HAL
open science

Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pure et dopé; propriétés des couches et intégration dans le fabrication de composants MEMS RF

Jean-Christophe Orlianges

To cite this version:

Jean-Christophe Orlianges. Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pure et dopé; propriétés des couches et intégration dans le fabrication de composants MEMS RF. Matériaux. Université de Limoges, 2003. Français. NNT : . tel-00006701

HAL Id: tel-00006701

https://theses.hal.science/tel-00006701

Submitted on 18 Aug 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SCIENCE – TECHNOLOGIE - SANTE

Faculté des Sciences et Techniques

SPCTS (**S**ciences des **P**rocédés **C**éramiques et **T**raitements de **S**urface)

N° 69 - 2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Jean-Christophe Orlianges

28 Novembre 2003

OPTIMISATION DU DEPOT PAR ABLATION LASER DE FILMS MINCES D'ALUMINE ET DE CARBONE TETRAEDRIQUE AMORPHE PUR ET DOPE ; PROPRIETES DES COUCHES ET INTEGRATION DANS LA FABRICATION DE COMPOSANTS MEMS RF

Directeur de thèse : Professeur A. Catherinot

Président :	J. Desmaison	SPCTS / CNRS, Université de Limoges
Rapporteurs :	E. Million	LSMCL, Université de Metz
	C. Godet	LPICM Ecole Polytechnique Palaiseau
Examinateurs :	A. Catherinot	SPCTS / CNRS, Université de Limoges
	C. Champeaux	SPCTS / CNRS, Université de Limoges
	J.F. Coudert	SPCTS / CNRS, Université de Limoges
Invité :	P. Blondy	IRCOM / CNRS, Université de Limoges

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe « Plasma – Laser – Matériau » du Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (S.P.C.T.S. UMR 6638, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges) sous la direction de Monsieur le Professeur A. Catherinot. Pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe, pour son aide et ses conseils avisés, je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs C. Godet et E. Million pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteur, ainsi qu'à Madame C. Champeaux, Messieurs J.F. Coudert et J. Desmaison qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi aux personnes ayant participé, au sein du laboratoire, travail présenté dans ce recueil :

- Messieurs Jean-François Goujeaud et Nicolas Lory pour leur constante disponibilité et la fiabilité de leur travail
- Mr Pierre Abelard pour les caractérisations diélectriques des films minces
- Mme Thérèse Merle - Mesjean pour la réalisation des analyses Raman
- Mr Fabrice Rossignol pour les images AFM

ainsi qu'au personnes extérieures au laboratoire :

- Mr Benoît Angleraud (LPCM-IMN de Nantes) pour la réalisation des analyses X.P.S. ainsi que pour ses conseils sur l'interprétation des spectres
- Mr Malek Tabbal (Université de Beirut, Liban) pour les très récentes analyses RPE
- Mlle Anne Pillonnet (LML de Lyon) pour la partie consacrée à la croissance de l'alumine
- Mme Céline Marchand de la société Jobin Yvon pour l'ellipsométrie spectroscopique
- Mlle Maria Isabel de Barros (Ecole Centrale Lyon) pour les caractérisations mécaniques des couches

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Corinne Champeaux pour ses conseils, sa patience et sa disponibilité durant ces trois années.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes impliquées dans la collaboration IRCOM – SPCTS dans le domaine des MEMS et plus particulièrement les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler plus étroitement à savoir Pierre Blondy, Denis Mercier et Arnaud Pothier.

A ces remerciements, j'associe tous mes collègues de travail :

- Thierry Delage, « compañero » de la première heure, pour sa bonne humeur et sa verve légendaire,
- Frédéric Dumas – Bouchiat pour sa constante bonne foi et son franc parler (il va toujours droit au but)
- Christophe Cibert pour avoir supporté, sans coup férir, les joyeux lurons précédemment cités (moi inclus)
- Toutes les personnes du laboratoire que je ne citerai pas pour n'oublier personne !

Je remercie Hedel pour m'avoir laissé, au dernier moment, un fragment de mémoire pour soutenir ma thèse.

Merci enfin, et surtout, à mes parents et à tous les miens pour leur soutien de tous les instants.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 CONTEXTE DE L'EMERGENCE DES COUCHES DE CARBONE ET D'ALUMINE PAR ABLATION LASER 4

I Petit historique des couches de carbone amorphe par PLD 4

II Les couches d'alumine déposées par PLD 5

III Intérêt du dépôt de couches minces de carbone et d'alumine 6

CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES 8

I Le dispositif de dépôt par ablation laser 8

1) Le laser 8

2) L'enceinte ultravide 10

2-A) Cahier des charges 10

2-B) Description du réacteur de PLD 11

3) Evaluation de la fluence laser 17

4) Procédure de dépôt par ablation laser : 19

II Le dispositif de diagnostic du panache d'ablation (imagerie et spectroscopie) 21

1) L'imagerie 21

2) Spectroscopie optique d'émission 21

III Présentation des méthodes d'analyse des couches 23

1) Analyse Raman 23

2) Analyse XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) 24

3) Mesures électriques 24

4) Ellipsométrie spectroscopique 25

5) Nanoindentation 27

CHAPITRE 3 PROJECTION DE PARTICULES LORS DU DEPOT 28

I L'interaction laser UV matériau à haute fluence laser 28

1) Les effets thermiques 29

2) Approche analytique de l'interaction thermique 31

2-A) Résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des fonctions de Green... 31

2-B) Application à l'interaction laser – cible de graphite 33

3) L'explosion de phase 36

4) Estimation de la température thermodynamique critique 39

5) Facteurs macroscopiques influençant l'éjection de particules condensées 40

II Solutions possibles pour éliminer les particules condensées 41
III Cas du carbone 43
1) Les cibles de graphite polycristallin 43
2) Une alternative aux cibles de graphite, le carbone vitreux 46
IV Cas de l'alumine 49
CHAPITRE 4 DEPOTS SUR DE GRANDES DIMENSIONS 51
I Présentation du problème : distribution en épaisseur des films déposés par PLD 51
1) Expansion sous vide du panache consécutif à l'irradiation laser 51
1-A) Formation de la couche de Knudsen 52
1-B) Expansion du panache sous vide 53
2) Modèle de Singh et Narayan 53
3) Solution analytique asymptotique 55
4) Passage de distribution angulaire à la distribution en épaisseur 57
5) Conclusion 58
II Dépôts uniformes par déplacement du substrat 58
1) Principe du dépôt en rotation « hors axe » 59
2) Analyse du problème 60
III Résultats expérimentaux 63
1) Etape 1 : Distribution d'épaisseur sur un substrat fixe 64
2) Etape 2 : Modélisation de la couche par rotation hors - axe 65
3) Etape 3 : Réalisation du dépôt, uniformité en épaisseur et en propriétés 66
CHAPITRE 5 PROPRIETES DES COUCHES DE TA-C DEPOSEES PAR ABLATION LASER 68
I Introduction sur le matériau 68
II Transport des espèces dans le panache plasma 71
1) Spectroscopie optique d'émission du panache 71
2) Imagerie du panache au dessus d'une cible de carbone 74
III Structure des films de ta-C 77
1) Analyse par microscopie électronique à transmission des couches 77
2) Analyse de la structure par spectroscopie Raman 79
3) Analyses XPS 88
4) Conclusion 92
IV Croissance des couches de ta-C par ablation laser 93
1) Brève revue des modèles de croissance des ta-C 93
2) Conditions de croissance des couches de ta-C 95

V Propriétés mécaniques 98
1) Nanoindentation 98
2) Contraintes dans les couches de ta-C par ablation laser 99
2-A) Introduction 99
2-B) Interprétation du flambage sinusoïdal des couches 101
2-C) Epaisseur limite de décollement 102
2-D) Evaluation des contraintes dans les couches 103
VI Propriétés optiques et électriques 105
1) Analyse par ellipsométrie spectroscopique 105
1-A) La modélisation par l'utilisation des références : 107
1-B) La modélisation par l'utilisation d'une formule de dispersion : 109
2) Transmission dans le domaine infrarouge des ta-C 113
3) Propriétés diélectriques des couches 115
CHAPITRE 6 PROPRIETES DE L'ALUMINE DEPOSEE PAR ABLATION LASER A TEMPERATURE AMBIANTE 126
I Introduction sur le matériau 126
II Couches minces d'alumine par ablation laser 126
1) Transport des espèces dans le panache 127
2) Stoechiométrie des couches 128
3) Structure des couches 129
III Propriétés mécaniques 131
1) Contraintes dans les couches minces d'alumine 131
2) Dureté des couches minces d'alumine 132
3) Rugosité des couches minces d'alumine 132
IV Propriétés électriques des films d'alumine 133
CHAPITRE 7 MULTICOUCHES ET DOPAGES 137
I Contrôle de la quantité de matière déposée 137
II Le dopage 138
1) Procédure de dopage 138
2) Les couches de ta-C dopés 139
2-A) Propriétés structurales et électriques des couches de ta-C dopées au nickel et au tantale 139
2-B) Propriétés mécaniques des couches de ta-C dopées au nickel et au tantale 145
III Les multicouches 146

CHAPITRE 8 LES APPLICATIONS 149

I Applications des couches déposées par PLD aux MEMS RF 149

1) Introduction sur les MEMS 149

2) Technologie pour applications radiofréquences 150

3) Description du procédé de réalisation des MEMS (Cantilever) 152

4) Intégration des couches d'alumine par PLD dans les MEMS 155

4-A) L'alumine par PLD comme matériau diélectrique 155

4-B) L'alumine par PLD comme matériau de structure 160

5) Intégration des ta-C par PLD dans les MEMS 162

5-A) Résistances de ta-C dopé 162

5-B) Membranes suspendues de ta-C 164

CONCLUSION 166

INTRODUCTION GENERALE

Le dépôt par ablation laser que nous désignerons fréquemment par l'acronyme anglo-saxon PLD (pour Pulsed Laser Deposition) a démontré, depuis déjà plusieurs années, sa flexibilité. Il est en effet possible de déposer un éventail important de matériaux.

La PLD se caractérise par :

- une évaporation congruente des espèces qui permet, en principe, la conservation de la composition de la cible dans le film déposé ;
- un flux instantané considérable de particules sur le substrat pendant la croissance de la couche (supérieur aux autres méthodes de dépôt).
- une énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible (atomes, ions, petites molécules) que l'on peut contrôler en jouant sur les paramètres laser.

Grâce à ces caractéristiques originales, il est possible de déposer des couches cristallisées, voire mono orientées, à des températures de substrat très inférieures aux températures « communes » de cristallisation. Ainsi, la PLD a acquis ses lettres de noblesse pour la réalisation de couches mono orientées d'oxyde d'yttrium baryum cuivre (où YBaCuO), sur des substrats tels que des monocristaux d'oxyde de magnésium, présentant des transitions vers l'état supraconducteur exceptionnellement étroites [1].

La PLD s'avère tout aussi adaptée à la réalisation de couches ultra dures telles que les couches de carbone tétraédrique amorphe (noté dans la suite ta-C) dont la synthèse nécessite des ions très énergétiques.

Au sein de notre laboratoire, de nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photoablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que des phénomènes de transport des espèces dans le panache [2,3,4,5] et d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [6,7]. Une partie de mon travail constitue un prolongement aux travaux réalisés dans le laboratoire par Chantal Germain sur les couches carbone [8] et s'inscrit dans la contribution du laboratoire au GDR CNRS « couches minces de carbone amorphe et nanostructuré » et a reçu le soutien du programme « Matériaux » du CNRS.

Les microsystèmes électromécaniques (désignés par l'acronyme MEMS) sont des structures miniaturisées dotées d'une architecture déformable sous l'influence d'une pression, d'une sollicitation électrostatique, thermique ou magnétique.

La technologie MEMS dans le secteur des communications micro-ondes est une activité récente et suscite un large engouement du fait de la nécessité de réaliser des composants accordables dans les domaines radiofréquence et micro-onde. Les MEMS entrent directement en concurrence avec des dispositifs semi-conducteurs. Leurs avantages par rapport à ces derniers résident principalement dans leur moindre encombrement, leur faible consommation et leur comportement linéaire. En revanche, les temps de commutation des MEMS sont relativement élevés (autour de la microseconde). De plus, ces systèmes sont sujets à l'usure et à la fatigue mécanique.

L'amélioration des performances de ces structures impose de travailler avec des matériaux aux propriétés mécaniques et électriques d'une qualité irréprochable dont les conditions de dépôts sont compatibles avec les techniques de fabrication de ces composants.
Le dépôt par ablation laser constitue, de part sa versatilité, une solution pour réaliser des couches minces, voire des multicouches, de hautes qualités du point de vue de la structure et des propriétés électriques.

Les deux principaux défauts inhérents à l'ablation laser sont la contamination des couches par des particules condensées éjectées pendant l'ablation et l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées sur substrat fixe.
L'optimisation du procédé passe par une compréhension des phénomènes physiques qui peuvent se diviser en trois étapes :

- La pulvérisation de la cible sous l'impact du laser qui conduit à la formation de la couche de Knudsen.
- L'expansion adiabatique de la plume à la fin de l'impulsion laser
- La « condensation » de la matière évaporée et la croissance de la couche sur le substrat

Nous nous intéresserons plus particulièrement au premier point cité, la pulvérisation de la cible, pour comprendre et résoudre le problème de l'éjection de particules (Chapitre 3).

Puis l'expansion du panache sera étudiée afin de modéliser le profil en épaisseur des dépôts et remédier à l'inhomogénéité de ceux-ci (Chapitre 4).

La fin de ce recueil présentera les résultats de l'analyse de couches de ta-C et d'alumine et leur intégration dans la fabrication de composants MEMS RF.

CHAPITRE 1 CONTEXTE DE L'EMERGENCE DES COUCHES DE CARBONE ET D'ALUMINE PAR ABLATION LASER

L'histoire de l'ablation laser débute en 1965 avec la réalisation de couches pour l'optique par Smith et Turner en utilisant comme source d'évaporation un laser à rubis [9]. Puis son évolution sera parallèle aux développements techniques des lasers impulsionnels à savoir le perfectionnement de la réalisation d'impulsions brèves de forte puissance (méthode du Q switch, laser à excimère, …) [10]. L'intérêt scientifique s'est alors porté sur l'étude des phénomènes de transport des espèces dans le panache plasma. Ce n'est qu'en 1987, après le succès des films minces supraconducteurs à haute température critique, que la PLD a acquis une grande notoriété au sein de la communauté scientifique. Depuis lors, le nombre de publications s'appuyant sur cette technique augmente d'une manière quasi-exponentielle d'année en année.

I Petit historique des couches de carbone amorphe par PLD

La première publication faisant référence à l'ablation laser comme source d'ions carbone pour produire des couches de carbone amorphe est le fait de Marquardt et al en 1985 [11]. Ils y rapportaient l'étude de couches déposées en utilisant un laser (Q-switched) YAG dopé au néodyme (λ = 1064nm) focalisé sur une cible de graphite. Marquardt détermina une puissance laser seuil de 5.10^{10}W / cm^2 au dessus de laquelle les films déposés ont des propriétés proches du diamant. En dessous de ce seuil, les couches sont essentiellement graphitiques comme les couches déposées par évaporation thermique du graphite.

Ces travaux furent approfondis par Wagal et al [12] puis par Collins et al [13] en associant un système de décharge de courant au niveau de l'impact laser pour augmenter le taux d'ionisation dans le panache plasma. Le terme de « diamant amorphe » était utilisé pour qualifier les couches présentant les propriétés les plus proches du diamant.

Les observations concernant la nécessité d'avoir recours à de fortes fluences, dans le cas de l'utilisation d'un YAG à 1064nm, sont bien établies [14]. Toutefois, lorsque l'on diminue la longueur d'onde de travail (utilisation des lasers excimères), les résultats sont moins clairs.
Sato et al démontrèrent, en 1988, que l'utilisation d'un laser eximère XeCl (308nm, 10ns) à la puissance de 3.10^8W / cm^2 (soit une fluence de 3 J/cm^2) avec une cible de graphite permettait de réaliser des couches aux qualités voisines du diamant [15] ; ces résultats furent confirmés par J. Krishnaswamy et al [16]. De récentes études menées par J. Narayan et al s'appuyant sur l'utilisation d'un laser KrF prouvent qu'il est possible de réaliser des couches riches en carbone hybridé sp^3 à de plus basse puissance laser [17,18]

Dans tous les cas, les conditions favorables de réalisation des couches de carbone amorphe par ablation laser sont :

- Pendant le dépôt la température doit rester proche de la température ambiante ; au-dessus de 100°C, la couche est de nature plus graphitique (et ce d'autant plus que la température est élevée) [19]. Le refroidissement du substrat en cours de dépôt (par azote liquide par exemple) n'améliore pas la qualité des couches
- Les couches doivent être déposées sous ultravide. L'effet de la présence d'un gaz non réactif dans l'enceinte est de réduire la vitesse des espèces [20] donc de limiter l'énergie des ions impliqués dans la croissance.

Des études initiales ont été menées au laboratoire par Chantal Germain [8] puis par Benoît Angleraud [7] visant à exploiter les propriétés d'émission de champ des films minces de ta-C pour réaliser des cathodes d'écrans plats avec le CEA – LETI.

II Les couches d'alumine déposées par PLD

La littérature consacrée aux dépôts d'alumine par ablation laser est nettement moins fournie que celle consacrée au carbone. Kreutz et al ont étudié les conditions favorables pour déposer des couches minces d'alumine par PLD, en parallèle avec l'étude d'autres oxydes (ZrO_2…) avec différentes sources lasers : CO_2, XeCl, KrF [21,22,23]. De ces résultats, il apparaît que les couches réalisées avec un laser KrF sont les plus favorables (peu ou pas de contamination par des particules solides, bonne stœchiométrie à température ambiante).
Une grande partie des applications visées pour les couches minces d'alumine par PLD couvre le domaine de l'optique. En général, la cristallisation des dépôts est recherchée ; les couches

sont donc réalisées à hautes températures (supérieures à 700°C). La mise au point de guides d'onde impose le dopage des couches par des métaux (Ti, Cr) [24] ou des terres rares [25].

III Intérêt du dépôt de couches minces de carbone et d'alumine

Ces deux matériaux présentent des points communs déterminants pour les applications visées, les couches minces d'alumine et de ta-C déposées à température ambiante ont des propriétés mécaniques et électriques remarquables.

Les couches minces de carbone tétraédrique amorphe :

Les propriétés mécaniques des ta-C dépendent de la proportion d'atomes de carbone hybridé sp^3 qu'ils contiennent (cf. Chapitre 5). Pour les ta-C riches en sp^3, elles sont voisines de celles du diamant cristallin (la dureté du diamant est approximativement 100 GPa et son module d'Young environ 1000 GPa) [26]. Outre l'avantage concernant la température de dépôt, les couches de ta-C présentent une rugosité très faible contrairement aux couches minces de diamant polycristallin déposées par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou PECVD (Plasma Enhanced CVD).

Leurs propriétés électriques sont complexes et dépendent de l'agencement et du taux d'atomes de carbone hybridés sp^2 dans la matrice isolante constituée de carbone sp^3. Les couches de ta-C ont notamment des propriétés d'émission d'électrons sous champ électrique (pour des champs environ 10V/µm) qui ouvrent une perspective d'application à la réalisation d'écrans plats en remplacement des micro pointes de molybdène de fabrication délicate [27]. Ces couches ont d'autres particularités électriques comme des propriétés de photoconductivité observées sur les hétérostructures ta-C / silicium [28].

Les couches minces d'alumine :

L'alumine se présente en concurrence directe avec la silice aussi bien dans le domaine de l'optique que dans celui de l'électronique.

L'alumine est transparente dans le visible, son indice de réfraction (1,76 pour la phase α à 632,8nm) est supérieur à celui de la silice couramment utilisée comme « tampon optique » dans la technologie du silicium.

Du point de vue des propriétés diélectriques, l'alumine est plus performante que la silice : la permittivité relative de l'alumine est comprise entre 9 et 10 contre 3,9 pour la silice.

De plus, l'alumine a d'excellentes propriétés mécaniques (dureté et module d'Young élevés) et elle est très stable chimiquement.

Toutefois, malgré les conditions de dépôt favorables et ses propriétés supérieures, l'alumine n'est pas prête d'ébranler la domination de la silice en microélectronique, la silice étant bien implantée dans le secteur, fiable et simple à mettre en œuvre.

CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES

I Le dispositif de dépôt par ablation laser

Notre laboratoire a acquis, depuis déjà plus d'une décennie, une forte expérience dans le domaine du dépôt de couches minces par ablation laser excimère, à la fois :

- dans le domaine des céramiques oxydes, à travers les travaux sur les couches supraconductrices d'YBaCuO [6] et sur les couches ferroélectriques BaSrTiO [29]
- dans le domaine des couches dures telles que les couches de nitrure de bore [7] et les couches de carbone amorphe [8]

Nous présenterons, dans ce qui suit les différents éléments constituant notre « réacteur » de dépôt par ablation laser, à savoir le laser excimère et l'enceinte à ultravide incluant tous les systèmes de mesure in situ et les dispositifs de positionnement des cibles et du substrat qui sont les éléments habituellement requis pour déposer des films minces par PLD [30].

1) Le laser

Le laser utilisé est un laser à excimère KrF impulsionnel de type EMG 150 (Lambda Physik). Le rayonnement à 248 nm est émis lors de la décharge, déclenchée par un thyratron, dans un mélange gazeux de krypton, de fluor et d'hélium (ou de néon).

L'expression « excimère » est un acronyme pour "Excited Dimer". La dénomination excimère correspond précisément aux dimères homonucléaires (type F_2). Le terme correct pour les molécules hétéronucléaires, telles que KrF^* et ArF^*, est exciplèxe pour "Excited Molecular Complex" [31].

L'inversion de population est réalisée en formant ce complexe qui n'est stable que dans son état excité (cf. figure 2-1).

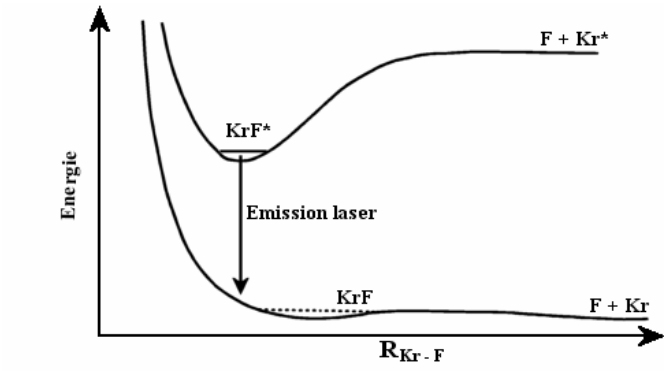


Figure 2-1 : Niveaux d'énergie de la molécule KrF, émission laser

Les équations décrivant les phénomènes observés lors de la décharge sont :

$Kr + e^- \rightarrow Kr^+ + 2\,e^-$	(Ionisation)
$Kr + e^- \rightarrow Kr^* + e^-$	(Excitation électronique)
$F_2 + e^- \rightarrow F + F^-$	(Recombinaison dissociative)
$Kr^+ + F^- + He \rightarrow KrF^* + He$	(Recombinaison stabilisée par un troisième corps)
$Kr^* + F_2 \rightarrow KrF^* + F$	(Formation de l'exciplèxe excité)

Et après l'effet laser :

$KrF^* \rightarrow Kr + F + h\nu$	(Transition laser)
$F + F + He \rightarrow F_2 + He$	(Régénération de la molécule de fluor)

La charge gazeuse se dégrade avec l'usage par réaction du fluor avec la paroi de la cuve du laser.

Le laser EMG 150 MSC, de la société Lambda Physik, se compose d'un oscillateur couplé à un amplificateur.

L'oscillateur émet un rayonnement de haute qualité spatiale et monochromatique. Cet étage est monté en cavité stable, le miroir arrière est constitué d'un réseau holographique limitant la largeur spectrale à 0,01 nm. Deux diaphragmes (un à l'entrée, l'autre à la sortie de la cuve) filtrent spatialement le faisceau. Ainsi, en sortie de cet étage, nous obtenons une très bonne qualité de faisceau (proche du mode TEM_{00}) mais au prix d'une forte atténuation de l'énergie : sans filtrage, l'énergie du rayonnement en sortie atteint 250 mJ, avec filtrage nous ne récupérons qu'une dizaine de mJ.

L'amplificateur, monté en cavité instable a pour rôle l'amplification du signal issu de l'oscillateur.

Le résultat en sortie de l'amplificateur est un faisceau très faiblement divergent (<0,2 mrad) et de largeur spectrale très étroite (<0,01nm) qui peut être focalisé sur de très petites dimensions (quelques μm^2). Sa durée d'impulsion est de l'ordre de 18ns et l'énergie par impulsion en sortie du laser est de 250mJ. Il est donc possible d'obtenir des densités de puissance au niveau de la cible particulièrement élevées (jusqu'à 5.10^{11} W/cm^2 soit une fluence de 10000 J/cm^2).

Le faisceau laser est envoyé dans l'enceinte par l'intermédiaire de trois miroirs à 90°, à revêtement diélectrique UV et pénètre dans celle-ci à travers une fenêtre en tétrasyl A. Le faisceau frappe la cible avec une incidence de 50°. Il est focalisé par une lentille plano-convexe (elle aussi en tétrasyl A) de 500mm de focale.

2) L'enceinte ultravide

L'enceinte que nous allons décrire a été conçue il y a une dizaine d'années et montée il y a quatre ans dans le but d'étudier la faisabilité du dépôt de couches minces par ablation laser sur de grandes surfaces (typiquement sur la taille d'un wafer soit 4 à 6 pouces).

2-A) Cahier des charges

Le réacteur d'ablation laser a été pensé pour répondre à une série de projets concernant l'exploration des possibilités ouvertes par l'ablation laser :

- Déplacement du substrat en cours de dépôt sans dégrader la qualité du vide
- Disposer d'une entrée suffisamment large pour mettre en place de grands échantillons
- Contrôle du déplacement de la cible sous le faisceau pour que son érosion soit aussi homogène que possible
- Accès à un nombre important de cibles pour permettre le passage d'une cible à une autre, lorsque celle-ci est usée, sans avoir à arrêter la procédure de dépôt
- Possibilité de déposer des structures multicouches ou de doper les couches en cours de croissance
- Synchronisation des tirs lasers, des déplacements des cibles et du substrat pour permettre la réalisation de films par une approche du type « chimie combinatoire » à l'étude des couches suivant leur composition
- Possibilité d'étudier l'émission du panache plasma en configuration de dépôt

2-B) Description du réacteur de PLD

Un système complet a donc été conçu et monté à Limoges répondant aux attentes précédemment citées.

Le corps de l'enceinte, présenté sur la figure 2-2, a été réalisé par la société MECA 2000.

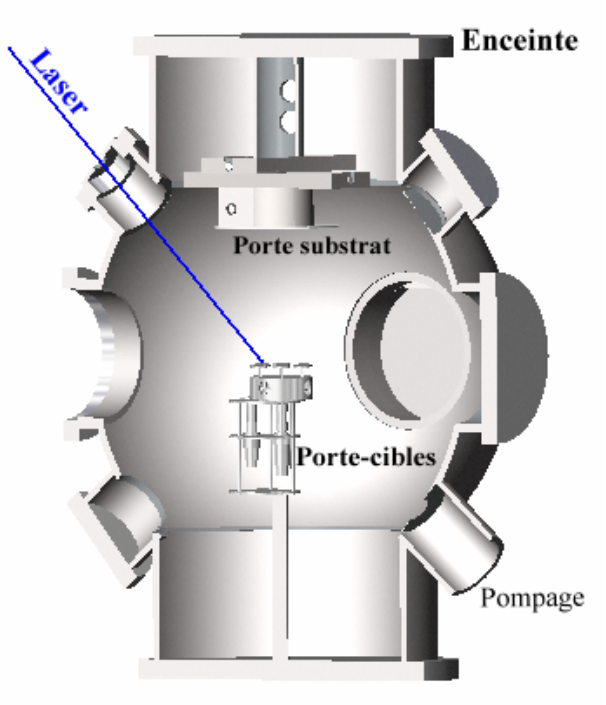


Figure 2-2 : Schéma de l'enceinte ultravide et de son contenu

L'enceinte est en acier inoxydable 304L sphérique de diamètre 60cm. Elle est équipée de :

- Une bride supérieure de 400 mm prévue pour recevoir le porte-substrat
- Une bride inférieures 400 mm prévue pour recevoir le porte-cible
- 4 brides de100 mm à 45° (deux sur la partie supérieure, deux sur la partie inférieure)
- 2 brides de 160 mm pour les hublots en silice
- 1 bride de 250 mm pour la porte rapide (DN250CF)
- 1 bride de 160 mm dévouée au pompage
- 6 brides de 40 mm (pompage primaire, système d'injection de gaz…)
- 6 brides de 16 mm (jauges de pression, passages électriques…)

Elle se caractérise donc par un volume important (304 litres), une absence de sas (recours à une porte rapide qui permet d'accéder directement à l'intérieur de l'enceinte)

L'absence de sas et le volume imposant de l'enceinte rendent possible l'introduction de cible et de substrat de taille et de géométrie variées. L'inconvénient majeur en est la durée de

descente en vide du dispositif après remise à l'air. Cet état de fait impose une certaine rigueur en amont lors de la préparation et de la planification des séries de dépôts.

La transmission des connexions électriques d'alimentation et de contrôle des moteurs dans l'enceinte ultravide est assurée par des passages multiconducteurs ultravides de type PS11 (11 conducteurs).

Le porte-cible

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement au porte-cible et à son système de commande. Sa réalisation a été confiée à Mr Goujeaud au sein de notre laboratoire.

Le porte-cible possède deux rotations (cf. figure 2-3). L'une commande la révolution de l'ensemble des cibles (ou barillet), permettant de les amener sous le faisceau laser. La seconde commande la rotation des cibles sur elles-mêmes.

Pour des raisons de simplicité mécanique, les moteurs du porte-cible sont montés directement dans l'enceinte ; leur fonctionnement, comme le garantit le constructeur suisse MINIMOTOR, ne nuit pas à la qualité du vide lors des dépôts (dans notre domaine de travail ~ 10^{-5} Pa).

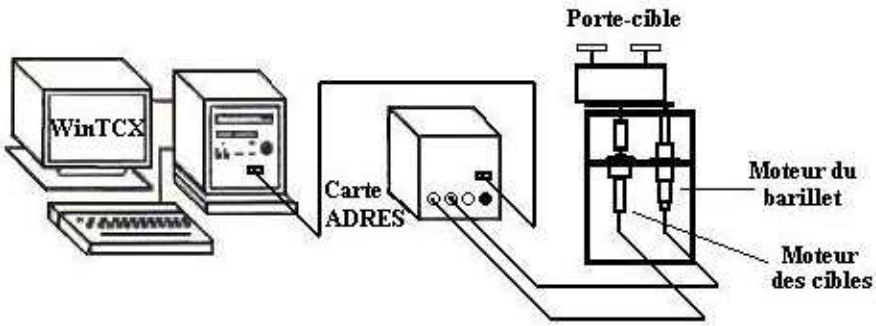


Figure 2-3 : Schéma du dispositif de commande du porte-cible

Les deux micromoteurs à courant continu utilisés dans le système ont les mêmes caractéristiques (2233R commutateurs en métaux précieux). Au micromoteur contrôlant le barillet, nous avons ajouté un réducteur planétaire (de réduction 308 :1) et un codeur magnétique (de type 20B, 16 lignes par tour).

A partir de ces données, nous déterminons le rapport de conversion mécanique qui permet de convertir les informations envoyées par le codeur (en pas codeur), en angle de rotation du barillet :

$$R = \frac{\text{nb de lignes du codeur} \times \text{rapport du réducteur}}{360} \times \text{rapport des engrenages}$$
$$= \frac{16 \times 308}{360} \times \frac{6}{3} \approx 27{,}38$$

Le rapport R calculé ci-dessus est exprimé en nombre de pas codeurs par degré.

