

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCE DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

Présenté Pour Obtenir le Diplôme de Magister en Electronique

Option :

Matériaux pour l'électronique

Par

FOUZI BOUANKA

THEME

***Spectroscopie d'émission optique
(SEO) par analyseur optique
multicanaux d'un plasma basse
pression***

Soutenu le : 29 / 04 / 2008

Devant le jury composé :

<u>Président :</u>	M. BOUCHEMAT	<i>Prof. Université de Constantine</i>
<u>Rapporteur :</u>	S. REBIAI	<i>M.C. Université de Constantine</i>
<u>Examineurs :</u>	S. SAHLI	<i>Prof. Université de Constantine</i>
	A. BELLEL	<i>M.C. Université de Constantine</i>

Remerciements



*Je remercie tout d'abord **DIEU** le tout puissant qui m'éclaire le Bon chemin.*

*Je remercie vivement ma directrice de thèse Madame **SAIDA REBIAI**. Je lui exprime également toute ma gratitude, pour m'avoir proposé ce sujet, mais surtout pour m'avoir encadré et guidé, pour son soutien et ses multiples coups de main.*

Encore une fois mille mercis.

*Je tiens également à remercier Monsieur **M. BOUCHEMAT**, Professeur à l'Université de Constantine d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance.*

*Je remercie doublement Monsieur **S. SAHLI**, Professeur à l'Université de Constantine d'avoir accepté d'être membre de jury. Merci pour ses conseils avisés son optimisme qui permet toujours de faire avancer l'équipe, pour les orientations qu'il a pu me donner.*

*Je Remercie particulièrement Monsieur **A. BELEL** Maitre de conférence à l'Université de Constantine d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je tiens aussi à remercier M^{me} **D. BENZEGUOUTA**, en thèse à l'Université d'ORSAY, Paris, pour les données expérimentales qu'elle nous a envoyées et qui nous ont été utiles pour la réalisation de ce travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **S. MOUISSAT** maitre assistant à l'Université de Constantine. Je le remercie pour son aide lors du calibrage et de la mise en marche du dispositif de spectroscopie d'émission optique.*

*J'exprime également ma gratitude à toute l'équipe du laboratoire **plasma** pour ses encouragements.*

Dédicace



J'offre ce modeste travail :

*A ceux qui m'ont mis au monde, que je respect et qui
m'honorent, ma mère et mon père*

A mes chers frères et sœurs,

*A tout mes amis, ils sont nombreux ils se reconnaîtront
sûrement*

*A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes
études.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

Généralités et mise au point du banc de Spectroscopie d'émission optique.

I-1 Introduction.....	4
I-2 Définitions du plasma.....	4
a- Les électrons	5
b- Les ions	5
c- Les neutres	6
d- Les espèces monoatomiques	6
e- Les fragments moléculaires	6
f- Les Photons	6
I-3 La caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique	7
I-3-1 Principe de la spectroscopie d'émission optique.....	8
I-3-2 L'actinométrie	8
I-4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films élaborés	10
I-4-1 Principe de la spectroscopie IR	11
I-4-2 Modes vibrationnels	15
I-4-3 Banc de caractérisation par FTIR	16
I-5 Mise en place du banc de spectroscopie d'émission optique	17
I-5-1 Dispositif expérimentale.....	17
I-5-2 Mise en marche et calibrage du banc de Spectroscopie d'émission optique.....	22
I-5-3 Procédure de calibrage de la longueur d'onde.....	23
I-6 Conclusion	27

CHAPITRE II

Analyse par spectroscopie d'émission optique de plasmas créés dans des vapeurs d'héxamethyldisiloxane.

II-1 Introduction	28
II-2 La molécule de HMDSO	28
II-3 Le dépôt par PECVD	29
II-4 Conditions de dépôt	30
II-5 Analyse de spectres d'émission optique de plasmas	30
a- Spectres d'émission optique de plasmas créés à partir de vapeurs de HMDSO pur	30
b- Effet de la puissance de décharge	37
c -Effet de l'oxygène additif sur l'évolution des spectres d'émission optique	40
II-6 Analyse par spectroscopie infrarouge de films élaborés à partir de plasmas de HMDSO	43
II-6-a Effet de la puissance de décharge sur la composition des films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO pur	45
II-6-b Effet de l'oxygène additif	48
II-7 Conclusion	51

CHAPITRE III

Analyse par spectroscopie d'émission optique de plasmas créés lors de l'élaboration de films de BST par PVD.

III-1 Introduction	52
III-2 Les matériaux ferroélectriques	52

III- 3 La structure du BST	53
III-4 Les couches minces ferroélectriques	55
III-5 Le dépôt par pulvérisation cathodique	57
III-5-1 La pulvérisation cathodique	57
III-5-2 La pulvérisation cathodique magnétron	58
III-6 Résultats expérimentaux	60
III-6-1 Conditions de dépôt	60
III-6-2 Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO)	61
III-6-2-1 La base de données atomique de spectres (ASD)	62
III-6-2-2 Etude de l'effet de la puissance	65
III-6-2-3 Etude de l'effet de la pression	69
III-6-2-4 Evolution des raies d'oxygène en fonction de la puissance et la pression	70
III-6-3 Analyse par spectroscopie infrarouge de films déposés à partir d'un plasma de BST	73
III-6-3-1 Effet de la pression	74
III-6-3-2 Effet de la puissance de boucle.....	77
III-7 Conclusion	79
Conclusion générale	80

Introduction générale

L'utilisation d'un grand nombre de matériaux pour la fabrication de dispositifs électroniques passe par leur dépôt en couche mince et par l'utilisation de techniques de dépôt compatibles avec les étapes technologiques de la microélectronique. Les méthodes de dépôt par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et PVD (Physical Vapor Deposition), permettent la réalisation de dispositifs à l'échelle micro et nanométrique. En fonction du matériel et des précurseurs existants et/ou accessibles, ainsi que des applications et caractéristique visées pour les couches minces, l'une ou l'autre des techniques sera privilégiée.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à l'étude de deux types de plasmas différents, l'un est organique obtenu à partir de vapeurs de hexaméthildisiloxane « HMDSO » et l'autre est inorganique obtenu lors de l'élaboration de films de BaSrTiO₃ dans une atmosphère d'argon.

Le précurseur organosilicié utilisé dans notre étude est le HMDSO qui est, comme son nom l'indique, un composé organique comportant du silicium. Le HMDSO présente l'avantage d'être généralement non toxique et non explosif. Les films minces obtenus par plasmas d'organosiliciés peuvent avoir des compositions chimiques particulièrement variées. Cette grande diversité justifie leurs utilisations dans des multiples applications industrielles. La technique la plus utilisée pour l'élaboration de couches minces à partir de vapeurs de HMDSO est la technique PECVD, car elle présente plusieurs avantages. En effet, dans les dépôts d'oxydes de silicium cette technique engendre peu de défauts sur les tranches de silicium et permet :

- L'utilisation de substrats sensibles à la température.
- L'élaboration de films minces de propriétés physiques et électriques générales.

Dans notre travail le deuxième type de plasma étudié est un plasma inorganique créé lors de l'élaboration d'un matériau ferroélectrique qui est le BaSrTiO₃, appelé BST. En effet l'utilisation de ces matériaux pour les condensateurs et les capteurs a permis de les introduire dans nombreuses applications,

Introduction générale

particulièrement dans les mémoires non volatiles ferroélectriques, comme dans les cartes à puces dites intelligentes. Les matériaux ferroélectriques, dont la particularité est d'avoir une permittivité diélectrique relative variable sous l'effet d'un champ électrique statique, doivent permettre de réaliser des systèmes accordables en fréquence. Dans le cadre de ce travail la technique de dépôt utilisé pour l'élaboration des films de BST est la pulvérisation cathodique magnétron, qui est un procédé de dépôt physique PVD, couramment utilisé pour l'élaboration de films minces ferroélectriques en industrie à cause de son faible budget thermique.

L'analyse de la phase gazeuse des deux types de plasmas étudiés est effectuée par la spectroscopie d'émission optique (SEO). Notre objectif est d'identifier les espèces émissives créées dans les deux phases gazeuses et de suivre leur évolution en fonction des paramètres de la décharge comme les puissances, les pressions et les taux d'oxygène additif dans le cas de plasma d'HMDSO.

Le contrôle du dépôt et de la qualité des films élaborés est étudié par l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau. nous nous sommes intéressé à cette analyse dans le but de faire une corrélation avec les résultats de l'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique.

Pour cela nous avons partagé ce mémoire en trois chapitres.

- Le premier chapitre comportera deux parties : la première sera consacrée à des brefs rappels sur la composition du plasma et les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la description du banc de caractérisation par spectroscopie d'émission optique. Nous présenterons aussi les étapes que nous avons suivies pour le calibrage de ce dernier.
- Dans le second chapitre, nous présenterons les résultats de notre analyse de spectres d'émission optique de plasmas créés dans un réacteur RCER à partir de vapeur d'HMDSO en mélange avec différents taux d'oxygène additif, pour des puissance de charge variées. Nous ferons par la suite, une corrélation avec les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge de films élaborés dans les conditions de plasma étudiés.

Introduction générale

- Le troisième chapitre sera consacré aux résultats d'analyse par spectroscopie d'émission optique de plasmas créés lors de l'élaboration par PVD de films de BST sous une atmosphère d'argon, pour différentes pressions de travail et puissances RF de la boucle. Nous donnerons ces résultats en termes d'évolution des rapports d'intensités ion / neutre de certaines raies choisies pour chacun de éléments présents dans le plasma, en fonction de la puissance et la pression. enfin nous terminerons le chapitre par une corrélation avec les résultats d'analyse par spectroscopie de films élaborés en fonctions des conditions de plasma.

Une conclusion générale fera la synthèse des principaux résultats obtenus

I-1 Introduction

De nombreuses techniques de caractérisation ont été développées pour le diagnostic de plasmas froids, telle la mesure des densités électriques et ioniques par sonde de Langmuir et l'analyse par spectroscopie infrarouge des liaisons chimiques présentes dans le gaz [1].

Parmi ces techniques, la spectroscopie d'émission optique (SEO) reste l'une des plus utilisées et des plus simples à mettre en œuvre [2]. Elle permet d'analyser les espèces radiatives du plasma sans perturber ce dernier.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la phase gazeuse de plasmas, créés dans des vapeurs organosiliciées tels que l'héxaméthylidisiloxane « HMDSO » et des plasmas créés dans des vapeurs non organiques telles que le BST (Ba Sr Ti O₃), à travers l'analyse de spectres d'émission optique relevés pour différentes conditions de décharge.

Après des brefs rappels sur la composition du plasma et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, nous consacrons la deuxième partie de ce chapitre à la description du banc de caractérisation par spectroscopie à émission optique. Nous présenterons les étapes que nous avons suivies pour la calibration de ce dernier à l'aide de lampes émissives (à cadmium ou à mercure) dans le spectre de raies est connu.

I-2 Définitions du plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière après le solide, le liquide et le gaz. Il représente près de 99% de l'univers. Il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, intérieur des étoiles....), soit en laboratoire où il est généralement produit par des décharges électriques [3].

Le champ électrique qui produit la décharge plasma peut être :

- Continu.
- Basse fréquence (de l'ordre du KHz).
- Radio fréquence (13.6MHz).
- Micro-onde (fréquence de l'ordre du GHz).

Le plasma est composé d'un mélange d'électrons, d'ions, de radicaux, de particules neutres (dans leurs états fondamentaux ou excités) et des photons et ne peut être qualifié de plasma que si les charges positives et négatives s'équilibrent, c'est-à-dire si l'ensemble est globalement électriquement neutre. Cette propriété est connue sous le nom "quasi-neutralité". Cependant, au voisinage d'une particule chargée (sphère de Debye) ou d'une surface (zone de gaine), la neutralité électrique n'est plus satisfaite. Contrairement à un gaz, un plasma et donc un conducteur électrique du fait de la présence des particules chargées libres.

Les constituants d'un plasma sont différents par leurs masses et leurs charges [4], on distingue:

a) Les électrons

Ils représentent le véritable moteur des décharges électriques. Ils sont responsables des principales réactions produites dans le plasma. Comparés aux ions, les électrons répandent aux perturbations électriques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes (surtout en haute fréquence). Leur comportement ainsi que leurs énergies dépendent, en grande partie, de la nature du gaz précurseur, de la pression et de la puissance de la décharge [4].

b) Les ions

A l'inverse des électrons, les espèces ioniques dans un plasma sont très variées. Lorsque la décharge électrique est très puissante les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par contre dans les décharges traditionnelles (faible puissance) les ions sont en général une fois chargés.

Les ions existent principalement sous forme d'ions positifs, mais il n'est pas exclu la présence d'ions négatifs dans le cas des gaz électronégatifs (oxygène, halogène).

A cause de leur importante masse et ainsi de leur faible mobilité, leur comportement est très différent de celui des électrons. Il dépend de la fréquence du champ électrique d'entretien, de la décharge et de la densité électronique. Dans un plasma froid, la concentration des ions est environ 10^4 fois plus faible que celle des neutres [4].

c) Les neutres

Dans un plasma les neutres sont majoritaires et ils sont responsables de la formation des dépôts solides, puisque leurs interactions avec les électrons peuvent produire des ions, des radicaux ou des espèces excitées. Les particules peuvent être soit dans l'état fondamental, soit dans une série d'états excités.

d) Les espèces monoatomiques

Elles peuvent exister dans des états électroniques radiatifs ou métastables. Les états radiatifs se désexcitent vers l'état fondamental par émission de photons ultra-violet ou visibles et les états métastables ne se désexcitent que lors des collisions avec les parois ou d'autres particules. Les espèces multi-atomiques occupent des états vibrationnels ou rotationnels, car leur degré de liberté est plus élevé.

e) Les fragments moléculaires

Un plasma contient un grand nombre de fragments moléculaires qui peuvent être des atomes simples (H, O, ..) ou d'édifices moléculaires plus complexes parmi lesquels on reconnaît les radicaux de la chimie traditionnelle (CH₃, CH₂, CH) [4].

f) Les Photons

Les plasmas sont des sources abondantes de photons émis par la désexcitation des états électroniques. Ces photons sont caractérisés par des longueurs d'ondes (ou fréquences) dépendant des espèces émissives. Ils sont donc porteurs d'information sur la composition du plasma. La quantité de photons émis par le plasma peut représenter une part notable de l'énergie dissipée dans la décharge.

Comparés aux électrons qui ont une masse beaucoup plus faible que celle des autres particules: ($m_H / m_e = 1836$, avec m_H : masse d'atome d'hydrogène et m_e : la masse de l'électron), les ions et les neutres sont appelés particules lourdes. Compte tenu de l'énergie importante des particules dans un plasma, les particules lourdes, ou tout du moins certaines d'entre elles, peuvent se trouver dans un état excité pendant des temps de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8}

Elles se désexcitent vers un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon [5]. Cette émission de photon est en grande partie responsable de la luminosité du plasma.

Par ailleurs, compte tenu de leur faible masse, les électrons sont plus rapides que les autres particules. Ainsi lorsqu'ils sont influencés par le champ électrique, ils accumulent de l'énergie cinétique, puis s'accélèrent. Cela produit des chocs avec les différentes espèces dans le plasma. Ils sont donc les précurseurs de toutes les réactions qui s'y produisent avec les espèces lourdes (atomes ou molécules) [5] et dont les plus importantes :

- L'ionisation des espèces neutres (atome A ou molécule M)



- La dissociation des molécules (AB).



- L'excitation directe par impact électronique d'un atome A.



- L'excitation par impact électronique dissociatif d'une espèce AB



- L'excitation par recombinaison



I-3 La caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique

Parmi les différentes techniques de diagnostic du plasma, la spectroscopie d'émission optique (SEO) est la plus couramment utilisée car elle est non perturbatrice et permet souvent une détermination directe et en temps réel des espèces (neutres ou ioniques) excitées radiatives présentes dans le plasma [6].

I-3-1 Principe de la spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique consiste à analyser l'intensité des rayonnements émis lors de la désexcitation radiative des espèces présentes dans le plasma. Cette méthode permet de connaître la nature de ces espèces (ions, molécules, radicaux) et, sous certaines hypothèses, leurs concentrations relatives par actinométrie. Les radiations électromagnétiques (UV, lumière visible, infrarouge) émises par un plasma proviennent de la désexcitation radiative d'espèces excitées. L'excitation résulte généralement d'une collision électronique qui peut s'accompagner ou non d'une dissociation pour les molécules (excitation dissociative). L'espèce excitée se désexcite alors vers un état d'énergie plus faible, éventuellement l'état fondamental, en émettant une radiation, qui est la raie d'émission caractéristique de la transition. En effet, la désexcitation d'une espèce excitée X^* dans un plasma produit un photon d'énergie $h\nu$, soit à la longueur d'onde $\lambda = c / \nu$, selon le processus :



L'ensemble des photons émis par toutes espèces radiatives présentes constitue alors le spectre d'émission optique et l'ensemble des raies d'émission des atomes est donné dans des tables où sont portées toutes les caractéristiques comme l'énergie seuil, l'intensité relative des raies, les niveaux quantiques des états excités où la probabilité de transition. Les longueurs d'ondes de désexcitation étant connues pour une espèce X donnée, les spectres recueillis permettent alors d'identifier les espèces radiatives présentes.

I-3-2 L'actinométrie

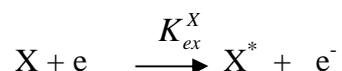
Pour obtenir des informations sur les espèces dans leur état fondamental, on fait souvent recours à l'actinométrie. Cette technique consiste à ajouter dans la décharge une faible proportion d'éléments chimiques inertes, l'argon dans notre cas, appelé actinomètre, dont la concentration est connue. Cet ajout est effectué afin d'estimer la densité d'une espèce X dans son état fondamental en mesurant le rapport des intensités d'émission de l'espèce X et de celle de l'argon Ar , I_x / I_{Ar} .

Pour avoir une relation de proportionnalité entre I_x / I_{Ar} , les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- **Hypothèse 1:** l'actinomètre (Ar) ne modifie pas la décharge.
- **Hypothèse 2:** Ar* et X* sont formés par impact électronique à partir de leur niveaux fondamentaux.
- **Hypothèse 3:** les sections efficaces d'excitation de X et d'Ar ont même seuil et même allure en fonction de l'énergie des électrons [7].

Cas simple

Soit l'espèce X dans son état fondamental. On suppose qu'elle est excitée par impact électronique (**Hypothèse 2**) selon la relation suivante:



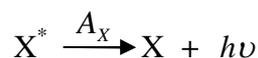
Avec K_{ex}^X le coefficient d'excitation de la réaction, qui se calcule à partir de la formule:

$$K_{ex}^X = \int_{E_i}^{+\infty} \sigma_{ex}^X(E) f(E) v(E) dE$$

Où E est l'énergie des électrons, f(E) la fonction de distribution en énergie des électrons,

σ_{ex}^X la section efficace d'excitation et $v(E)$ la vitesse des électrons égale à $(2E/m_e)^{1/2}$.

On suppose alors que le processus de désexcitation est exclusivement radiatif:



Avec A_X le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de l'état excité vers l'état fondamental. L'intensité d'émission de la raie correspondante, à la longueur d'onde λ , est proportionnelle à $[X^*]$:

$$I_X = \frac{hc}{\lambda_X} A_X [X^*]$$

L'équation de bilan pour l'espèce X^* , à l'état stationnaire, peut s'écrire:

$$\frac{d[X^*]}{dt} = n_e K_{ex}^X [X] - A_X [X^*] = 0$$

Soit :

$$I_X = \frac{hc}{\lambda_X} n_e K_{ex}^X [X]$$

Si on effectue le même raisonnement pour l'actinomètre Ar, on arrive à l'expression suivante pour le rapport I_X / I_{Ar} .

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_X} \frac{K_{ex}^X [X]}{K_{ex}^A [A]}$$

Soit :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{\lambda_A [X] \int \sigma_X(E) f(E) \sqrt{E} dE}{\lambda_X [A] \int \sigma_A(E) f(E) \sqrt{E} dE}$$

Ainsi, l'actinomètre permet de s'affranchir de la distribution en énergie $f(E)$ qui n'est pas toujours connue. En effet, si l'hypothèse 3 est vérifiée, à savoir que les sections efficaces ont un même seuil et une même allure, le rapport des intégrales est une constante indépendante des conditions du plasma. On a alors tout simplement [8]:

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = C_{ste} \frac{[X]}{[A]}$$

I-4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films élaborés

L'utilisation de la technique de la spectroscopie d'émission optique nous renseigne sur les espèces actives dans la phase gazeuse, cependant elle ne délivre pas de concrètes informations concernant la formation et la structure des films déposés. Pour cela nous avons fait appel à une autre méthode de caractérisation qui est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [9].

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration.

Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000cm¹[10].

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [11].

I-4-1 Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le

matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption. La figure I-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [12].

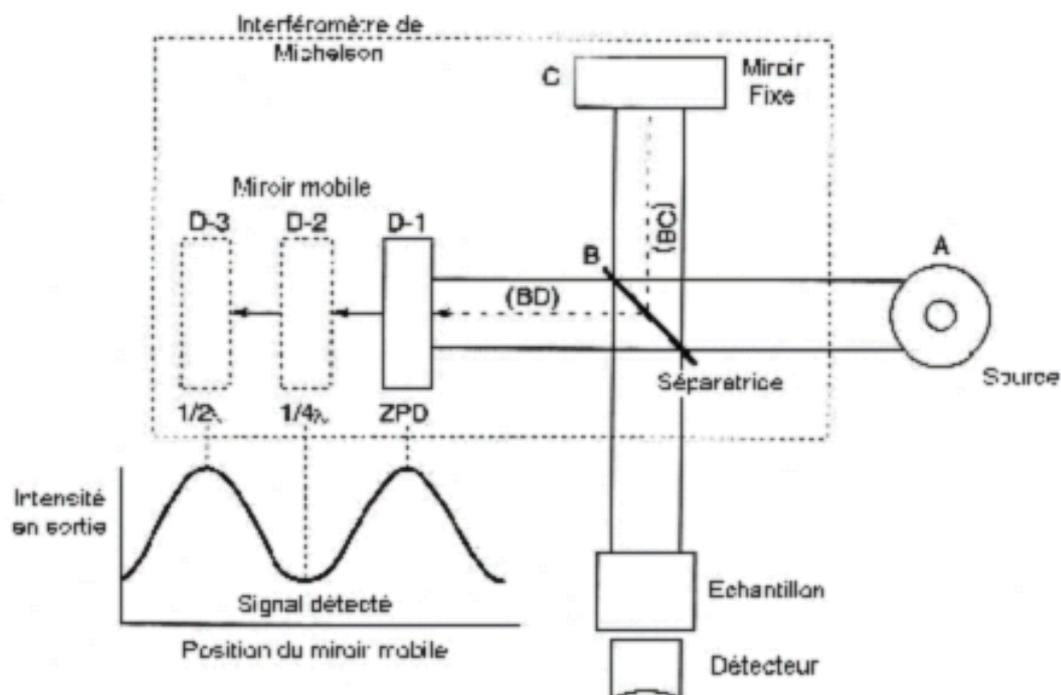


Figure I-1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure I-2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

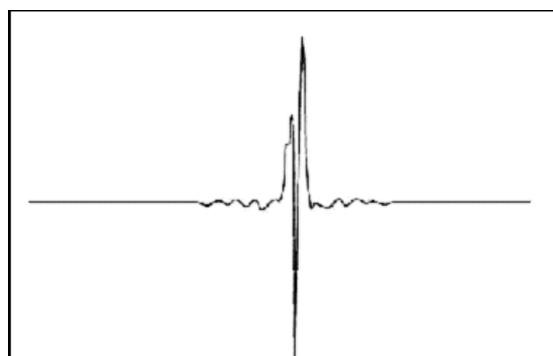


Figure I-2: Interférogramme en sortie du détecteur.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. La transformation de l'interférogramme en spectre est effectuée automatiquement par le logiciel de pilotage de la mesure (figure I-3).

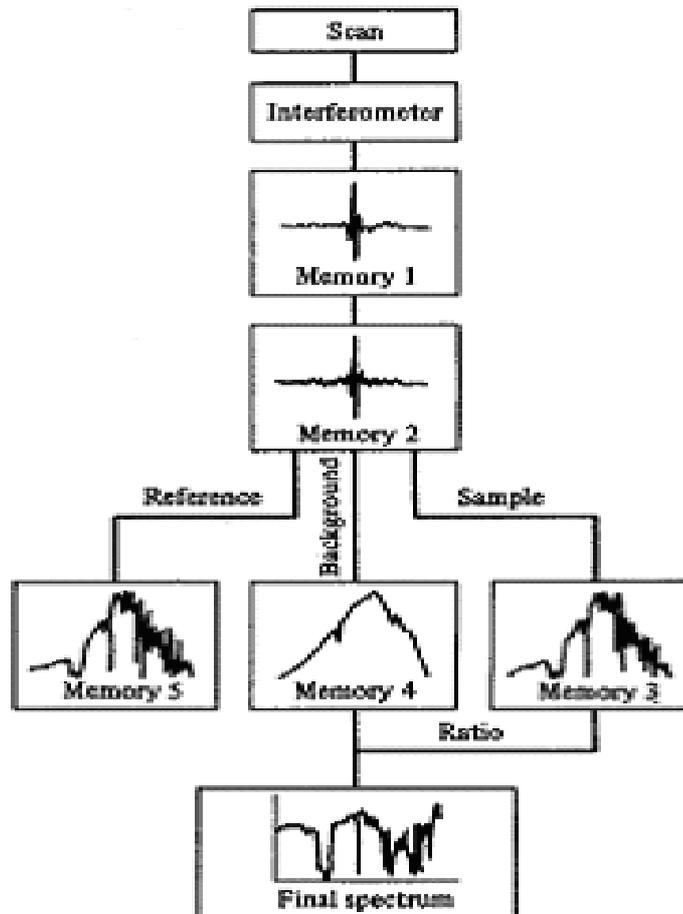


Figure I-3: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier assistée par ordinateur [12].

Il est donc nécessaire d'effectuer un Background avant chaque mesure (spectre pris avant chaque mesure), et contenant les absorbances non liées à l'échantillon proprement dit (air, O₂, CO₂ etc....). Cette constante est éliminée du spectre de mesure par l'ordinateur qui effectue une simple soustraction. La figure I-4 montre un exemple de spectre ainsi obtenu.

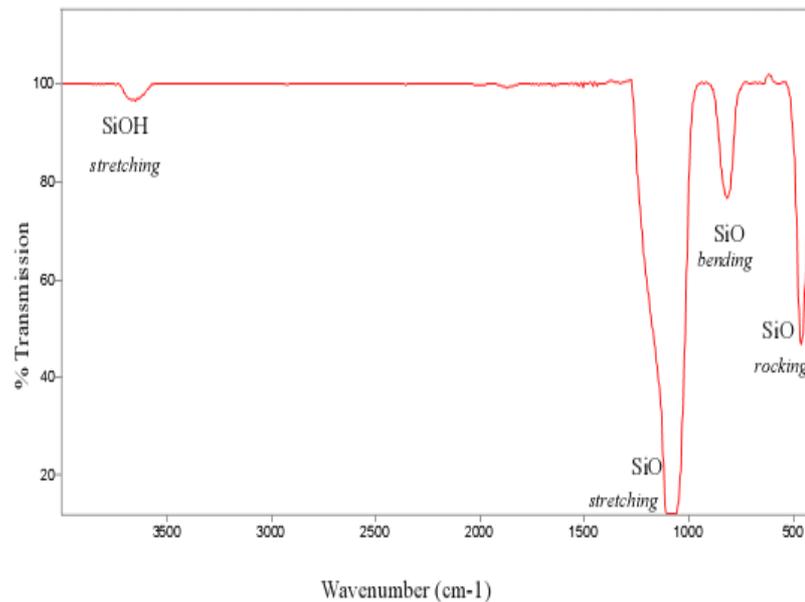


Figure I-4: Exemple de spectre infrarouge d'une couche de type silice.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [13] :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

I-4-2 Modes vibrationnels

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan [14].

