

**CHAPITRE 2**

**LA TECHNOLOGIE CVD ASSISTEE PAR PLASMA :**

**ETUDE D'UN PLASMA AR+O<sub>2</sub>**

**TABLES DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>50</b>
<b>I) GÉNÉRALITÉS ET PROPRIÉTÉS DES PLASMAS HORS ÉQUILIBRE DANS LE CAS D'UNE CONFIGURATION DIODE:</b>	<b>52</b>
I-1) Généralités	52
I-2) Choix de la décharge Radiofréquence 13.56 MHz pour la réalisation du réacteur PACVD:	53
I-3) L'autopolarisation de l'électrode Haute Tension:	55
<b>II) DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL :</b>	<b>59</b>
II-1) Le réacteur PACVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur Assistée par Plasma):	59
II-2) Le protocole opératoire :	63
II-3) Méthodes de diagnostics de la phase plasma:	64
II-3-a) Caractérisation chimique du plasma hors équilibre par la spectrométrie de masse:	64
II-3-b) Caractérisation énergétique du plasma hors équilibre par la spectroscopie d'émission:	67
<b>III) DESCRIPTION DU MODELE UTILISE :</b>	<b>68</b>
III-1) Généralités et hypothèses de l'étude:	68
III-1-a) Principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar:	68
III-1-b) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge O <sub>2</sub> :	70
III-1-c) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar-O <sub>2</sub> :	72
III-2) Les hypothèses du modèle:	74
III-2-a) Description du système réactionnel appliqué pour le modèle:	74
III-2-b) Méthode de simulation:	77
III-3) Détermination de certains paramètres expérimentaux:	78
III-3-a) Détermination de la taille des gaines:	78
III-3-b) Estimation de la puissance absorbée par le plasma:	79
III-4) Etude de la validité du modèle:	81
III-4-a) Etude par spectrométrie de masse:	81
III-4-b) Etude par spectroscopie d'émission:	84
<b>IV) ETUDE D'UN PLASMA Ar-O<sub>2</sub>: APPROCHE ENERGETIQUE</b>	<b>88</b>
IV-1) Evolution de la température électronique	89
IV-2) Evolution de la température de vibration de l'azote et de l'oxygène:	93
IV-2-a) Cas de la température de vibration de N <sub>2</sub> (transition C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> , v' → B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> , v''):	93
IV-2-b) Cas de la température de vibration de O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1 <sup>er</sup> système négatif: 4Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> → 4Π <sub>u</sub> ):	95
IV-2-c) Evolution des températures de vibration de O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> et N <sub>2</sub> avec la composition du mélange plasmagène:	98
IV-3) Estimation de la température de rotation de OH et N <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	98
IV-3-a) Cas de la température de rotation de OH :	99
IV-3-b) Cas de la température de rotation de N <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	101
IV-3-c) Evolution de la température de rotation avec la composition :	103
<b>V) ETUDE DE PLASMA HORS EQUILIBRE Ar-O<sub>2</sub> EN DECHARGE CAPACITIVE: APPROCHE REACTIONNELLE</b>	<b>103</b>
V-1) Evolution de la nature des espèces:	104
V-2) Vitesse de production et de consommation des espèces au cœur du réacteur plasma hors équilibre :	109
<b>CONCLUSION:</b>	<b>111</b>

## **INTRODUCTION**

Nous allons utiliser la technologie PACVD (dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma) pour l'élaboration de couches d'oxyde d'étain. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette technique permet de travailler à température ambiante avec des substrats thermiquement sensibles.

La technologie PACVD est parmi les plus complexes puisqu'elle exige de conjuguer les propriétés du plasma hors équilibre nécessaire à la décomposition des précurseurs d'étain et les caractéristiques du substrat pour l'obtention du dépôt. Ainsi, les paramètres expérimentaux doivent permettre le contrôle des propriétés énergétiques et chimiques de la phase plasma pour accéder à des films d'oxyde d'étain aux propriétés physico-chimiques choisies et reproductibles.

Dans ce chapitre, le réacteur de décharge PACVD utilisé sera qualifié par ses paramètres opératoires tels que la puissance ou la composition du mélange plasmagène afin de contrôler les caractéristiques énergétiques et chimiques du plasma hors équilibre. La spectroscopie d'émission optique permet de caractériser en partie les espèces actives et leurs températures clés caractéristiques des processus énergétiques existant au sein du plasma hors équilibre (températures électroniques, vibrationnelle et rotationnelle, respectivement représentées par  $T_e$ ,  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$ ). Nous utiliserons également des codes de calculs permettant de définir d'un point de vue théorique ces différentes propriétés énergétiques et chimiques du plasma hors équilibre telles que les températures citées précédemment ou bien encore la densité des différentes espèces présentes dans la décharge (neutres, atomes, ions ou bien électrons).

Lors de la première phase de l'étude, la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la décharge sera effectuée sur un plasma hors équilibre Ar+O<sub>2</sub>. La résolution du modèle sans le précurseur organométallique permet d'analyser les processus réactionnels qui affectent le plasma hors équilibre et les phénomènes aux électrodes ; c'est à dire en particulier ceux qui caractérisent l'interface plasma hors équilibre / cible.

Cette approche permet de modéliser les phénomènes principaux mis en jeu dans la décharge en considérant que le tétraméthylétain ne modifie pas les paramètres macroscopiques de la décharge du fait qu'il se trouve en très faible quantité (1.5%).

Ce chapitre présente quatre parties. Tout d'abord, nous décrivons la décharge capacitive et la technique PACVD utilisée pour le dépôt de couches minces. La seconde partie présente le réacteur et l'ensemble du protocole utilisé au laboratoire. Le troisième axe de ce chapitre concerne l'étude de l'influence des paramètres opératoires vis à vis du caractère énergétique de la décharge en particulier l'évolution de grandeurs caractéristiques du plasma hors équilibre telles que la densité et la température électronique avec les paramètres expérimentaux. La dernière partie étudie les modifications énergétiques et chimiques de la décharge.

## **I) GENERALITES ET PROPRIETES DES PLASMAS HORS EQUILIBRE DANS LE CAS D'UNE CONFIGURATION DIODE:**

### I-1) Généralités

Les plasmas "froids" sont dans un état hors équilibre lorsque les collisions électrons molécules sont caractérisées par un libre parcours moyen supérieur au libre parcours moyen caractéristique des chocs molécule molécule. A faible pression (0.1 à 10<sup>3</sup> Pa), les électrons accélérés par le champ électrique transfèrent leur énergie cinétique aux molécules du gaz lors de chocs inélastiques avec formation de radicaux, d'atomes ou de molécules excitées suivants des états vibrationnels et rotationnels. Le libre parcours moyen croît et les électrons acquièrent une énergie plus grande caractérisée par une température électronique  $T_e$  supérieure à la température des espèces moléculaires ou atomiques ( $T_g$ )  $T_e \gg T_g$ .

Parmi tous les processus réactionnels mis en jeu, nous pouvons distinguer trois grands types:

- Les collisions élastiques: le transfert d'énergie lors de collisions élastiques est proportionnel au rapport suivant  $\frac{4m_e \cdot m_m}{(m_e + m_m)^2}$  (où:  $m_e$  = masse de l'électron et  $m_m$  = masse d'une particule lourde) à la différence entre les énergies moyennes des électrons et des lourds. La masse de l'électron  $m_e$  étant beaucoup plus faible que celle des autres molécules, le transfert d'énergie entre l'électron et la molécule sera négligeable et la collision électrons-molécules se traduira par un simple changement de direction de l'électron avec conservation de son énergie cinétique.
- Les collisions inélastiques: Ce type de collision modifie l'énergie interne des molécules (énergie vibrationnelle, rotationnelle ou électronique) et peut provoquer des processus de dissociation, ionisation ou attachement électronique.
- Les collisions superélastiques: Les collisions superélastiques mettent en jeu les électrons avec les particules lourdes. Contrairement à toutes les réactions précédemment évoquées, le transfert d'énergie se fait vers l'électron et non vers la particule. De façon prédominante, les collisions superélastiques mettront en jeu les électrons et les espèces métastables.

Le fort déséquilibre des espèces chimiques c'est à dire l'écart de température vibrationnelle et translationnelle (et rotationnelle) permet de pouvoir travailler avec une forte réactivité (température de vibration importante) tout en restant à température rotationnelle faible c'est à dire

adaptée aux opérations de dépôt ou de traitements de surface sur des substrats thermiquement instables.

I-2) Choix de la décharge Radiofréquence 13.56 MHz pour la réalisation du réacteur PACVD:

Les réactions en phase plasma hors équilibre dépendent des conditions expérimentales utilisées et notamment de la fréquence du courant imposé puisque celui ci définit la fréquence d'excitation lors des chocs électrons molécules.

La technique choisie consiste à réaliser une décharge hors équilibre en configuration de type diode c'est à dire entre deux électrodes planes (cf. Figure 1). Cette décharge capacitive définit un "volume" de réacteur dont les dimensions sont définies par la surface respective des électrodes et par la distance interélectrode. D'autre part, d'un point de vue plus précis, l'épaisseur respective des gaines cathodiques et anodiques ( $S_c$  et  $S_a$ ) est reliée à la pression de l'installation et à la nature des mélanges plasmagènes employés. L'électrode haute tension est reliée au générateur radio fréquence (R.F. 13.56 MHz) par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance (caractérisé par la capacité de blocage) et l'électrode de masse est reliée directement à la terre.

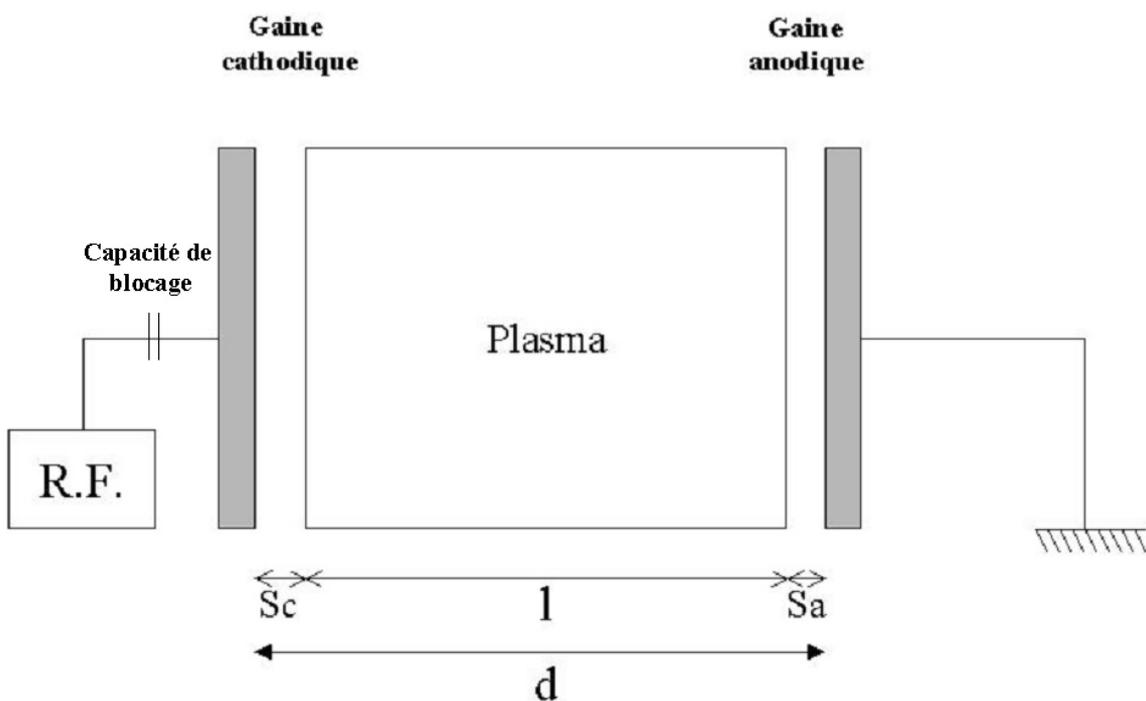


Figure 1: Schéma de principe d'une décharge capacitive <sup>[1]</sup>.

L'espace inter électrodes comprend trois zones qui qualifient le réacteur de dépôt PACVD:

- Le cœur du plasma est marqué par l'agitation et le transfert d'énergie électrons-molécules et molécules-molécules. Cette zone est le siège des processus réactionnels qui conduisent à la modification des espèces réactives (excitation, ionisation, dissociation) par impact électrons molécules; elle est électriquement neutre (la densité d'électrons et d'ions négatifs est équivalent à celle des ions positifs).
- Les deux gaines: La taille de la gaine est définie par la distance entre l'électrode et la frontière du plasma hors équilibre de la zone centrale. Cette frontière est caractérisée par le maximum du gradient d'intensité lumineuse mesuré par spectroscopie d'émission; ce gradient est relié au maximum de chute de la densité électronique, c'est à dire au maximum d'excitation des molécules de la zone de cœur du plasma <sup>[2]</sup>.

L'électrode haute tension ne peut pas écouler les charges électriques du fait de la capacité de blocage présente entre l'électrode et le générateur R.F. De plus, il faut considérer que les électrons et les ions auront au sein du plasma hors équilibre une différence de mobilité au prorata de leur différence de masse et de température ( $T_e \gg T_i$  et  $m_e \ll m_i$ ). En effet, la vitesse  $V_x$  d'une espèce est liée à sa masse et à sa température par la relation suivante:

$$V_x = \sqrt{\frac{3.k.T_x}{m_x}} \quad [3]$$

- Où
- |                |            |   |
|----------------|------------|---|
| x              | représente | l'espèce considérée (électrons ou ions)                               |
| T <sub>x</sub> | représente | la température de l'espèce x (K)                                      |
| m <sub>x</sub> | représente | la masse de l'espèce x (kg)   |
| k              | représente | la constante de Boltzmann (1.38.10 <sup>-23</sup> J.K <sup>-1</sup> ) |

L'application d'une tension radio fréquence provoquera lors de la première alternance positive du courant un flux important d'électrons vers la surface de l'électrode haute tension. Ensuite lors de l'alternance négative du courant, il y aura un faible flux d'ions vers la surface. Comme aucune charge électrique ne peut s'écouler à travers l'électrode du fait de la capacité de blocage, il y aura une accumulation de charges négatives engendrée par le flux électronique en excès. Au cours des cycles RF suivants, le flux électronique durant l'alternance positive du courant diminue (les électrons étant repoussés par l'excès de charges négatives en surface) alors que le flux

ionique reste faible durant l'alternance négative. L'état d'équilibre sera obtenu lorsque l'on aura l'égalité des flux ioniques et électroniques sur l'ensemble d'un cycle RF <sup>[4],[5]</sup>.

L'électrode de masse peut écouler les charges électriques et aura un potentiel absolu nul. On définira le potentiel plasma ( $V_p$ ) comme étant le potentiel développé par la décharge; celui-ci sera positif en comparaison avec celui des électrodes. L'électrode haute tension du fait de l'excès de charges négatives se polarise à un potentiel d'autopolarisation continue (noté  $V_{DC}$ ) qui sera négatif vis à vis du potentiel plasma (cf Figure 2).

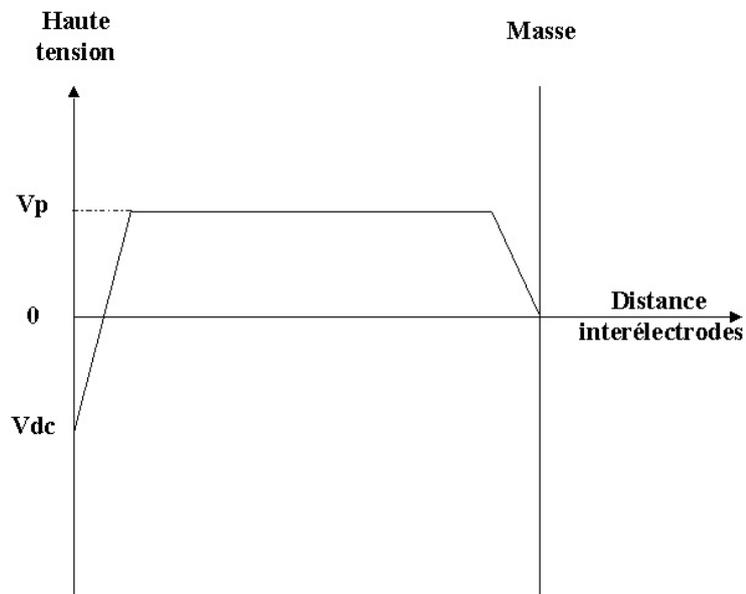


Figure 2: Exemple de répartition des potentiels dans l'espace interélectrodes.

### I-3) L'autopolarisation de l'électrode Haute Tension:

Le potentiel d'autopolarisation est lié à la surface des électrodes Haute Tension et de masse comme le montre les travaux de Koenig et Maissel <sup>[6]</sup>.

Considérons les hypothèses suivantes:

- (i) *Les ions positifs venant de la phase plasma traversent les gaines sans subir de collisions inélastiques.* Ceci nous permet d'exprimer le flux ionique  $J_i$  par la relation

$$J_i = \frac{K.V^{\frac{3}{2}}}{D^2.M_i^{\frac{3}{2}}} \text{ où } K \text{ est une constante, } V \text{ le potentiel au travers de la gaine (volts),}$$

$M_i$  la masse de l'ion (kg) et  $D$  l'épaisseur de la gaine (cm).

- (ii) *La densité de courant des ions positifs est uniforme et égale à chaque électrode.*  
 Ceci nous permet de relier les potentiels  $V_1$  et  $V_2$  et les épaisseurs de gaines  $D_1$  et  $D_2$  (où les coefficients "1" et "2" représentent respectivement l'électrode haute tension et l'électrode de masse):

$$\frac{D_1}{D_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{3}{4}}$$

- (iii) *La capacité  $C_i$  d'une gaine est proportionnelle à la surface  $A_i$  de l'électrode et inversement proportionnelle à l'épaisseur  $D_i$  de la gaine.* Avec "1" pour l'électrode haute tension et "2" pour l'électrode de masse, nous pouvons donc établir la relation suivante:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{A_2.D_1}{A_1.D_2}$$

En considérant que le potentiel  $V_i$  existant entre la phase plasma et l'électrode peut être lié à la capacité  $C_i$  de la gaine par la relation  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1}$ , il est possible en combinant les différentes équations précédemment citées de relier la différence de potentiel existant au travers de la gaine avec la surface des électrodes par la relation suivante:

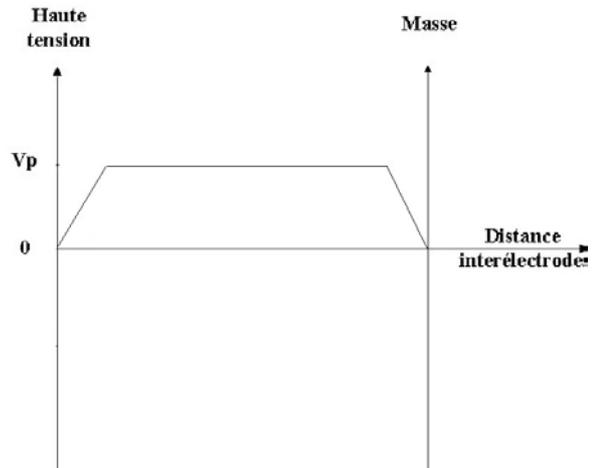
$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad [6]$$

Avec	$V_1$ et $A_1$	le potentiel et la surface de l'électrode haute tension
	$V_2$ et $A_2$	le potentiel et la surface de l'électrode de masse

Présentons maintenant les différentes répartitions de potentiels dans l'espace inter électrodes en fonction de la taille des électrodes (avec  $V_1$  le potentiel de l'électrode Haute Tension et  $V_2$  le potentiel de l'électrode de masse) :

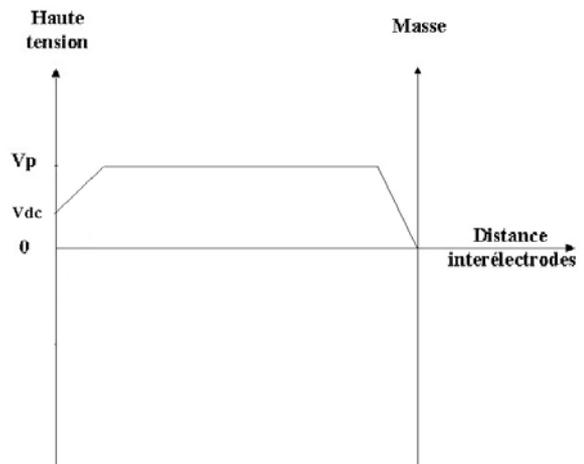
- *Les deux électrodes ont la même taille:*

Les gradients de potentiels entre la phase plasma et l'électrode sont les mêmes. Dans ce cas, nous aurons un potentiel d'autopolarisation nul au deux électrodes ( $V_{DC}=0$ ).



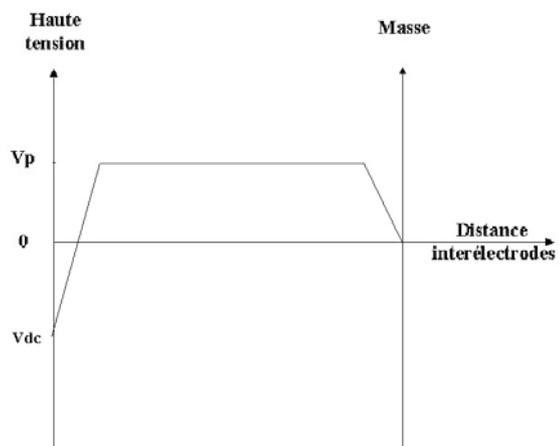
- *L'électrode haute tension est plus grande que l'électrode de masse:*

Dans ce cas, le gradient de potentiel au travers de la gaine est **plus petit** au niveau de l'électrode Haute Tension ce qui entraîne un potentiel d'autopolarisation positif ( $V_{DC}>0$ ).



- *L'électrode haute tension est plus petite que l'électrode de masse:*

Dans ce cas, le gradient de potentiel au travers de la gaine est **plus grand** au niveau de l'électrode Haute Tension ce qui entraîne un potentiel d'autopolarisation négatif ( $V_{DC}<0$ ).

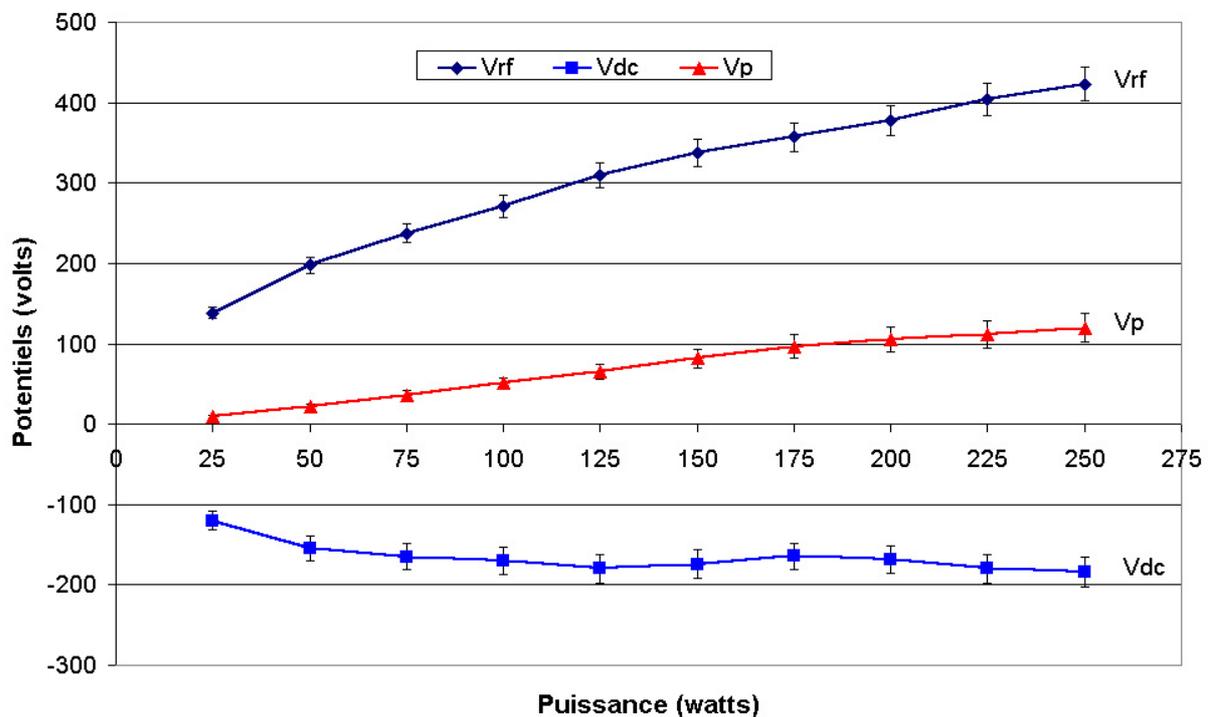


Connaissant les valeurs des potentiels RF et d'autopolarisation mesurés au niveau de l'électrode Haute Tension dans le cas d'une décharge diode, le potentiel plasma pourra être calculé à l'aide de la formule suivante

$$V_P = \frac{1}{2} (V_{RF} + V_{DC}) \text{ [5]}$$

La mesure des potentiels Radiofréquence ( $V_{RF}$ ) et d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ) a été effectuée en plaçant une sonde de tension (Elditest GE 3121) au niveau de l'électrode. Le potentiel RF représente la tension lue à l'aide d'un oscilloscope (LECROY 9400). Le potentiel DC a été mesuré en mesurant le décalage obtenu entre les signaux lors d'une mesure par l'oscilloscope en mode AC et en mode DC. En effet, lors de la mesure de la tension en mode AC, on supprime la composante continue du courant alors que dans le mode DC, on tient compte à la fois de la composante alternative et de la composante continue du courant.

La Figure 3 présente l'évolution, à une pression de 15 Pa, des potentiels Radiofréquence ( $V_{RF}$ ), d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ) et Plasma ( $V_P$ ) dans le cas d'une décharge Ar-O<sub>2</sub> (33%-66%) selon la puissance injectée dans le plasma.