Le pilotage par PC de ces moteurs à courant continu se fait par l'intermédiaire de cartes contrôlant chacune un axe (modulation, voir inhibition, de tension au moteur pour contrôler la vitesse et lecture de la position grâce aux informations données par le codeur magnétique). Ces cartes ont été développées par la société ADRES. Une présentation des instructions de pilotage du porte-cible est exposée en annexe.

Les avantages immédiats de notre porte-cible sont les possibilités :

- d'explorer la totalité de la surface de la cible en combinant le mouvement du barillet et celui des cibles sur elles-mêmes. Le spot laser décrit alors une spirale sur la cible.
- de passer indifféremment d'une cible sur une autre avec repérage des positions ce qui rend envisageable le dopage ou la réalisation de multicouches.

Le porte-substrat

Le porte-substrat est placé dans l'enceinte au-dessus du système porte-cible. Il est équipé de trois micromoteurs de la société MINIMOTOR destinés à un fonctionnement sous ultra – vide (cf. figure 2-4) :

- deux d'entres eux assurent les translations suivant les directions x et y
- le dernier est dédié à la rotation du substrat

Ces micromoteurs à courant continu sont de type 3557024CS (commutation graphite) équipés de réducteurs planétaires (de type 30/1 et de rapport de réduction 14 :1 pour les translations et 66 :1 pour la rotation)

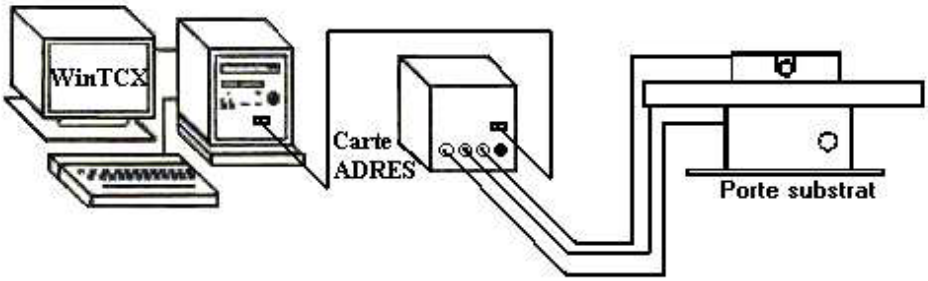


Figure 2-4 : Schéma du dispositif de commande du porte-substrat

La conversion de la rotation des moteurs en translation de la platine portant le substrat est assurée par une vis sans fin en acier et une roue en bronze – phosphore (pour réduire les risques de blocage).

Les moteurs de ces trois axes disposent de codeurs magnétiques (de type 20B) qui permettent, comme pour le moteur du barillet du porte-cible, de contrôler son déplacement par l'intermédiaire de cartes ADRES et du logiciel WinTCX.

Centrage des systèmes dans l'enceinte

La fixation du porte-cible a été conçue de telle façon que la trajectoire décrite par le centre des cibles, lorsque le barillet est en rotation, passe par l'axe vertical interceptant le centre de l'enceinte (axe Z sur la figure 2-5). Le porte-cible se règle en hauteur dans l'enceinte. Il suffira donc de le remonter jusqu'à ce que la surface de la cible atteigne le centre de l'enceinte sphérique pour que le système soit parfaitement centré.

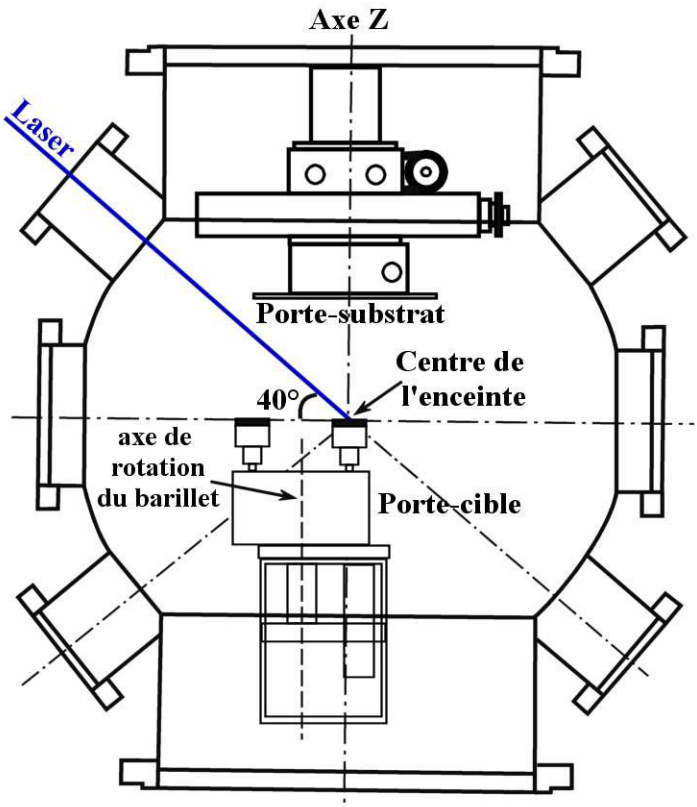


Figure 2-5 : Schéma du centrage des différents éléments dans l'enceinte

Quant au porte-substrat, il a été centré, au montage, dans l'enceinte (milieu de la table des x et de celle des y).

Contrôle du déclenchement du laser

Les cartes ADRES de pilotage des moteurs sont équipées d'une sortie analogique dont le niveau (Tout ou Rien) est piloté par l'interface WinTCX32.

Le laser dispose d'une entrée permettant le déclenchement d'impulsions par le front montant d'un créneau de tension (d'amplitude supérieure à 15V).

Ainsi, nous utilisons un générateur d'impulsions rectangulaires comme horloge de déclenchement du laser. Ce signal est, au choix transmis ou inhibé, selon l'état de la sortie analogique de la carte permettant de laisser passer un train de durée ajustable d'impulsions laser (cf. figure 2-6).

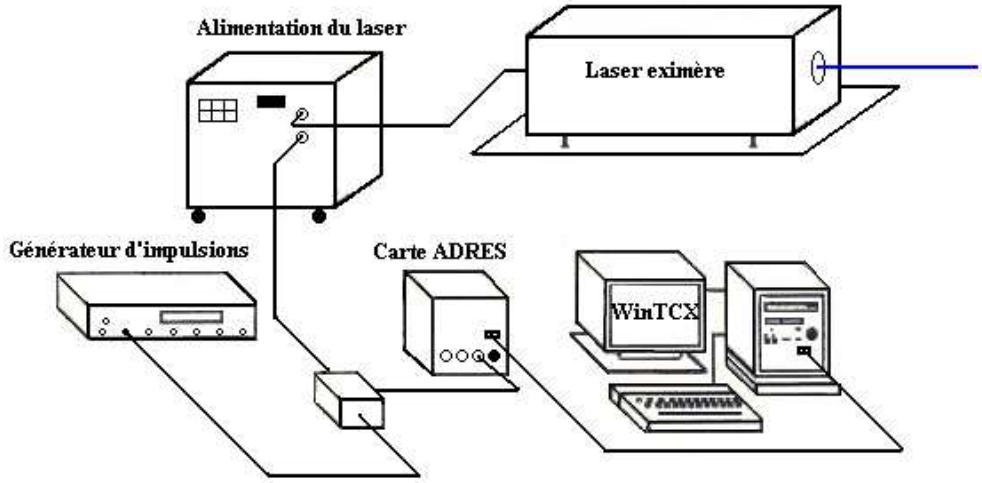


Figure 2-6 : Schéma de notre dispositif de déclenchement du laser par un signal extérieur

Les instructions d'inhibition ou de déclenchement du laser peuvent être synchronisées avec le déplacement des cibles ce qui permet, en premier lieu, d'inhiber les tirs laser pendant que l'on passe d'une cible à l'autre.

Le système de pompage

Le système de pompage se compose d'une pompe turbomoléculaire Balzers TMU 260 de débit nominal de 210 l/s (pression limite théorique 10^{-9} Pa) assistée par une pompe sèche (pompe à membrane Balzers de type MD4T ou pompe à spirale de la société Varian de type SH100). Ce groupe de pompage, commandé par un boîtier Balzers de type TCP380, permet d'atteindre des vides limites de l'ordre de 10^{-6} Pa.

Etant donné le volume important de l'enceinte, un vide primaire est préalablement réalisé avec une pompe à palettes Balzers de type DUO 004B.

3) Evaluation de la fluence laser

La fluence laser est le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser et la surface sur laquelle est répartie cette énergie :

$$F = \frac{E}{S} \qquad \text{Éq. 2.1}$$

L'énergie par impulsion E est mesurée, dans l'enceinte après réflexions sur les miroirs et traversée du hublot, grâce à un calorimètre rapide (Labmaster Coherent muni d'une tête de LMP 10).

La surface d'impact S est mesurée en tirant sur un morceau de silicium à la position exacte de la cible dans l'enceinte et en mesurant, par microscopie optique, la taille de la zone affectée. Plus la focalisation du laser est élevée (en se rapprochant de la caustique), plus l'incertitude sur la mesure de la surface est importante. En effet, à forte fluence, l'impact se présente sous la forme de deux tâches concentriques : la tâche centrale correspond à la zone la plus profonde ; la seconde, plus large et peu profonde est attribuée à la gravure du silicium par le plasma d'ablation [8].

La fluence laser sur la cible est contrôlée en jouant sur la distance cible – lentille et donc sur la taille de l'impact. La lentille est placée sur une translation motorisée (Microcontrôle) comme le montre la figure 2-7 permettant le déplacement de celle-ci sur 7cm.

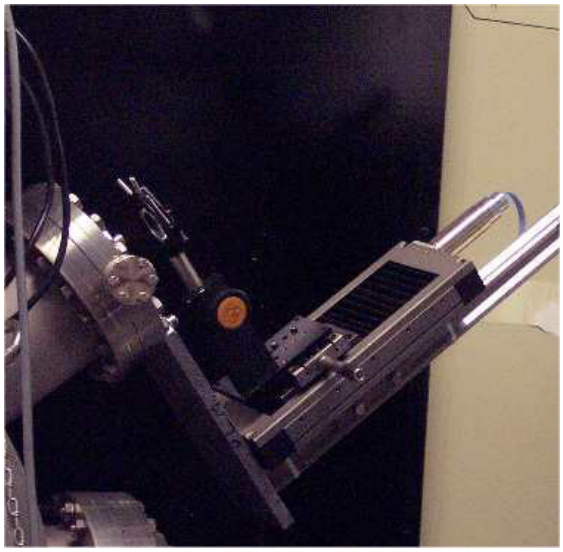


Figure 2-7 : Translation motorisée portant la lentille de focalisation

Ce déplacement est piloté par PC autorisant une précision du positionnement au µm. Il apparaît clairement sur la figure 2-8 qu'un positionnement précis de la lentille est déterminant pour évaluer la fluence au niveau de la cible et ceci d'autant plus que l'on se rapproche de la focale de la lentille.

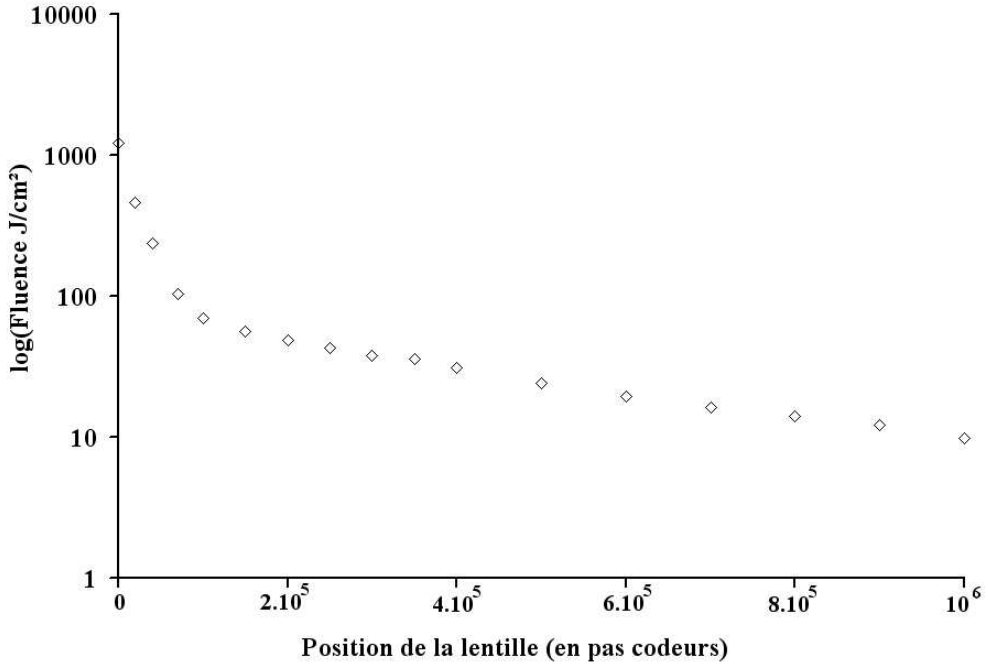


Figure 2-8 : Fluence laser en fonction de la position de la lentille évaluée à partir des mesures d'impacts sur silicium

Le passage de la fluence à la densité de puissance est estimée simplement en divisant la valeur de la fluence par la durée d'impulsion laser (dans notre cas 18.10^{-9}s).

Le contrôle du positionnement de la lentille se fait par l'intermédiaire du logiciel WinTCX32 tout comme le porte-cible et le porte-substrat. Cette configuration nous permet donc de commander de manière synchronisée :

- Les déplacements des cibles
- Les déplacements du substrat
- Le déclenchement des tirs laser
- La fluence au niveau de la cible

Ce type de configuration est, à notre connaissance, sans équivalent dans la riche littérature scientifique concernant les systèmes de dépôt par ablation laser.

4) Procédure de dépôt par ablation laser :

La première étape consiste à nettoyer le substrat. Le nettoyage dépend de la nature du substrat toutefois une procédure type est généralement utilisée. L'échantillon est placé successivement (pendant 3 min) dans des bains de trichloréthylène, d'acétone puis de méthanol agités par ultra-sons. Le dernier solvant étant particulièrement volatil, son usage facilite le séchage de l'échantillon sous flux d'azote. Le séchage doit être soigné pour s'affranchir de toute trace lors de l'évaporation. Pour les substrats ne craignant pas l'oxydation (verre, Si/SiO_2, quartz,…) une étape d'étuvage est ajoutée (à 150°C pendant 1 h environ).

L'échantillon est alors placé sur la platine du porte-substrat. Nous utilisons essentiellement trois distances cible – substrat :

- Une distance cible – substrat de 2,7 cm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesse de croissance importante (jusqu'à 1 Å par tir pour l'alumine à 10 J/cm^2). Nous l'utilisons essentiellement lorsque nous voulons déposer des épaisseurs importantes (supérieures au micron) ou lorsque la procédure de dépôt impose de travailler à faible taux de répétition laser (certaines procédures de dopage)
- Une distance cible - substrat principalement utilisée est de 3,5 cm. Cette distance est un bon compromis entre vitesse de croissance et surface utile de dépôt.
- Une distance cible – substrat de 5,7cm est utilisée pour réaliser des échantillons uniformes sur des substrats d'environ 4' de diamètre

La platine portant le substrat est fixée dans l'enceinte sur le porte-substrat. Nous plaçons sur le porte-cible, l'ensemble des cibles requises à la réalisation de notre dépôt. Une fois la porte rapide de l'enceinte refermée, une pompe à palette est utilisée pour atteindre un vide primaire. Dès que la pression est inférieure à 10 Pa, le groupe de pompage secondaire (pompe turbomoléculaire assistée par une pompe à spirales) prend le relais. Il faut alors entre 4 et 5 heures pour atteindre un vide compatible à la réalisation des couches soit $1{,}3.10^{-5}$ Pa.

Avant de débuter la procédure de dépôt, nous devons régler la fluence laser. En utilisant le calorimètre en sortie du laser, nous ajustons la haute tension du laser pour obtenir l'énergie voulue (environ 180 mJ par impulsion). Pour ajuster la fluence laser au niveau de la cible,

nous déplaçons la lentille de focalisation à la position correspondante (en utilisant les positions données en pas codeur sur la figure 2-8).

Etant donnée l'absence d'origine absolue dans notre système de déplacement des cibles, il est nécessaire de régler le centrage de celles-ci. Pour ce faire, nous déplaçons le substrat par translation dans une zone protégée (afin de ne rien déposer fortuitement sur celui-ci). Nous lançons la rotation des cibles sur elles-mêmes et nous ouvrons le passage du faisceau laser. Il s'agit alors de faire tourner le porte-cible pour que le laser frappe la cible 1 en son centre puis de réaliser une prise d'origine du système.
Une fois cette étape accomplie, nous procédons au « décapage » de toutes les cibles utilisées.

Il reste alors à amener le substrat en position de dépôt (à la verticale de la cible), lancer les procédures de déplacement des cibles et du substrat, régler le taux de répétition du laser (ordinairement à 10 Hz) puis d'ouvrir le passage du laser pendant la durée estimée.
Une fois le dépôt terminé, nous replaçons tous les déplacements à l'origine pour faciliter le centrage pour les dépôts suivants.

Choix du substrat :
Le choix du substrat est principalement dicté par la nature des propriétés que nous cherchons à caractériser :
De façon générale, lorsque nous étudions la structure de nos couches (analyses Raman, XPS, RBS,…) notre choix se porte sur le silicium intrinsèque étant donné l'état de surface quasi parfait de ces monocristaux.
Pour les mesures électriques, deux cas de figures sont rencontrés :

- Il est nécessaire de déposer sur un substrat isolant, nous utilisons alors du silicium oxydé (2 à 3µm d'oxyde), du verre ou du quartz (pour les applications RF)
- Nos mesures nous imposent de déposer sur un substrat conducteur, notre choix se porte alors sur du silicium recouvert d'un film métallique ; celui-ci peut être déposé par PLD (cas du chrome, du cuivre, du molybdène) ou par évaporation thermique (cas du platine et de l'or). Le recours au platine (couche de 500 nm sur silicium) est préféré aux autres métaux étant donné ses bonnes propriétés électriques, son bon état de surface et la bonne adhésion observée avec les couches minces de ta-C.

II Le dispositif de diagnostic du panache d'ablation (imagerie et spectroscopie)

L'étude des espèces radiatives présentes dans le panache d'ablation est réalisée par deux méthodes :

- L'imagerie résolue en temps et spectralement : elle permet de suivre le panache dans sa globalité pendant son expansion
- La spectroscopie optique d'émission résolue en temps et spatialement. Elle permet d'identifier les espèces émettrices avec précision.

1) L'imagerie

Le dispositif d'imagerie se compose d'une caméra ICCD Princeton Instruments 576 et de son système de pilotage. En ce qui concerne le détecteur, il est composé d'une matrice de 578x384 pixels de 22µm de côté. La matrice est refroidie par effet Peltier à -25°C. La plage spectrale de ce détecteur s'étend de190 à 1060nm. La durée minimale d'intensification (durée de la prise de vue) est de 5ns (le fonctionnement de la caméra ICCD est décrit plus en détail dans la thèse de Mr B. Angleraud [7]).

L'image du panache est formée sur le détecteur par l'intermédiaire d'un objectif Nikon UV visible. Le déclenchement du laser et l'intensification de la photocathode de la caméra sont commandés successivement par un générateur de délais (DG 535 Stanford Research Systems) avec une résolution de 5ns et une incertitude temporelle théorique de 50ps.

Pour assurer une résolution spectrale à notre étude, un filtre accordable « Varispec » est placé devant la caméra. Ce filtre est composé d'un cristal liquide de réfraction dont l'indice varie avec la tension. Ce filtre peut être ajusté en longueur d'onde entre 400 et 720nm avec une largeur spectrale de 5nm.

2) Spectroscopie optique d'émission

L'image du panache plasma est acheminée jusqu'à la fente d'un monochromateur grâce à un système composé d'une lentille et de deux miroirs rectangulaires. Les réglages de ceux-ci permettent d'obtenir une image perpendiculaire à la fente du monochromateur.

L'analyse du panache se fait alors tranche par tranche en déplaçant l'image sur la fente d'entrée du monochromateur.

Le monochromateur de pouvoir de résolution théorique 100000 est équipé d'un réseau holographique (1200 traits/mm). Il permet d'explorer un domaine spectral s'étendant de 190 à 900nm. La dispersion du système est de 0,8nm/cm à 500nm. La caméra CCD précédemment décrite est placée en sortie du monochromateur. Le système de synchronisation est identique à celui décrit dans le paragraphe antérieur.

Le signal lumineux dispersé en longueur d'onde est reçu par la matrice CCD de la caméra. Le logiciel CSMA permet de lire le spectre sur différentes pistes de la matrice de sorte que, sur une même prise de vue, nous disposons des spectres pour différentes positions radiales sur la bulle de vapeur (cf. figure 2-9).

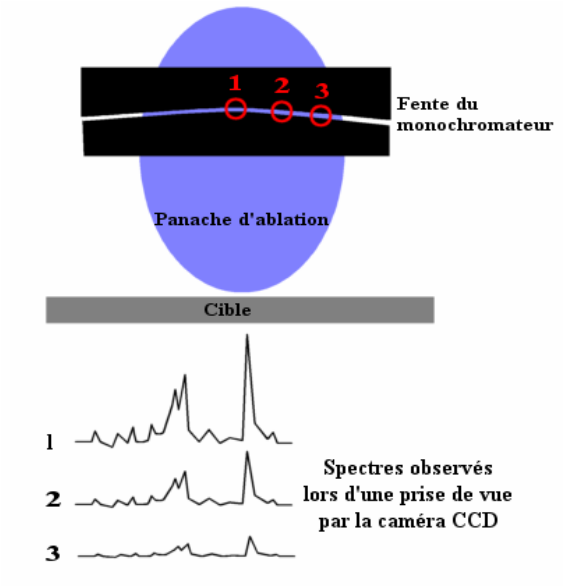


Figure 2-9 : Représentation schématique de la zone d'observation à l'entrée du monochromateur

Le déplacement du réseau est commandé par ordinateur. Chaque spectre réalisé couvre 5nm de part et d'autre de la longueur d'onde choisie. L'analyse du spectre complet du panache se fait donc par segments de 10 nm.

III Présentation des méthodes d'analyse des couches

Dans ce qui suit, nous présentons brièvement les principales techniques d'analyse utilisées pour caractériser nos couches. Pour les deux matériaux étudiés, nous chercherons à avoir des informations sur la structure, la composition chimique, les propriétés électriques et mécaniques des films minces et ceci dans le but d'adapter au mieux nos conditions de dépôt aux applications visées.

1) Analyse Raman

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière dans les matériaux.

La diffusion d'un faisceau monochromatique de fréquence ν_0 par un matériau conduit à deux types de phénomènes :

- la plus grande partie de la lumière voit sa fréquence inchangée, ce phénomène est la diffusion Rayleigh
- une partie des photons subit une collision inélastique avec le réseau des atomes du matériau. Elle se traduit par un échange d'énergie avec les niveaux vibrationnels du réseau. Les photons diffusés ont alors une fréquence ν_0-$\Delta\nu$ (raies Stokes) ou ν_0+$\Delta\nu$ (raie anti-Stokes).

L'écart de fréquence $\Delta\nu$ mesuré est caractéristique du matériau considéré et est indépendant de la radiation incidente.

Les spectres Raman représentent l'intensité observée en fonction de cet écart de fréquence. Ils présentent donc des pics caractérisant les liaisons au sein du matériau étudié.

De manière générale, l'écart de fréquence n'est pas exprimé avec les dimensions d'une fréquence mais sous forme de nombre d'onde :

$$\overline{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \qquad (cm^{-1})$$

Méthode expérimentale :

Les analyses Raman présentées dans ce manuscrit, ont été réalisées au sein de notre laboratoire, par Mme Thérèse Merle-Méjean

Les mesures ont été menées sur un spectromètre Raman de la société Jobin-Yvon avec un laser argon délivrant un faisceau de longueur d'onde 514,5 nm dont le diamètre de spot est d'environ 1 µm.

La puissance du laser sur l'échantillon est inférieur à 5 mW afin d'éviter toute détérioration de l'échantillon.

2) Analyse XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy)

Les spectres XPS et leurs traitements ont été effectués au LPCM à Nantes par Mr Benoît Angleraud.

L'échantillon, placé dans une enceinte à ultra - vide, est irradié par une source de rayon X monochromatique (Al Kalpha 1486.6eV), d'énergie h.ν. Les électrons du matériau, dont l'énergie de liaison par rapport au niveau du vide est notée E_b, absorbent cette énergie et sont émis hors du matériau avec une énergie cinétique maximale $E_c = h.\nu - E_b$.

Le spectre de tels électrons renseigne sur :

- L'énergie de liaison des niveaux électroniques profonds (plus ou moins profonds suivant le numéro atomique de l'élément) caractéristiques de l'espèce atomique présente.
- Les niveaux de valence, caractéristiques de la nature des liaisons chimiques

3) Mesures électriques

Pour effectuer les mesures électriques, en statique et en dynamique, nous avons été amenés à réaliser deux types de structure :

- des structures « sandwich » métal / matériau étudié / métal
- des structures interdigitées pour des mesures planaires des propriétés.

Sur ces structures plusieurs caractérisations ont été menées telles que l'impédancemétrie et la mesure des caractéristiques courant tension (I - V).

Les mesures d'impédance ont été réalisées au laboratoire avec Mr Pierre Abelard. Elles permettent d'obtenir des informations sur les propriétés diélectriques du matériau notamment sa permittivité.

Les mesures à l'impédancemètre, sur une structure de type sandwich, donnent la phase et le module de l'impédance en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal incident. Connaissant la géométrie de notre « condensateur », il est aisé, dans le principe, de remonter aux caractéristiques du matériau (nous reviendrons plus précisément sur ces points lors de la présentation des résultats sur les couches).

4) Ellipsométrie spectroscopique

Ces mesures ont été effectuées par Céline Marchand de la société Jobin Yvon sur quelques échantillons tests.

L'ellipsomètre à modulation de phase UVISEL FUV a été utilisé pour l'analyse des échantillons. Il se compose :

- D'une source lumineuse : une lampe à arc au Xénon
- D'un polariseur et d'un analyseur de type Glan – Taylor (coefficient d'extinction < 10^{-4})
- D'un détecteur, un photomultiplicateur à haute sensibilité pour le domaine UV – visible

Sa gamme spectrale couvre 1,5 – 6,5eV (827 - 190 nm).

L'acquisition des mesures ellipsométriques et l'analyse ont été réalisées avec le logiciel « DeltaPsi ».

Les conditions de mesures des échantillons sont les suivantes :

- angle d'incidence : 70,0°
- diamètre du faisceau : 1mm
- temps d'intégration : 200 ms
-

Principe de l'ellipsométrie

Le principe de base de l'ellipsométrie est la mesure de la modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur l'échantillon à analyser.

Un faisceau polarisé rectilignement, envoyé sur la couche, se réfléchit en prenant une polarisation elliptique. L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire (cf. figure 2-10).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| e^{i(\delta_{rs}-\delta_{rp})} = \tan(\Psi)e^{i\cdot\Delta} \qquad \text{Éq. 2.2}$$

tan(Ψ) représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.

$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ est la différence de phase introduite par la réflexion.

Ψ et Δ sont des angles mesurables de façon indépendante (mesure absolue).

Dans le cadre de l'ellipsomètre à modulation, un des composants (polariseur ou analyseur) est en rotation ; la détection se fait à la fréquence de modulation par l'analyse numérique (en général une transformée de Fourier ou assimilée) du signal détecté.

Les angles ellipsométriques (ψ et Δ) sont déterminés à partir des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c qui sont données par :

$$\begin{cases} I_s = \sin 2\psi \cdot \sin \Delta \\ I_c = \sin 2\psi \cdot \cos \Delta \end{cases} \qquad \text{Éq. 2.3}$$

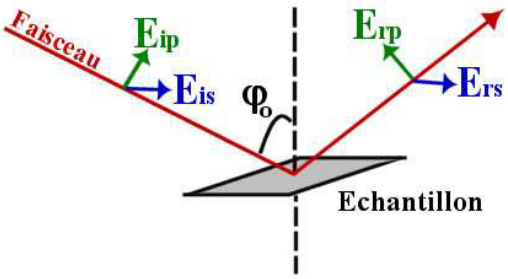


Figure 2-10 : Principe de l'ellipsométrie

Dans le cas de l'ellipsométrie spectroscopique, les résultats se présentent sous la forme d'un système d'équations : $\tan\psi = f(n_i, k_i, d_i)$ et $\cos\Delta = g(n_i, k_i, d_i)$ pour chaque longueur d'onde. Il est nécessaire de passer par une loi de variation de $n(\lambda)$, de $k(\lambda)$ et donc un modèle. Ce modèle dépend du type de matériau étudié (diélectriques, semi-conducteurs, métaux).

5) Nanoindentation

Contrairement à l'indentation classique qui s'intéresse à une empreinte rémanente laissée par l'indenteur, la nanoindentation étudie la courbe de déformation en fonction de la force normale appliquée. Le système nécessite donc les mesures simultanées de la force et du déplacement (enfoncement dans la couche). Par analyse de l'évolution de ces courbes, il est possible de remonter, par modélisation, aux paramètres mécaniques de la zone indentée (dureté, module d'Young …)

Les mesures ont été réalisées à l'école centrale de Lyon par Maria Isabel De Barros Bouchet. L'indenteur est de type Berkovich (pyramide à base tétraédrique avec un angle de 115,12° entre les arrêtes). La vitesse d'enfoncement est maintenue constante et l'indenteur oscille avec une amplitude de 3 nm et une fréquence de 32Hz lors de son enfoncement. L'étude a été menée de façon à soustraire l'effet du substrat lors des mesures pour identifier les propriétés propres à la couche.

CHAPITRE 3 PROJECTION DE PARTICULES LORS DU DEPOT

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'un des principaux handicaps de l'ablation laser est la projection de particules condensées lors de l'interaction laser – matière. Ces particules viennent se coller dans le dépôt en cours de croissance. Dans ce qui suit, nous allons chercher à comprendre et identifier les facteurs régissant ce phénomène.

I L'interaction laser UV - matériau à haute fluence laser

Le sujet abordé dans ce chapitre est l'objet d'études depuis plus d'une trentaine d'années. De nombreux modèles ont été développés pour décrire cette interaction, les phénomènes mis en jeu lors de l'ablation laser étant complexes à appréhender d'une manière théorique du fait des conditions relativement extrêmes de l'interaction (la densité de puissance au niveau de la cible peut dépasser 10 GW/cm^2).

Dans la gamme de fluence à laquelle nous travaillons (entre 10 et 1000 J/cm^2), les phénomènes thermiques deviennent souvent dominants.

En effet les temps caractéristiques de thermalisation sont très brefs comparés à la durée d'impulsion laser en régime nanoseconde.

Dans le cas des matériaux conducteurs tels que les métaux, la conversion de l'énergie des photons laser en énergie thermique est réalisée par des processus tels que l'absorption directe des photons par les porteurs libres (Bremssthralung inverse sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{-15}s) qui eux-mêmes redistribuent leur énergie au réseau (10^{-13} s dans le cas des métaux).

Dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, les porteurs libres peuvent être créés par absorption interbande (mono ou multi photonique), le chauffage étant alors principalement assuré, comme dans le cas précédemment décrit des métaux, par bremssthralung inverse.

Ainsi, dans le domaine qui nous intéresse, l'interaction laser – matériau peut souvent être ramenée à un problème où la « composante thermique » est dominante.

L'approche analytique, introduite par la suite, n'a pour but que la compréhension des grandes tendances de cette interaction (les nombreuses approximations requises imposent la modestie quand à l'analyse des résultats obtenus).

1) Les effets thermiques

Trois types d'effets thermiques peuvent être distingués lors de l'interaction d'un laser intense avec un solide conduisant à une pulvérisation du matériau [32,33] :

L'évaporation normale :

Elle correspond à la vaporisation de la surface de la cible portée à la température T (la nucléation de bulle de vapeur n'intervient pas). Le flux d'espèces est gouverné par les équations de Hertz - Knudsen ; sous vide préalable, le flux de particules s'écrit :

$$\text{Flux} = \alpha p_{sv} (2\pi m k_B T)^{-1/2}$$

Où α est le coefficient de vaporisation, p_{SV} la pression de vapeur d'équilibre (dont l'expression est donnée par la loi de Clausius Clapeyron) et m la masse des particules.

