique sur la source infrarouge.

5.3.1.4. Propriétés cristallographiques des couches minces métalliques de titane

Cette section aborde la structure cristalline des couches minces en fonction de la configuration. Les diagrammes de diffraction X sont regroupés par puissance de synthèse des couches minces (50 W, 100 W et 150 W). Les conditions d'expériences sont indiqués au Tableau 5. 1. Pour identifier les plans cristallins des couches métalliques de titane, nous utiliserons la fiche JCPDS 00-044-1294 relative à la phase Ti- α . La formule de Scherrer [129] sera utilisée pour déterminer les tailles des cristallites pour les pics les plus intenses :

$$t = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (eq 5. 4)$$

Avec t la taille du cristallite (nm), λ la longueur d'onde utilisée pour la diffraction (ici 0,154 nm), FWHM la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ l'angle d'incidence du faisceau X (rad).

a) 50 W

La Figure 5. 26 résume les analyses DRX effectuées sur les couches minces dans les trois différentes configurations pour une puissance de 50 W. La position et l'intensité des pics de référence de la phase α du titane est donnée par l'histogramme noir.

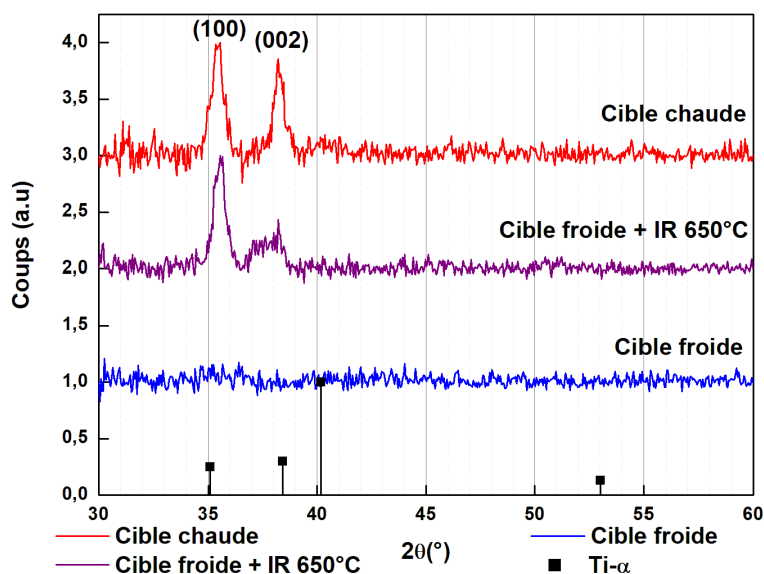


Figure 5. 26 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces métalliques réalisées configuration froide (bleu), froide avec infrarouge 650°C (violet) et chaude (rouge) à 50 W.

Le diagramme de diffraction de la couche mince synthétisé par cible froide montre un film amorphe.

La couche mince obtenue par cible chaude présente des pics de diffraction selon les plans (100) et (002) de la phase α du titane. Les intensités des pics sont de 100% pour le plan (100) et d'environ 95% pour le plan (002). Selon la distribution aléatoire d'une poudre correspondant à la fiche JCPDS 00-044-1294, le plan (002) (30%) devrait être plus intense que le plan (100) (25%). La croissance des cristallites selon le plan (100) parallèle au substrat (Si (100)) est donc légèrement favorisée.

Le diagramme DRX du film synthétisé par cible froide avec infrarouge présente lui aussi les pics de diffraction des plans (100) et (002) avec une intensité très faible pour le plan (002). Comme en configuration chaude, il y a une croissance préférentielle selon le plan (100) parallèle au substrat.

Les films obtenus par cible froide avec infrarouge et cible chaude montrent une largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (100) de 0,6°, correspondant d'après la formule de Scherrer (eq 5. 4) à des tailles de cristallites de 14 nm. Ainsi, pour 50 W (équivalent cible chaude 650°C +/- 10°C), en régime métallique, les infrarouges participent à la cristallisation du film et la cible chaude permet d'améliorer la cristallinité du plan (002).

b) 100 W

Les analyses DRX de la Figure 5. 27 ont été réalisées sur des échantillons synthétisés par cible froide, cible froide avec infrarouges pour plusieurs températures d'infrarouges et par cible chaude à 100 W (équivalent cible chaude 880°C +/- 20°C).

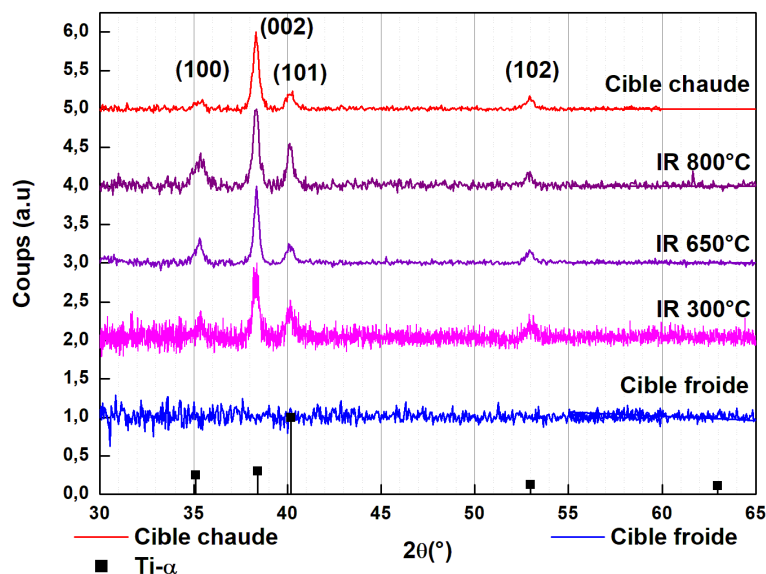


Figure 5. 27 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces métalliques réalisées configuration froide, cible froide avec infrarouge et chaude pour les températures de 300°C, 650°C et 800°C à 100 W.

D'après le diagramme de diffraction de la couche mince synthétisée par cible froide, le film est amorphe.

Les films obtenus par cible froide avec infrarouges montrent les pics de diffraction selon les plans (100), (002), (101) et (102). Cela représente tous les plans que l'on retrouve entre 30 et 65° à l'exception du plan (110) d'après la fiche JCPDS 00-044-1294. Plus la température de la source infrarouge augmente, plus les plans (100) et (101) sont intenses. D'après la fiche JCPDS, les films ne suivent pas la distribution aléatoire des poudres (représentée par un histogramme noir au bas du graphique). La croissance est favorisée selon le plan (002).

Le diagramme de diffraction du film synthétisé par cible chaude montre une cristallisation selon les mêmes plans que ceux obtenus par cible froide avec infrarouges avec la même croissance favorisée pour le plan (002). La cristallisation est plus faible (pics moins intenses) que celle de l'échantillon « cible froide avec infrarouges 800°C » et rejoint les observations morphologiques.

Ces analyses montrent que les infrarouges ont un rôle dans la cristallisation des couches minces métalliques de titane.

c) 150 W

La Figure 5. 28 présente les diagramme DRX des couches minces obtenues en configuration froide (bleue) et chaude (rouge) en régime métallique pour une cible alimentée de 150 W (équivalent cible chaude 1030 °C +/- 50°C).

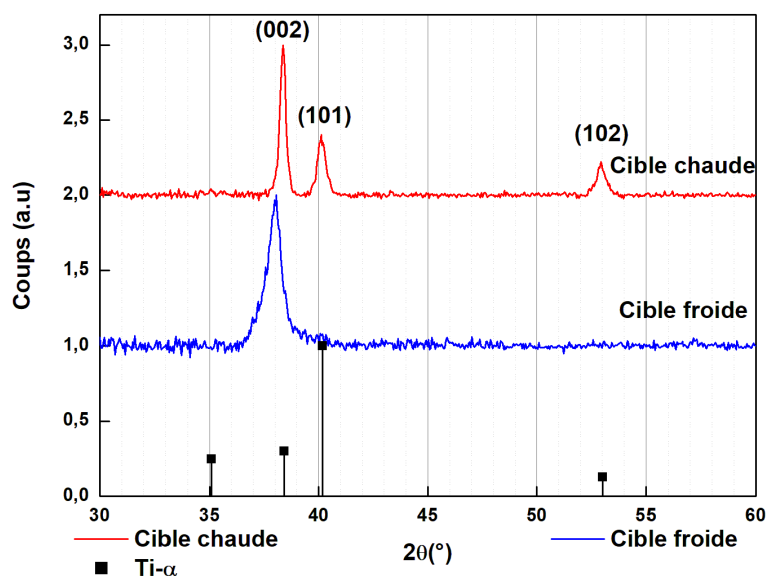


Figure 5. 28 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces métalliques réalisées configuration froide et chaude à 150 W.

Le diagramme de diffraction de la couche mince synthétisée par cible froide présente un seul pic correspondant au plan (002). C'est un pic d'environ $0,8^\circ$ de largeur à mi-hauteur, soit une taille de cristallites de 11 nm d'après la formule de Scherrer (eq 5. 4) [129] témoignant d'une cristallisation médiocre.

Le film obtenu par cible chaude montre un diagramme de diffraction avec trois pics correspondant aux plans (002), (101) et (102). Contrairement aux films obtenus à 50 W et 100 W, il n'y a pas eu de cristallisation selon le plan (100). La distribution des intensités ne suit pas la distribution aléatoire d'une poudre, avec une intensité de 100% pour le plan (002) au lieu de 30% et de 30% pour le plan (101) au lieu de 100%. Le pic correspondant au plan (102) est proche des 13% attendu pour une distribution aléatoire. Les pics de diffractions sont plus fins qu'en cible froide avec un FWHM de $0,3^\circ$ ($t=28$ nm) témoignant d'une meilleure cristallisation. La croissance des cristallites est donc favorisée selon le plan (002) du titane α parallèle au plan (100) du silicium.

On peut observer que le pic (002) du Ti- α est légèrement décalé par rapport à la référence sur le film obtenu par cible froide alors que ce dernier est aligné en configuration chaude. Les décalages des pics de diffractions peuvent être dus à plusieurs causes : contraintes internes (vers les plus grands angles pour la traction, les plus faibles pour la compression), défauts dans les mailles cristallines, inclusions (pour les matériaux composés, cela peut aussi dépendre de la stœchiométrie). On observe que quel que soit la cause de ce décalage, elle n'est plus effective en cible chaude.

A 150 W la cible chaude, émettant des infrarouges, permet d'améliorer la cristallinité des couches minces synthétisées et favorise la croissance selon plusieurs plans cristallins.

En résumé de cette partie, les infrarouges n'influent pas sur la vitesse de dépôt de couche mince en régime métallique (Figure 5. 20), comme observé au chapitre 4. Ils n'influent pas directement sur la composition de la couche mince, car la diminution de la concentration d'oxygène est plutôt d'ordre matériel (Figure 5. 21). Enfin les infrarouges contribuent à la cristallisation de la couche mince et ont une incidence sur la morphologie (Figure 5. 22).

5.3.2. Vitesse de dépôt, morphologie, composition et cristallisation des couches minces de dioxyde de titane

5.3.2.1. Vitesses de dépôts en régime oxyde

La Figure 5. 29 synthétise sous forme graphique les différentes vitesses de dépôt calculées à partir des épaisseurs moyennes des couches minces relevées sur les images MEB en section transverse et du temps de dépôt.