**Figure 3: Evolution des potentiels RF, DC et Plasma avec la puissance Plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%+66%); Pression: 15 Pa ; Débit total: 9 sccm Diamètre électrode HT: 6cm, Electrode de Masse: 3cm, Distance interélectrodes :3 cm**

Dans un premier temps, il est possible de constater que le potentiel d'autopolarisation de l'électrode Haute Tension est négatif ce qui, d'après les explications précédentes, semble contraire à notre configuration expérimentale car l'électrode HT possède un diamètre de 6 cm contre 3 cm pour l'électrode de masse. En fait, il faut considérer que le couplage ne se fait pas uniquement avec l'électrode de masse mais également avec les parois du réacteur. De ce fait, la surface de l'électrode de masse est plus importante que celle de l'électrode HT et donc on retrouve bien la répartition de potentiel souhaitée.

Dans un second temps, nous pouvons constater que l'augmentation de la puissance injectée engendre une augmentation du potentiel du plasma. En effet, l'augmentation de la puissance dans le plasma provoque une augmentation des différents processus réactionnels mis en jeu par conséquent provoque une augmentation de la proportion de l'énergie échangée entre les particules, énergie caractérisée par le potentiel plasma.

De plus, le potentiel d'autopolarisation devient de plus en plus négatif avec l'augmentation de la puissance. Ceci est dû au fait que la densité électronique au cœur de la décharge augmente avec la puissance provoquant ainsi un flux électronique plus important au niveau de la surface de l'électrode. Si le potentiel d'autopolarisation devient plus important cela signifie que le courant d'ions venant frapper la surface de l'électrode va augmenter et donc on aura tendance à favoriser le bombardement ionique des électrodes avec une augmentation de puissance <sup>[7]</sup>.

## **II) DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL :**

### **II-1) Le réacteur PACVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur Assistée par Plasma):**

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire pour le dépôt de couches minces d'oxyde d'étain par PACVD est présenté de manière schématique sur la Figure 4.

Le réacteur est une enceinte cylindrique de 16 cm de diamètre et 16 cm de long. Il possède des ouvertures nécessaires au placement des capteurs suivants: le capteur de pression, le capteur pour la spectrométrie de masse et la fibre optique adaptée à l'analyse par spectroscopie optique d'émission.

Les deux électrodes internes en acier inoxydable sont constituées de disques plans dont la distance variable constitue l'un des paramètres majeurs du réacteur plasma hors équilibre en décharge capacitive. L'introduction du mélange plasmagène se fait à travers l'électrode haute tension de diamètre 6 cm. Cette électrode est en configuration de type "douche" c'est à dire qu'elle

est percée de 80 trous de 0.5 mm de diamètre afin d'obtenir une distribution moléculaire homogène. L'alimentation électrique se fait par un générateur radiofréquence 13.56 MHz Sairem (délivrant une puissance allant de 0 à 300 watts) disposant d'un accord d'impédance permettant de minimiser la puissance réfléchie vers le générateur. La contre électrode est l'électrode porte échantillon de diamètre 3 cm.

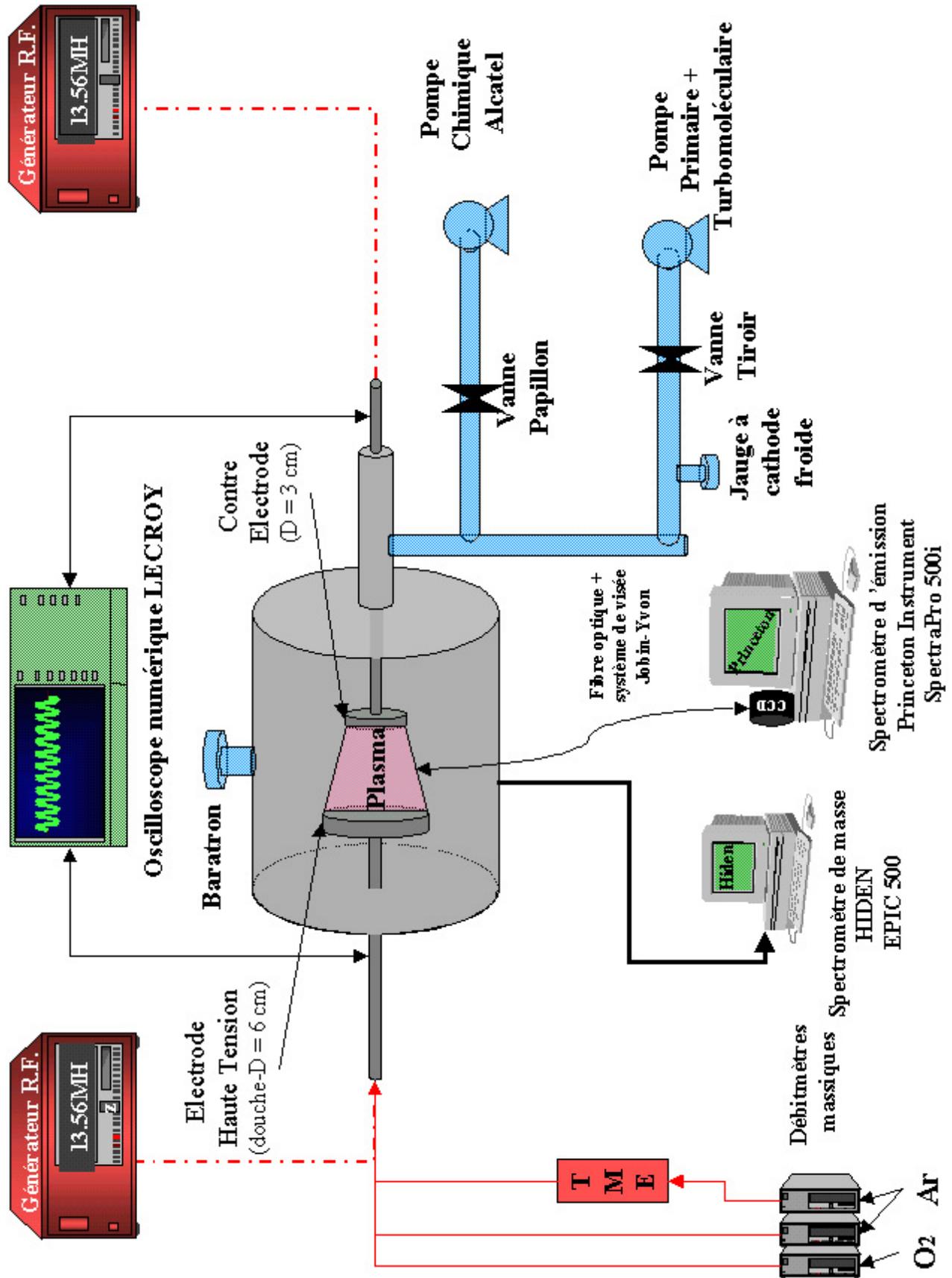


Figure 4: Schéma du dispositif expérimental utilisé au laboratoire.

Cette électrode est reliée à la masse lorsque le réacteur est en configuration "diode" et à un second générateur radiofréquence 13.56 MHz (ENI Power Systems Modèle ACG-5) en configuration triode. Dans ce cas, l'enceinte du réacteur est relié à la masse.

Le groupe de pompage (pompe primaire et pompe turbomoléculaire Balzers équipée d'un piège à azote liquide) permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Pa mesuré par une jauge à cathode froide (Balzers IKG20). Pendant le temps de réalisation des dépôts, le pompage se fait à l'aide d'une pompe chimique Alcatel 2012AC avec une pression de travail de l'ordre de 15 Pa, est régulée au moyen d'une électrovanne papillon située en amont de la pompe et d'un Baratron MKS (type 122A).

Les flux gazeux du mélange plasmagène {argon, oxygène et tétraméthylétain (TME)} sont régulés au moyen de débitmètres massiques MKS (type 1259B). Le TME étant sous forme liquide (température d'ébullition de 78 °C à la pression atmosphérique), il est entraîné dans l'enceinte par équilibre liquide-vapeur à environ 60 °C à partir du gaz vecteur (argon). Le mélange Argon - TME sera alors véhiculé vers l'électrode haute tension.



**Figure 5: Dispositif expérimental  
Pour le dépôt de couches d'oxyde d'étain.**



**Figure 6: Plasma Ar + O<sub>2</sub> (33%-66%)  
Conditions expérimentales: Pr:15 Pa, Puis:190 W  
Polarisation: 20 watts**

II-2) Le protocole opératoire :

Afin d'accéder à une meilleure reproductibilité des expériences, le protocole opératoire s'effectue selon les étapes suivantes:

- (i) On effectue un vide primaire dans la chambre de dépôt à l'aide de la pompe turbomoléculaire. Ce vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa permet de diminuer les effets de la contamination de l'air résiduel.
- (ii) La pompe chimique prend le relais du pompage et l'enceinte est purgée par un mélange argon oxygène avec des débits respectifs de 20 et 10  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 30 minutes à une pression de 100 Pa.
- (iii) Lors de l'étape suivante, le pré-traitement par un plasma d'argon permet de nettoyer la surface du substrat et de créer des sites actifs. Ce pré-traitement, d'une durée de 10 min) s'effectue à une puissance de 100 W à une pression de 15 Pa pour un débit d'argon de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ .
- (iv) Lors de la dernière étape, le dépôt est réalisé selon les conditions opératoires suivantes (Tableau 1):

<b>Distance inter électrode</b>	3 cm
<b>Temps de dépôt</b>	10 min
<b>Pression</b>	15 Pa
<b>Puissance de l'électrode HT</b>	190 W
<b>Débit d'Argon</b>	$3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Débit d'Oxygène</b>	$6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Débit de TME</b>	$0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

**Tableau 1 : Conditions opératoires utilisées pour le dépôt de couches d'oxyde d'étain.**

Dans le cas d'une configuration triode du réacteur, la contre électrode ou électrode porte échantillon est reliée à un second générateur RF 13,56 MHz. Dans ce cas les conditions opératoires sont identiques au cas précédent avec en plus une puissance de polarisation de l'électrode porte échantillon de 20 W. Le choix d'un second générateur RF pour polariser l'échantillon plutôt qu'un courant continu, permet lors de la formation de couches isolantes, d'éviter l'accumulation des charges sur la surface et la décroissance de la vitesse de dépôt.

### II-3) Méthodes de diagnostics de la phase plasma:

La qualification des processus de dépôt exige d'identifier la nature des espèces radicalaires et ioniques produites dans la décharge par spectrométrie de masse et les conditions énergétiques choisies au sein de la phase plasma hors équilibre à l'aide de la spectroscopie d'émission pour définir les processus de dépôt.

#### *II-3-a) Caractérisation chimique du plasma hors équilibre par la spectrométrie de masse:*

Le spectromètre de masse utilisé au laboratoire est un modèle HIDEN EPIC 500. Il permet l'étude des espèces neutres, chargées (ions positifs et négatifs) dans un domaine de masse atomique allant de 0 à 500 uma. Le prélèvement des espèces se fait au moyen d'un diaphragme de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 8 représentant la position de la tête de sonde du spectromètre de masse vis à vis du plasma, le prélèvement des espèces est placé au milieu de l'espace inter électrode et à une distance de 3 cm des frontières du plasma (soit une distance d'environ 5 cm du cœur du plasma).

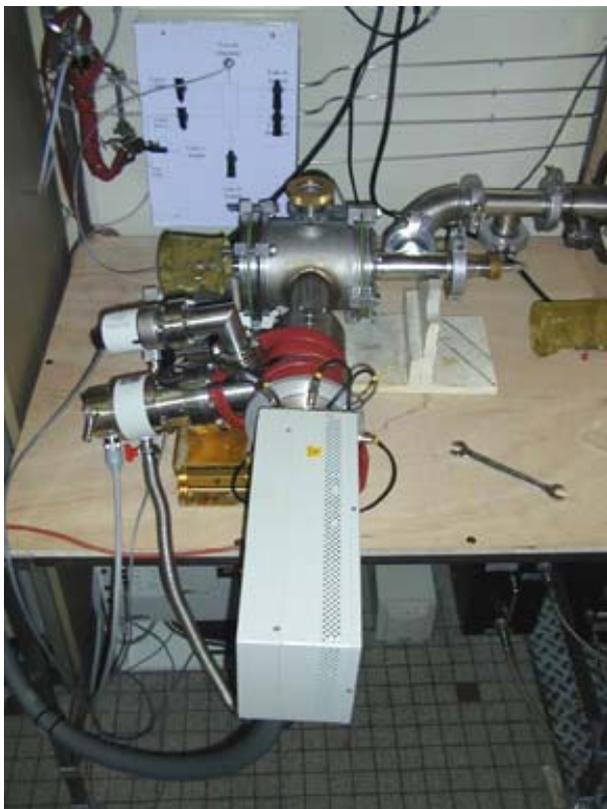


Figure 7: Photo du spectromètre de masse monté sur le réacteur

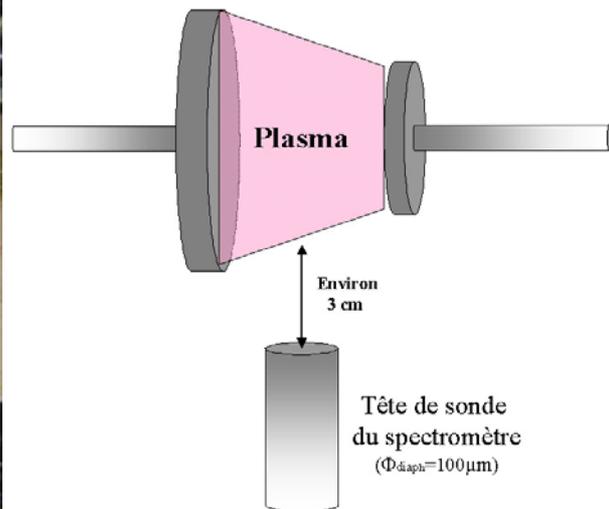


Figure 8: Schéma présentant la position du spectromètre de masse vis à vis du plasma

Le groupe de pompage du spectromètre est composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire Blazers permettant d'atteindre, au niveau de la chambre d'ionisation, un vide d'environ  $1.10^{-6}$  Pa sous vide avant introduction des gaz ou de  $2.10^{-4}$  Pa lors du dépôt des couches minces d'oxyde d'étain. La chambre d'ionisation est liée à la chambre de dépôt et il n'existe pas de chambre à pompage différentiel entre le réacteur et le spectromètre de masse; les deux chambres sont séparées par un diaphragme de 100  $\mu\text{m}$  permettant l'échantillonnage des gaz à analyser.

Dans le cadre de notre étude, nous n'avons pas pu effectuer une analyse des ions négatifs contenus dans la décharge. Cependant, une étude en mode "ions positifs" et en mode "RGA" (Analyse des Gaz Résiduels) a permis de caractériser la décharge.

Les conditions d'acquisition utilisées pour les différentes analyses sont données dans le Tableau . Nous avons travaillé à une énergie des électrons de 70 eV afin de pouvoir plus facilement comparer nos résultats avec la littérature étant donné que cette énergie est la plus fréquemment utilisée.

<b>Energie des électrons dans la chambre d'ionisation (eV)</b>	70
<b>Courant d'émission du filament (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	50
<b>Tension du multiplicateur (V)</b>	2100

**Tableau 2 : Paramètres d'acquisition du spectromètre de masse.**

Cette caractérisation se fait par la détermination du taux de dissociation à l'aide de la formule suivante:

$$T_d = \left[ \frac{(I_{(X)}^0 - I_{(X)}^{rf})}{I_{(X)}^0} \right] \quad [8]$$

Avec:  $I_{(X)}^0$  intensité du pic correspondant à la masse de l'espèce X sans plasma.

$I_{(X)}^{rf}$  intensité du pic correspondant à la masse de l'espèce X avec plasma.

L'erreur sur ces valeurs s'exprime par le rapport  $\frac{\Delta T_i}{T_i}$  défini par la formule suivante:

$$\frac{\Delta T_i}{T_i} = \frac{\Delta I}{I} * \left[ 1 + \frac{(I_{(X)}^0 + I_{(X)}^{rf})}{(I_{(X)}^0 - I_{(X)}^{rf})} \right]$$

où  $\frac{\Delta I}{I}$  représentant l'erreur statistique commise sur la lecture des intensités des pics de masse est de 3%. Par exemple, le spectre de masse allant de 0 à 50 uma (Figure 9) obtenu dans le cas d'un plasma Ar+O<sub>2</sub>+TME (Pression de 15 Pa, puissance de 190 watts) indique une dissociation importante de l'oxygène moléculaire (pic à 32 uma) ainsi qu'une production de H<sub>2</sub>O (uma = 18). Le Tableau 2 présente un récapitulatif un exemple de détermination du taux de dissociation de l'oxygène (uma=32), des intensités sans et avec plasma ainsi que l'erreur calculée.

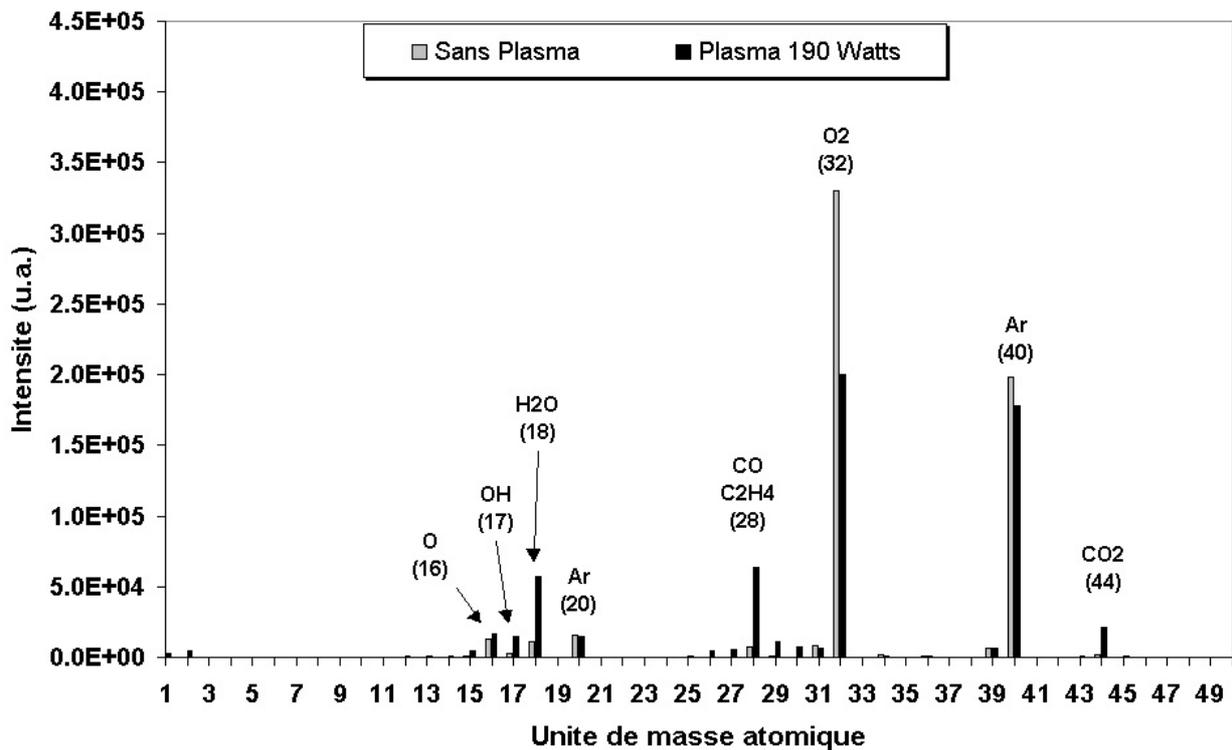


Figure 9: Exemple de spectre de masse avec et sans plasma Plasma Ar+O<sub>2</sub>+TME; Pression: 15 Pa; Puissance 190 watts

	O <sub>2</sub> (uma=32)
Sans Plasma [ $I^0(x)$ ]	$5.1 \cdot 10^5$
Avec plasma [ $I^{rf}(x)$ ]	$3.0 \cdot 10^5$
T <sub>d</sub> (%)	41 %
erreur	14 %

Tableau 3: Tableau récapitulatif: exemple de calcul par spectrométrie de masse.

Nous constatons que nous obtenons une erreur de plus de 10% sur le taux de dissociation. Cependant, comme nous le verrons ultérieurement, l'erreur calculée pour la détermination du taux

de dissociation du tétraméthylétain est nettement plus faible. Nous obtenons en effet les taux de dissociation supérieurs à 95% avec une erreur inférieure à 2%.

*II-3-b) Caractérisation énergétique du plasma hors équilibre par la spectroscopie d'émission:*

L'analyse du plasma hors équilibre par spectroscopie d'émission se fait à l'aide d'un monochromateur Princeton Instruments (modèle SpectraPro 500i) de longueur focale 500 mm possédant trois réseaux : un 150 traits/mm blasé à 500 nm, un 1200 traits/mm blasé à 300 nm et un 3600 traits/mm blasé à 250 nm. L'acquisition des spectres se fait à l'aide d'une camera CCD Acton de résolution 1024\*128 pixels. Ce système permet d'obtenir avec le réseau 3600 traits/mm une résolution de 0.5 angströms et une gamme spectrale de 8 nm en pleine échelle.

De plus, le système possède une fibre optique couplée à un système de visée Jobin-Yvon permettant de focaliser l'analyse sur une taille de l'ordre de 1 à 2 mm. La fibre optique est placée sur un système de déplacement micrométrique couplé à un moteur permettant d'effectuer un balayage continu dans l'espace inter électrodes.

Le plasma est caractérisé du point de vue énergétique et du point de vue de son état hors équilibre à partir des choix suivants:

- (i) *Température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> (1<sup>er</sup> système négatif:  $^4\Sigma_g^- \rightarrow ^4\Pi_u$ ):*  
3 têtes de bandes correspondant aux transitions 0→0, 1→0 et 2→0 de O<sub>2</sub><sup>+</sup> aux longueurs d'onde respectives de 529.57, 563.19 et 602.64 nm
- (ii) *Température de vibration N<sub>2</sub> (séquence  $\Delta v = -2$  de la branche  $\{C^3\Pi_u, v'\} \rightarrow \{B^3\Pi_g, v''\}$ ):*  
3 transitions utilisées sont les transitions 0→2, 1→3 et 2→4 aux longueurs d'onde respectives 380.5, 375.5 et 371.0 nm.
- (iii) *Température de rotation de OH (branche Q<sub>2</sub> de la transition  $A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_i, v'=0$ ):*  
15 bandes de rotation dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 309.14 et 312.34 nm.
- (iv) *Température de rotation de N<sub>2</sub><sup>+</sup> (branche R<sub>0</sub> de la transition entre l'état  $B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'=0$ ):*

7 bandes de rotation dont les longueurs d'onde sont comprises entre 389.5 et 390.8 nm.

(v) *Température électronique: Méthode de Junck et Getty:*

La température électronique est liée au rapport d'intensité de raies d'argon. Pour cela nous utiliserons les raies d'argon aux longueurs d'onde 419.8 et 451.1 nm.

L'ensemble de ces techniques sera décrit ultérieurement.

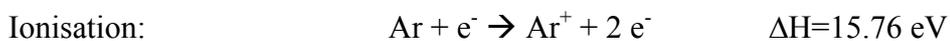
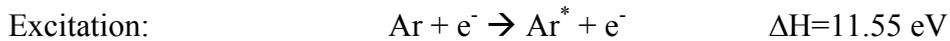
### **III) DESCRIPTION DU MODELE UTILISE :**

Pour déposer les couches d'oxyde d'étain, nous utilisons un mélange plasmagène composé d'argon, d'oxygène et d'une faible quantité de tétraméthylétain servant de précurseur. Nous allons maintenant étudier un plasma argon - oxygène afin de mieux comprendre la décharge radiofréquence capacitive en s'affranchissant de la chimie du tétraméthylétain. Pour cela, nous allons effectuer une modélisation des paramètres physico-chimiques du plasma ainsi qu'une caractérisation expérimentale à l'aide de la spectroscopie d'émission.

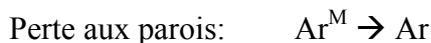
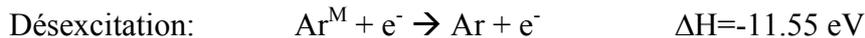
#### III-1) Généralités et hypothèses de l'étude:

##### *III-1-a) Principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar:*

Nous avons vu que différents processus réactionnels peuvent avoir lieu dans une décharge plasma. Prenons le cas de l'argon afin de détailler l'ensemble des réactions possibles.



#### Chimie des métastables:



	Energie d'excitation (eV)	Energie d'ionisation (eV)
<i>Ar</i>	11.55	15.76

La Figure 10 présente le diagramme d'énergie potentielle de l'argon sur lequel sont représentées les différentes transitions parmi lesquelles les transitions radiatives et les transitions non radiatives (mettant en jeu les espèces métastables). Les niveaux métastables de l'argon sont les suivants <sup>[9]</sup>:

	Etat métastable	Energie (eV)
<i>Ar</i>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub> (1S <sub>5</sub> )	11.55
	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> (1S <sub>3</sub> )	11.74

Ces deux états peuvent avoir des durées de vies supérieures à une seconde et donc prendre part de manière importante aux processus réactionnels et énergétiques dans la décharge.