L'évaporation normale est peu importante aux basses fluences (ce qui correspond à une faible élévation de la température de surface) et pour les impulsions très brèves (typiquement, dans le cas des impulsions picosecondes l'évaporation n'intervient plus significativement).

L'ébullition normale :

Si la durée d'impulsion laser est suffisamment longue, une nucléation hétérogène de bulles de vapeur intervient dans la zone fondue par le laser. Elle a lieu sur une épaisseur de l'ordre de grandeur de la profondeur d'absorption du rayonnement.

La nucléation des bulles de vapeur s'initie, de façon hétérogène, depuis une variété de défauts tels que des impuretés solides ou gazeuses, ou sur une surface solide. Pour qualifier les premiers stades de la formation de la bulle de vapeur, on parle d'embryons. Leur diamètre est typiquement inférieur à 100 nm et leur croissance est rapide [34]. Suivant qu'ils atteignent ou non la taille critique, les embryons poursuivent leur croissance ou disparaissent.

La figure 3-1 présente les différents modes envisageables pour la nucléation hétérogène des bulles de vapeur :

(a) Les bulles se développent en s'ouvrant sur la surface irradiée ; il n'y a pas réellement nucléation de bulles, ce phénomène conduit plutôt à l'augmentation de l'évaporation normale. On ne peut pas réellement parler d'ébullition pour ce cas étant donné l'absence de diffusion des bulles pour s'échapper du « bain » fondu mais plutôt d'augmentation de la surface effective d'évaporation.

(b) Les bulles sont formées au cœur de la zone fondue. Les travaux de Fucke et Seydel [35] prouvent que la densité numérique de sites de nucléation hétérogène dans le volume du liquide est négligeable (devant ceux produits sur les « parois »).

(c) Enfin, les bulles sont formées à l'interface liquide – solide. Une fois formées, elles doivent diffuser dans le « bain » fondu jusqu'à la surface. Les résultats de Kelly et al montrent que cette diffusion des bulles (ou des embryons) de vapeur est trop lente, étant donné l'échelle de temps de notre interaction laser (< 1 µs) pour permettre la diffusion jusqu'à la surface [36].

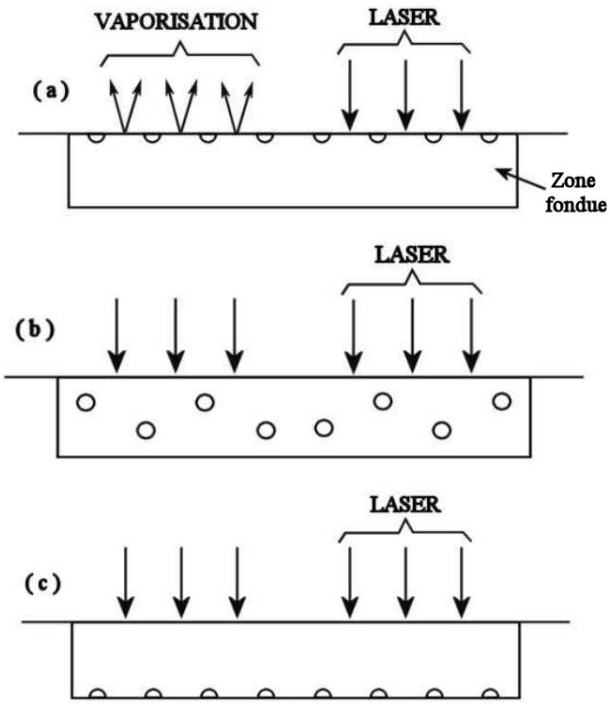


Figure 3-1 : Les différents modes de nucléation hétérogène de bulles de vapeur dans la zone fondue par le laser (d'après R. Kelly et al. [32])

Ainsi l'ébullition normale n'intervient pas significativement dans la formation de la phase gazeuse lors de l'interaction d'un laser nanoseconde avec une cible solide.

L'explosion de phase :

Si la fluence laser est suffisamment forte et la durée d'impulsion suffisamment brève, la pression de vapeur augmente très rapidement, la cible peut alors atteindre des températures extrêmement élevées ~ $0{,}90.T_{tc}$. Dans de telles conditions, il est possible d'observer une explosion de phase. Dans ce cas de figure, la nucléation de bulles de vapeur est homogène. L'explosion de phase correspond à la transition d'un liquide surfondu vers un mélange de vapeur et de gouttes liquides (nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans la suite).

L'importance de la densité de puissance au niveau de l'impact apparaît clairement dans l'initiation d'un processus tel que l'explosion de phase.

2) Approche analytique de l'interaction thermique

Dans ce chapitre, nous cherchons, en ayant recours à un modèle simple (et aux résultats trouvés dans la littérature) à préciser le régime thermique qui correspond, dans nos conditions de travail, à l'interaction laser – matériau. En effet, pour identifier les effets thermiques susceptibles d'intervenir parmi les trois régimes précédemment cités, il est nécessaire d'estimer la température de la cible au niveau de l'impact laser.

2-A) Résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des fonctions de Green

Dans le cadre de notre approximation, le rayonnement agit comme une source superficielle de chaleur qui diffuse dans le matériau.

L'utilisation des fonctions de Green pour résoudre l'équation de diffusion de la chaleur impose de supposer que les propriétés du matériau n'évoluent pas avec le temps (et donc avec la température) ce qui constitue une approximation assez sévère.

La diffusion de la chaleur, suivant l'axe z, est régie par l'équation :

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + S(z,t) = c_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \text{Éq. 3.1}$$

S est le terme source correspondant à l'impulsion laser :

$$S(z,t) = \alpha \cdot (1 - R) \cdot I_0(t) \cdot \exp[-\alpha \cdot z] \qquad \text{Éq. 3.2}$$

α est le coefficient d'absorption, R le coefficient de réflexion et I_0 la puissance laser incidente.

Dans l'équation (3.2), il apparaît que le seul terme dépendant de la longueur d'onde de l'impulsion laser est le coefficient d'absorption. Dans la plupart des cas, le coefficient d'absorption augmente avec l'énergie des photons, ce qui explique l'intérêt des lasers excimères émettant dans l'UV. En effet, plus le coefficient d'absorption est élevé plus le couplage rayonnement laser – surface de la cible est efficace.

Dans notre calcul, la source de chaleur sera supposée purement surfacique :

$$S(z,t) = (1-R)\cdot I_0(t)\cdot \delta(z) \qquad \text{Éq. 3.3}$$

L'équation (3.1) peut être mise sous la forme :

$$L \bullet T(z,t) = -\frac{1}{\gamma}\frac{S(z,t)}{c_p \cdot \rho} \quad \text{avec } L = \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{\gamma}\frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{Éq. 3.4}$$

λ est la conductivité thermique, c_p la capacité calorifique, ρ la masse volumique et γ la diffusivité thermique de la cible.

La méthode des fonctions de Green est bien adaptée à la résolution de telles équations aux dérivées partielles [37].

La fonction de Green associée à l'opérateur L pour un solide semi infini (épaisseur de la zone thermiquement affectée négligeable devant celle de la cible) et telle que $\partial T / \partial z = 0$ pour z = 0 est de la forme [38,39] :

$$G(z,t;z',t') = \frac{1}{2\sqrt{\pi\gamma(t-t')}}\left[\exp\left(\frac{-(z-z')^2}{4\gamma(t-t')}\right) + \exp\left(\frac{-(z+z')^2}{4\gamma(t-t')}\right)\right] \qquad \text{Éq. 3.5}$$

G(z,t ;z',t') traduit la réponse en température de l'impulsion laser : effet en (z, t), cause en (z',t').

Connaissant l'expression de la fonction de Green convenant à notre problème, la température s'exprime sous la forme intégrale :

$$T(z,t) = \int_0^{\infty}\int_0^{t} G(z,t;z',t')\frac{S(z,t')}{c_p \cdot \rho}dz'dt'$$
$$= \frac{(1-R)}{2\cdot c_p \cdot \rho \cdot \sqrt{\pi\gamma}}\int_0^{\infty}\int_0^{t}\frac{I_0(t')\cdot\delta(z')}{\sqrt{t-t'}}\left[\exp\left(\frac{-(z-z')^2}{4\gamma(t-t')}\right)+\exp\left(\frac{-(z+z')^2}{4\gamma(t-t')}\right)\right]dz'dt' \qquad \text{Éq. 3.6}$$

Avec :

$$\int_0^{\infty}\delta(z')\left[\exp\left(\frac{-(z-z')^2}{4\gamma(t-t')}\right)+\exp\left(\frac{-(z+z')^2}{4\gamma(t-t')}\right)\right]dz' = 2\cdot\exp\left(\frac{-z^2}{4\gamma(t-t')}\right) \qquad \text{Éq. 3.7}$$

L'expression de la température prend donc la forme :

$$T(z,t) = \frac{(1-R)}{c_p \cdot \rho \cdot \sqrt{\pi\gamma}}\int_0^{t}\frac{I_0(t')}{\sqrt{t-t'}}\cdot\exp\left[\frac{-z^2}{4\gamma(t-t')}\right]dt' \qquad \text{Éq. 3.8}$$

En utilisant le changement de variable $\chi = t - t'$, il vient :

$$T(z,t) = \frac{(1-R)}{\lambda\sqrt{\pi\gamma}}\int_0^{t}\frac{I_0(t-\chi)}{\sqrt{\chi}}\cdot\exp\left[\frac{-z^2}{4\gamma\chi}\right]d\chi \qquad \text{Éq. 3.9}$$

Dans le cas d'une impulsion laser rectangulaire de durée τ soit :

$$I_0(T) = I_0 \cdot \left(\mathrm{Heav}(t) - \mathrm{Heav}(t-\tau)\right) \qquad \text{Éq. 3.10}$$

Où Heav(t) est la fonction de Heaviside.

L'expression 3.9 s'intègre aisément pour z = 0 (à la surface de la cible) :

$$T_s(t) = 2I_0\frac{(1-R)}{\lambda\sqrt{\pi\gamma}}\left(\sqrt{t}\cdot\mathrm{Heav}(t) - \sqrt{t-\tau}\cdot\mathrm{Heav}(t-\tau)\right) \qquad \text{Éq. 3.11}$$

2-B) Application à l'interaction laser – cible de graphite

Nous avons calculé, avec le logiciel MAPLE, cette intégrale pour une cible de graphite, en utilisant les valeurs des propriétés thermo physiques présentées dans le tableau 3-1 pour une durée d'impulsion laser de 20 ns.

Les résultats sont présentés en fonction du temps, sur la figure 3-2 et en fonction de l'épaisseur, à 20 ns après le début de l'interaction, sur la figure 3-3.

L'équation 3.11 implique que la température de la surface de la cible irradiée soit déterminée par le coefficient $(1-R)/\lambda\sqrt{\pi\gamma}$ pour un matériau donné.

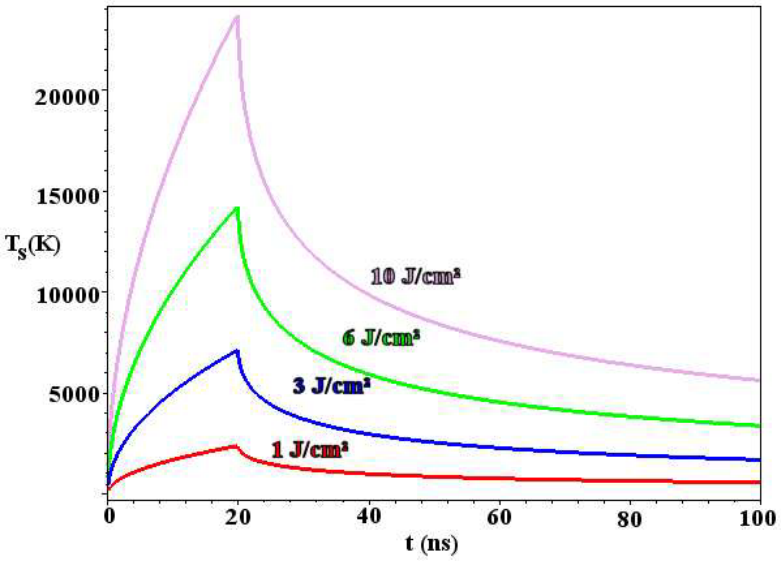


Figure 3-2 : Evolution de la température de surface en fonction du temps pour quatre fluences dans le cas d'une cible de graphite

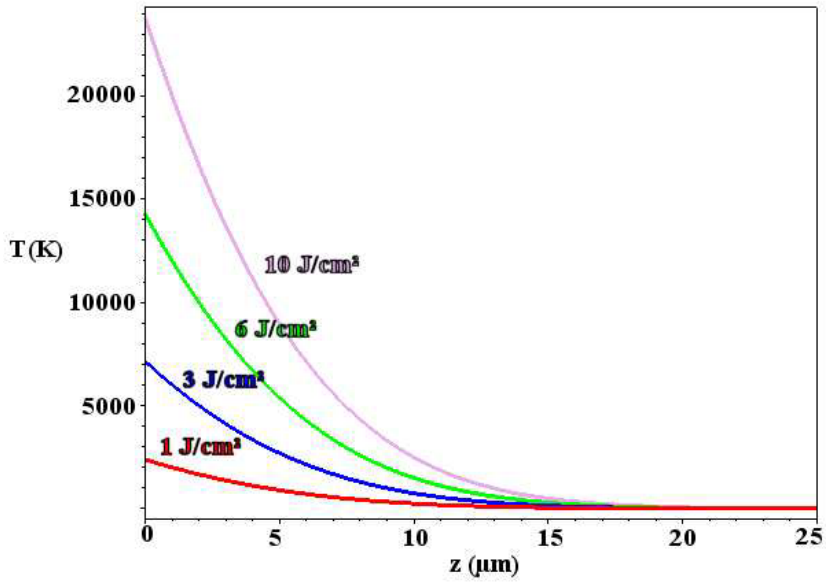


Figure 3-3 : Evolution de la température en fonction de la profondeur à la fin de l'impulsion laser, pour quatre fluences, dans le cas d'une cible de graphite

On observe que, même pour des fluences modestes, les températures atteintes dans le matériau, d'après notre modèle simple, sont très élevées, bien supérieures à la température d'ébullition à 10^5 Pa donnée dans le tableau 3-1.

Densité	**Coeff. de réflexion**	**Chaleur spécifique**	**Cond. thermique**	**T° d'ébullition**
1,9 g/cm^3	0,21 [40]	32 J/(kg.K) [41]	100 W/(m.K) [42]	4473°C (10^5Pa)[43]

Tableau 3-1 : Propriétés du graphite utilisées dans le modèle

Ces valeurs, bien qu'irréalistes, indiquent que le matériau est susceptible d'atteindre des températures très grandes.

Dans notre modèle réducteur, nous n'avons pas tenu compte de plusieurs phénomènes dans la description de l'interaction :

- L'énergie consommée lors la fusion de la cible (chaleur latente de fusion du graphite)
- Le refroidissement de la surface induit par l'évaporation
- La récession de la surface au fur et à mesure de sa vaporisation.

Toutefois, il est normal que la température de la cible atteigne, pendant la durée de l'impulsion laser, une valeur très supérieure à la température d'ébullition sous vide ; en effet, au fur et à mesure de l'évaporation, la pression partielle de vapeur augmente au-dessus de la cible, ce qui induit l'augmentation de la température d'ébullition modifiant l'équilibre liquide – vapeur suivant la loi de Clausius – Clapeyron.

Cette formule qui peut être écrite sous la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)} \qquad \text{Éq. 3.12}$$

détermine la variation des pressions des phases en équilibre lors de la variation de la température ou en d'autres termes, la variation de la pression en fonction de la température le long d'une courbe d'équilibre de phase.

De plus, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, étant donné que le chauffage par l'impulsion laser est très brutal, il peut se produire un retard « métastable » à la transition de phase liquide - gaz [44] correspondant à un état de surchauffe de la zone fondue.

Des modèles plus approfondis, basés sur la résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des différences finies avec quelques sophistications supplémentaires [45,46], donnent des résultats finalement relativement voisins de ceux de notre modèle élémentaire (la figure 3-4 présente les résultats de N.M. Bulgakova et al. [46]).

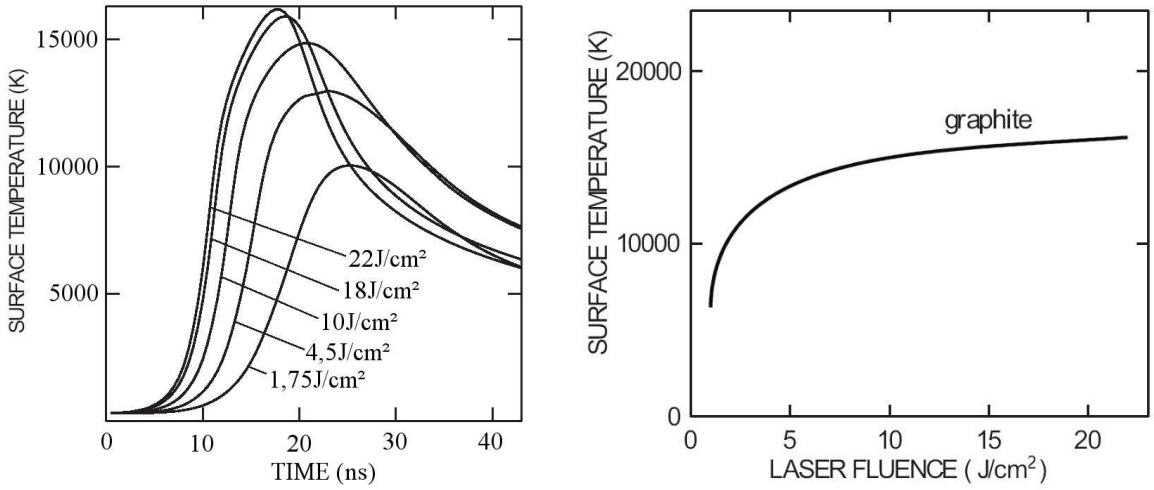


Figure 3-4 : Température de surface d'une cible de graphite irradiée par un laser (1064nm, 13ns) en fonction de la fluence d'après Bulgakova et al. [46]

Dans ces calculs, Bulgakova a pris en compte la tension de vapeur au-dessus de la cible (équation de Clausius – Clapeyron), en supposant le flux de matière évaporée décrit par l'équation de Hertz – Knudsen.

De plus, un autre facteur important de l'interaction a été pris en compte dans son modèle : le temps de formation du plasma à la surface de la cible est inférieur à la durée de l'impulsion laser. Ce plasma, confiné à la surface de la cible, modifie les conditions d'interaction en absorbant une grande partie, voire l'essentiel, du rayonnement (par bremssthralung inverse essentiellement) [47]. Cette étape explique l'important degré d'ionisation observé dans le panache.

3) L'explosion de phase

Martynyuk fut pionnier dans l'étude théorique et expérimentale de l'explosion de phase [48]. Il observa une violente explosion dans les câbles métalliques brutalement chauffés par une forte impulsion de courant électrique (créée lors de la décharge de condensateurs). Il attribua

ce phénomène à la nucléation homogène de bulles dans une couche de métal fondu, l'explosion de phase ou ébullition explosive.

Ces travaux furent repris par Kelly et al [49], dans le domaine de l'interaction impulsion laser – matériau.

La figure 3-5 présente un diagramme de phase typique d'un corps homogène.

Point critique

La courbe d'équilibre liquide – gaz est limitée supérieurement par le point critique et inférieurement par le point triple (sauf dans le cas de l'hélium). Aux températures supérieures T_c et à des pressions supérieures à P_c, il n'existe pas de phases distinctes et le corps est toujours homogène [50]. Les entropies massiques des phases liquide et gazeuse sont égales. A la température critique, la chaleur latente de changement de phase devient nulle.

Spinodale

Un corps peut exister à l'état liquide au dessus de la courbe d'équilibre liquide – gaz dans un état métastable si la nucléation est évitée. La spinodale liquide – gaz, représentée sur la figure 3-5, est la limite de stabilité au-delà de laquelle le système devient mécaniquement instable [51].

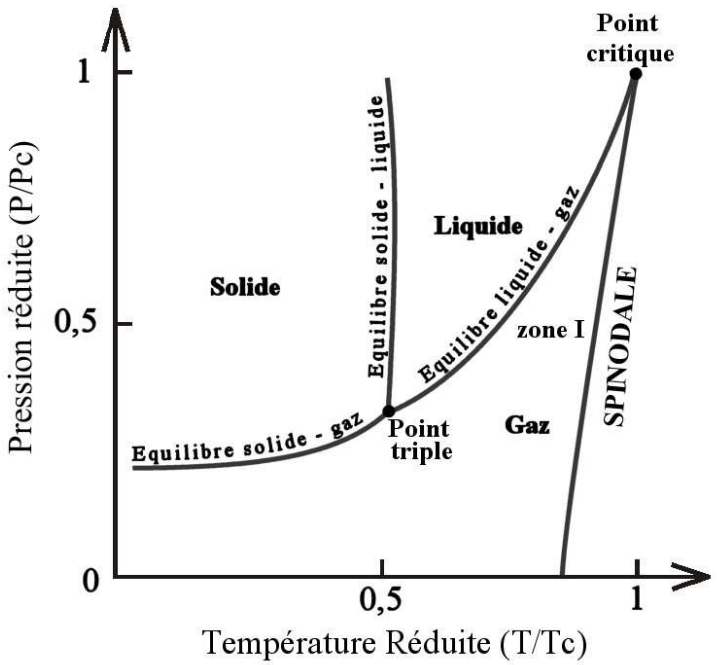


Figure 3-5 : Diagramme de phases typique d'un corps homogène ; la zone I correspond à l'état de surchauffe métastable de l'état liquide

Pour des densités de puissance laser supérieures à 10^9 W/cm^2 (soit une fluence laser de 20 J/cm^2 dans notre cas), il est possible d'observer un chauffage de la cible au-delà de 90% de la température thermodynamique critique. Il se forme alors une couche métastable de liquide surchauffé correspondant à la zone I sur la figure 3-5 (entre la courbe d'équilibre liquide – gaz et la spinodale). Dans ces conditions, l'explosion de phase intervient à savoir la nucléation homogène de bulles de vapeur dans la zone surchauffée.

Le taux de nucléation homogène (I_n) peut être estimé par la relation établie par Martynyuk [52] :

$$I_n \approx 1{,}5 \cdot 10^{32} \exp\left(\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\tau_{hn}}{t}\right) \quad \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} \qquad \text{Éq. 3.13}$$

où ΔG_n est l'énergie libre de formation d'une bulle stable par nucléation homogène et τ_{hn} la constante de temps qui lui est associée. La figure 3-6 présente les résultats de Martynyuk obtenus dans le cas de l'eau. Il apparaît distinctement que le nombre de sites de nucléation homogène devient significatif si la température du liquide dépasse 0,9.T_c.

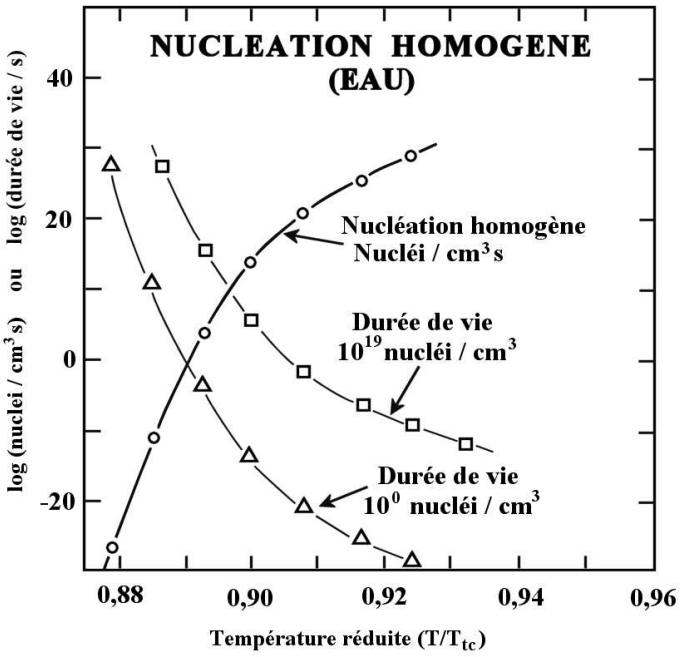


Figure 3-6 : Taux de nucléation homogène en fonction de la température dans le cas de l'eau et durée de vie de l'état liquide métastable (pour p_∞ = 1atm) d'après Martynyuk [48].

Cette dernière remarque sur le comportement de I_n implique que l'explosion de phase s'apparente à un phénomène à seuil (relatif à la température de surchauffe du liquide).
Kelly et Miotello affirment que pour des impulsions nanosecondes et de forte puissance (~10^9 W/cm^2), l'explosion de phase, est un mécanisme dominant pour expliquer le transport de matière [49,53].

De nombreux travaux ont été menés, dans le cas du silicium monocristallin, pour étudier l'importance de ce phénomène à forte fluence [54,55,56]. Il apparaît que, avec le même type de laser et à partir d'une fluence de l'ordre de 10 J/cm^2, l'explosion de phase devient un phénomène prépondérant. La figure 3-7 met en évidence le changement de régime de l'interaction pour une densité de puissance autour de 2.10^{10}W/cm^2 (λ = 266nm et τ = 3ns).

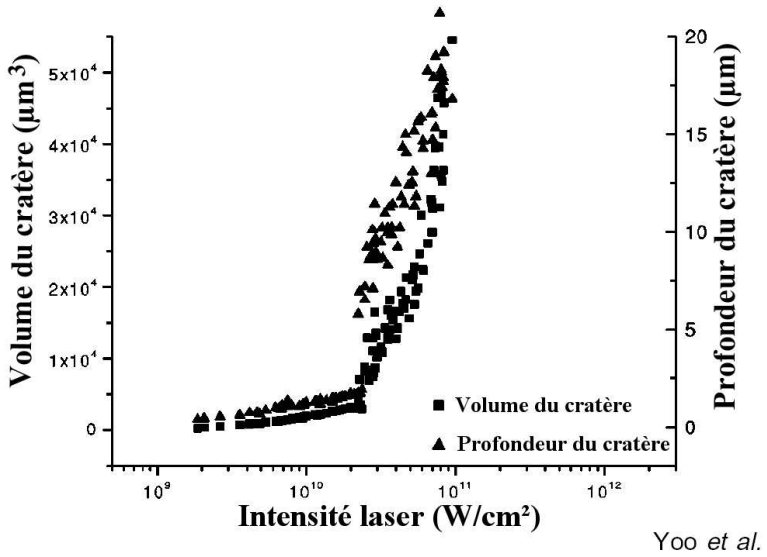


Figure 3-7 : Volume et profondeur de l'impact laser sur une cible de silicium en fonction de la densité de puissance laser (d'après Yoo et al. [54])

4) Estimation de la température thermodynamique critique

Il existe plusieurs méthodes pour estimer la température thermodynamique critique. La plupart d'entre-elles sont basées sur une relation entre la température d'ébullition T_B et la température critique introduit par Guldberg pour quelques matériaux [57] :

$$T_C = \frac{T_B}{\theta} \quad \text{avec } \theta = \frac{2}{3} \qquad \text{Éq. 3.14}$$

Cette relation à été généralisée pour les liquides inorganiques [58] :

$$T_C = \frac{T_B}{\theta} \quad \text{avec } \theta = a + \frac{b}{\Delta S_V} \qquad \text{Éq. 3.15}$$

ΔS_V est l'enthalpie de vaporisation et les coefficients a et b dépendent de la polarisabilité des molécules composant le matériau. La valeur de θ est comprise entre 0,45 et 0,55 pour des solides ioniques et entre 0,25 et 0,5 pour les métaux.

Martynyuk, précédemment cité, propose une équation empirique pour estimer la température critique en utilisant la chaleur latente L [59] :

$$T_C = c + d \cdot L \quad \text{avec } c = 860\text{K} \;\; d = 15{,}05.10^{-6}\,\text{kmol K / J} \qquad \text{Éq. 3.16}$$

Ainsi, les résultats des estimations de la température thermodynamique critique, dans le cas du graphite, en utilisant les différentes méthodes décrites plus haut, sont portés dans le tableau 3-2.

Loi de Guldberg	Loi de Guldberg généralisée	Relation empirique de Martynyuk
6710 K	8946 – 17892 K	11670 K

Tableau 3-2 : Estimations de la température critique du graphite selon différentes relations

Il est difficile de déterminer une valeur précise de T_c, suivant la méthode d'évaluation utilisée la température varie du simple au double.

5) Facteurs macroscopiques influençant l'éjection de particules condensées

Expérimentalement, deux facteurs macroscopiques sont apparus prépondérants pour l'éjection de particules lors de l'ablation.

Le premier est la densité de la cible ; en effet, plus la cible utilisée présente une densité élevée (et inversement une porosité faible), moins l'éjection de particules condensées observée est importante.

Le second critère macroscopique est l'état de surface de la cible (notamment sa rugosité). Pour la même qualité de cible, une cible rugueuse sera toujours plus propice à l'éjection de particules condensées que sa congénère lisse [60,61]. Ce phénomène peut s'expliquer par les propriétés thermiques différentes suivant la rugosité de la surface.

Les impuretés et les défauts sur la surface ont des conséquences pour l'interaction laser – matériau. Ils ont un comportement thermique différent de celui de la surface. Les imperfections inhérentes à la rugosité de surface sont représentées sur la figure 3-8.

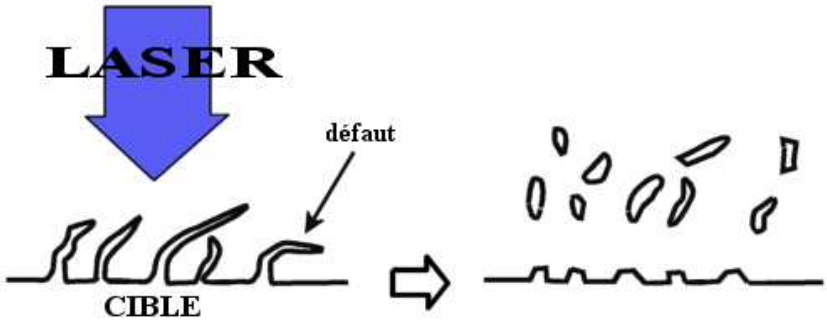


Figure 3-8 : Effet de la rugosité de la cible sur l'éjection de particules solides

De tels défauts évacuent moins rapidement la chaleur que la surface [62]. Ils voient donc leur température croître de manière plus rapide ce qui peut induire leur éjection.

II Solutions possibles pour éliminer les particules condensées

Comme nous venons de le voir, l'état de surface de la cible est un critère important pour limiter l'éjection de particules. Il est donc nécessaire de ne pas trop dégrader la surface en cours de dépôt du fait des tirs consécutifs. Nous avons donc travaillé sur le mouvement de la cible pour remplacer la rotation simple, habituellement utilisée, qui induisait inévitablement la formation d'un sillon sur la cible. Comme le préconisent Doughty et al [63], la combinaison d'une translation à la rotation de la cible permet une érosion plus uniforme de la cible comme le montre la figure 3-9.

Dans notre cas, du fait de la flexibilité d'utilisation de notre porte – cible (cf. Chapitre 2), un mouvement plus complexe de la cible sous le faisceau est possible. En combinant la rotation du porte–cible autour de son axe et des cibles sur elles-mêmes, le laser explore la cible suivant une spirale. La distance entre chaque tir est laissée constante en augmentant la vitesse de rotation de la cible au fur et à mesure que l'impact laser se rapproche de son centre. L'usure de la cible est alors uniforme au cours du temps.