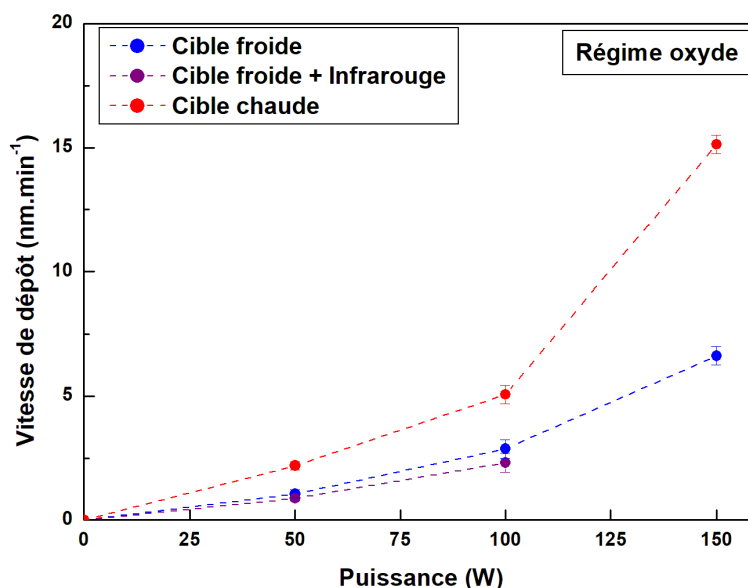


Figure 5. 29 Vitesses de dépôt en fonction de la puissance pour les trois configurations en régime oxyde.

Les films obtenus en configuration cible froide montrent une progression de la vitesse de dépôt quasiment linéaire avec la puissance. La configuration cible froide avec infrarouge conduit à des vitesses de dépôt similaires à celle de la cible froide, comme attendu d'après les conclusions du chapitre 4. La vitesse de dépôt obtenue en configuration chaude a plutôt une allure parabolique, ce qui est également en accord avec les observations et conclusions du chapitre 4 (section 4.2.3) avec les mesures obtenues à l'aide de la microbalance à quartz.

5.3.2.2. Morphologie des couches minces en configuration froide, froide avec infrarouges et chaude

Dans les pages suivantes sont présentées des images MEB réunies par puissances. La Figure 5. 30 montre les images des couches minces d'oxyde de titane effectuées à 50 W, la Figure 5. 31 présente tous les films obtenus à 100 W et la Figure 5. 32 donne les images des couches minces faites à 150 W. Le Tableau 5.1 répertorie les différentes conditions de dépôts.

Les images MEB des couches minces obtenues à 50 W présentées en Figure 5. 30 montrent une épaisseur moyenne de 190 nm a), 155 nm c) et 395 nm e) pour les trois configurations.

Les vues en section transverse montrent des films colonnaires et denses dans les trois configurations. Les vues de surface mettent en évidence des grains de petite taille sur les films obtenus dans les deux configurations avec une cible froide et des grains plus gros en cible chaude. La cible chaude permet alors de synthétiser un film de TiO_2 avec de plus gros grains que pour les deux autres configurations.

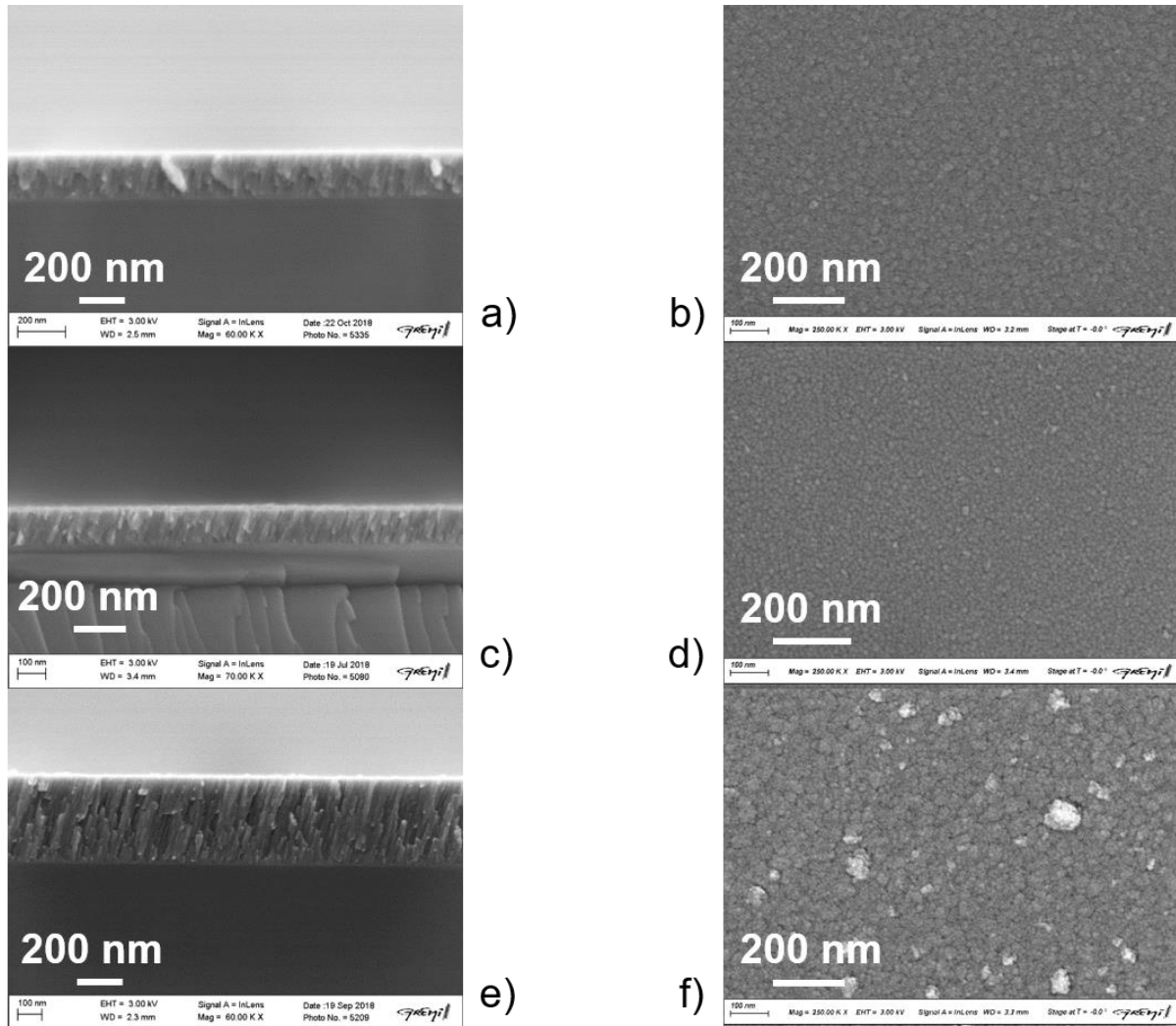


Figure 5. 30 Images MEB en section transverse a) e) c) et surface b) d) f) pour des échantillons synthétisés à 50 W en régime oxyde en configuration froide a) b), froide avec infrarouges 650°C c) d) et chaude e) f). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

Les couches minces dont les images MEB sont présentées en Figure 5. 31 ont été réalisées à 100 W en configuration froide, en cible froide avec source infrarouge à 300°C, 650°C et 800°C et en cible chaude (équivalent IR 880°C). Leur épaisseur moyenne est de 195 nm a) (cible froide), 250 nm c) (IR 300°C), 195 nm e) (IR 650°C), 185 nm g) (IR 800°C) et 405 nm i) (cible chaude). Sur les images en section transverses, les films sont colonnaires et denses dans chaque configuration. Les vues du dessus des couches minces montrent que plus l'intensité des infrarouges augmentent, plus les grains sont gros à la surface. En cible chaude, les grains sont plus gros et également en plus grande densité. L'apport de chaleur par

rayonnement augmente la température du film en formation, comme observé Figure 5. 1 sur les dépôts de titane. On peut alors estimer un rapport $T_{\text{film}}/T_{\text{fusion}}$ plus élevé permettant ainsi une meilleure mobilité des atomes [62].

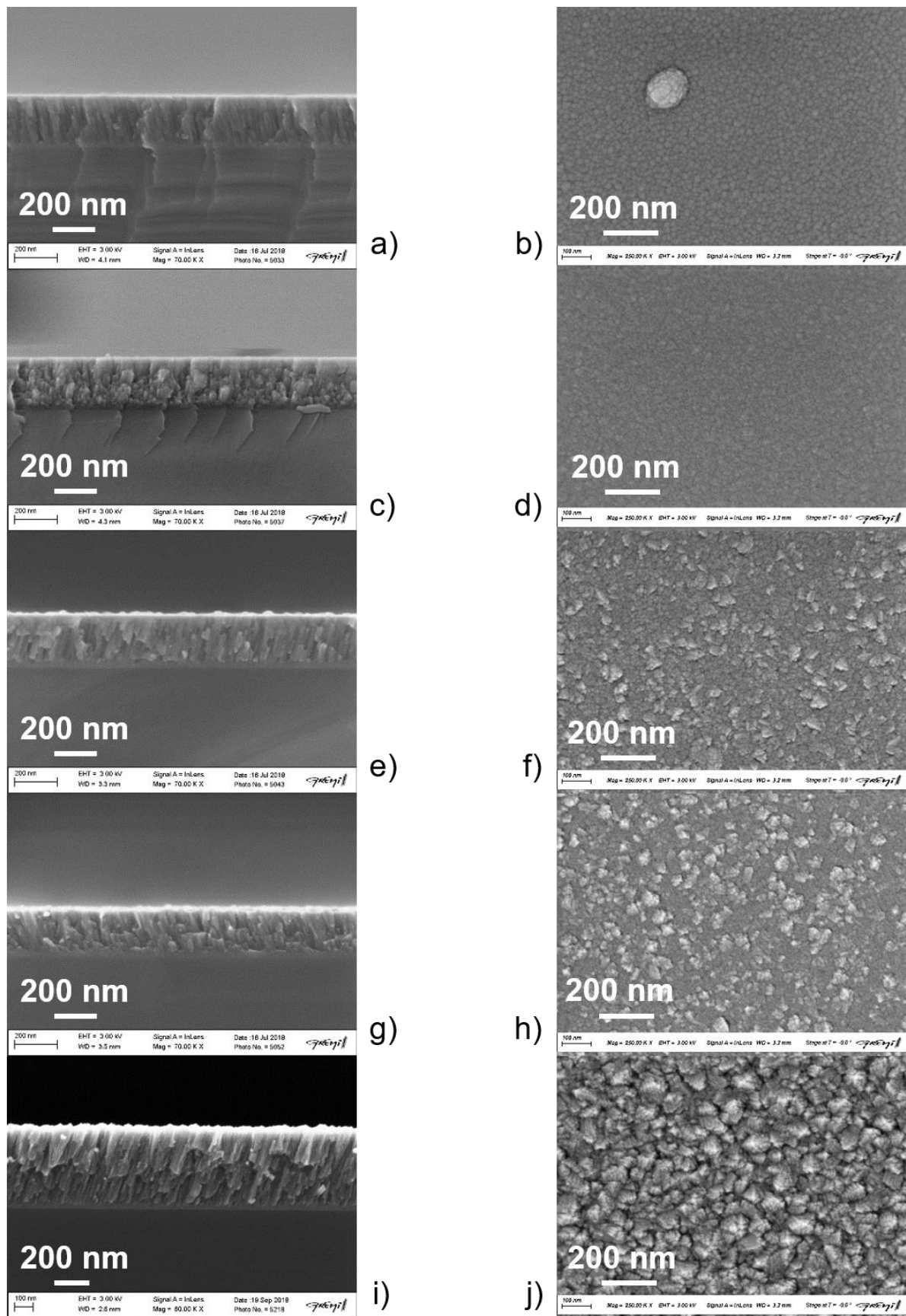


Figure 5. 31 Images MEB en section transverses a) c) e) g) i) et surfaces b) d) f) h) j) de couches minces réalisées à 100 W en régime oxyde en configuration froide a) b), froide avec infrarouges 300°C c) d), 650°C e) f), 800°C g) h) et cible chaude i) j). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

Les images MEB de la Figure 5. 32 sont issues des échantillons synthétisés en régime oxyde à 150 W en configuration froide et chaude en section transverse et en vue de surface. Les films ont une épaisseur moyenne de 555 nm (+/- 50 nm) en cible froide et 1210 nm (+/-100 nm) en cible chaude. Les vues en section transverse montrent deux films colonnaires. Les images en vue de surface de l'échantillon synthétisé par cible froide b) montre des petits cristaux germés, dont la taille est plus importante que ceux des Figure 5. 30 b) et Figure 5. 31 b). En cible chaude d) les cristaux sont plus gros et sans orientations distinctes.