Certaines des transitions pourront être utilisées pour la détermination de la température électronique de la décharge par spectroscopie optique d'émission comme nous le verrons ultérieurement. Nous utiliserons alors les transitions mettant en jeu le même niveau électronique de départ comme par exemple:

Longueur d'onde (nm)	Transition	Energie (eV)	Section efficace $\sigma_{\max}$ (10 <sup>19</sup> cm <sup>2</sup> )
451.1	<sup>3</sup> P <sub>5</sub> → <sup>1</sup> S <sub>2</sub>	14.57	0.72
419.8	<sup>3</sup> P <sub>5</sub> → <sup>1</sup> S <sub>4</sub>	14.57	1.2

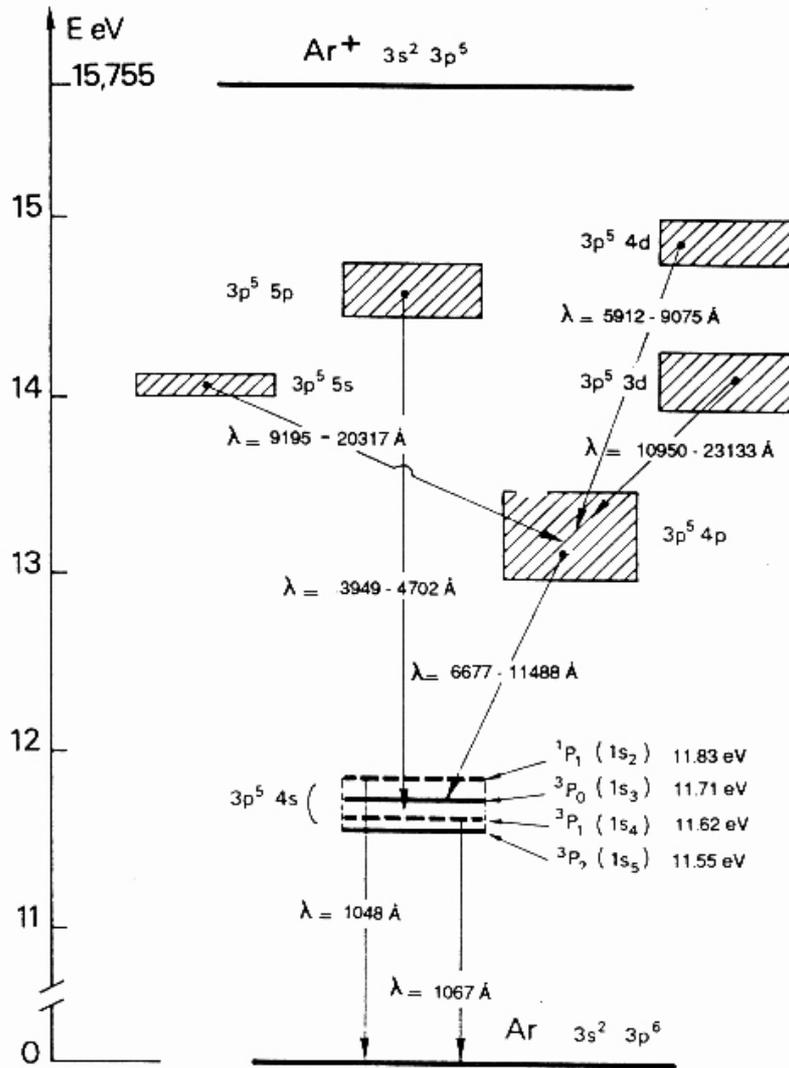
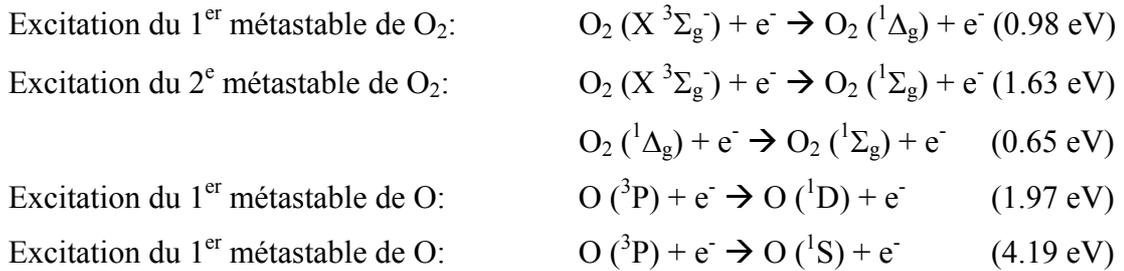


Figure 10: Diagramme d'énergie de l'argon [10].

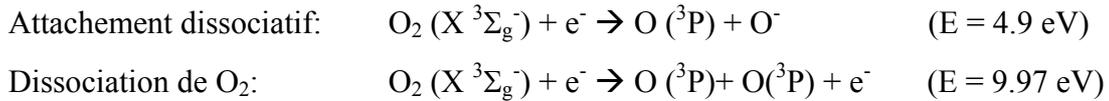
III-1-b) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge O<sub>2</sub>:

Dans un plasma d'oxygène, la chimie va être beaucoup plus complexe que dans le cas d'un plasma d'argon car elle fait intervenir un plus grand nombre d'espèces dont l'oxygène moléculaire à différents états vibrationnels (36), ses métastables O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> et O<sub>2</sub> <sup>1</sup>Σ, l'oxygène atomique O <sup>3</sup>P et ses métastables O <sup>1</sup>S et O <sup>1</sup>D ainsi que l'ozone O<sub>3</sub>. De plus, il faut compter sur la chimie des différentes espèces ionisées: O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, et O<sup>-</sup>. Nous pourrions donc avoir les processus réactionnels suivants:

Processus d'excitation désexcitation:

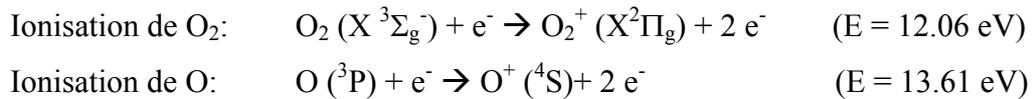


Formation de l'oxygène atomique:



Les processus de dissociation de l'oxygène par impact électronique direct ou bien par attachement dissociatif peuvent également se faire à travers les deux états métastables 1Δ et 1Σ de l'oxygène moléculaire (dont les énergies sont respectivement 8.4 et 6.0 eV).

Processus d'ionisation:



Dans ce cas, les processus se font également avec les métastables de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique.

Réactions de surface:

Les parois du réacteur et les électrodes sont le siège de processus de recombinaison des espèces suivantes : O (ρ=0.1), O<sub>2</sub><sup>+</sup> (ρ=1.0) et O<sup>+</sup> (ρ=1.0), ρ représentant le coefficient de recombinaison aux parois (ces valeurs sont issues de la littérature et dépendent des la nature des parois).

La Figure 11 présente le diagramme d'énergie potentielle pour les espèces O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Différentes espèces sont mises en jeu selon les processus réactionnels suivants:

Processus	Espèces	Energie (eV)
Excitation	O <sub>2</sub> <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub>	0.98
Dissociation	O <sup>3</sup> P	9.97
Ionisation	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	12.06

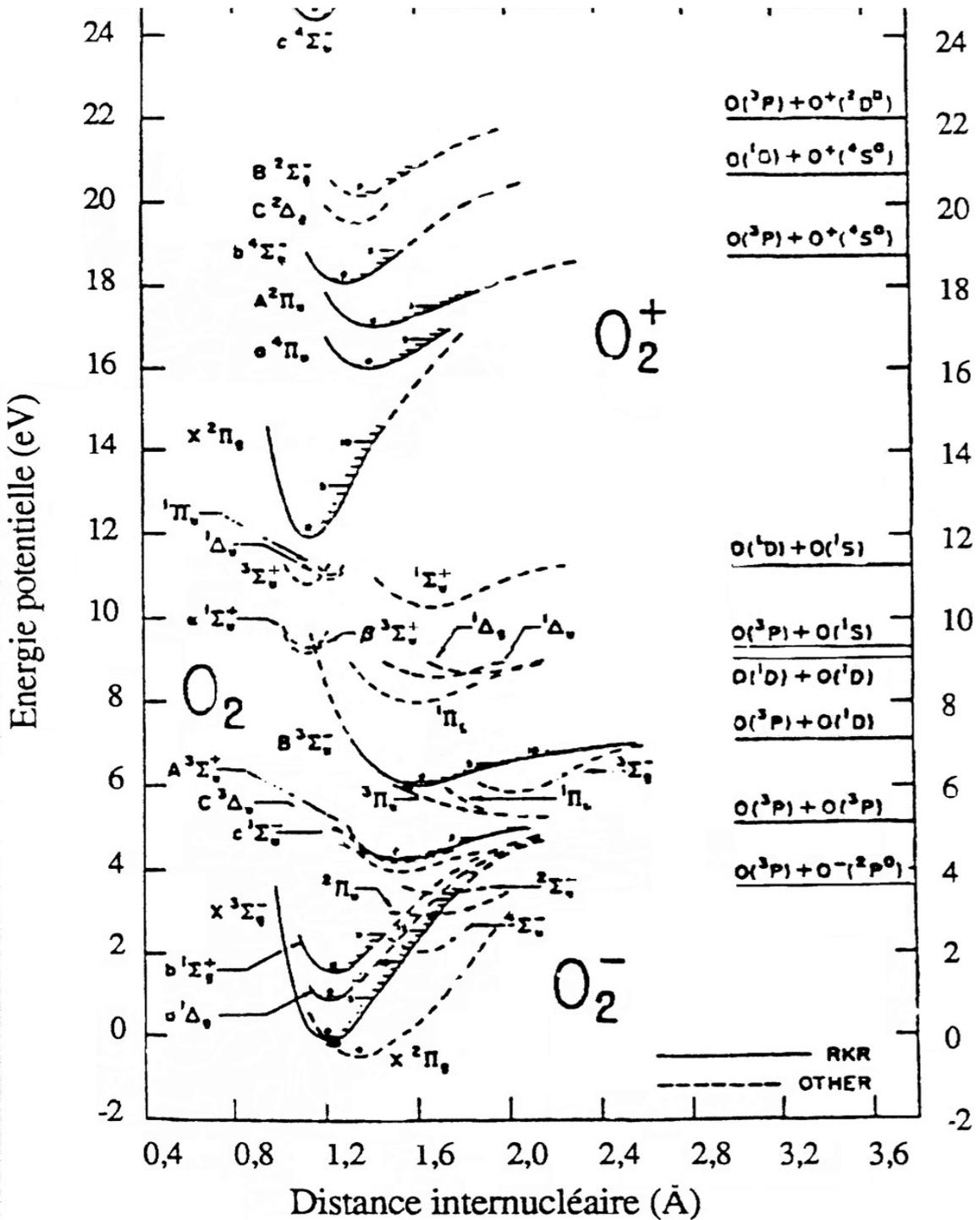
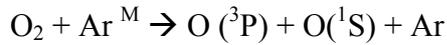
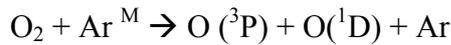
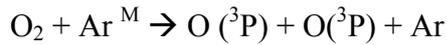


Figure 11: Courbe d'énergie potentielle de l'oxygène <sup>[11]</sup>

III-1-c) Les principaux mécanismes réactionnels dans une décharge Ar-O<sub>2</sub>:

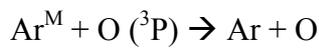
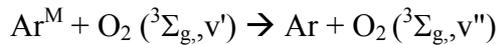
Dans le cas d'un mélange argon oxygène, les processus réactionnels présents seront plus complexes. En effet, des processus mettant en jeu des espèces actives de l'oxygène et de l'argon viendront s'ajouter à ceux précédemment cités.

Dissociation de O<sub>2</sub> par l'argon métastable Ar<sup>M</sup>:

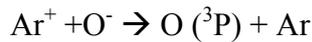
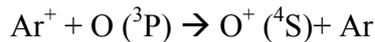
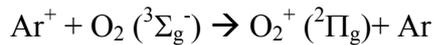


O<sub>2</sub> et O peuvent se trouver dans les états (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) pour l'oxygène diatomique et <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D et <sup>1</sup>S pour l'oxygène atomique.

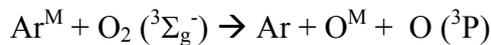
Processus de désexcitation du métastable Ar<sup>M</sup>:



Transfert de charge entre espèces:



Réaction de Quenching conduisant à la dissociation de O<sub>2</sub>:



Un grand nombre de processus réactionnels peuvent être présent dans une décharge argon oxygène. A partir des codes de calculs développés par Morscheidt et Hassouni <sup>[12]</sup>, nous allons approcher la répartition des espèces dans le plasma et identifier l'influence de la composition et de la puissance. Ce modèle doit permettre de cerner les conditions opératoires optimales nécessaires pour obtenir une densité électronique et une température électronique élevées.

Ces deux propriétés du plasma hors équilibre conduiront à un taux de dissociation élevé de l'oxygène moléculaire. De fortes densités d'électrons et d'oxygène atomique faciliteront la dissociation et l'oxydation du tétraméthylétain et la qualité de la couche d'oxyde d'étain. Les travaux de K. Aumaille portant sur le dépôt par plasmas d'organosiliciés à l'aide de mélanges O<sub>2</sub>-TEOS dans un réacteur hélicon montrent que la décomposition du précurseur se fait à la fois par impact électronique mais également par impact avec l'oxygène atomique <sup>[13]</sup>.

### III-2) Les hypothèses du modèle:

Pour pouvoir utiliser le code, un certain nombre d'hypothèses et de conditions limites ont été retenues:

- (i) Le volume du plasma est délimité par les deux électrodes parallèles sur lesquelles les espèces neutres activées (comme les métastables) et les ions positifs peuvent se recombiner.
- (ii) Le processus d'échauffement des électrons est purement ohmique; c'est à dire qu'ils sont chauffés par le champ électrique. Cette hypothèse permet de ne pas considérer comme prédominant le chauffage stochastique (chauffage des électrons par collisions avec les gaines) et la production d'électrons secondaires.
- (iii) La décharge est composée d'une zone plasma quasi-homogène et de deux gaines fines (environ 6 mm) au niveau des électrodes. L'hypothèse de la quasi-homogénéité de la zone plasma permet d'estimer les vitesses de consommation des espèces aux électrodes comme une fonction :
  - De l'épaisseur des gaines
  - Du coefficient de diffusion des différents espèces
  - Du coefficient de recombinaison des espèces aux parois
  - De la composition des espèces dans la phase plasma.
- (iv) Les pertes des ions positifs sont estimées en considérant que les ions entrent dans les gaines à la vitesse de bohm. Cette vitesse ( $u_B$ ) correspondant à l'accélération des ions par le champ électrique est définie par la relation suivante <sup>[1],[5]</sup>:

$$u_B = \sqrt{\frac{eTe}{M}} \text{ avec } e: \text{ la charge de l'électron (J.eV}^{-1}\text{)}$$

Te: Température électronique (eV)

M: masse de l'ion (kg)

- (v) Nous considérons que la température translationnelle du gaz est constante ( $T_g = 320$  K)

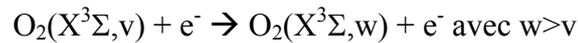
#### *III-2-a) Description du système réactionnel appliqué pour le modèle:*

Le système est abordé à partir des processus d'échange d'énergie vibrationnelle et à partir de la chimie des espèces lourdes.

(i) Etude de la cinétique vibrationnelle de O<sub>2</sub>:

Le modèle de cinétique vibrationnelle utilisé est basé sur les travaux de Capitelli <sup>[14]</sup> et Pinheiro <sup>[15]</sup>. Il prend en compte 36 niveaux vibrationnels liés entre eux par des processus d'échange d'énergie de type:

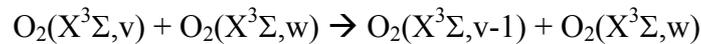
- électron vibration (e-v):



- vibration vibration (v-v):



- vibration translation (v-t):



Le modèle tient également compte de la désexcitation des états vibrationnels de O<sub>2</sub> par collisions avec l'oxygène atomique selon le mécanisme :



(ii) Mécanismes réactionnels entre atomes, molécules et ions:

Dans ce modèle, nous prenons en compte 9 espèces neutres: O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ), O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>), O<sub>3</sub>, O(<sup>3</sup>P), O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S), Ar et Ar<sup>M</sup> ainsi que 5 espèces chargées: O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, Ar<sup>+</sup> et les électrons. Le modèle réactionnel est composé de 60 réactions qui sont associées selon les processus suivants:

- Excitation-désexcitation
- Dissociation par impact électronique direct
- Ionisation par impact électronique direct
- Attachement dissociatif de O<sub>2</sub>
- Recombinaison
- Neutralisation

Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des réactions prises en compte par le modèle.

N°	équation	Commentaires	réf.	N°	équation	Commentaires	réf.
<b>Excitation</b>							
2	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> + e-	Excitation du 1er au 2e métastable	[12]	21	O- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + O	Neutralisation	[14]
4	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> + e-	Excitation 1er métastable	[12]	31	O- + Ar <sup>+</sup> → Ar + O	Neutralisation	[15]
40	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> + e-	Excitation du 2e métastable	[12]	52	O <sup>+</sup> + O → O <sub>2</sub>	Neutralisation	[13]
55	e- + O → O <sup>1d</sup> + e-	Excitation du 1er métastable de l'oxygène atomique	[17]	<b>Processus doubles</b>			
59	e- + O → O <sup>1s</sup> + e-	Excitation du 1er métastable de l'oxygène atomique	[17]	35	O <sub>2</sub> + Ar <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Ar	Transfert de charge	[15]
29	e- + Ar → Ar <sup>+</sup> + 2e-	Excitation du 1er métastable de l'argon	[12]	48	O <sub>2</sub> - + O → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Transfert de charge	[13]
<b>Désexcitation</b>							
1	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub> + e-	Désexcitation 1er métastable	[12]	15	O- + O → O <sub>2</sub> + e-	Recombinaison + neutralisation	[14], [16]
41	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O <sub>2</sub> + e-	Désexcitation du 2e métastable	[12]	18	O- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub> + O	Recombinaison + neutralisation	[14], [16]
3	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> + e-	Désexcitation du 2e au 1er métastable	[12]	16	O- + O <sub>2</sub> <sup>*b</sup> → O + O <sub>2</sub> + e-	Neutralisation + désexcitation	[16]
57	O <sup>1d</sup> + O → O <sub>2</sub>	Désexcitation du 1er métastable de l'oxygène atomique	[14]	50	O <sub>2</sub> - + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Neutralisation + dissociation	[13]
58	e- + O <sup>1s</sup> → O + e-	Désexcitation du 1er métastable de l'oxygène atomique	[17]	51	O <sub>2</sub> - + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Neutralisation + Désexcitation	[13]
30	e- + Ar <sup>+</sup> → Ar + 2e-	Désexcitation du métastable de l'argon	[12]	<b>Chimie de l'ozone</b>			
32	O <sub>2</sub> + Ar <sup>+</sup> → Ar + O <sub>2</sub>	Désexcitation du métastable de l'argon	[15]	49	O <sub>2</sub> - + O → O <sub>3</sub> + e-	Formation de l'ozone	[13]
33	O + Ar <sup>+</sup> → Ar + O	Désexcitation du métastable de l'argon	[15]	17	O- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>3</sub> + e-	Formation de l'ozone	[13], [14]
<b>Dissociation</b>							
6	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O + O-	Attachement dissociatif 1er métastable	[12]	23	O <sub>3</sub> + O → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup>	Consommation de l'ozone	[13]
7	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O + O-	Attachement dissociatif 2e métastable	[12]	24	O <sub>3</sub> + O → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>*b</sup>	Consommation de l'ozone	[13]
8	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O-	Attachement dissociatif	[12]	25	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + O	Consommation de l'ozone	[13], [14]
9	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O <sup>1s</sup> + e-	Dissociation à 6 ev	[12]	26	O <sub>3</sub> + O → O <sub>2</sub>	Consommation de l'ozone	[13], [14]
10	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O + O <sup>1s</sup> + e-	Dissociation à 6 ev du 1er métastable	[12]	37	e- + O <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> + O	Consommation de l'ozone	[15]
11	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O + O <sup>1s</sup> + e-	Dissociation à 6 ev du 2e métastable	[12]	38	e- + O <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> + O + e-	Consommation de l'ozone	[15]
42	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O + e-	Dissociation à 8.4 ev	[12]	39	e- + O <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> + O-	Consommation de l'ozone	[13]
43	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O + O + e-	Dissociation à 8.4 ev du 1er métastable	[12]	<b>REACTION DE SURFACE</b>			
44	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O + O + e-	Dissociation à 8.4 ev du 2e métastable	[12]	nombre de réactions: 9			
45	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O + O + e-	Dissociation à 9 ev	[12]	N°	équation	données, commentaires	
46	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O + O + e-	Dissociation à 9 ev du 1er métastable	[12]	1	O → 1/2 O <sub>2</sub>	δ = 0.6 10-2 m ρ = 0.1	
47	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O + O + e-	Dissociation à 9 ev du 2e métastable	[12]	2	O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub>	δ = 0.6 10-2 m ρ = 10-5	
34	O <sub>2</sub> + Ar <sup>+</sup> → Ar + O + O	Dissociation de O <sub>2</sub> par l'argon métastable	[15]	3	O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O <sub>2</sub>	δ = 0.6 10-2 m ρ = 10-5	
<b>Ionisation</b>							
14	e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation de l'oxygène	[12]	4	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub>	δ = 0.6 10-2 m ρ = 1.0	
12	e- + O <sub>2</sub> <sup>*d</sup> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation du 1er métastable	[12]	5	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub>	δ = 0.6 10-2 m ρ = 0.0	
13	e- + O <sub>2</sub> <sup>*s</sup> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation du 2e métastable	[12]	6	O → O	δ = 0.6 10-2 m ρ = 0.0	
22	e- + O → O <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation de l'oxygène atomique	[17]	7	O → O	δ = 0.6 10-2 m ρ = 1.0	
36	O + Ar <sup>+</sup> → O <sup>+</sup> + Ar	Ionisation de l'oxygène atomique par Ar <sup>+</sup>	[15]	8	Ar <sup>+</sup> → Ar	δ = 0.6 10-2 m ρ = 1.0	
56	e- + O <sup>1d</sup> → O <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation du 1er métastable de l'oxygène atomique	[17]	9	Ar <sup>+</sup> → Ar	δ = 0.6 10-2 m ρ = 10-5	
60	e- + O <sup>1s</sup> → O <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation du 2e métastable de l'oxygène atomique	[17]	<b>Neutralisation</b>			
27	e- + Ar → Ar <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation de l'argon	[12]	Neutralisation			
28	e- + Ar <sup>+</sup> → Ar <sup>+</sup> + 2e-	Ionisation du métastable de l'argon	[12]	Neutralisation			
<b>Neutralisation</b>							
53	2e- + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + e-	Neutralisation	[12]	Neutralisation			
54	2e- + O <sup>+</sup> → O + e-	Neutralisation	[17]	Neutralisation			
5	e- + O → O + 2e-	Neutralisation	[13]	Neutralisation			
19	O <sub>2</sub> - + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub>	Neutralisation	[14], [16]	Neutralisation			
20	O <sub>2</sub> - + O <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> + O	Neutralisation	[14], [16]	Neutralisation			

Tableau 2 : Récapitulatif de l'ensemble des réactions utilisées pour la résolution du modèle. [17];[18];[19];[20];[21];[22]

### III-2-b) Cinétique électronique et équation de Boltzmann:

Afin de déterminer la fonction de distribution énergétique des électrons, il faut résoudre l'équation de Boltzmann à deux termes c'est à dire que l'on tient compte d'une part des collisions inélastiques, comprenant les processus d'excitation vibrationnelle, électronique et d'ionisation de la molécule O<sub>2</sub>. D'autre part, nous tiendrons compte des collisions super élastiques mettant en jeu les niveaux vibrationnels de O<sub>2</sub> et les métastables de l'argon et de l'oxygène.

#### *III-2-b) Méthode de simulation:*

Nous allons ici d'écrire le mode de fonctionnement du code de calcul.

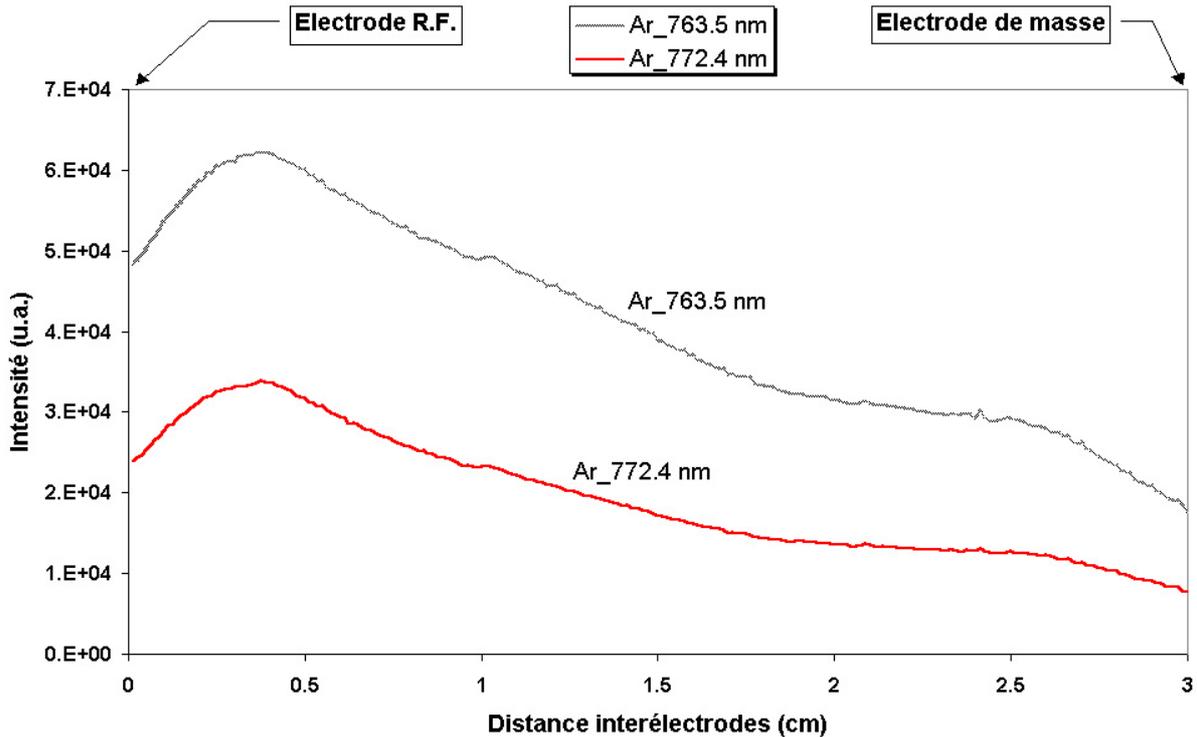
- (i) Dans un premier temps, il est nécessaire d'initialiser le calcul en effectuant la lecture de tous les paramètres de calculs tels que les paramètres expérimentaux (pression, puissance injectée, paramètres géométriques de la décharge...), les données caractéristiques des processus collisionnels mis en jeu (sections efficaces de collision, fonction d'Arrhénius...).
- (ii) Nous effectuons la résolution de l'équation de Boltzmann pour une puissance fixée en hypothèse de départ.
- (iii) On calcule les constantes de réactions pour chaque processus collisionnels mis en jeu à partir de l'intégrale de recouvrement entre la fonction de distribution en énergie des électrons et les sections efficaces de collisions ou les réactions définies par une constante de réaction répondant à la loi d'Arrhénius.
- (iv) On relaxe les équations de conservation des espèces.
- (v) On effectue ensuite un bilan de puissance en estimant la quantité d'énergie consommée par les processus collisionnels mis en jeu et en la comparant à l'énergie injectée initialement. Ceci permet de réévaluer la puissance absorbée par le plasma et ainsi, une nouvelle estimation du paramètre de champ réduit  $\frac{E}{N}$  est effectuée.