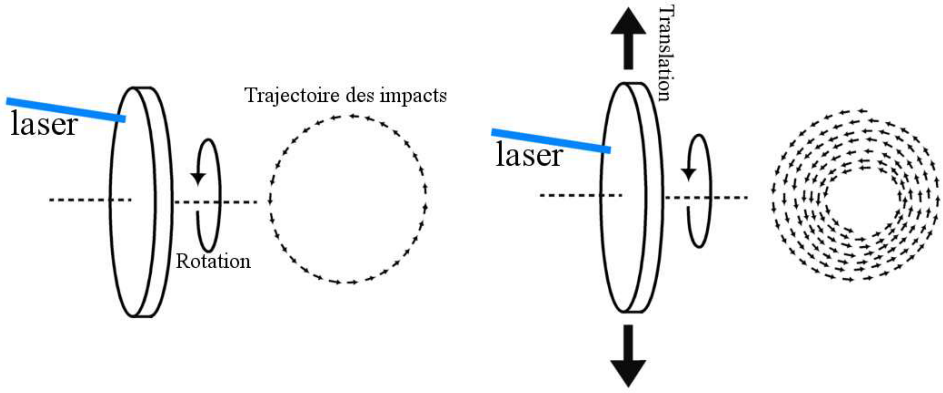


Figure 3-9 : Trajectoires des impacts laser suivant les configurations de déplacement de la cible sous le faisceau laser

Cette technique limite le nombre de particules éjectées relatives à la détérioration de la surface de la cible. Toutefois cette méthode ne concerne en rien le problème des particules éjectées du fait de l'explosion de phase.

Plusieurs voies sont envisageables pour améliorer les résultats concernant les particules éjectées par l'explosion de phase :

[1] Travailler sur la nature de la cible et sur les conditions d'interaction laser matériau pour éviter leur formation

[2] Avoir recours à un filtre mécanique pour les arrêter en cours de dépôt ; un système rotatif à ailettes peut permettre le filtrage des particules étant donné leur lenteur relative par rapport à la vitesse d'expansion du panache [64,65,66,67]. Typiquement, la vitesse des particules condensées est de l'ordre de 0,1 km/s alors que la vitesse des espèces dans le panache d'ablation se situe autour de 10 à 100 km/s.

[3] Utiliser des configurations particulières de dépôt permettant de faire diverger la trajectoire des particules condensées et celle du panache (collision de deux panaches ou déviation du panache par un champ magnétique) [68,69,70]

La première solution apparaît comme étant la plus simple et la plus naturelle avant d'envisager le recours à d'autres techniques.

III Cas du carbone

Le problème de l'éjection de particules lors de l'interaction d'un laser avec une cible de graphite est un problème apparu dès la réalisation des premières couches de ta-C. Pour certaines applications, qui ne s'intéressent qu'aux qualités mécaniques et tribologiques des couches de carbone, cette contamination n'est pas rédhibitoire [71,72]. Toutefois, pour des applications en optique ou en microélectronique, le problème est plus sérieux.

L'éjection des particules est visible à l'œil nu pendant les procédures de dépôt sous forme de traces incandescentes (d'où leur dénomination d'escarbilles par analogie avec les flammèches d'un feu de châtaignier). Des particules de graphite de tailles microniques sont piégées dans le dépôt ou s'arrachent de la couche en laissant le substrat à nu sur la zone qu'elles ont masqué.

1) Les cibles de graphite polycristallin

Les cibles :

Les cibles de graphite polycristallin utilisées pour réaliser les dépôts sont fabriquées par compaction de poudres de graphite. Malgré les traitements à haute température effectués pour leur densification, leur microstructure reste granulaire. Comme nous l'avons dit plus haut, ce type de morphologie de cibles convient généralement mal à l'ablation laser.

L'éjection de particules :

Au sein de notre laboratoire, B. Angleraud a mené une étude de la cinétique des escarbilles en fonction de la fluence laser dans le cas de l'utilisation d'une cible de graphite polycristallin (cf. figure 3-10) [73]. Cette étude s'appuie sur l'imagerie des particules incandescentes pour comprendre la chronologie de leur éjection et sur l'analyse par microscopie optique des couches pour étudier l'influence de la fluence sur leur taille et leur nombre.

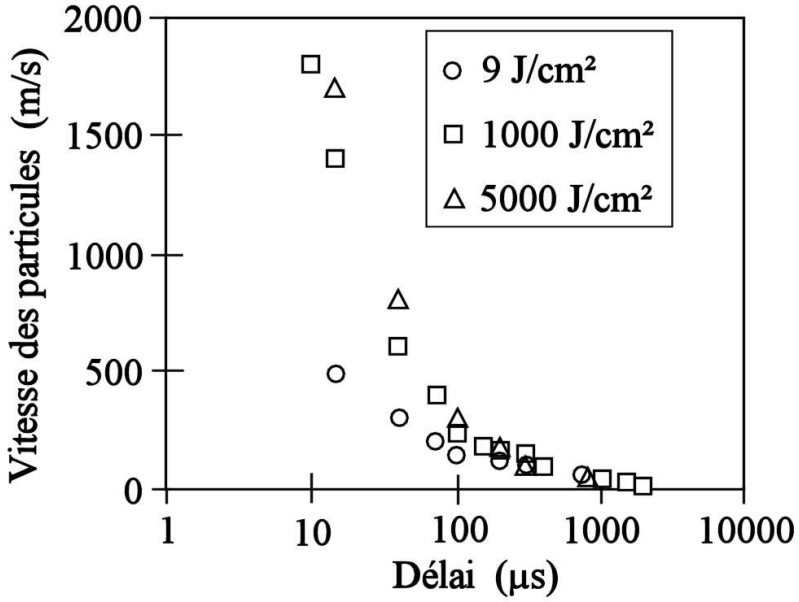


Figure 3-10 : Vitesse des particules éjectées en fonction de la fluence et du délai après le tir laser (avec une cible de graphite et à p = 5.10^{-5} Pa) d'après B. Angleraud [73]

Comme nous le verrons par la suite, les conditions de réalisation de couches adhérentes de carbone de qualité proche du diamant imposent de travailler à forte fluence (typiquement de 100 à 5000 J/cm^2 [74,75])

Or dès que la fluence dépasse 10 J/cm^2, l'éjection de particules incandescentes depuis la zone d'interaction est observée dans le cas de l'utilisation d'une cible de graphite polycristallin.

Nous avons effectué une étude temporelle, par imagerie avec une caméra ICCD, de l'expansion du panache de vapeur après le tir laser afin de préciser la chronologie des évènements (cf. figure 3-11).

Après le tir laser, le panache de vapeur se forme et croît. Il reste observable durant environ une microseconde.

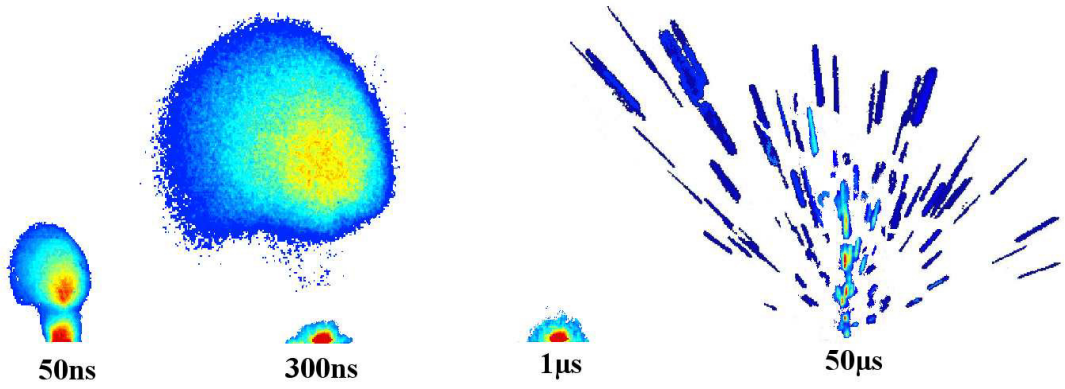


Figure 3-11 : Chronologie du transport de matière après l'impact laser sur une cible de graphite à la fluence de 100 J/cm^2

Au niveau de l'impact laser, sur la cible, il subsiste une zone lumineuse qui explose en une myriade de particules lumineuses après un délai de ~ 10 µs (en accord avec les résultats de B. Angleraud présentés sur la figure 3-10).

Ces « escarbilles » viennent se coller, pour une certaine proportion, sur le dépôt en cours de croissance ; les autres rebondissant sur le substrat. Ces particules, incluses dans la couche, ont été analysées par spectroscopie Raman, elles sont de nature graphitique.

L'explosion de phase :

Les modélisations de la température au niveau de l'impact laser et l'estimation de la température thermodynamique critique abordées dans les paragraphes précédents, dans le cas du graphite, font apparaître que l'explosion de phase est un phénomène envisageable lors de l'interaction d'un laser excimère avec une cible de graphite à forte fluence.

L'explosion de phase expliquerait bien l'éjection de particules depuis la zone surchauffée par l'impact laser.

Toutefois, l'important délai entre la fin de l'impulsion laser et l'observation de l'explosion (environ 10 µs) reste inexpliqué. En effet, Q. Lu, dans sa modélisation de l'interaction d'impulsion nanoseconde ($\tau = 3$ ns, $\lambda = 532$ nm) avec une cible d'aluminium pour décrire l'explosion de phase [76], rapporte bien un délai entre la fin du tir et l'explosion proprement dite mais ce délai est beaucoup plus bref ,45 ns, que celui observé dans le cas du carbone.

Remarque :

Des tentatives ont été effectuées avec des cibles de graphite pyrolytique, à priori moins granuleuses que les cibles de graphite polycristallin. Les analyses par imagerie résolue en temps ont montré un comportement similaire, en terme d'émission de particules condensées, pour les deux natures de cible.

En outre, les analyses des films déposés à partir de cibles de graphite pyrolytique, ont démontré la présence non souhaitée d'hydrogène sous forme de liaisons C-H (Thèse de Chantal Germain [8]).

2) Une alternative aux cibles de graphite, le carbone vitreux

La cible :

Etant donné les propriétés recherchées d'une cible d'ablation laser pour éviter l'éjection d'escarbilles (à savoir une faible rugosité et une faible porosité), le carbone vitreux nous a semblé être un bon candidat pour limiter le nombre de particules éjectées.

Le carbone vitreux tient sa dénomination au fait qu'il présente, comme un verre, une cassure conchoïdale, un aspect lisse et brillant. Il est imperméable aux liquides et aux gaz mais sa structure diffère radicalement de celle d'un verre. Les lamelles graphitiques qui le composent ne s'organisent pas en plans parallèles au-delà de 2 ou 3 couches ; le carbone vitreux est donc dur et isotrope [77].

Seuil d'apparition des « escarbilles » :

Nous avons donc effectué une étude comparée de l'éjection de particules dans le cas d'une cible de graphite polycristallin et d'une cible de carbone vitreux [78].

Contrairement au cas du graphite pour lequel l'éjection d'escarbilles est observée dès les basses fluences laser, nous avons déterminé une fluence seuil dans le cas du carbone vitreux, située autour de 100 J/cm^2, à partir de laquelle l'éjection de particules débute (cf. figure 3-12).

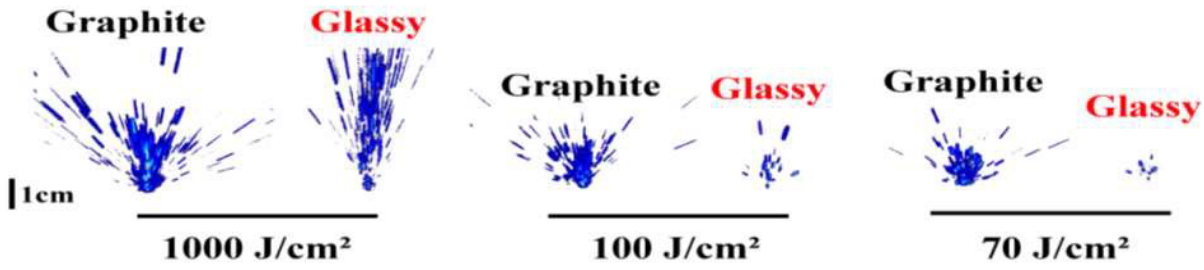


Figure 3-12 : Ejections de particules condensées à différentes fluences dans le cas du graphite et du carbone vitreux (ou glassy) pour un délai de 50µs après le tir

Comme le montrent les images MEB de la surface de la cible après irradiation sur la figure 3-13, nous observons un changement de régime de l'ablation en fonction de la fluence laser. En effet, en dessous de 100 J/cm^2, le régime semble correspondre à de l'évaporation « normale », la surface est creusée de façon relativement homogène à chaque impact laser. Au dessus de cette fluence l'impact est profond et irrégulier et par analogie avec les travaux menés sur une cible de silicium, l'explosion de phase semble être le phénomène le plus à même d'expliquer ces observations.

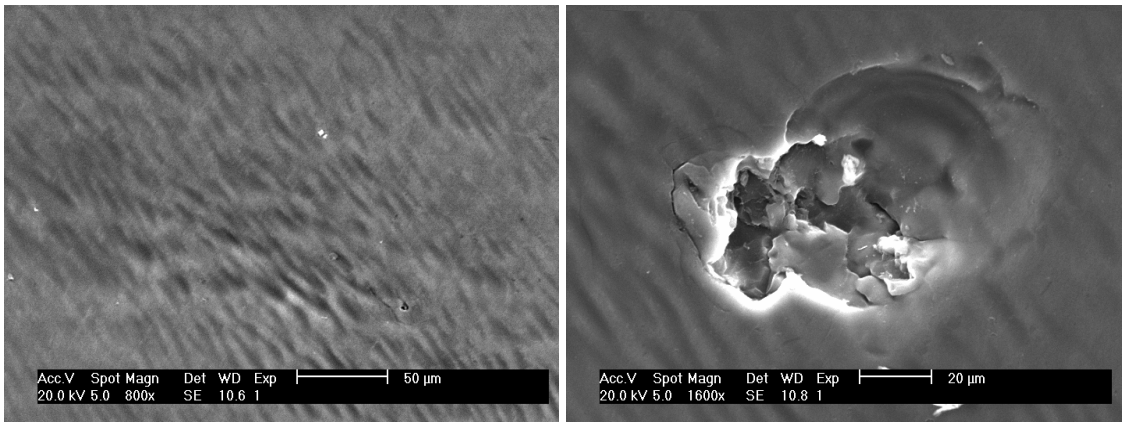
(a) 
 (b)

Figure 3-13 : Images MEB de la surface de la cible de carbone vitreux (a) après une série de tirs à 80 J/cm^2, et (b) pour un tir à 5000 J/cm^2

Effet de la dégradation de la cible :

Lorsque la surface de la cible de carbone vitreux est dégradée (de façon fortuite, par des tirs à forte fluence ou souhaitée, par rayures de la surface), l'émission d'escarbilles est observée dès les basses fluences.

La figure 3-14 montre les conséquences de la dégradation de la cible sur les couches déposées. Les films ont été réalisés à température ambiante sur des substrats de silicium avec une fluence de 100 J/cm^2, en utilisant respectivement une cible de carbone vitreux neuve, la même cible dégradée et, enfin une cible de graphite (à titre de comparaison).

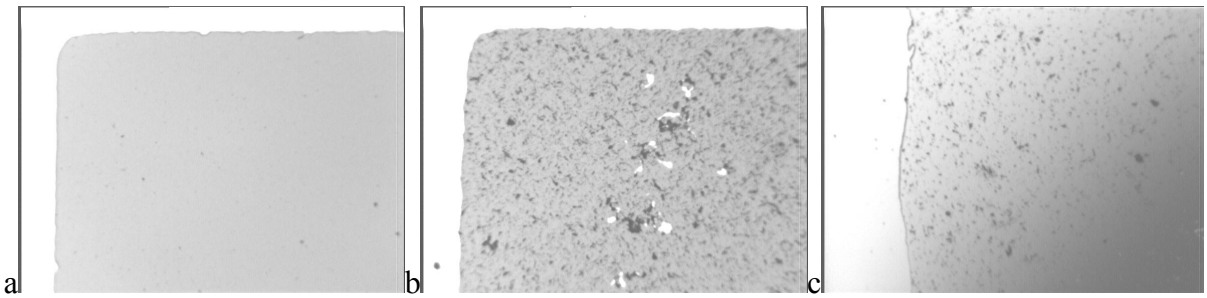


Figure 3-14 : Images au microscope optique de couches de carbone réalisées à 100 J/cm^2 avec une cible de carbone vitreux neuve (a), la même cible dégradée (b) et avec une cible de graphite (c) sur des substrats de silicium à température ambiante pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

Conclusion :

Nous avons donc montré qu'il est possible de déposer des couches de carbone amorphe exemptes de contamination par des particules solides en travaillant avec des cibles non détériorées de carbone vitreux à des fluences n'excédant pas 100 J/cm^2. Dans ces conditions, la cible est érodée de façon homogène par le laser. Il reste toutefois à déterminer si, en travaillant en dessous de ce seuil de fluence, les couches déposées présentent les qualités recherchées, à savoir une forte proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 et des contraintes compressives non excessives (cf. Chapitre 5).

IV Cas de l'alumine

En ce qui concerne les couches d'alumine, le problème est plus simple. Les conditions typiques de dépôt n'imposant pas l'usage de fortes fluences, il suffit donc de travailler avec des cibles suffisamment denses et dont la surface est aussi peu rugueuse que possible compte tenu de ce que nous avons dit précédemment.

Les cibles d'alumine :

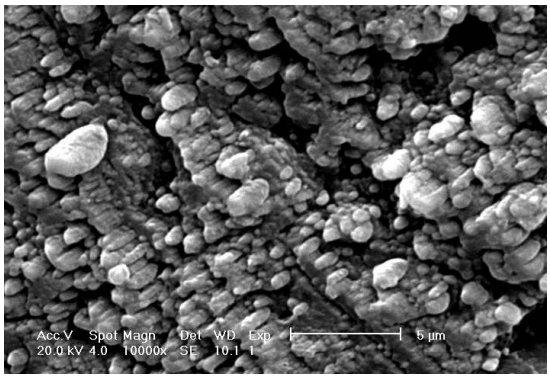
Les cibles d'alumine ultra pure (99,99%), utilisées pour la réalisation des couches, sont élaborées dans le laboratoire par Mr Thierry Chartier par frittage de poudre nanométrique d'alumine à 1700°C. Le résultat de ce traitement thermique conduit à des cibles denses qui sont particulièrement bien adaptées à notre technique de dépôt.

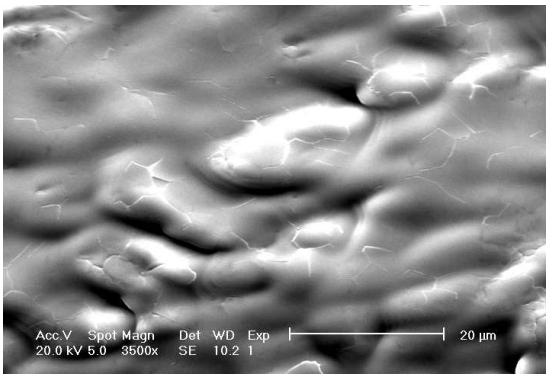
Toutefois, lors des premiers tirs, sous vide poussé, sur la surface d'une cible neuve, des particules incandescentes sont observables à l'œil nu. Il suffit de quelques tirs sur la surface pour que l'éjection de particules cesse.

« Décapage » de la cible :

Ainsi, avant tout dépôt, il est nécessaire de procéder au décapage de la surface de la cible qui servira à la réalisation de la couche d'alumine.

L'effet de ce décapage sur la surface de la cible présente plusieurs avantages. Il permet d'éliminer d'une part la surface de la cible, zone la plus à même d'être polluée et d'autre part il réduit la rugosité de surface de la cible.

(a) 



(b)

Figure 3-15 : Images MEB de la surface de la cible (a) zone vierge de tirs laser (b) zone irradiée par le laser

Comme le montrent les images MEB de la cible sur une zone vierge de tir et sur une zone irradiée à faible fluence, l'effet de l'irradiation laser est d'atténuer fortement la rugosité initiale de la cible. Les zones irradiées ont un aspect fondu et particulièrement « lisse ». Expérimentalement, nous observons qu'un centaine de tirs sur la même zone de la cible d'alumine vierge suffit pour que cesse la projection de particules.

Conclusion :

Le cas de l'alumine est plus simple que celui du carbone. Par expérience, nous connaissons les conditions expérimentales favorables pour déposer des couches oxydes telle que l'alumine ; elles ne nécessitent pas de fluence laser élevées comme dans le cas du carbone. Ainsi, en travaillant avec des cibles suffisamment denses et en ayant systématiquement recours à un décapage sous ultravide avant de commencer le dépôt, les couches sont exemptes de contamination par des particules condensées.

CHAPITRE 4 DEPOTS SUR DE GRANDES DIMENSIONS

I Présentation du problème : distribution en épaisseur des films déposés par PLD

Le problème de l'inhomogénéité en épaisseur des couches minces est commun à de nombreuses techniques de dépôt. Il est particulièrement crucial, pour que la PLD puisse s'affirmer dans l'industrie, de maîtriser la réalisation de couches homogènes en épaisseur sur des substrats de grandes dimensions (~ 6 pouces de diamètre).

Pour déposer un film homogène sur des dimensions aussi grandes, il est nécessaire de déplacer le point d'impact du laser par rapport à la zone d'impact du panache sur le substrat et ce suivant une cinétique qui dépendra de la géométrie du dépôt et de la distribution des flux d'espèces dans le panache.

Deux solutions sont envisageables :

- Déplacer le spot laser sur la cible
- Déplacer le substrat pendant la réalisation du dépôt [79]

Pour étudier la distribution des flux d'espèces dans le panache, nous devons nous intéresser à l'expansion du panache de vapeur sous vide (dans une situation correspondant à nos conditions de dépôt).

1) Expansion sous vide du panache consécutif à l'irradiation laser

L'expansion du panache peut être décomposée en trois phases : la formation de la couche de Knudsen suivie de l'expansion adiabatique du plasma, d'abord suivant une seule dimension (la normale à la cible), puis en trois dimensions (cf. figure 4-1).

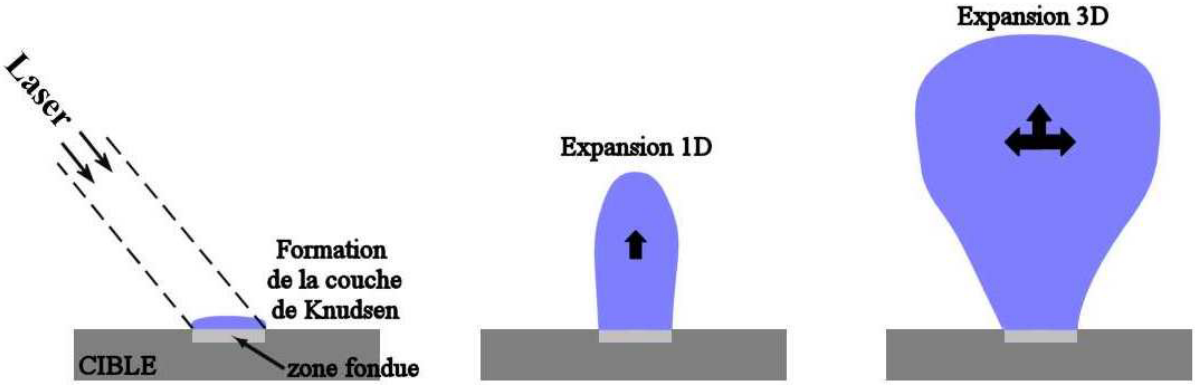


Figure 4-1 : Schémas des différentes étapes de l'expansion du panache consécutif à l'irradiation laser d'une cible sous ultra-vide

Dans la suite nous allons préciser chacune des étapes de cette expansion.

1-A) Formation de la couche de Knudsen

Au voisinage immédiat de la surface de la cible, les espèces vaporisées ne sont pas en équilibre translationnel (la moyenne vectorielle des vitesses n'est pas nulle comme schématisé sur la figure 4-2). Plusieurs collisions sont nécessaires à l'établissement de cet équilibre. La zone dans laquelle l'équilibre est atteint est appelée couche de Knudsen [80].

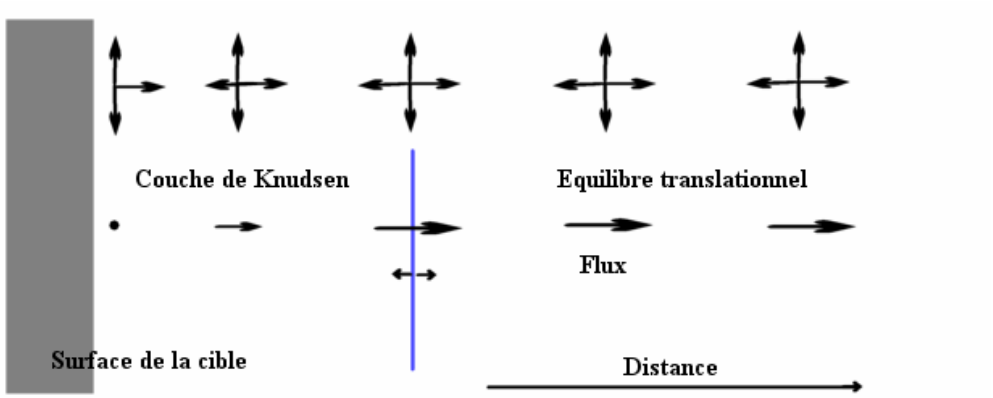


Figure 4-2 : Formation de la couche de Knudsen

1-B) Expansion du panache sous vide

En général, la dimension de la bulle de vapeur suivant l'axe perpendiculaire à la cible est petite devant les dimensions du spot laser (pour des temps de quelques dizaines de nanosecondes), ce qui a pour conséquence de favoriser l'accélération suivant la normale à la cible. Ainsi, l'expansion reste à 1D pendant quelques centaines de nanosecondes, nécessaires pour atteindre l'équilibre des gradients dans les trois directions.

Dès que les gradients ont des valeurs comparables dans les trois dimensions, l'expansion se poursuivra sans direction privilégiée (phase 3D).

2) Modèle de Singh et Narayan

L'approche simple qui a été choisie, dans ce paragraphe, est basée sur le modèle développé par Singh et Narayan [81,82] pour décrire l'évolution spatio-temporelle des dimensions de la bulle de matière éjectée.

Considérons, tout d'abord, l'expansion comme adiabatique (ni gain, ni perte d'énergie dans le panache), il vient la relation :

$$T.V^{\gamma-1} = cste \qquad \text{Éq. 4.1}$$

Remarque : dans le cas d'un plasma (tel que notre panache d'ablation laser), la valeur de γ dépend du taux d'ionisation.

En remplaçant le volume du panache par le produit de ses dimensions caractéristiques X, Y et Z (toutes trois fonctions du temps), nous obtenons :

$$T.(X.Y.Z)^{\gamma-1} = cste \qquad \text{Éq. 4.2}$$

Densité et pression sont supposées suivre une décroissance exponentielle avec la distance à la cible comme représenté sur la figure 4-3 (ces expressions sont prises par analogie avec les solutions des équations de la diffusion).

$$n(x,y,z,t) = \frac{N_T}{\sqrt{2}.\pi^{3/2}.X.Y.Z} \cdot e^{-\left[\frac{x^2}{2.X^2}+\frac{y^2}{2.Y^2}+\frac{z^2}{2.Z^2}\right]} \qquad \text{Éq. 4.3}$$

où N_T est le nombre total de particules évaporées à la fin de l'impulsion laser. En supposant que le panache se comporte comme un gaz parfait, la pression p, pour tout point du panache, est liée à la densité par la loi des gaz parfaits, il vient donc :

$$p(x,y,z,t) = \frac{N_T.k.T}{\sqrt{2}.\pi^{3/2}.X.Y.Z} \cdot e^{-\left[\frac{x^2}{2.X^2}+\frac{y^2}{2.Y^2}+\frac{z^2}{2.Z^2}\right]} \qquad \text{Éq. 4.4}$$

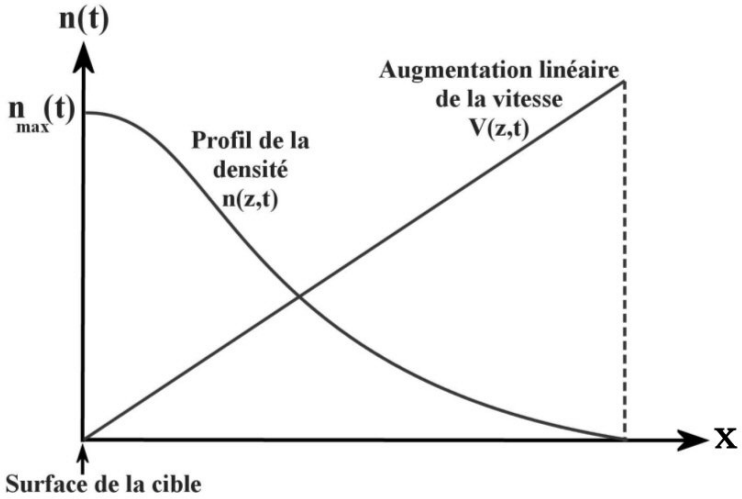


Figure 4-3 : Représentation schématique du profil de la densité et de l'augmentation linéaire de la vitesse du panache suivant la direction perpendiculaire à la surface de la cible (d'après Singh et al. [81])

La vitesse d'expansion du panache est donnée par la relation :

$$\vec{V}(x,y,z,t) = \frac{x}{X}\cdot\frac{dX}{dt}\cdot\vec{e}_x + \frac{y}{Y}\cdot\frac{dY}{dt}\cdot\vec{e}_y + \frac{z}{Z}\cdot\frac{dZ}{dt}\cdot\vec{e}_z \qquad \text{Éq. 4.5}$$

Les équations gouvernant l'expansion de la bulle de matière éjectée sont les équations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement et de conservation de l'énergie.

<u>Continuité :</u>

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\cdot\vec{V}) = 0 \qquad \text{Éq. 4.6}$$

<u>Quantité de mouvement :</u>

$$\rho\cdot\left(\frac{\partial\vec{V}}{\partial t} + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}\cdot\vec{V}\right) = -\vec{\nabla}p \qquad \text{Éq. 4.7}$$

<u>Energie :</u>

$$\frac{1}{p}\cdot\left[\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}p\right] - \frac{\gamma}{n}\cdot\left[\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}n\right] = 0 \qquad \text{Éq. 4.8}$$

Ainsi que l'équation d'état adiabatique.

<u>Adiabatique :</u>

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V}\cdot\vec{\nabla}T = (1-\gamma)\cdot T\cdot\vec{\nabla}\vec{V} \qquad \text{Éq. 4.9}$$

Enfin, pour simplifier, nous supposerons que la vapeur est à la même température en tout point du volume V = X.Y.Z au même instant t :

$$\vec{\nabla} T = 0 \qquad \text{Éq. 4.10}$$

En remplaçant la pression, la densité et la vitesse par leurs expressions dans les équations précédentes, nous obtenons les équations différentielles traduisant l'évolution des dimensions caractéristiques X, Y, Z de la bulle de matière éjectée en fonction du temps, pour des délais postérieurs à l'interaction de l'impulsion laser avec la cible :

$$X(t)\left(\frac{d^2X}{dt^2}\right) = Y(t)\left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right) = Z(t)\left(\frac{d^2Z}{dt^2}\right) = \frac{k \cdot T_0}{m}\left[\frac{X_0 \cdot Y_0 \cdot Z_0}{X(t) \cdot Y(t) \cdot Z(t)}\right]^{\gamma-1} \qquad \text{Éq. 4.11}$$

où X_0, Y_0, Z_0 et T_0 sont les dimensions caractéristiques et la température du panache à la fin de l'impulsion laser. De fait, ces relations expriment la conservation de la géométrie ellipsoïdale de la « bulle » de vapeur pendant son expansion.