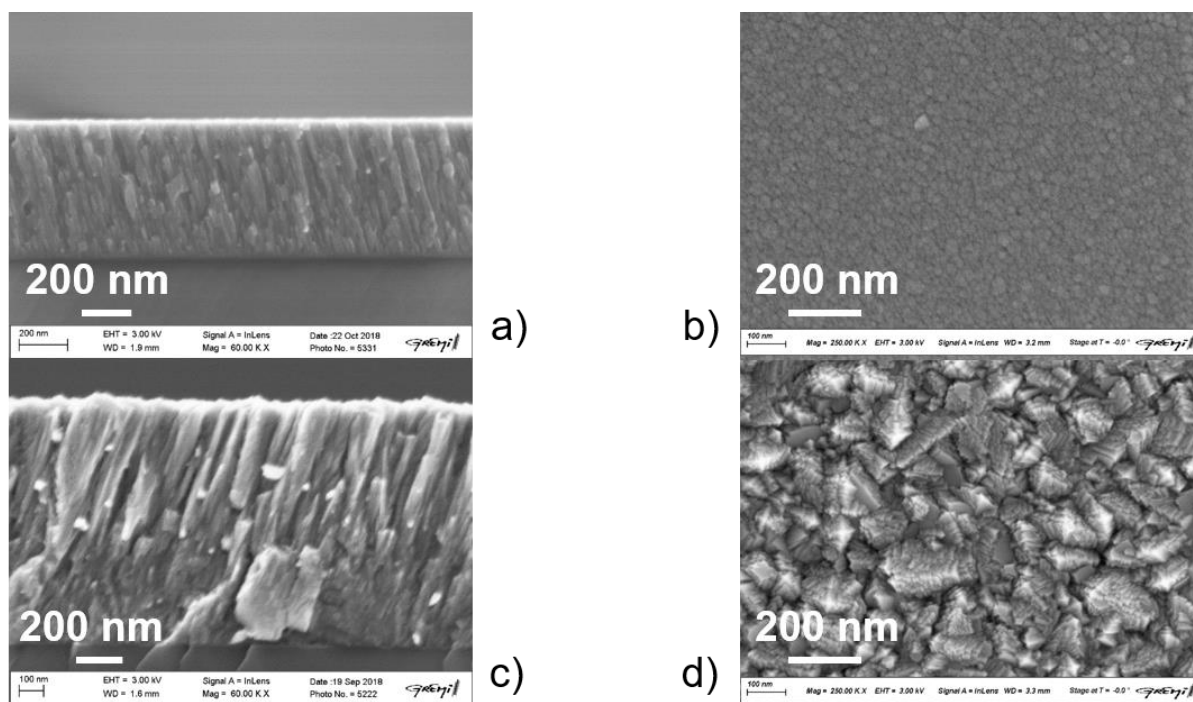


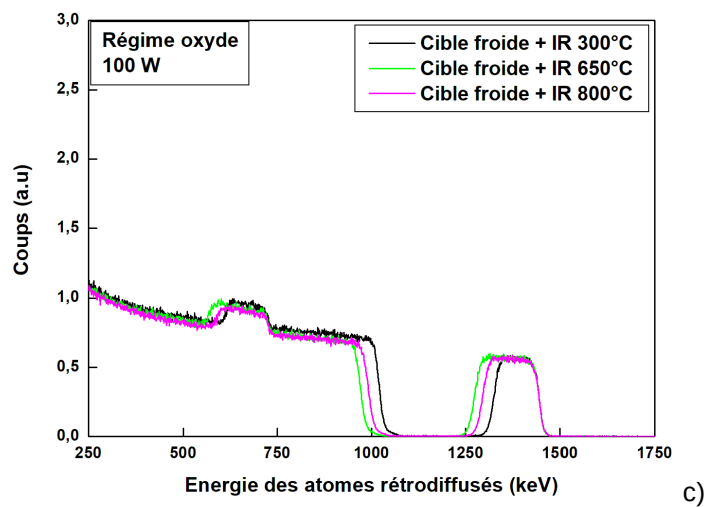
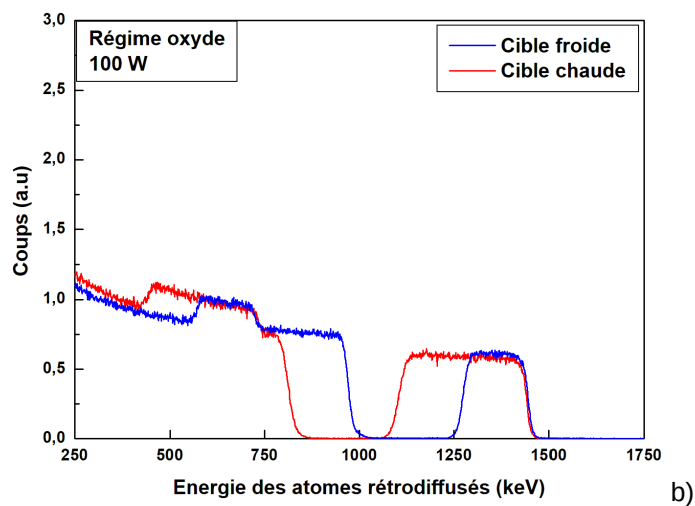
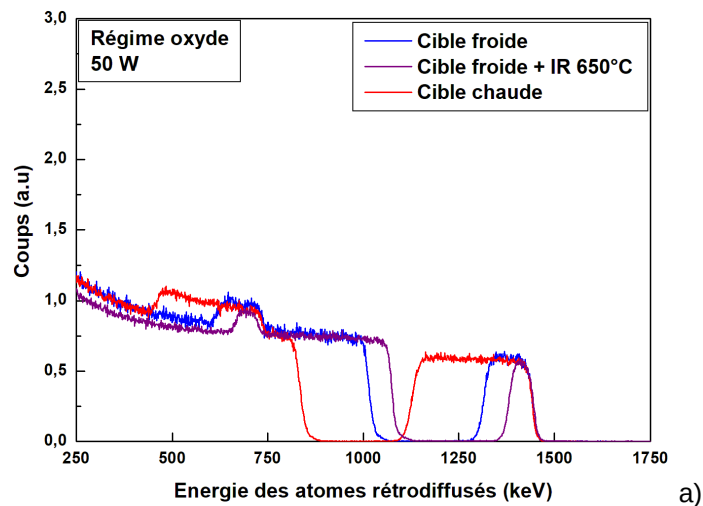
Figure 5. 32 Images MEB en section transverse a) c) et surface b) d) pour des échantillons synthétisés à 150 W en régime oxyde en configuration froide a) b) et chaude c) d). A gauche, les vues en coupe. A droite les vues de surface.

D'après le diagramme de Thornton (Figure 5. 9), les films synthétisés à 50 W auraient une morphologie correspondant à la zone Ic. Les couches minces obtenues à 100 W auraient une morphologie correspondant à la zone Ic en cible froide et se rapprocheraient de la zone T au fur et à mesure que la température de la source infrarouge augmente. La cible chaude quant à elle permettrait de synthétiser des films en zone T à 100 W et 150 W. La couche mince obtenue en cible froide à 150 W se situe dans la zone Ic.

En conclusion, les infrarouges participent à la morphologie des couches minces en permettant la croissance de grains plus gros.

5.3.2.3. Composition des couches minces de dioxyde de titane

La composition des couches minces de dioxyde de titane a été observée grâce à des analyses RBS. Les spectres correspondant aux 3 puissances utilisées sont réunies dans la figure ci-après. La composition des couches minces a été obtenue avec le logiciel SIM NRA.



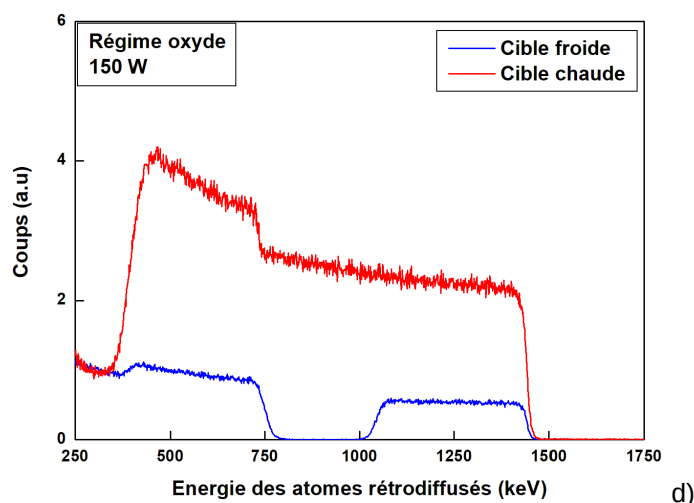


Figure 5. 33 Spectres RBS des échantillons effectués sous régime oxyde en cible froide, froide avec infrarouge et chaude pour des puissances de 50 W a), uniquement cible froide et chaude 100 W b), 100 W uniquement cible froide avec infrarouge c) et 150 W cible froide (bleu) et chaude (rouge) d).

Le spectre a) concerne les couches minces synthétisées à 50 W dans les trois configurations. La composition en configuration froide est de $\text{TiO}_{1.9}$, les deux autres configurations conduisent à des films stœchiométriques (TiO_2).

La composition des films obtenus à 100 W en cible froide et chaude est déduite du spectre b). Ces films ont une composition légèrement sous stœchiométrique en cible froide avec $\text{TiO}_{1.9}$. En cible chaude ou en configuration froide avec infrarouge (spectre c)), la composition des films est à nouveau stœchiométrique (TiO_2).

Pour les couches minces synthétisées avec 150 W, la composition est $\text{TiO}_{1.9}$ en cible froide et TiO_2 en cible chaude (spectre d)). La différence dans les intensités provient de l'épaisseur deux fois supérieure en cible chaude (555 nm en cible froide contre 1210 nm en cible chaude).

L'ensemble des compositions obtenues est résumé dans le Tableau 5.2.