On itère les étapes (i)-(v) jusqu'à convergence des équations de conservation des espèces et de l'équation de bilan de puissance.

III-3) Détermination de certains paramètres expérimentaux:

*III-3-a) Détermination de la taille des gaines:*

La Figure 12 représente l'évolution de l'intensité d'émission (mesurée expérimentalement) selon l'axe inter électrodes dans le cas d'un plasma hors équilibre d'argon à une pression de 15 Pa, une puissance de 190 watts et une distance interélectrodes de 3cm.



**Figure 12: Résolution spatiale de l'espace inter électrodes.  
 Plasma: Argon pur; pression: 15Pa; puissance 190 watts.  
 Suivi des raies d'argon centrées à 763.5 et 772.4 nm; D=3cm.**

La dissymétrie du spectre traduit la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. En effet, l'électrode haute tension possède un potentiel d'auto-polarisation plus élevé que l'électrode de masse. D'un point de vue expérimental, nous pouvons constater la présence des gaines par une variation d'intensité lumineuse. En effet, les gaines possédant une faible densité d'électrons, les différents processus réactionnels décrits précédemment ne pourront pas avoir lieu. L'absence de phénomènes d'excitation des espèces provoquera une absence d'émission de photons (caractéristique des réactions de désexcitation radiative) et donc nous constaterons une zone sombre entre l'électrode et la frontière gaine plasma.

Dans le cas présenté ci dessus, nous pouvons estimer une taille de gaine de l'ordre de 5 mm ± 1mm. Nous utiliserons cette valeur comme hypothèse de départ pour le modèle.

### III-3-b) Estimation de la puissance absorbée par le plasma:

La puissance injectée retenue en tant que paramètre dans les codes de calcul est la puissance absorbée par le plasma. Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les résultats issus du modèle, il est important d'estimer à partir de l'expérience, la puissance absorbée par le plasma.

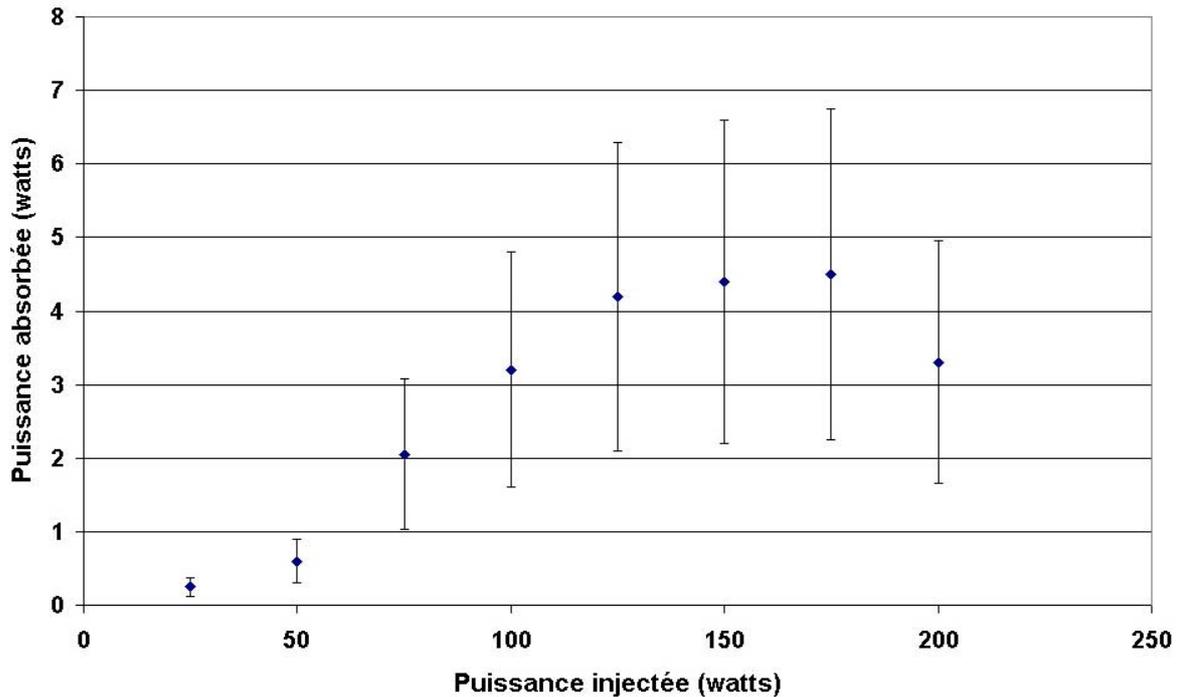
Pour effectuer ces mesures, un wattmètre est placé entre le générateur et la boîte d'accord et ainsi qu'une sonde de tension positionnée au niveau de l'électrode haute tension. La détermination de la puissance absorbée par le plasma se fait en utilisant la relation suivante:

$$P_{\text{abs}} = P_i - P_i^0 \quad [1],[23]$$

Avec  $P_i$  et  $P_i^0$  représentant les puissances mesurées avec et sans plasma. Pour cela nous procédons selon les étapes suivantes:

- A l'aide du wattmètre, nous mesurons la puissance injectée ( $P_i$ ) en présence du plasma. Ceci représentera la puissance absorbée par l'ensemble du dispositif expérimental et par la décharge. Nous mesurons également la tension ( $V_{rf}$ ) au niveau de l'électrode.
- En provoquant l'extinction du plasma par une diminution de la pression dans le réacteur, la tension RF au niveau de l'électrode est modifiée du fait de l'absence de processus réactionnels dans la phase gazeuse.
- On réajuste la valeur du potentiel RF à la valeur précédemment trouvée en jouant sur la puissance. Cette nouvelle valeur de puissance ( $P_i^0$ ) correspond à la puissance absorbée par le dispositif expérimental seul.

La Figure 13 présente l'évolution de la puissance absorbée par le plasma en fonction de la puissance en sortie de générateur. Comme on peut le constater, la puissance absorbée par le plasma est beaucoup plus faible que celle imposée en sortie de générateur; ainsi pour une puissance totale injectée de  $P_i = 200$  watts, nous aurons une puissance absorbée par le plasma  $P_A$  de 5 watts au maximum soit un rapport  $\frac{P_A}{P_i} = 0.025$ .



**Figure 13: Puissance Absorbée par le plasma en fonction de la puissance injectée.  
Plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%-66%); Pression: 15 Pa**

Les valeurs obtenues sont comparables avec la littérature <sup>[24];[25]</sup> où les valeurs du rapport  $\frac{P_A}{P_I}$  sont comprises entre 0.05 et 0.1 pour des pressions proches de 15 Pa. Les différents écarts peuvent être expliqués par les configurations de réacteurs différentes ou bien les différentes méthodes utilisées pour la détermination de la puissance absorbée.

Il est également possible de déterminer la puissance en mesurant la tension et le courant traversant l'électrode <sup>[25]</sup> plutôt que par une mesure directe par un wattmètre comme nous le faisons. Cette seconde technique est plus précise et donne accès à des puissances absorbées correspondant au maximum à 10% de la puissance injectée. La comparaison avec les travaux de Spiliopoulos <sup>[24]</sup>, où le système utilisé est comparable à celui du laboratoire, nous permet de valider l'ordre de grandeur pour les valeurs de puissance absorbée par le plasma. En effet, les auteurs montrent que la puissance absorbée par la plasma est au maximum de 10 % de la puissance nominale pour une pression de travail de 15 Pa.

Nous pouvons voir ici que l'on a un écart important entre la puissance délivrée par le générateur R.F. et la puissance absorbée par le plasma. Le paramètres de puissance que nous utilisons dans les codes de calculs est la puissance dissipée par le plasma. Nous aurons donc une double notation pour la grandeur entre les valeurs utilisées expérimentalement et les valeurs

utilisées pour le modèle. Ainsi pour le modèle nous utiliserons une "puissance théorique" de 5 watts et dans le cas expérimentale une "puissance nominale expérimentale" de 200 watts correspondant à une puissance absorbée par le plasma de 5 watts (cf. Figure 13)

### III-4) Etude de la validité du modèle:

#### III-4-a) Etude par spectrométrie de masse:

La Figure 14 présente un spectre de masse correspondant à un mélange Ar-O<sub>2</sub> de composition 33% d'argon et 66% d'oxygène pour une pression de 15 Pa et une puissance injectée de 190 watts.

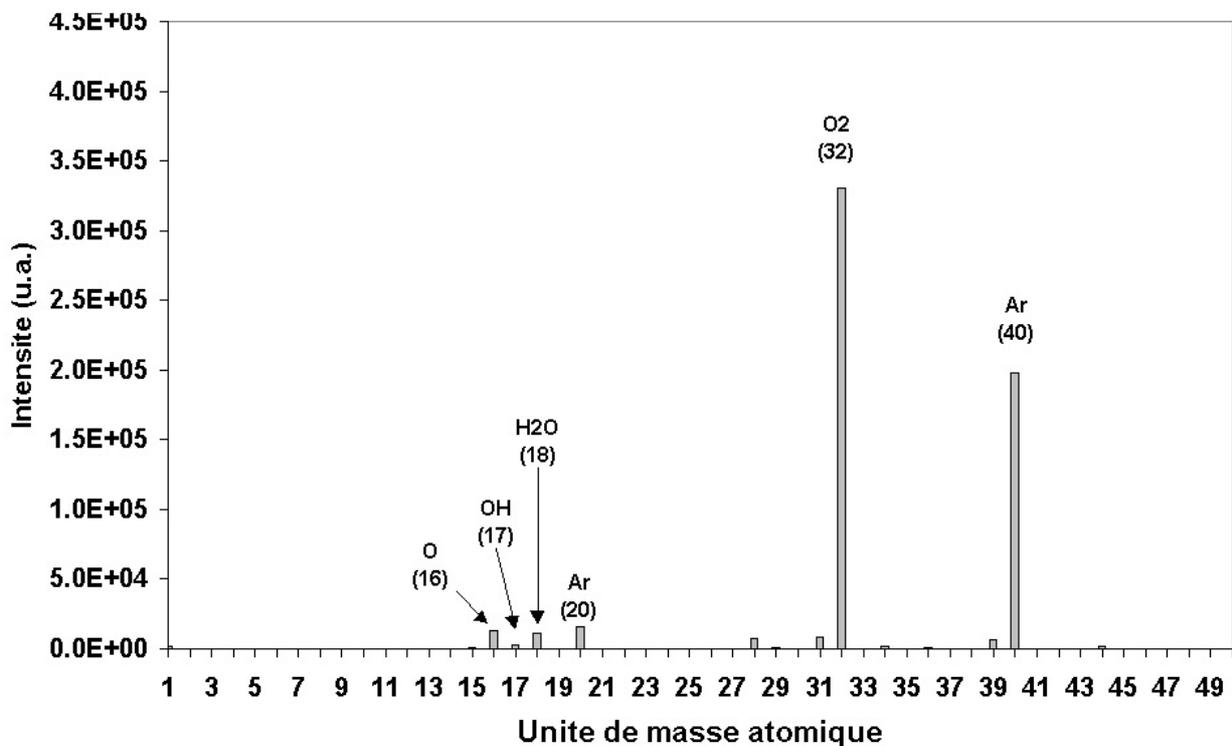


Figure 14: Spectre de masse d'un plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%-66%)  
Pression : 15 Pa ; Débit: 9 sccm; Puissance : 190 watts

L'étude par spectrométrie de masse impose un grand nombre de précautions. En effet, en mode RGA, l'intensité des pics correspondant à l'oxygène (uma = 32) avec et sans plasma varie peu du fait d'une faible dissociation dans nos conditions opératoires (précision de mesure  $\pm 3\%$ ). Les faibles taux de dissociation obtenus sont en accord avec la littérature. En effet, dans les travaux de Wang <sup>[26]</sup>, les taux de dissociation de l'oxygène moléculaire, dans le cas d'un plasma

Ar+O<sub>2</sub> dans un plasma inductif à faibles pressions (inférieures à 5 Pa), sont compris entre 2 et 5% et diminuent lorsque la pression augmente.

La spectrométrie de masse permet de valider les résultats des valeurs de fractions molaires de l'oxygène moléculaire et de l'argon obtenues par le modèle. D'un point de vue expérimental, nous avons calculé les fractions molaires des deux espèces en effectuant le rapport de l'intensité des pics avec la somme de l'intensité des pics majoritaires. Ainsi nous avons:

$X_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{(I_{Ar}+I_{O_2})}$  et  $X_{Ar} = \frac{I_{Ar}}{(I_{Ar}+I_{O_2})}$  où  $I_{Ar}$  et  $I_{O_2}$  représentent respectivement les intensités des pics de masse de l'argon et de l'oxygène diatomique.

La Figure 15 présente l'évolution des fractions molaires expérimentales (courbes pointillées) et théoriques (courbes pleines) avec la composition du mélange plasmagène (pourcentage d'oxygène). Comme on peut le constater, il y a un bon accord entre les résultats issus du modèle et de la spectrométrie de masse. Cependant, une validation sur les espèces minoritaires permettrait de valider complètement le modèle. Ceci nécessite une optimisation de l'analyse par spectrométrie de masse.

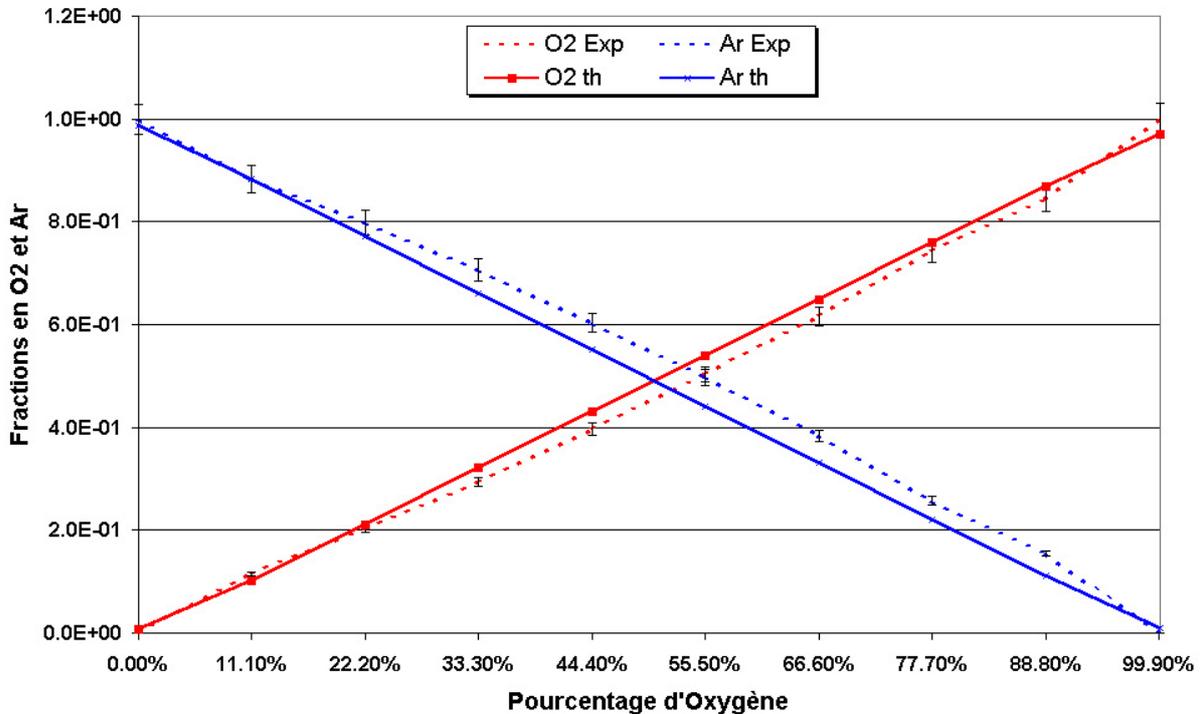


Figure 15: Evolution des fractions molaires théoriques et des rapports d'intensités des pics de masse dans le cas de l'oxygène (uma=32) et argon (uma=40)  
Pression : 15 Pa ; Débit: 9 sccm; Puissance : 190 watts

L'analyse des ions positifs par spectrométrie de masse nous permet de valider la chimie effectuée sur les ions par le modèle. En effet, comme nous pouvons le constater sur la Figure 16 (représentant l'évolution du rapport  $\frac{Ar^+}{O_2^+}$  avec la composition du plasma dans le cas du modèle et dans le cas des mesures expérimentales), nous avons un bon accord entre les rapports expérimentaux et théoriques. Nous constatons une chute importante du rapport  $\frac{Ar^+}{O_2^+}$  dès l'introduction de faibles teneurs d'oxygène dans la décharge. Ceci peut être expliqué par la chute de l'énergie moyenne des électrons lors de l'augmentation de la teneur en oxygène. De ce fait, nous avons tendance à favoriser la formation de O<sub>2</sub><sup>+</sup> vis-à-vis de la formation de Ar<sup>+</sup> étant donné que les énergies de seuil respectives sont de 12.06 et 15.76 eV.

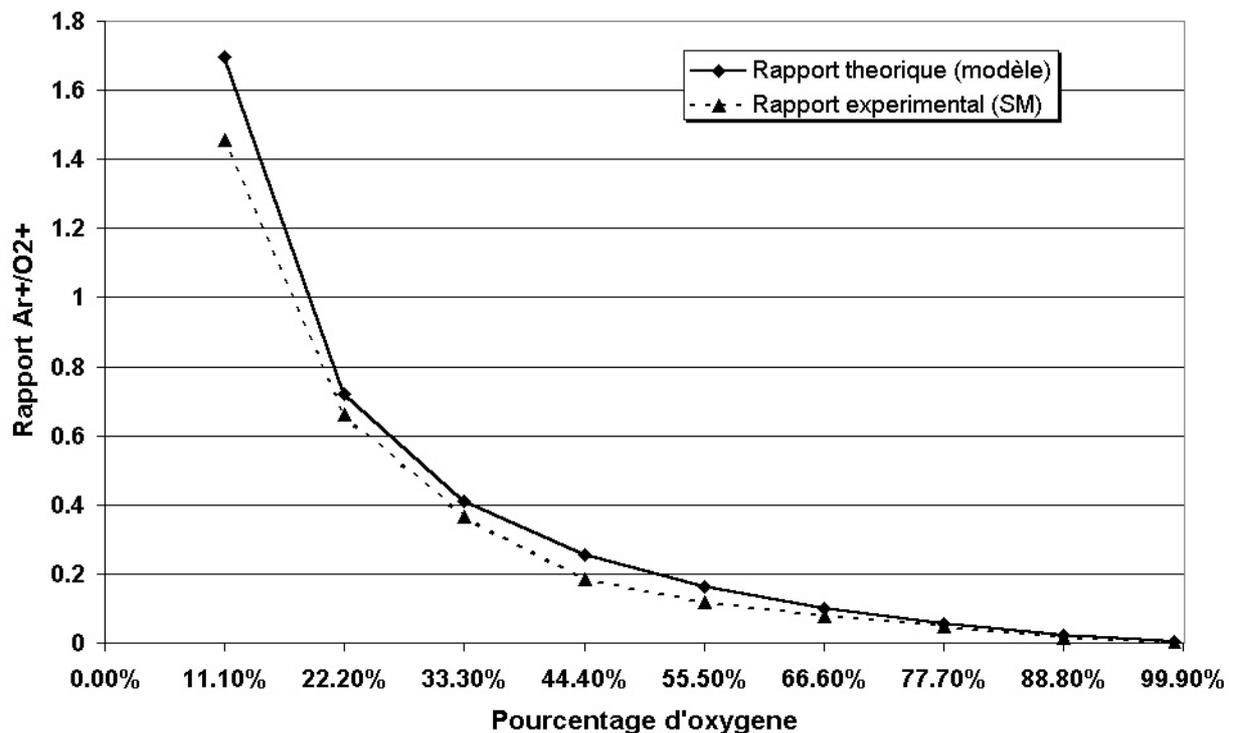


Figure 16: Evolution du rapport Ar<sup>+</sup>/O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec la composition  
 Pression : 15 Pa ; Débit : 9 sccm; Puissance : 190 watts

*III-4-b) Etude par spectroscopie d'émission:*

Nous avons effectué un ensemble de simulations en faisant varier la composition du mélange Argon - Oxygène dans un réacteur plasma hors équilibre. Afin de pouvoir comparer les résultats issus du modèle et ceux obtenus par spectroscopie d'émission, nous avons utilisé la relation reliant l'intensité de la raie d'émission de l'argon à la densité électronique ( $n_e$ ) et à la densité de l'argon ( $n_{Ar}$ ) calculée par le modèle:

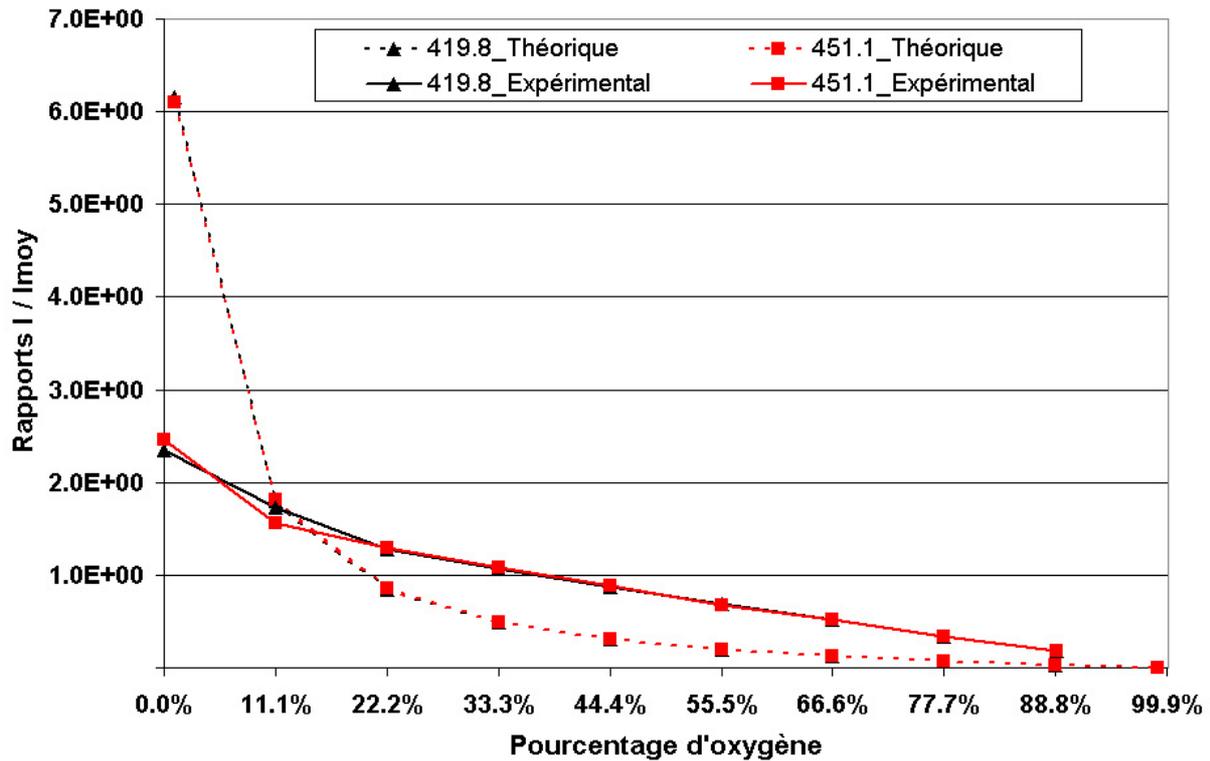
$$I = R_{ki} \cdot n_e \cdot n_{Ar} \cdot B \quad [28]$$

où  $R_{ki}$  représente la constante de réaction et  $B$  le coefficient d'Einstein (c'est-à-dire la probabilité de désexcitation radiative).

La mesure a été effectuée dans le cas d'un processus de transfert radiatif de l'énergie selon la transition de l'argon  $Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$  (à une longueur d'onde de 419.8 ou 451.1 nm).

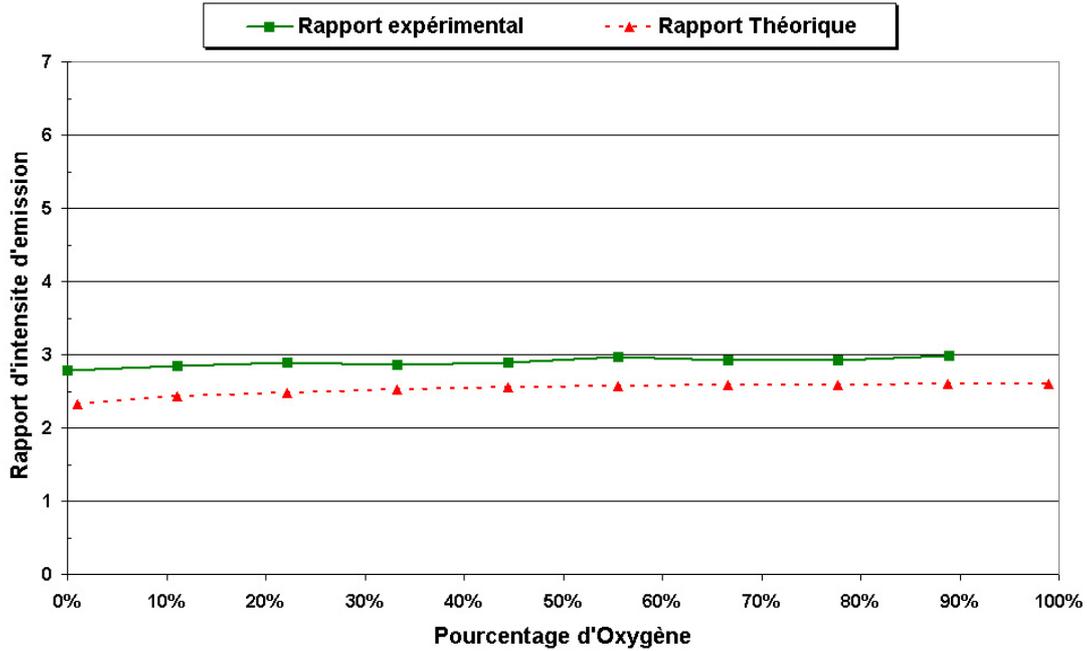
A l'aide des codes de calcul, nous obtenons les constantes de réaction ainsi que les densités et à l'aide de la formule précédente, nous pourrions ainsi déterminer les intensités d'émission théoriques des raies atomiques connus.