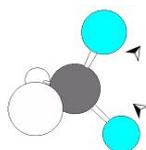


Figures I-5 (a, b) : modes de vibration

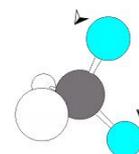
Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire: symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Dans le cas du groupement méthylène (CH_2), par exemple, ces différents modes vibrationnels sont illustrés par les configurations atomiques suivantes:

a) Les élongations

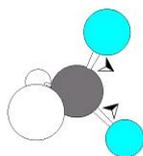
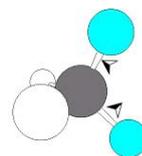
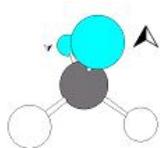
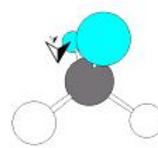


Elongation symétrique à 2853cm^{-1}



Elongation asymétrique à 2926cm^{-1}

Les élongations requièrent généralement des énergies plus hautes (fréquences plus hautes) que les déformations angulaires.

b) Les déformations angulaires dans le planCisaillement (symétrique) à 1465 cm^{-1} balancement (asymétrique) à 720 cm^{-1} **c) Les déformations angulaires hors du plan**Torsion (symétrique) à $1150\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ hochement (asymétrique) à $1150\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ **I-4-3 Banc de caractérisation par FTIR**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour l'acquisition des spectres infrarouge des films élaborés par les deux techniques utilisées dans notre étude (PECVD et PVD) est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Thermo Nicolet Avatar 360 doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm . Il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre final correspond à une moyenne de 30 à 60 balayages enregistrés.



Figure I-6 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

I-5 Mise en place du banc de spectroscopie d'émission optique

Différents types de spectromètres peuvent être utilisées pour l'acquisition de spectres d'émission optique de plasma. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la calibration de cette acquisition est disponible au sein de notre laboratoire.

Nous consacrons ce paragraphe à sa description puis nous exposons les étapes par lesquelles nous sommes passés pour le calibrage du monochromateur en nous servant de lampes émissives à cadmium (Cd) ou à mercure (Hg) dans les spectres de raies sont connus.

I-5-1 Dispositif expérimentale

Le banc de caractérisation par spectroscopie d'émission optique utilisé pour l'analyse de la phase gazeuse de plasmas créés dans un réacteur BF est schématisé sur la figure I-7.

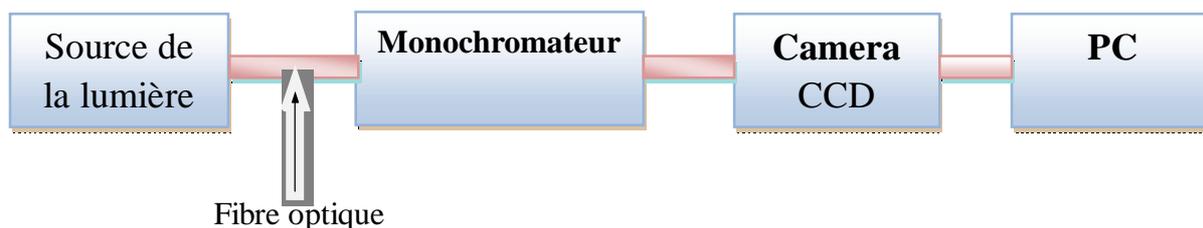


Figure I-7 : Le schéma synoptique complet du dispositif expérimentale utilisé pour diagnostique de plasmas par spectroscopie d'émission optique

Il est constitué de quatre éléments principaux :

- La source de radiations (réacteur plasma ou lampe)
- Le câble optique qui assure le transport du faisceau lumineux vers le monochromateur.
- Le monochromateur de type **Spectral Prp 500i**.
- La camera CCD de type **TE/CCD** pour l'acquisition de l'image.

a- Le réacteur

Le réacteur, disponible dans notre laboratoire, utilise les basses fréquences pour la génération de plasmas. Sa fréquence de travail est de 19kHz et le signal est délivré avec une amplitude maximale de 18 Volts. Les plasmas peuvent être générés avec des puissances de décharge de l'ordre de 6 à 20 Watts et le groupe de pompage relié à l'enceinte permet des pressions de travail de 0.2 à 0.8 mbar ⁽¹⁾.

Le réacteur est composé d'une enceinte en verre de forme cylindrique de 260mm de hauteur et de 310mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique en aluminium de 340mm de diamètre. Il est couvert par un autre plateau métallique de 320mm de diamètre. Les deux plateaux sont percés de divers trous afin d'établir des connexions électriques et d'introduire des gaz dans l'enceinte de façon contrôlée. Son schéma est illustré sur la figure I-8.

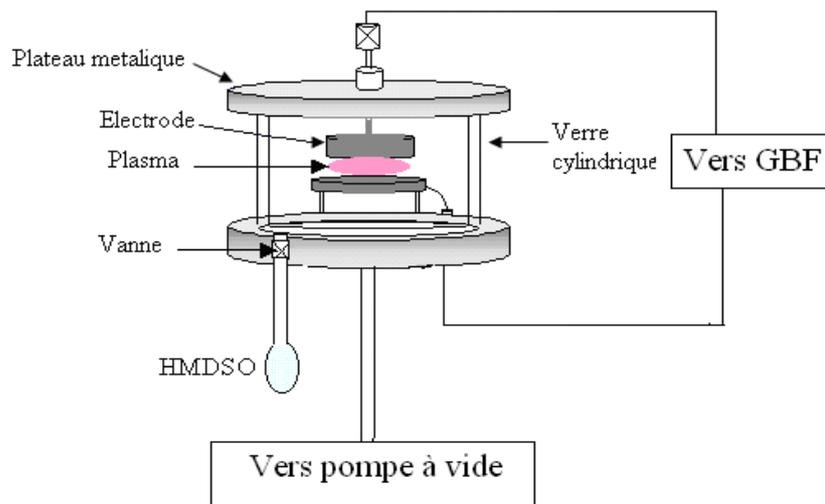


Figure I-8: Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par plasma avec décharge Basse- Fréquence (BF).

(1) : 1mbar=100 Pa =750.06 mTorr= 10⁻³atm.

b- Le câble optique

Le câble optique, fixé à un hublot en quartz de la chambre de décharge, assure le transport du faisceau lumineux du plasma vers la fente d'entrée du monochromateur. Il est constitué d'un ensemble de fibres optiques de silice dont le domaine spectral permet la transmission des radiations de longueurs d'ondes de l'ultra violet et du visible.

c- Le monochromateur et ses accessoires

Le monochromateur utilisé est de type **SpectralPrp 500i**, à trois réseaux plans. C'est un spectromètre qui isole une bande spectrale spécifique à un moment donné. Cette bande peut être fixe, comme il peut balayer de façon continue un domaine donné de longueurs d'ondes, ou encore il peut se déplacer séquentiellement d'une bande à une autre.

Le réseau de diffraction est utilisé comme prisme pour étudier la composition spectrale de l'onde émise par la source (plasma ou lampe). Il consiste en une série de traits périodiques et parallèles sur une surface plate. Sa caractéristique principale est sa période a donnée souvent sous la forme de nombre de périodes par unité de longueur ($n=1/a$). Ces traits qui peuvent être des fentes qui diffusent la lumière en dehors de la direction incidente imposent une variation périodique, en amplitude et phase à une onde incidente. Ceci est illustré sur la figure I-9 suivante.

Les formules du réseau qui traduisent les conditions pour lesquelles l'intensité est maximale, sont données par:

$$\blacktriangleright \sin(\alpha) - \sin(\beta) = k.n.\lambda$$

Quand le faisceau incident et le faisceau diffracté sont de part et d'autre de la normale au réseau [15].

$$\blacktriangleright \sin(\alpha) + \sin(\beta) = k.n.\lambda$$

Quand les faisceaux incident et diffracté se situent du même côté de la normale du réseau.

Ou : α : L'angle d'incidence.

k : Entier positif ou négatif appelé "ordre".

β : L'angle de diffraction.

Pour une efficacité importante et optimale d'un réseau, il faut que $\alpha = \beta = \theta$ implique que

$$2 \cdot \sin \theta = k \cdot n \cdot \lambda$$

Dans le cas du montage que nous avons étudié le monochromateur est à réseau plan. Dans ce cas des miroirs concaves sont alors utilisés pour le réglage des entrées et sorties des faisceaux lumineux.

Le choix des raies est obtenu par rotation du réseau sur son axe (figure I-10). L'utilisation d'un PC permet de gérer le déplacement en longueur d'onde et de contrôler la rotation du moteur pour obtenir une longueur d'onde donnée.

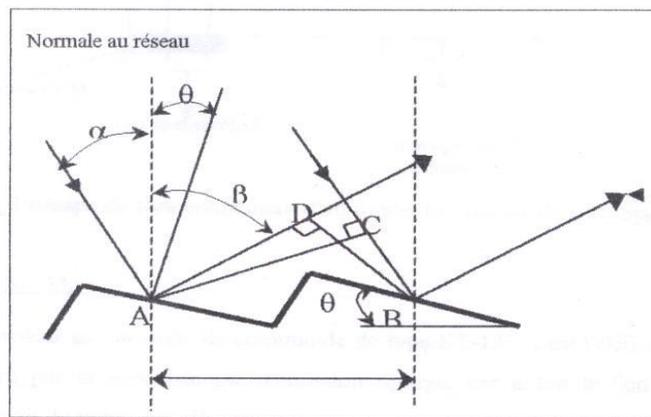


Figure I-9 : Diffraction de la lumière sur un réseau plan

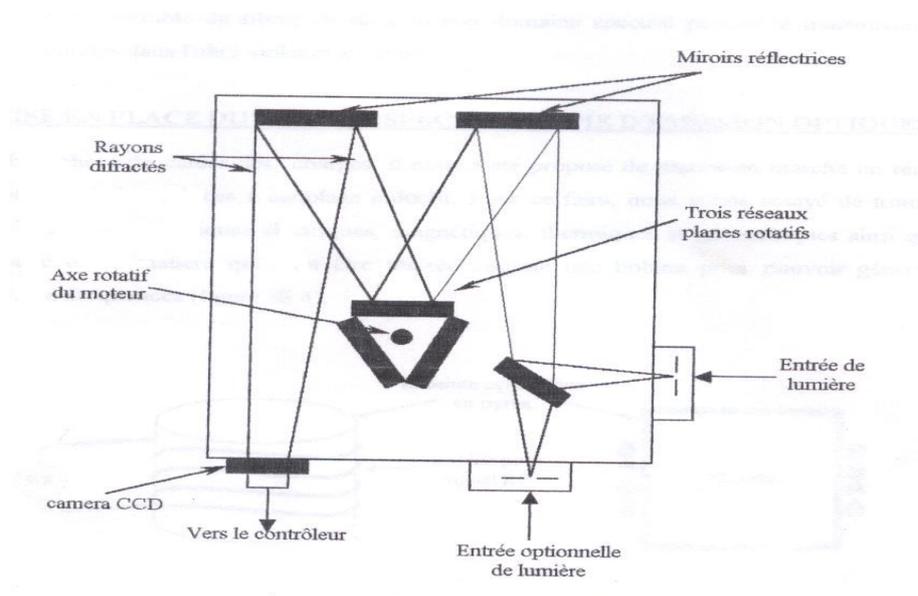


Figure I-10: principe de fonctionnement d'un monochromateur de type SpectraPro-500i [16].

d- La camera CCD

La camera numérique, utilisée pour capter le signal optique, est une matrice CCD "Charge Coupled Device", soit un dispositif à transfert de charges. La camera CCD présente une très grande sensibilité par rapport aux émulsions photographiques et peut être adaptée à différentes fenêtres spectrales des rayons X à l'infrarouge.

La camera CCD se présente sous forme de matrice à deux dimensions. Son élément de base est une structure Métal-Oxyde-Semiconducteur qui fonctionne sur le principe d'une capacité permettant le stockage de charges générées par l'absorption de photons incidents. La lecture consiste à amener ces charges en séquences vers la broche de sortie de la CCD. Sa taille est donnée en nombre de pixels qui définissent la résolution des images sur une optique donnée.

En plus de ces éléments principaux, le banc de caractérisation comprend :

i- Le contrôleur ST-133

Le contrôleur est une unité de commande de type **ST -133**. C'est l'élément principal dans le banc de mesure pour la spectroscopie d'émission optique, car il fait le lien entre les différents appareils. Il assure les rôles suivants :

- L'alimentation de la camera CCD.
- Le choix de la gamme spectrale.
- L'acquisition des images avec une grande vitesse (rapidité supérieure à 1Mpixel/s).
- Le stockage et le traitement des spectres par l'intermédiaire du logiciel **Winspec/32**.
- La conversion de l'image acquise par la camera en données digitales à travers des convertisseurs Analogiques/ Numériques [17].

ii- Le Pc de pilotage

Le banc de spectroscopie d'émission optique est piloté par un PC équipé d'une carte IEEE488 installée sur son port PCI. Cette carte assure l'interfaçage entre le PC, le contrôleur et le monochromateur comme l'illustre la figure I-11.

La carte (IEEE488) permet d'assurer :

- La commande des moteurs du monochromateur afin de permettre son positionnement à une longueur d'onde donnée et de choisir le réseau pour fixer la résolution du monochromateur en longueur d'onde.
- Le transfert de données (spectres, image) de la camera CCD vers le micro-ordinateur afin de les sauvegarder dans des fichiers pour pouvoir les manipuler par ailleurs.

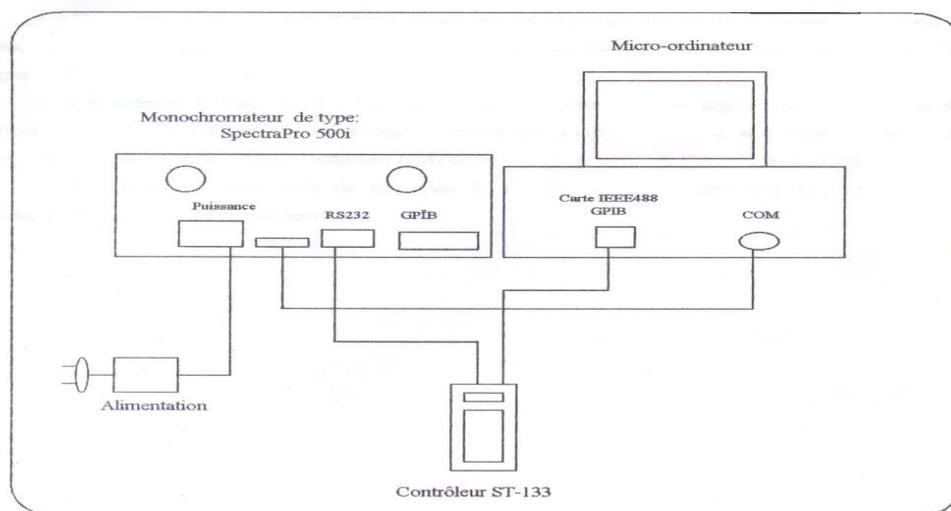


Figure I-11: Mise en place du dispositif de spectroscopie d'émission optique et réalisation des connexions nécessaires.

I-5-2 Mise en marche et calibrage du banc de spectroscopie d'émission optique

Après la mise en place des différents éléments composant le banc de spectroscopie d'émission optique, nous avons installé sur le PC le logiciel **WinSpec/32** fourni avec l'appareillage. Ce logiciel permet l'acquisition, le stockage et le traitement des données issues du système de mesure « Princeton Instrument ».

A travers, la commande du monochromateur, il permet la sélection de la mesure pour une longueur d'onde principale et largeur choisie de l'intervalle qui la contient. Ce logiciel assure la présentation de l'image de la lumière prise par la CCD soit sous forme

d'une image brute ou sous forme d'un spectre d'émission optique (l'axe des abscisses est celui des longueurs d'ondes, et l'axe des ordonnées et celui des intensités).

Avant toute analyse correcte du spectre d'émission optique relevé à l'aide de ce banc de caractérisation l'utilisateur doit passer par une étape de calibrage qui consiste à adapter un spectre acquis par mesure à partir d'une source de lumière identifier (source de référence) à son spectre réel donné dans la littérature (data book). Cette étape de calibrage doit être effectuée pour chaque nouvelle longueur d'onde principale sélectionnée [18].

Le menu « **calibration** » du logiciel **WinSpec/32** nous guide dans la procédure à suivre pour aboutir à ce résultat. Ce menu peut être appelé en cliquant sur la touche « **calibration** » à partir du menu principale du logiciel. Le menu du calibrage contient deux touches **Setup** et **Usage** qui font appel à une situation du calibrage précédente et au choix de l'unité (nm, cm^{-1} ...) de calibrage respectivement.



Figure I-12: menu de calibration

I-5-3 Procédure de calibrage de la longueur d'onde

Avant qu'un calibrage de la longueur d'onde ne soit exécuté, il est nécessaire de charger un spectre ou d'en acquérir un. Pour les bons résultats du calibrage, on doit choisir sur le spectre, des pics dont les longueurs d'onde sont connues. Un calibrage exige au moins deux points définis par image élémentaire (pixel) et par les unités choisies. Naturellement plus le nombre de points utilisé est grand, plus précis est le calibrage de la mesure. Le calibrage idéal de spectre se fait avec le choix d'un pic au début du graphe, un à la fin du graphe et un à mi-chemin entre les pics. Nous avons utilisé comme référence pour le calibrage le spectre d'émission d'une lampe de Mercure-Argon. Ce spectre, qui est donné sur la figure I-13. Peut servir comme base pour un bon calibrage dans beaucoup de situations.

Une fois que le spectre du calibrage est affiché sur l'écran nous devons passer aux étapes suivantes :

- i) Effectuer Un clic sur **setup** dans le menu du calibrage pour ouvrir la boîte du dialogue de la situation du calibrage. Si un calibrage antérieur est sauvegardé dans les fichiers, les valeurs du calibrage seraient inscrites. Si aucun calibrage antérieur n'est sauvegardé par défaut, aucune valeur ne serait inscrite.

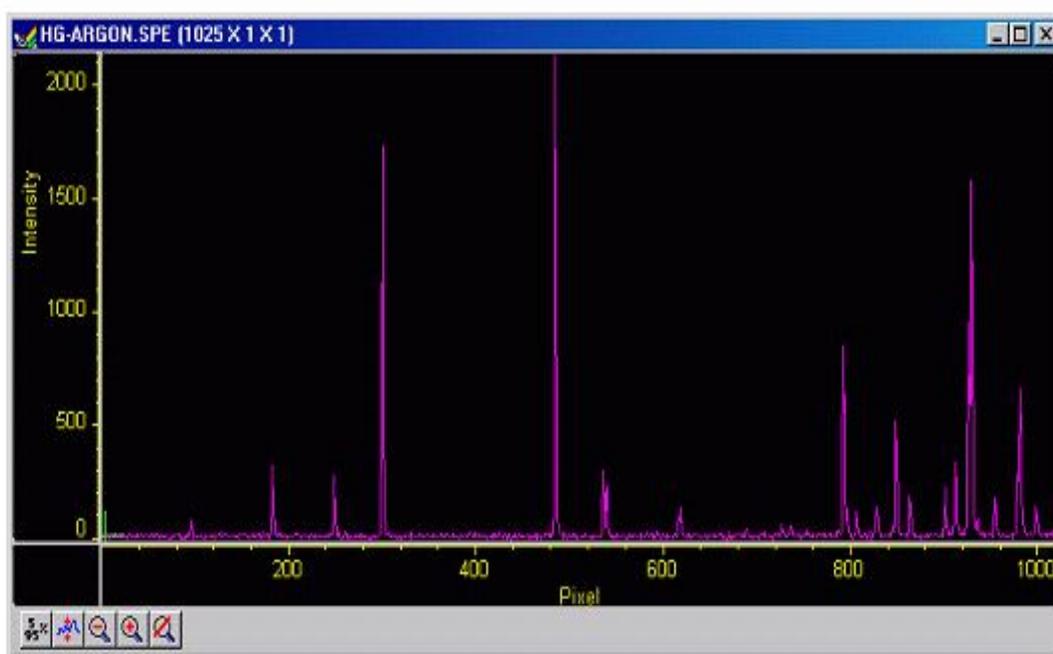


Figure I-13: Specter Hg – Ar

- ii) Effectuer un clic sur **Find peaks**. Une routine de la détermination automatique sera exécutée. Le nombre maximal de pics est égal à un quart du nombre de pixels affichés. Les 10 pics les plus intenses sont affichés en pixels dans la boîte de dialogue comme cela est montré sur les figures I-14 et I-15.

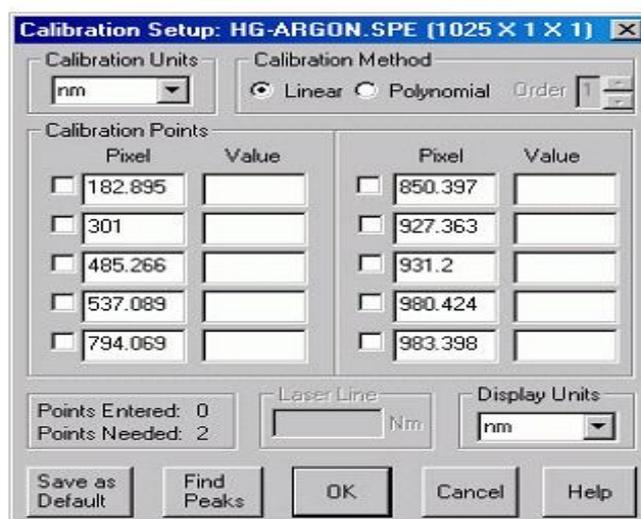


Figure I-14 : Boîte du dialogue du setup du calibrage après l'exécution de **Find Peaks** sur le spectre Hg-Ar

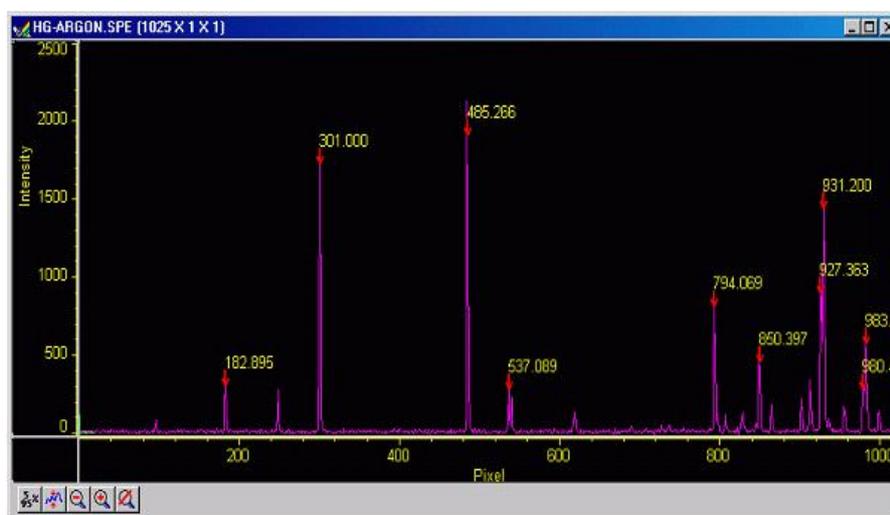


Figure I-15: Spectre Hg-Ar après l'exécution de **Find Peaks**

- iii) Sélectionner les points du calibrage. Pour l'exemple que nous avons considéré. Les pics qui sont situés à 182.90, 301.00, 485.27 et 931.20 serait de bons choix.
- iv) Sélectionner l'unité de calibration et sélectionner les unités de l'affichage. Les unités du calibrage et les unités de l'affichage sont en (**nm**) dans notre cas.
- v) Entrer manuellement les longueurs d'onde des pics sélectionnés. Dans notre exemple, les longueurs d'onde pour les pics sélectionnés sont :

Emplacement du pic (Pixels)	Emplacement du pic (nm)
182.90	365.02
301.00	435.83
485.27	546.07
931.20	811.53

vi) Une fois les longueurs d'onde affectées aux pics sont sélectionnées, le logiciel nous donne la main pour confirmer cette sélection.

vii) Nous complétons le calibrage des longueurs d'onde par un clic sur **OK** qui mène à la fermeture de la boîte de dialogue. En même temps, le mode du calibrage est sélectionné.

Une acquisition qui suit cette étape sera présentée avec des pics d'émissions positionnés aux longueurs d'onde exactes.

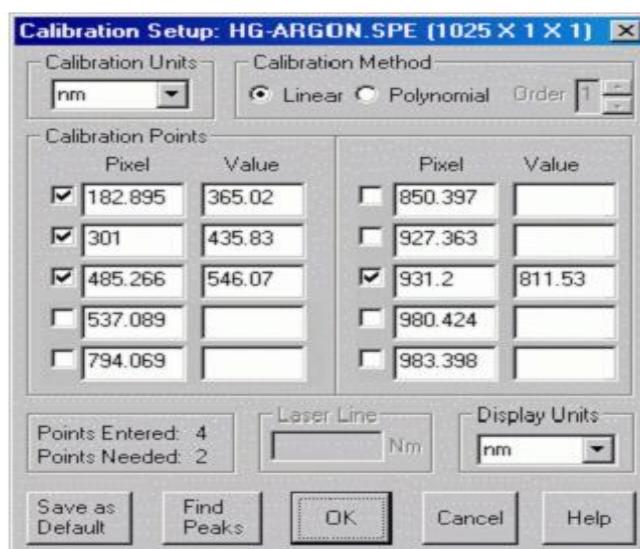


Figure I-16 : Ecran de setup du calibrage après avoir sélectionné les pics et entrer des longueurs d'onde du calibrage

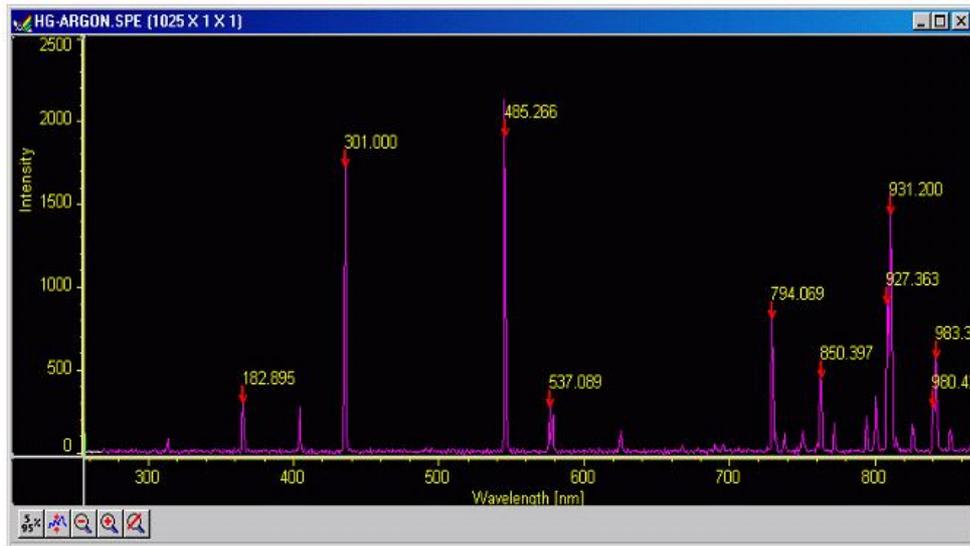


Figure I-17 : Spectre Hg – Ar après le calibrage.