Tableau 5. 3 Récapitulatif des compositions des couches minces d'oxydes de titane

Conditions		Composition
50 W	Cible froide	TiO _{1.9}
	Cible froide +IR 650°C	TiO ₂
	Cible chaude (650°C)	TiO ₂
100 W	Cible froide	TiO _{1.9}
	Cible froide +IR 300°C	TiO ₂
	Cible froide +IR 650°C	TiO ₂
	Cible froide +IR 800°C	TiO ₂
	Cible chaude (880°C)	TiO ₂
150 W	Cible froide	TiO _{1.9}
	Cible chaude (1030 °C)	TiO ₂

Ces analyses sur les compositions des couches minces montrent que la cible froide permettait d'obtenir des couches d'oxyde de titane sous stœchiométriques (TiO_{1.9}) tandis qu'une source de chaleur (cible chaude ou apport d'infrarouge sur le substrat) permet d'obtenir des films stœchiométriques. Cela peut provenir d'une désorption de l'oxygène des parois de l'enceinte chauffée par les infrarouges en plus de la pollution déjà observée en régime métallique.

5.3.2.4. Propriétés cristallographiques des couches minces de dioxyde de titane

Cette section s'intéressera dans un premier temps à la structure cristalline des couches minces en fonction de la configuration. Les diagrammes de diffraction X sont regroupés par puissance de synthèse des couches minces (50 W, 100 W et 150 W). Les conditions d'expériences sont indiquées au Tableau 5.1.

Dans un second temps des diffractogrammes seront réalisés pour des échantillons ayant une épaisseur d'1 µm (pour étudier le rôle éventuel de l'épaisseur dans la cristallisation). Ces échantillons ont été obtenus avec une puissance de 100 W dans les trois configurations : cible froide, cible froide avec source infrarouges à 800°C et cible chaude.

La Figure 5. 34 montre les analyses DRX effectuées sur les couches minces obtenues à 50 W dans les trois différentes configurations. La fiche JCPDS 00-021-1272 est utilisée pour identifier les plans cristallins de la phase anatase des couches d'oxyde de titane.

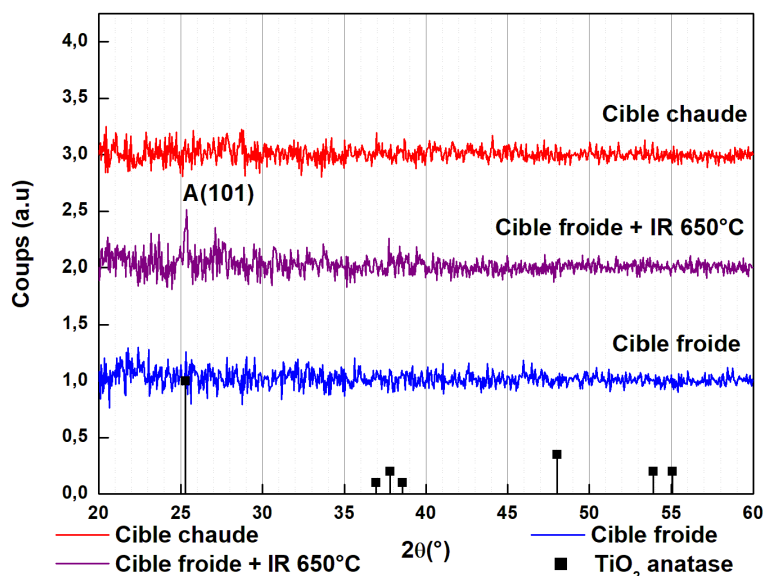


Figure 5. 34 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces d'oxyde de titane réalisées configuration froide (bleu, 190 nm), froide avec infrarouge 650°C (violet, 160 nm) et chaude (rouge, 395 nm) à 50 W

Les films obtenus sont amorphes en configuration froide et chaude. Il est possible de distinguer un faible pic de diffraction du plan (101) de la phase anatase du TiO₂ en cible froide avec infrarouge. Ceci tend à montrer que les infrarouges participent à la cristallisation de la couche mince. Toutefois, ce pic devrait alors aussi être observé en cible chaude.

Les analyses DRX de la figure ci-après ont été réalisées sur des échantillons synthétisés par cible froide, cible froide avec infrarouges pour plusieurs températures d'infrarouges et par cible chaude à 100 W (équivalent cible chaude 880°C +/- 20°C).

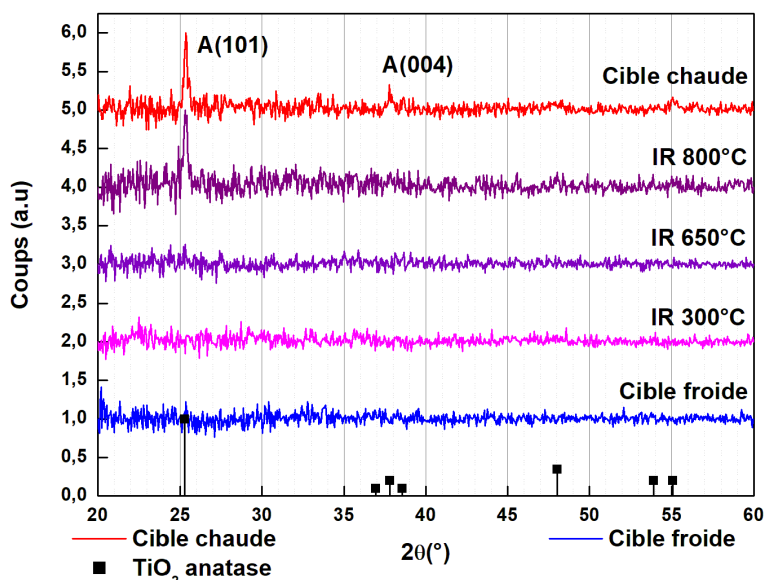


Figure 5. 35 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces d'oxyde de titane réalisées configuration froide (bleu, 195 nm), cible froide avec infrarouge (200 nm) et chaude à 100 W (rouge, 400 nm).

Les couches minces obtenues sont amorphes ou mal cristallisées. Le pic du plan (101) de l'anatase est détecté pour le film en configuration froide + infrarouge 800°C avec une largeur à mi-hauteur de 0,25°.

En configuration chaude, les pics (101) et (004) sont observés. La cristallisation selon le plan (101) est sensiblement la même qu'en cible froide avec infrarouges (800°C). Ceci montre une participation des infrarouges dans le mécanisme de croissance cristalline à 100 W pour le TiO_2 , en accord avec les observations morphologiques. Le fait que les films en obtenus par cible froide avec infrarouges à 300°C et 650°C soient amorphes montrerait un seuil de température pour la cristallisation à 800°C pour 100 W.

La Figure 5. 36 présente les analyses DRX des couches minces obtenues en configuration froide (bleue) et chaude (rouge) en régime oxyde pour une cible alimentée de 150 W (équivalent cible chaude 1030 °C +/- 50°C).

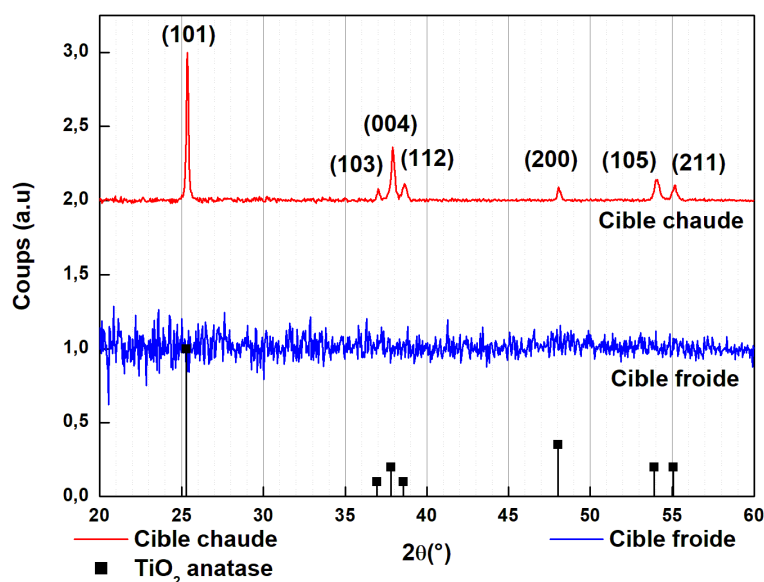


Figure 5. 36 Diagramme DRX $\theta/2\theta$ de couches minces d'oxyde de titane réalisées configuration froide (bleu, 555 nm) et chaude (rouge, 1210 nm) à 150 W.

La couche mince synthétisée par cible froide est amorphe, tandis que celle obtenue par cible chaude est bien cristallisée et les intensités des pics correspondent à la distribution aléatoire d'une poudre de TiO_2 anatase d'après la fiche JCPDS 00-021-1272. La largeur à mi-hauteur du pic (101) est d'environ 0,1° ce qui correspond à une taille de cristallites de 80 nm.

La cible chaude permet donc de synthétiser une couche plus épaisse (x2) et mieux cristallisé pour un même temps de dépôt (80 min) à 150 W.

Afin d'étudier le rôle éventuel de l'épaisseur, les analyses ci-après ont été réalisées sur trois échantillons d'une épaisseur de 1 μm synthétisés à 100 W dans les trois configurations. La

Figure 5. 37 montre les diagrammes de diffraction X de ces trois échantillons a) et l'intensité relative des pics (101), (004) et (112), normalisées à $I_{(101)} = 100\%$ b).

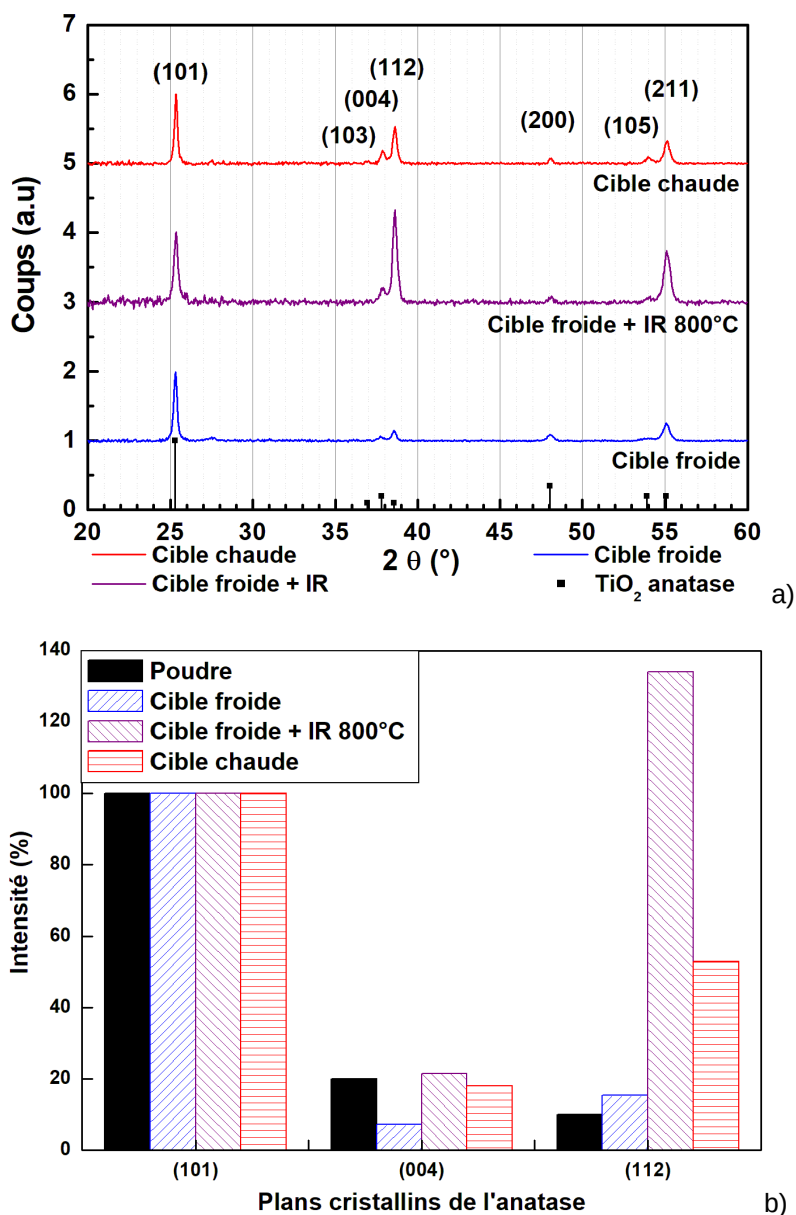


Figure 5. 37 Diagrammes DRX $\theta/2\theta$ des échantillons d'épaisseur $1\ \mu\text{m}$ synthétisés dans les trois configurations pour 100 W a) et les intensités relatives des différents pics par rapport à l'intensité du pic du plan (101) de l'anatase b).