La Figure 17 représente l'évolution des rapports  $I_x/I_{x_{moy}}$  expérimentales (courbes pleines) et théoriques (courbes pointillées) pour les deux transitions de l'argon à 419.8 et 451.1 nm ( $I_x$  représente l'intensité du pic et  $I_{x_{moy}}$  l'intensité moyenne sur l'ensemble des points). Les résultats expérimentaux et théoriques ne sont pas en accord même si on peut observer une tendance semblable. Nous pouvons remarquer que les valeurs théoriques surestiment les valeurs obtenues par spectroscopie d'émission. Cependant, il faut ajouter que les valeurs expérimentales peuvent être faussées par la présence de traces de molécules telles que O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O qui affectent la pureté du mélange et la signification des mesures. De plus, les mesures expérimentales sont effectuées sur un plasma qui n'est pas tout à fait confiné dans l'espace inter électrodes pouvant engendrer une chute de la densité de puissance.



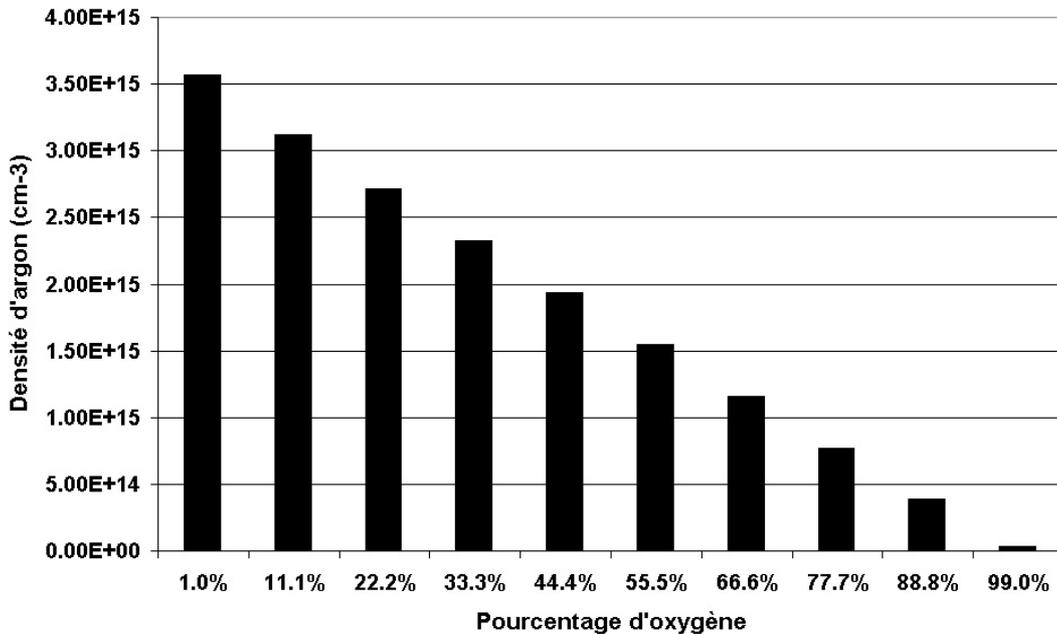
**Figure 17: Evolution des intensités expérimentales et théoriques des transitions de l'argon avec la teneur en oxygène : Cas des raies centrées à 419.8 et 451.1 nm. (Mélange Ar-O<sub>2</sub>, Pression: 15 Pa; Puissance: 5 watts.)**

L'estimation des constantes de réaction effectuée par les codes de calcul est correcte. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 18, l'évolution des rapports d'intensités des raies d'argon à 419.8 et 451.1 nm est la même dans le cas de l'expérience et du modèle.



**Figure 18: Evolution des rapports d'intensités des raies d'argon 419.8 et 451.1 nm Plasma Ar+O<sub>2</sub>; Pression: 15 Pa; Débit total 9 sccm  
Puissance modèle = Puissance absorbée expérimentale par plasma = 5 watts**

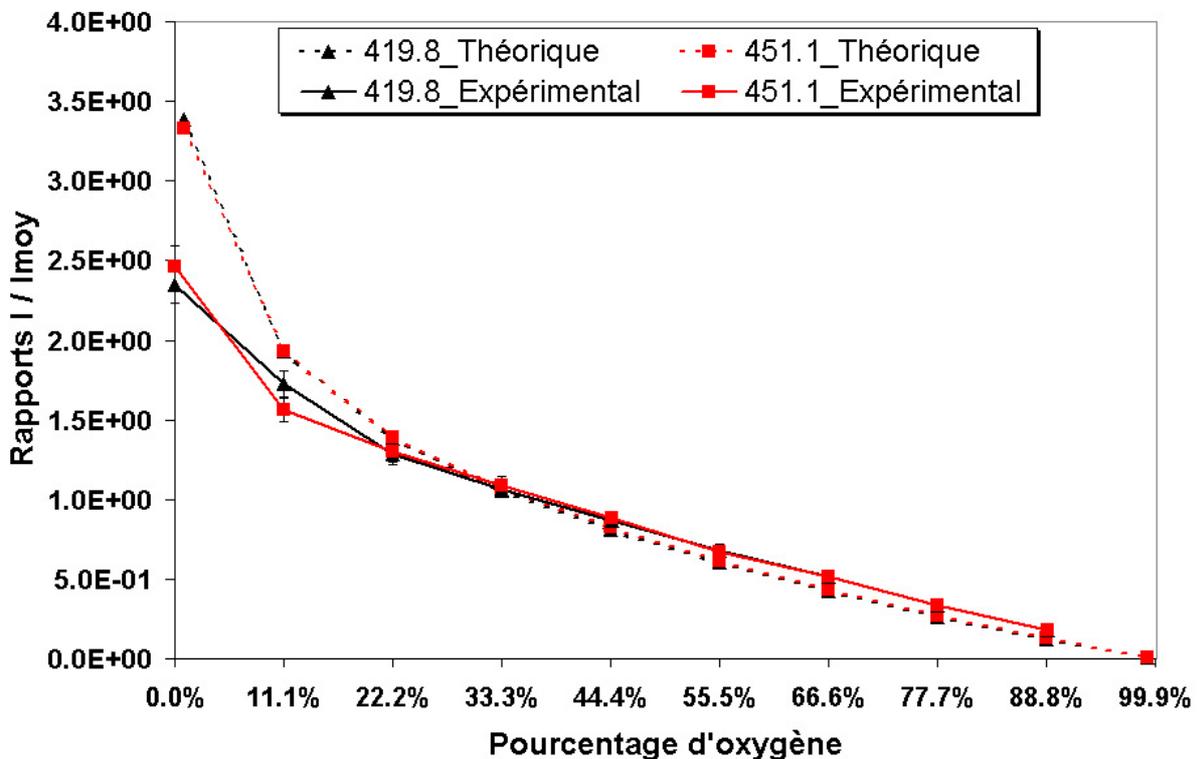
La Figure 19 montre que la variation de la densité d'argon dans le plasma hors équilibre est linéaire par rapport à la teneur en oxygène introduit dans le mélange plasmagène.



**Figure 19: Evolution de la densité d'Ar (obtenue par le modèle) en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> Plasma Ar-O<sub>2</sub>; Pression 15Pa; Débit: 9 sccm;  
Puissance modèle = Puissance absorbée expérimentale par plasma = 5 watts**

La seule variable pouvant expliquer l'écart entre les intensités expérimentales et théoriques est la densité électronique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous allons supposer que la densité électronique est constante et exprimer l'intensité de la raie d'argon uniquement en fonction de la constante de réaction, de la densité de l'argon et du coefficient d'Einstein ( $I = R_{ki} \cdot N_{Ar} \cdot B$ ).

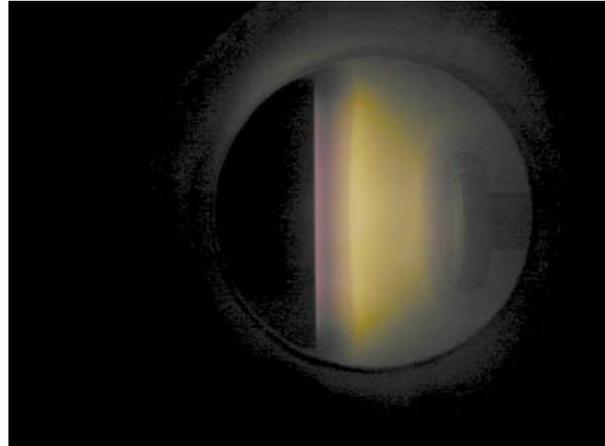
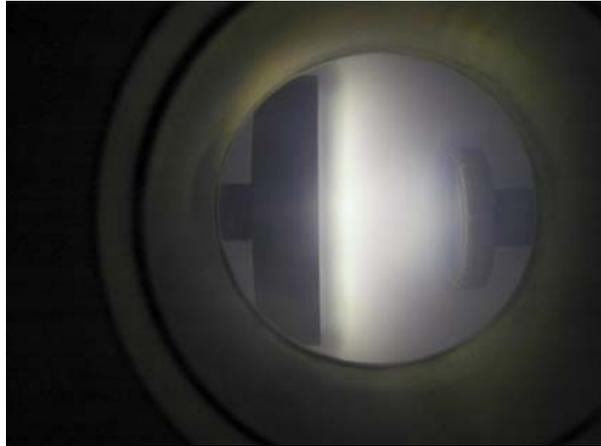
La Figure 20 représente l'évolution en fonction de la composition des rapports  $I_x/I_{x_{moy}}$  théoriques et expérimentales des raies d'argon centrées à 419.8 et 451.1 nm pour une densité d'électrons constante.



**Figure 20: Evolution des intensités théorique et expérimentale des raies d'argon pour une densité d'électrons constante.**  
 Mélange Ar-O<sub>2</sub>, Pression: 15 Pa; Débit total: 9 sccm  
 Puissance modèle = Puissance absorbée expérimentale par plasma = 5 watts

Dans ce cas, nous pouvons constater que les valeurs expérimentales et théoriques suivent la même évolution (contrairement au cas précédent présenté Figure 17 où l'on avait un écart important entre l'expérience et le modèle). L'augmentation de l'oxygène dans le mélange plasmagène provoquant une chute de la densité électronique, il faut augmenter la densité de puissance du plasma afin de retrouver une densité électronique constante. Ainsi, si l'on considère la puissance du plasma constante, il faut diminuer le volume du plasma. Nous retrouvons ainsi les

données de la littérature selon lesquelles l'augmentation de la teneur en oxygène tend à éteindre le plasma par une diminution du volume du plasma. Ceci se retrouve également par une observation du plasma. En effet, comme on peut le voir sur les photos suivantes, le volume du plasma en oxygène pur est plus faible que dans le cas d'un plasma d'argon pur.



Plasma Argon pur

Plasma Oxygène pur

Conditions expérimentales: Pression 15Pa: Puissance: 190 watts

#### **IV) ETUDE D'UN PLASMA Ar-O<sub>2</sub>: APPROCHE ENERGETIQUE**

Il s'agit d'étudier le rôle de la composition du mélange gazeux Argon – Oxygène sur les différentes caractéristiques énergétiques de la décharge. Du point de vue du modèle, les variables essentielles seront la densité électronique, la température électronique et la densité de puissance; cette dernière étant proportionnelle au champ réduit  $(E/N)^2$ . A partir des codes de calculs, nous pourrons déterminer la température vibrationnelle de O<sub>2</sub>. Pour les différentes simulations, nous utiliserons les paramètres suivants:

- (i) *Composition*: Ar-O<sub>2</sub> variable de 1 à 99%
- (ii) *Flux de gaz*: ils varient de 0 à 9 sccm pour chaque gaz avec un débit total de 9 sccm.
- (iii) *Puissance*: 5 watts [correspondant à une puissance nominale expérimentale de 200 watts (cf. Figure 13)].
- (iv) *Pression*: 15 Pa
- (v) *Volume*: Constant; il est défini par une distance inter électrodes de 3 cm et des électrodes dont les diamètres sont respectivement de 6 et 3 cm pour l'électrode haute tension et la contre électrode.

- (vi) *Nature des électrodes:* Les électrodes sont composées d'acier inoxydable. Nous pourrions donc connaître les coefficients de recombinaison aux parois des différentes espèces.

IV-1) Evolution de la température électronique

La Figure 21 présente la décroissance de la température électronique et celle de la densité électronique avec une augmentation de la teneur en oxygène dans le plasma. Comme on peut le constater, une augmentation de la teneur en oxygène dans le flux plasmagène produit la chute de la température électronique et celle de la densité électronique.

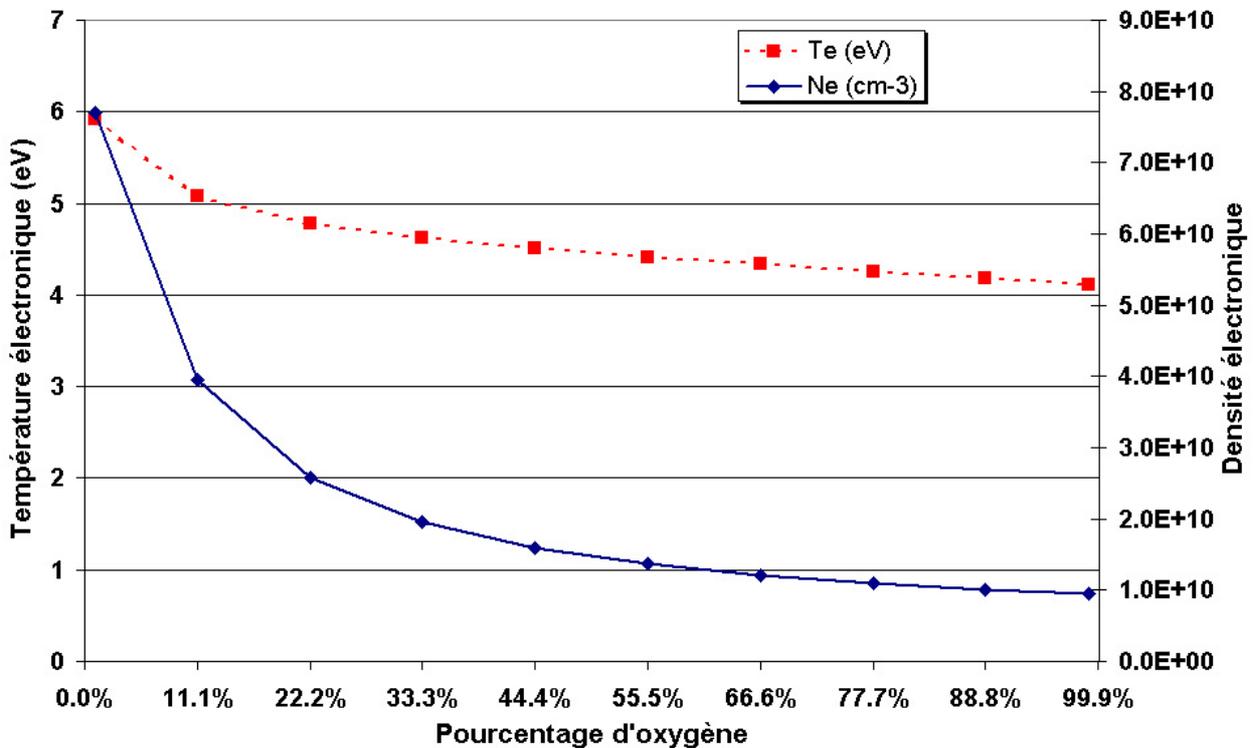


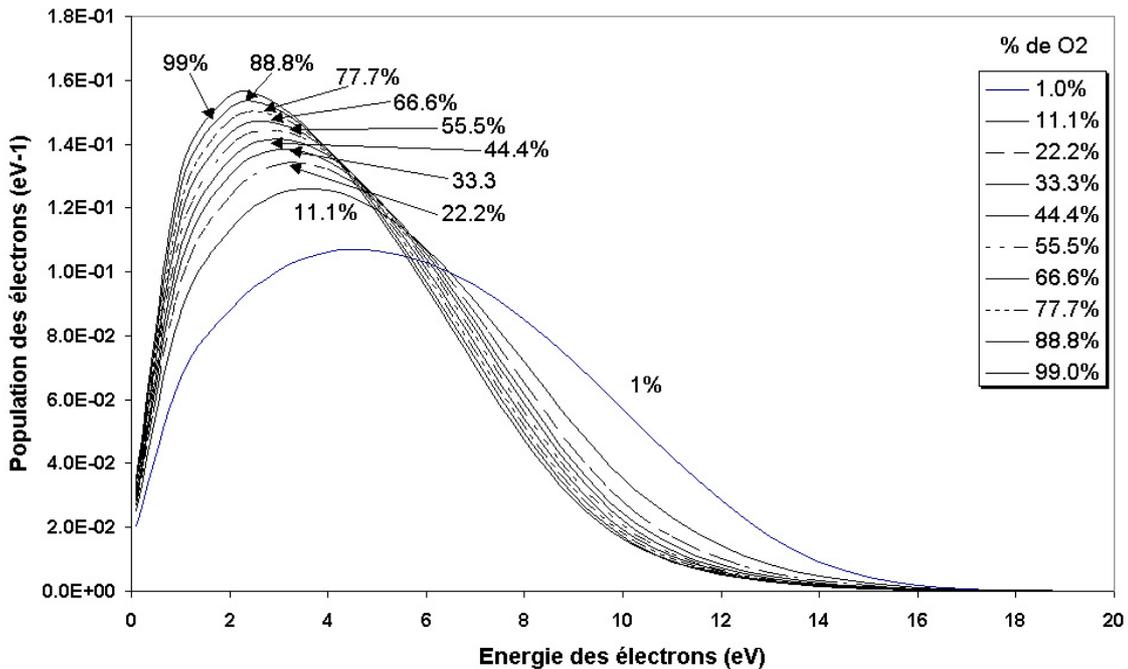
Figure 21: Evolution de la température et de la densité électronique avec le pourcentage de O<sub>2</sub> (Mélange Ar-O<sub>2</sub>; Pression: 15Pa; Puissance modèle = 5 watts)

La chute de la densité électronique avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le plasma peut être expliquée par l'augmentation des processus d'attachement électronique et d'attachement dissociatif provoquant respectivement la création des espèces O<sub>2</sub><sup>-</sup> et O<sup>-</sup> et donc la chute du nombre d'électrons. Ces deux phénomènes sont en accord avec le caractère électrophile de l'état fondamental de l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub> X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub>). De plus, comme nous pouvons le voir

sur les figures 22 et 23, l'augmentation de la teneur en oxygène moléculaire de 1% à 99% déplace les maxima d'énergie des électrons de la fdee de 4.5 à 2.5 eV.

Cette diminution de l'énergie des électrons fait en sorte que les mécanismes réactionnels mis en jeu seront ceux à plus faible énergie de seuil. Ainsi, les processus très endothermiques tels que l'ionisation ( $E_s = 12.06$  eV) auront tendance à diminuer au profit des processus de plus faible énergie tels que la dissociation ( $E_s = 9.97$  eV).

La densité électronique et l'énergie moyenne des électrons étant plus faibles, l'efficacité d'excitation des électrons diminue avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène.



**Figure 22: Evolution de la fdee avec la teneur en Oxygène**  
**Mélange Ar+O<sub>2</sub>; Pression: 15Pa;**  
**Puissance modèle = Puissance absorbée expérimentale par plasma = 5 watts**

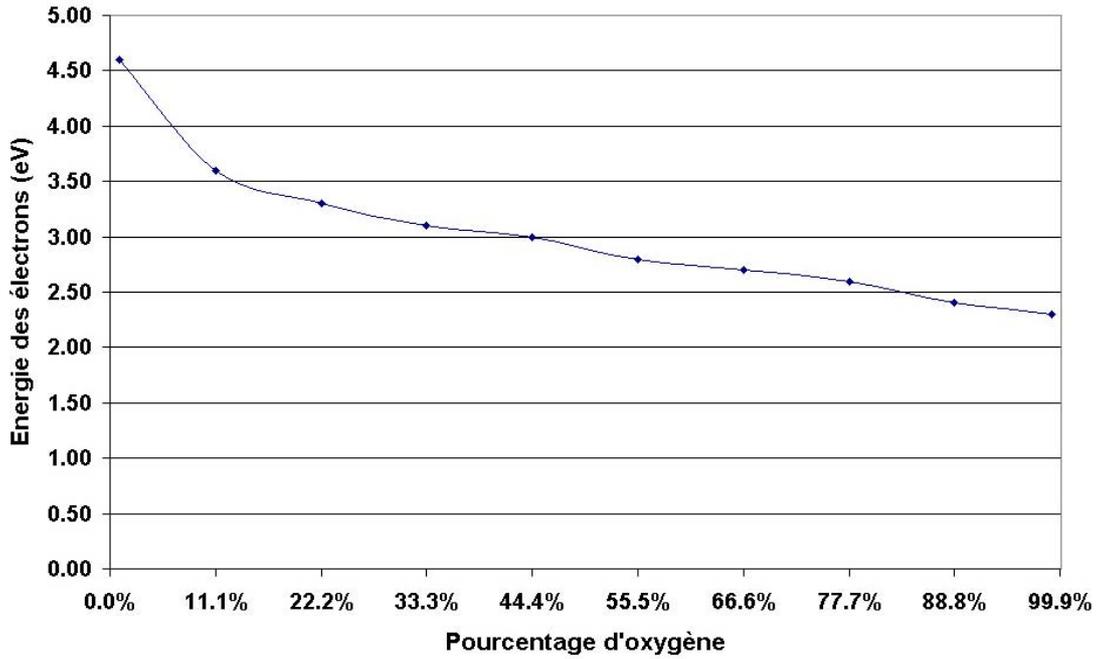


Figure 23: Evolution de l'énergie des maximums de  $f_{dec}$ : Rôle de la proportion d'oxygène dans le mélange (Mélange Ar+O<sub>2</sub>; Pression: 15Pa; Puissance modèle = Puissance absorbée par plasma = 5 watts)

Afin d'estimer la température électronique du plasma d'un point de vue expérimental, nous comparons les rapports d'intensité des raies de l'argon situées à 419.8nm et à 451.1 nm. En effet, les travaux de Junck et Getty <sup>[27,28]</sup> montrent que ce rapport d'intensité n'est fonction que de la température électronique.

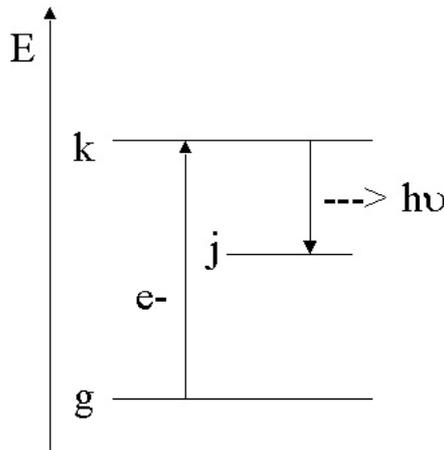


Figure 24: Représentation schématique de l'excitation par impact électronique direct.

Lors d'un processus d'excitation par impact électronique direct d'un état fondamental (g) vers un état (k) accompagnée d'une désexcitation radiative du niveau k, l'intensité d'une raie observée par spectroscopie d'émission s'exprime par la formule suivante:

$$I_{kj} = \frac{n_k}{\tau_k} * B_{kj} * \frac{\Omega}{4\Pi} = n_e * n_g * \langle \sigma v \rangle_{gk} * B_{kj} * \frac{\Omega}{4\Pi} \quad [27]$$

avec :  $n_e$  densité électronique (cm<sup>-3</sup>)  
 $n_g$  densité de l'espèce à l'état fondamental (cm<sup>-3</sup>)  
 $\tau_k$  durée de vie de l'état excité k (s)  
 $\langle \sigma v \rangle$  coefficient d'excitation par impact électronique direct vers un état k (cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)  
 $\Omega$  angle solide du système de détection (stéradian)  
 $B_{kj}$  Coefficient d'Einstein; c'est-à-dire la probabilité de désexcitation de l'état k vers l'état j. Ces valeurs peuvent être trouvées dans la littérature.

En effectuant le rapport d'intensité de deux transitions différentes d'une même espèce, et en supposant que les niveaux excités sont peuplés uniquement par impact électronique direct depuis l'état fondamental, il est possible d'écrire la relation suivante:

$$\frac{I_{ki}}{I_{mn}} = \frac{B_{kj} * \langle \sigma v \rangle_{gk}}{B_{mn} * \langle \sigma v \rangle_{gm}} \quad [27]$$

Celle-ci fait apparaître que le rapports d'intensités des 2 raies ne dépend que des coefficients d'Einstein (constantes physiques liées à l'espèce) et des coefficients d'excitation. Cette dernière grandeur n'est fonction que de la section efficace de collisions et de la fonction de distribution d'énergie des électrons (c'est à dire la température électronique). Il est ainsi possible de relier le rapport d'intensité des raies d'émission à la température électronique du plasma.

Les codes de calculs nous permettent d'obtenir les fonctions de distribution en énergie des électrons ainsi que la densité d'argon dans le plasma. Il est donc possible de déterminer le rapport théorique des raies et de le comparer avec le rapport expérimental. La Figure 25 présente l'évolution de ces deux rapports en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge. L'évolution des rapports théoriques et expérimentaux étant identique avec la composition, nous pouvons ainsi valider les valeurs des températures électroniques obtenues par le modèle.