I-6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques généralités sur les plasmas ainsi que sur la technique que nous avons utilisée pour les diagnostics est qui est la spectroscopie d'émission optique. Nous avons aussi fait un bref rappel de l'analyse infrarouge utilisée pour la caractérisation des films élaborés à partir de ces plasmas.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons décrit les différents éléments constituant le banc de spectroscopie d'émission optique que nous avons étudié, et nous avons présenté par la suite, les différentes étapes par les quelles nous sommes passés, en utilisant ce banc de spectroscopie et le logiciel implanté dans le PC pour piloter l'ensemble (monochromateur et camera CCD), pour le calibrage du monochromateur. Cette étape étant importante à effectuer avant de faire le diagnostic par spectre d'émission optique des plasmas générés. Nous avons utilisé, comme source de lumière à analyser, des lampes émissives telles les lampes à cadmium (Cd) et à mercure (Hg). Leurs spectres de référence étant connus.

II-1 Introduction

Les couches minces, organiques ou inorganiques, obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), à partir de précurseurs organosiliciés utilisés seuls ou en mélange avec de l'oxygène, ont fait l'objet de multiples études depuis une trentaine d'années [19].

Néanmoins, la plupart de ces études sont dédiées à la structure et aux propriétés mécaniques, diélectriques et optiques de ces films. Cependant, très peu d'études concernent l'analyse de la phase plasma.

Parmi les organosiliciés traités, l'hexaméthylidisiloxane ($O-(Si-(CH_3)_3)_2$) ou l'HMDSO, est certainement le plus utilisé, du fait de sa stabilité, son faible coût et sa facilité d'emploi (pression de vapeur élevée à pression et température ambiantes). Lorsqu'il est introduit en faible proportion dans de l'oxygène, l'HMDSO permet l'obtention de films inorganiques d'oxyde de silicium utilisables comme couches anticorrosion pour l'aluminium ou couches barrières transparentes pour l'emballage agroalimentaire [20]. Lorsqu'il est utilisé pur ou mélangé à de l'argon, il donne des polymères plasmas organosiliciés qui peuvent jouer le rôle de couches séparatrices de gaz dans des membranes de séparation gazeuse, de couches diélectriques à faible constante diélectrique, de couches sensibles pour des capteurs de gaz ou encore de couches anti réflexion [21].

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de notre analyse de spectres d'émission optique de plasmas créés dans un réacteur RCER à partir de vapeurs de HMDSO en mélange avec différents taux d'oxygène pour des puissances de décharge variées.

Nous ferons, par la suite, une corrélation avec les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge de films élaborés dans les conditions de plasmas étudiés.

II-2 La molécule de HMDSO

La molécule d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) est formée par quatre types d'atomes et trois sortes de liaisons chimiques dont l'énergie est donnée ci-dessous [22]. Sa fragmentation par le plasma peut engendrer un grand nombre d'espèces excitées (CH^* , O^* , Si^* , CO^* ...).

Liaison	Energies de liaison (EV)
Si-----C	4.7
C-----H	3.5
Si-----O	8.3

Tableau II-1: Energies de liaisons de la molécule de HMDSO

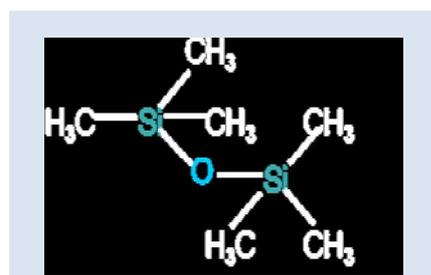


Figure II-1: Molécule de HMDSO

II-3 Le dépôt par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt de couches minces à partir d'un monomère organosilicié fragmenté par une décharge est communément appelé polymérisation. Ainsi, une polymérisation plasma est une réaction entretenue entre une surface et des espèces (telles que les électrons et les radicaux) dans le plasma. Son principe est celui du dépôt PE-CVD (Dépôt par voie chimique assistée par plasma) où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses, contrairement à la technique PVD (Physical Vapor Deposition) qui utilise des précurseurs gazeux ou un composé liquide volatil précurseur du matériau, le plus couramment un organométallique, en présence d'un gaz ionisé. Le précurseur est le plus généralement introduit hors de la zone de création du plasma. On provoque ensuite une ou plusieurs réactions chimiques conduisant à la formation du matériau solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur de dépôt.

Les étapes par lesquelles passe le procédé sont les suivantes [23]:

- Ionisation du gaz et génération d'un plasma.
- Décomposition des molécules de précurseur en phase gazeuse par collisions avec les électrons.
- Transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- Adsorption de ces réactifs sur la surface, sous le flux d'ions.
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- Désorption des produits secondaires volatils.
- Transport et évacuation des produits gazeux.

La particularité de tous les procédés Plasmas, et donc du dépôt PECVD ou PVD, est de réaliser le dépôt d'un matériau hors conditions thermodynamiques ; l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase gazeuse et non sous forme thermique par chauffage du porte-substrat, comme c'est le cas en CVD. Ainsi, des dépôts de films minces denses et isolants peuvent être réalisés à des températures proches de l'ambiante, typiquement inférieures à 100 °C [24].

II-4 Conditions de dépôt

Les spectres d'émission optique que nous analysons dans cette partie sont relevés pour des plasmas créés dans un réacteur RCER (Réacteur à Résonance Cyclotron Electronique Répartie) du laboratoire LAPLACE de Toulouse. Les conditions dans lesquelles ils ont été créés sont :

- Une température ambiante.
- Des puissances de décharge comprises entre 80 et 800 Watts.
- Des mélanges HMDSO/O₂ à différents (0%, 50%, 90%) taux d'oxygène.
- Une pression de gaz fixée à 2.5 mTorr.
- Une fréquence microonde de 2.45Ghz

II-5 Analyse de spectres d'émission optique de plasmas

L'effet de la puissance microonde et celui du taux d'oxygène additif à un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO sont étudiés par spectroscopie d'émission optique pour différentes puissances de décharge et différents mélanges HMDSO / Oxygène.

II-5-a Spectres d'émission optique de plasmas créés à partir de vapeurs de HMDSO pur

Le spectre d'émission optique d'un plasma créé avec une puissance de décharge de 400 Watts et une pression de 2.5 mTorr, dans des vapeurs de HMDSO en mélange avec un faible taux d'argon, est étudié dans une plage de longueur d'onde variant de 270-970 nm et ce dans le but d'identifier les différentes espèces émissives présentes dans le gaz. Ce spectre est illustré sur la figure II-2. Il présente un grand nombre de raies d'intensités variables.

Nous avons pu identifier l'ensemble des raies présentes dans le spectre d'émission optique du plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pur en nous basant sur les assignations des longueurs d'ondes détectées aux éléments présents dans le gaz grâce aux travaux de la littérature. L'ensemble des raies considérées est regroupé sur le tableau II-2.

Espèce	Longueur d'onde (nm)
SI	288.1, 433.85, 563.29 612.50, 706.70
H α	656.3
H γ	431
H β	486.1
O	844.6 278.1
CH	388.86, 387.1 431.4
Ar	696.50, 738.48, 750.47, 763.51, 811.53, 840.82, 842.42, 852.14, 912.33
OH	306
CO ⁺	379.58, 425.24 601.75
H ₂	553.74, 609.59 752.46
C ₂	516.52
H ₂ O	889.63 912.32
CO ₂	387.05
O ₂	384
CH ⁺	396.71
C ₆ H ₆	430.7
CO	512.81
C	965.84
H	922.90

Tableau II-2 : Assignation des raies des espèces excitées du spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur [25, 26, 27,28].

Nous remarquons, d'après ce spectre global, que les raies les plus intenses sont celles relatives à la désexcitation de :

- L'hydrogène pour les raies : H γ à 431nm, H β à 486.1nm et H α à 656.28nm,
- Ainsi que de l'argon aux différentes longueurs d'ondes : 750.38 ; 763.5 ; 811.53 ; 842.42 et 912.9nm.

En effet, la molécule de HMDSO possède dix-huit atomes d'hydrogène pour six de carbone, deux de silicium et un atome d'oxygène. De plus, dans cette molécule, la liaison C-H présente l'énergie la plus faible (3.5 eV) ce qui explique la forte concentration en élément hydrogène dans le gaz qui se traduit par de fortes intensités de raies associées à cet élément.

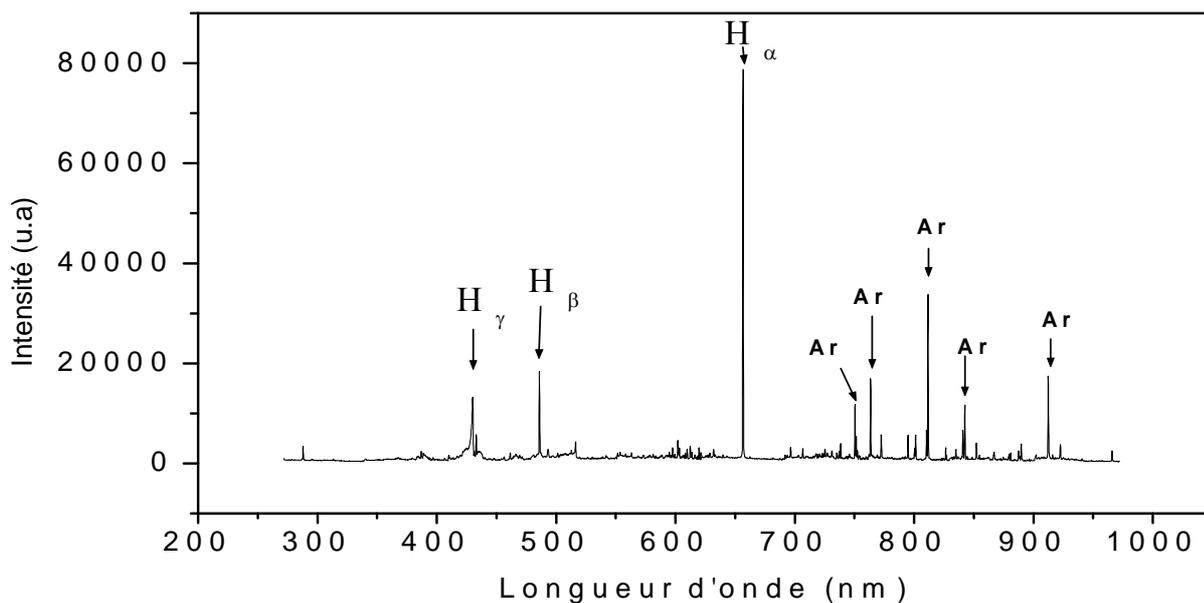


Figure II-2 : Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO créé avec une puissance de décharge de 400 Watts.

Cette grande différence dans les intensités des raies d'émission nous a poussé à effectuer une décomposition de ce spectre complet à des plages d'intervalle de 70nm afin d'approfondir l'analyse du spectre en identifiant les pics de plus faibles intensités. Ces plages sont représentées sur les figures II-3 (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j).

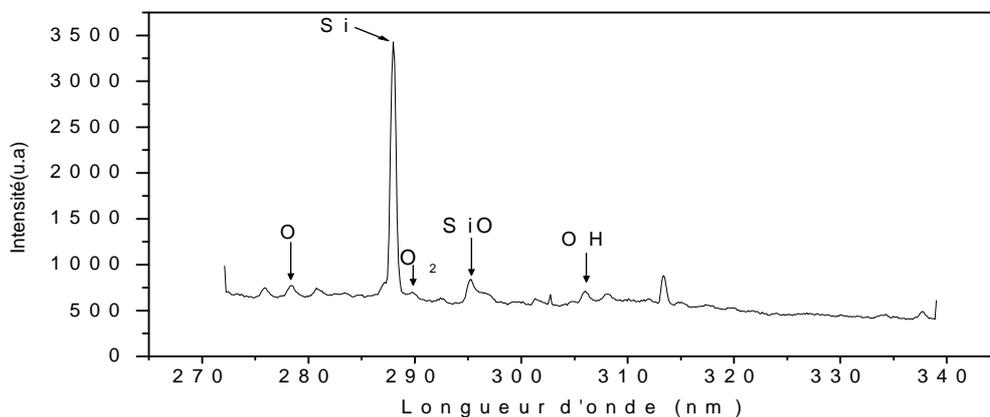


Figure II-3-(a) : Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 270-340 nm.

Dans cet intervalle, la raie la plus dominante est celle de l'émission du Si à 288.1nm.

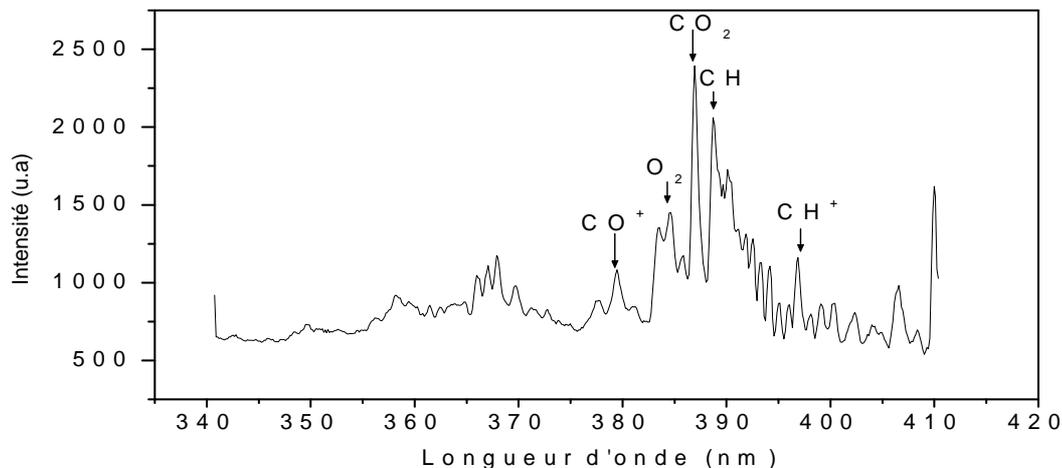


Figure II-3(b) : Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 340-410 nm.

Dans le domaine 340-410 nm apparaît un ensemble de raies d'émission optique attribuées à différents éléments issus de la molécule de HMDSO. Nous observons la raie d'émission du radical CO^+ vers 379.5nm, celle de CH à 388.85nm et celle de CH^+ à 396.71nm.

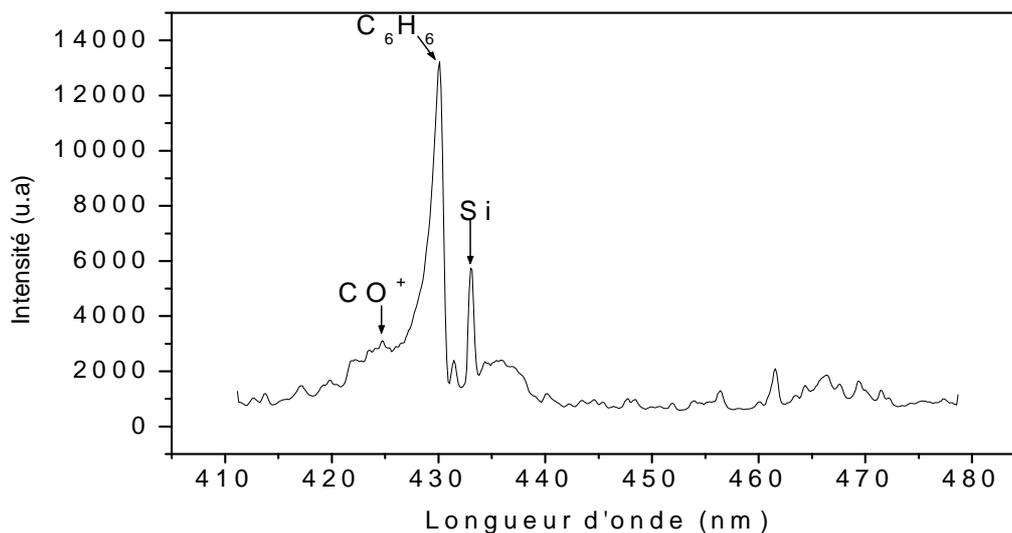


Figure II-3(c): Spectre d'émission optique obtenu pour un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 410-480 nm.

Deux raies sont distinctes dans cet intervalle, la raie d'émission du groupement C_6H_6 à 430.7nm et celle de l'atome de Si à 433.85nm.

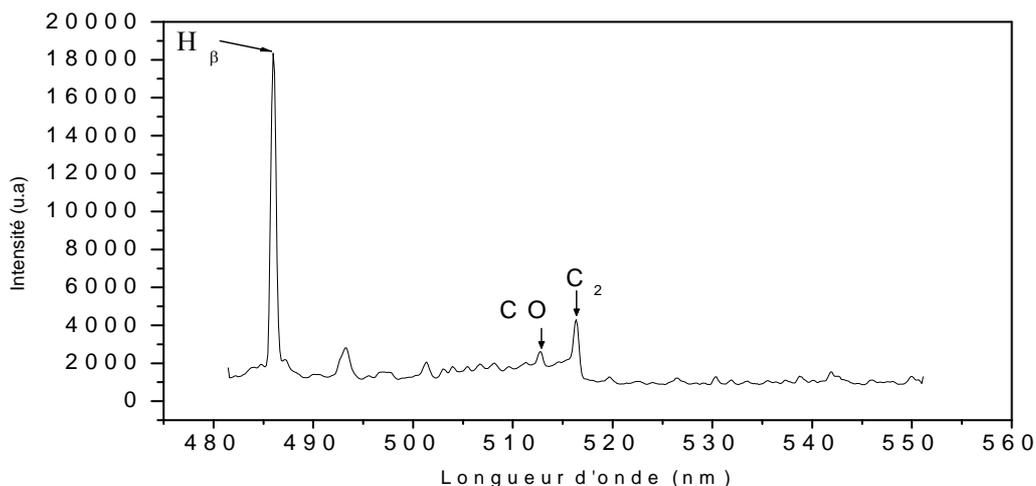


Figure II-3-(d): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 480-550 nm.

La raie qui domine dans cet intervalle est celle de l'hydrogène H_{β} à 486.1nm.

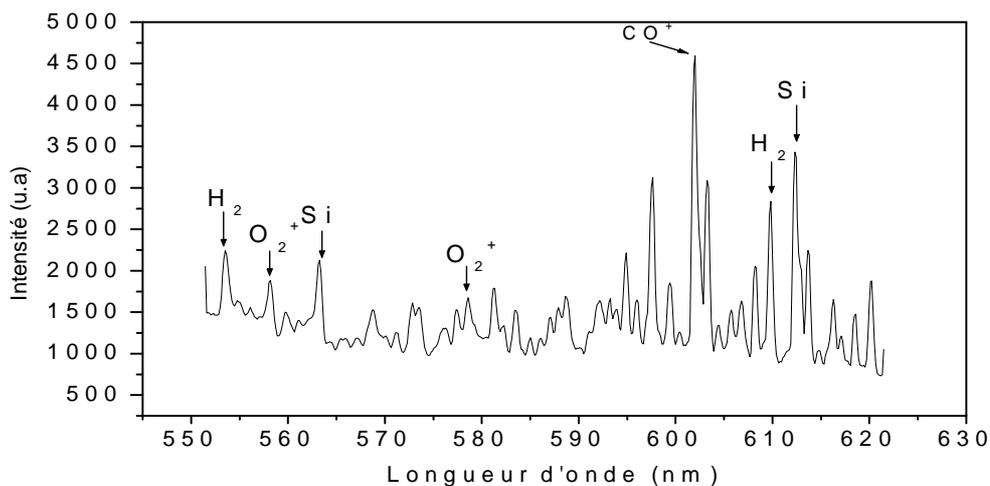


Figure II-3-(e): Spectre d'émission optique obtenu pour un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 550-620 nm.

Un ensemble de raies d'intensités équivalentes est visible dans ce domaine où nous distinguons celles associées au Si à 563.29nm et 612.50nm et à la molécule H_2 à 553.74nm et à 609.59nm.

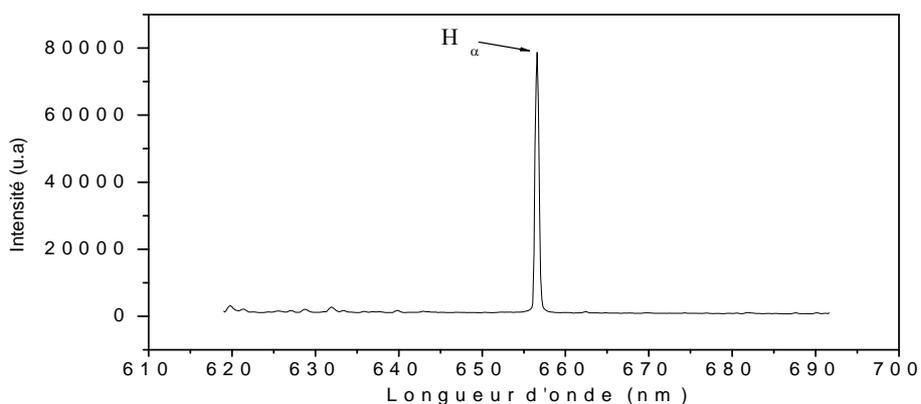


Figure II-3-(f): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 620 -690 nm.

Une seule raie apparait dans la gamme 610-700nm, elle correspond au H_{α} à 656.3nm

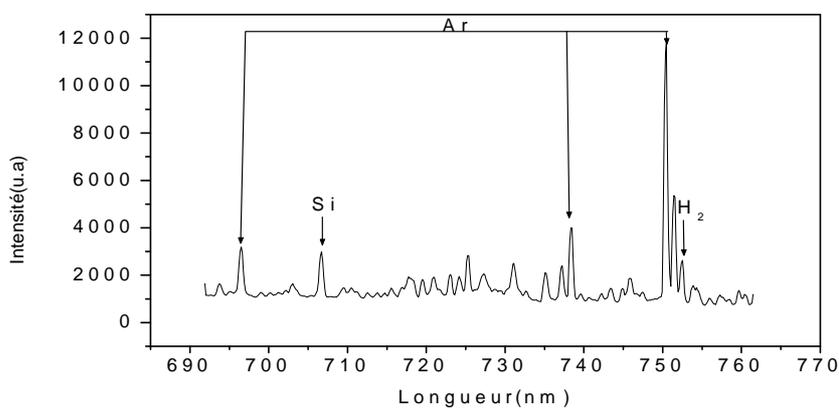


Figure II-3-(g): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts dans le domaine de longueurs 690-760 nm.

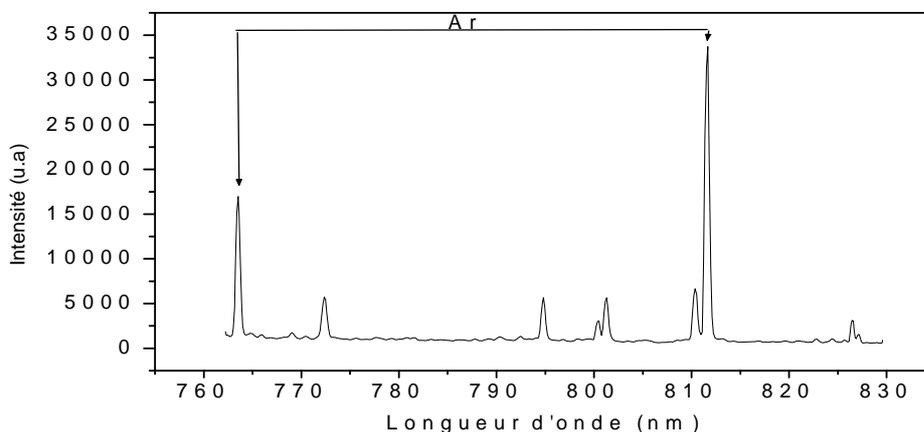


Figure II-3-(h): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts, dans le domaine de longueurs 760-830 nm.

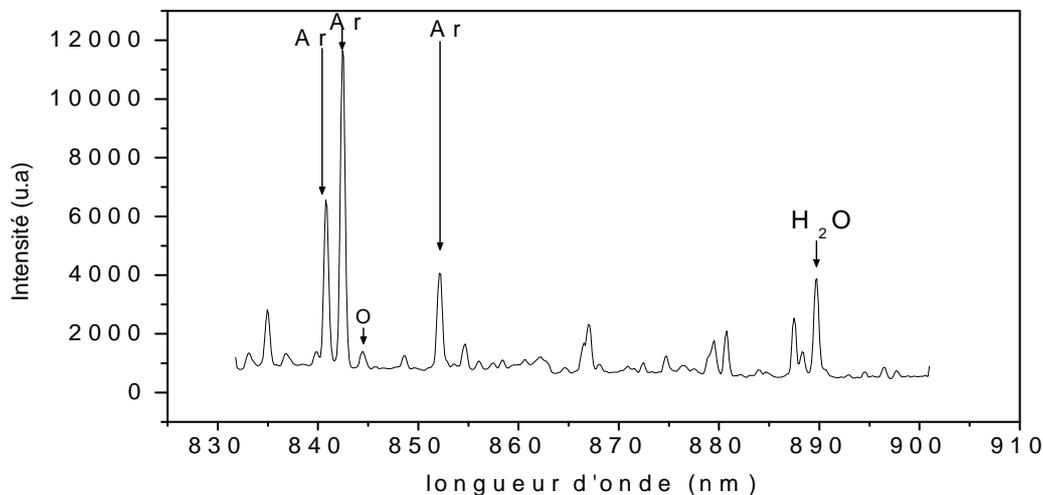


Figure II-3-(i): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts, dans le domaine de longueurs 830-900 nm.

Un ensemble de raies présentes dans l'intervalle 690-910nm et particulièrement la raie située à 750.47nm utilisée comme référence dans notre travail, sont dues à la désexcitation de l'argon présent dans le réacteur.

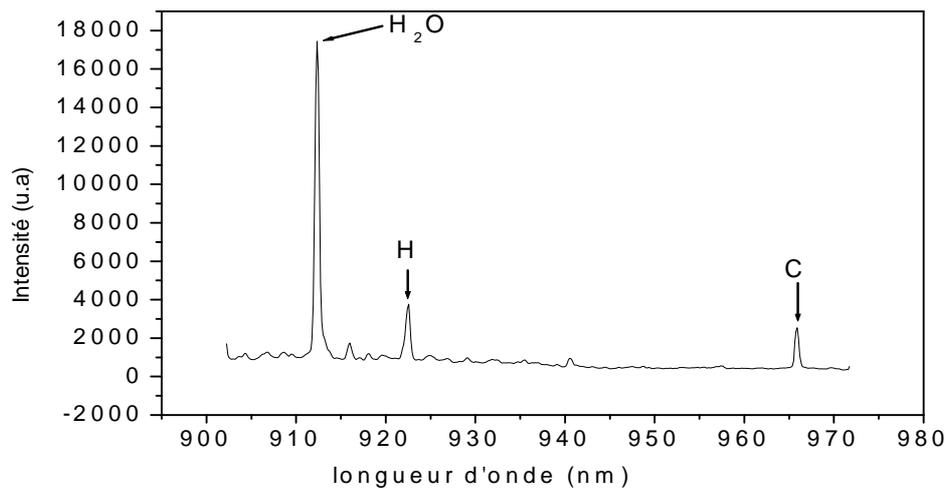


Figure II-3-(j): Spectre d'émission optique d'un plasma de HMDSO pur créé avec une Puissance de 400 Watts, dans le domaine de longueurs 900-970 nm.