3) Solution analytique asymptotique

Il est possible de trouver une solution analytique asymptotique ($t \rightarrow \infty$) à l'équation 4.11.
Dans ces conditions, les dimensions caractéristiques de la « bulle de matière éjectée » peuvent s'écrire simplement, sous la forme :

$$X(t) = t \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot T_x}{m_a}\right)^{1/2}, Y(t) = t \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot T_y}{m_a}\right)^{1/2}, Z(t) = t \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot T_z}{m_a}\right)^{1/2} \qquad \text{Éq. 4.12}$$

où les " températures" Tx, Ty, Tz sont des grandeurs caractéristiques des vitesses d'expansion de la bulle dans les trois directions et vérifient la relation asymptotique :

$$T_x + T_y + T_z = \frac{2}{\gamma - 1} \cdot T_0 \qquad \text{Éq. 4.13}$$

Pour ($t \rightarrow \infty$), la distribution spatio-temporelle de concentration des espèces dans la bulle peut alors s'écrire :

$$n(x,y,z,t) = \frac{N_T \cdot m^{3/2}}{(2\pi k)^{3/2}(T_x \cdot T_y \cdot T_z)^{1/2} \cdot t^3} \cdot e^{-\left(\left(-\frac{m}{2k}\right)\left(\frac{1}{T_x}\left(\frac{x}{t}-u\right)^2\right)+\frac{1}{T_y}\left(\frac{y}{t}\right)^2+\frac{1}{T_z}\left(\frac{z}{t}\right)^2\right)} \qquad \text{Éq. 4.14}$$

Où u est la vitesse du centre de masse de la bulle. Considérant que le spot laser est très petit par rapport à la distance cible substrat, on peut considérer la bulle de vapeur comme issue

d'un point source émettant de la vapeur pendant un court instant. Il est alors plus commode de transformer la relation (4.14) en une distribution de vitesse en coordonnées sphériques exprimant la proportion de particules ayant une vitesse v à dv près dans l'angle solide dΩ (le spot laser est à l'origine, x est la direction normale à la surface de la cible) [83] :

$$f(v,\Omega)\,dv\,d\Omega = \frac{1}{C}\cdot v^2\cdot e^{-\frac{mv^2\cdot\sin^2\theta}{2\cdot k\cdot T\varphi}-\frac{m(v\cdot\cos\theta-u)^2}{2\cdot k\cdot Tx}}\cdot dv\,d\Omega \qquad \text{Éq. 4.15}$$

où C est une constante de normalisation et T_x la « température » dans la direction x. La « température azimutale » Tφ est donnée par :

$$T\varphi = \left(\frac{\sin^2\varphi}{Ty}+\frac{\cos^2\varphi}{Tz}\right)^{-1} \qquad \text{Éq. 4.16}$$

L'équation (4.15) peut s'écrire sous une forme plus compacte :

$$f(v,\Omega)\,dv\,d\Omega = \frac{1}{C}\cdot v^2\cdot e^{-\left(a\cdot v^2+b\cdot v+c\right)}\cdot dv\,d\Omega \qquad \text{Éq. 4.17}$$

avec a, b, c donnés par les relations :

$$a = \frac{m}{2k\cdot T\varphi\cdot Tx}\left(Tx\,\sin^2\theta + T\varphi\,\cos^2\theta\right)$$

$$b = -\frac{m\cdot u\cdot\cos\theta}{kTx} \qquad \text{Éq. 4.18}$$

$$c = \frac{m\cdot u^2}{2\cdot kTx}$$

L'intégration sur toutes les vitesses positives possibles donne la distribution angulaire de flux de matière J(θ) émis par le point source dans une direction θ par rapport à la normale à la cible, définie par :

$$J(\theta)\,d\Omega = \left[\int_0^\infty f(v,\theta)\,dv\right]d\Omega \qquad \text{Éq. 4.19}$$

Finalement, en remplaçant f(v, θ) par son expression, on obtient :

$$J(\theta)\,d\Omega = \frac{1}{C}\cdot\frac{e^{-C}}{2a^{3/2}}\cdot\left(\sqrt{\pi}\cdot e^{\frac{b^2}{4a}}\cdot\left(\frac{1}{2}+\frac{b^2}{4a}\right)\cdot\mathrm{erfc}\left(\frac{b}{2a}\right)-\frac{b}{2a^{\frac{1}{2}}}\right) \qquad \text{Éq. 4.20}$$

où « erfc » est la fonction erreur complémentaire.

Cette distribution angulaire peut-être comparée à la distribution :

$$J(\theta)\, d\Omega \approx \cos^n(\theta)\, d\Omega \qquad \text{Éq. 4.21}$$

On trouve qu'en prenant $n=1{,}75\cdot(T_x/T_\varphi)\cdot(mu^2/kT_x)^{3/4}$ l'expression 4.21 est une bonne approximation de la distribution angulaire de l'équation 4.20.

4) Passage de distribution angulaire à la distribution en épaisseur

La distribution angulaire de flux est notée J(θ), où θ est l'angle d'éjection des particules mesuré depuis la normale à la surface de la cible, z.

La probabilité pour une particule de quitter la source d'éjection dans l'angle solide élémentaire $d\Omega = \sin\theta.d\theta.d\varphi$ est donnée par :

$$P(\Omega)\, d\Omega = d\Omega \int_0^\infty f(v,\theta)\, dv \qquad \text{Éq. 4.22}$$

En supposant la probabilité de collage égale à l'unité, le profil en épaisseur T(Ω) est donné par $P(\Omega)\frac{d\Omega}{dA}$ où dA est la surface sur le substrat interceptée par l'angle solide dΩ.

Pour un substrat plan parallèle à la cible :

Avec $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{z}{\cos\theta}$ et $dA = \frac{R^2}{\cos\theta} d\Omega = \frac{z^2}{\cos^3\theta} d\Omega = \frac{D^2}{\cos^3\theta} d\Omega$, il vient :

$$T(\Omega,\theta) = P(\Omega)\frac{d\Omega}{dA} = \frac{\cos^3\theta}{h^2}\int_0^\infty f(v,\theta)\, dv \qquad \text{Éq. 4.23}$$

En utilisant l'approximation précédemment justifiée (4.21):

$$J(\theta)\, d\Omega \approx \cos^n(\theta)\, d\Omega$$

Le profil en épaisseur peut donc s'exprimer comme suit :

$$T(\theta)\, d\Omega \approx \cos^{n+3}(\theta)\, d\Omega = \cos^p(\theta)\, d\Omega \text{ avec } p=n+3 \qquad \text{Éq. 4.24}$$

5) Conclusion

Le résultat de la modélisation de l'expansion du panache, inspiré des travaux de R.K. Singh et al., conduit donc à un profil en épaisseur du dépôt suivant une loi en $\cos^p\theta$. Un résultat équivalent, quant au profil en épaisseur, a été obtenu par S.I. Anisimov et al [84]. Son analyse s'appuie sur la résolution des équations d'Euler (équations hydrodynamiques) pour décrire l'expansion d'un nuage de vapeur de forme ellipsoïdale sous vide.

Ces deux résultats théoriques viennent légitimer le recours à une loi en $\cos^p\theta$ dans la suite de nos travaux pour décrire le profil en épaisseur de nos couches. Toutefois, de la modélisation simple introduite précédemment, nous ne pouvons pas extraire de manière rigoureuse une valeur de la puissance du cosinus correspondant à un matériau donné et des conditions expérimentales précises. Il nous faudra avoir recours à l'expérimentation pour remonter à ce paramètre (nous aborderons ce problème dans la suite).

II Dépôts uniformes par déplacement du substrat

Comme nous l'avons déjà évoqué, deux voies sont possibles pour remédier à l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées par ablation laser :

- Le déplacement du substrat (avec un faisceau laser fixe)
- Le déplacement de l'impact laser (avec un substrat fixe)

Etant donné les fortes fluences auxquelles nous travaillons dans le cas du carbone (au voisinage de la focale de la lentille), la solution qui consiste à déplacer le faisceau semble délicate à mettre en œuvre pour maintenir une fluence constante.

De plus, l'option du déplacement de l'impact laser nécessite de disposer de grandes cibles, généralement sous forme de barreaux (réalisation plus délicate que les « pastilles » utilisées avec notre système d'où une moindre flexibilité d'usage).

Il s'offre à nous un large éventail de possibilités de déplacement du substrat (combinaisons de translations, rotations,…).

Sachant que nous travaillons essentiellement sur des substrats circulaires (wafer de silicium), la mise en rotation « hors axe » du substrat s'est imposée comme la méthode la plus simple.

1) Principe du dépôt en rotation « hors axe »

Comme nous l'avons montré précédemment, les dépôts réalisés sur des substrats fixes plans parallèles à la cible sont fortement inhomogènes en épaisseur (cf. figure 4-4).

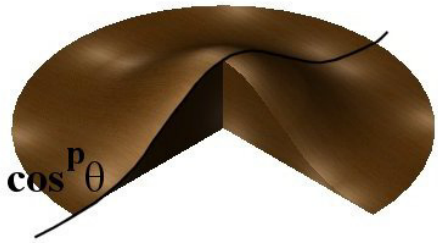


Figure 4-4 : Profil en épaisseur d'un dépôt sur substrat fixe

Pour une distance cible - substrat donnée, en plus de la valeur de p qui dépend des conditions de fluence et de pression ambiante (grandeurs généralement figées pour une expérience ou un type d'expérience donné), le paramètre déterminant du dépôt en « rotation hors axe » est le décalage entre l'axe d'expansion du panache de vapeur et l'axe de rotation du substrat. En effet, plus ce décalage sera faible, plus le recouvrement au centre du substrat engendré par sa rotation sera important.

Il s'agit donc d'optimiser ce décalage en fonction de la distribution en $\cos^p\theta$ observée pour obtenir une épaisseur de dépôt la plus homogène possible sur les dimensions souhaitées.

La figure 4-5 illustre le principe du dépôt en rotation hors axe.

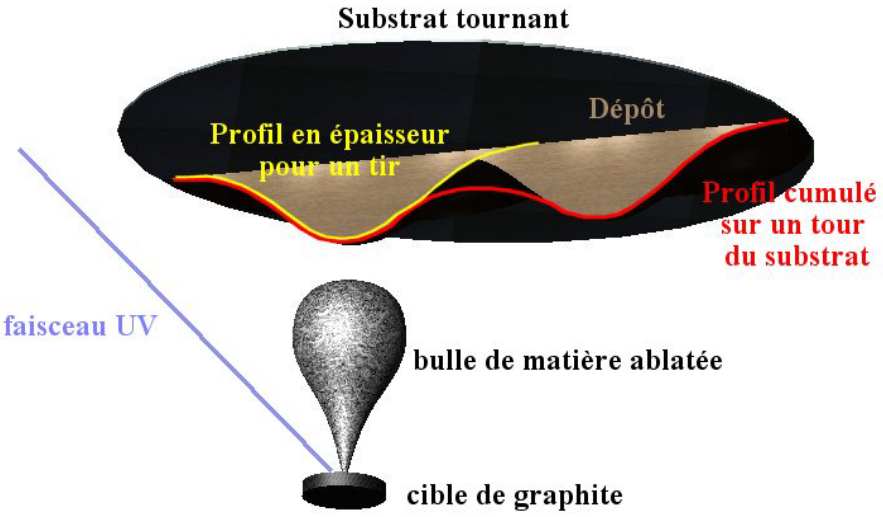


Figure 4-5: Dépôt en rotation hors axe du panache

2) Analyse du problème

Les paramètres que nous utiliserons pour la modélisation du processus sont (cf. figure 4-6) :

D : la distance entre la cible et le substrat

t : le décalage entre l'axe de rotation du substrat et l'axe d'expansion du panache

θ : l'angle d'éjection des particules de la cible

T : l'épaisseur du dépôt

Nous supposons un flux $J(\theta) \approx \cos^n(\theta)$, nous avons vu que sur un substrat plan parallèle à la cible, l'épaisseur déposée était de la forme $T(\theta) \approx \cos^p\theta$ avec $p = n+3$.

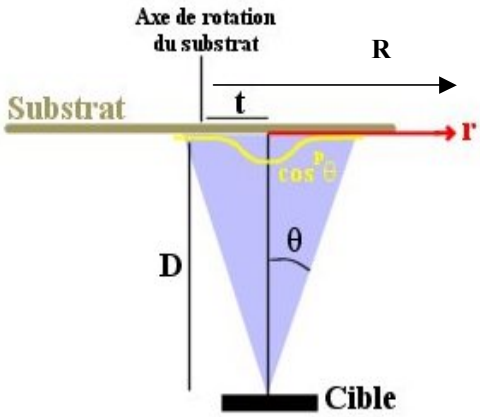


Figure 4-6: Présentation des paramètres

Supposons qu'un tir ait été effectué sur la cible. L'épaisseur de la couche s'écrirait :

$$T = A \cos^p\theta \qquad \text{Éq. 4.25}$$

Nous pouvons exprimer l'angle d'éjection des particules en fonction de D et r :

$$\theta = \arctan\left(\frac{r}{D}\right) \qquad \text{Éq. 4.26}$$

d'où l'expression de l'épaisseur en fonction de r:

$$T = A \cos^p\left(\arctan\left(\frac{r}{D}\right)\right) \qquad \text{Éq. 4.27}$$

Or :

$$\cos\left(\arctan\left(\frac{r}{D}\right)\right) = \frac{D}{\sqrt{r^2 + D^2}} \qquad \text{Éq. 4.28}$$

Ainsi

$$T(r, D, p) = \frac{A \cdot D^p}{\left(r^2 + D^2\right)^{\frac{p}{2}}} \qquad \text{Éq. 4.29}$$

Etant donnée la symétrie radiale de notre couche et comme r désigne la distance du point M(u, v) à l'origine O', il vient : (cf. figure 4-7)

$$r^2 = u^2 + v^2 \qquad \text{Éq. 4.30}$$

Par suite :

$$T = \frac{A \cdot D^p}{\left(u^2 + v^2 + D^2\right)^{\frac{p}{2}}} \qquad \text{Éq. 4.31}$$

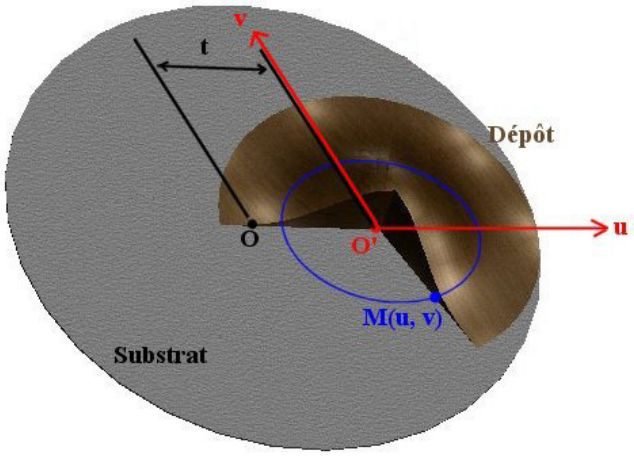


Figure 4-7: Géométrie du dépôt hors axe

Procédons maintenant à un changement de variables pour ramener l'origine de notre distribution centrée en O', au niveau de l'axe de rotation du substrat noté O sur la figure 5, ce qui revient à poser u=U-t et v=V. Dans ce nouveau repère, T(U,V,D,p) s'écrit :

$$T = \frac{A \cdot D^{p}}{\left((U - t)^{2} + V^{2} + D^{2}\right)^{\frac{p}{2}}} \qquad \text{Éq. 4.32}$$

En posant : U = R cosα et V = R sinα, où R est la distance au centre de rotation O du substrat et où α est l'angle de rotation, nous obtenons :

$$T(R, D, \alpha, p, t) = \frac{A \cdot D^{p}}{\left((R \cdot \cos\alpha - t)^{2} + R^{2} \cdot \sin\alpha^{2} + D^{2}\right)^{\frac{p}{2}}} \qquad \text{Éq. 4.33}$$

Finalement le profil en épaisseur du dépôt obtenu après un tour complet du substrat sur lui-même est la somme des contributions correspondant aux tirs successifs. En supposant l'angle de rotation du substrat entre deux tirs successifs suffisamment petit, cette somme peut s'assimiler à une intégrale, ce qui nous donne l'expression de l'épaisseur déposée en "rotation hors-axe", fonction des paramètres expérimentaux R, D, t et p :

$$T(R, D, t, p) = \int_{0}^{2\pi} T(R, D, t, \alpha, p)\, d\alpha \qquad \text{Éq. 4.34}$$

III Résultats expérimentaux

Il importe tout d'abord de déterminer la valeur de l'exposant p. Si cette valeur peut en l'absence d'autres informations être calculée à partir de l'expression (4-21), on peut aussi la déterminer expérimentalement et de façon beaucoup plus sûre en plaçant un substrat fixe et en mesurant sa distribution en épaisseur. La réalisation d'un dépôt uniforme en épaisseur par la méthode de rotation hors axe s'effectue donc en trois étapes :

1) la réalisation d'un dépôt sur un substrat fixe pour déterminer la puissance du cosinus (p) représentant la distribution d'épaisseur,
2) l'évaluation des paramètres D et t, à partir de la distribution trouvée, pour réaliser le dépôt uniforme,
3) la réalisation d'un dépôt uniforme et la vérification de son uniformité.

En préliminaire, certains paramètres expérimentaux importants doivent impérativement être déterminés en fonction du dépôt que l'on souhaite réaliser.

- **La fluence :**

Ainsi, nous devons choisir la fluence la mieux adaptée à notre dépôt. En effet, celle-ci est déterminante quant aux qualités physiques du matériau obtenu (proportion de carbone hybridé sp^2 / sp^3 et contrainte dans la couche) et à la vitesse de dépôt.

- **La distance cible – substrat (D) :**

Ce paramètre dépend, de façon évidente, des dimensions de dépôt uniforme que l'on souhaite réaliser. Plus le substrat est éloigné de la cible, plus la surface recouverte est importante à chaque tir et la vitesse de croissance est grossièrement inversement proportionnelle au carré de la distance cible - substrat.

Ce choix se fait de façon semi empirique en s'appuyant sur des calculs du type de ceux effectués pour l'étape 2.

Pour un substrat de 4 pouces de diamètre, la distance cible - substrat que nous avons retenue est D = 5,7cm.

- **La pression**

La valeur de la pression de gaz ambiant n'intervient fortement sur la valeur de l'exposant p qu'au-dessus de 10^{-2} Pa. Dans le cas présent, nous travaillons sous vide poussé (pression <

10^{-4} Pa). Nous avons donc considéré que le rôle de la pression dans nos conditions de dépôt était négligeable.

Il est déterminant que ces paramètres soient scrupuleusement conservés pour la réalisation des dépôts lors des étapes (1) et (3) afin que la distribution déduite des mesures faites à l'étape (1) soit utilisable pour réaliser l'étape (3).

1) Etape 1 : Distribution d'épaisseur sur un substrat fixe

Pour déterminer la distribution, il est nécessaire de mesurer la distribution en épaisseur de la couche sur toute la surface du substrat. Pour ce faire, une grille métallique à pas d'un millimètre a été placée devant le substrat.

Une fois le dépôt terminé et la grille retirée, la couche se présente sous la forme d'un grand nombre de plots de base carrée comme le montre la figure 4-8.

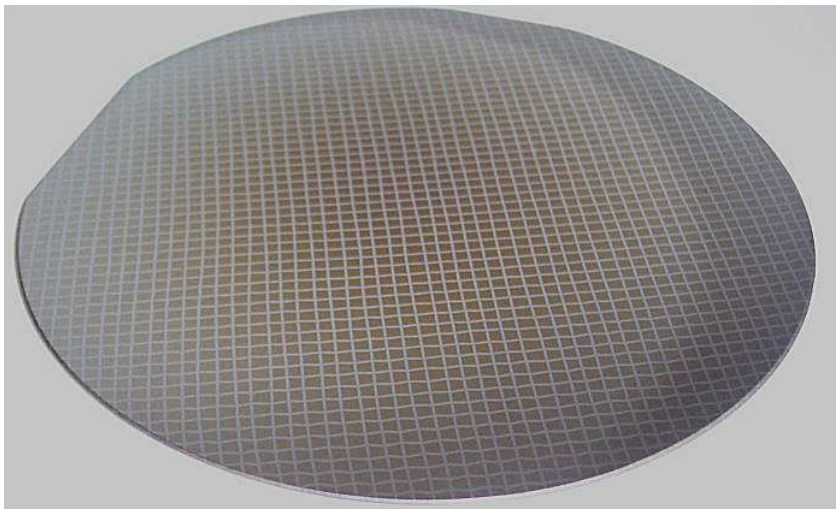


Figure 4-8 : Couche de ta-C déposée sur un wafer de silicium de 4 pouces masqué par une grille de pas 1 mm pour une distance cible - substrat de 5,7 cm

L'épaisseur des plots est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA. Ces mesures permettent d'obtenir la topologie de la surface du dépôt.

Celles-ci ont été tabulées sous EXCEL et comparées avec les distributions en cosinus attendues (cf. figure 4-9).

Evaluation de la puissance du cosinus représentant la distribution angulaire d'épaisseur du dépôt

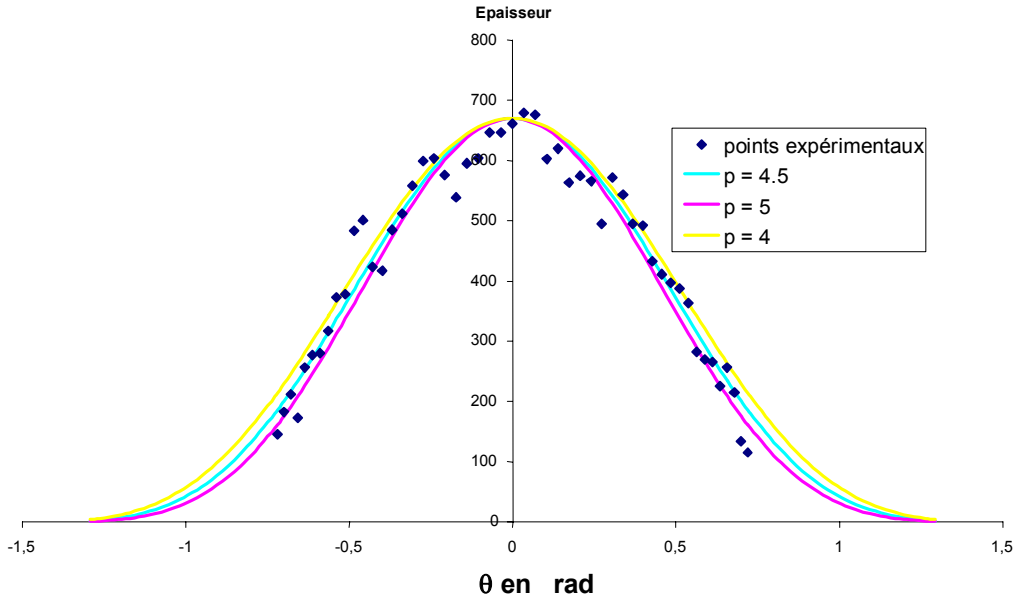


Figure 4-9 : Distribution angulaire en épaisseur des couches

La puissance du cosinus qui apparaît la plus proche des résultats expérimentaux est p = 4,5.

2) Etape 2 : Modélisation de la couche par rotation hors - axe

La puissance du cosinus étant maintenant connue, il est possible de calculer, par intégration numérique, l'intégrale :

$$T(r) = \int_0^{2\pi} T(r, \alpha)\, d\alpha$$

Cette intégration a été réalisée par la méthode de Simpson pour différentes valeurs de décalage t.

Il suffit alors de choisir parmi les décalages modélisés celui qui induit un profil aussi linéaire que possible sur les dimensions désirées (ici 4 pouces de diamètre).

Dans l'exemple choisi, présenté sur la figure 4-10, un décalage de 5cm convient parfaitement.

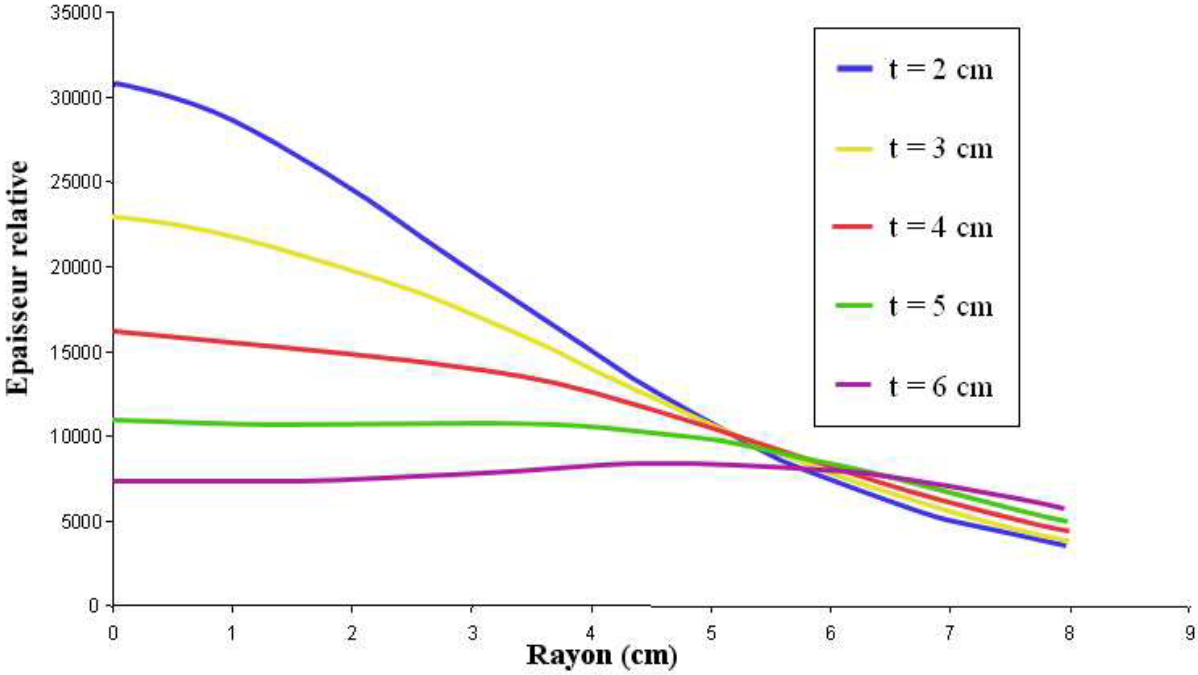


Figure 4-10 : Modélisation de l'épaisseur de la couche pour différents décalages t

3) Etape 3 : Réalisation du dépôt, uniformité en épaisseur et en propriétés

Avant d'entamer le processus de dépôt proprement dit, il s'agit de se mettre dans les conditions d'application du modèle présenté ci-dessus. Pour cela une phase de centrage du substrat est impérative afin de définir correctement la position des centres de rotation O et O'.

Le système de déplacement du substrat ne disposant pas d'un mécanisme d'auto centrage autonome du centre de rotation O du substrat par rapport à l'axe (position O') du panache, il importe de trouver le moyen le plus simple de centrer le dispositif.

Pour cela, sur le dépôt précédent destiné à mesurer la distribution en épaisseur en position fixe, nous déterminons le « centre » de la couche en recherchant le maximum d'épaisseur du dépôt. Ceci définit O' en valeur absolue dans l'espace et nous positionnons le centre de rotation O du substrat à l'aide des déplacements X et Y en fonction des valeurs des paramètres fournies par la modélisation pour obtenir un dépôt uniforme sur les dimensions désirées.

Cette démarche permet de corriger la position arbitraire de l'origine et de disposer d'un repérage d'origine absolu. Ce repérage d'origine étant effectué et O étant correctement positionné par rapport à O', le processus de dépôt est lancé.

A titre d'exemple, un dépôt de "diamant amorphe" a ainsi été réalisé sur un wafer de silicium de 4 pouces (≈ 10 cm de diamètre) en 1h avec une récurrence laser de 20Hz, le film déposé est d'une épaisseur de 250nm uniforme à mieux que 5% sur la totalité de la surface du wafer.

La réalisation du dépôt précédent confirme la validité de l'approche proposée pour réaliser une couche d'épaisseur uniforme en animant le substrat d'une rotation hors - axe.

La méthode est applicable à tout type de dépôt PLD dans la mesure où l'on aura pris soin de déterminer la puissance du cosθ relative au matériau déposé dans des conditions d'ablation bien définies.

CHAPITRE 5 PROPRIETES DES COUCHES DE TA-C DEPOSEES PAR ABLATION LASER

I Introduction sur le matériau

Les différentes formes du carbone :

Le carbone, élément le plus léger de la colonne IV, se distingue des autres éléments de cette colonne par le nombre de ses formes cristallines. Cette propriété est directement liée à la configuration électronique du carbone.

L'atome de carbone compte six électrons, ce qui correspond à la configuration électronique à l'état libre : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; ainsi, la couche la plus externe entourant le noyau compte quatre électrons répartis sur les orbitales 2s et 2p. Pour former une liaison avec un autre atome de carbone, l'un des électrons 2s peut se déplacer dans la sous-couche 2p. Les fonctions d'ondes électroniques résultent alors d'une hybridation entre les orbitales 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ [85]. La figure 5-1 présente les différentes hybridations possibles des orbitales de l'atome de carbone [86].

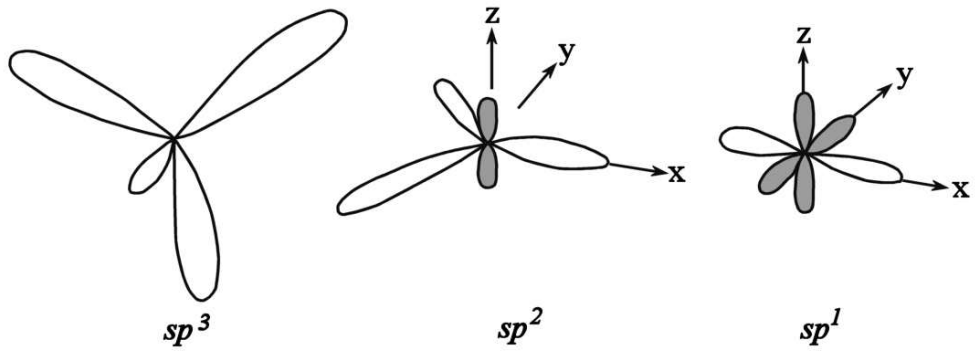


Figure 5-1 : Représentation schématique des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone d'après S. Prawer et al. [86]

Hybridation sp^3 :

Les quatre orbitales hybrides sp^3 du carbone résultent de la superposition linéaire d'une orbitale 2s avec chacune des trois orbitales 2p ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). Ces quatre orbitales sp^3 se partagent les quatre électrons de valence du carbone libre. Cette configuration permet la formation de quatre liaisons σ avec d'autres atomes (en formant un tétraèdre régulier).

Le diamant est composé d'atomes de carbone hybridés sp^3 organisés en une structure formée de deux mailles cubiques faces centrées (cfc) imbriquées (il existe aussi une autre structure cristalline entièrement formée de carbone hybridé sp^3, la lonsdaleite ou diamant hexagonal).

Hybridation sp^2 et sp :

Les trois orbitales hybrides sp^2 résultent de la superposition linéaire d'une orbitale 2s avec respectivement l'orbitale $2p_x$ et l'orbitale $2p_y$. Des quatre électrons de valence du carbone libre, trois d'entre eux occupent les orbitales hybrides sp^2 et participent à des liaisons σ avec d'autres atomes (ces liaisons sont coplanaires et forment entre elles des angles de 120°). L'électron restant sur chaque atome de carbone occupe l'orbitale $2p_z$. Ces orbitales, dans le cas de deux atomes de carbone contigus, présentent un recouvrement latéral partiel (liaison π). La figure 5-2 présente la structure hybridée sp^2 rencontrée dans les plans du graphite.

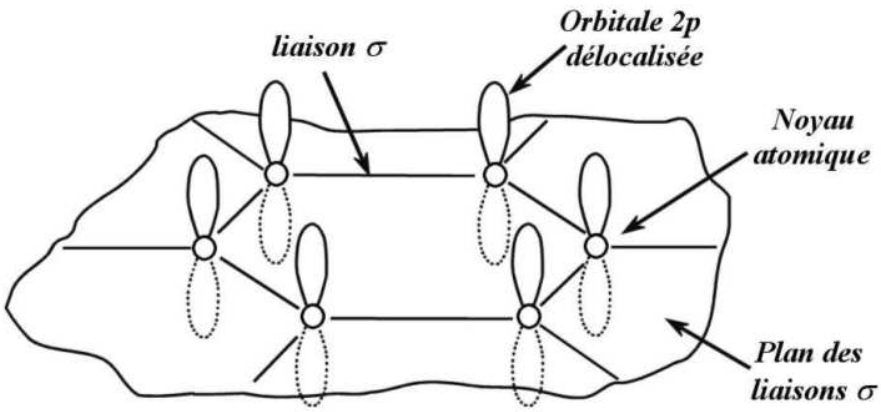


Figure 5-2 : Représentation schématique de la structure hybridée sp^2 du graphite

Il en est de même pour l'hybridation sp (superposition linéaire de l'orbitale 2s et de l'orbitale $2p_z$).