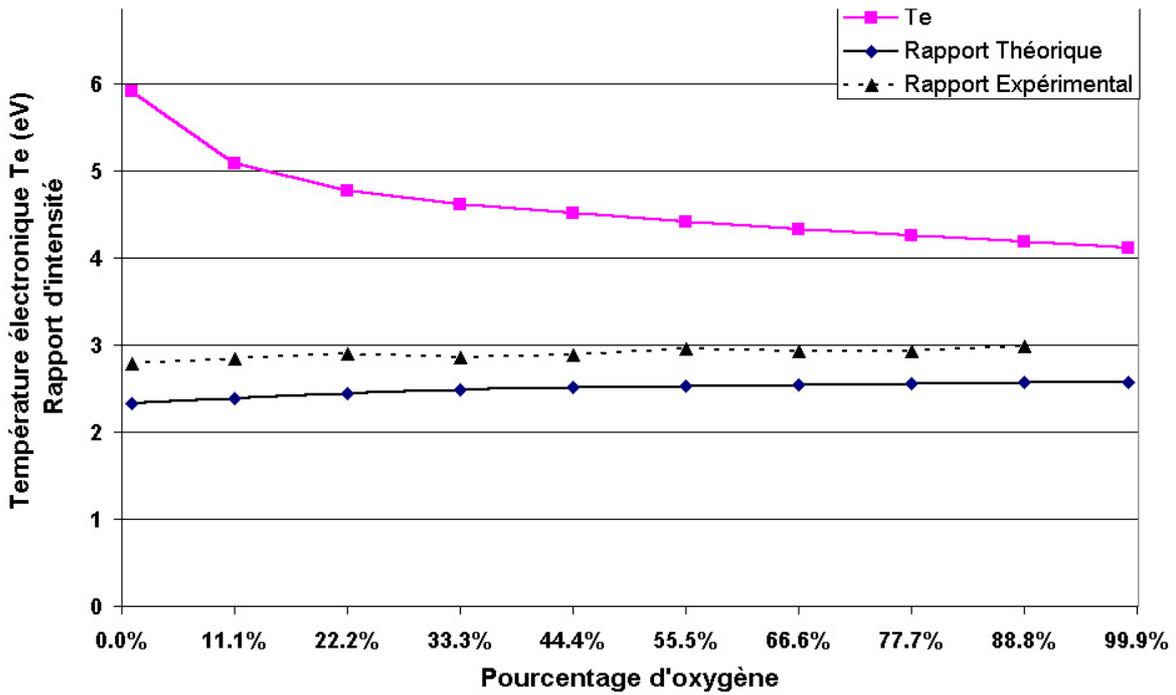


Figure 25: Evolution du rapport d'intensité des raies d'argon 418.98 nm et 451.1 nm en fonction de la composition du plasma; Plasma Ar+O<sub>2</sub>  
 Pression 15 Pa; Puissance expérimentale: 190 watts (équivalent puissance théorique: 5 watts)

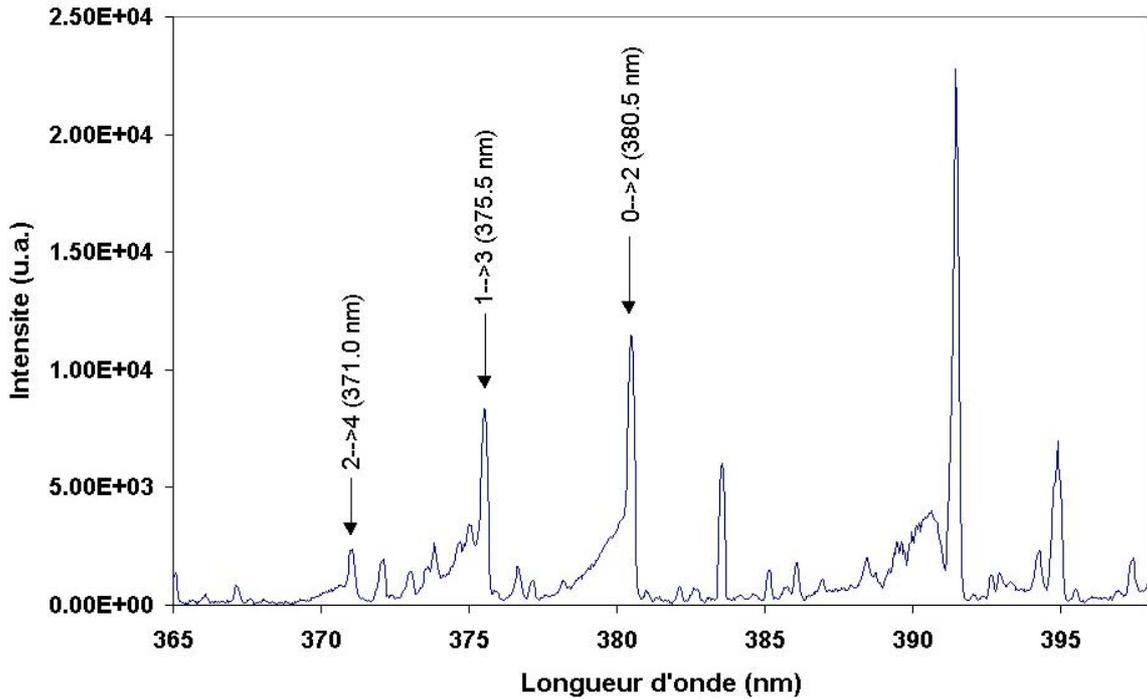
IV-2) Evolution de la température de vibration de l'azote et de l'oxygène:

La mesure de la température de vibration des molécules diatomiques (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) permet d'accéder à l'état d'excitation vibrationnelle des espèces présentes dans le plasma hors équilibre.

Les codes de calcul nous donnant la température de vibration de l'oxygène moléculaire, pour pouvoir comparer les résultats du modèle avec les résultats expérimentaux, nous déterminons la température de vibration de N<sub>2</sub>(C) en utilisant la séquence  $\Delta v = -2$  de la transition  $C^3 \Pi_u, v' \rightarrow B^3 \Pi_g, v''$  et de celle de O<sub>2</sub><sup>+</sup> en utilisant le 1<sup>er</sup> système négatif:  $^4 \Sigma_g^-, v' \rightarrow ^4 \Pi_u, v''$ .

*IV-2-a) Cas de la température de vibration de N<sub>2</sub> (transition  $C^3 \Pi_u, v' \rightarrow B^3 \Pi_g, v''$ ):*

Les mesures expérimentales ont été effectuées sur l'azote incorporé en traces dans la décharge argon oxygène et la Figure 26 présente un spectre de vibration de N<sub>2</sub> dans le cas d'un plasma hors équilibre Ar-O<sub>2</sub> (33% d'Argon) à une pression de 15 Pa et une puissance nominale de 190 watts (correspondant à une puissance absorbée par le plasma de 5 watts).



**Figure 26: Spectre de vibration de N<sub>2</sub> dans un plasma Ar+O<sub>2</sub>**  
**Conditions expérimentales : Plasma 33% Ar – 66% O<sub>2</sub> (traces de N<sub>2</sub>); Débit total : 9 sccm ;**  
**Pression 15 Pa; Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W)**

Rappelons que l'intensité d'une raie lumineuse est donnée par l'expression:

$$I_{(v',v'')} = K \cdot q_{(v',v'')} \cdot \nu_{(v',v'')}^4 \cdot \exp\left(\frac{-h.c.G_{(v')}}{k.T_{vib}}\right) \quad [29]$$

- avec K : Constante  
 $q_{(v',v'')}$  : Facteur de Franck-Condon.  
 $\nu_{(v',v'')}$  : Nombre d'onde de l'émission.  
 $h.c.G_{(v')}$  : Energie de vibration de la molécule.

La valeur de  $G(v')$  est donnée par la relation suivante:

$$G(v') = \omega_e (v'+1/2) + \omega_e x_e (v'+1/2)^2 + \dots$$

$\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  sont des constantes énergétiques permettant de définir l'énergie de vibration d'une molécule. Ces données sont caractéristiques d'une molécule et de la transition utilisée; les valeurs des facteurs  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  sont données par la littérature [29].

En traçant la courbe  $\ln\left(\frac{I}{q(v',v'') \cdot \nu(v',v'')^4}\right)$  en fonction de  $G(v')$ , on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la valeur de la température de vibration.

Dans le cas de N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>), les différents paramètres sont:

Constante de Planck:  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  J.s

Constante de Boltzmann:  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>

Célérité de la lumière:  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>

Constantes énergétiques:  $\omega_e : 2035.1$  cm<sup>-1</sup>

$\omega_e \cdot x_e = 17.08$  cm<sup>-1</sup>

Transition	Longueur d'onde (nm)	Facteur de Franck-Condon
0 → 2	380.5	0.1469
1 → 3	375.5	0.2002
2 → 4	371.0	0.1614

Les valeurs de température de vibration peuvent être estimées avec une erreur de 10%.

Il est possible de calculer la température de vibration de l'état fondamental (X) de la molécule d'azote à partir de celle de l'état excité (C) [30]. Ce calcul ne pourra être effectué que dans le cas où les températures de vibration de N<sub>2</sub>(C) sont supérieures à 3300 K.

*IV-2-b) Cas de la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> (1<sup>er</sup> système négatif: <sup>4</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> → <sup>4</sup>Π<sub>u</sub>):*

Pour la détermination de cette température, nous allons travailler sur les têtes de vibration à l'aide des bandes des transitions 0→0, 1→0 et 2→0 du 1<sup>er</sup> système négatif de O<sub>2</sub><sup>+</sup>: <sup>4</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> → <sup>4</sup>Π<sub>u</sub>. Nous pouvons voir sur la Figure 27, le spectre de O<sub>2</sub><sup>+</sup> dans la région considérée pour un plasma d'oxygène pur à une pression de 15 Pa et une puissance expérimentale de 200 watts. Les trois raies utilisées (marquées sur le spectre par des flèches) sortent respectivement aux longueurs d'onde 529.57 nm, 563.19 nm et 602.64 nm.

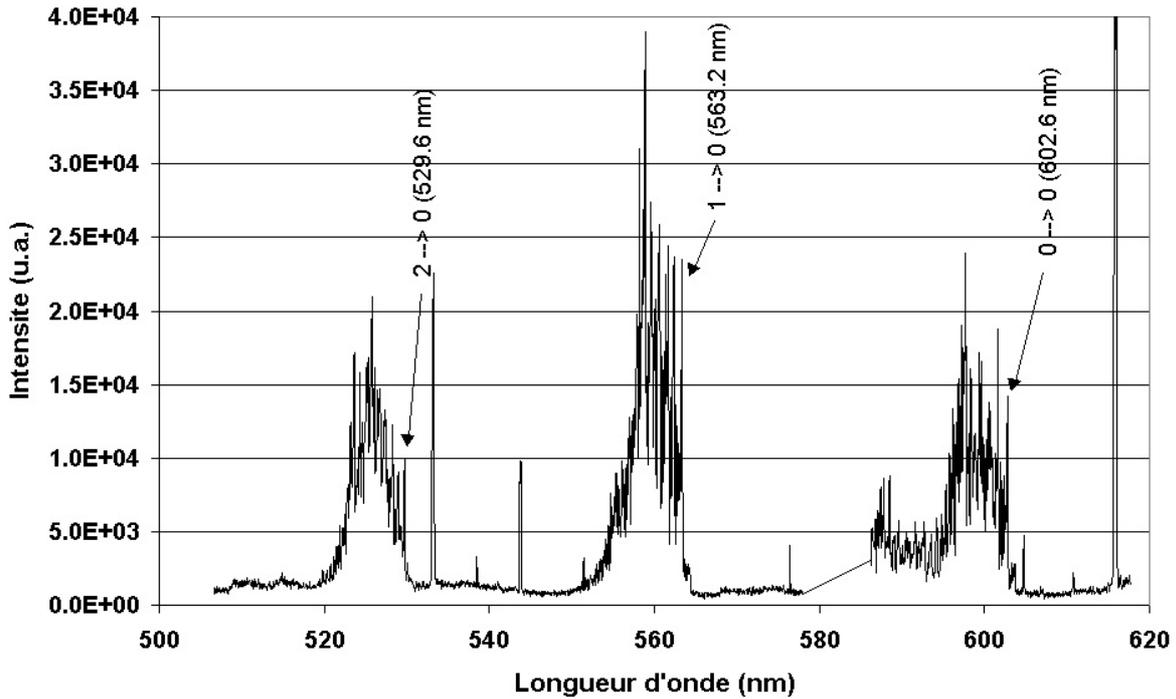


Figure 27: Spectre général des trois têtes de bandes du 1er système négatif:  ${}^4\Sigma_g^- \rightarrow {}^4\Pi_u$  de  $O_2^+$   
 plasma d'oxygène pur; Pression: 15 Pa; Débit: 9 sccm  
 Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W)

Comme dans le cas de l'azote, nous utiliserons la relation suivante reliant l'intensité du pic

de vibration ( $v'$ ) à la température de vibration:  $I_{(v',v'')} = K * q_{(v',v'')} * \nu_{(v',v'')}^4 * e^{-\frac{h.c.G(v')}{k.T_{vib}}}$

Dans le cas de  $O_2^+$ , les différents paramètres et constantes utilisés sont les suivants:

- Constante de Planck:  $h = 6.62.10^{-34} \text{ J.s}$
- Constante de Boltzmann:  $k = 1.38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Célérité de la lumière:  $c = 3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$
- Constantes énergétiques:  $\omega_e : 1196.7 \text{ cm}^{-1}$   
 $\omega_e.x_e = 17.09 \text{ cm}^{-1}$

Transition	Longueur d'onde (nm)	$u_{(v',v'')}$ (cm <sup>-1</sup> )	Facteur de Franck- Condon [31]	$G_{(v')}$ (cm <sup>-1</sup> )
0 → 0	602.64	16593.6	0.267	594.1
1 → 0	563.19	17756.0	0.432	1756.6
2 → 0	529.57	18883.2	0.248	2884.9

Tableau 3 : Mesure de la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup>  
Récapitulatif des données concernant les trois raies

Nous pouvons estimer la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec une précision de 15%.

Nous avons cependant constaté que la mesure de la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> n'est possible que pour un pourcentage d'oxygène supérieur à 88%. En effet, pour des teneurs inférieures, la raie caractéristique de la transition 0→0 de la vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> (centrée à 602.6nm) est recouverte par une raie d'émission d'une transition de l'argon. Ce recouvrement de raies engendre une erreur importante sur la détermination de la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> comme on peut le voir sur la Figure 28.

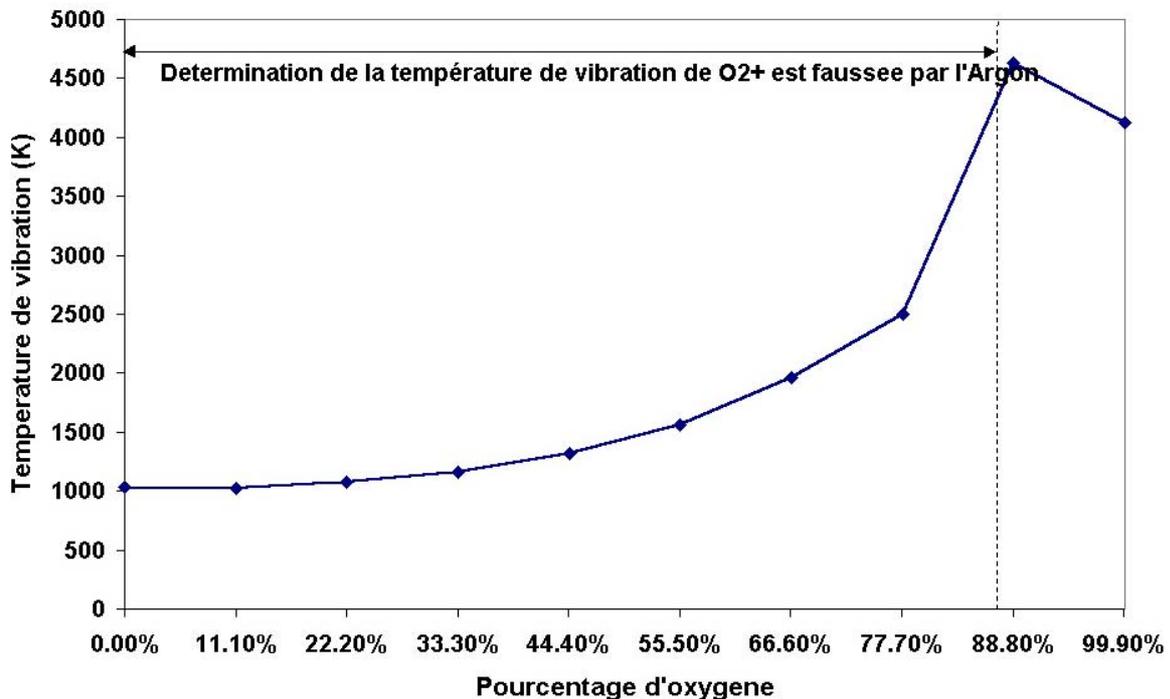


Figure 28: Evolution de la température de vibration de O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec la teneur en oxygène :  
Perturbations de la mesure provoquée par l'argon.  
Condition expérimentales : Plasma Ar-O<sub>2</sub> ; débit : 9 sccm; Pression : 15 Pa ;  
Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W).

IV-2-c) Evolution des températures de vibration de O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sub>2</sub> avec la composition du mélange plasmagène:

La Figure 29 présente l'évolution des températures de vibration de O<sub>2</sub> [donnée par le modèle], O<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>4</sup>Σ<sub>g</sub>) [déterminée expérimentalement], N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) [déterminée expérimentalement] et N<sub>2</sub>(X)[calculée à partir de la température de vibration de N<sub>2</sub> (C)] avec la proportion d'oxygène dans la décharge.

Dans le cas de la température de vibration de l'azote fondamental [N<sub>2</sub>(X)], les valeurs expérimentales obtenues sont en accord avec les valeurs de la température vibrationnelle obtenue dans le cas du modèle.

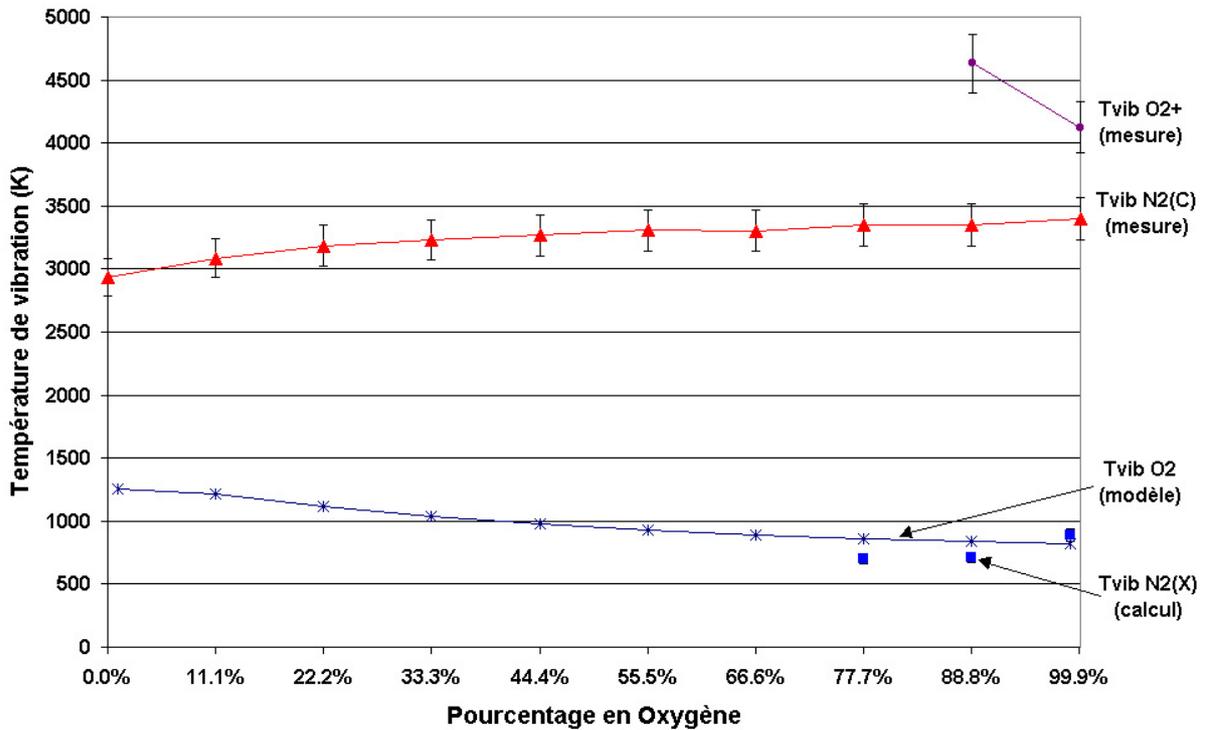


Figure 29: Evolution des Températures de vibration avec la teneur en oxygène  
Mélange Ar+O<sub>2</sub>; Pression: 15Pa; Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W)

IV-3) Estimation de la température de rotation de OH et N<sub>2</sub><sup>+</sup> :

Dans le cas du modèle, la température de rotation est assimilée à la température du gaz et est considérée comme constante (300 K). D'un point de vue expérimental, nous avons déterminé la température de rotation de OH et de N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

IV-3-a) Cas de la température de rotation de OH :

Le calcul de la température de rotation de OH s'est fait en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons effectué une comparaison entre le rapport des deux raies situées à 309.07 nm et à 310.02 nm pour la transition OH ( $A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_i, v'=0$ ) obtenu sur des spectres expérimentaux et des spectres synthétiques basés sur les travaux de A. Ricard <sup>[32]</sup>. Cette démarche conduite pour nos expériences donne accès à une température rotationnelle de OH voisine de 1200-1500 K (cf. figures 23 et 24).

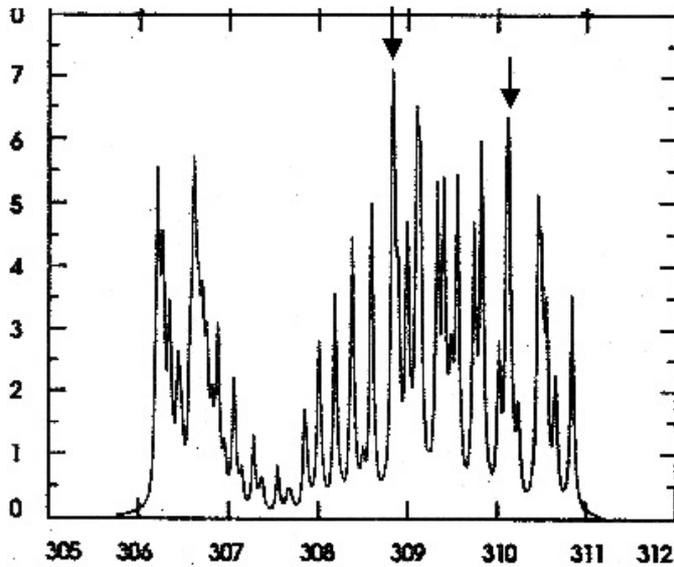


Figure 30: Spectre théorique de rotation de OH pour une température de rotation de 1600 K

Rapport d'intensité: 1.15

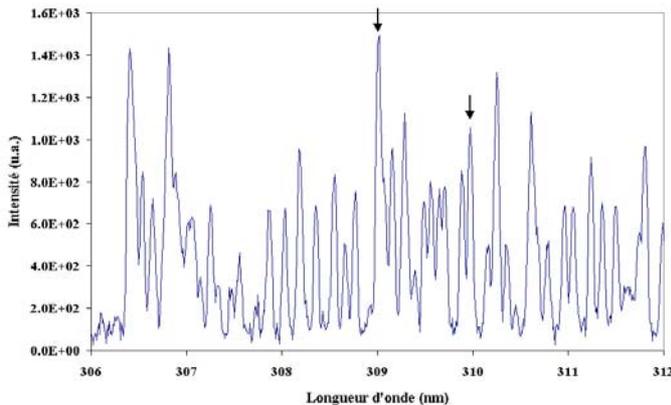


Figure 31: Spectre expérimental de rotation de OH

Conditions expérimentales:  
 plasma Ar-O<sub>2</sub> (33%-66%) débit 9sccm  
 Pression 15 Pa ;  
 Puissance expérimentale: 190 W  
 (équivalent puissance théorique: 5 W).

Rapport d'intensité: 1.3

Cette valeur, nettement trop élevée pour un plasma basse pression, est en fait faussée dans notre étude puisque les métastables de l'argon sont susceptibles de réagir avec H<sub>2</sub>O pour former OH selon la réaction suivante:



Nous allons donc avoir une double distribution de population rotationnelle des molécules OH\*: l'une correspondant à OH\* initial (c'est à dire issue de l'excitation de OH par impact électronique direct) et l'autre correspondant à OH formé par réaction des métastables d'argon (Ar <sup>3</sup>P) sur la molécule H<sub>2</sub>O. Cette double population permet de déterminer deux températures de rotation: la première caractéristique de la température du plasma et la seconde caractéristique de la réaction des métastables d'argon sur les molécules de H<sub>2</sub>O [33].

Pour le calcul de la température de rotation de OH, on se base sur les raies de la branche Q<sub>2</sub> de la transition A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (v'=0) → X<sup>2</sup>Π (v'=0) situées entre 308 et 322 nm. Il est nécessaire d'avoir une bonne résolution spectrale car dans ce domaine de longueur d'onde, il y a superposition de plusieurs branches de rotation et de vibration de la molécule OH [35].