Enfin, dans l'intervalle 900-970nm, nous remarquons la présence de trois raies attribuées respectivement à la molécule H₂O à 912.32nm, l'atome H à 922.9nm et l'atome C à 965.84nm.

II-5-b Effet de la puissance de décharge

L'effet de la puissance de décharge sur la fragmentation de la molécule de HMDSO et l'évolution des espèces radiatives détectées par spectroscopie d'émission optique est étudié dans ce paragraphe.

A des fins de comparaisons entre les différents spectres relevés, nous avons normalisé chaque courbe par rapport à l'intensité de la raie d'argon située à 750.47nm. Rappelons que l'argon est ajouté au gaz en faible proportion (< 0.5%) et que ce dernier ne perturbe pas le plasma.

Les spectres d'émission optique de plasmas créés dans des vapeurs pures de HMDSO à des puissances variables de 80 à 800Watts sont illustrés sur la figure II-4 pour la gamme spectrale de 270-970nm.

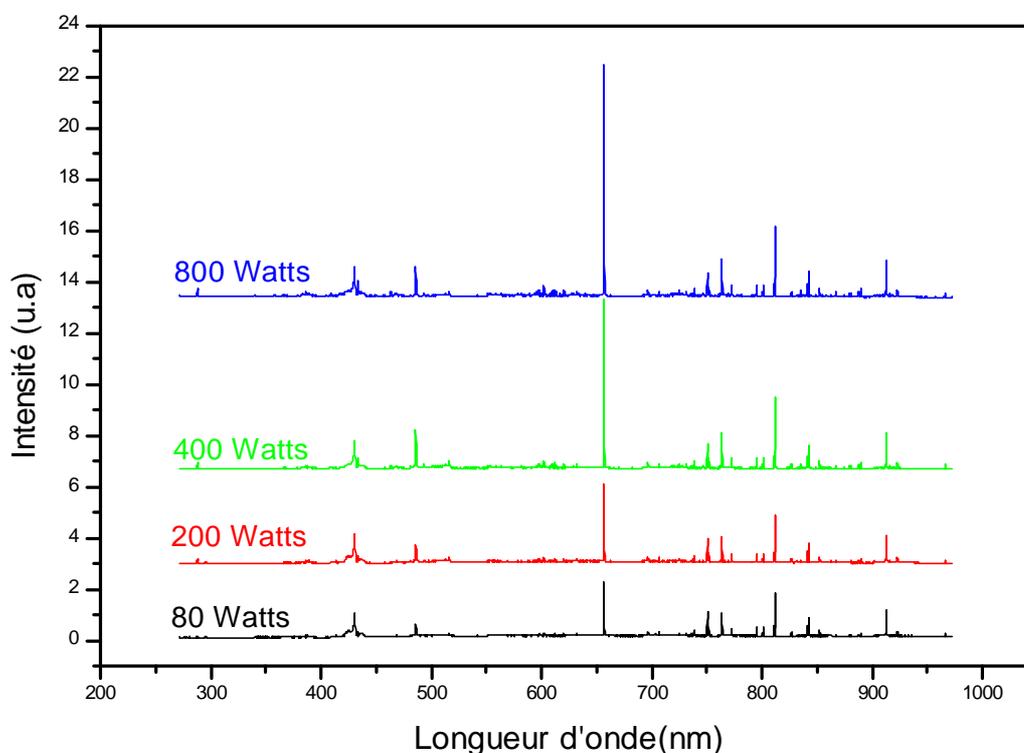


Figure II-4 : Evolution, en fonction de la puissance de décharge, du spectre d'émission optique d'un plasma créé à partir de vapeurs de HMDSO pur.

Cette figure montre que l'intensité de presque la totalité des raies présentes dans le spectre relevé pour une puissance de décharge de 80Watts augmente avec la puissance de décharge.

De plus, nous remarquons l'apparition de nouvelles raies d'émission pour les puissances supérieures à 80Watts. L'apparition de nouvelles raies et l'augmentation de l'intensité des raies présentes dans les faibles puissances expliquent une accentuation de la fragmentation de la molécule de HMDSO avec l'augmentation de la puissance du réacteur.

Nous avons reporté sur les figures II-5 (a, b, c) suivantes l'évolution, avec la puissance de décharge de l'intensité de raies de certains atomes (O, H, Si) et quelques radicaux (Si-O, CH, OH, ...) issus de la fragmentation de la molécule de HMDSO.

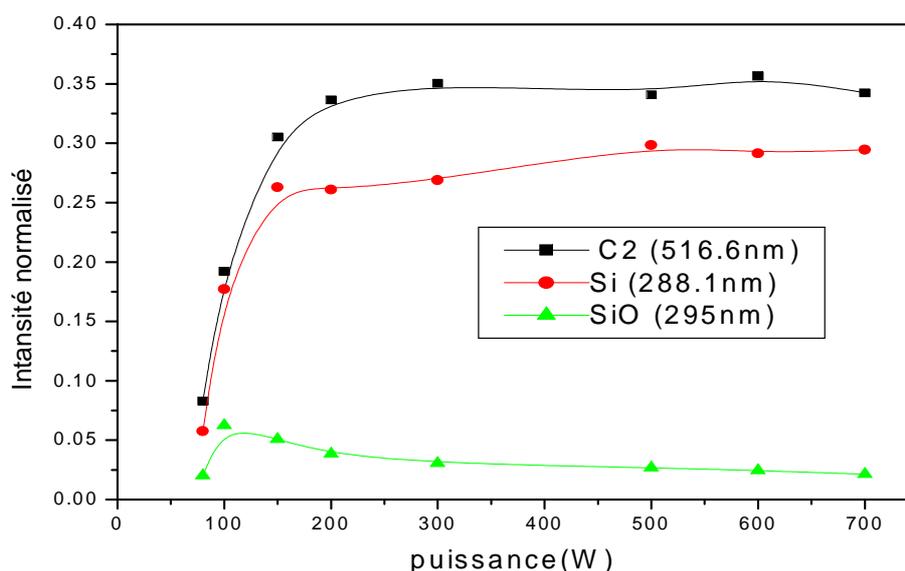


Figure II-5 (a) : Evolution avec la puissance de décharge des raies (C_2 (516.6nm), (Si (288.1nm) et SiO (295nm)) dans le cas d'un plasma de HMDSO pur

La Figure II-5(a) montre que l'intensité des raies associées aux éléments Si et C_2 augmente rapidement lorsque la puissance de décharge passe de 80 à 200 watts. Cependant, dès que la puissance dépasse les 200watts, cette augmentation devient moins prononcée et semble atteindre une saturation. Cette allure de variation des intensités des raies émises (Si et C_2) peut être expliquée par une fragmentation de la molécule de HMDSO dès que la puissance de décharge est suffisante.

Par ailleurs, la raie associée à l'élément SiO, semble présenter un maximum pour une puissance voisine de 100Watts, pour ensuite diminuer pour les puissances supérieures. Ceci peut être expliqué par la rupture de la liaison Si-O dont l'énergie est de 8.3ev pour des

puissances supérieures à 200 Watts ce qui s'explique par l'augmentation de l'intensité de la raie de Si (288.1nm) et celle de la raie O (844.1nm) illustrées sur la figure II-5(b).

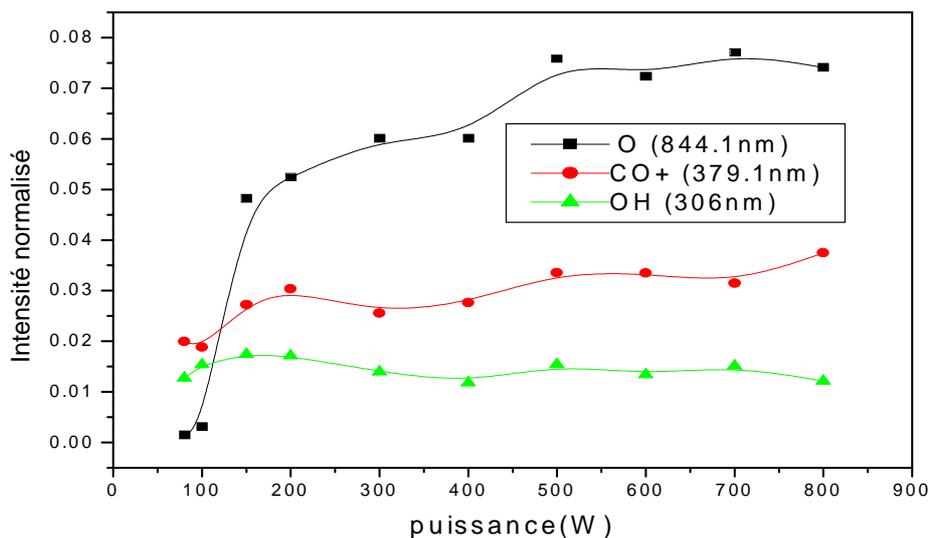


Figure II-5(b) : Evolution avec la puissance de décharge des raies : O (844.6nm), CO⁺ (379.59nm) et OH (306nm), dans le cas d'un plasma de HMDSO pur

Sur cette même figure nous remarquons l'apparition dès les 80 Watts de raies associées aux radicaux CO et OH qui n'existent pas dans la molécule mère et qui sont dûs à l'apparition des éléments simples hydrogène, carbone et oxygène suite à la fragmentation de la molécule de HMDSO, l'intensité de ces raies augmente légèrement avec la puissance. Cette légère augmentation s'explique par la faible concentration en élément oxygène.

D'après la figure II-5 (c) nous remarquons que l'intensité de la raie d'émission du radical CH présente d'abord une augmentation en fonction de la puissance de décharge qui est suivie d'une diminution pour des puissances supérieures à 200 Watts. Cette allure de variation peut être expliquée par le fait que les faibles puissances de décharge fragmentent dans un premier temps la molécule de HMDSO au niveau des liaisons de faibles énergies, ce qui se traduit par une augmentation de la présence du radical CH dans le gaz d'où l'augmentation de l'intensité de la raie qui correspond à sa désexcitation. Au-delà de 200 Watts, le radical CH commence à se fragmenter lui-même expliquant la diminution de l'intensité de sa raie d'émission et l'augmentation de l'intensité des raies H γ et H δ .

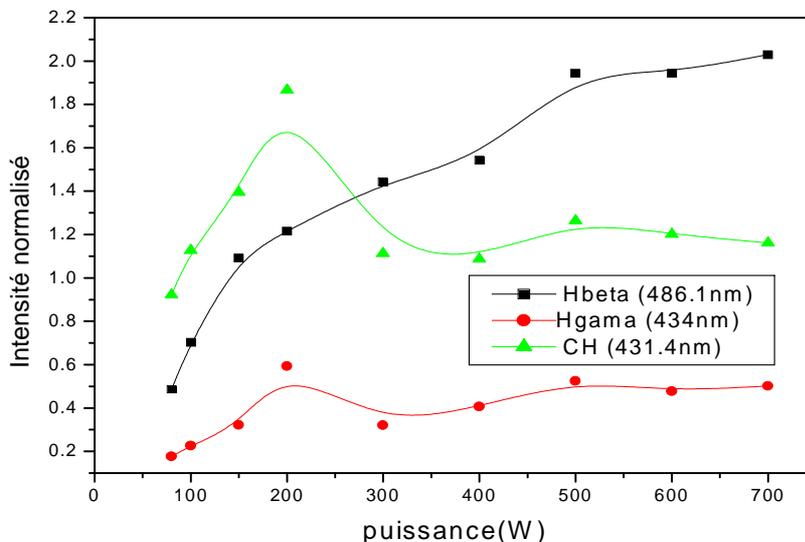
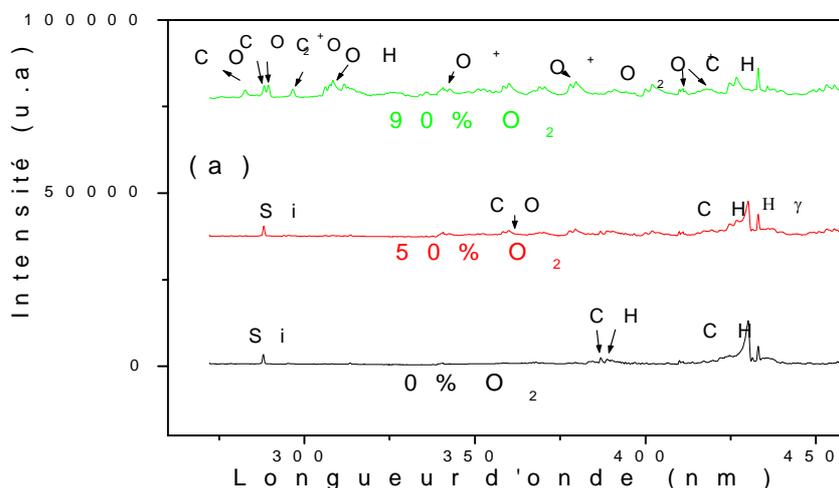


Figure II-5(c) : Evolution avec la puissance de décharge des raies ($H\beta$ (486.1nm), $H\gamma$ (434nm), CH (431.4nm)) dans le cas d'un plasma de **HMDSO** pur

II-5-c Effet de l'oxygène additif sur l'évolution des spectres d'émission optique

L'effet de l'oxygène additif à un plasma de HMDSO créé dans une décharge microonde est étudié pour une puissance de décharge de 400Watts. Les taux d'oxygène considérés dans le mélange sont de 0, 50 et 90%.

Les spectres d'émission optique enregistrés pour ces mélanges sont illustrés sur les figures II-6 (a, b).



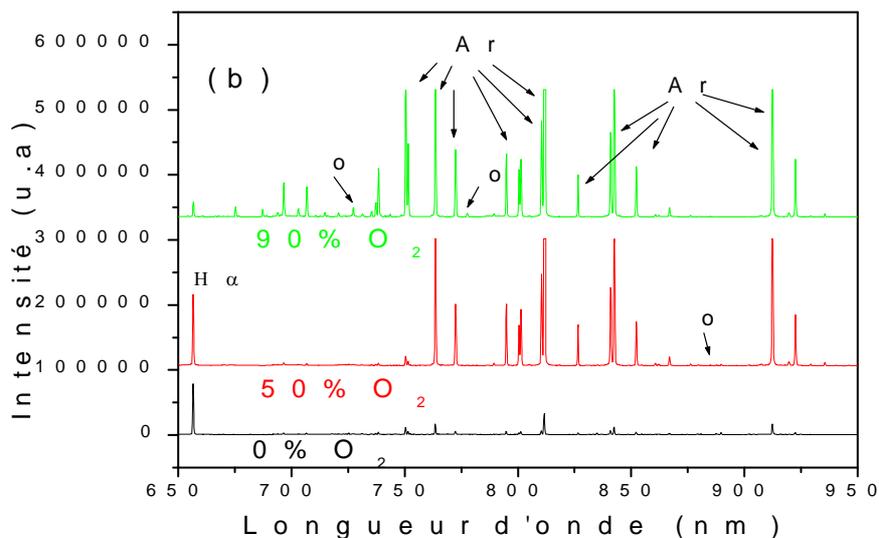


Figure II-6(a, b): Evolution avec le taux d'oxygène du spectre d'émission de plasmas créés à partir de mélanges HMDSO/O₂ à une puissance de décharge de 400W.

La figure II-6 montre que l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange HMDSO/O₂ induit une modification des intensités d'émission des raies observées et la disparition de certaines raies. En effet nous remarquons sur la figure II-6(a), pour les forts taux d'oxygène, l'apparition de raies de faibles intensités attribuées à la désexcitation de l'atome d'oxygène vers 777, 844nm ..., et l'ion d'oxygène aux différentes longueurs d'ondes (339.02, 380.29 et 411.9nm...). La réduction de l'intensité des raies d'émission du radical CH (430.15nm) et celle de l'atome de silicium Si (288.1nm).

Par ailleurs, sur la partie du spectre comprise entre 650 et 900 nm n'apparaissent que les raies attribuées à l'argon. L'intensité des raies d'émission de l'oxygène étant très faible devant celles-ci.

Une large bande d'émission apparaît entre 380 et 420 nm qui peut signifier la présence du radical CH (388.19-431.25nm) ou de la liaison CO [28].

Les éléments CO, H observés dans le plasma peuvent être dus aux réactions :



Pour étudier l'effet de l'oxygène additif sur la concentration des espèces présentes dans le plasma, nous avons relevé l'évolution de l'intensité de leurs raies d'émission avec le taux d'oxygène. Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures II-7 (a, b, c et d).

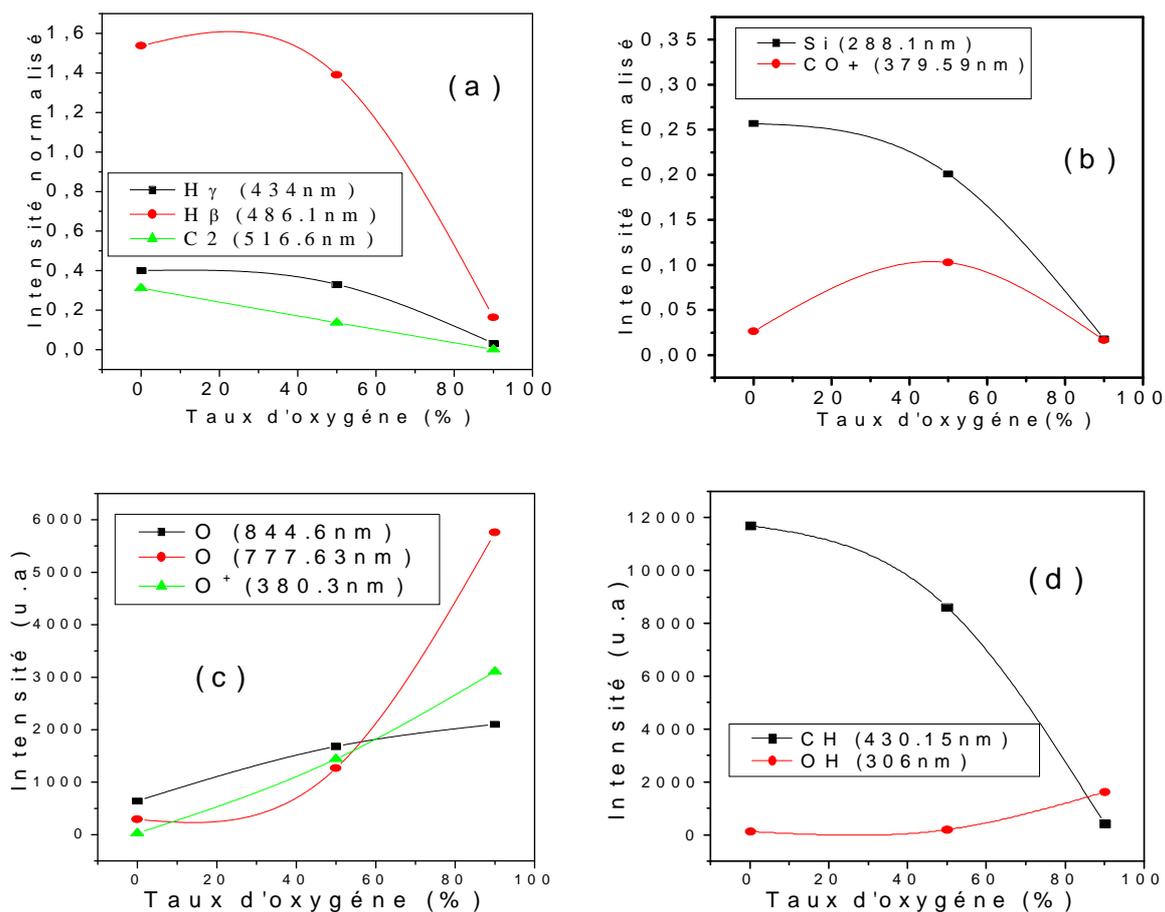


Figure II-7 (a, b, c, d) : Evolution de l'intensité des raies des espèces émissives en fonction du taux d'oxygène dans un plasma de HMDSO créé avec une puissance de décharge de 400Watts.

Sur les figure II-7 (a, b, c et d) nous avons représenté l'évolution de l'intensité normalisée des raies d'émission des espèces excitées présentes dans le gaz en fonction du taux d'oxygène pour une puissance de décharge de 400Watts. Les principales raies qui apparaissent sur le spectre d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures (0% d'oxygène) sont celle de CH (431.4nm), H γ (434nm) et H β (486.1nm). Ceci est dû, comme nous l'avons expliqué plus haut, à la fragmentation de la molécule de HMDSO, et au nombre élevé des atomes d'hydrogène et du radical CH dans la composition de la molécule HMDSO (18 atomes d'hydrogène et de radicaux CH pour un seul atome d'oxygène et deux atomes de silicium). Rappelons par ailleurs que la présence de l'eau (H₂O) a été relevée à (889.63nm),

l'existence de ces raies peut provenir de la présence de vapeurs d'H₂O résiduelles dans l'enceinte.

Lorsqu'on injecte des proportions d'oxygène (0% à 90%), on remarque que l'intensité lumineuse normalisée des raies d'émission de certaines espèces émissives diminue lorsque le taux d'oxygène augmente dans le mélange. Ceci est remarquable, par exemple, pour les raies de désexcitation de C₂ à 516.6nm, de Si à 288.1nm, de H₂O à 889.63 et de CH à 431.4nm. Par contre, l'intensité normalisée des raies d'émission de l'oxygène et des espèces liées à cet atome, tel que le OH à 306nm, présente une légère augmentation. On remarque par ailleurs que l'intensité normalisée de la raie relative aux atomes d'hydrogène (H_γ, H_β) présente une légère augmentation suivie d'une diminution considérable en fonction du taux d'oxygène. Ceci pourrait être dû au fait que l'oxygène atomique créé dans le plasma forme des liaisons chimiques oxygène hydrogène pour la formation de la molécule de H₂O et, par conséquent, libère les atomes d'hydrogène, ce qui conduit à une diminution de l'intensité normalisée de la raie de H₂O et l'augmentation de celle relative à l'hydrogène. Une partie des atomes d'hydrogène libérés, et ceux qui sont dus à la fragmentation de la molécule HMDSO, ainsi que les atomes de carbone interagissent avec l'oxygène et donnent naissance à l'oxygène hydrogène (OH) et aux oxydes de carbone (CO⁺). La réduction de l'intensité des raies d'hydrogène qui suit ne peut être que la conséquence de la réduction du taux de HMDSO dans le mélange.

La diminution de l'intensité normalisée des raies d'émission des atomes de Si à 288.1nm et du radical CH à 431.4nm lorsque le taux d'oxygène augmente dans le mélange peut être due à la réduction du taux de HMDSO dans le plasma et donc des espèces organiques.

II-6 Analyse par spectroscopie infrarouge de films élaborés à partir de plasmas de HMDSO

Les spectres infrarouges que nous analyserons dans cette partie sont relevés pour des films organosiliciés élaborés lors d'une étude de l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés de couches déposées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO en mélange à de l'oxygène [29].

Nous nous sommes intéressés à ces spectres dans le but de faire une corrélation avec les résultats que nous avons obtenus lors de l'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique.

En effet, l'analyse infrarouge qui nous permet d'identifier les éléments qui rentrent dans la composition des films élaborés, permet de suivre l'évolution de cette composition avec les conditions dans lesquelles sont créés les plasmas.

Nous avons illustré sur la figure II-8 le spectre infrarouge relevé pour un film élaboré dans le réacteur RCER à partir d'un plasma de HMDSO pur à température ambiante avec une pression de gaz de 1mTorr et une puissance de décharge de 400Watts.

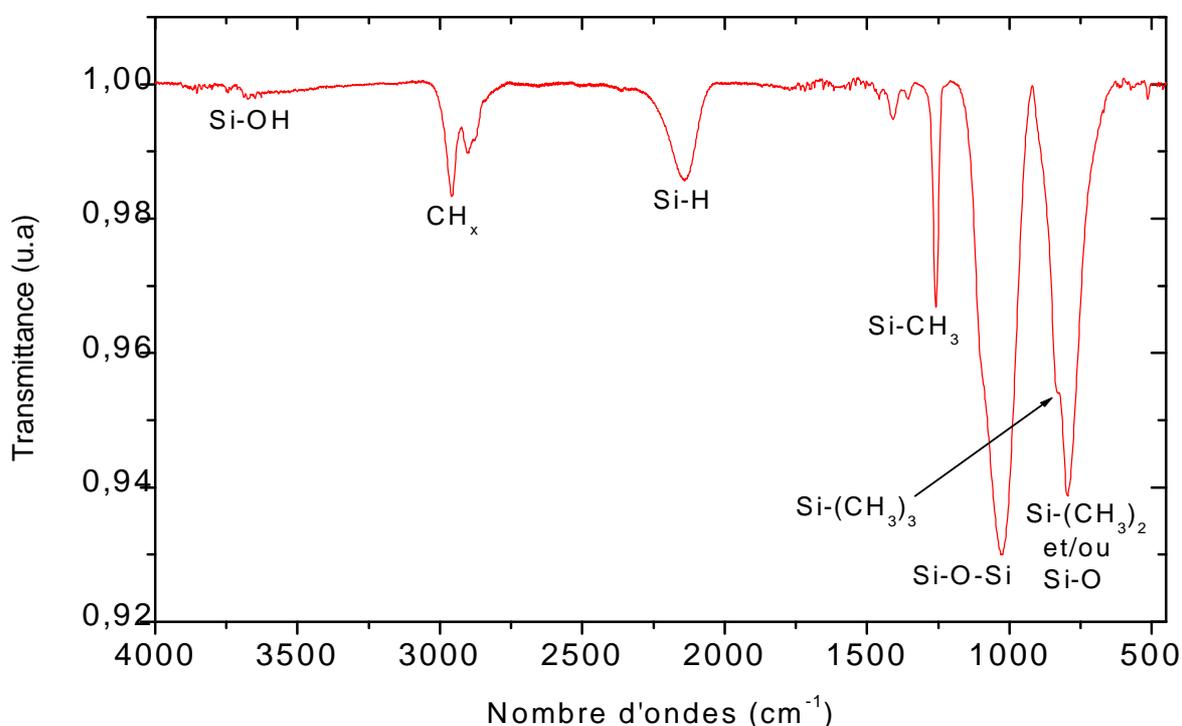


Figure II-8 : Spectre infrarouge d'un film élaboré à partir d'un plasma de HMDSO pur avec une puissance de 400 Watts et une pression de gaz de 1mTorr

Ce spectre est composé d'un grand nombre de pics associés à des vibrations de liaisons de groupements organiques telles les liaisons CH_n (n=1-3), C-O, SiO (CH₃)_n (n=1-3) ainsi qu'à des groupements inorganiques telles les liaisons Si-O et Si-OH qui ont fait l'objet de plusieurs études [30, 31, 32].

- Le pic le plus intense du spectre est situé entre 1000 et 1100 cm^{-1} , il est attribué à la vibration de type élongation asymétrique de la liaison SiO-O-Si et/ou à l'élongation asymétrique de la liaison Si-O-C.
- Les pics voisins, situés vers 840 et 1256 cm^{-1} sont assignés respectivement aux modes de rotation et de torsion du radical CH_3 dans la liaison Si- CH_3 .
- Le pic de relativement faible intensité, situé vers 2140 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation de la liaison Si-H.
- Les deux pics de nombre d'onde compris entre 2900 et 2960 cm^{-1} sont ceux assignés, respectivement aux modes d'élongations symétrique et asymétrique du groupement méthyle.
- Enfin, la large bande comprise entre 3200 et 3700 cm^{-1} est associée à l'eau (H_2O) et aux groupements silanoles (Si-OH).