En configuration froide, la couche mince est cristallisée et les plans (101), (004), (112), (200) et (211) sont détectés, ce qui ne représente pas l'intégralité des plans selon la fiche JCPDS 00-021-1272. Mis à part l'intensité du pic de diffraction (112) qui est légèrement supérieure à la distribution de type poudre (voir b)), l'intensité des autres pics est plus faible qu'attendu.

Le diagramme de diffraction du film obtenu par cible froide avec infrarouge montre les plans (101), (004), (112), (200), (105) et (211). D'après la fiche JCPDS, il ne manque que le plan (103) dans la plage 20° et 60° . L'intensité des pics n'est pas respectée par rapport à la

distribution d'une poudre. En fixant le pic du plan (101) à 100%, on obtient une intensité de 134% pour le pic (112) au lieu de 15% et une intensité de 73% pour le pic (112) au lieu de 20% comme montré dans le diagramme en barre b). Il en est déduit que cette configuration favorise la croissance des plans (112), comme vu dans la section 5.1.5, et (211).

Le film synthétisé par configuration chaude est bien cristallisé et tous les pics de diffraction de l'anatase entre 20° et 60° sont détectés. Les intensités ne suivent pas la distribution aléatoire renseigné par la fiche JCPDS. Le diagramme en barre b) montre que l'intensité du pic du plan (004) est proche de celle des poudres et que l'intensité du pic (112) est plus importante avec 53% au lieu de 20%. Le pic du plan (211) est à 32% au lieu de 20%.

Sur l'ensemble des films étudiés dans ce chapitre la taille des cristallites est de l'ordre de 15 nm à 40 nm en utilisant la formule de Scherrer (eq 5. 4) [129] basée sur le FWHM des pics de diffraction (les FWHM des échantillons étudiés ici sont compris entre 0,2° et 0,6°).

Les infrarouges jouent donc un rôle dans la cristallisation : par l'apport d'énergie qu'ils représentent, ils permettent de favoriser la croissance cristalline de plans ayant une énergie de formation plus élevée [129].

En résumé des analyses en régime oxyde, le rayonnement infrarouge n'influe pas sur la vitesse de dépôt (Figure 5. 29). Ils permettent d'obtenir des films stœchiométriques (Tableau 5. 3). Les infrarouges participent activement à la croissance des grains (Figure 5. 31) en apportant une énergie supplémentaire qui permet d'améliorer la mobilité des atomes condensés. Cette mobilité se retrouve dans les analyses de diffraction, où les films soumis à une température suffisante de source infrarouge sont mieux cristallisés. Les films à 1µm ont montré que les infrarouges améliorent la cristallisation et favorisent la croissance selon le plan (112) (Figure 5. 37). Enfin, le procédé de cible chaude permet d'obtenir des films très bien cristallisés plus rapidement qu'en cible froide (Figure 5. 36).

5.4. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'influence de la configuration de la cible sur les propriétés des couches minces synthétisées.

Dans une première partie, l'effet de la nature du substrat pour les différentes configurations de cible sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane a été abordé. La première étude porte sur la température atteinte en face arrière du substrat. Les valeurs mesurées sont en moyenne de 120°C en configuration froide et de 240°C en configuration chaude. Bien que ces températures ne représentent pas la température du film, ces valeurs sont trop faibles pour supposer une mobilité des atomes condensés ($T < 400^\circ\text{C}$). La seconde étude concerne l'effet de configuration et de la nature du substrat (Si, SiO_2/Si et Ti/Si) sur la vitesse de dépôt.

En configuration froide, la vitesse de dépôt dépend fortement du substrat tandis qu'en configuration chaude elle demeure la même quel que soit le substrat. Le troisième point concerne la morphologie des couches minces. En configuration froide, celle-ci est fortement dépendante du substrat utilisé. D'après le « Structure Zone Model », les films ont une croissance de type Ic. En configuration chaude, tous les films ont la même morphologie et se placent dans la zone T du diagramme de Thornton. Sur le plan structural, les couches minces obtenues avec une cible froide d'une épaisseur inférieure à 300 nm sont amorphes. En revanche, pour les films obtenus avec une cible froide d'une épaisseur supérieure à 300 nm ou les films obtenus avec une cible chaude, les diagrammes DRX montrent la présence des phases anatase et rutile du dioxyde de titane. La phase anatase est bien représentée avec l'intégralité des plans réticulaires sur la plage angulaire 20-60° tandis que seuls les plans (110) et (220) du rutile sont observables. Les calculs de facteur de texture montrent que les substrats n'influent pas sur l'orientation des cristallites des couches minces d'anatase. En revanche la configuration va impacter la cristallisation : avec une cible froide, une croissance préférentielle selon le plan (004) de l'anatase parallèle au plan (100) silicium est observée alors qu'avec une cible chaude une texturation s'effectue selon le plan (112).

Dans une seconde partie de ce chapitre, les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées. Les mesures de transmittance et de réflectance indiquent que la configuration n'a pas d'influence sur ces propriétés. Dans les deux cas, la valeur de la transmittance est de 75 % et la réflectance est de 13% environ. Les valeurs des bandes interdites optiques des couches minces ont été calculées grâce à la méthode de Tauc. Il a été montré qu'en cible froide, la largeur de la bande interdite optique est de 3,13 eV, valeur légèrement plus faible que la valeur théorique de l'anatase à l'état massif (3,2 eV). Cette valeur plus faible du gap optique peut témoigner de défauts structuraux comme des lacunes d'oxygène. Ce résultat est appuyé par le fait que la composition des couches minces synthétisée par cible froide est légèrement sous stœchiométrique ($\text{TiO}_{1.9}$). En cible chaude, la valeur de la bande interdite est légèrement supérieure avec 3,27 eV. Ceci pourrait être dû à une plus grande concentration de porteurs de charges (effet Burstein-Moss).

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'influence des infrarouges sur la vitesse de dépôt, la morphologie, la composition et la cristallinité des couches minces en régime métallique et oxyde a été étudiée.

En régime métallique, les vitesses de dépôt varient linéairement avec la puissance. Les valeurs sont plus élevées en configuration chaude qu'en configuration froide. Les vitesses de dépôt de la cible froide avec source infrarouge sont proches de celles obtenues en cible froide, les infrarouges n'interviennent donc pas dans la vitesse de dépôt. Ces observations sont en accord avec les conclusions du chapitre 3 et 4. Les images MEB en sections transverses sont

toutes similaires mais les vues de surface révèlent une corrélation entre la température de la source infrarouge et la taille des cristallites : plus la température de la source de chaleur est élevée, plus celle-ci sera importante. Les analyses RBS montrent une faible concentration d'oxygène dans les couches minces. Il peut s'agir d'une pollution résiduelle à l'oxygène dans l'enceinte. Avec la cible froide en présence d'infrarouges, la source infrarouge est constamment recouverte d'un film de titane qui joue le rôle de piège à oxygène. En cible chaude, la vitesse de dépôt plus élevée implique un dépôt de titane plus conséquent sur les parois ce qui pourrait également jouer le rôle de piège à oxygène. Il est également probable que le film chauffé, désorbe l'oxygène. Il n'est donc pas possible de conclure sur un réel effet des infrarouges dans la composition des films métalliques de titane, l'effet trouvant plutôt son origine dans l'équipement. Les diagrammes de diffraction X révèlent des couches minces amorphes en cible froide pour 50 W et 100 W et une croissance préférentielle selon le plan (002) de la phase α du titane à 150 W. Les films obtenus en configuration froide avec infrarouge et en cible chaude sont tous cristallisés et montrent plusieurs pics de diffraction de la phase α du titane. Plus la température de la source infrarouge ou celle de la cible augmente, meilleure est la cristallinité. Pour une puissance de 50 W, le pic de diffraction (100) est favorisé. A partir d'une puissance de 100 W, dans les deux configurations la croissance selon le plan (002) est favorisée. Ces deux plans (100) et (002) sont parallèles au plan (100) du substrat de Si. En régime métallique, le rayonnement infrarouge influence la taille des cristallites vus au MEB et la croissance selon les plans (100) et (002) de la phase α du titane.

En régime oxyde, les vitesses de dépôt évoluent linéairement avec la puissance en cible froide et cible froide avec infrarouges et ont des valeurs proches. En cible chaude, la vitesse de dépôt présente une allure parabolique. Ces observations rejoignent les conclusions du chapitre 4 sur l'effet négligeable des infrarouges dans la vitesse de dépôt. Les images MEB en section transverse révèlent des films denses dans les trois configurations. En ce qui concerne les vues de surface, toutes les couches minces synthétisées par cible froide sont similaires quelle que soit la puissance. En revanche, dès lors qu'il y a une source de chaleur (source infrarouge ou cible), les films montrent des cristallites de taille de plus en plus importante avec la montée en température, ce qui rejoint les observations faites en régime métallique. Cependant, l'effet est plus remarquable en régime oxyde qu'en régime métallique, cela peut provenir de la température du film qui pourrait être plus élevée (le dioxyde de titane en couche mince est transparent, tandis que le titane est réfléchissant), il en résulterait alors un rapport $T_{\text{film}}/T_{\text{fusion}}$ plus élevé permettant une meilleure mobilité des atomes. Les spectres RBS donnent une composition systématiquement sous stœchiométrique en configuration froide ($\text{TiO}_{1.9}$). En présence d'une source de rayonnement infrarouge, la composition devient stœchiométrique. Les infrarouges ont donc un impact sur la composition des films d'oxyde de

titane, contrairement aux films métalliques où l'effet provenait davantage du matériel utilisé plutôt que des infrarouges. D'un point de vue cristallographique, les analyses de diffraction ont montré qu'il apparaîtrait nécessaire d'atteindre une certaine température de source de chaleur pour pouvoir cristalliser les couches minces. Il est possible de supposer l'existence d'un rapport vitesse de dépôt/ intensité des infrarouges comme étudié par Grudinin et al [30]. Les diffractogrammes des échantillons obtenus par cible froide et chaude à 150 W montrent que la cible chaude permet d'obtenir un film plus épais et cristallisé pour un même temps de dépôt. La phase cristallisée est la phase anatase du dioxyde de titane. L'étude des couches minces d'1 μm d'épaisseur montre trois films cristallisés dans la phase anatase. En configuration froide, le film est faiblement cristallisé et ne présente que quelques pics faiblement intenses. En cible froide avec infrarouge le film est beaucoup mieux cristallisé avec plusieurs pics intenses dont une croissance préférentielle selon le plan (112). En cible chaude le film a une cristallisation similaire à la configuration froide avec infrarouge sans direction préférentielle de croissance. Les infrarouges jouent donc un rôle dans la cristallinité des couches minces de dioxyde de titane. Du point de vue morphologique, les infrarouges participent à la synthèse de cristallites de plus grande taille. Le rayonnement infrarouge favorise la croissance selon le plan (112) de l'anatase. Par contre, les infrarouges ne participent pas à augmenter la vitesse de dépôt.