L'intensité d'une raie de transition  $n \rightarrow m$  est donnée par la relation suivante:

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot N_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_n}{k \cdot T}\right)}$$

Avec:  $A_{nm}$  représente la probabilité que la transition  $n \rightarrow m$  puisse se produire,

$\nu_{nm}$  est le nombre d'onde auquel se produit la transition (cm<sup>-1</sup>)

$N_0$  est une constante

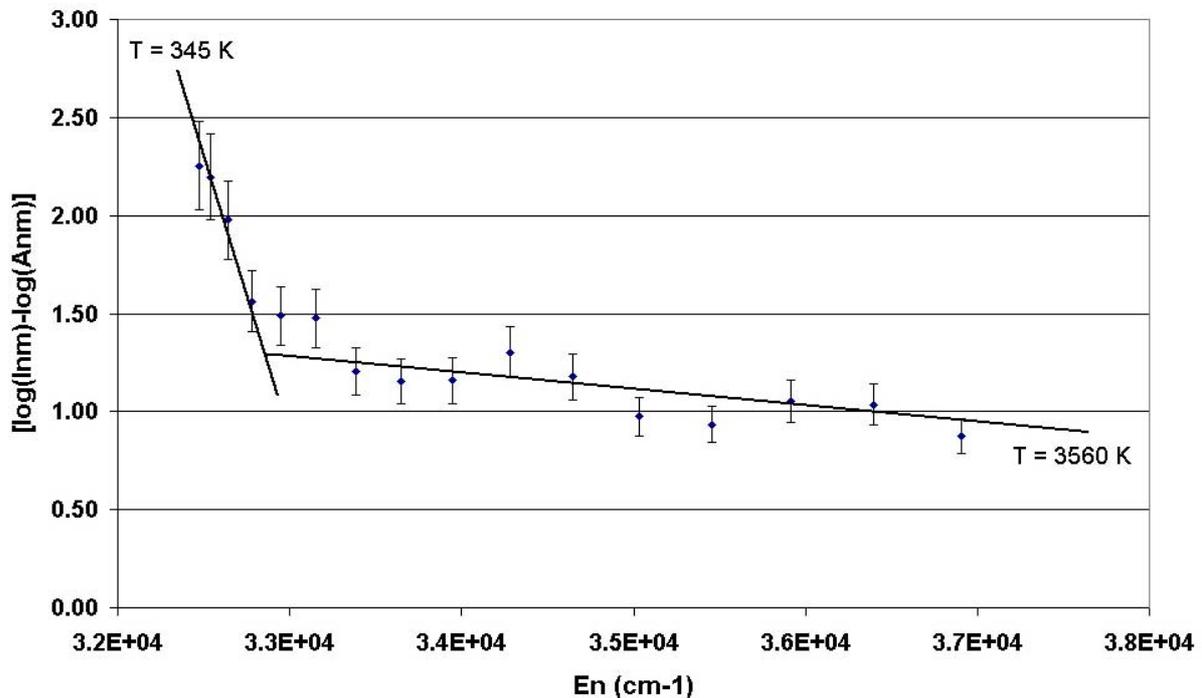
$E_n$  l'énergie de l'état n (eV)

$T$  représente la température de rotation (K).

$A_{nm}$  et  $E_n$  sont des données caractéristiques de l'espèce et de la transition que l'on trouve dans la littérature [36]. L'ensemble des données nécessaires à ce calcul est présenté en annexe 1.

En traçant la courbe  $\log \left[ \frac{I_{nm}}{A_{nm}} \right]$  en fonction de  $E_n$ , nous obtenons une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température rotationnelle de OH. Dans le cas où nous avons une double distribution de population par la suite de réactions des métastables de l'argon (Ar <sup>3</sup>P), la courbe tracée présentera deux pentes différentes (cf. Figure 32): La droite définie par les points correspondants aux nombres de rotation K inférieurs à 6 donne accès à la température du gaz (ici

345 K) alors que pour K supérieur à 9, la température rend compte de la contribution de la dissociation de l'eau par l'argon (ici 3500 K environ). Sur l'ensemble de ces mesures, il convient d'appliquer une erreur de 10% sur la mesure de la température de rotation de OH <sup>[33]</sup>.

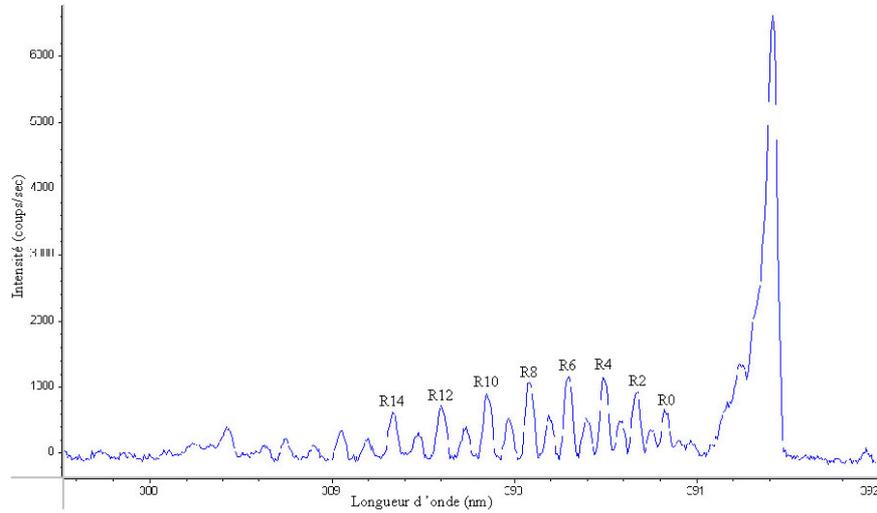


**Figure 32: Distribution des populations de OH et calcul de la température de rotation de OH**  
**Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%-66%); Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm;**  
**Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W).**

Cette méthode nous permet d'aborder la présence de différents états d'équilibre rotationnel au sein du plasma hors équilibre utilisé au laboratoire.

#### IV-3-b) Cas de la température de rotation de $N_2^+$ :

Cette mesure va être effectuée sur la branche Ro de la transition  $B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0$  de  $N_2^+$  <sup>[37]</sup>. La Figure 33 nous montre l'exemple d'un spectre de rotation de  $N_2^+$  avec l'attribution de pics  $R_N$  dans le cas d'un plasma hors équilibre Ar-O<sub>2</sub> (33% d'argon) dans lequel l'azote a été introduit sous forme de traces à une pression de 15 Pa et une puissance expérimentale nominale de 190 watts soit une puissance absorbée par le plasma de 5 watts.



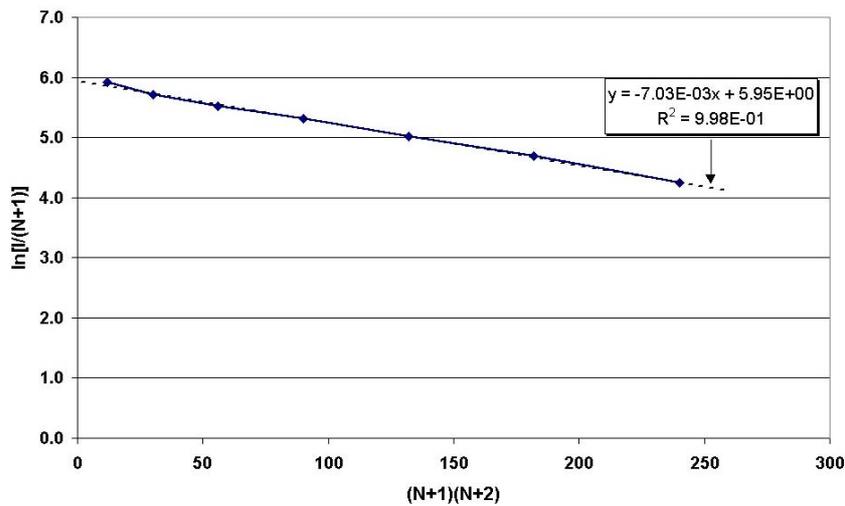
**Figure 33: Spectre de la séquence rotationnelle de la branche R<sub>0</sub> de la transition B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v'=0 → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v''=0 de N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%-66%); Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm; Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W).**

Dans le cas d'une distribution de Boltzmann des niveaux rotationnels de N<sub>2</sub><sup>+</sup>, les intensités I<sub>N</sub> des différentes raies rotationnelles se repartissent selon la relation:

$$\ln \left( \frac{I_{RN}}{N+1} \right) = [(N+1).(N+2)] \cdot \left( \frac{-B_0' . h . c}{k . T_{rot}} \right)$$

Avec  $\frac{B_0' . h . c}{k . T_{rot}} = \frac{3}{T_{rot}}$

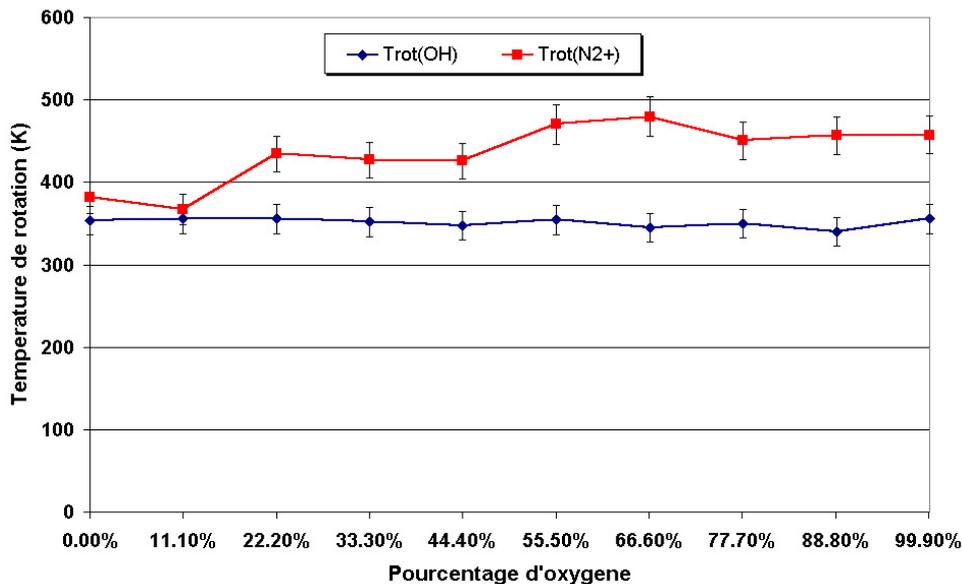
En traçant  $\ln \left( \frac{I_{RN}}{N+1} \right)$  en fonction de [(N+1).(N+2)], on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation de N<sub>2</sub><sup>+</sup> (obtenue en degrés Kelvin).



**Figure 34: Exemple de calcul de la température de rotation de N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> (33%-66%) traces de N<sub>2</sub>; Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm; Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W).**

*IV-3-c) Evolution de la température de rotation avec la composition :*

Lorsque nous étudions l'influence de la composition du mélange plasmagène sur la température de rotation de OH (Figure 35), nous pouvons constater que cette dernière est constante et peut être assimilée à la température du gaz  $T_g = 350$  K. cette valeur est en accord avec la température rotation du gaz fixée dans le modèle à  $T_g=320$  K.



**Figure 35: Température de rotation de OH et N<sub>2</sub><sup>+</sup> : influence de la teneur en oxygène**  
**Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> ; Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm;**  
**Puissance expérimentale: 190 W (équivalent puissance théorique: 5 W).**

La qualification du plasma par spectroscopie d'émission et le calcul des différentes températures des espèces par le modèle démontrent le caractère hors équilibre du plasma. Ainsi, la température électronique comprise entre 4 à 6 eV est distincte de la température de vibration de O<sub>2</sub>, environ 1000 K, et de la température de rotation translation du gaz, comprise entre 350 K et 400 K.

## **V) ETUDE DE PLASMA HORS EQUILIBRE Ar-O<sub>2</sub> EN DECHARGE CAPACITIVE: APPROCHE REACTIONNELLE**

L'étude du mélange réactionnel Argon – Oxygène (33%-66%) vise à déterminer les réactions dominantes de la décharge hors équilibre afin de qualifier les états excités de l'oxygène responsables des phénomènes d'oxydation du tétraméthylétain et de la nature des dépôts d'oxydes d'étain.

V-1) Evolution de la nature des espèces:

Les figures 36, 37 et 38 présentent l'évolution des densités des différentes espèces en fonction de la composition du mélange plasmagène. Les fractions molaires des niveaux vibrationnellement excités de l'oxygène ont été réunies avec celui de l'oxygène fondamental.

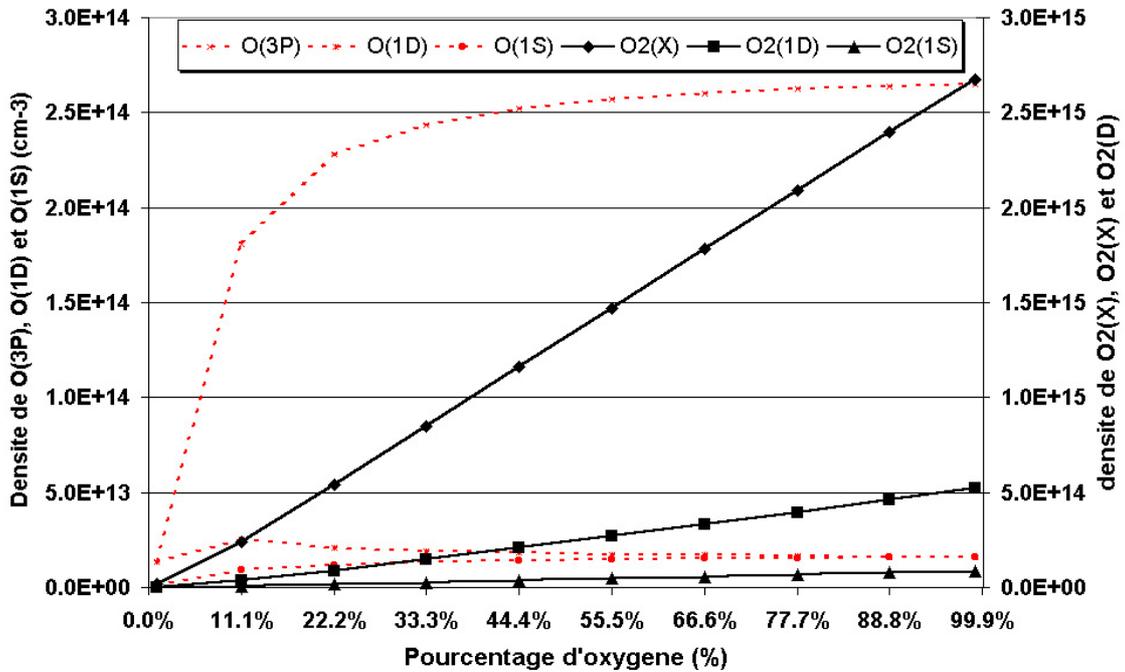


Figure 36: Evolution de la densité l'oxygène moléculaire et atomique et des états métastables respectifs. Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> ; Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm; Puissance théorique: 5 W.

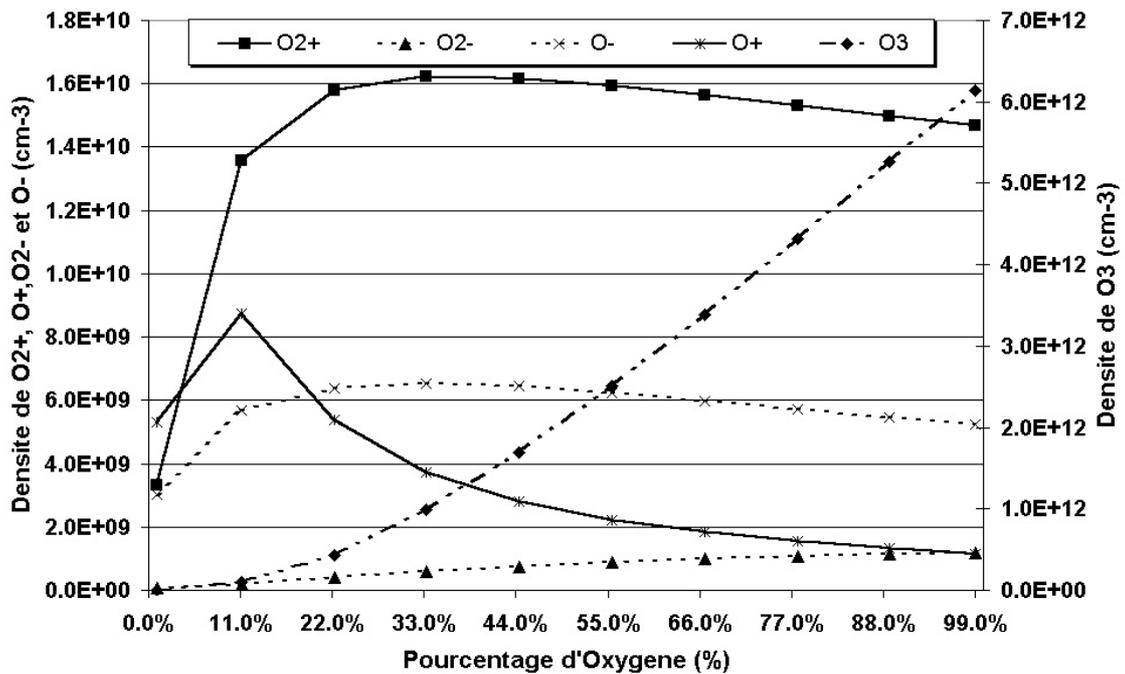


Figure 37: Evolution de la densité de O<sub>3</sub> et des ions O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> et O<sup>-</sup>. Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> ; Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm; Puissance théorique: 5 W.

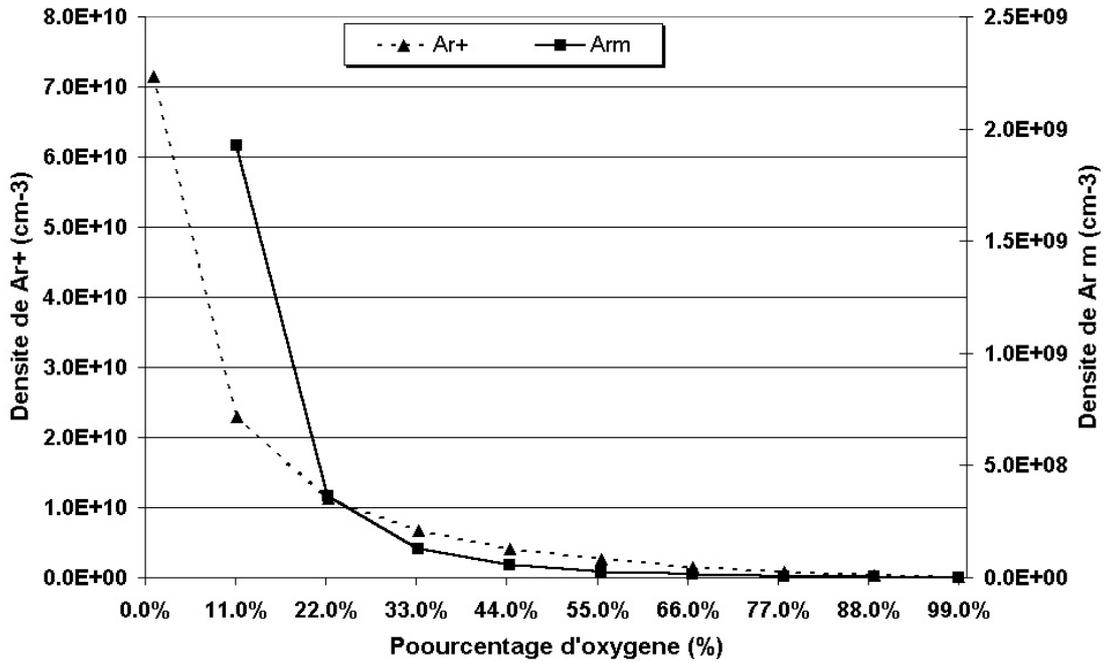


Figure 38: Evolution de la densité de Ar<sup>+</sup> et Ar<sup>m</sup>.  
Conditions expérimentales: plasma Ar+O<sub>2</sub> ; Pression: 15 Pa; Débit 9 sccm; Puissance théorique: 5 W.

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe IV-1, l'augmentation de la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène provoque la chute de la densité électronique du fait de la formation des espèces O<sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup> par attachement simple et par attachement dissociatif. La Figure 39 présentant la variation des fractions molaires de O<sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup> avec la teneur en oxygène confirme cette hypothèse.

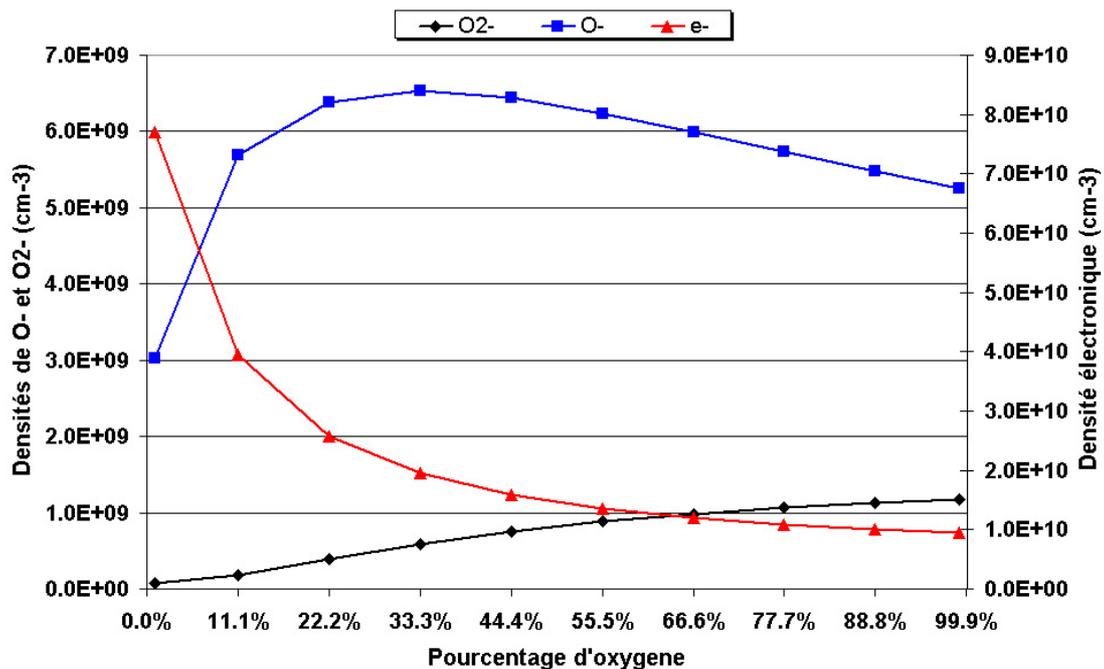


Figure 39: Evolution des densités d'électrons, de O<sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup> avec la composition.  
Plasma Ar-O<sub>2</sub>; Pression 15Pa; Puissance: 5 watts

Nous avons suivi les densités de l'oxygène atomique et l'ion O<sub>2</sub><sup>+</sup> afin de rendre compte des processus d'ionisation et de dissociation de l'oxygène dans le plasma hors équilibre (Figure 40). L'augmentation de la teneur en oxygène moléculaire s'accompagne d'une augmentation de la teneur en oxygène atomique. Il faut noter que les teneurs de O et de O<sub>2</sub><sup>+</sup> atteignent un palier vers 33% d'oxygène dans le mélange plasmagène dans le cas d'un plasma initié à 5 watts.

Cette analyse nous permet de voir qu'il existe un optimum de concentration en oxygène atomique, espèce responsable, avec O<sub>2</sub><sup>+</sup> et surtout les électrons, des phénomènes de dissociation du précurseur organométallique mais également responsables des processus d'oxydation. Nous pourrions donc dire, dans le cas où les hypothèses effectuées ici sont applicables dans le cas d'un mélange Argon + oxygène + TME, que l'augmentation de la teneur en oxygène moléculaire dans le mélange plasmagène permettra de favoriser la formation des couches d'oxyde d'étain. En effet, l'oxygène atomique peut jouer un rôle dans la décomposition des composés organométalliques (majoritairement due à l'action des électrons) mais permet surtout la conversion du métal sous forme d'oxyde et l'oxydation des fragments issus de la décomposition des précurseurs<sup>[13], [38]</sup>.

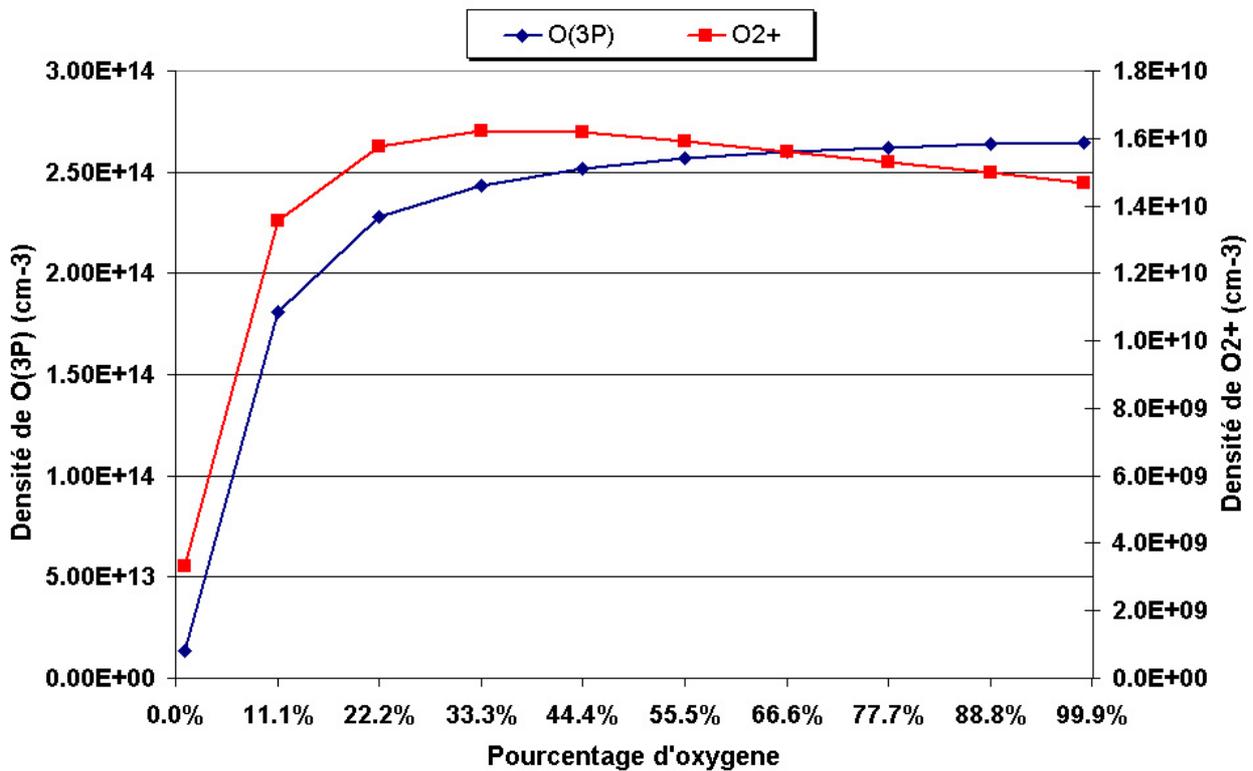


Figure 40: Evolution des fractions molaires de O et O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec la composition Plasma Ar+O<sub>2</sub> ; Débit total: 9sccm; Pression: 15Pa; Puissance modèle = Puissance absorbée expérimentale par plasma = 5 watts

La Figure 41 représente l'évolution de la fraction molaire des différentes espèces avec la puissance injectée pour un plasma Ar-O<sub>2</sub> (33% Ar et 66% O<sub>2</sub>). Nous avons choisi cette composition qui correspond à l'optimum de réactivité du mélange : densité électronique et une densité d'oxygène atomique importantes. Dans ce cas, l'augmentation de la puissance introduite dans le plasma hors équilibre augmente la densité des espèces responsables de propriétés oxydantes du mélange : O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O(<sup>3</sup>P), O(<sup>1</sup>D) et O(<sup>1</sup>S).