Le carbone tétraédrique amorphe (ta-C)

La dénomination “ carbone amorphe ” (a-C) se rapporte à un grand domaine de matériaux aux propriétés radicalement différentes suivant la proportion d’hybridation sp^3/sp^2 des atomes de carbone (propriétés passant de celles du graphite à celles du diamant). L’acronyme anglo-saxon DLC (pour Diamond-like Carbon) correspond à l’ensemble des couches de carbone amorphe (hydrogénées ou non), possédant une proportion significative d’hybridation sp^3 (cf. figure 5-3) [87].

Le terme carbone tétraédrique amorphe (ta-C) correspond plus précisément aux couches minces de carbone amorphe à forte proportion de sp^3 (autour de 70%) et ne contenant pas d’hydrogène. Elles se caractérisent par une forte dureté, une inertie chimique, une bonne transparence dans l’infrarouge et tout en ne présentant aucun ordre structural à grande distance.

Les propriétés précédemment citées sont liées, au niveau atomique, à la présence de liaisons chimiques fortes entre les atomes de carbone.

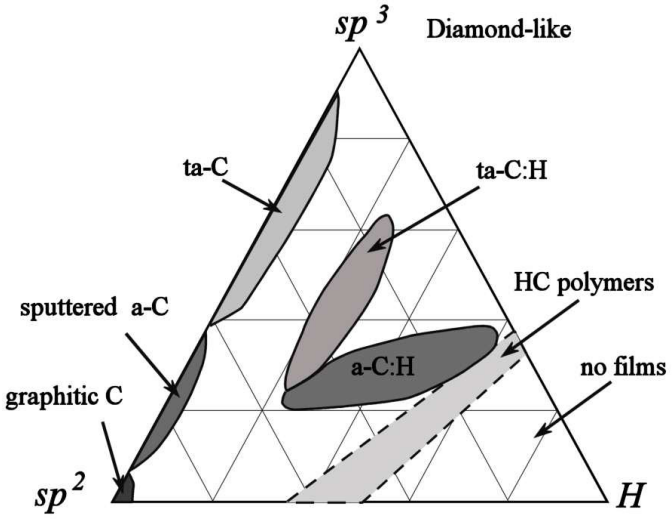


Figure 5-3 : Diagramme de phase ternaire du carbone amorphe d’après A.C. Ferrari et al. [87]

L’appellation ta-C convient particulièrement bien aux couches déposées par PLD étant donné leur caractère très fortement adamantin.

L’optimisation du procédé de dépôt consiste à favoriser la proportion de la phase sp^3 (celle du diamant) par rapport à celle de la phase sp^2 (celle du graphite).

La réalisation de couche de carbone adamantin (en l'absence d'hydrogène) est soumise à deux conditions :

- le dépôt est réalisé à faible température (entre 25 et 100°C)
- le processus de croissance fait intervenir des atomes ou/et des ions carbone d'énergie élevée.

Ainsi, quand l'énergie des particules éjectées est suffisamment importante pour initier la formation des liaisons de type sp^3 et que la mobilité en surface du substrat est réduite du fait de la faible température, les couches présentent les propriétés attendues.

II Transport des espèces dans le panache plasma

Les phénomènes de transport des espèces entre la cible et le substrat jouent un rôle primordial sur la formation des couches et leur qualité. Pour comprendre et identifier la nature de la croissance, il est nécessaire de connaître les énergies cinétiques des atomes et des ions arrivant sur la surface ainsi que leurs évolutions avec la fluence laser.

Notre étude s'articulera en deux parties :

- L'identification des espèces radiatives présentes dans le panache par spectroscopie optique d'émission
- L'évaluation de l'énergie cinétique des espèces par imagerie directe résolue spectralement et temporellement

1) Spectroscopie optique d'émission du panache

L'étude complète des raies d'émission entre 300 et 900nm révèle la présence de trois espèces radiatives du carbone (C^*, C^{+*} et C^{++*}) [88,89]. Les raies les plus intenses détectées dans le domaine spectral du monochromateur sont présentées dans le tableau 5-1.

C I	505.2nm	$2s^2.2p.(2P^*).4p \rightarrow 2s^2.2p.(2P^*).3s$
	833.5nm	$2s^2.2p.(2P^*).3p \rightarrow 2s^2.2p.(2P^*).3s$
C II	283.7nm	$2s^2.(1S).3p \rightarrow 2s.2p^2$
	299.3nm	$2s^2.(1S).5f \rightarrow 2s^2.(1S).3d$
	387.6nm	$2s.2p.(3P^*).4f \rightarrow 2s.2p.(3P^*).3d$
	391.9nm	$2s^2.(1S).4s \rightarrow 2s^2.(1S).3p$
	407.5nm	$2s.2p.(3P^*).4f \rightarrow 2s.2p.(3P^*).3d$
	426.7nm	$2s^2.(1S).4f \rightarrow 2s^2.(1S).3d$
	513.3nm	$2s.2p.(3P^*).3p \rightarrow 2s.2p.(3P^*).3s$
	588.9nm	$2s^2.(1S).4p \rightarrow 2s^2.(1S).3d$
	657.8nm	$2s^2.(1S).3p \rightarrow 2s^2.(1S).3s$
	723.6nm	$2s^2.(1S).3d \rightarrow 2s^2.(1S).3p$
C III	317.0nm	$2s.5p \rightarrow 2s.4s$
	464.7nm	$2s.3p \rightarrow 2s.3s$

Tableau 5-1 : Raies les plus intenses observées dans le domaine spectral 300 à 900 nm à la fluence de 100 J/cm^2

A 100 J/cm^2, le spectre d'émission est dominé par la transition à 426nm de l'ion C^{+*} d'où la couleur « bleu – violet » du panache d'ablation observée à l'œil.

Aucune émission des molécules C_2 (bande de Swan [90]) n'a été observée dans la gamme de fluence étudiée (entre 10 et 1000J/cm^2) ce qui est en accord avec les observations de T. Ikegami et al. [91] et celles faites antérieurement au laboratoire.

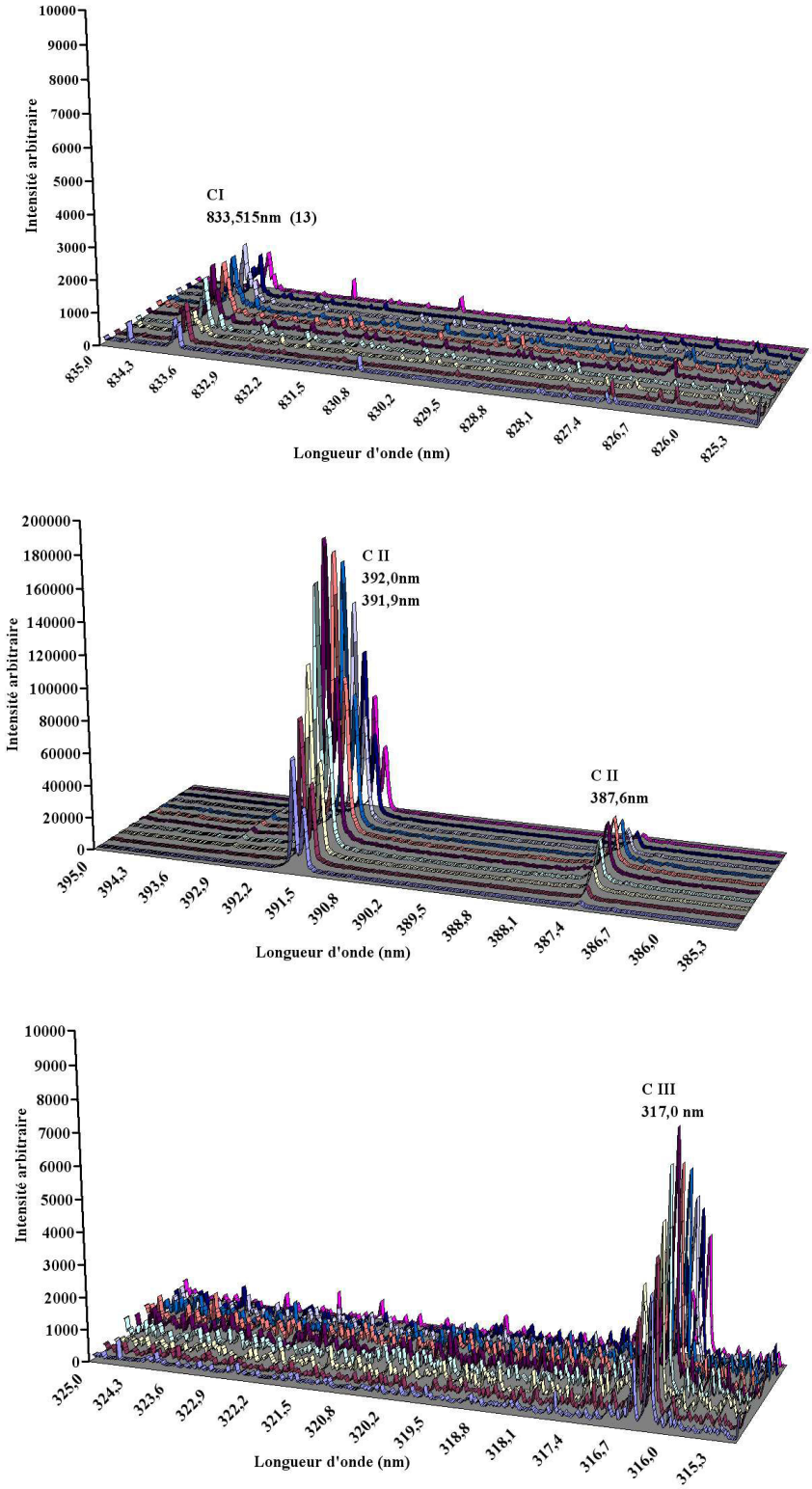


Figure 5-4 : Spectres résolus spatialement d'une tranche de plasma au-dessus d'une cible de carbone vitreux pour une fluence de 50J/cm^2 (Délai 100ns, porte 10ns) correspondant à l'émission respective de C^*, C^{+*} et C^{++*}

2) Imagerie du panache au dessus d'une cible de carbone

Le filtre accordable, placé devant la caméra ICCD, permet de distinguer les neutres (CI centré sur 505nm) et les ions (CII 427nm et CIII 465nm) parmi l'ensemble des espèces radiatives dans le panache plasma.

Les vitesses des espèces radiatives dans le panache ont été mesurées dans le cas de cibles de graphite et de carbone vitreux ainsi que pour différentes fluences laser par « temps de vol spectroscopique ».

Comme l'enseignent les résultats de Chantal Germain sur l'étude du plasma (par collecteur d'ions et dispositif de mesure de temps de vol), la chronologie de l'éjection des particules lors de l'interaction du laser sur une cible de graphite se déroule comme suit (cf. figure 5-5) :

(1) Ejection des premiers électrons par effet photoélectrique

(2) Accélération d'ions dans la zone de charge d'espace créée par le départ des électrons

(3) Départ du nuage constitué d'un mélange d'électrons et d'ions globalement neutre

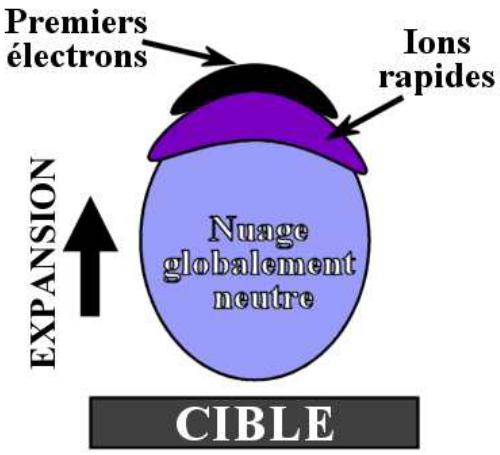


Figure 5-5 : Représentation schématique des différentes populations cinétiques dans le panache (d'après C. Germain [8])

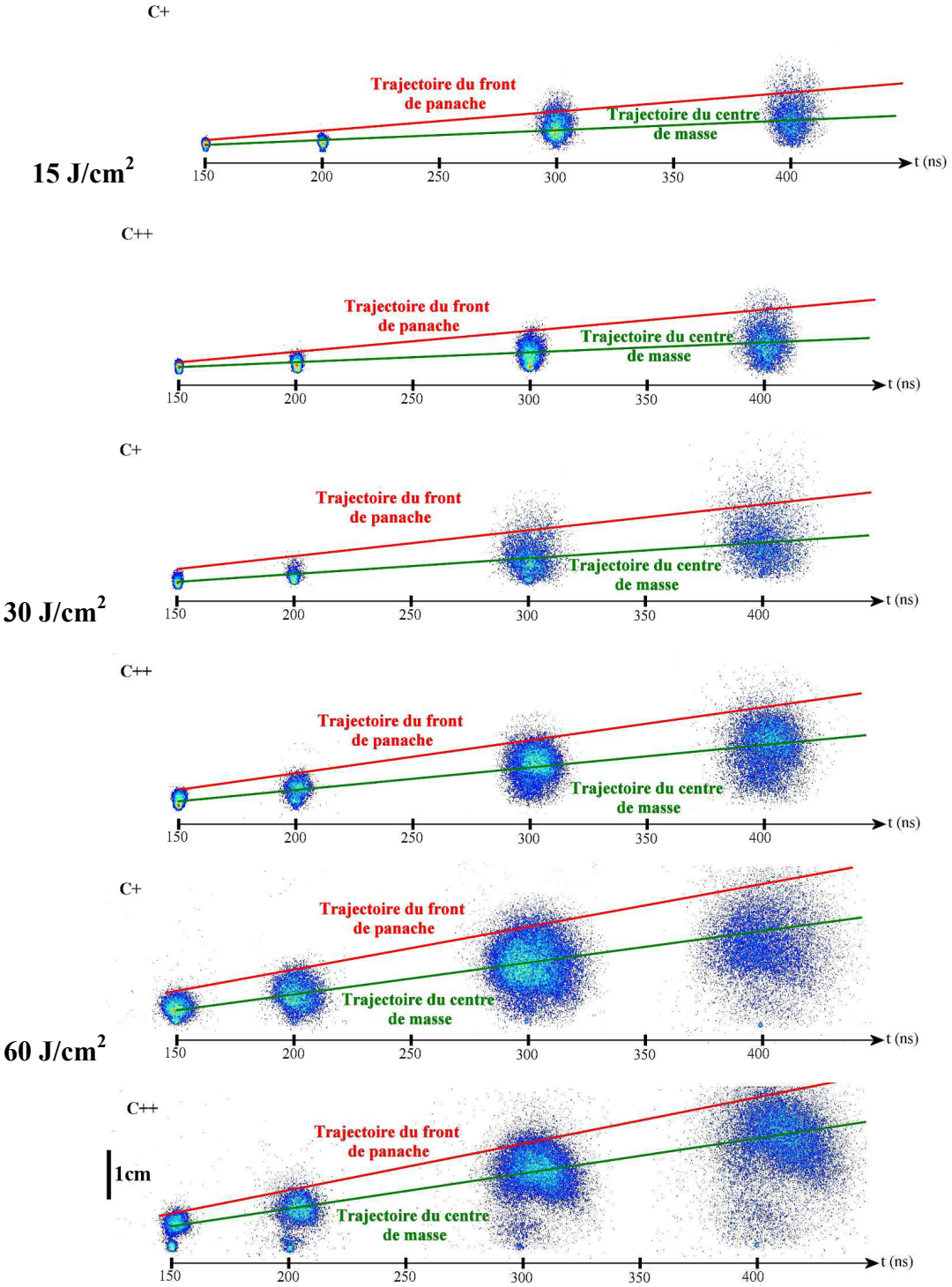


Figure 5-6 : Chronologies de l'expansion des espèces radiatives C^{+} et C^{++} dans le panache pour différentes fluences laser

Ainsi, deux populations cinétiques d'espèces (ions et atomes) éjectées peuvent être distinguées sur nos images du panache comme représenté sur la figure 5-6 :

- Les ions rapides créés dans les premiers instants de l'interaction associés au front du panache
- La seconde correspondant au corps du panache plasma et qui peut être associée au mouvement du centre de masse du panache

La mesure des vitesses des différentes populations de particules en fonction de la fluence laser permet d'établir la figure 5-7.

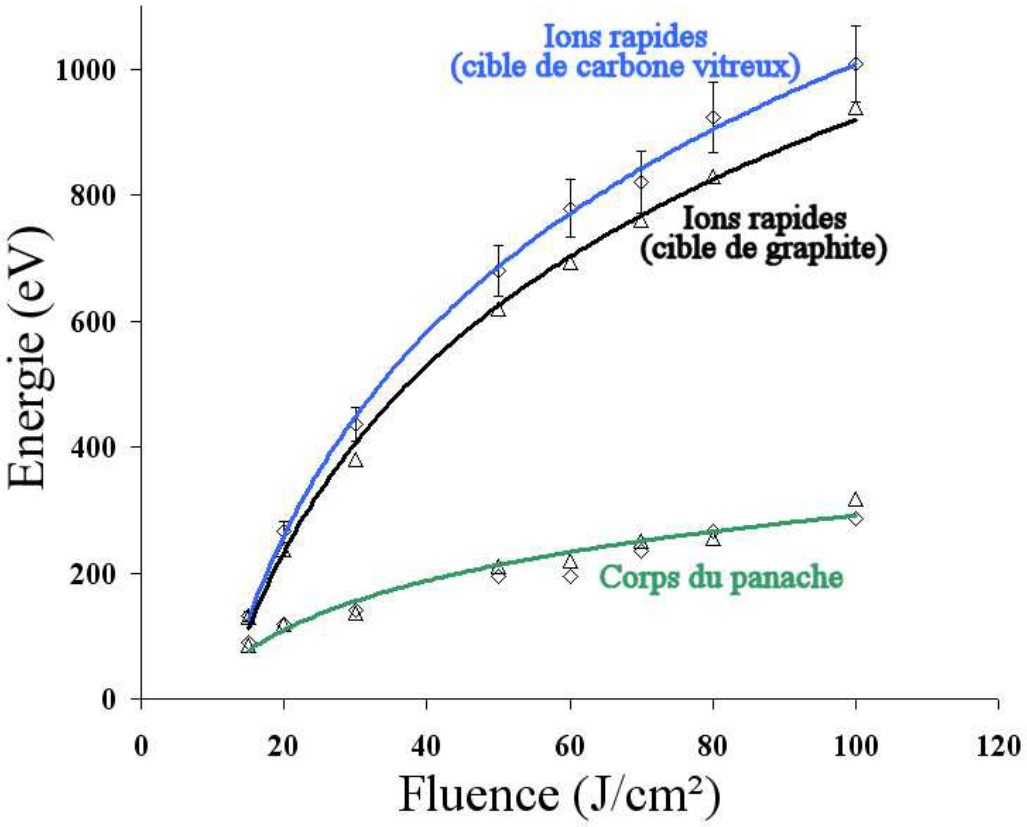


Figure 5-7 : Energie cinétique des ions en fonction de la fluence laser

L'évolution de l'énergie cinétique des ions est similaire (aux incertitudes près) dans le cas des deux natures de cible. Les énergies des ions les plus rapides évoluent fortement avec la fluence laser jusqu'à atteindre 1 keV à la fluence de 100 J/cm^2. Les énergies mesurées sont en accord avec les résultats de Haverkamp et al obtenus avec une triple sonde de Langmuir [92] et très proches de celles obtenues par K. J. Koivusaari jusqu'à la fluence de 50 J/cm^2 (mesures par temps de vol) [93]. Au-delà de 50 J/cm^2, K. J. Koivusaari trouve un plateau pour l'énergie cinétique des ions à environ 500 eV.

III Structure des films de ta-C

1) Analyse par microscopie électronique à transmission des couches

Il existe très peu de résultats MET sur des couches de ta-C déposées par ablation laser dans la littérature sans doute à cause de la difficulté rencontrée pour préparer les échantillons. Les clichés MET, réalisés au LETI, présentés dans ce paragraphe, sont issus des travaux de J. Baylet menés sur des couches déposées par ablation laser dans notre laboratoire [94].

Nous ne présenterons que les résultats de couches analysées sans amincissement ionique ; cette préparation changeant la nature même du matériau (l'énergie des ions induisant une graphitisation de la couche).

Les couches de carbone ont été déposées en utilisant des cibles de graphite, à la fluence de 1000 J/cm^2, sur silicium recouvert d'un film de molybdène. Pour décoller la couche de ta-C, le film de molybdène a été dissout dans une solution de « chrome etch » (mélange de sulfate de cérium et d'acide sulfurique). La couche est récupérée sur une grille de cuivre puis rincée et séchée avant d'être analysée. La figure 5-8 présente une vue plane de la couche. De petits grains de graphite, formés de quelques plans seulement, sont discernables sur l'image. Leur taille peut être estimée à 20 Å. Le reste de l'image se compose d'une phase amorphe qui occupe la majeure partie de la couche.

Sur la figure 5-9, le diagramme de diffraction est formé de trois anneaux :

- Le premier, attribué au graphite, correspond à une distance d = 3,32 Å. Il est peu intense signe de la faible proportion de phase graphite dans la couche
- Les deux autres à d = 2,13 Å et d = 1,18 Å sont la réponse de la phase amorphe (les analyses XPS prouvent que la présence des liaisons triples C≡C ne peut pas être invoquée pour expliquer l'anneau à 1,18 Å)

Conclusion :

Il apparaît que les films déposés sont constitués d'un composite nanostructuré. Dans une matrice de carbone hybridé sp^3, les clichés MET ont permis d'identifier de petits agrégats constitués de morceaux de plan graphite (diamètre ~ 20 Å). Ainsi ce matériau nanostructuré se présente donc sous la forme d'une matrice fortement isolante (composée de carbone hybridé sp^3) dans laquelle sont disséminés de petits agrégats conducteurs (carbone hybridé sp^2). Une telle constitution laisse présager des propriétés électriques inhabituelles sous champ, notamment une possible conduction par sauts entre les agrégats.

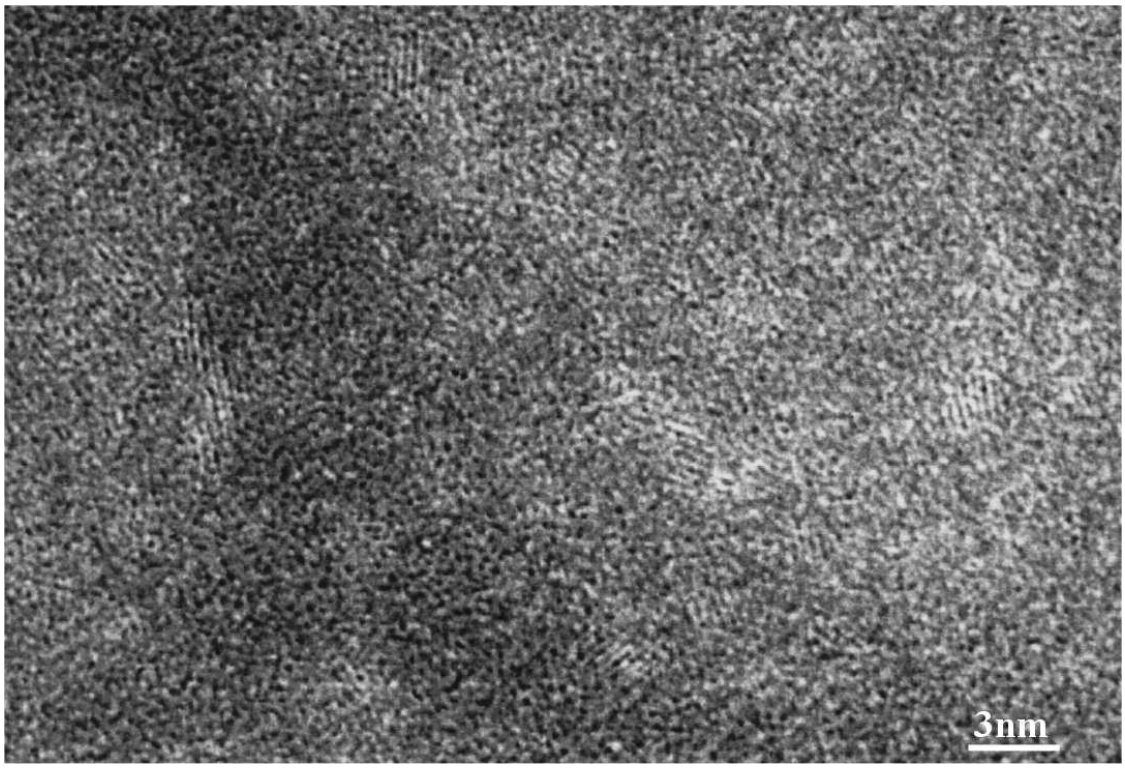


Figure 5-8 : Image MET haute résolution en vue plane avec préparation sans amincissement d'une couche de ta-C déposée à 1000 J/cm^2 avec une cible de graphite, à température ambiante

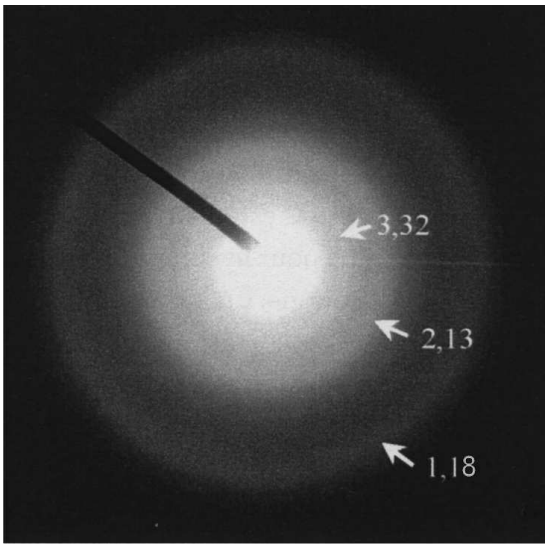


Figure 5-9 : Diagramme de diffraction du même échantillon non aminci

2) Analyse de la structure par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un moyen non destructif de caractériser les couches minces de carbone. L'analyse Raman est particulièrement sensible aux irrégularités telles que la présence de cristaux de petite taille dans une matrice cristallisée ou non [95].

Ces caractéristiques en font une technique d'analyse couramment utilisée pour l'étude des matériaux amorphes à base de carbone telles que les couches de carbone amorphe hydrogéné (a-C : H) ou de carbone tétraédrique (ta-C) aussi bien que pour le diamant ou le graphite [96,97,98,99].

- Nous avons réalisé une série de films avec des cibles de graphite et de carbone vitreux pour des fluences allant de 10 à 1000 J/cm^2. Ces films ont été déposés sur des morceaux de silicium clivés à partir d'un même wafer (nettoyage habituel).

Toutes les couches ont été déposées à température ambiante et sous ultravide (soit une pression avant dépôt d'environ 10^{-5} Pa) ; le temps de dépôt de chaque couche a été estimé afin d'avoir la même épaisseur pour la série de films (~100nm).

Profondeur d'absorption du laser dans les couches de ta-C

Le coefficient d'absorption d'un matériau absorbant est lié à la partie complexe k de l'indice de réfraction:

$$\alpha = \frac{2 \cdot \omega \cdot k}{c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} = \frac{2}{\delta_a} \qquad \text{Éq. 5.1}$$

où δ_a est la longueur d'absorption du matériau (épaisseur de peau).

Ainsi, la valeur du coefficient d'extinction k à 514 nm obtenue par ellipsométrie nous permet d'estimer la profondeur d'absorption du rayonnement laser dans le film de ta-C :

$$\delta_a = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot k} = \frac{5{,}14.10^{-7}}{2 \cdot \pi \cdot 0{,}09} = 9.10^{-7}\,\text{m} \text{ soit environ } 1\ \mu\text{m}$$

Ainsi, la profondeur d'absorption est très supérieure à l'épaisseur des couches étudiées.

Spectres Raman sur des couches de ta-C par ablation laser :

Pour une même fluence laser, les spectres Raman des couches déposées avec des cibles de graphite et de carbone vitreux sont similaires [100]. C'est pourquoi, nous ne présentons sur la figure 5-11 que les spectres obtenus avec une cible de carbone vitreux.

Les spectres Raman des couches de carbone amorphe présentent un très large pic traduisant une structure majoritairement amorphe en accord avec d'autres études Raman de couches réalisées par ablation laser [101,102].

La spectroscopie Raman, avec des photons dans le domaine du visible, sur des couches de carbone amorphe ne permet pas, contrairement à son homologue dans le domaine ultraviolet [103,104], de mettre en évidence les atomes de carbone d'hybridation sp^3. En effet, la section efficace de diffusion Raman du diamant est environ 50 fois plus faible que celle du graphite dans le domaine visible. Ainsi le signal, généré par les liaisons sp^3, est généralement noyé dans le signal des liaisons sp^2. C'est ce que nous observons sur les spectres (ou plutôt ce que nous n'observons pas). En effet, sur les spectres présentés, aucun pic ne permet de mettre en évidence la présence de carbone hybridé sp^3 dans nos couches.

Les informations que nous pourrons directement retirer de l'étude de tels spectres Raman seront donc relatives au carbone hybridé sp^2.

Remarque :

L'intensité du pic correspondant au silicium (le substrat) sur la figure 5-11 diminue lorsque la fluence laser augmente alors que les couches comparées sur cette figure ont les mêmes épaisseurs ; ce comportement traduit donc une dégradation de la transparence de la couche avec l'accroissement de la fluence.

Décomposition de spectre Raman en « pic G » et en « pic D » :

La forme du large pic attribuable au carbone amorphe peut s'expliquer par la superposition de deux pics, le pic G et le pic D :

- Le pic G (pour Graphite) correspond au mode de vibration dans les plans graphite (phonons E_{2g}).
- Le pic D (pour « Disordered ») est en relation avec la présence de petits grains de graphite, cependant l'origine de ce pic D est encore sujette à controverse [105].

Ce pic D est d'autant plus intense que la taille des grains diminue. Le rapport des surfaces des pics I_D/I_G est donc un moyen pour mesurer l'ordre à grande distance dans le graphite. Il est nul pour le graphite monocristallin et augmente avec la diminution de la taille des grains dans la couche (notée L_a).

La comparaison des mesures par diffraction des rayons X avec la valeur du rapport I_D/I_G a permis à Tuinstra et Koenig d'établir une relation expérimentale [106,107,108,109] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c_1}{L_a} \qquad \text{Éq. 5.2}$$

Le domaine de validité de cette relation permet de mesurer des tailles de grains jusqu'à 20Å. En dessous de 20Å, une autre relation a été établie par A.C. Ferrari et al [110], pour les couches de ta-C :

$$\frac{I_D}{I_G} = c_2 \cdot L_a^2 \qquad \text{Éq. 5.3}$$

La figure 5-10 représente ces résultats sur une seule et même courbe.