Le rayonnement infrarouge peut donc être utilisé dans le but de synthétiser des couches minces (métalliques ou céramiques) constitués de cristallites de taille plus importante, et le cas échéant de produire des films stœchiométriques. La cible chaude apporte en plus de ces derniers éléments, une vitesse de dépôt accrue.

Conclusion Générale

Le but de cette thèse était d'étudier le comportement d'une cible chaude de titane durant la pulvérisation magnétron et ces conséquences sur les couches minces de titane et de dioxyde de titane.

Dans un système de pulvérisation magnétron classique, la chaleur produite par le bombardement ionique sur la cible est évacuée par le système de refroidissement des aimants. De l'autre côté, pour améliorer la morphologie et/ou cristallinité des couches minces, le substrat est souvent posé sur un four pendant le dépôt (recuit « in-situ ») ou dans une étuve après le dépôt (recuit « ex-situ »). Le système de pulvérisation à cathode chaude tend à limiter les dépenses énergétique en exploitant la chaleur provenant du bombardement ionique pour chauffer la couche mince en formation.

Dans une première partie, nous avons traité la cible chaude de manière théorique. Nous avons listé les différents phénomènes physiques occurrents de manière à pouvoir créer un modèle théorique de calcul de la température en fonction de la puissance d'alimentation. Cette étude permet de pouvoir estimer une température finale de la cible ainsi qu'un temps de chauffage nécessaire en fonction de la puissance choisie pour l'expérience : la température n'est pas une valeur régulée dans les expériences, ce modèle est donc à but prédictif. Ce modèle prend en compte le bombardement ionique comme la seule source d'énergie et les pertes d'énergie sont la pulvérisation, le rayonnement ainsi que la sublimation. Nous avons fait le choix d'ignorer les pertes par conduction car les contacts créent une grande résistance thermique. Etant donné que nous travaillons à une pression de 1 Pascal, la convection a été ignorée. Le modèle est corroboré par des facteurs expérimentaux, comme l'émissivité et la tension de cathode. A partir de ceci et du modèle nous avons estimé la température de la cible en fonction de la puissance avec un écart théorie/expérience acceptable (<5%). De ce fait nous obtenons un modèle qui permet de prévoir l'évolution temporelle la température de la cible pour une puissance choisie.

Ce modèle a également permis de pouvoir estimer les pertes en terme de densités de puissances au niveau de la surface de la cible ainsi que l'éjection de matière (vitesse de pulvérisation et de sublimation). La densité de puissance la plus importante est le rayonnement qui évacue donc le plus de chaleur puis la pulvérisation et, lorsque la température est suffisamment élevée, la sublimation. Les valeurs d'éjection par pulvérisation sont cohérentes avec celles observées dans la littérature [106].

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de la cible et du plasma, à travers la vitesse de dépôt, la distribution en énergie de certaines espèces (Ti et

Ti+) et les densités de chaleur/énergie arrivant sur le substrat. Premièrement, nous avons considéré le régime métallique. A partir d'échantillons réalisés en cible froide avec la présence d'une source de chaleur (émettant notamment de l'infrarouge) et en cible chaude, nous avons pu réaliser une étude sur la vitesse de dépôt et sur la morphologie via des clichés MEB. Grâce à ces informations, il a été conclu que les infrarouges ne jouaient aucun rôle sur la vitesse de dépôt et la densité des couches minces, par conséquent les infrarouges n'affectent pas le coefficient de collage. A partir de ça, une étude plus poussée de la vitesse de dépôt a été faite en fonction de la puissance dans les deux configurations à l'aide d'une microbalance à quartz. Les vitesses de dépôt dans les deux configurations sont linéaires et la configuration chaude présente une vitesse de dépôt jusqu'à 20% supérieure à la cible froide (dû en partie à la diminution de l'énergie de liaison et l'augmentation de la tension). Nous avons ensuite observé les espèces présentes en phase gazeuse via un spectromètre de masse. L'énergie des atomes et des ions en phase vapeur n'est pas affectée par la configuration. Cependant le signal est plus intense en configuration chaude, ce qui est en accord avec les observations sur les vitesses de dépôt.

Cette étude a été répétée en régime oxyde. Ce travail a débuté par une étude sur l'hystérésis en fonction de la puissance. L'analyse des largeurs d'hystérésis montre que la température de la cible retarde l'empoisonnement, entraînant un décalage de la transition métal/oxyde. La microbalance à quartz a permis de mettre en évidence qu'une fois que les conditions d'expérience sont fixés, la vitesse de dépôt est stable. Enfin, une étude de fluxmétrie a permis de montrer que la densité de puissance reçue liée au plasma est légèrement plus faible en configuration chaude par rapport à la configuration froide.

Enfin, nous nous sommes intéressés aux conséquences de la cible chaude sur les couches minces de titane et d'oxyde de titane. Il y a eu trois études différentes, la première porte sur l'influence du substrat sur la croissance de couches minces de dioxyde de titane en cible chaude par rapport à la cible froide ; la seconde s'intéresse aux propriétés optiques des couches minces de dioxyde de titane dans les deux configurations ; la troisième observe en détail l'effet de la cible chaude et du rayonnement infrarouge sur des couches minces métalliques et oxydes réalisées sur substrat de silicium.

La première expérience s'intéresse au chauffage des substrats par la cible dans les deux configurations. Les résultats montrent que les substrats ont une température finale trop faible (<400°C) pour conclure à une conséquence sur la mobilité des atomes condensés au niveau de l'interface substrat/couche mince. Le second paramètre étudié fut la vitesse de dépôt. En configuration froide, le substrat va avoir une influence sur la vitesse de dépôt, ce qui n'est pas le cas en configuration chaude. En ce qui concerne la morphologie, en se référant au diagramme de Thornton, les films obtenus en configuration froide ont une croissance de type

Ic. Ceux synthétisés en configuration chaude se situent tous en zone T. D'un point de vue structural, les couches minces obtenues par cible froide sont amorphes lorsque leur épaisseur est inférieure à 300 nm quel que soit le substrat. Les films plus épais ainsi que ceux obtenus en cible chaude montrent l'intégralité des plans réticulaires de l'anatase sur la plage angulaire 20-60° ainsi que les plans (110) et (220) du rutile. Le facteur de texture a été calculé et montre que les substrats n'ont pas d'influence sur l'orientation des cristallites. La configuration quant à elle va avoir une influence sur la cristallisation avec une croissance préférentielle selon le plan (004) de l'anatase en cible froide tandis que la cible chaude favorise la croissance selon le plan (112).

Les analyses optiques de TiO_2 sur substrat de saphir montrent que la cible chaude n'influence pas les propriétés de réflectance ni de transmittance avec valeurs respectives de 13% et 75% dans les deux configurations. Le bandgap a été calculé en utilisant la méthode de Tauc et révèle une largeur de bande interdite de 3,13 eV en configuration froide et de 3,27 eV en configuration chaude. La référence pour de l'anatase massive est de 3,2 eV [126]. La couche mince synthétisée en configuration froide présente alors un « Band Gap Renormalisation » dû à des défaut structuraux (surement dû à des lacunes d'oxygènes, la composition du film est de $\text{TiO}_{1.9}$). Le gap plus élevée du film obtenu par cible chaude peut être dû à l'effet Burstein-Moss.

L'étude de l'effet du rayonnement infrarouge et de la cible chaude ont été observé dans un premier temps en régime métallique puis en régime oxyde.

En régime métallique, les vitesses de dépôts sont linéaires quelle que soit la configuration. La configuration froide et froide avec infrarouges ont des vitesses de dépôt proches, confirmant les observations du chapitre 4. Les analyses de morphologie montrent des sections transverses identiques pour les trois configurations, cependant les vues de surface montrent un accroissement de la taille des cristaux avec la température de la source infrarouge. La caractérisation RBS montre des films faiblement pollués par l'oxygène. La présence d'une source chaude permet de diminuer la concentration en oxygène mais il n'est pas possible de lier cet effet aux infrarouges. L'étude structurale montre des films amorphes en configuration froide pour des puissances inférieures à 150 W. A partir de cette puissance, une croissance préférentielle selon le plan (002) de la phase Ti- α est observée. Les films obtenus par les deux autres configurations sont cristallisés avec plusieurs pics de la phase Ti- α et une croissance préférentielle selon le plan (100) à 50 W et (002) de la phase α du titane pour des puissances supérieures.

En régime oxyde, les vitesses de dépôts sont linéaires en configuration froide et froide avec infrarouges mais prennent une tendance parabolique en configuration chaude. Les images

MEB en section transverses montrent des films denses similaires dans les trois configurations. Les images de surface révèlent, comme en régime métallique, une corrélation entre la température de la source infrarouge (cible ou four) et la croissance des cristallites. Les analyses de composition montrent des films sous-stœchiométriques ($\text{TiO}_{1.9}$) en cible froide et stœchiométrique (TiO_2) dès qu'il y a une source de chaleur. L'étude cristallographique montre qu'une quantité minimum de chaleur est nécessaire pour obtenir la cristallisation de la phase anatase du TiO_2 . Une étude effectuée sur des échantillons d'1 μm montre que les infrarouges favorisent la croissance selon le plan (112) de l'anatase tandis que la configuration chaude permet d'obtenir une cristallisation plus proche de la distribution aléatoire de la poudre.

Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de pouvoir effectuer quelques expériences supplémentaires.

Dans la bibliographie, il est montré que la cible chaude a un comportement différent en présence d'azote par rapport à l'oxygène, une étude avec un autre gaz réactif serait donc intéressante. Avant de changer de gaz réactif, il peut être intéressant de déterminer la profondeur d'oxydation de la cible par diagnostic RBS. En effectuant des recherches bibliographiques sur la spectrométrie de masse, j'ai trouvé qu'il pourrait être intéressant de mesurer la population de Ti_2 et Ti_2^+ afin de déterminer si la cible chaude favorise l'expulsion de dimères. De nombreuses expériences ont été menées avec une cible liquide, un approfondissement de ces recherches sur l'éjection de matière en cible fondue pourrait nous en apprendre davantage sur la physique de la pulvérisation des cibles liquides et de la sublimation/évaporation. Des expériences avec diagnostics optiques de type LIF ou absorption pourraient nous en apprendre davantage, même si cela reste techniquement difficile à accomplir, en raison de la chute brutale de température de la cible lorsque le plasma est éteint. Il a été vu que les couches minces ayant été synthétisées en présence d'infrarouges ont une morphologie de surface différente, il serait judicieux de vérifier l'influence sur la tension de surface des couches minces. Sur ce même raisonnement de cristallisation différente avec des infrarouges, la résistivité électrique serait aussi un point à approfondir. Une étude complémentaire de la réponse des films minces sur saphir aux infrarouges était prévue à ce travail, malheureusement la pandémie a consommé du temps et n'a pas facilité l'accès aux facilités des autres laboratoires à proximité. Ces études devaient fournir des informations sur l'épaisseur réelle des couches minces, du comportement aux infrarouges ($\lambda > 1\mu\text{m}$) et renseigner la phase cristalline synthétisée.