De plus, le densité électronique augmente avec la puissance permettant ainsi un contrôle des réactions de dissociation due tétraméthylétain. Nous pourrions ainsi grâce à la puissance injectée dans le plasma avoir un contrôle des vitesses de dépôt étant donné que cette dernière grandeur est liée au flux d'espèces actives dans le volume plasma.

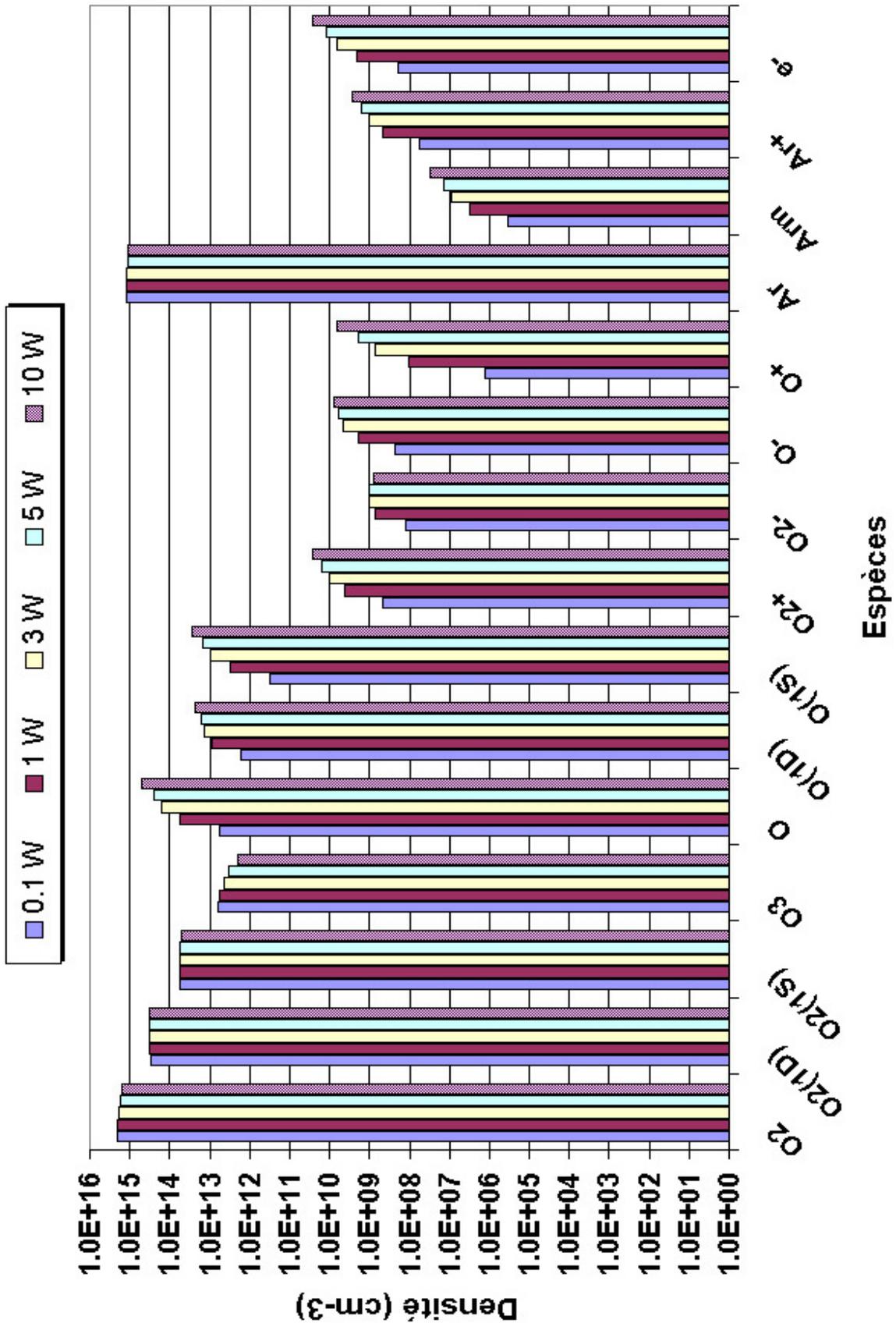
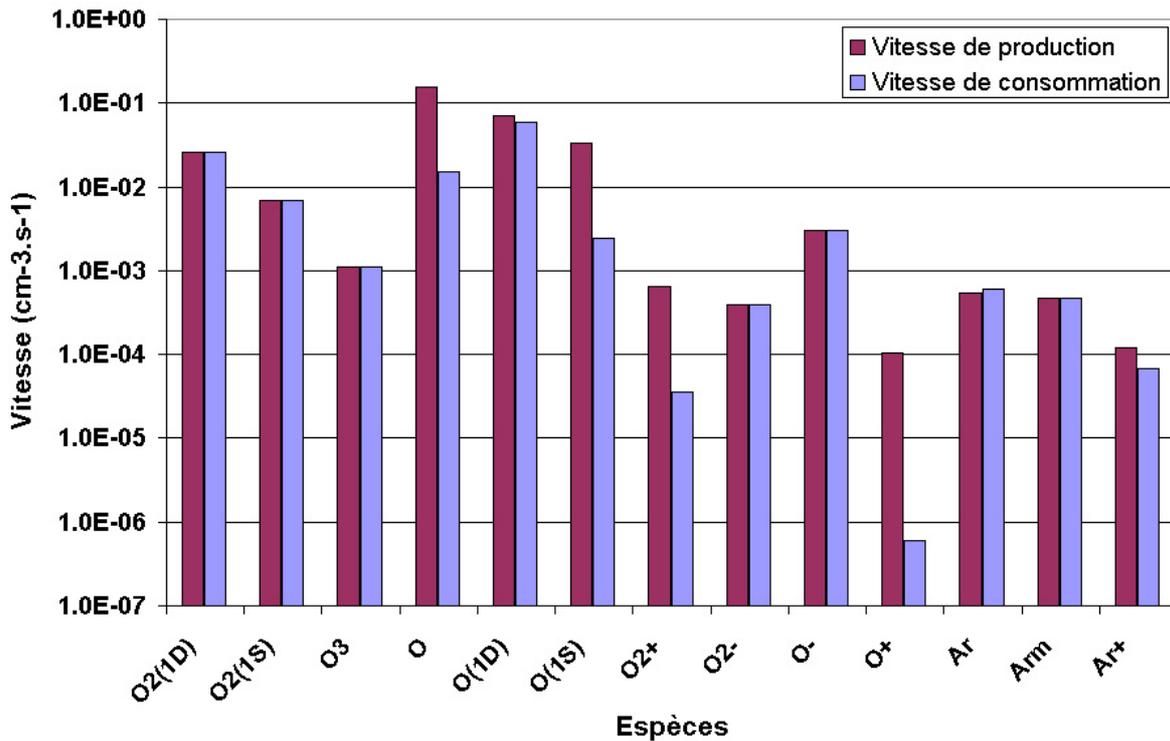


Figure 41: Evolution de la densité des espèces avec la puissance.  
 Plasma Ar-O<sub>2</sub> (33%-66%); Pression 15 Pa; Puissance: 0.1 à 10 watts

V-2) Vitesse de production et de consommation des espèces au cœur du réacteur plasma hors équilibre :

A l'aide du modèle, il est également possible de déterminer les vitesses de production et de consommation de chacune des espèces au centre du réacteur plasma hors équilibre comme par exemple pour les espèces issues de la décomposition de l'oxygène. La Figure 42 représente pour chaque espèce les deux vitesses et nous permet de mettre en évidence à partir des hypothèses choisies que :

- Les espèces responsables des propriétés oxydantes (O[<sup>3</sup>P], O[<sup>1</sup>D] et O[<sup>1</sup>S]) ainsi que les espèces responsables du bombardement ionique (O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup> et Ar<sup>+</sup>) sont produites.
- Leurs concentrations au centre du réacteur plasma hors équilibre assurent au réacteur des propriétés très fortement oxydantes vis à vis du tétraméthylétain et des espèces résultantes de la décomposition du précurseur.



**Figure 42: Vitesses de Production et de Consommation de chaque espèce au centre du plasma. (Mélange Ar-O<sub>2</sub> (33-66%), Pression: 15 Pa; Puissance: 5 watts.)**

La migration des ions positifs vers les électrodes permet d'évaluer le rôle du bombardement ionique des électrodes dans les phénomènes de dépôt. En effet, la Figure 43 nous montre que lorsque l'on augmente la teneur en oxygène dans le plasma, la vitesse de production

d'ion Ar<sup>+</sup> diminue fortement du fait de la chute de la densité électronique et de la consommation des ions Ar<sup>+</sup> par l'oxygène. Ainsi la migration d'ions Ar<sup>+</sup> vers les électrodes et le bombardement ionique décroissent et les réactions de pulvérisation diminuent aux électrodes lorsque l'on travaille avec une électrode métallique dans les applications de gravure ou de pulvérisation par exemple.

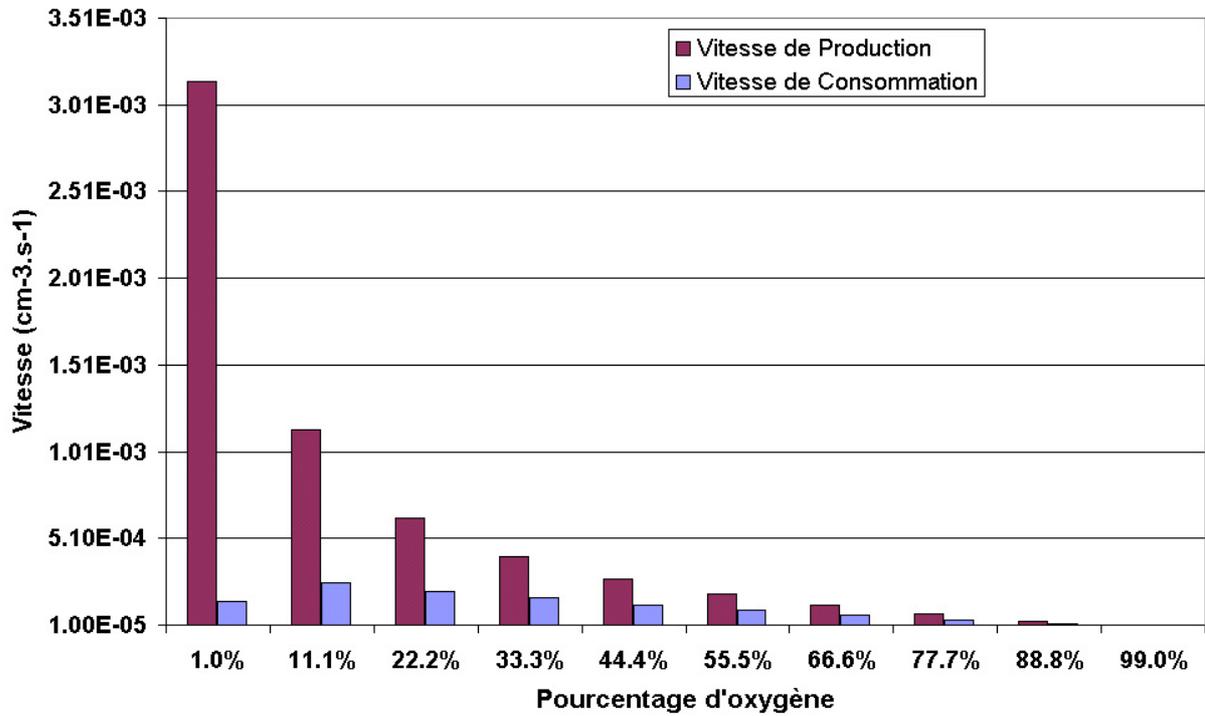


Figure 43: Evolution des vitesses de production et de consommation de l'ion Ar<sup>+</sup> au centre de la décharge Plasma: Ar+O<sub>2</sub>; Pression 15 Pa; Puissance 5 watts.

**CONCLUSION:**

Dans ce chapitre, nous venons de voir l'influence des paramètres expérimentaux de composition et de puissance sur les différentes caractéristiques énergétiques et réactionnelles dans le cas d'un mélange plasmagène de composé d'argon et d'oxygène. Cette étude a été effectuée par un ensemble de mesure expérimentales que nous avons comparé à un ensemble de résultats théoriques obtenus par une modélisation de la décharge à l'aide de codes de calculs.

La comparaison entre le modèle et l'expérience (utilisation de la spectroscopie d'émission) nous a permis de mettre en évidence le caractère hors équilibre de la décharge utilisée au laboratoire. Ainsi, la température électronique  $T_e$  comprise entre 4 à 6 eV est distincte de la température de vibration de O<sub>2</sub>, environ 1000 K, et de la température de rotation /translation du gaz, 350 K. Nous avons donc une décharge hors équilibre caractérisée par :

$$T_e \gg T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} = T_{\text{gaz}}$$

L'étude conjointe des propriétés énergétiques et chimiques de la décharge a permis de constater que la composition du mélange plasmagène engendre une forte modification du flux électronique. Ainsi, nous avons pu constater qu'une augmentation de la teneur en oxygène engendre une diminution de la densité électronique du plasma. La conséquence directe de cette remarque est la chute des processus d'excitation par impact électronique directe dans le plasma hors équilibre car les électrons sont le moteur des transferts d'énergie électrons – molécules conduisant à la création des espèces réactives. Cependant, nous aurons tendance à favoriser les réactions d'attachement dissociatif ( $E=4.9$  eV) du fait de la diminution de l'énergie moyenne des électrons avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le décharge. La chute de la réactivité du plasma hors équilibre est caractérisée par une chute de la densité électronique et de la température électronique.

Cependant, il est également possible de constater que l'augmentation de la teneur en oxygène provoque une augmentation des espèces clés des processus d'oxydation de molécules. Ces espèces sont O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup> et O(<sup>3</sup>P). La présence importante de ces espèces va permettre de favoriser l'oxydation de l'étain et donc la formation des couches de SnO<sub>2</sub>. Nous avons pu constater également que pour une composition fixée, la puissance permettait à la fois d'augmenter la densité électronique ainsi que la teneur dans le plasma des différentes espèces oxydantes.

L'étude effectuée nous a permis de nous rendre compte que le bombardement ionique des électrodes va jouer un rôle clef dans le dépôt des couches d'oxyde d'étain. En effet, un bombardement ionique important par les espèces O<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup> permet de fournir au plasma un caractère oxydant important au cœur du plasma afin de permettre la formation de couches d'oxyde. Cependant, nous avons pu constater la présence dans le plasma d'ion Ar<sup>+</sup>. Ces ions étant responsables des phénomènes de gravure, il est nécessaire de contrôler leur flux afin d'éviter l'ablation des couches d'oxyde formées par arrachement d'atomes ou de groupes d'atomes au niveau du substrat et du film en croissance. Cependant, comme nous le verrons plus tard, le bombardement des surfaces par les ions Ar<sup>+</sup>, nous permettra d'effectuer un contrôle pour des phénomènes de dépôt par pulvérisation métallique mais également de la conductivité électrique étant donné que ces ions peuvent être responsables de la formation de lacunes d'oxygène au sein de la matrice de SnO<sub>2</sub>.

Cette étude nous a permis de voir les modifications énergétiques et réactionnelles engendrées par une modification de la teneur en oxygène dans le mélange plasmagène ainsi que de la puissance injectée. Ceci avait pour but de cerner les conditions expérimentales optimales pour la formation des couches minces d'oxyde d'étain. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec un plasma le plus réactif possible afin de permettre une décomposition optimale du précurseur organométallique. Mais en même temps, il est nécessaire que le plasma possède un pouvoir oxydant important afin de faciliter l'oxydation de l'étain mais également des produits carbonés issus de la décomposition du TME pour éviter l'incorporation de carbone dans la couche de SnO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vu, la présence des espèces oxydantes est obtenue pour des teneurs en oxygène élevées ce qui induit une densité électronique plus faible. Cependant, l'augmentation de la puissance permet d'augmenter la densité des électrons.

Pour permettre le dépôt des couches d'oxyde d'étain aux propriétés structurales désirées, nous aurons tendance à favoriser la présence des espèces oxydantes pour assurer une conversion de l'étain métallique en oxyde. La réactivité du plasma sera augmentée par une augmentation de puissance injectée.

L'ensemble de cette première étude a été effectuée dans un mélange Ar-O<sub>2</sub>. Nous allons maintenant étudier l'influence de l'introduction du précurseur sur les propriétés énergétiques et réactionnelles du plasma.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

<sup>1</sup> **M. Lieberman, A. Lichtenberg**

"Principles of plasma discharges and materials processing"

*John Wiley & Sons Editions, 1994*

<sup>2</sup> **V. Godyak, R. Piejak, N. Sternberg**

"A Comparison of RF Electrode Sheath Models"

*IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 21, N° 4, p. 378, 1993*

<sup>3</sup> **B. Chapman**

"Glow discharges processes: Sputtering and plasma etching"

*John Wiley & Sons Editions, 1980*

<sup>4</sup> **G Turban**

"Dissociation et transport dans un plasma de silane durant la croissance de couches minces de silicium amorphe hydrogéné"

*Thèse de doctorat d'état, université de Nantes, 1981.*

<sup>5</sup> **Pere Roca i Cabarrocas**

"Science des matériaux et technique de réacteur dans le dépôt par procédé plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogéné"

*Thèse de doctorat de l'université Paris VII, 1988*

<sup>6</sup> **H. Koenig, L. Maissel**

"Application of RF discharges to Sputtering"

*IBM Journal of Research Development, p. 168, 1970*

<sup>7</sup> **R. Patrick, S. Baldwin, N. Williams**

"Application of direct bias control in high-density inductively coupled plasma etching equipment"

*Journal of Vacuum Science and Technology, A 18(2), p.405, 2000*

<sup>8</sup> **R. Foest, J. Olthoff, R. Van Brunt, E. Benck, J. Roberts**

"Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF<sub>6</sub> Radio Frequency Discharges"

*Physical Review E, Vol. 54, N°2, p. 1876, 1996*

<sup>9</sup> **P. Laborie, JM. Rocard, JA Rees**

"Sections efficaces électroniques, coefficients macroscopiques: Hydrogène et gaz rares"

*Editions Dunod, 1968.*

<sup>10</sup> **A. Ricard**

"Plasmas réactifs"

*Edition Société Française du Vide, 1995*

<sup>11</sup> **J. Steinfeld**

"Molécules and radiation: an introduction to modern spectroscopy"

*MIT Press, 1985*

- <sup>12</sup> **W. Morscheidt, K. Hassouni, N. Bauduin, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari**  
"Modeling of chemical kinetics and energy transfer in O<sub>2</sub>/Ar discharges obtained under high frequency electric field"  
*Proceedings of ISPC 14 (IUPAC)*, vol II, p 771, 1999
- <sup>13</sup> **K. Aumaille**  
"Etude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosilicies: TEOS, HMDSO et HMDSN"  
*Thèse de l'université de Nantes, 2000.*
- <sup>14</sup> **M.Capitelli, M. Dilonardo**  
"Nonequilibrium vibrational populations and dissociation rates of oxygen in electrical discharges"  
*Chemical Physics*, 30, p. 95, 1978
- <sup>15</sup> **M. Pinheiro; G Gousset, A Granier, C. Ferreira**  
"Modelling of low-pressure surface wave discharge in flowing oxygen: I. Electrical properties and species concentrations"  
*Plasma Source Science and Technology*, 7, p. 524, 1998
- <sup>16</sup> **A. Lagana, A. Riganelli, G. Ochoa de Aspuru, E. Garcia, M. Martinez**  
"Reactive vibrationnal deexcitation: The N+N<sub>2</sub> and O+O<sub>2</sub> reactions"  
*Molecular Physics and Hypersonic Flows, Ed. Mario Capitelli, NATO ASI series, 1995.*
- <sup>17</sup> **Phelps**, données issues de la banque de données: [jilawww.colorado.edu](http://jilawww.colorado.edu)
- <sup>18</sup> **B.Eliasson, U.Kogelschatz**  
"Basic data for modelling of electrical discharges in gases: oxygen"  
*KLR 86-11 C, ABB corporate research, 1986*
- <sup>19</sup> **M.A.Lieberman, A. Lichtenberg**  
"Principles of plasma discharges and materials processing"  
*Wiley-Interscience, 1994*
- <sup>20</sup> **C. Lee, M. Lieberman**  
"Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> high density plasma discharges"  
*Journal of Vacuum Science and Technology, A 13(2), p. 368, 1995*
- <sup>21</sup> **I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev and V P Silakov**  
"Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures"  
*Plasma Sources Science and Technology, 1,p. 207, 1992.*
- <sup>22</sup> **Y. Itikawa, A. Ichimura**  
"Cross sections for collisions of electrons and photons with atomic oxygen"  
*Journal of Physical Chemistry References Data, vol. N°19, N°3, p. 637, 1990*
- <sup>23</sup> **V. Godyak, R. Piejak**  
"In situ simultaneous radio frequency discharge power measurements"  
*Journal of Vacuum Science and Technology, A 8(5), p.3833, 1990.*

<sup>24</sup> **N. Spiliopoulos, D. Mataras, D. Rapakoulias**

"Power dissipation and impedance measurements in radio-frequency discharges"  
*Journal of Vacuum Science and Technology, A 14(5), p. 2757, 1996*

<sup>25</sup> **J. Butterbaugh, L. Baston, H. Sawin**

"Measurement and analysis of radio frequency glow discharge electrical impedance and network power loss"  
*Journal of Vacuum Science and Technology, A8(2), p 916, 1990*

<sup>26</sup> **Y. Wang, R. Van Brunt, J. Olthoff**

"Mass spectrometric measurement of molecular dissociation in inductively coupled plasmas"  
*Journal of Applied Physic, 83(2), p. 703, 1998.*

<sup>27</sup> **K. Junck, W. Getty**

"Comparison of Ar electron-cyclotron-resonance plasmas in three magnetic field configuration: I  
Electron temperature and plasma density"  
*Journal of Vacuum Science and Technology, A 12(5), p. 2767, 1994.*

<sup>28</sup> **E. Bachelet**

"Etude énergétique de la décharge hors équilibre argon/oxygène utilisée pour la synthèse de couches minces d'oxyde d'étain"  
*Rapport de Microthèse, ENSCP, 1998*

<sup>29</sup> **G. Herzberg**

"Molecular spectra and molecular structure: Spectra of diatomic molecules"  
*Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1950*

<sup>30</sup> **K. Hassouni**

"Contribution à la modélisation des écoulements plasma basse pression d'azote et d'oxygène et du transfert d'énergie plasma surface"  
*Thèse de doctorat, Université Pierre et Paris Curie, PARIS VI, 1992*

<sup>31</sup> **V. Vancoppenolle, P-Y. Jouan, A. Ricard, M. Wautelet, J-P. Dauchot, M. Hecq**

"Spectroscopic analysis of an Ar-O<sub>2</sub> magnetron discharge for titanium oxide deposition"  
*Le Vide : Science, technique et applications, supplément n° 291, 1999.*

<sup>32</sup> **A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, M. Moisan**

"Torche à plasma à excitation micro-onde: deux configurations complémentaires"  
*Journal de Physique III, France, 5, p. 1269, 1995.*

<sup>33</sup> **N. Sokabe**

"Rotational Excitation of OH ( $A^2\Sigma^+$ ,  $v'=0$ ) resulting from dissociative collision of H<sub>2</sub>O with metastable argon atoms"  
*Journal of The Physical Society of Japan, Vol.33, N°2, p. 473, 1972*

<sup>34</sup> **K. Tabayashi, K. Shobatake**

"Dissociative excitation of water by metastable rare gas atoms:  $Rg(^3\Pi_{0,2}) + H_2O \rightarrow Rg + OH$  ( $A^2\Sigma^+$ ) + H (Rg = Ar, Kr)"  
*Journal of Chemical Physics, 88 (2), p. 835, 1988.*

<sup>35</sup> **A. Bass, E. Broida**

"A Spectrophotometric Atlas of the  $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$  transition of OH"  
*National Bureau of Standards Circular 451, 1953*

<sup>36</sup> **G. Dieke, H. Crosswhite**

"The ultraviolet bands of OH: Fundamental data"  
*Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 2, p. 97, 1962.*

<sup>37</sup> **Michael Tatoulian**

"Rôle des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH<sub>3</sub> dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène; Caractérisation physico-chimique des interfaces Aluminium-Polypropylène."  
*Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, PARIS VI, 1995*

<sup>38</sup> **A. Granier, C. Vallee, A. Goulet, K. Aumaille, G. Turban**

"Experimental investigations of the respective roles of oxygen atoms and electrons in the deposition of SiO<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/TEOS helicon plasmas."  
*Journal of Vacuum Science and Technology A 17(5), p. 2470, 1999.*