La présence de cet ensemble de liaisons dans la composition du film est le produit d'une forte fragmentation de la molécule du monomère qui a induit la formation de liaisons nouvelles (comme : Si-H, Si-OH) et leur incorporation au niveau du matériau en croissance.

Par ailleurs, la forte intensité du pic attribué à la liaison Si-O-Si qui est proportionnelle à sa concentration dans le film, revient aux fortes énergies des liaisons Si-O.

De plus, la diversité des pics présents dans le spectre est la signature de films organosiliciés de type $\text{SiO}_x \text{C}_y \text{H}_z$ [21,31].

II-6-a Effet de la puissance de décharge sur la composition des films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO pur.

L'influence, de la puissance de la décharge sur la structure des films déposés à partir de vapeur de HMDSO pur sous une pression de 1 mTorr, observée par l'analyse de spectroscopie IR en transmittance est illustrée sur la figure II-9.

Cette figure montre une évolution de l'intensité des pics assignés à la vibration de certaines liaisons avec l'augmentation de la puissance de décharge. Rappelons qu'une intensité de pic est directement proportionnelle à la concentration, dans le film élaboré, de la liaison correspondante.

Pour mieux illustrer l'effet de la puissance microonde sur la composition des films élaborés, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité de certains pics en fonction de la puissance de décharge.

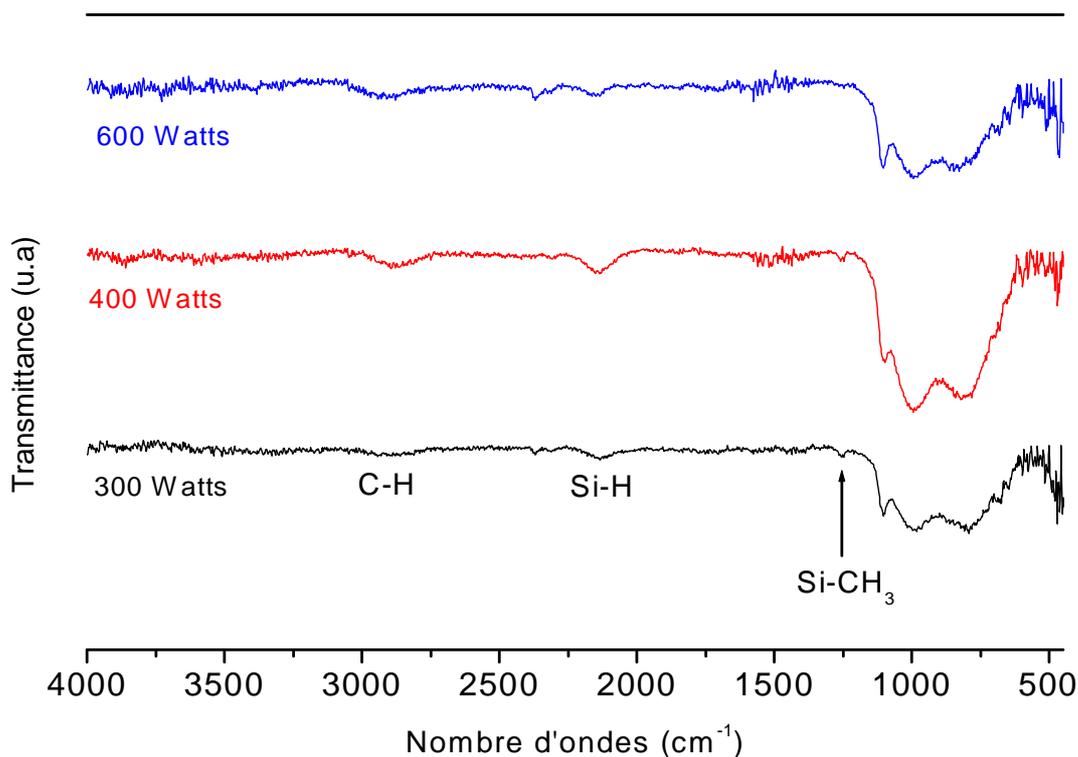


Figure II-9: Effet de la puissance de décharge micro-onde sur les spectres IR des films déposés à partir de HMDSO pur.

Nous avons reporté sur la figure II-10 suivante l'évolution de l'intensité des pics de transmission des liaisons Si-CH₃ (1260 cm⁻¹), Si-H (2130 cm⁻¹) et C-H (2870 cm⁻¹) en fonction de la puissance de décharge pour les films élaborés.

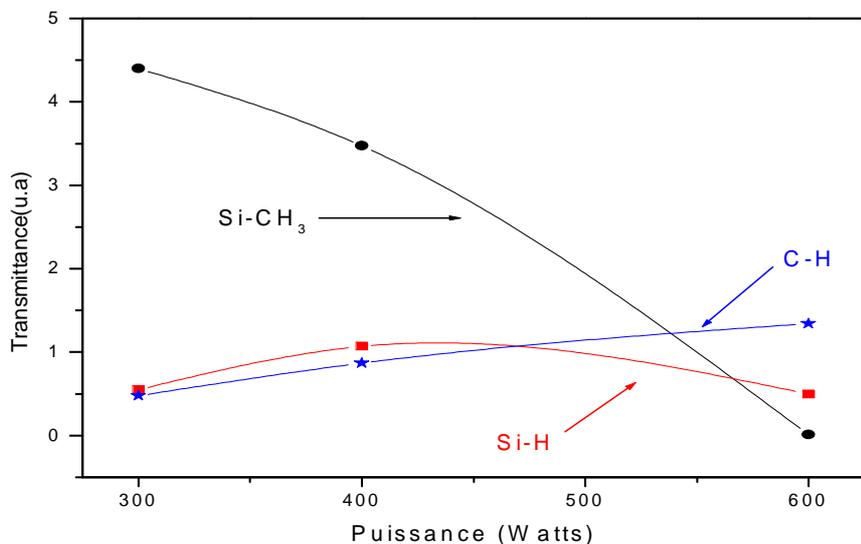


Figure II-10: Effet de la puissance de décharge sur l'intensité des pics Si-CH₃, Si-H et C-H des films élaborés à partir de HMDSO pur

Nous remarquons sur ces courbes que lorsque la puissance de décharge augmente, le pic de transmission dû aux vibrations des groupements méthyles liés au silicium (liaison Si-CH₃) devient moins intense pour disparaître après, à une puissance de 600 Watts. L'intensité du pic de transmission associé à la liaison Si-H tend à augmenter lorsque la puissance varie de 300 à 400 Watts, puis diminue à 600 Watts. Par ailleurs, la liaison C-H observée vers 2870 cm⁻¹ augmente avec la puissance micro-onde. D'après la formule chimique de la molécule de HMDSO, on remarque que la liaison Si-H n'existe pas dans sa structure. Sa présence dans le film peut être justifiée par les réactions (1), (2) et (3) induites à partir de la fragmentation des liaisons Si-CH₃ :



Les réactions (1) et (2) expliquent la réduction des liaisons Si-CH₃ et l'augmentation de celles de C-H avec la puissance de décharge. La diminution de l'intensité du pic Si-H observée lorsqu'on atteint une puissance de 600 Watts, peut être due à une augmentation de la température du substrat sous l'effet d'un bombardement plus intense (à 600 Watts) par les espèces du plasma. Ce phénomène chauffe le substrat, ce qui favorise ainsi la désorption de certains radicaux.

II-6-b Effet de l'oxygène additif

L'influence d'un taux d'oxygène, introduit en mélange avec le HMDSO, sur la composition des films élaborés est illustrée sur les figures II-11 (a, b et c) pour des taux d'oxygène variant de 0 à 90% dans le cas de plasmas créés avec une puissance de 400Watts et une pression de gaz de 1 mTorr.

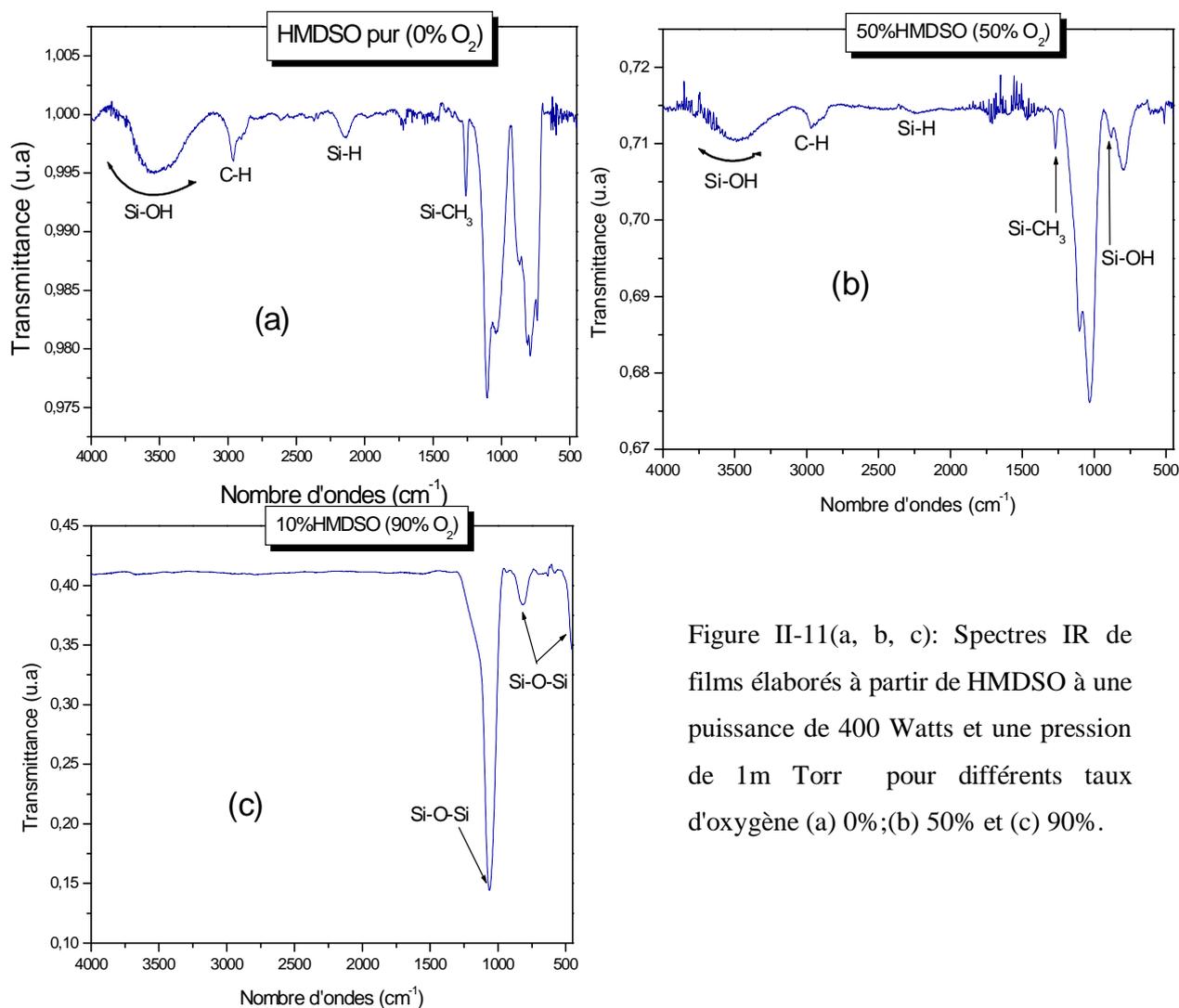


Figure II-11(a, b, c): Spectres IR de films élaborés à partir de HMDSO à une puissance de 400 Watts et une pression de 1m Torr pour différents taux d'oxygène (a) 0%;(b) 50% et (c) 90%.

Nous remarquons, d'après ces figures, d'une manière générale, que l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange HMDSO/O₂ induit une importante évolution au niveau de l'intensité et de la présence de pics observés sur les spectres des films élaborés.

L'ensemble des spectres FTIR relevés pour les différents taux d'oxygène montre que les films minces contiennent des groupements hydroxyles (-OH et Si-OH) représentés par la large bande d'absorption comprise entre 3200 et 3700 cm⁻¹, lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange est inférieure ou égale à 50%.

Lorsque le taux d'oxygène augmente dans le mélange, on observe une réduction des espèces organiques excitées dans le gaz ce qui induit la diminution de certaines liaisons organiques dans le film. Ceci se traduit sur les spectres par une atténuation de l'intensité des pics attribués aux liaisons Si-(CH₃)_x, ce qui peut être expliqué par la fragmentation de la molécule en Si-(CH₃)₃ et O-Si-(CH₃)₃ puis à la rupture des liaisons Si-C de moins forte énergie pour former des liaisons Si-O et des éléments Si qui viennent se déposer sur le film et des liaisons telles CO, OH et CH présentes dans la phase gazeuse.

Cependant, les films élaborés à faible taux d'oxygène (< 50%) gardent toujours le caractère organosilicié.

Par ailleurs, lorsque le taux d'oxygène est de 90% le spectre infrarouge relevé devient similaire à celui de la silice thermique avec ses trois principaux pics attribués aux liaisons Si-O est situés vers 450, 805 et 1080cm⁻¹ [33]. En effet, nous observons une disparition totale de pics assignés à l'élément carbone.

Ainsi l'addition de l'oxygène en fortes proportions (>>50%) au plasma de HMDSO permet de déposer des films à caractère inorganique dans la composition peut être de type SiO_x.

Pour mieux illustrer l'influence de l'ajout de l'oxygène à un plasma de HMDSO, sur la composition des films élaborés, nous avons reporté à partir de ces spectres l'évolution de l'intensité de certains pics en fonction du taux d'oxygène ajouté dans le mélange HMDSO/O₂ sur les figures II-12 suivantes.

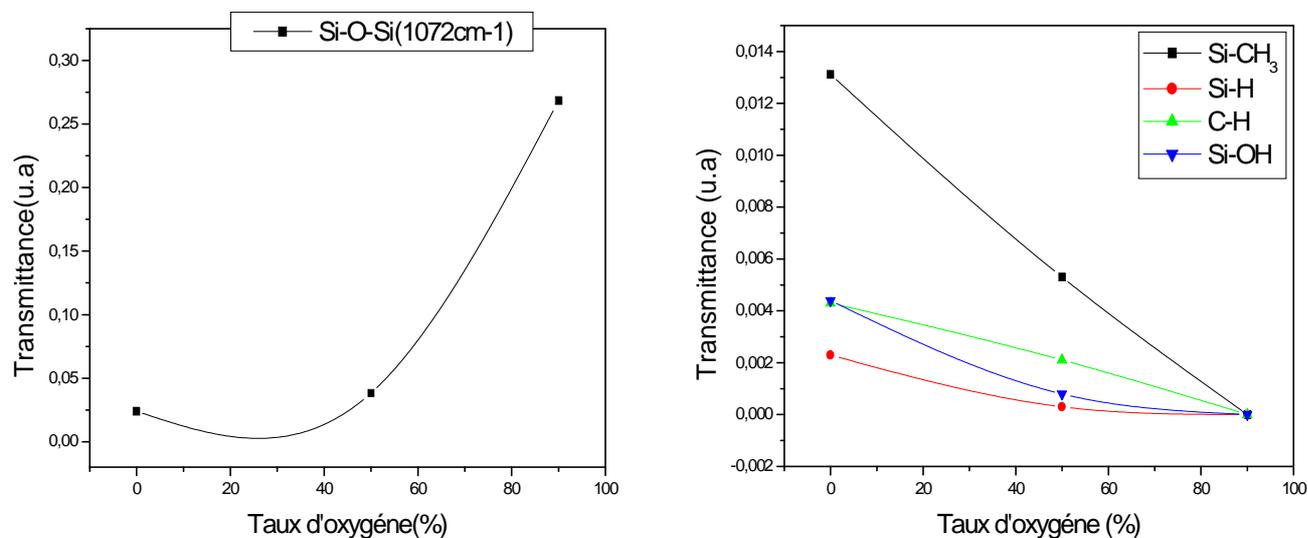


Figure II-12 : Evolution, avec le taux d'oxygène, de l'intensité de certains pics observés sur les spectres FTIR.

Cette figure confirme que lorsque le taux d'oxygène passe à 90%, on observe une disparition totale de tous les pics qui correspondent à des liaisons qui font apparaître un élément organique. Par contre une augmentation de l'intensité du pic de liaison Si-O-Si en fonction de taux d'oxygène est observée. Nous pouvons dire qu'il y'a une régression de la partie organique dans le film élaboré dans un plasma riche en oxygène, cette élimination a pu avoir lieu :

- Soit dans la phase gazeuse où les groupements contenant le carbone et l'hydrogène seraient « consommés » par l'oxygène au fur et à mesure que la concentration de celui-ci augmente. Résultat observé par l'analyse par spectroscopie d'émission optique de l'effet de l'oxygène additif au plasma de HMDSO.
- Soit au niveau du dépôt même où les produits provenant de la dissociation de la molécule HMDSO seraient oxydés pour donner des produits volatils tel que CO et CO₂.

II-7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté l'analyse des résultats de diagnostic de plasmas créés dans des vapeurs de molécules de HMDSO pur et en mélange avec différents taux d'oxygène. Le diagnostic de la phase gazeuse, par spectroscopie d'émission optique du plasma HMDSO pur, nous a permis d'identifier et de suivre l'évolution des espèces présentes en fonction de la puissance de décharge. En effet, dans un plasma de HMDSO pur, nous avons constaté que l'intensité des raies d'émission de toutes les espèces émissives présentes dans le plasma (OH, H₂O, CO⁺ ...etc.) augmente en fonction de la puissance ce qui montre que la puissance de décharge favorise la fragmentation de la molécule HMDSO seulement. L'étude de l'évolution de l'intensité des raies CH, CO⁺, OH, Si, C₂, H et H₂O créées dans un plasma de mélange HMDSO/O₂ en fonction de la puissance de décharge, montre une augmentation de la concentration pratiquement des espèces atomique (Si, C₂ et l'hydrogène) et une diminution de concentration de tous les fragments moléculaires (OH, CH, CO⁺) ce qui montre que l'augmentation de la puissance favorise la fragmentation de la molécule HMDSO ainsi que les fragments moléculaires. L'étude de l'évolution de l'intensité des raies CH, CO⁺ et H en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté aux vapeurs de HMDSO à mis en évidence la décroissance de la concentration des radicaux CH⁺ et la croissance de celle des groupements CO⁺ et OH dans le plasma.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons analysé les spectres IR de films élaborés dans des plasmas de mélanges HMDSO/Oxygène, créés avec différents taux d'oxygène et à différentes puissances de décharge, en gardant les autres paramètres constants.

Nous avons remarqué, que pour les films déposés à partir de la molécule de HMDSO seule, plus la puissance de décharge est élevée, plus la fragmentation de la molécule est importante, ce qui est expliqué par la réduction de l'intensité de pics liés à des gros fragments tel Si-(CH₃)₃. L'effet de l'oxygène additif a montré que si le spectre du film élaboré dans un plasma de HMDSO pur est composé de tous les éléments qui constituent la molécule, l'introduction de l'oxygène dans le mélange mène à la réduction des éléments organiques jusqu'à leur entière disparition pour un plasma riche en oxygène (90%). En effet, pour ce taux d'oxygène les seuls pics dominants sont ceux liés à la liaison Si-O, ce qui laisse entendre que les films élaborés sous ces conditions sont de type SiO_x.

III-1 Introduction

Depuis de nombreuses années, les matériaux ferroélectriques, et particulièrement les dérivés du titanate de baryum (BaTiO_3), sont l'objet de nombreuses investigations dans différents domaines de l'électronique et offrent de nombreuses applications grâce à leurs propriétés intrinsèques mécaniques, diélectriques et magnétiques [34, 35, 36,37].

En effet ces matériaux, en plus de la possibilité de les intégrer sous forme de couches minces aux circuits basés sur la technologie des semi-conducteurs, ils présentent des permittivités diélectriques très élevées et variables sous l'effet d'un champ électrique, ainsi que des propriétés piézoélectriques remarquable [38].

Ils se prêtent ainsi à diverses applications. Parmi celles-ci :

- i) La fabrication de mémoires dynamiques (DRAM) grâce à l'aptitude de réalisation de capacités de valeurs assez élevées tout en conservant une taille réduite et une épaisseur suffisante pour éviter les problèmes de fuite[39].
- ii) Le développement de composants agiles pour des utilisations à hautes fréquences [40].

Par ailleurs, le développement des techniques de dépôts en couche mince a entraîné un regain d'intérêt pour ces matériaux [41, 42, 43,44].

Dans ce chapitre nous nous intéressons au titanate de baryum et de strontium appelé BST et de formule $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ et particulièrement à l'effet des conditions de son élaboration par IPVD [43]. Nous présenterons dans un premier temps le BST en tant que matériau et nous définirons par la suite la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, technique utilisée pour l'élaboration des films de BST de notre étude.

III-2 Les matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques, tel le BST, ont la particularité de présenter des dépendances très fortes de leurs propriétés électriques, optiques et mécaniques avec un champ électrique.

Ils ont des permittivités diélectriques relatives très élevées. Un ordre de grandeur de ces valeurs trouvées dans la littérature est regroupé sur le tableau III-1 suivant :

Matériau	Technique de dépôt	Permittivité relative	Pertes diélectrique	Références
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	RF magnétron sputtering	500	0.04	[37]
$PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$		200-300	0.005-0.03	[45]
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	Dépôt par sputtering et laser pulsé	120-150	0.024	[46]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	Dépôt par laser pulsé	185 à 370 après recuit à 1000°C	0.005-0.007	[47]
$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ X : 0.25-0.9	Réaction à l'état solide	500-3500		[48]

Tableau III-1: caractéristiques permittivité et pertes diélectriques de différents matériaux ferroélectriques

Cette propriété fait que ces matériaux sont très employés dans la fabrication de condensateurs.

Les propriétés des matériaux ferroélectriques sont aussi étroitement liées à la température. En effet, la ferroélectricité de ces matériaux est définie sur un intervalle de température dont la borne supérieure est appelée température de curie (T_c). Cette température correspond à la transition d'un matériau paraélectrique ($T > T_c$) à un matériau ferroélectrique ($T < T_c$).

La température de transition varie de quelques Kelvins (Tantalate de potassium) à 1450K (Niobate de lithium). Elle est comprise entre 110K [$SrTiO_3$] et 403K [$BaTiO_3$] pour une structure de composition $BaSrTiO_3$ [49].

Ainsi dans la structure de type BST, La température de curie peut être contrôlée par le taux de Sr introduit dans le mélange, ce qui permet de modifier la densité de la maille de BST ainsi que les propriétés diélectriques ou optiques du matériau en fonction de l'application visée.

III- 3 La structure de BST

Le composé $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ possède une structure de type pérovskite représentée par une formule générale ABO_3 dans laquelle A et B sont des cations métalliques dont la somme des charges est égale à (+6). Les cations A représentent les Ba^{+2} (dans $BaTiO_3$),

les Sr^{+2} (dans Sr TiO_3) ou les Ba^{+2} et les Sr^{+2} (dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ où les ions Ba^{+2} sont partiellement remplacés par des cations Sr^{+2} de même valence et de rayon légèrement inférieur). Les cations B représentent les Ti^{+4} .

La structure BAO_3 est cubique dans le cas du BaTiO_3 (figure III-1). Les cations Ti^{+4} de petite taille, occupent le centre de la maille unitaire, les cations Ba^{+2} , nettement plus gros, sont situés aux sommets du cube et les anions O^{2-} sont au centre des faces. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement octaédrique formé par les ions oxygène. Cette structure correspond à la phase dite haute température, dont la maille unitaire possède un centre de symétrie, ce qui interdit toute polarisation spontanée. BaTiO_3 à haute température est donc un matériau paraélectrique, dont le paramètre de maille est d'environ 4Å [50].

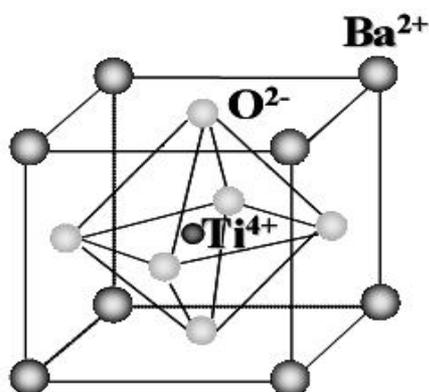


Figure III-1: Maille élémentaire de BaTiO_3

Un refroidissement du matériau à $T < T_c$ déforme la maille, une polarisation spontanée apparaît. Plus la température est basse, plus on assiste à une transition de phase de la structure qui passe de quadratique à orthorhombique vers 0°C puis rhomboédrique vers -90°C tel que c'est illustré sur la figure III-2 [50].

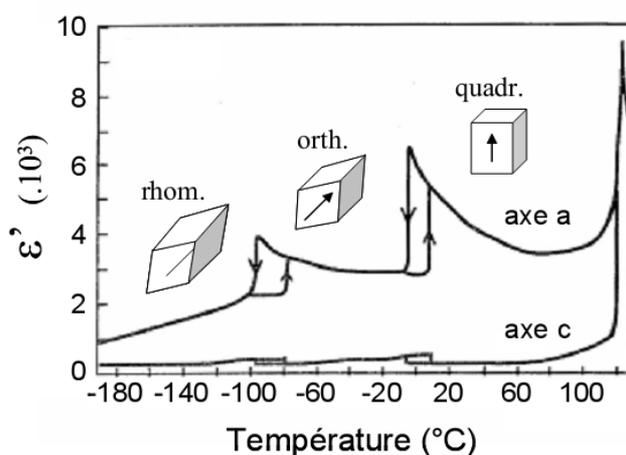


Figure III-2 : Evolution de la permittivité d'un monocristal de BaTiO_3 en fonction de la température.

III-4 Les couches minces ferroélectriques

Une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée (même s'il est possible de les séparer après dépôt), ce support ayant une grande influence sur les propriétés structurales de la couche. Ces deux éléments (bidimensionnalité et support) imposent à la couche mince une nature anisotrope. On parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseur comprise entre quelques angströms et une dizaine de microns, et les moyens de les préparer sont nombreux.

Les couches minces ferroélectriques, en particulier celles dérivées de la composition BaTiO_3 ont été très largement étudiées depuis une trentaine d'années en vue d'applications dans les domaines de la microélectronique, des télécommunications et de l'optique. Le tableau III-2 présente les principales applications qui ont déjà été développées avec des couches minces ferroélectriques, les matériaux les plus couramment utilisés et leurs caractéristiques exploitées.

Application des couches minces	Principaux matériaux	Caractéristique exploitée
Détecteur infrarouge	PbTiO_3 , PZT	Pyroélectrique : Variation de $T^\circ \rightleftharpoons$ variation de polarisation
Condensateur De forte capacité	BaTiO_3	Forte permittivité et faible épaisseur
Mémoire ferroélectriques	PZT, SBT, SBN	Polarisation renversable (mémoire) et rémanente (non volatile)
Condensateur pour mémoire DRAM	BST	Forte permittivité et faibles pertes diélectriques
Dispositifs accordables	BST	Variation de permittivité sous champ électrique
Capteurs et actionneurs	PZT	Piézoélectricité : Déformation \rightleftharpoons polarisation

Modulateur optique	LiNbO ₃	Non linéarité optique : variation d'indice proportionnelle au champ électrique appliqué
Filtres, lignes de retard	PZT	Piézoélectricité : tension \longleftrightarrow déformation \longleftrightarrow onde de surface (SAW pour Surface Acoustique Wave)

Tableau III-2: Revue des principales applications des couches minces ferroélectriques

(PZT=PbZr_{1-x}Ti_xO₃, SBT=SrBi₂Ta₂O₉, SBN= SrBi₂Nb₂O₉) [50].