Bibliographie

- [1] E. Sommier, Wall Erosion in 2D Hall Thruster Simulations, 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference & exhibit, Sacramento, California, 9-12 July 2006.
- [2] D. Yu Ion sputtering erosion of channel wall corners in Hall thrusters, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 39, Number 10 (2006)
- [3] M. Britton, Sputtering Erosion Measurement on Boron Nitride as Hall Thruster Material, NASA/TM-2002-211837
- [4] I. D. Boyd, A review of spacecraft material sputtering by Hall thruster plumes, AIAA paper 2001-3353, AIAA 37th Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, Utah, July 2001.
- [5] G.M. McCracken, A review of the experimental evidence for arcing and sputtering in tokamaks, Journal of Nuclear Materials, Volumes 93–94, Part 1, Pages 3-16, ISSN 0022-3115, 1980
- [6] C. Arnas, Characterisation of carbon dust produced in sputtering discharges and in the Tore Supra tokamak, Journal of Nuclear Materials, Volume 353, Issues 1–2, Pages 80-88, ISSN 0022-3115, 2006
- [7] V.A. Abramov, First wall and divertor plate sputtering in a tokamak reactor, Journal of Nuclear Materials, Volumes 162–164, Pages 462-466, ISSN 0022-3115, 1989
- [8] W. R. Grove, Phil. Trans. Royal Soc. London, 142, 87 (1852)
- [9] M. Plücker XIV. On the action of the magnet upon the electrical discharge in rarefied gases, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 16:105, 119-135 (1858)
- [10] D. Mattox, Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Process, 2nd Edition, Elsevier, chap7 p237 (2010).
- [11] J.S. Chapin, Sputtering process and apparatus. U.S. Patent No 4,166,018, 28 août 1979.
- [12] J. Hnilica , P. Klein, M. Šlapanská, M. Fekete and P. Vašina, J. Phys. D: Appl. Phys. 51 095204 Effect of magnetic field on spoke behaviour in HiPIMS plasma (2018)
- [13] P. Sigmund, Appl. Phys. A 33, 141 i52 (1984)
- [14] Y. Yamamura, energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, atomic data and nuclear data tables 62, 149–253 article no. 0005 (1996)
- [15] A. Anders J. Appl. Phys. 121, 171101 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4978350>
- [16] K. Sarakinos Surface & Coatings Technology 204 1661–1684 (2010)
- [17] Cheol Ho Heo, Thin Solid Films 475 183–188 (2005)
- [18] J. Musil, High, Rate Magnetron Sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A 14, 2187 (1996) doi: 10.1116/1.580045
- [19] - W. F. Yang, Appl. Phys. Lett. 102, 111901 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4795763>
- [20] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, Surf. Coat Technol 116-119 Influence of the target temperature on a reactive sputtering process p721-726 (1999)
- [21] J. P. Allain, Collisional and thermal effects on liquid lithium sputtering, PHYSICAL REVIEW B 76, 205434 2007 doi : 10.1103/PhysRevB.76.205434

- [22] V. V. Zhukov, Magnetron Discharge in the Diode with a Liquid-Metal Target (2004)
- [23] G.A. Bleykher, Features of copper coatings growth at high-rate deposition using magnetron sputtering systems with a liquid metal target, Surface and Coatings Technology, Volume 324, Pages 111-120, ISSN 0257-8972, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.065>
- [24] G.A. Bleykher, Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target, Vacuum, Volume 124, Pages 11-17, ISSN 0042-207X, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.11.009>
- [25] Alexander V. Tumarkin, High-current impulse magnetron discharge with liquid target, Surface and Coatings Technology, Volume 293, Pages 42-47, ISSN 0257-8972, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.070>
- [26] G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev, Vacuum 132, Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems 2016
- [27] D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, M. Bestetti, V.P. Krivobokov, A. Vicenzo, S. Franz, M.F. Brunella: Vacuum 143 A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled target 1-7, 2017
- [28] D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, Z. Koishybayeva: Surf Coat Technol 308 High-rate magnetron sputtering with hot target 168-173 (2016)
- [29] D. Mercks, F. Perry, A. Billard Surf Coat Technol 201 Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films (2006)
- [30] V. A. Grudin, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev, V. P. Krivobokov, M. Bestetti, A. Vicenzo, S. Franz Surf Coat Technol 375 Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties (2019)
- [31] J. Cyviene, M. Laurikaitis, and J. Dudonis Lithuanian Journal of Physics vol 44 n 05 effect of magnetron target temperature on deposition rate and structure of Zr–ZrO₂ thin films pp353 358 (2004)
- [32] M. Laurikaitis, J. Cyviene, J. Dudonis, Vacuum 78 Deposition of Zr–ZrOX and Y–YXOY films by reactive magnetron sputtering 395-399 (2005)
- [33] J. Tesař, J. Martan, J. Rezek Surf Coat Technol 206 On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target 1155 1159 (2011)
- [34] G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, A.V. Yuryeva, Technical Physics, Vol. 60, No. 12, pp. 56–61. (2015) DOI: 10.1134/S1063784215120026
- [35] S. Gauter, F. Haase, H. Kersten Thin Solid Films 669 Experimentally unraveling the energy flux originating from a DC magnetron sputtering source 8–18 (2019)
- [36] J. Tesař, J. Martan, J. Rezek Surface & Coatings Technology 206 On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target 1155–1159 (2011)
- [37] P. Beckwith, C. Crane « Two wavelength infrared pyrometer for large and rapid temperature changes », Review of Scientific Instruments 53 (1982)
- [38] J. Branstetter, « Some practical aspects of surface temperature measurement by optical and ratio pyrometer », NASA Technical Note (1966)
- [39] Li J. and LI Z., « Fast Thermography for HT-7U Superconducting Tokamak », Plasma Science & Technology 2 (2000)
- [40] R. Y. Chau, W-S Ho, J.C. Wolfe, D. L. Licon Thin Solid Films 287 Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides 57-64 (1996)

- [41] V. A. Gerasimov, D. K. Kostrin, L. M. Selivanov, A. A. Uhov, A. E. Komlev and E. S. Shutova, J. Phy Conf Ser 729 Method of magnetron target temperature evaluation by analysis of thermal radiation spectrum (2016)
- [42] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, and R. De Gryse J. Appl. Phys. 101, Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides 013301 (2007)
- [43] D. Depla, R. De Gryse Surface and Coatings Technology Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation (2003)
- [44] D. Depla, R. De Gryse Surface and Coatings Technology 183 Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering 190–195 (2004)
- [45] D. Depla, R. De Gryse Surface and Coatings Technology 183 Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: the prediction of the critical reactive gas mole fraction 196–203 (2004)
- [46] D Depla and R De Gryse 2001 Plasma Sources Sci. Technol. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium 10 547
- [47] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse Vacuum 66 Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture 9–17 (2002)
- [48] A. E. Lapshin, V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. E. Komlev, E. S. Shutova, I. L. Myl'nikov, and A. A. Komlev Glass Phy & Chem vol 42, no4 Composition and Structure of Copper Oxide Films Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering with a Hot Target (2016)
- [49] K. K. Ho, K.P. Mohanchandra, G. P. Carman Thin Solid Films 413 Examination of the sputtering profile of NiTi under target heating conditions 1-7 (2002)
- [50] V. I. Shapovalov, V. V. Karzin, A. S. Bondarenko Phys Letter A381 Physicochemical model for reactive sputtering of hot target (2017)
- [51] A. A. Barybin, V. I. Shapovalov, J App Phys 101, Nonisothermal chemical model of reactive sputtering 054905 (2007)
- [52] A. A. Barybin, A. V. Zav'yalov, and V. I. Shapovalov, Glass Phys Chem 38, A Nonisothermal Physicochemical Model of Synthesis of Oxynitrides by Reactive Sputtering Techniques 396-401 (2012)
- [53] R. Behrish, W. Eckstein Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B82 Sputtering yield increase with target temperature for Ag 225-258 (1993)
- [54] G J Ackland J. Phys.: Conf. Ser.402 012001 (2012)
- [55] https://www-liphy.univ-grenoble-alpes.fr/pagesperso/bahram/Phys_Stat/phystat.pdf
- [56] J. Musil, V. Satava, P. Baroch Thin Solid Films 519 High-rate reactive deposition of transparent SiO₂ films containing low amount of Zr from molten magnetron target (2010)
- [57] A. Caillard, M. El'Mokh, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, A.-L. Thomann, Vacuum 147 Energy transferred from a hot nickel target during magnetron sputtering 82-91 (2018)
- [58] D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. A. Grudinin, V. P. Krivobokov, M. Bestetti, M. S. Syrtanov, E. V. Erofeev Surface Coating Technologies 334 Hot target magnetron sputtering for ferromagnetic films deposition 2018
- [59] Y. Chao, J. Bailing, L. Zheng, F. Lin, H. Juan Thin Solid Films 597 Nanocrystalline titanium films deposited via thermal-emission-enhanced magnetron sputtering 117-124 (2015)

- [60] V. I. Shapovalov, A. E. Komlev, A. S. Bondarenko, P. B. Baykov, V. V. Karzin Phys Letter A 380 Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target 882-885 (2016)
- [61] S. Mahieu , P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Thin Solid Films 515 Biaxial alignment in sputter deposited thin films 1229 1249 (2006)
- [62] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, Journal of Vacuum Science & Technology A 21, Microstructural evolution during film growth S117 (2003); doi: 10.1116/1.1601610
- [63] K. Kawamata, Soc Jpn 46 (2003)
- [64] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London,1990
- [65] K. K. Ho, G. P. Carman Thin Solid Films 370 Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target p7 (2000)
- [66] W. F. Yang, Z. G. Liu, Z. Y. Wu, M. H. Hong, C. F. Wang, Alex Y. S. Lee, and H. Gong, Low substrate temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film by magnetron sputtering with target self-heating, Applied Physics Letters 102 111901 (2013)
- [67] J. Xiong, Gu H-s HuK, M-z Hu Influence of substrate metals on the crystal growth of AlN films. Int J Miner Metall Mater 17(1):98–103. (2010) doi:10.1007/s12613-010-0117-y
- [68] V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, R. Chandra Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. J Mater Process Technol 209(7):3444–3451. (2009) doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.08.004
- [69] Chen C-N Fully quantitative characterization of CMOS–MEMS polysilicon/titanium thermopile infrared sensors. Sens Actuators B 161(1):892–900. (2012) doi:10.1016/j.snb.2011.11.058
- [70] J.C. Doll, B.C. Petzold, B. Ninan, R. Mullapudi, B.L. Pruitt Aluminum nitride on titanium for CMOS compatible piezoelectric transducers. J Micromech Microeng 20(2):25008. (2010) doi:10.1088/0960-1317/20/2/025008
- [71] T. Tsuchiya, M. Hirata, N. Chiba Young's modulus, fracture strain, and tensile strength of sputtered titanium thin films. Thin Solid Films 484(1–2):245–250. (2005) doi:10.1016/j.tsf.2005.02.024
- [72] Virginie Trinite. Etude théorique des phases du titane. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X,2006. Français. tel-00125834
- [73] M. Grätzel, Comments Inorg. Chem. The Artificial Leaf, Molecular Photovoltaics Achieve Efficient Generation of Electricity from Sunlight 12, 13 (1991)
- [74] S. Serio, M.E. Melo Jorge, M.J.P. Maneira, Y. Nunes Materials Chemistry and Physics 126 73–81 (2011)
- [75] S. Mráz and J. M. Schneider Journal of Applied Physics Structure evolution of magnetron sputtered TiO₂ thin films 109, 023512 (2011); doi: 10.1063/1.3536635
- [76] P. Ferdinand, « Thermomètres à fibre optique sans contact : pyromètres », r2801 v1, Techniques de l'ingénieur (2003)
- [77] A.-L. Thomann, N. Semmar, R. Dussart, and J. Mathias, Rev Sci Instr 77 (2006)
- [78] P.-A. Cormier, A.-L. Thomann, V. Dolique, A. Balhamri, R. Dussart, N. Semmar, T. Lecas, P. Brault, R. Snyders, S. Konstantinidis, Thin Solid Films IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition (2013)