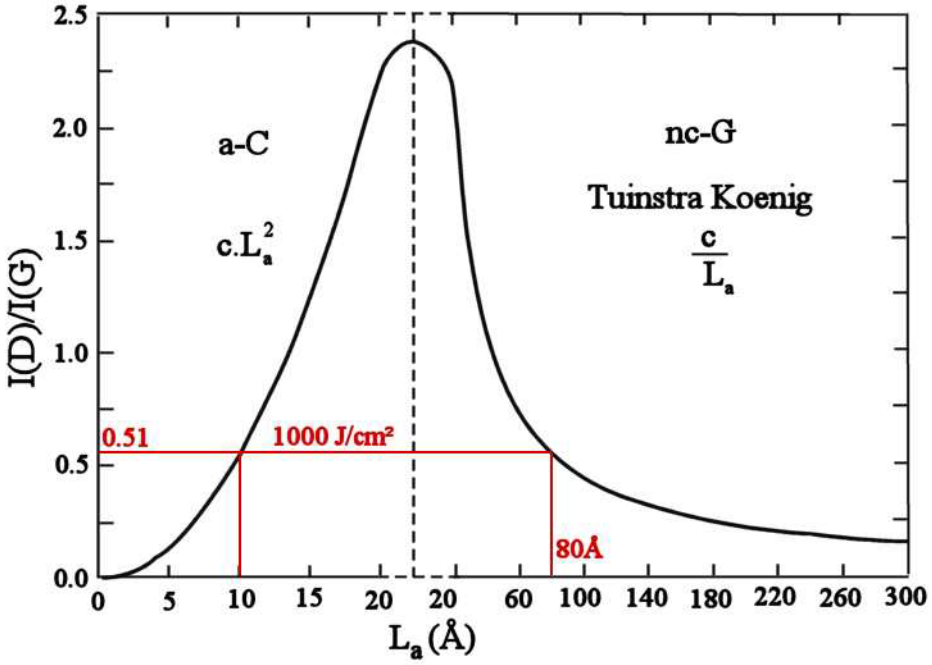


Figure 5-10 : Variation du rapport des intensités des pics Raman I_D/I_G en fonction de la taille des agrégats sp^2 d'après A.C. Ferrari et al. [110]

Sur la Figure 5-11 nous avons tracé, pour chaque fluence, les lorentziennes représentant les pics G et D qui s'ajustent au mieux avec le spectre expérimental. Les résultats de l'ajustement des spectres sont présentés dans le tableau 5-2.

Fluence (J/cm^2)		10	30	50	100	1000
Pic G	Position (cm^{-1})	1566	1565	1564	1564	1560
	Largeur (cm^{-1})	218	215	192	187	191
	Intensité	870	1040	1970	1880	2540
Pic D	Position (cm^{-1})	1309	1316	1388	1387	1402
	Largeur (cm^{-1})	136	141	255	259	278
	Intensité	101	123	515	582	895
I_D / I_G		0,067	0,076	0,35	0,43	0,51

Tableau 5-2 : Résultats de la décomposition des spectres Raman en pics G et D

Les valeurs du rapport I_D / I_G trouvées augmentent avec la fluence. La relation de Tuinstra Koenig conduit pour le spectre de la couche déposée à 1000 J/cm^2, à des tailles d'agrégats sp^2 voisines de 80Å. Cette valeur est éloignée de celle observée sur les clichés MET d'une couche réalisée à la même fluence (~20 Å).

Avec la relation établie, pour des couches de ta-C par Ferrari et al, nous obtenons, pour la couche déposée à 1000 J/cm^2, une taille de 10Å plus proche de la taille observée par MET. Si l'on en croit cette même relation, l'augmentation de la fluence laser s'accompagnerait d'une croissance de la taille des agrégats sp^2 dans la matrice sp^3.

De récentes analyses par résonance de spin électronique (ESR) réalisées par Mr Malek Tabbal (Université de Beirut, Liban) sur nos couches confirment ce comportement des groupements de carbone sp^2 avec l'augmentation de fluence laser.

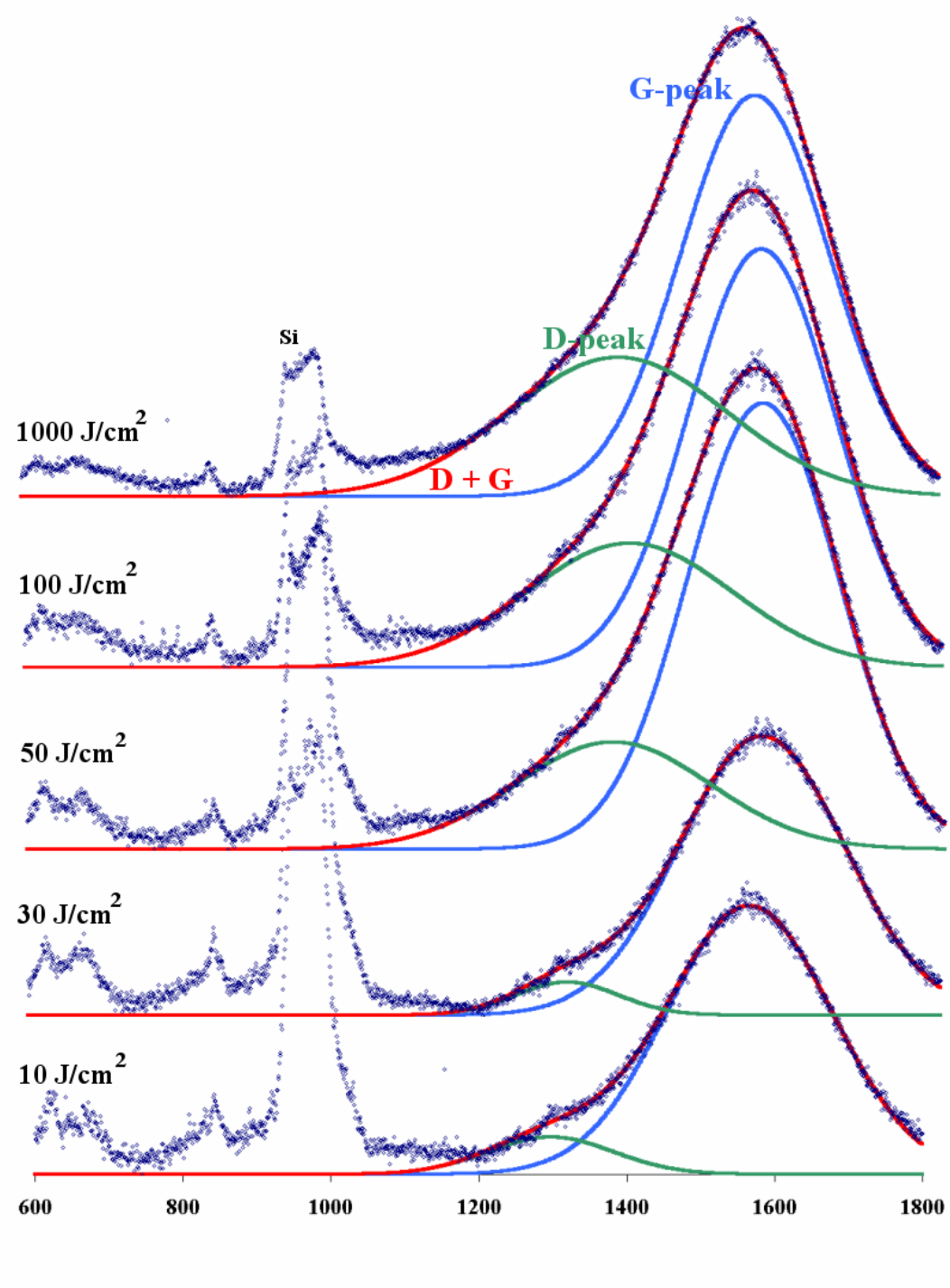


Figure 5-11 : Spectres Raman de couches de ta-C réalisées à différentes fluences (décomposition de chaque courbe en pic G, en bleu, et pic D, en vert) déposées sur silicium à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

De plus, on constate que la position du pic G est décalée vers les faibles nombres d'onde lorsque la fluence augmente.

J. K. Shin et al [111] associent ce déplacement du pic G à la réduction des contraintes compressives dans les couches. La corrélation entre les contraintes compressives et le déplacement du pic G a été établie d'une manière originale. En gravant le substrat de silicium en face arrière, J.K. Shin récupère une couche libérée des contraintes compressives. L'étude a donc été menée en comparant les spectres Raman des couches contraintes déposées sur silicium avec ceux réalisés dans les mêmes conditions expérimentales mais dont les contraintes ont été relaxées en se « débarrassant » du substrat. Ces résultats sont présentés dans la figure 5-12.

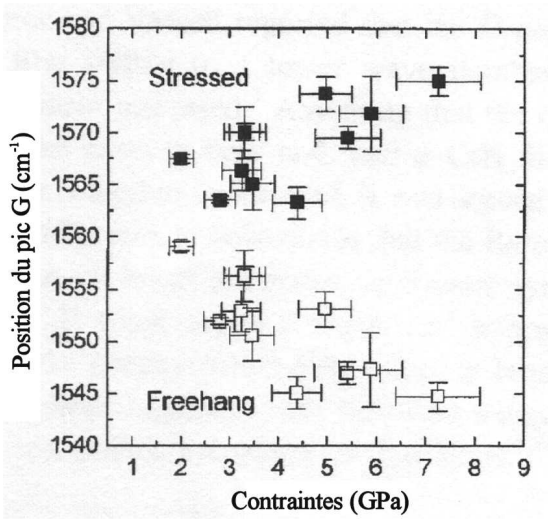


Figure 5-12 : Positions des pics G des couches contraintes (carrés pleins) et des couches relaxées correspondantes (d'après J.K. Shin et al. [111])

Dans le cas de notre série de couches, la position du pic G varie entre 1560 cm^{-1} (à la fluence de 1000 J/cm^2) et 1566 cm^{-1} (à 10 J/cm^2) correspondant à des contraintes compressives inférieures à 5GPa sur la courbe présentée figure 5-12.

Dans les chapitres précédents, nous avons pu voir que l'augmentation de la fluence s'accompagnait d'une élévation de l'énergie des espèces éjectées et plus particulièrement des ions. Ainsi, le décalage observé de la position du pic G avec la fluence laser correspond à la diminution des contraintes compressives avec l'augmentation de l'énergie des ions. Les ions rapides, produits à forte fluence, ont donc pour effet de relaxer les contraintes dans la couche.

Fonctions de Breit-Wigner-Fano :

Une approche différente de la décomposition en pics G et D des spectres Raman est proposée par Prawer et al [112]. Elle consiste à décrire le spectre avec une fonction de Breit-Wigner-Fano (BWF). L'intensité diffusée en fonction de la fréquence s'exprime alors :

$$I(\omega) = \frac{I_0\left[\frac{1+2(\omega-\omega_0)}{Q\Gamma}\right]^2}{1+\left[\frac{2(\omega-\omega_0)}{\Gamma}\right]^2} \qquad \text{Éq. 5.4}$$

avec I_0 l'intensité maximum du pic, ω_0 sa position, Γ sa largeur à mi-hauteur et 1/Q un coefficient de couplage. Quand Q tend vers l'infini, cette expression tend vers une lorentzienne symétrique.

La figure 5-13 présente la même série de spectres, en fonction de la fluence, ajustées avec des fonctions de BWF ; les paramètres de ces ajustements sont portés dans le tableau 5-3.

La position ω_0 du pic simulé par la fonction de BWF se rapproche de la valeur théorique de la position du pic G du graphite non contraint (1580 cm^{-1}).

Fluence (J/cm^2)	10	30	50	100	1000
I_0	998	1156	2495	2460	3380
Q	-12	-10	-6	-5	-4
Γ	276	269	282	279	294
ω_0	1580	1583	1581	1582	1580

Tableau 5-3 : Coefficients de la fonction BWF correspondant aux meilleurs ajustements sur nos spectres Raman.

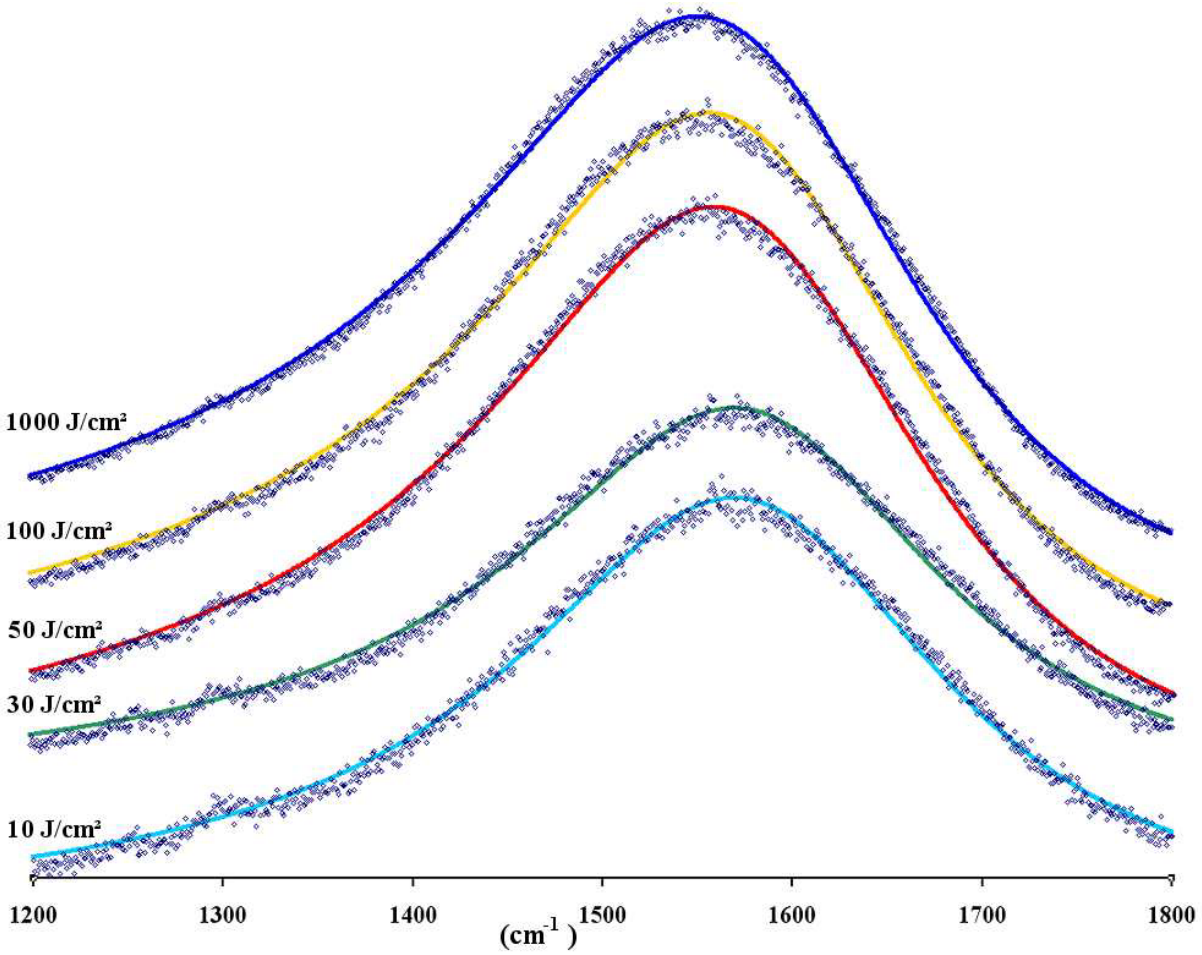


Figure 5-13 : Spectres Raman et simulations BWF de couches de ta-C réalisées à différentes fluences laser (entre 10 et 1000 J/cm^2) déposées sur silicium à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

En reportant les résultats des ajustements de nos spectres avec des fonctions BWF, donnés dans le tableau 5-3, sur les graphiques de la figure 5-14, nous obtenons :

- La position du pic simulé n'évolue pas significativement avec la fluence laser; celui-ci restant stable autour de 1580 cm^{-1} ce qui correspond, sur la courbe de Prawer et al., à un taux sp^3 / sp^2 de 50%.
- Les valeurs du coefficient de couplage obtenues pour nos couches correspondent à des films riches en hybridation sp^3 (entre 77 et 60% d'hybridation sp^3).

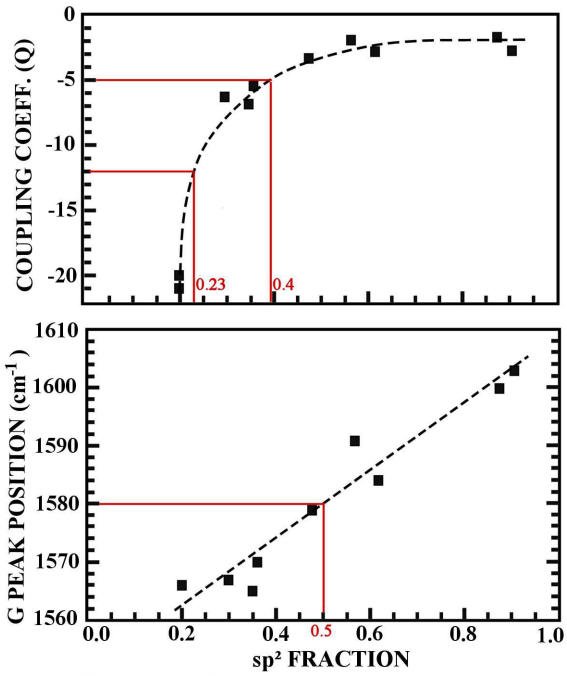


Figure 5-14 : Coefficient de couplage et position du pic G en fonction du taux de sp^2 d'après Prawer S. et al. [112]

Un facteur Q voisin de -20 est un indicateur fiable de la qualité adamantine des couches [113] De plus, la valeur du coefficient de couplage Q augmente lorsque la fluence diminue ce qui correspond à un enrichissement en phase sp^3.

3) Analyses XPS

Ces analyses ont été réalisées par B. Angleraud au laboratoire LPCM-IMN de Nantes.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, les spectres XPS des couches de carbone nous donnent deux types d'information :

- Sur la nature et la proportion des éléments présents dans la couche
- Sur l'état d'hybridation des atomes de carbone [114].

Toutefois, il faut garder à l'esprit que cette analyse ne porte que sur une très faible épaisseur en surface (entre 1 et 5nm).

Les calculs de composition des films (à savoir la présence des éléments O et C) sont effectués en tenant compte des facteurs de sensibilité des éléments sur la machine (sans avoir recours à une véritable calibration)

Pour mesurer la proportion des hybridations sp^2 et sp^3 dans la couche, il faut étudier la position du pic 1s du carbone (noté pic C1s) [115]. On effectue sa décomposition en deux composantes principales l'une correspondant aux liaisons sp^2 (aux basses énergies) la seconde correspondant aux liaisons sp^3. Le rapport de leurs surfaces respectives donne la proportion des hybridations dans la couche.

Il est cependant délicat de travailler avec les positions absolues des pics du graphite et du diamant étant donné que les effets de charge lors de la mesure modifient la position de ces pics.

La décomposition du spectre C1s en deux pics, séparés d'environ 0,8eV semble être une méthode valable pour discerner les composantes sp^2 et sp^3 [116].

L'incertitude absolue sur l'évaluation de la proportion sp^3 / sp^2 due à la décomposition du pic C1s est estimée à moins de 5%.

Dans le même esprit que pour les analyses Raman évoquées précédemment, nous avons déposé une série de couches réalisées à différentes fluences, avec des cibles de graphite et de carbone vitreux. Toutes les couches ont été déposées sous ultravide et à température ambiante suivant la même procédure de nettoyage que pour la série passée au Raman.

La figure 5-15 présente les spectres XPS les plus caractéristiques obtenus à des fluences laser de 10, 50 et 100 J/cm^2 et avec une cible de carbone vitreux et une cible de graphite.

Notre étude a porté sur une série de 8 échantillons dont les conditions de dépôt et les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 5-4.

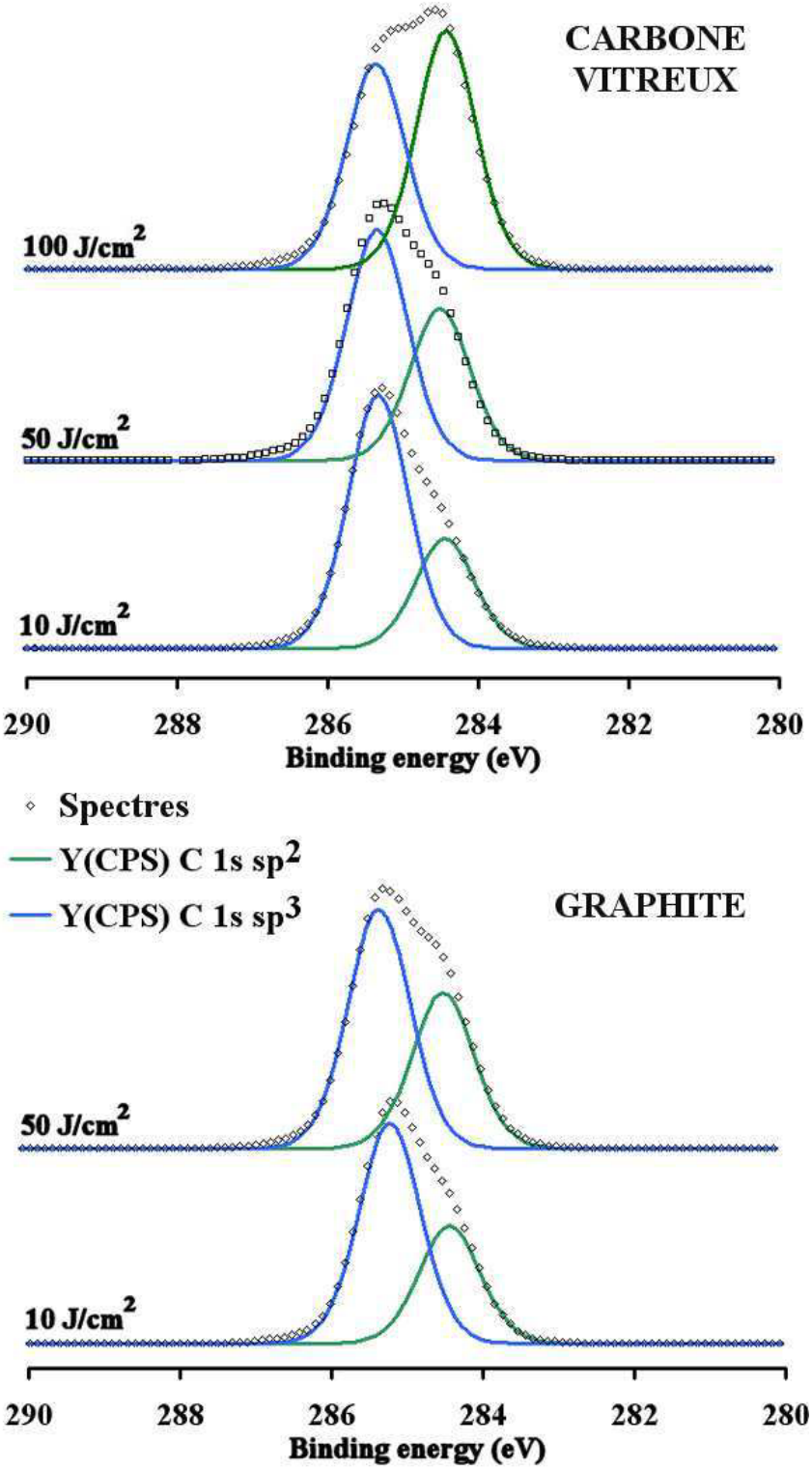


Figure 5-15 : Spectres XPS de couches de ta-C déposées à différentes fluences avec des cibles de carbone vitreux et de graphite (décomposition en 2 pics) sur silicium à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

En premier lieu, ces résultats montrent la similitude des caractéristiques des couches réalisées avec les cibles de graphite et celles de carbone vitreux (mêmes proportions sp^3 / sp^2 pour la même fluence).

	XPS0	**XPS1**	**XPS2**	**XPS3**	**XPS4**	**XPS5**	**XPS6**	**XPS7**
Cible :	Vitreux	Vitreux	Vitreux	Vitreux	Graph.	Graph.	Graph.	Graph.
Fluence J/cm^2	100	50	20	10	10	20	50	100
%sp^2	54	45	39	30	34	39	44	53
%sp^3	46	55	61	70	66	61	56	47

Tableau 5-4 : Estimation par XPS des taux d'hybridation sp^3 en fonction de la fluence et de la nature de la cible.

Avec la diminution de la fluence, on observe, dans les deux cas, un enrichissement en carbone hybridé sp^3 de la couche. Ce comportement est l'inverse de celui décrit par Mérel et al [117] (dans des conditions similaires et avec le même type de laser) mais pour des densités de puissance moindres.

Nos mesures sont reportées avec celles de M. Mérel et al sur la figure 5-16. L'ensemble des résultats tendrait à faire apparaître l'existence d'un maximum pour le taux de sp^3 à une intensité laser voisine de 1 GW/cm^2 (correspondant à une fluence d'environ 20 J/cm^2).

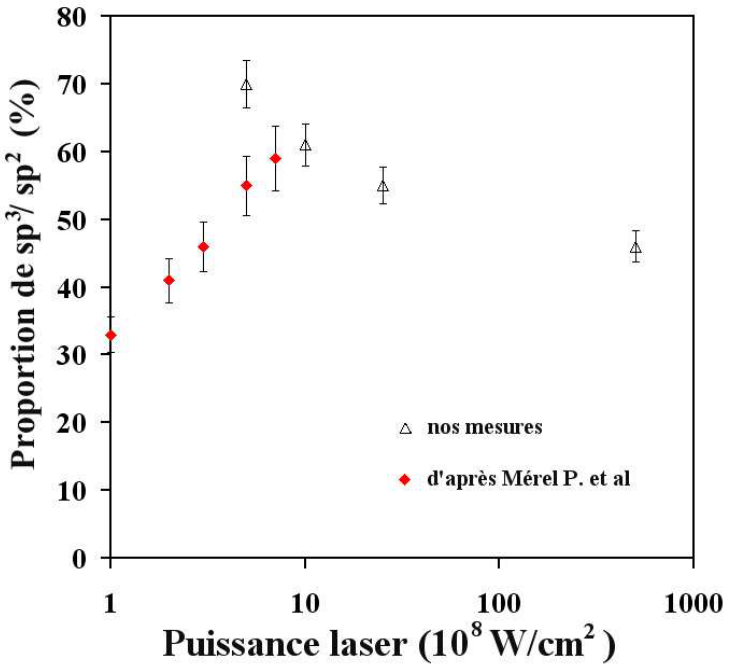


Figure 5-16 : Proportion de carbone hybridé sp^3 évaluée par XPS en fonction de la densité de puissance laser (d'après nos mesures et les travaux de Mérel et al. [117])

Toutefois, comme nous avions pris la précaution de le rappeler plus haut, l'XPS n'analyse qu'une fine zone sous la surface de l'échantillon. Or, il n'est pas certain que les propriétés des couches de ta-C soient les mêmes en surface et dans le « volume ». En effet, de nombreuses études récentes décrivent une nature préférentiellement graphitique en surface [118] et ce particulièrement pour les couches déposées par ablation laser [119,120].

Une série d'analyses XPS a été réalisée en modifiant l'incidence du faisceau d'analyse. Dans le principe, il est possible, en jouant sur l'incidence d'analyser la couche plus ou moins profondément [121]. Des variations sont bien observées suivant l'incidence du faisceau d'analyse mais elles sont peu significatives.

4) Conclusion

Par analogie avec la structure du silicium amorphe [122], il est possible de décrire la matrice amorphe de carbone hybridé sp^3 (matrice de « diamant amorphe ») comme suit :

Chaque atome de carbone est lié à ces quatre plus proches voisins par des liaisons covalentes (superposition des orbitales sp^3) dans une structure tétraédrique régulière presque parfaite (de petites variations de distance et d'angle sont possibles)

Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des liaisons covalentes communes (cf. figure 5-17) mais, contrairement à la phase cristalline du diamant, cette liaison à une totale liberté de rotation. Cette propriété rend possible des agencements tridimensionnels complexes des tétraèdres avec de nombreuses distorsions induisant l'apparition de défauts sous la forme de liaisons pendantes.

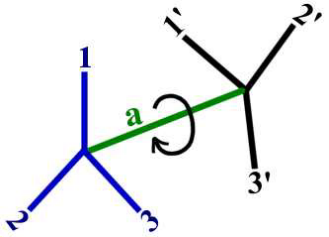


Figure 5-17 : Arrangement des tétraèdres dans une structure amorphe, les tétraèdres 123 et 1'2'3' peuvent tourner autour de leur liaison commune (a)

Dans cette matrice amorphe sont présents des agrégats de graphite de taille nanométrique comme nous l'ont montré les images MET.

Les analyses XPS ont permis d'estimer la proportion d'hybridation sp^3 dans les couches en fonction de la fluence. Les couches déposées à 10 J/cm^2 présentent le plus haut taux d'hybridation sp^3, ce taux diminuant avec l'augmentation de la fluence.

Les caractéristiques des films minces obtenus à partir de cibles de carbone vitreux et de cibles de graphite polycristallin sont similaires exception faite de la contamination par les particules condensées. Ainsi, pour des fluences inférieures à 100 J/cm^2, les couches réalisées avec une cible de carbone vitreux sont presque totalement exemptes de contamination par les particules microniques de graphite.

IV Croissance des couches de ta-C par ablation laser

1) Brève revue des modèles de croissance des ta-C

Croissance des couches par ablation laser :

En observant le rôle primordial de l'énergie cinétique des particules dans la phase gazeuse lors de la croissance des couches par ablation laser d'une cible de graphite, Cumo et al [123] proposèrent un modèle en fonction de l'énergie des ions. Ils distinguèrent trois régimes d'énergie cinétique comme indiqués sur la figure 5-18.

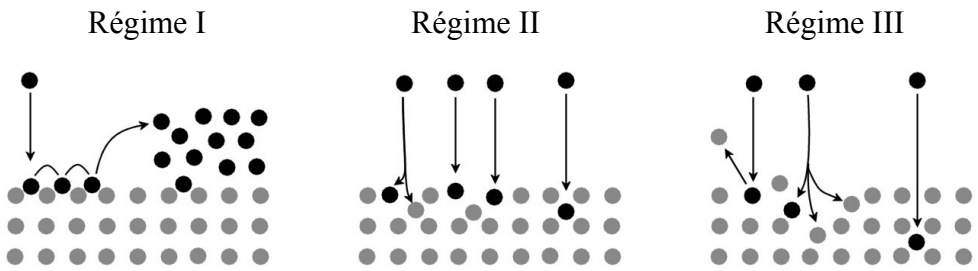


Figure 5-18: Régimes de croissance en fonction de l'énergie des particules incidentes selon le modèle de Cumo et al. [123]

Le premier régime correspond au plus bas niveau d'énergie pour les particules (atomes ou ions) incidentes, on parle de régime « thermique ». L'énergie de tels atomes est typiquement voisine de 0,3eV. La croissance est alors conventionnelle : migration des atomes sur la surface jusqu'à l'occupation d'un site d'énergie favorable (nucléation). La migration de surface dépend de l'énergie cinétique des particules et de la température du substrat (loi de diffusion). Dans le cas du carbone, à ce régime thermique, les couches sont essentiellement de nature graphitique.

Le deuxième régime est un régime intermédiaire correspondant à des particules d'énergie comprise entre 1 et 100eV. Etant donné que l'énergie de ces particules incidentes est supérieure aux valeurs communes d'énergie de liaison, on observe une modification de la structure du substrat et de la couche en cours de croissance par impact des ions.

Au troisième régime correspondent des ions d'énergie excédant 100 eV. A ces énergies, les ions sont implantés dans le substrat et peuvent provoquer des collisions et des déplacements en cascade.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux derniers régimes qui correspondent aux conditions favorables à l'obtention de couches de ta-C riches en atomes de carbone hybridés sp^3.

La croissance des films de ta-C :

Les modèles de croissance, brièvement décrits dans ce paragraphe, ont été essentiellement développés pour interpréter les résultats sur des couches obtenues par arc cathodique filtré (FCVA) ou par faisceau d'ions (MSIB pour Mass Selected Ion beam). Contrairement à la PLD, ces techniques se caractérisent par la faible dispersion énergétique des ions produits et impliqués dans la croissance des films.

Spencer et al [124] suggérèrent un mécanisme de pulvérisation préférentielle pour expliquer la forte proportion de carbone sp^3 dans les couches ta-C. Les structures de nature sp^2 seraient plus aisément pulvérisées que les structures tétraédriques sp^3. Ainsi, selon ce modèle, le flux des ions sur la surface en croissance permettrait à la fois la formation de la phase sp^3 et la destruction préférentielle de la phase concurrente sp^2. Lifshitz et al [125] réfutèrent ce modèle en rétorquant que l'efficacité de la pulvérisation dépend principalement de l'énergie de cohésion atomique, or celles-ci sont voisines pour les sites sp^2 et les sites sp^3.