L'adaptation des matériaux ferroélectriques aux techniques microélectroniques de dépôt a permis la réalisation de couches minces de BST sur différents types de substrats dont le silicium.

Le BST peut être déposé en couches minces en moyen de plusieurs techniques qui ont chacune une influence sur sa croissance cristallographique, sur la composition de ses couches ainsi que sur ses propriétés diélectriques qui sont étroitement liés à ses caractéristiques microstructurales.

Les techniques de dépôt pour le BST que nous avons rencontrées dans la littérature sont :

- La voie sol-gel [41].
- Le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD) [42].
- La pulvérisation cathodique RF magnétron [43].
- L'ablation laser [44].

Les principaux critères à considérer dans le choix de la méthode étant la capacité à élaborer des films de stœchiométrie et à structure contrôlée, ainsi que le contrôle de la vitesse de dépôt et de l'homogénéité de la surface du film et son adhérence au substrat.

La technique de dépôt étudiée dans ce travail est la pulvérisation cathodique RF magnétron. Nous la décrirons dans ce qui suit.

III-5 Le dépôt par pulvérisation cathodique

La technique de dépôt par pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt physique (PVD) couramment utilisé pour l'élaboration de films de BST en industrie à cause de son faible budget thermique.

Cette technique de dépôt est utilisée, dans le cadre de ce travail, pour l'élaboration de couche de $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ dans une atmosphère d'argon. Et on définit :

III-5-1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un procédé de dépôt sous vide par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par un bombardement de particules énergétiques créées à l'intérieur d'un plasma. On parle de pulvérisation cathodique car le matériau précurseur est situé à la cathode. La pulvérisation d'une cible peut aussi être réalisée à l'aide d'un canon à ions, à la place du plasma, ce qui permet de contrôler l'énergie et l'angle d'incidence des ions projectiles.

a-Principe de la pulvérisation

En effet, comme le montre la figure III-3-a on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt. On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent), introduits dans l'enceinte sous faible pression et accélérés sous 1kV environ, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

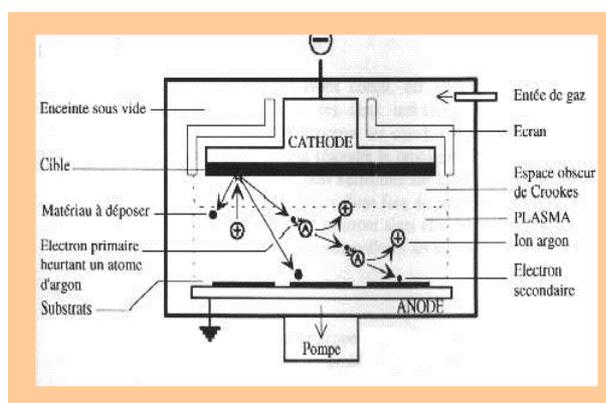


Figure III-3(a): Principe de la pulvérisation cathodique [51].

b) Mécanisme de pulvérisation cathodique

L'impact des ions sur la cathode produit deux effets. D'une part, les atomes de la cible sont délogés et éjectés vers le substrat. D'autre part, l'impact entraîne l'émission d'un petit nombre d'électrons dits "primaires". Dans le cas du bombardement d'une cible métallique par des ions argon, un électron primaire pour environ dix ions est arraché [52]. Ces différentes étapes sont illustrées sur la figure III-3-b.

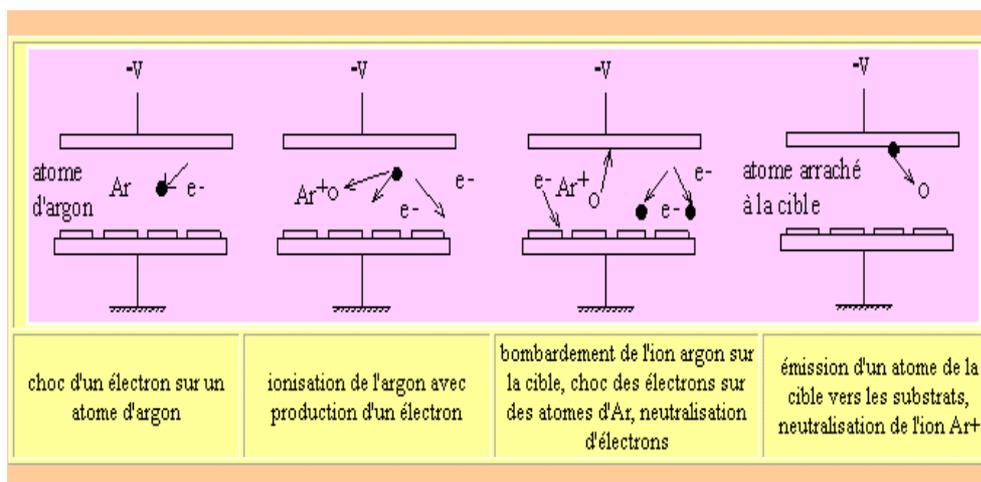


Figure III-3 (b) : Interactions dans l'espace inter-électrodes.

III-5-2 La pulvérisation cathodique magnétron

a-Effet magnétron

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

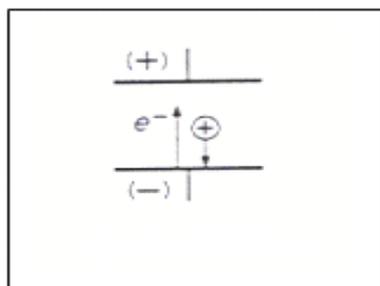


Figure III-4: (a) système diode.

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique B , perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

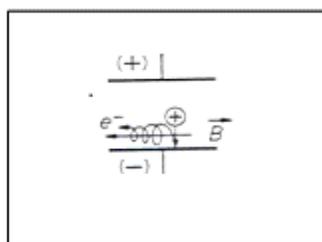
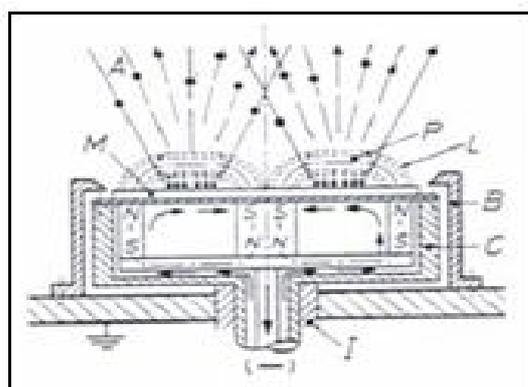


Figure III-4: (b) système magnétron.

b-Principe

La décharge luminescente est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense, il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire. La cathode magnétron existe sous deux formes principales: planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques [53].



- A : atomes pulvérisés.
- B : blindage.
- C : cathode.
- I : isolateur.
- L : ligne de champ n.
- M : matériau cible.
- N : pôles nord
- P : plasma intense.
- S : pôles sud.

Figure III-5: Principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

c-Propriétés des cathodes magnétron

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité de courant

sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus [54].

III-6 Résultats expérimentaux

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'analyse de spectres obtenus par deux méthodes complémentaires dont l'une s'intéresse à l'étude de la phase gazeuse du plasma (SEO ou Spectroscopie d'Emission Optique) et l'autre au film élaboré en utilisant ces plasmas (spectroscopie infrarouge ou FTIR). Lors de l'élaboration du BaSrTiO_3 soit le BST par pulvérisation cathodique magnétron dans une atmosphère d'argon avec différentes conditions de dépôt. Nous traiterons particulièrement l'effet de la pression du gaz introduit dans l'enceinte, en l'occurrence l'argon, ainsi que la puissance RF appliquée sur la boucle, pour le fonctionnement en mode IPVD.

Les spectres d'émission optique et les films de BST ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$), élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, que nous avons analysés par spectroscopie infrarouge (IR) font l'objet d'un travail de cotutelle avec le Laboratoire de Physique des gaz et des plasmas (équipe décharge pour le dépôt de couche minces et le traitement de surface) de l'Université d'Orsay et le laboratoire microsystemes et instrumentation (équipe plasma) de l'Université de Constantine.

III-6-1 Conditions de dépôt

Le schéma du réacteur utilisé pour l'élaboration de films de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ par pulvérisation cathodique magnétron est illustré sur la figure III-6.

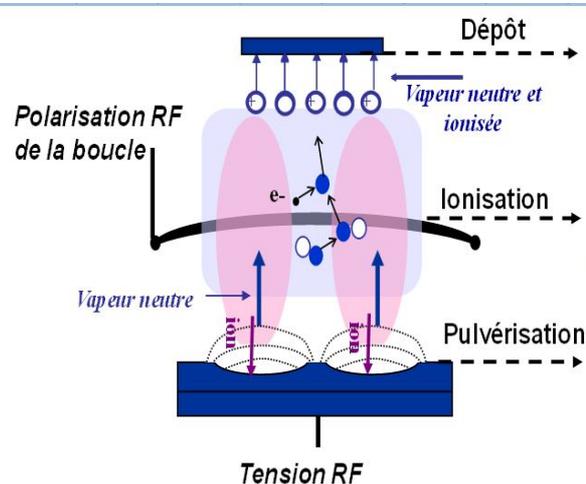


Figure III-6 : Schéma du réacteur de pulvérisation cathodique magnétron avec la boucle RF

Les conditions dans lesquelles les films de BST ont été élaborés sont :

- La cible: du BST massif de composition Ba (0.5) Sr (0.5) TiO₃.
- La distance entre la cible et le substrat: 10 cm.
- Le diamètre de la cible: 10 cm
- La puissance RF appliquée au magnétron, soit à la cible: 75 W avec une tension d'auto-polarisation de l'ordre de 100V dans le cas de la PVD seule. Ce qui donne en moyenne une densité de puissance d'environ 1W/cm².
- La pression d'argon est comprise entre 0.5 et 5 Pa.
- La puissance RF appliquée à la boucle varie entre 0 et 200 Watts.

III-6-2 Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO)

Les spectres d'émission optique obtenus lors du dépôt de BST dans une atmosphère d'argon avec une puissance RF appliquée au magnétron de 75Watts, une puissance de boucle de 200 Watts et des pressions de travail de 0.5Pa et 5Pa, sous une atmosphère d'argon, sont illustrés sur les figures III-7 et III-8 pour une gamme spectrale variant de 200 nm à 900 nm. Pour comparer les intensités des raies, nous avons normalisé tous les spectres par rapport à la durée de la mesure (le temps d'acquisition) et à l'ouverture des fentes du monochromateur.

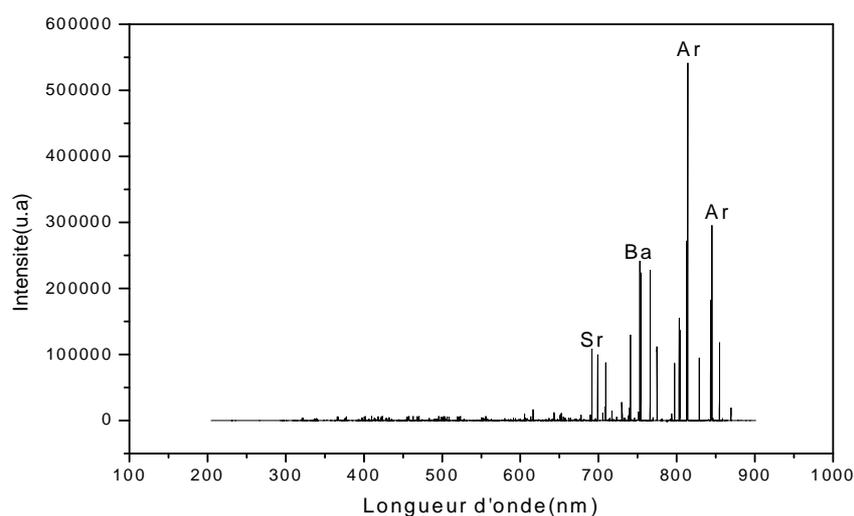


Figure III-7 : Spectre d'émission optique obtenu pour un plasma de BST créé avec une Puissance RF appliquée à la cible de 75Watts et une pression de 5Pa.

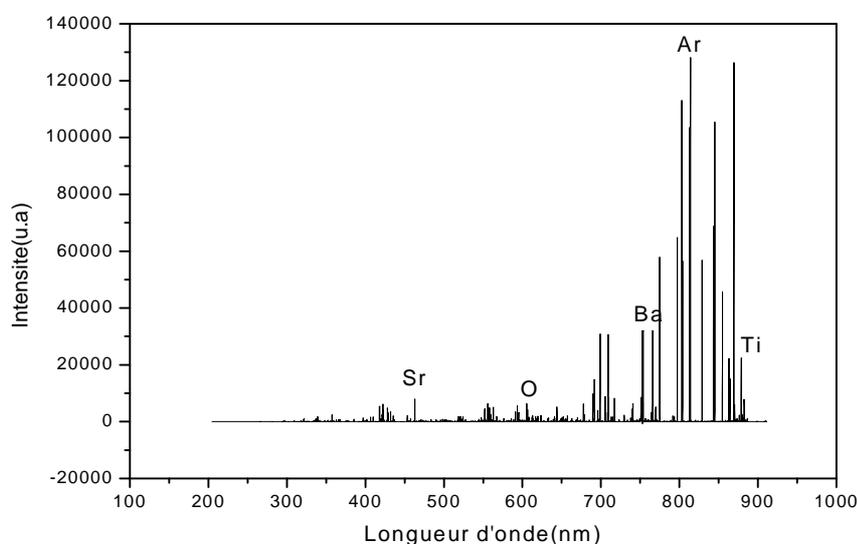


Figure III-8: Spectre d'émission optique obtenu pour un plasma de BST créé avec puissance RF de 75W et une pression de 0.5Pa.

Les deux spectres montrent que les raies les plus intenses sont regroupées dans l'intervalle de longueurs d'onde compris entre 700 nm et 900 nm alors que sur l'intervalle 400 à 700 nm n'apparaissent que des raies de plus faibles intensités.

D'après les figures III-7 et III-8, nous remarquons que l'intensité des raies présentes dans le plasma créé à partir de BST augmente avec la pression de travail. En effet, lorsque la pression du gaz augmente, ce dernier devient plus dense et le nombre d'atomes excités devient plus important ce qui donne des intensités de raies plus fortes.

Les espèces présentes dans ce plasma sont: l'argon (Ar), l'oxygène (O), le titane (Ti), le Strontium (Sr) et le Baryum (Ba). Elles sont identifiées à l'aide de la base de données décrite ci-dessous.

III-6-2-1 La base de données atomiques de spectres (ASD) : (NIST atomic spectra data base)

L'identification des éléments radiatifs présents dans les différents plasmas étudiés est effectuée, aussi bien pour les atomes neutres que pour les ions, à l'aide d'une base de données en ligne de spectres atomiques qui permet l'identification de l'élément à partir de la longueur d'onde de la radiation émise par sa désexcitation en fournissant quelques données telles que l'intensité de la radiation, les niveaux énergétiques qui correspondent à la transition de l'atome ainsi que la configuration électronique de ces niveaux. Cette base de données a son adresse sur le site: <http://physic.nist.gov/cgi-bin/lines1.pl>.

Elle nous a permis l'identification des radiations de longueurs d'onde comprises entre 200 et 900 nm pour les plasmas étudiés dans ce travail. La page d'accueil de cette « data base » est illustrée sur la figure II-9.

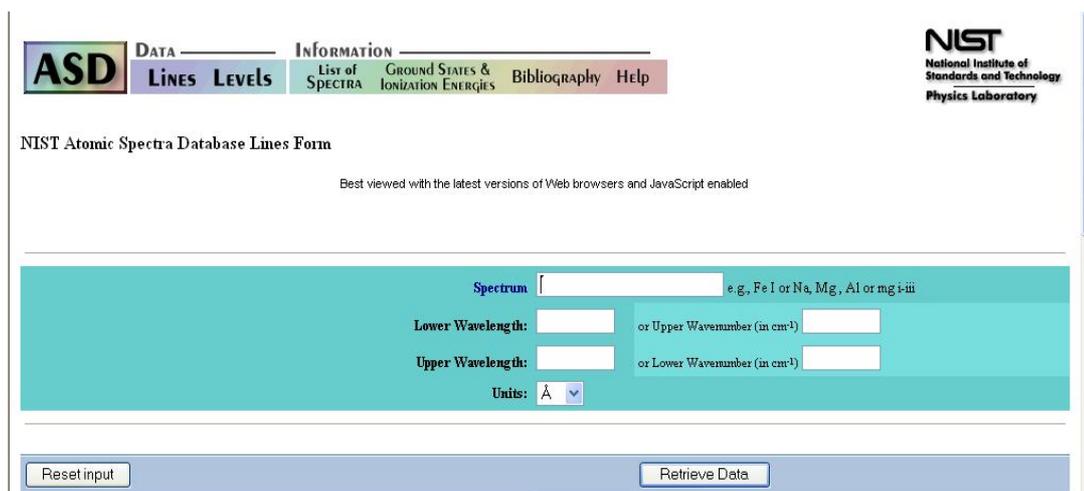


Figure III-9 : Page d'accueil de NIST data base.

Un exemple d'identification de raies issues d'atomes neutres susceptibles d'être présents dans un plasma créé lors de l'élaboration du BST dans une atmosphère d'argon pour une gamme de longueurs d'onde comprises entre 775 et 778 nm est donné sur le tableau III-3.

NIST ASD Output: Lines

http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl

Wavelengths | Transition Probabilities

Ar I, O I, Ba I, Sr I, Ti I: 4 Lines of Data Found

Wavelength range: 775 - 778 nm

Wavelength in: vacuum below 200 nm, air between 200 and 2000 nm, vacuum above 2000 nm

Highest relative intensity: 870

Ion	Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (%)	A_{ki} (s^{-1})	Acc.	E_j (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Configurations	Terms	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$
Ba I	775.1753	775.175+	3			24 192.033	- 37 088.794	$5d6p - 5d6d$	$3D^{\circ} - 3F$	1 - 2	3 - 5
O I	777.194	777.1944	870	3.69e+07	A	73 768.200	- 86 631.454	$2s^22p^3(4S^{\circ})3s - 2s^22p^3(4S^{\circ})3p$	$5S^{\circ} - 5P$	2 - 3	5 - 7
O I	777.417	777.4166	810	3.69e+07	A	73 768.200	- 86 627.778	$2s^22p^3(4S^{\circ})3s - 2s^22p^3(4S^{\circ})3p$	$5S^{\circ} - 5P$	2 - 2	5 - 5
O I	777.539	777.5388	750	3.69e+07	A	73 768.200	- 86 625.757	$2s^22p^3(4S^{\circ})3s - 2s^22p^3(4S^{\circ})3p$	$5S^{\circ} - 5P$	2 - 1	5 - 3

Tableau III-3 : Exemple de tableau d'identification de raies issues d'atomes neutres.

Nous avons regroupé sur le tableau (III-4) suivants quelques longueurs d'onde de raies relevées des spectres d'émission optique, de plasmas créés lors de l'élaboration du BST par IPVD, avec les éléments qui leur sont assignés.

Espèce	Longueur d'onde (nm)	Configuration électronique
Ti	377.166 409.917 432.611 876.664	3d2.4s2 - 3d2. (1D).4s.4p. (3P*) 3d2.4s2 - 3d2. (3F).4s.4p. (3P*)
Ti ⁺	368.52	
Sr	496.226 687.838 689.259 691.712	
Sr ⁺	346.44	
Ba	348.192 611 748.807 764.262	6s.5d - 5d.6p 6s.5d - 5d.6p 5d.6p - 5d.6d
Ba ⁺	814	
O	613.408 777.194 777.417 777.539	2s2.2p3.(4S*).3s - 2s2.2p3.(4S*).3p 2s2.2p3.(4S*).3s - 2s2.2p3.(4S*).3p 2s2.2p3.(4S*).3s - 2s2.2p3.(4S*).3p
O ⁺	672.139	2s2.2p2. (3P).3s - 2s2.2p2. (3P).3p
Ar	738.398 750.386 810.369 840.821	3s2.3p5.(2P*<3/2>).4s/3s2.3p5.(2P*<1/2>). 4p 3s2.3p5.(2P*<1/2>).4s/3s2.3p5.(2P*<1/2>). 4p 3s2.3p5.(2P*<3/2>).4s/3s2.3p5.(2P*<3/2>). 4p 3s2.3p5.(2P*<1/2>).4s/3s2.3p5.(2P*<1/2>). 4p

Tableau III-4 : Attribution de certaines raies présentes dans les spectres.

On remarque que plusieurs raies peuvent être attribuées à un même élément. En effet, au sein d'un même atome, il peut exister différentes transitions entre niveaux énergétiques qui peuvent être radiatives.

III-6-2-2 Etude de l'effet de la puissance de la boucle sur l'évolution des espèces créées dans un plasma lors de l'élaboration du BST par IPVD

L'effet d'une puissance RF appliquée à la boucle, sur l'évolution des spectres d'émission optique de plasmas créés par élaboration IPVD du BST sous atmosphère d'argon, est illustré sur la figure III-10 pour une puissance de 0 à 200 Watts et une pression de travail de 5Pa.

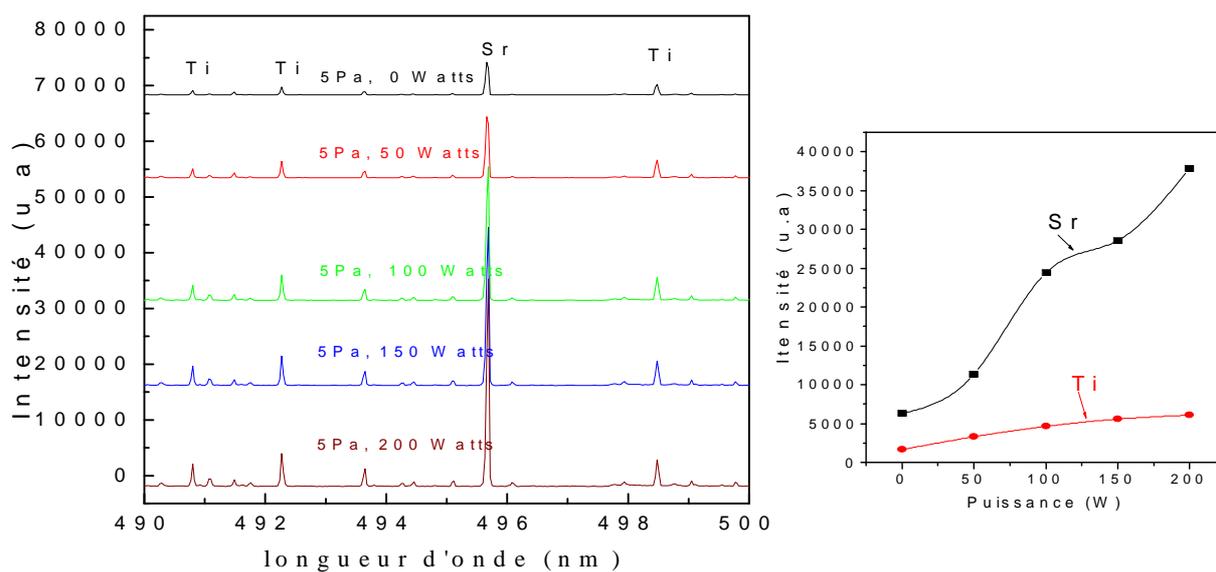


Figure III-10 : Evolution, en fonction de la puissance, du spectre d'émission optique dans la gamme 490-500 nm, d'un plasma créé à partir de BST à une pression de 5Pa.

Nous remarquons sur cette figure, que l'intensité des raies des espèces émissives présentes dans le plasma, augmente avec l'augmentation de la puissance.

Par ailleurs nous remarquons qu'il y a apparition de nouvelles raies, qui peuvent correspondre à des espèces ioniques, lorsque la puissance de décharge devient plus importante.

En effet la puissance a un rôle très important dans la fragmentation des molécules, cela se traduit par une augmentation remarquable de quelques espèces émissives.

Comme sous l'effet de la puissance, il y a augmentation de la densité du plasma, d'où augmentation d'électrons énergétiques. Ces derniers, par impact avec les neutres présents dans le plasma, vont produire plus d'espèces ioniques suivant la réaction :



Le même phénomène est observé pour des pressions de travail de 0.5 Pa et 3Pa
Comme le montrent les figures III-11 et III-12,

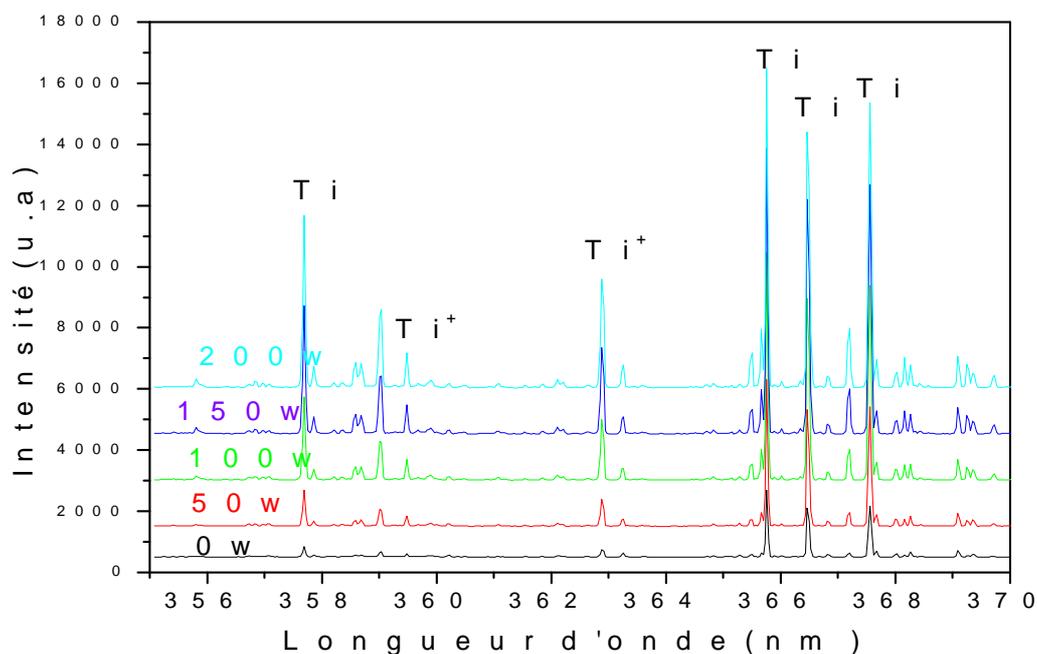


Figure III-11 : Evolution en fonction de la puissance du spectre d'émission optique, dans la gamme 355- 370 nm, d'un plasma créé à partir de BST à une pression de 3Pa

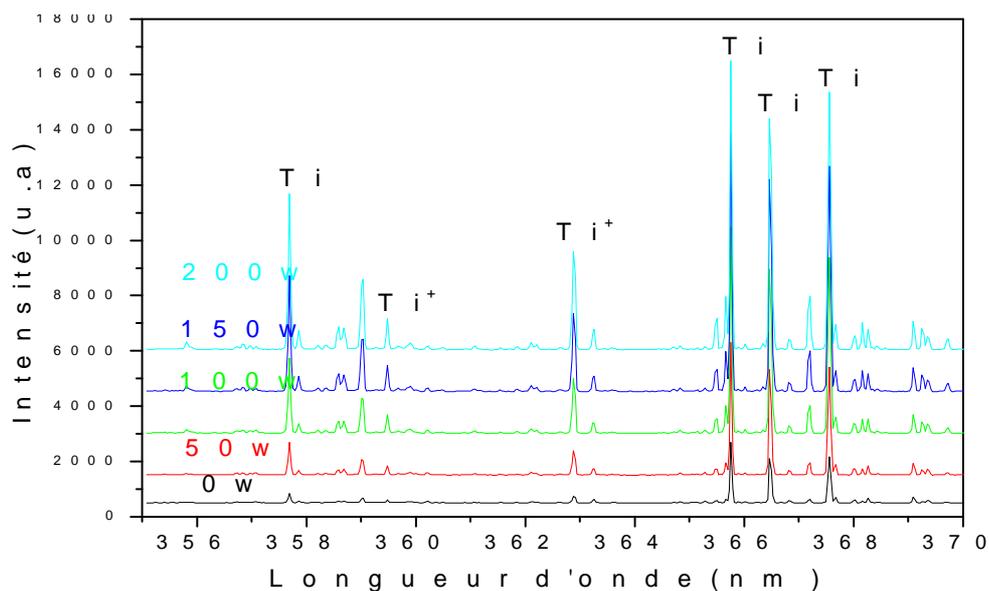


Figure III-12 : Evolution en fonction de la puissance du spectre d'émission optique, dans la gamme 355- 370 nm, d'un plasma créé à partir de BST à une pression de 0.5Pa

Pour mieux illustrer l'effet de la puissance sur l'intensité des raies émises par la désexcitation des espèces radiatives présentes dans le plasma, nous avons représenté, sur

les figures III-13 (a, b, c), la variation des rapports des intensités ion/neutre en fonction de la puissance. Nous avons pris, deux raies pour chaque espèce, parmi toutes les raies détectées pour les éléments présents dans le plasma, (Ti, Sr, Ba), une pour l'élément neutre et la seconde pour l'ion.