- [79] P.-A. Cormier, M. Stahl, A.-L. Thomann, R. Dussart, M. Wolter, On the measurement of energy fluxes in plasmas using a calorimetric probe and a thermopile sensor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, 2010, 43(46), 8pp. 465201.10. 1088/0022-3727/43/46/465201. hal-00569747
- [80] A. V. Murthy, B. K. Tsai and R. D. Saunders *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105 293 (2000)
- [81] E Amin-Chalhoub, N Semmar, L Coudron, G Gautier, C Boulmer-Leborgne, A Petit, M Gaillard, J Mathias and E Millon, Thermal conductivity measurement of porous silicon by the pulsed-photothermal method, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 355401 (2011)
- [82] E. Amin-Chalhoub, G. Wattieaux, N. Semmar, M. Gaillard, A. Petit, and C. Leborgne, Improvement of the identification of multiwall carbon nanotubes carpet thermal conductivity by pulsed photothermal method, *J. Appl. Phys.* 112 094322 (2012)
- [83] A. Melhem, D. De Sousa Meneses, C. Andreazza-Vignolle T. Defforge, G. Gautier, A. Sauldubois, N. Semmar, Structural, Optical, and Thermophysical Properties of Mesoporous Silicon Layers: Influence of Substrate Characteristics, *J. Phys. Chem. C*, 121, 7821–7828 (2017)
- [84] E.M. Sparrow, *Radiative Heat Transfer*, p218-220, 1978
- [85] Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter. In: Bromley D.A. (eds) *Treatise on Heavy-Ion Science*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3 (1985)
- [86] M.G Graef, M.E McHenry. *Structure of Materials: An introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry – Second Edition*; Cambridge University Press. Chapitre 11. 2012
- [87] V.K Pecharsky, P. Y Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterisation of Materials – Second Edition*; Springer. Chap7, 8 2008
- [88] R. Graillot-Vuillecot, A.-L. Thomann, T. Lecas, C. Cachoncinlle, E. Millon, A. Caillard, *Vacuum* 181 109734 (2020) doi : 10.1016/j.vacuum.2020.109734
- [89] G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, and A. V. Yuryeva *Technical Physics*, Vol. 60, No. 12, pp. 1790–1795, 2015
- [90] A. O. Borduleva, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev, V. P. Krivobokov, *Acta Polytechnica* 56(6) 425-431 2016
- [91] Henry Louis le Chatelier « Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques », *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, vol. 99, p. 786-789, 1884
- [92] V.V. Karzin, A.E. Komlev, K.I. Karapets, N.K. Lebedev *Surface & Coatings Technology* 334 (2018) 269–273
- [93] I. Setien-Fernandez, T. Echaniz, L. Gonzalez-Fernandez, R.B. Perez-Saez, M. J. Tello, Spectral emissivity of copper and nickel in the mid-infrared range between 250 and 900 °C, *Int. J. Heat Mass Tran.* 71 549–554. (2014)
- [94] A. Anders, J. Andersson *Journal of Applied Physics* 103, 039901 (2008)
- [95] V.V. Gvozdev, M.A. Kurzanov, A.M. Marakhtanov, *Ion Current Transfer in Magnetron Spraying Systems*, *Plasma Physics* Volume 5, Pages 488-492
- [96] T.E. Sheridan, J. Goree, Collisional plasma sheath model, *Physics of Fluids B* Volume 3, Issue 10, Pages 2796-2804, 1991

- [97] Y. Yamamura, N. Matsunami & N. Itoh A new empirical formula for the sputtering yield, *Radiation Effects*, 68:3, 83-87, (1982) DOI: 10.1080/01422448208226913
- [98] R. Behrisch, K. Wittmaack (Eds.), *Sputtering by Particle Bombardment. III. Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications, Topics in Applied Physics*, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [99] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, R. Asomoza *Applied Surface Science* 239 273-278 (2005)
- [100] J.M. Blocher, I.E. Campbell, Vapor pressure of titanium *J. Am. Chem. Soc.*, 71, p. 4040 (1949)
- [101] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique* John Wiley and Sons Inc., New York-London, p. 614 (1962)
- [102] <http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf> page 79
- [103] P.-A. Cormier, A.-L. Thomann, V. Dolique, A. Balhamri, R. Dussart, N. Semmar, T. Lecas, P. Brault, R. Snyders, S. Konstantinidis, IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition, *Thin Solid Films*, Volume 545, Pages 44-49, 2013 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.025>.
- [104] M.F. Modest, *Radiative Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1993
- [105] E. Kaschnitz, P. Reiter, Enthalpy and Temperature of the Titanium Alpha-Beta Phase Transformation. *International Journal of Thermophysics* 23, 1339–1345 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1019817025974>
- [106] Y. Kusumoto, K. Iwata, Numerical study of the characteristics of erosion in magnetron sputtering, *vacuum* 74 (2004) 359-365
- [107] R. Hippler, M. Cada, V. Stranak, Z. Hubicka and C. A. Helm, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 445205 (8pp), (2017) <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8b9a>
- [108] R. Hippler, M. Cada, V. Stranak, Z. Hubicka and C. A. Helm et al. *J. Phys. Commun.* 3 055011 2019
- [109] M. Stepanova, S. Dew Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms*, 215, pp. 357-365 (2004)
- [110] K. Strijckmans, R. Schelfhout, and D. Depla *J. Appl. Phys.* 124, 241101 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5042084>
- [111] C.J. Rosa – Oxygen diffusion in alpha and beta titanium, *Metallurgical Transaction volume 1* september 1970 - 2517
- [112] J. Keraudy et al. / *Applied Surface Science* 357 838–844 (2015)
- [113] V.I. Shapovalov ISSN 1063-7842, *Technical Physics*, Vol. 64, No. 7, pp. 926–932, 2019
- [114] C.N Sayers, N. R Armstrong, XPS of TiO₂ and other electrodes, *Surface Science* 77 (1978) 301-320
- [115] W.O. Groves, *Vapor-Solid equilibria in the Titanium-Oxygen system*, 1954
- [116] M C Barnes, *Surf Coat Tech* 190 321-330, 2005
- [117] Musil et al, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24, 521 (2006)
- [118] J. A. Thornton, *Thin Solid Films*, 54 23-31 (1978)
- [119] M. Lazzeri, *Physical Review B*, Volume 63, 155409, doi: 10.1103/PhysRevB.63.155409

- [120] S. Van Steenberge, W.P. Leroy, D. Depla, Influence of oxygen flow and film thickness on the texture and microstructure of sputtered ceria thin films, *Thin Solid Films*. 553 2–6 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.049>.
- [121] C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of metals: crystallographic methods, principles and data*, p. 205, 3rd rev. ed, Pergamon, Oxford ; New York, 1980.
- [122] J. Tauc (ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*© Plenum Publishing Company Ltd 1974
- [123] J. Tauc and A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10, 569 (1972).
- [124] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of ModifiedSemiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J.Phys.Chem.Lett.*2018, 9, 6814–6817 doi : 10.1021/acs.jpclett.8b02892
- [125] J. I. Ankove, *Optical Processes in Semiconductors*; CourierCorporation, 1971.
- [126] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt *J. Phys.: Condens. Matter* 24 195503 (2012)
- [127] K.-F. Berggren and Bo E. Sernelius. Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors. *Physical Review B*, 24(4) :1971, 1981.
- [128] Elias Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3) :632, 1954.
- [129] P. SCHERRER, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen* (1918) 98.

Robin Gaillot Vuillecot

Pulvérisation magnétron d'une cible chaude de titane : étude du procédé et caractérisation des couches minces métalliques ou d'oxydes

Le procédé de synthèse de couches minces par pulvérisation magnétron est très répandu dans l'industrie. Hors, pour obtenir de meilleures propriétés, les films obtenus nécessitent souvent un recuit. Le procédé de pulvérisation à cible chaude (non refroidie) utilise le bombardement ionique pour chauffer la cible qui rayonne ensuite sur le substrat, permettant de s'affranchir du recuit des films. Ce travail s'intéresse au procédé de pulvérisation magnétron avec une cible chaude de titane et à l'influence de la température de la cible sur : l'érosion, la phase gazeuse, les interactions plasma/substrat et les propriétés des couches minces de Ti et TiO_2 . Les phénomènes physiques intervenant à la surface de la cible ont été modélisés en régime métallique : le bombardement ionique (source d'énergie), la pulvérisation, la sublimation et le rayonnement (pertes d'énergie). Ce modèle permet d'estimer la température finale de la cible et montre que le rayonnement dissipe la majeure partie de la chaleur. L'échauffement de la cible conduit à un accroissement de son érosion impliquant une vitesse de dépôt et une densité des espèces Ti et Ti^+ en phase gazeuse plus élevées. En présence d'un mélange $\text{Ar} + \text{O}_2$, la transition métal/oxyde se décale vers de plus hauts débits d' O_2 en cible chaude et la largeur de l'hystérésis est plus grande. La cible chaude permet de déposer de manière équivalente sur substrat de Si, SiO_2/Si et Ti/Si . Elle n'influe pas sur les propriétés optiques mais induit un gap optique légèrement supérieur. Les infrarouges émis par la cible chaude permettent d'obtenir des films de TiO_2 stœchiométriques, avec de plus gros grains et d'améliorer cristallinité des couches minces.

Mots clés : Magnétron, Pulvérisation, Cible chaude, Titane, Oxyde de titane, Couche mince.

Magnetron sputtering of a hot target of titanium: study of the process and characterization of metal or oxide thin films

The magnetron sputtering thin film synthesis process is widely used in industry. However, to obtain better properties, the films obtained often require annealing. The hot target (uncooled) sputtering process uses ion bombardment to heat the target which then radiates onto the substrate, eliminating the need for film annealing. This work is interested in the magnetron sputtering process with a hot titanium target and the influence of the temperature of the target on: erosion, the gas phase, the plasma / substrate interactions and the properties of thin layers of Ti and TiO_2 . The physical phenomena occurring on the surface of the target were modeled in the metallic regime: ion bombardment (energy source), sputtering, sublimation and radiation (energy losses). This model makes it possible to estimate the final temperature of the target and shows that the radiation dissipates most of the heat. The heating of the target leads to an increase in its erosion involving a higher deposition rate and a higher density of Ti and Ti^+ species in the gas phase. In the presence of an $\text{Ar} + \text{O}_2$ mixture, the metal / oxide transition shifts to higher hot target O_2 flow rates and the width of the hysteresis is greater. The hot target makes it possible to deposit in an equivalent manner on a substrate of Si, SiO_2 / Si and Ti / Si . It does not influence the optical properties but induces a slightly larger optical bandgap. The infrared emitted by the hot target makes it possible to obtain stoichiometric TiO_2 films, with larger grains and to improve crystallinity of thin films.

Keywords : Magnetron sputtering, Hot target, Titanium, Titanium oxide, Thin film

Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux ionisés – UMR 7344

14 rue d'Issoudun 45067 Orléans Cedex 2