Les raies sélectionnées sont:

➤ Pour le Titane :

Pour l'ion la raie de longueur d'onde $\lambda = 368.52nm$.

Pour le neutre la raie de longueur d'onde $\lambda = 365.35nm$.

L'évolution du rapport ion/neutre en fonction de la puissance pour différentes pressions est donnée sur la figure III-13(a).

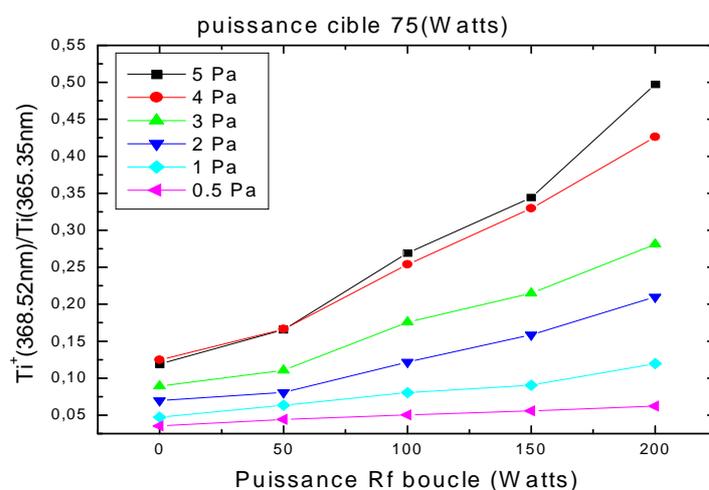


Figure III-13(a) : Evolution en fonction de la puissance du rapport ion/neutre pour les raies Ti^+ (368.52) et Ti (365.35).

➤ Pour le Strontium :

Pour l'ion la raie de longueur d'onde $\lambda = 346.44nm$.

Pour le neutre la raie de longueur d'onde $\lambda = 496.226nm$.

L'évolution du rapport ion/neutre en fonction de la puissance pour différentes pressions est donnée sur la figure III-13(b).

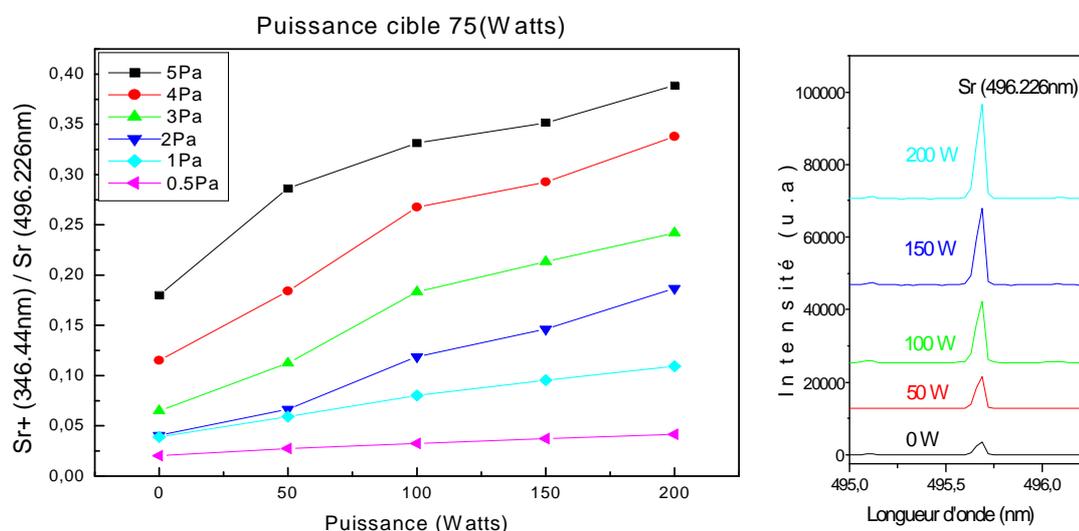


Figure III-13(b) : Evolution en fonction de la puissance du rapport ion/neutre pour les raies Sr⁺ (346.44) et Sr (496.226).

➤ Pour le baryum :

Pour l'ion la raie de longueur d'onde $\lambda = 649.6nm$

Pour le neutre la raie de longueur d'onde $\lambda = 649.8nm$

L'évolution du rapport ion/neutre en fonction de la puissance pour différentes pressions est donnée sur la figure III-13(c).

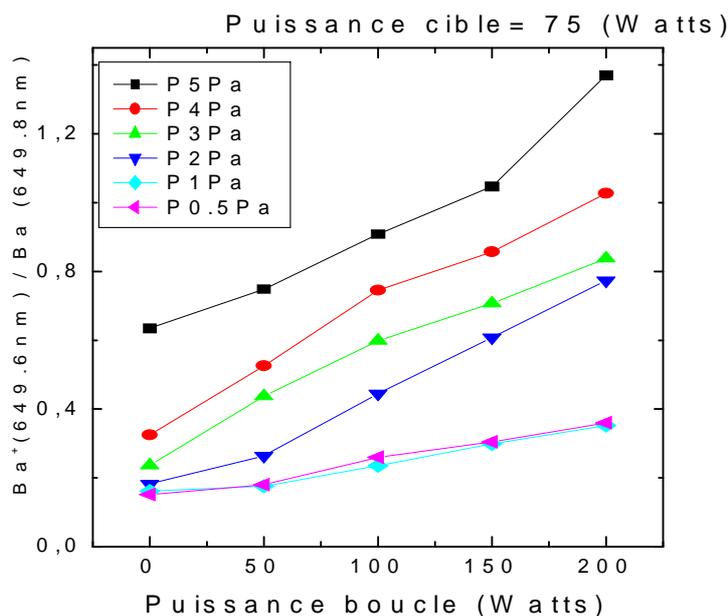


Figure III-13(b) : Evolution en fonction de la puissance du rapport ion/neutre pour les raies Ba⁺ (649.6) et Ba (496.8).

D'après ces figures, nous remarquons que le rapport ion/neutre de presque toutes les espèces présentes dans le plasma augmente en fonction de la puissance appliquée à la boucle Rf. Cette augmentation peut être expliquée comme suit :

En augmentant la puissance appliquée sur la boucle, nous augmentons la densité électronique du plasma créé par cette dernière, ce qui permet d'avoir plus d'ionisation donc une intensité de raies associées aux ions d'autant plus intense que la puissance RF est forte.

III-6-2-3 Effet de la pression sur l'évolution des espèces créées dans le plasma lors de l'élaboration du BST par IPVD

Les figures III-14(a, b, c) nous montrent l'effet de la pression d'argon introduit dans l'enceinte sur le rapport ion/neutre des mêmes éléments du plasma créé à partir de BST dans des vapeurs d'argon à différentes puissances de boucle.

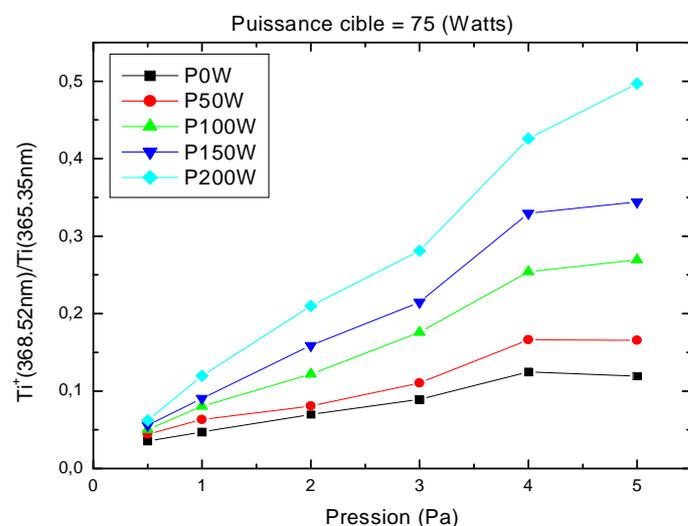
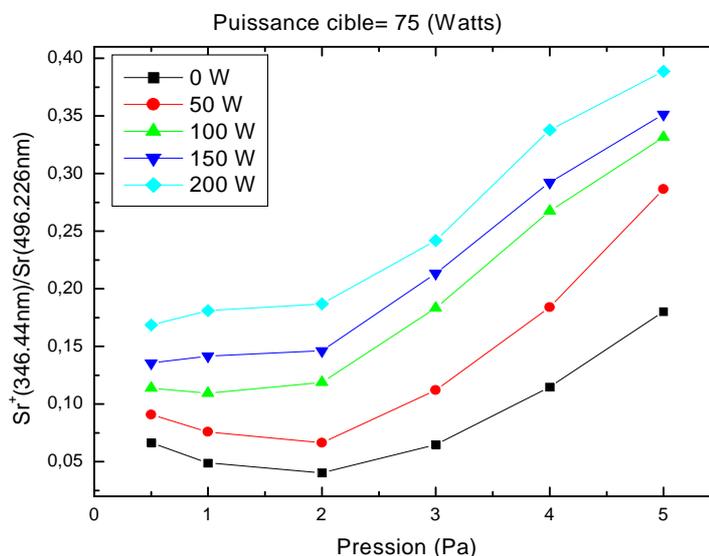


Figure III-14(a) : Evolution en fonction de la pression du rapport ion/neutre pour les raies Ti^+ (368.52) et Ti (365.35).

Figure III-14(b) : Evolution en fonction de la puissance du rapport ion/neutre pour les raies Sr^+ (346.44) et Sr (496.226).



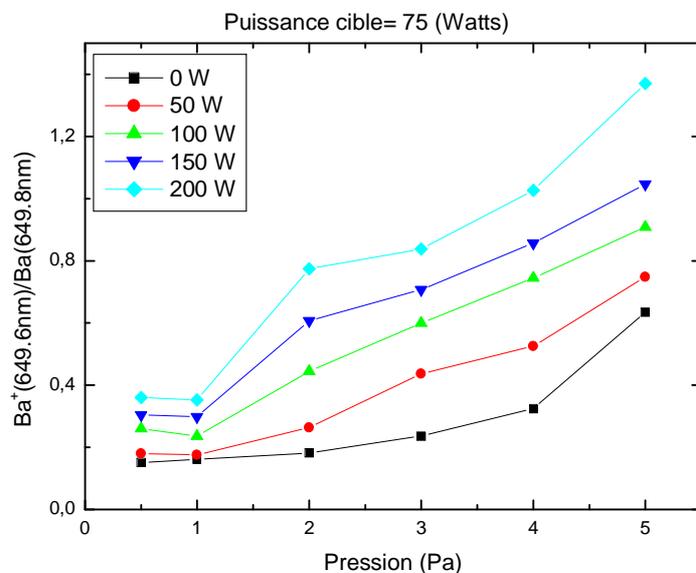


Figure III-14(c) : Evolution en fonction de la pression du rapport ion/neutre pour les raies Ba^+ (649.6) et Ba (649.8).

D'après les figures III-14 (a, b, c), nous remarquons que l'évolution des rapports des intensités en fonction de la pression de travail est analogue à celle observée pour la puissance ; c'est-à-dire qu'il y a une augmentation des rapports ion/neutre de chaque élément considéré avec l'augmentation de la pression. En effet l'augmentation de la pression diminue le libre parcours moyen des espèces présentes dans le gaz, ainsi cela va augmenter le taux de collision et par conséquent le taux d'ionisation de ces espèces. Ceci va permettre l'augmentation de la densité d'ions et par conséquent de l'intensité des raies qui leur correspondent.

III-6-2-4 Evolution des raies d'oxygène en fonction de la puissance et la pression

Nous nous sommes intéressés au triplé d'oxygène illustré sur la figure III-15 et identifié par les longueurs d'onde :

- La raie O_1 : pour une longueur d'onde $\lambda = 777.194nm$.
- La raie O_2 : pour une longueur d'onde $\lambda = 777.417nm$.
- La raie O_3 : pour une longueur d'onde $\lambda = 777.539nm$.

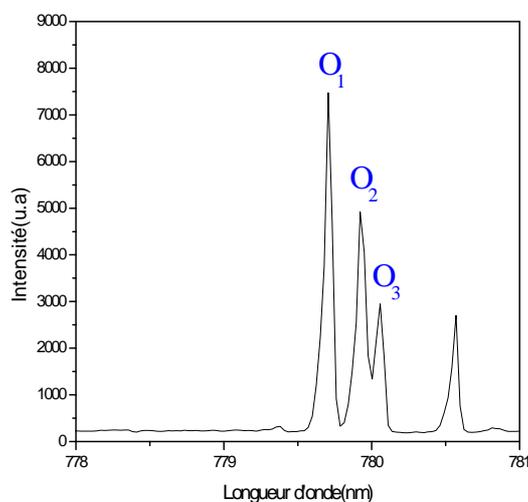


Figure III-15: spectre présentant le triplet d'oxygène considéré à une puissance de la boucle =200Watts et une pression = 4Pa.

D'après le spectre ci-dessus nous remarquons que les longueurs d'onde des raies présentes sur le spectre sont décalées par rapport aux valeurs déduites du Data base line. En effet, les résultats expérimentaux sont donnés avec un décalage maximum de $\pm 2.5\text{nm}$. Ce décalage est observé sur tous les spectres étudiés et sa valeur est la même pour toutes les raies issues d'un même enregistrement.

Nous présentons sur les figures III-16 (a) et (b) les variations de l'intensité de la raie de longueur d'onde 777.194 nm avec la puissance de boucle et la pression du gaz.

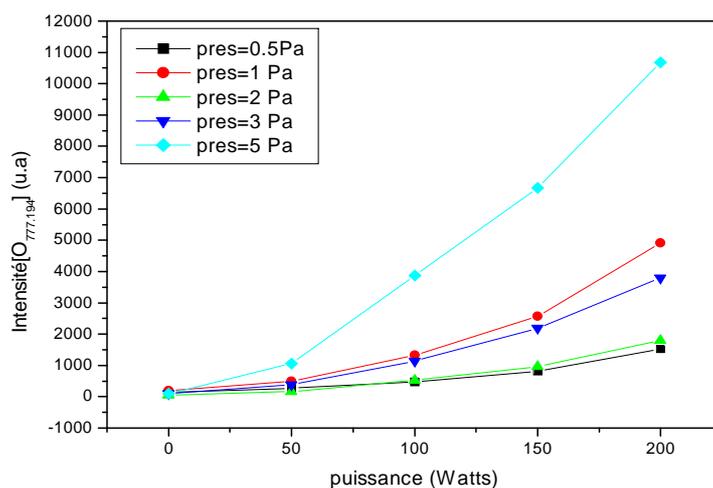


Figure III-16(a) : Evolution en fonction de la puissance de l'intensité de la raie l'oxygène dans un plasma de **BST**

D'après la figure III-16 (a), nous remarquons que l'évolution de l'intensité de la raie d'oxygène augmente en fonction de la puissance (RF) de la boucle. Cela est du à

l'augmentation des atomes d'oxygène, suite à l'augmentation de la puissance qui mène à la pulvérisation de la cible de BST.

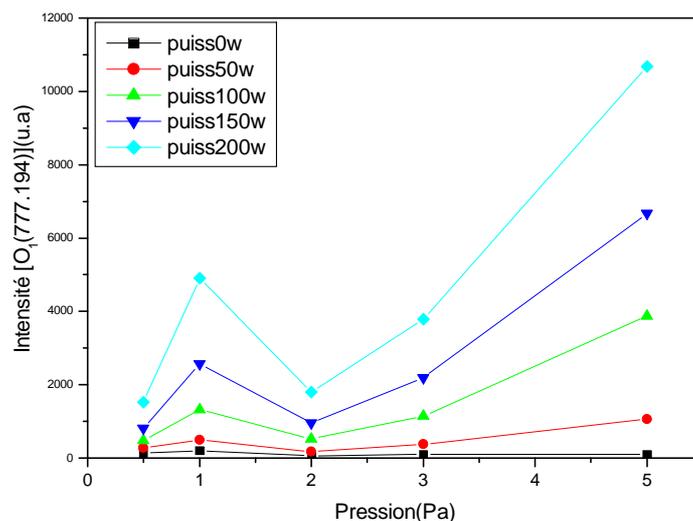


Figure III-16 (b) : évolutions en fonction de la pression de l'intensité de la raie d'oxygène dans un plasma de **BST**.

D'après la figure III-16 (b), nous remarquons que l'évolution de l'intensité de la raie d'oxygène augmente avec l'augmentation de la pression de travail. Cela peut être dû à une augmentation de la densité du gaz donc à une augmentation des atomes d'oxygène.

Dans la partie précédente, nous avons présenté l'analyse des résultats de diagnostic de plasma créés lors de l'élaboration de films de BST par pulvérisation cathodique magnétron, en présence d'une boucle RF est sous atmosphère d'argon. Le diagnostic de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique du plasma de BST, nous a permis d'identifier et de suivre l'évolution du rapport des intensités qualitatives ion /neutre en fonction de la puissance RF appliquée sur la boucle, ainsi que la pression. Nous avons trouvé que le rapport ion / neutre augmente avec l'augmentation de la puissance de la boucle de 0 à 200 Watts. En effet l'augmentation de la puissance appliquée sur la boucle augmente la densité électronique du plasma créé par cette dernière, ce qui permet d'avoir plus d'ionisation. Aussi ce rapport augmentera pour une puissance fixée en fonction de la pression. En effet l'augmentation de la pression diminuera le libre parcours moyen des espèces, ainsi cela va augmenter le taux de collision et par conséquent le taux d'ionisation.

III-6-3 Analyse par spectroscopie infrarouge de films déposés à partir d'un plasma de BST

Les principaux paramètres qui peuvent influencer sur la qualité d'un film déposé par pulvérisation cathodique magnétron sont les conditions de dépôt telle la pression du gaz neutre introduit dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation de la cathode et la température du substrat. Les propriétés du film sont alors imposées par l'état du plasma créé sous ces conditions. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'analyse des spectres infrarouges de films de BST, élaborés par PVD sous une atmosphère d'argon avec différentes pressions de gaz et puissances de boucle. Notre but étant de faire une corrélation entre les propriétés des films élaborés et les résultats que nous avons obtenus lors de l'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique.

Le spectre d'analyse IR du film élaboré à partir d'un plasma de BST par PVD à une puissance RF de 75Watts avec une pression de travail de 2 Pa est illustré sur la figure (III-17).

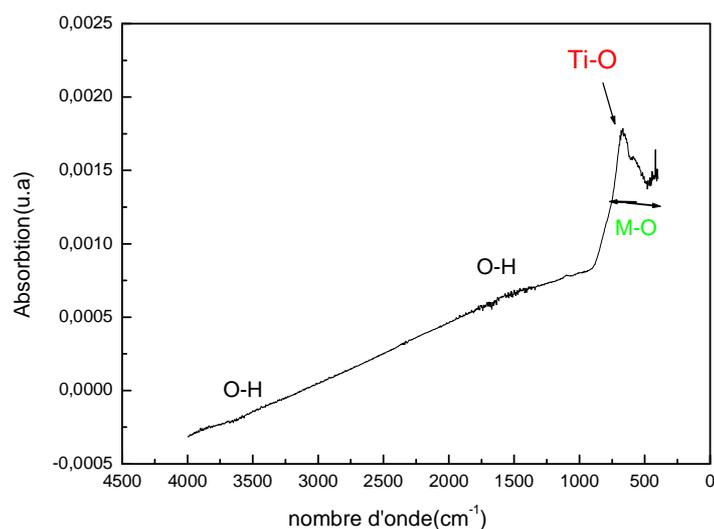


Figure III-17: Spectre IR du film obtenu dans un plasma de BST avec une pression totale de 2 Pa et une puissance de 75 Watts.

Ce spectre présente un ensemble des pics d'intensités faibles qui sont généralement situés dans la gamme de longueur d'onde entre 1250 et 1750 cm^{-1} qui sont assignés à

différents modes des vibrations de groupements oxylates de BST [55]. Par contre, nous remarquons que dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 1000 cm^{-1} apparaît un pic avec une grande intensité qui est attribuée aux oxydes de métaux M-O et particulièrement au mode d'élongation de la liaison Ti-O présente dans le film [56, 38, 57].

Par ailleurs, la figure III-17 montre la présence de certains pics de très faibles intensités vers 3550 cm^{-1} qui peuvent être la signature de vibrations de type symétrique et asymétrique de la liaison O-H [38]. La présence de l'eau dans le film élaboré peut être interprétée par les pics de faible intensité situés vers 1600 cm^{-1} et qui sont la signature de la vibration de type élongation de la liaison H-O-H [55, 35]. Les fluctuations du signal, rencontrées vers 1450 cm^{-1} sont dues à l'absorption de l'oxyde de carbone C=O présent dans le banc optique [35].

III-6-3-1 Effet de la pression sur la composition des films déposés à partir d'un plasma de BST

L'influence de la pression sur la structure des films déposés à partir BST avec une puissance RF de 75 Watts observé par l'analyse par spectroscopie IR en absorbance est illustrée sur la figure III-18.

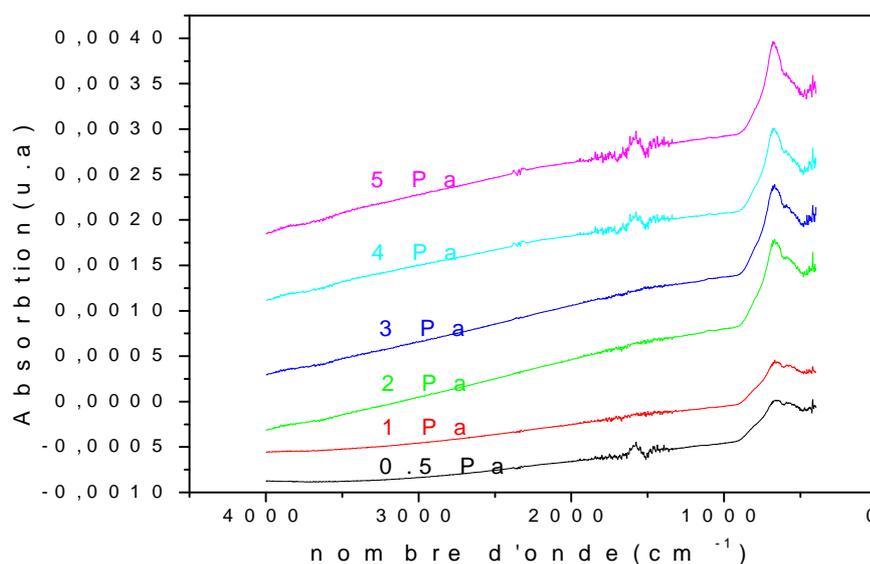


Figure III-18 : Effet de la pression sur des films déposés à partir de plasmas de BST à une puissance de 75 Watts

Cette figure, qui représente les spectres normalisés par rapport aux épaisseurs des films, montre que lorsque la pression du gaz augmente, l'intensité de la bande d'absorption comprise entre 400 et 1000 cm^{-1} , et qui est attribuée aux oxydes de métaux, augmente.

Pour mieux voir l'influence de la pression de travail sur les films déposés par PVD sous une atmosphère d'argon, nous avons étudié dans un premier temps la vitesse de croissance des films élaborés par PVD en fonction de la pression de travail à une puissance de 75 Watts, le graphe obtenu est illustré sur la figure III-19.

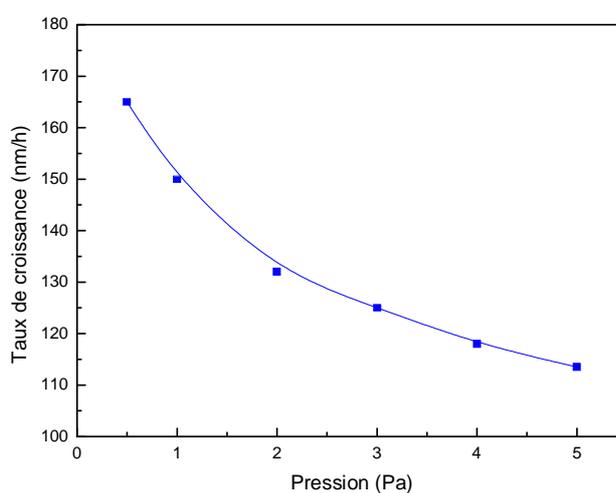


Figure III-19 : Le taux de croissance du film en fonction de la pression de travail des films déposés à partir de plasma de BST avec une puissance de 75 Watts

D'après la figure III-19, nous remarquons que lorsque la pression de travail augmente elle engendre une diminution du taux de croissance des films élaborés. Celui-ci chute d'une valeur de 165 nm/h pour une pression de 0.5 Pa à une valeur de 113.5 nm/h pour une pression de 5Pa.

Par la suite, nous avons étudié la variation de la position du pic le plus intense du spectre et de son intensité avec la pression de travail. Les résultats obtenus, pour une gamme de pressions variant de 0.5 à 5Pa sont montrés sur les figures (III- 20).

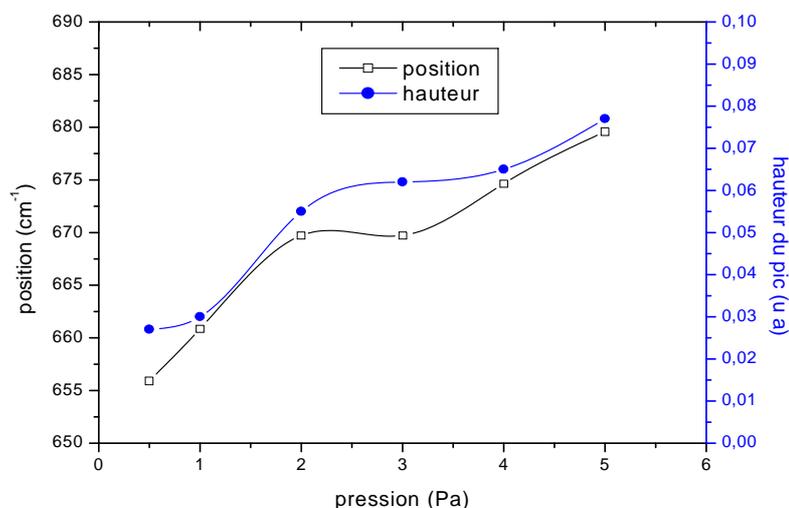


Figure III-20 : Intensité et position du pic en fonction de la pression de travail des films de BST déposés par PVD avec une puissance RF de 75 Watts

D'après la figure III-20, nous observons remarque que l'intensité du pic et son nombre d'onde augmentent lorsque la pression de travail varie de 0,5 à 5Pa.

L'augmentation de l'intensité des pics situés dans la zone 400 à 800 cm⁻¹, avec l'augmentation de la pression du gaz, peut être expliquée par l'augmentation de la concentration du film en liaisons M-O qui est due à l'augmentation observée sur les spectres d'émission optique, des espèces ionisées Ti⁺, Ba⁺, Sr⁺ et O⁺ lorsque la pression passe de 0,5 à 5Pa.

Par ailleurs, le déplacement de la position du pic vers les nombres d'ondes les plus forts lorsque la pression augmente peut expliquer une évolution dans la structure cristalline du film élaboré entre les différentes configurations (cubique et octaèdre de la pérovskite) associées à des passages de liaisons de type TiO₆ vers des liaisons de type TiO₂ [57].

La modification de la structure des films élaborés avec l'augmentation de l'intensité des pics attribués aux liaisons Métal-Oxygène peuvent engendrer une densification des films élaborés, lorsque la pression augmente, ce qui pourrait se traduire par la diminution du taux de croissance observée plus haut. En effet, une pression élevée est synonyme d'une faible énergie avec réduction du libre parcours moyen pour les espèces pulvérisées, du

fait des multiples collisions. Ce qui se répercute sur le transport de ces espèces et leur condensation sur le substrat. Néanmoins un tel diagnostic ne peut être confirmé que par d'autres analyses couramment utilisées pour la caractérisation de ce genre de film telles l'analyse par spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X qui permet de déterminer la structure cristalline du film et d'avoir des informations sur les directions de sa croissance cristallographique [35].

III-6-3-2 Effet de la puissance de boucle sur la composition des films déposés à partir d'un plasma de BST

Des films de BST ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron avec une pression d'argon de 2 Pa, une puissance de cible fixée à 75 Watts et une puissance variable entre 0 et 300Watts appliquée à la boucle dans le but de créer une ionisation additionnelle du gaz. Les spectres IR des couches ainsi élaborées sont illustrés sur la figure III-21 suivante.

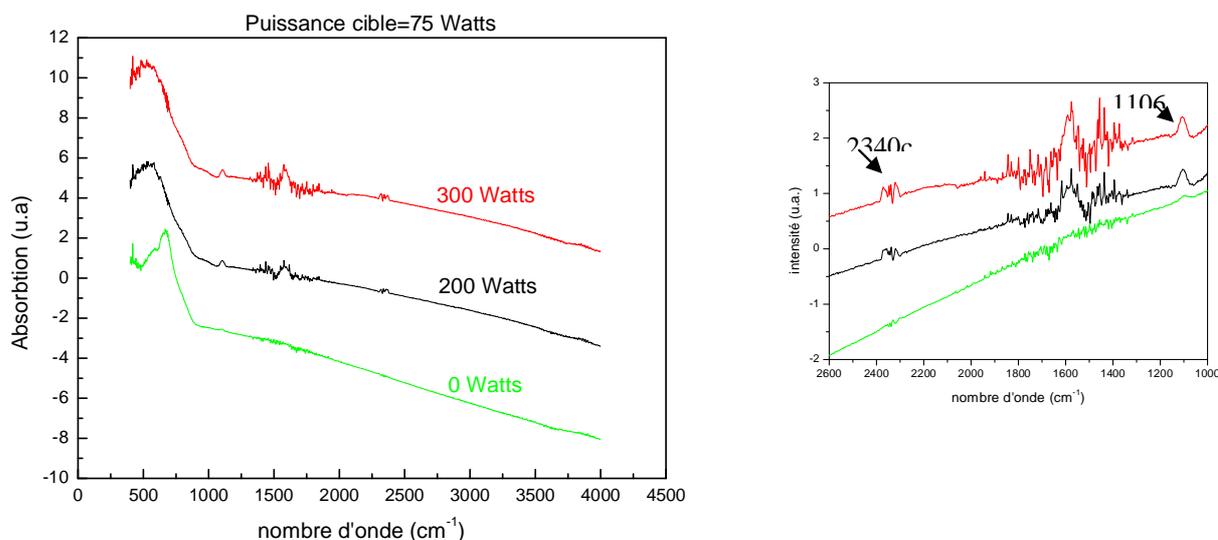


Figure III-21 : Effet de la puissance de boucle sur des films déposés à partir de plasmas de BST avec une puissance de cible de 75 Watts et une pression de gaz de 2 Pa

Une analyse comparative des spectres relevés pour les trois puissances considérées nous montre que :

- La large bande d'absorption liée aux groupements M-O et particulièrement à la liaison Ti-O se décale vers les faibles nombres d'onde lorsque la puissance de la

boucle augmente. Pour mieux illustrer cet effet, nous avons simulé cette bande d'absorption par une gaussienne et avons reporté sur la figure III-22 l'évolution de son sommet avec la puissance de la boucle.

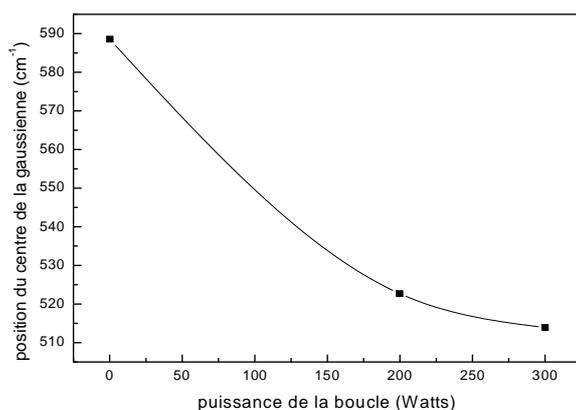


Figure III- 22 : Evolution du sommet de la gaussienne qui simule la bande d'absorption 480-880 cm⁻¹, avec la puissance de boucle

- L'allure de cette bande d'absorption est différente lorsqu'on introduit la puissance de boucle pour renforcer l'ionisation du gaz.
- Les pics d'absorption qui apparaissent à peine vers 1106 et 2340 cm⁻¹, pour le film élaboré sans puissance de boucle additive, ainsi que la large bande d'absorption comprise entre 1300 et 1800 cm⁻¹ augmentent avec l'augmentation de la puissance de boucle

Une interprétation préliminaire de ces résultats nous laisse croire que l'introduction de la puissance de boucle dans les conditions de dépôt a provoqué une plus forte ionisation des atomes d'argon ce qui a induit une plus grande pulvérisation des atomes de la cible, comme l'a montré le résultat d'analyse par SEO de la phase gazeuse. Ces espèces émises, neutre ou ioniques pourraient être dotées d'une assez forte énergie pour pulvériser de la vapeur métallique du magnétron qui interagirait avec les espèces présentes dans le gaz et formerait des groupements de type BaC_xO_y ou SrC_xO_y qui parviendrait au niveau du substrat et expliquerait l'apparition de nouveaux pics sur les spectres IR [55].

III-7 conclusion

L'analyse par spectroscopie d'émission optique de plasmas, créés sous une atmosphère d'argon lors de l'élaboration du BST par pulvérisation cathodique, a montré une augmentation de la concentration en espèces ionisées excitées comme Ba^+ , Sr^+ , Ti^+ et O^+ aussi bien avec l'augmentation de la pression du gaz, de 0.5 à 5 Pa, qu'avec la puissance appliquée à la boucle, de 0 à 200Watts. Cette analyse par SEO montrerait que lorsque on travail sous faibles pressions mais avec une forte puissance de la boucle RF, le comportement du plasma serait semblable à celui du même gaz créé sous forte pression mais en consommant une plus faible puissance de la boucle RF.

L'analyse par spectroscopie IR a montré que la qualité des dépôts dépend fortement des énergies des espèces émises par le procédé physique en phase vapeur et donc de la puissance de la boucle additive et de la pression du gaz.

Conclusion générale

Le but du travail présenté dans ce mémoire est la mise en œuvre d'un banc de spectroscopie d'émission optique, à base d'une camera CCD et piloté par PC, pour l'appliquer à des diagnostics de plasmas. L'étape essentielle dans cette réalisation étant le calibrage de monochromateur à l'aide de sources de lumières de référence dont les spectres d'émission sont connus.

Par la suite nous avons présenté les résultats de notre analyse de spectres d'émission optique de plasmas issus de deux types de techniques de dépôt de couches minces différentes (PECVD et PVD) pour des gaz précurseurs de natures différentes (organosilicié –HMDSO- et oxyde de métaux sous atmosphère d'argon).

L'analyse des spectres d'émission optique de plasmas de HMDSO pur et de mélange HMDSO / O₂, nous a permis d'identifier et de suivre l'évolution de quelques raies des espèces émissives présentes dans le plasma en fonction de la puissance et en fonction du taux d'oxygène additif dans le cas de mélanges HMDSO / O₂ et nous a permis de conclure que :

- L'intensité et donc la concentration des espèces créées dans un plasma de HMDSO pur augmentent avec l'augmentation de la puissance de décharge, ceci est dû à la fragmentation de plus en plus prononcée de la molécule HMDSO.
- L'augmentation du taux d'oxygène additif favorise l'augmentation des intensités des espèces liées aux atomes d'oxygène tel le OH et le SiO, et la diminution de l'intensité d'émission des autres espèces liées au carbone telles que les Si-CH₃

Une analyse IR des films élaborés à partir de plasmas d'HMDSO pur et en mélange HMDSO / O₂ pour différents taux d'oxygène, dans le but de faire une corrélation entre la phase gazeuse et les films obtenus a permis de voir que pour les films déposés à partir de la molécule de HMDSO seule, plus la puissance de décharge est élevée, plus la fragmentation de la molécule est importante, ce qui est expliqué par la réduction de l'intensité de pics liés à des gros fragments tel Si-(CH₃)₃. L'introduction de l'oxygène dans le mélange mène à la réduction des éléments

Conclusion générale

organiques jusqu'à leur entière disparition pour un plasma riche en oxygène (90%). En effet, pour ce taux les films élaborés sont de type SiO_x .

L'analyse des spectres d'émission optique de plasma de BST, nous a permis de suivre l'évolution des raies relatives à des espèces émissives créées dans le plasma de BST en fonction de la puissance et de la pression et nous a permis de conclure que :

- Le rapport ion/neutre des espèces créées dans un plasma de BST augmente avec l'augmentation de la puissance de boucle de 0 à 200 watts. Ceci est dû à l'augmentation de la densité électronique du plasma créé dans les vapeurs de BST, ce qui permet d'avoir plus d'ionisation.
- Le rapport ion/neutre des espèces créées dans un plasma de BST augmente en fonction de la pression, cette augmentation de la pression diminue le libre parcours moyen des espèces ainsi cela va augmenter le taux de collision et par conséquent le taux d'ionisation.

Cette analyse est corrélée à une analyse par spectroscopie infrarouge des films de BST élaborés par la technique PVD. Les spectres obtenus ont révélé, dans la gamme de longueur d'onde comprises entre 400 et 1000 cm^{-1} la présence d'une large bande d'absorption de forte intensité attribué aux vibrations de liaisons de type oxyde de métal (M-O) et particulièrement à TiO. L'augmentation de la pression de travail engendre une augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption et on observe, en même temps un décalage du pic le plus intense vers les forts nombres d'onde.

L'augmentation de l'intensité des raies d'émissions des espèces présentes dans le plasma avec la pression de travail et par conséquent l'augmentation des espèces ioniques dans le gaz est à l'origine de l'augmentation de l'intensité des pics liés aux liaisons M-O confirmant une plus grande concentration en liaisons M-O dans les films. Ceci pourrait expliquer une densification des films lorsque la pression de travail augmente ce qui se traduirait par une transformation de phase de la structure élaborée et expliquerait la diminution du taux de croissance observée pour les plus grandes pressions. Une confirmation des interprétations de ces résultats n'est possible qu'en effectuant d'autres analyses complémentaires telles l'analyse par spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X.

Bibliographie

- [1] : J-F.LELIEVRE « *Elaboration de SiN_x: H par PECVD Optimisation des propriétés optiques, passivants et structurales pour applications photovoltaïques* » Thèse doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon N° d'ordre 2007-ISAL-0021.
- [2] : L. LATRASSE « *Conception, caractérisation et application des plasmas micro-onde en configuration matricielle* » Thèse doctorat de l'Université Joseph Fourier (2006).
- [3] : Technique de l'ingénieur - vol. AF 560-p (1-27).
- [4] : J-L. DELACROIX « *physique des plasmas* » 1994, Inter Edition, ETCNRS Edition p 5.
- [5] : P. FAUCHAIS « *Gaz ioniser et plasmas* » publié dans technique de l'ingénieur en 1980 - vol. AF 3560 p (1-2).
- [6] : M. LATRECHE « *Contribution à l'étude des procédés de croissance de films minces obtenus par plasma RCER à partir de monomères organosiliciés* » Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1993) N° d'ordre 1897.
- [7] : C. VALLEE « *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma Oxygène / Organocilicié dans un réacteur hélicon* » Thèse de doctorat de l'université de NANTES (1999).
- [8] : K. AUMAILLE « *Etude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosiliciés : TEOS, HMDSO et HMDSN* » Thèse de doctorat de l'Université de NANTES (2000).
- [9] : M.MEURENS « *Amplification spectrale dans l'analyse des sucres par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier* » Université de Louvain AVH Association – 5th Symposium – Reims, March 1998.
- [10] :M.COTTE, J.SUSINI, P.DUMAS « *les nouveaux développements en micro-spectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron* » Colloque SFμ-2007-Grenoble.
- [11]: L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « *Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment* » J. Contr. Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).

- [12]: « spectroscopie infrarouge » [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf) .
- [13]: M.MARIANA, F.PALUMBO, R.d'AGOSTINO, P.FAYET « RF plasma deposition of SiO₂- like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation » *Surface and Coating Technology* 142-144 (2001), p (163-168).
- [14]: « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm) .
- [15] : *Technique de l'ingénieur* –vol. P2 660-P (1-11).
- [16]: Manuel de l'appareil « *Operating instructions ACTON RESEARCH SPECTRAPRO-500i* ».
- [17]: Manuel de contrôleur « *ST-133 Controller operation manual* ».
- [18] : Manuel de logiciel « *Win Spec* » Princeton Instrumentations Spectroscopic Software, version 2.5D, Avril 6, 2004.
- [19]:Y.INOUE, O.TAKAI « *Spectroscopic studies on preparation of silicon oxide films by PECVD using organosilicon compounds* » *Plasma sources Sci. Techno* 5(1996), p(339.343).
- [21] :A.GRANIER, A.GOULLET « *Dépôt de films Diélectriques Siliciés par Plasma (PECVD)* » Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces Institut des Matériaux Jean Rouxel CNRS- Université de Nantes (2002).
- [20]: N. BENISSAD, K. AUMAILLE, A. GRANIER, A. GOULLET « *Structure and proprieties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-RF plasma reactor* » *Thin solide films* 384(2001), p (230-235).
- [22] : N. BENISSAD « *Dépôt d'oxyde de silicium dans un réacteur plasma micro-ondes de grand diamètre en mélange hexamethyldisiloxane / oxygène.* » Thèse de doctorat de l'Université de PARIS-SUD (1999) N) d'ordre 5902.
- [23] : « Couches minces : Corrélation structure – propriétés » [http : www.cnrs.imn.fr/PCM_thème2 .htm](http://www.cnrs.imn.fr/PCM_thème2.htm) .
- [24] : « Chemical Vapor Deposition » [http : www.Onera.fr/pecvd.php](http://www.Onera.fr/pecvd.php) .
- [25] : N. BENISSAD, C.BOISSE-LAPORTE, C.VALLEE, A. GRANIER, A. GOULLET « *Silicon dioxyde deposition in microwave plasma reactor* » *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), p (868-873).

- [26]: G. ZAMBRANO, H. RIASCOS, P. PRIETO, E. RESTREPO, A. DEVIA, C. RINCOM « *Optical Emission Spectroscopy study of RF magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition* » Surface and Coatings Technology 172(2003), p (144-149).
- [27]: Y. WANG, J. ZHANG, X. SHEN « *surface structures tailoring of hexametyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization* » Materials Chemistry and Physics 96 (2006), P (498-505).
- [28]: R. SMID, L. ZAJICKOVA « *Optical Emission Spectroscopy in HMDSO / O₂ RF Glow Discharge* » WDS'05 Proceedings of Contributed papers, part II (2005), p (408-413).
- [29]: N. GUERMAT « *Etude du pouvoir d'absorption d'humidité de films minces déposés à partir de vapeurs d'héxaméthylsiloxane (HMDSO)* » Thèse de magister de l'université de Constantine décembre (2006) N° d'ordre MG/439.
- [30]: H. JU LEE, K. SUK OH, C. KYU CHOI « *The mechanical properties of the SiOC (-H) composite thin films with a low dielectric constant* » Surface and Coatings Technology 171 (2003), p (296-301).
- [31]: S. SAHLI, S. REBIAI, P. RAYNAUD, Y. SEGUI, A. ZENASNI, S. MOUISSAT « *Deposition of SiO₂-Like Films by HMDSN/O₂ Plasma at Low Pressure in a MMP-DECR Reactor* » Plasmas and Polymers. Vol7.N°4, December (2002), p (327-340).
- [32]: N. MAEDA, K. OKIMURA, A. SHIBATA « *Impurities in SiO₂ Films Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using Tetraethoxysilane* » Electrical Engineering in Japan, Vol.121, N° 4 (1997), p (72-77).
- [33]: K. KIM, D. KWON, G.S. LEE « *properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition* » Thin Solid Films 332 (1998), p (369-374).
- [34]: R. PAZID, D. HRENIAK, W. STREK « *Microwave driven hydrothermal synthesis of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanoparticles* » Materials Research Bulletin 42 (2007), p (1188-1194).
- [35]: I.A. SOUZA, A.Z. SIMOES, E. LONGO, J.A. VARELA « *Synthesis of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2}) O₃ prepared by the soft chemical method* » Materials Letters 61 (2007), P (4086-4089).

- [36]: R.S. KATIYAR, YU.I.YUZYUK « *Stress manipulation in ferroelectric thin films and superlattices* » *Vibrational Spectroscopy* 45(2007), p (108-111).
- [37]: S.X.WANG, M.S.GUO, T.LIU, S.S.GUO, M.Y.LI, X.Z.ZHAO « *Effect of K-doping on the dielectric and tunable properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering* » *Journal of Crystal Growth* 306(2007), p (22-26).
- [38]: P.JHA, P.R.ARYA, A.K.GANGULI « *Dielectric properties of lead zirconium titanates with nanometer size grains synthesized by the citrate precursor route* » *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003), p (355-361)
- [39]: T. MAZON, M.A.ZAGHETE, J.A.VARELA, E.LONGO « *Barium strontium titanate nanocrystalline thin films prepared by soft chemical method* » *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 3799-3802.
- [40]: J.Wang, T. ZHANG, J. XIANG, B.ZHANG « *High-tunability and low-leakage current of the polycrystalline compositionally graded (Ba, Sr) TiO_3 thin films derived by sol-gel process* » *Materials Chemistry and Physics* (2007).
- [41]: T.ZHANG, H.GU, J.LIU « *structural and optical properties of BST thin films prepared by sol-gel process* » *Microelectronic Engineering* 66 (2003), p (860-864).
- [42]: J.DU, K.L.CHOY « *Fabrication and structural characterization of (Ba, Sr) TiO_3 thin films produced by Electrostatic spray Assisted Vapor Deposition* » *Materials Science and Engineering C* 26 (2006), p (1117-1121).
- [43]: J.X.LIO, C.R.YANG, J.H.ZHANG, C.L.FU, H.W.CHEN, W.L.LENG « *The interfacial structures of (Ba, Sr) TiO_3 films deposited by radiofrequency magnetron sputtering* » *Applied Surface Science* 252 (2006), p (7407-7414).
- [44]: C.WANG, B.L.CHENG, S.Y.WANG, H.B.LU, Y.L.ZHOU, Z.H.CHEN, G.Z.YANG « *Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of $(Ba_{0.02}Sr_{0.98}) TiO_3$ thin films grow on MgO substrate by pulsed laser deposition* » *Thin Solid Films* 485 (2005), p (82-89).
- [45]: C.MAO, X.DONG, T.ZENG, G.WANG, S.CHEN « *formation and control of mechanism for the preparation of ultra-fine barium strontium titanate powders by the citrate precursor method* » *Materials Research Bulletin* 42 (2007), p (1602-1610).

- [46]: A.KUMAR, S.G.MANAVALAN, V.GURUMURTHY, S.JEEDIGUNTA, T.WELLER « *Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films* » Materials Science and Engineering B 139 (2007), p (177-185).
- [47]: L.Z.CAO, Q.D.MENG, W.Y.FU, S.F.WANG, M.LEI, B.L.CHENG, Y.L.ZHOO, Z.H.CHEN « *Effect of annealing on the crystal structure and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films* » Physica B 393 (2007), p (175-178).
- [48]: A.LOACHIM, M.I.TOACSAN, M.G.BANCIU, L.NEDELICU, F.VASILIU, H.V.ALEXANDRU, C.BERBECAVU, G.STOICA « *Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications* » Progress in Solid State Chemistry 35 (2007), p (513-520).
- [49]: S.LIEBUS « *Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs accordables en fréquences* » Thèse de doctorat de l'université de LIMOGES novembre (2003).
- [50]: V.REYMOND « *Nouvelle couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃: Optimisation des propriétés diélectrique* » Thèse de doctorat de l'Université de BORDEAUXI (2004), N° d'ordre 2858.
- [51] : « *pulvérisation cathodique* » http : www.femto-st.fr
- [52] : « *pulvérisation cathodique* » http : www.bde-jussieu.com/index.php/dlm
- [53]: Y.M.JIANG « *pulvérisation cathodique assistée par ordinateur* » Thèse Doctorat de l'université PARIS-SUD Centre d'ORSAY (1992).
- [54] : « *pulvérisation cathodique* » http : www.librecours.org/documents/4/402.pdf
- [55]: Y.B.KHOLLAM, S.B.DESHPANDE, H.S.POTDAR, S.V.BHORASKAR, S.R.SAINKAR, S.K.DATE « *Simple Oxalate precursor route for the preparation of Barium-Strontium titanate: Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders* » Materials Characterization 54 (2005), p (63-74).
- [56]: T.J.ZHANG, S.Z.LI, B.S.ZHAND, R.K.PAN, W.H.HUANG, J.JIANG « *Optical properties of RF magnetron sputtered Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ thin films* » Ceramics International 33 (2007), p (723-726).

[57]: H.Y.TIAN, W.G.LUO, X.H.PU, P.S.QIU, X.Y.HE, A.L.DING « *synthesis and analyses of thermal decomposition and microstructure of Sr-doped barium titanate alkoxide derived precipitates and thin films* » *Thermochimica Acta* 360 (200), p (57-62).

المخلص

تحت ضوء هذه الدراسة ، قمنا بعرض أولي يهتم بضبط وتعديل جهاز مطياف الأشعاعات الضوئية .

التحليل لأطياف الأشعاعات الضوئية للبلازما الباردة انطلاقا من بخار غاز عضوي سيلسي نقي أو ممزوج بكميات مختلفة من الأكسجين ، هذه الدراسة سمحت لنا بمعرفة كيفية تأثير الاستطاعة وكذا نسبة الأكسجين المضافة للمزيج على العناصر المشعة الموجودة داخل البلازما وكذلك تركيزها . ولقد تبعت هذه الدراسة بتحليل لأطياف الأشعة تحت الحمراء للشرائح الرقيقة المتحصل عليها بهدف إيجاد علاقة بين مكوناتها وبين النتائج المتحصل عليها بطريقة مطياف الأشعاعات الضوئية .

النتائج و التحليل لأطياف الإشعاعات الضوئية للبلازما الناتجة عن تحضير الشرائح الرقيقة انطلاقا من مادة BST بتقنية الرش المهبطي تحت مختلف شروط التحضير، توصلنا إلى استخلاص أن الزيادة في الاستطاعة مع إبقاء الضغط ثابتا وكذلك الزيادة في الضغط مع إبقاء الاستطاعة ثابتة كل هذا يؤدي إلى زيادة في كميات العناصر الموجودة في البلازما . مراقبة سمك ونوعية الشرائح المحضرة تمت بطريقة تحليل لأطياف للأشعة تحت الحمراء.

الكلمات الدالة:

البلازما، أطياف الإشعاعات الضوئية، أطياف الأشعة تحت الحمراء، الشرائح الرقيقة.

Abstract

This study, optical emission spectroscopy (OES) characterization technique based on CCD sensor, has been setup with the calibration of the monochromatic.

The analysis of the optical emission spectra recorded from a cold plasma in RCER reactor from a mixture of organosilicon molecules and oxygen in different ratio. This study permits investigation on the effect of discharge power and oxygen proportion in the mixture on the emissive species during the discharge. This study was followed by infrared spectroscopy analysis of the elaborated films in order to elaborate a correlation between the obtained results.

The optical emission spectroscopy analysis results concerning glow discharge during the elaboration of BST by magnetron cathodic, sputtering without argon gas and with different deposition conditions, have revealed that the increase of the magnetron power, in a constant pressure and the increase of working pressure in constant discharge power, lead to the increase of species density present in the plasma. The control of the growth rate and film quality has been made by infrared analysis.

Keyword:

Plasma, OES, FTIR, BST, HMDSO.

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons présenté dans un premier temps, la mise en œuvre d'un banc de caractérisation par spectroscopie d'émission optique (SEO) à base de capteur CCD et les étapes à suivre pour le calibrage du monochromateur à l'aide de lampes émissives.

L'analyse des spectres d'émission optique, d'un plasma froid créé dans un réacteur RCER à partir de molécule organosilicic HMDSO pur, et en mélange avec différent taux d'oxygène a fait l'objet de la deuxième partie de l'étude. Cette analyse nous a permis de voir l'influence de la puissance de décharge du taux d'oxygène additif sur les espèces émissives présentes dans le plasma. Elle est suivie d'une analyse par spectroscopie infrarouge des films élaborés dans les mêmes conditions

L'analyse par spectroscopie d'émission optique de plasmas créés lors de l'élaboration de BaSrTiO_3 par pulvérisation cathodique magnétron sous argon, avec différents conditions de dépôt, a fait l'objet d'une troisième étude. Les résultats de cette analyse nous ont permis de constater que l'augmentation de la puissance de la boucle RF, à pression constante, et l'augmentation de la pression de travail, à une puissance de décharge constante ont pour rôle l'augmentation de la densité des espèces émissives présentes dans le plasma. Ce diagnostic est accompagné d'un contrôle de la croissance et de la qualité du film élaboré une analyse infrarouge.

Mots clés :

Plasma, SEO, FTIR, BST, HMDSO