Par analyse Auger des profils en épaisseur de l'implantation des ions C d'énergie moyenne dans des substrats de nickel, Lifshitz et al mirent en évidence que le processus de croissance se déroule directement sous la surface du film. Ils qualifièrent ce processus de « sub-plantation » (implantation à faible énergie peu profondément sous la surface).

Finalement, deux modèles principaux s'opposent quant à l'explication de la stabilisation et de la promotion de la phase sp^3 sur la phase sp^2 dans les ta-C.

Pour McKenzie [126] et Davis [127], le bombardement d'ions induit des contraintes compressives dans la couche. Ces contraintes placent les atomes de carbone de la couche au delà de la courbe de Berman - Simon dans le diagramme de phase ainsi la phase diamant se trouve stabilisée (cf. figure 5-19).

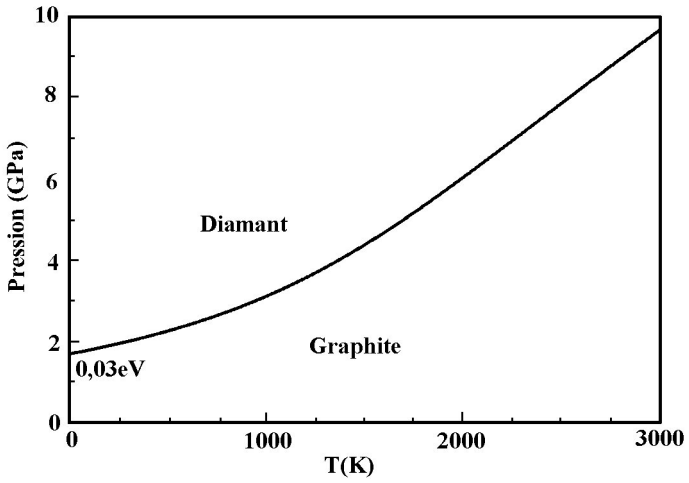


Figure 5-19 : Diagramme de phase du carbone

Robertson [128], quant à lui, proposa que la « sub-plantation » crée une augmentation métastable de la densité qui tend à modifier les liaisons locales en sp^3. Pour obtenir une phase sp^3 abondante, il suffit d'une croissance directement sous la surface (« subsurface ») dans un volume restreint.

2) Conditions de croissance des couches de ta-C

Dans les paragraphes précédents, notre travail s'est porté respectivement sur deux points :

- L'étude de l'expansion du panache afin de déterminer l'énergie cinétique des ions impliqués dans la croissance des couches
- Caractériser les propriétés de nos couches, en évaluant le taux de carbone sp^3 / sp^2 (critère fondamental des ta-C) en fonction des conditions expérimentales.

Ce paragraphe s'appuie sur ces deux points pour préciser les conditions de croissance de nos couches.

La figure 5-20 présente la proportion de carbone sp^3 en fonction de l'énergie des ions impliqués dans la croissance. Nos résultats y sont comparés à ceux obtenus par Fallon et al. [129], McKenzie et al. [130], Polo et al. [131], Xu et al. [132] sur des couches de ta-C déposées par différents systèmes de FCVA. Le point commun de tous ces travaux est la présence d'un maximum du taux de sp^3 pour une énergie des ions incidents donnée. Cet optimum d'énergie varie, selon les auteurs, mais se situe, excepté pour McKenzie, autour de 100eV.

L'allure de ces courbes est en accord avec les modèles de croissance. En effet, jusqu'à l'énergie optimale, l'augmentation de l'énergie des ions se traduit par une augmentation du taux de sp^3 dans les couches. Au-delà, l'impact des ions énergétiques induit une graphitisation de la couche d'autant plus importante que l'énergie croit.
Dans notre cas, les courbes ne présentent qu'une partie du phénomène : la décroissance du taux de sp^3 avec l'augmentation de l'énergie des ions (un comportement similaire est décrit dans le cas de l'utilisation d'un laser ArF par H.C. Ong et al [133]); L'autre partie de la courbe, à savoir la croissance du taux sp^3 / sp^2 avec l'augmentation de l'énergie des ions, correspond vraisemblablement aux travaux précédemment cités de Mérel et al.

Les systèmes de FCVA permettent un contrôle précis de l'énergie des ions impliqués dans la croissance. Comme nous l'avons déjà mentionné, il n'en est pas de même pour la PLD. Nous avons identifié deux populations cinétiques d'ions (chacune étant représentée sur la figure 5-20). L'énergie de la population formant le corps du panache peut être identifiée comme l'énergie « moyenne » des ions incidents.

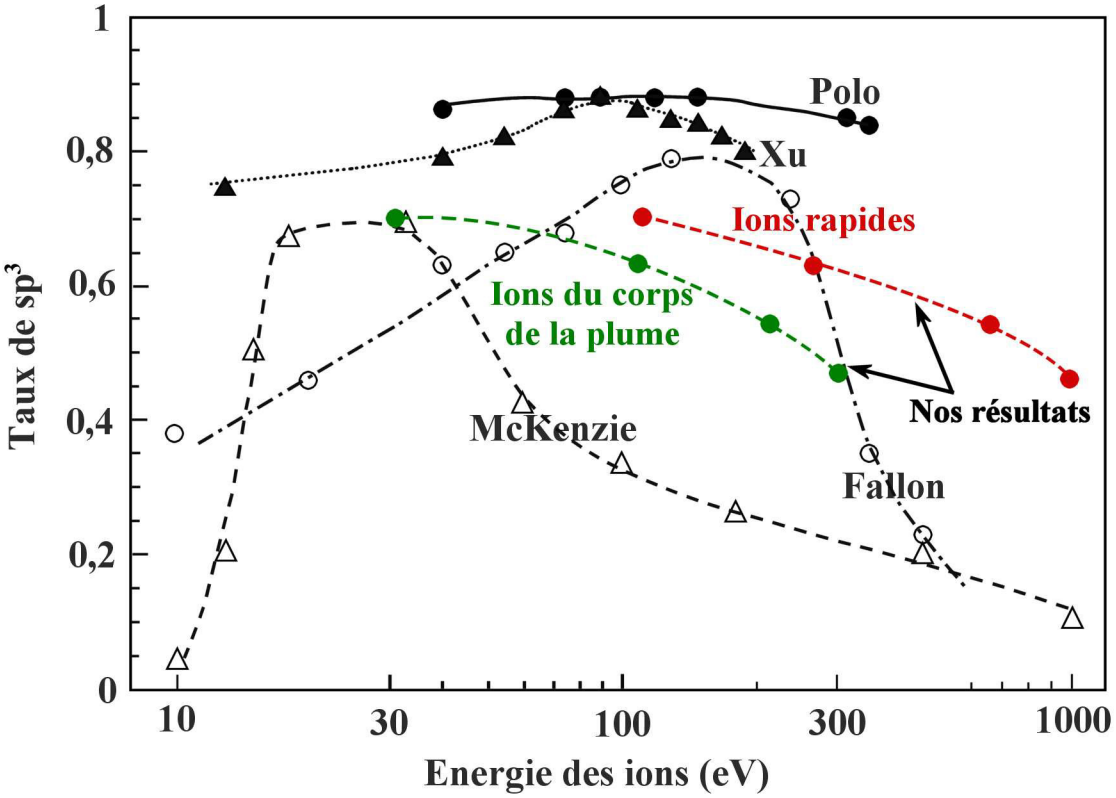


Figure 5-20 : Proportion de carbone hybridé sp^3 dans les couches en fonction de l'énergie des ions (Fallon et al. [129], McKenzie et al. [130], Polo et al. [131], Xu et al. [132] et nos résultats)

Sur nos résultats, le taux de sp^3 diminue assez lentement avec l'énergie des ions, contrairement à ce qui est observé par McKenzie et Fallon. Il est concevable que la dispersion en énergie des ions éjectés, dans le cas de la PLD, explique ce comportement.

V Propriétés mécaniques

1) Nanoindentation

Les analyses ont été réalisées et exploitées à l'école centrale de Lyon par Maria Isabel De Barros.

Afin d'obtenir des valeurs fiables et précises de propriétés mécaniques des couches par nanoindentation, les mesures n'ont été réalisées que sur des couches d'épaisseur voisine du micron. Pour nos films de carbone amorphe, pour atteindre de telles épaisseurs à température ambiante sans observer de décollement à l'interface film - substrat, il est nécessaire de déposer à fluence suffisamment élevée. Dans notre cas les couches de carbone ont été déposées à 100 J/cm^2, sur silicium.

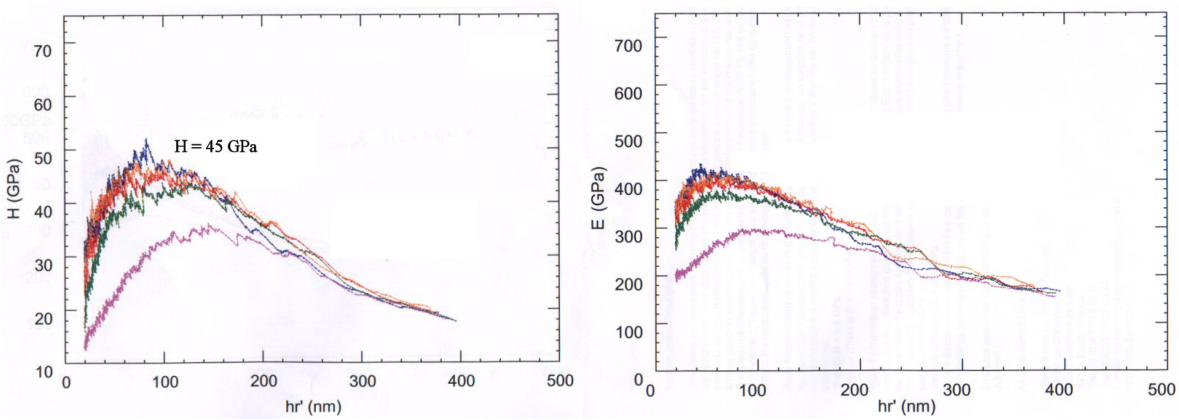


Figure 5-21 : Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration pour une couche d'1 µm de ta-C déposée à température ambiante, à 100 J/cm^2

L'évolution de la dureté H et du module d'Young E en fonction de la profondeur de pénétration n'est pas linéaire. Nous observons une décroissance de type exponentiel avec la profondeur de pénétration ce qui tend à prouver que la couche de ta-C n'est pas homogène en profondeur.

Nous avons pu déterminer de façon reproductible sur la surface de l'échantillon les propriétés mécaniques recherchées :

Dureté :	H = 45 GPa	(Diamant H ~ 100 GPa)
Module d'Young	E = 650 GPa	(Diamant E ~ 1000 GPa)

Ces valeurs sont proches de celles rapportées par Friedman et al, sur des couches réalisées par ablation laser dans des conditions similaires [134].

Nous avons placé, sur la figure 5-22 représentant l'évolution de la dureté des couches de ta-C en fonction de leur composition [135], la valeur de la dureté mesurée sur nos couches. Nous obtenons une estimation du taux d'hybridation sp^3 approchant 85%.

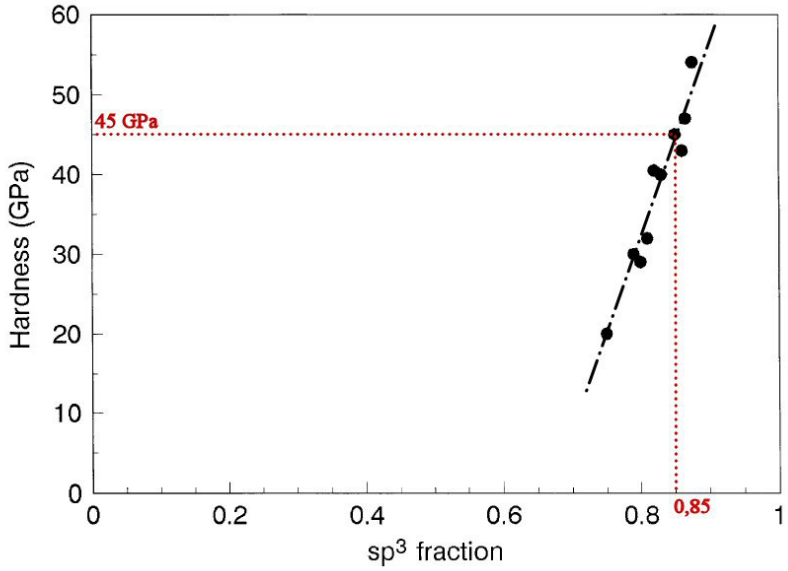


Figure 5-22 : Variation de la nano dureté des films de ta-C en fonction du taux de sp^3 d'après Shi et al.[135]

2) Contraintes dans les couches de ta-C par ablation laser

2-A) Introduction

Les dépôts de ta-C sont caractérisés par de fortes contraintes compressives qui dépendent des conditions expérimentales. Comme déjà souligné, le rôle de ces contraintes dans la promotion de la phase sp^3 est sujet à controverses [136] ; sont-elles nécessaires pour obtenir des couches aux qualités adamantines ou sont-elles juste le contrecoup de nos conditions de réalisation des films ?

Une réponse à cette question est apportée avec les résultats récents, sur des couches déposées par PLD, de Friedmann et al [137,138] qui, grâce à un traitement thermique (chauffage à 650°C pendant quelques minutes) met en évidence la relaxation des contraintes sans modification de taux sp^3 / sp^2. Cette relaxation est attribuée à une réorganisation structurelle du matériau [139] :

- Diminution de la longueur de liaisons entre atomes de carbone hybridé sp^3
- Réorientation des structures de carbone sp^2

Les contraintes compressives se manifestent, dans nos films, sous forme de cloques en « fil de téléphone » sur les substrats ayant une faible adhérence avec la couche de ta-C (cf. figure 5-23).

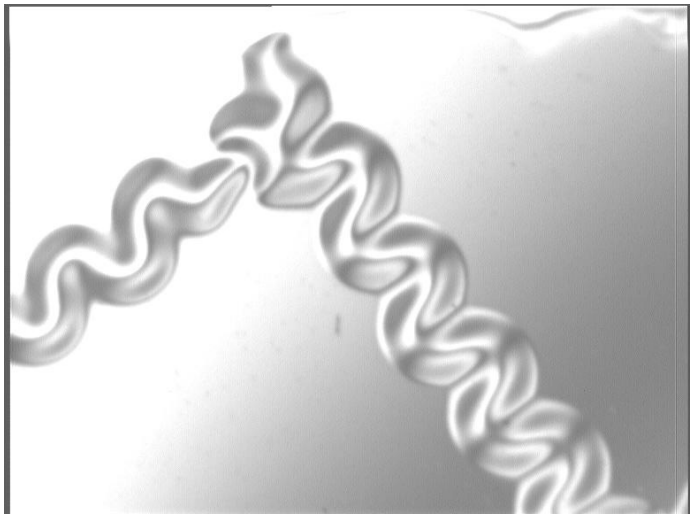


Figure 5-23 : Image au microscope optique d'une cloque en « fil de téléphone » sur une couche de ta-C de 50nm déposée sur verre à 100 J/cm^2 à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

En effet, suivant la nature de l'adhérence « film de ta-C – substrat » plusieurs situations se présentent :

- Dans le cas de substrat en silicium, l'adhérence est bonne ; il est possible, en travaillant à une fluence assez élevée (autour de 100 J/cm^2) de déposer des couches dépassant l'épaisseur d'1µm sans observer de décollement. Il en est de même pour des substrats comme du silicium

recouvert de platine, de molybdène, de cuivre, de carbure de silicium, ou de nitrure d'aluminium.

- Dans le cas de substrat en verre, ou de silicium recouvert d'une couche d'or, l'adhérence film – substrat est mauvaise ; les couches de ta-C se décollent pour des épaisseurs limites dépendant de la fluence (dès 50 nm à 100 J/cm^2)

Le décollement suivant une trajectoire sinusoïdale des DLC est l'objet d'études depuis quelques décennies [140].

Par observation au microscope, il est remarquable que :

[a] Le décollement débute généralement quelques instants après la remise à l'air de l'échantillon et est favorisé par un taux élevé d'humidité

[b] Le flambage s'initie préférentiellement sur les bords de l'échantillon ou sur un défaut présent sur le substrat [141]

[c] Les dimensions caractéristiques de la « sinusoïde de propagation » dépendent linéairement de l'épaisseur de la couche

2-B) Interprétation du flambage sinusoïdal des couches

Dans le cas de cloques en « fil de téléphone », Mr B. Audoly utilise l'approximation des milieux continus pour expliquer et mettre en équation le phénomène [142,143]. Nous ne donnerons pas ici de détail sur l'aspect théorique de son travail, étant donné la complexité du sujet, mais nous présentons simplement les grandes lignes de son explication des figures de décollement :

Considérons l'évolution d'une cloque rectiligne. Le flambement libère efficacement les contraintes transverses, car il permet au film de retrouver sa longueur « naturelle » dans la direction transverse (cf. figure 5-24).

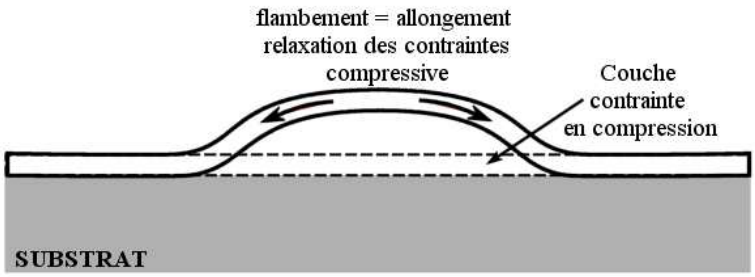


Figure 5-24 : Schéma du principe de relaxation des contraintes par flambement

Cependant, la compression résiduelle étant isotrope, il subsiste d'importantes contraintes longitudinales dans la cloque droite. Ces contraintes peuvent entraîner un flambage secondaire de la cloque rectiligne d'où la configuration de la propagation en « serpent ».

2-C) Epaisseur limite de décollement

La façon la plus simple d'appréhender les contraintes dans les couches est de déterminer l'épaisseur limite, sur un substrat donné et dans des conditions précises, à partir de laquelle le décollement s'initie.

Nous avons estimé cette épaisseur limite pour des films de ta-C déposés à différentes fluences sur silicium (sans retirer la couche d'oxyde natif).

La figure 5-25 montre que plus la fluence de travail est élevée, plus l'épaisseur limite avant l'observation d'un décollement est importante. Il semble que les contraintes compressives des couches diminuent avec l'augmentation de la fluence et donc de l'énergie cinétique des ions impliqués dans la croissance.

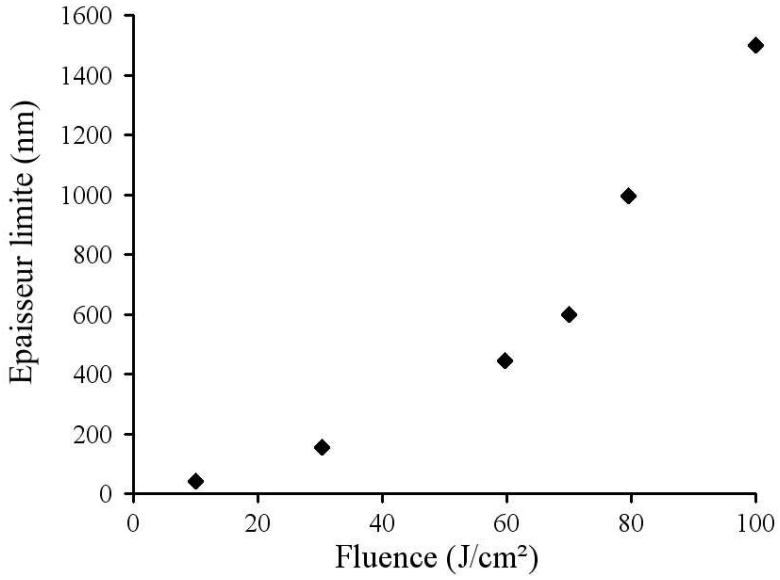


Figure 5-25 : Epaisseur limite avant décollement des couche de ta-C réalisées à différentes fluences sur silicium, à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

Ce résultat peut s'interpréter en considérant que l'implantation des ions dans la couche s'accompagne d'une relaxation des contraintes locales par l'intermédiaire d'un pic thermique.

Seitz et Koehler [144] définissent le pic thermique de la façon suivante : une partie de l'énergie cédée aux atomes du matériau par l'ion incident peut se retrouver sous forme de vibrations du réseau d'une telle intensité que la température locale est suffisamment élevée pour induire un réarrangement des atomes dans le solide. Il est bien établi que ce processus intervient lors de la croissance des films de ta-C dans nos conditions de forte fluence ; il explique à la fois la diminution des contraintes et l'enrichissement en phase sp^2 observés à forte fluence [145,146].

2-D) Evaluation des contraintes dans les couches

Les contraintes compressives peuvent être estimées en utilisant la formule empirique de G. Gille et al suivante [147] :

$$\lambda^2 = \left(\frac{E5\pi^2 t_f^2}{(1-\upsilon^2)3\sigma} \right) \qquad \text{Éq. 5.5}$$

Où λ est la longueur d'onde du décollement sinusoïdal, E le module d'Young du film, υ le coefficient de Poisson, σ les contraintes compressives et t_f l'épaisseur de la couche.
Cette relation est basée sur l'analyse phénoménologique de D. Nir [148] et sur les observations expérimentales de Lee et al [149].

L'image de microscopie optique d'une couche de ta-C non adhérente présentée sur la figure 5-26 permet de mesurer la longueur d'onde du décollement sinusoïdal ($\lambda = 63.10^{-6}$ m).

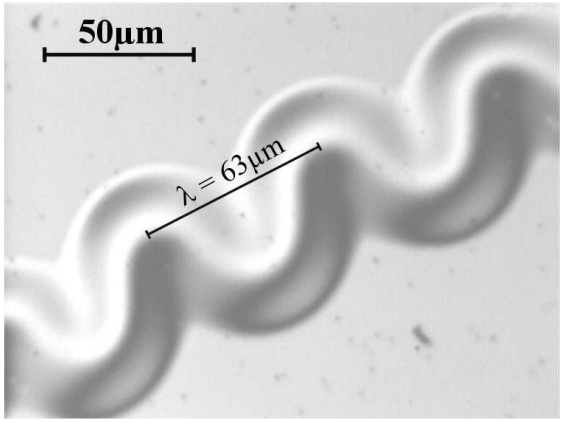


Figure 5-26 : Mesure de la longueur d'onde du décollement sinusoïdal sur des couches de carbone amorphe déposées sur SiO_2 / Si (3µm) à 100 J/cm^2 à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

Paramètres utilisés :

- Pour le module d'Young, nous avons utilisé l, E = 650 GPa.
- Pour le coefficient de Poisson, nous avons utilisé la valeur admise pour le diamant cristallin, soit $\upsilon = 0{,}1$.

En utilisant ces valeurs, nous obtenons une estimation des contraintes compressives dans notre couche déposée à température ambiante et pour une fluence de 100 J/cm^2 :

$$\sigma = \left(\frac{E5\pi^2 t_f^2}{(1-\upsilon^2)3\lambda^2} \right) \qquad \text{Éq. 5.6}$$

D'où,

$$\sigma = \left(\frac{650.10^9 5\pi^2 (470.10^{-9})^2}{(1-0{,}1^2)3(63.10^{-6})^2} \right) \approx 0{,}6.10^9\,\text{Pa} \equiv 0{,}6\,\text{Gpa}$$

Cette valeur estimée des contraintes dans la couche déposée à 100 J/cm^2 est en accord avec la prédiction que nous avions été amenés à faire lors de l'interprétation des résultats de l'analyse Raman. La position du pic G correspondant à nos conditions de réalisation de la couche de ta-C étudiée correspondrait, selon les résultats de J.K. Shin et al [111], à des contraintes de l'ordre du GPa.

VI Propriétés optiques et électriques

1) Analyse par ellipsométrie spectroscopique

Le recours à ellipsométrie spectroscopique (E.S.) pour étudier les couches de carbone amorphe est relativement récent. La difficulté de cette technique réside dans la modélisation des couches non homogènes, telles que les ta-C, nécessaire à l'interprétation des résultats.

Dans le logiciel « DeltaPsi » dédié à l'exploitation des spectres, des références de propriétés optiques du carbone amorphe (a-C) sont disponibles. Elles correspondent à quatre microstructures différentes, où l'hybridation et la densité sont variables en même temps. Ces indices appelés « SP3 DENSE, SP2 DENSE, SP3 POROUS, SP2 POROUS » sont représentés sur la figure 5-27.

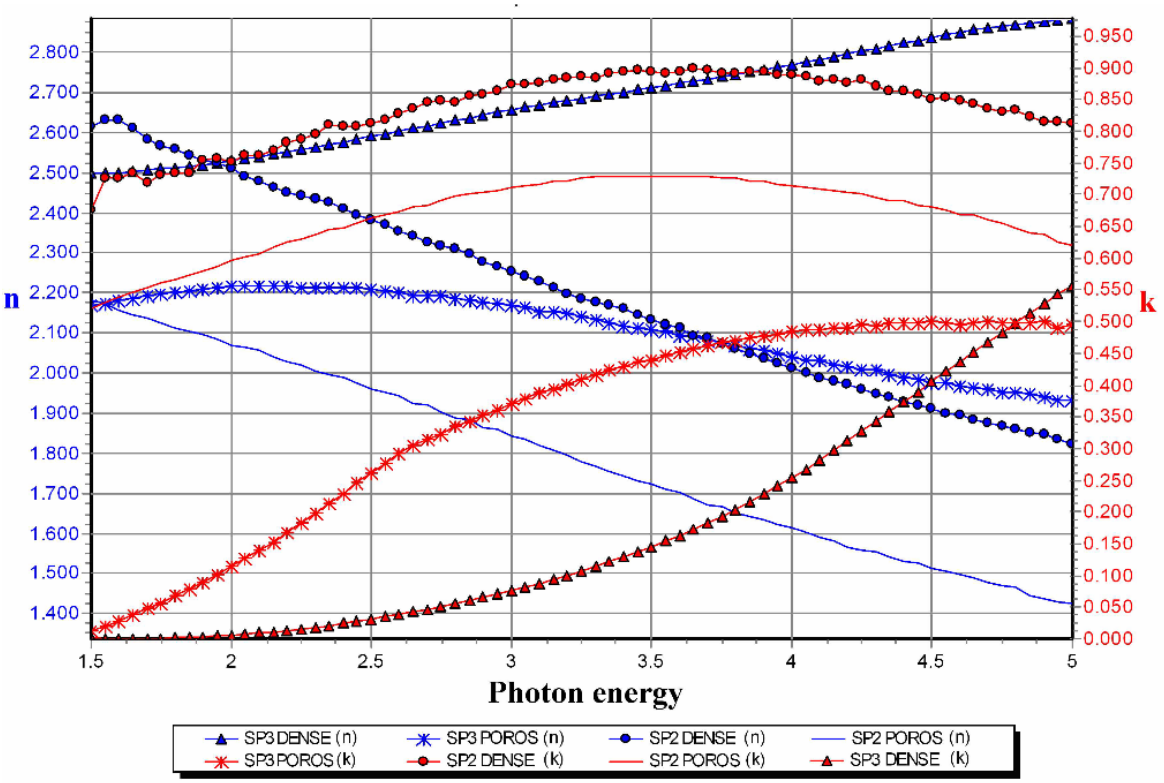


Figure 5-27 : Propriétés optiques des différents types de carbone amorphe (a-C) utilisés dans le modèle

Deux façons de décrire les propriétés optiques du carbone amorphe peuvent être utilisées :

- Soit en combinant ces références précédemment citées, à l'aide de l'algorithme de « l'Approximation des Milieux Effectifs » (notée AME dans la suite). En général, cette méthode permet de déterminer le ratio sp^3 / sp^2 ainsi que la densité de la couche [150].
- Soit en utilisant une formule de dispersion [151]. Une vaste liste de formules est disponible dans le logiciel « DeltaPsi » dont l'une est plus particulièrement adaptée au carbone amorphe.

Les deux approches ont été testées pour ces analyses, elles sont présentées dans ce qui suit.

La couche analysée a été déposée sur silicium, à la fluence de 30 J/cm^2, avec une cible de carbone vitreux. Dans ces conditions la couche est dépourvue de contamination par des particules solides. Par contre, elle présente une forte non - uniformité en épaisseur qui se manifeste par la présence de franges colorées (phénomènes d'interférences sur l'épaisseur de la couche)

Par conséquent, plusieurs mesures sur différentes zones de cet échantillon (jaune, vert - bleu et rouge) ont été réalisées comme le montre la figure 5-28.

Ces mesures spectroscopiques confirment par le décalage des franges d'interférences pour les différentes zones de l'échantillon étudiées, que l'épaisseur déposée n'est pas uniforme.

A partir d'une mesure ellipsométrique spectroscopique, il est possible de déduire les tendances suivantes :

- Plus la période des franges d'interférences est petite, plus l'épaisseur est élevée.
- Plus l'amplitude des franges d'interférences est grande, plus le contraste d'indice entre la couche et le substrat est élevé.

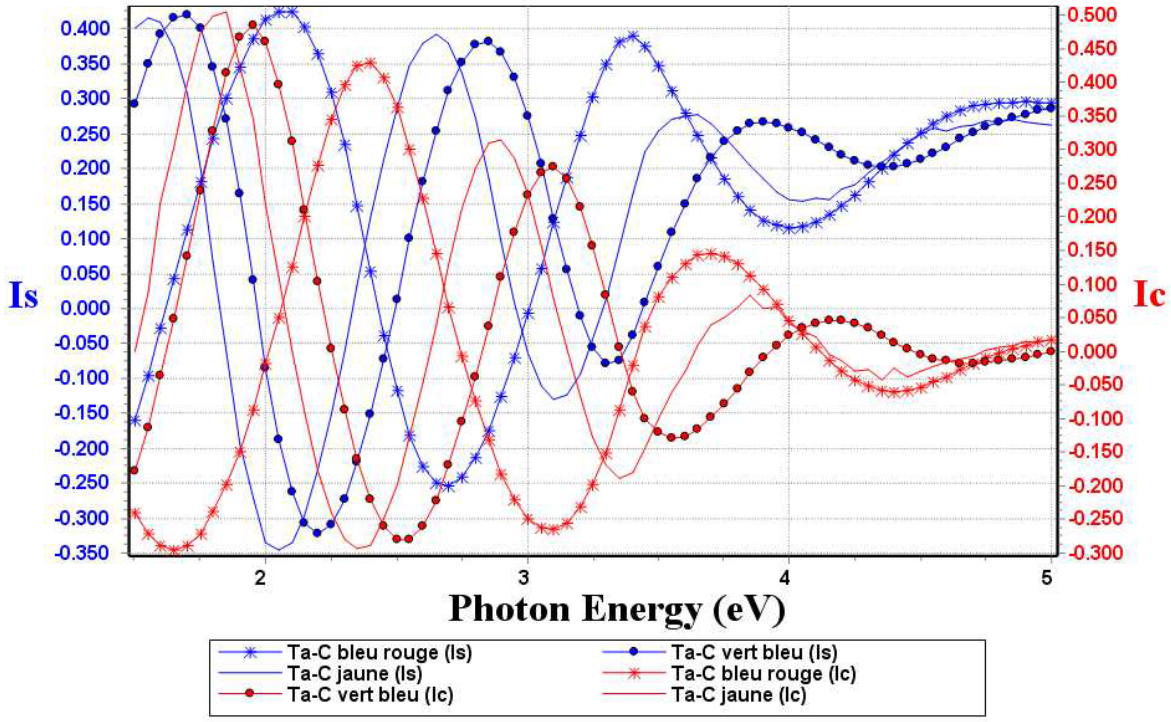


Figure 5-28 : Mesures spectroscopiques (I_s, I_c) = f(E) en différents points de l'échantillon ta-C déposée sur silicium, à la fluence de 30 J/cm^2, avec une cible de carbone vitreux (χ^2 = 6,31)

1-A) La modélisation par l'utilisation des références :

C'est une structure « bicouches » qui a été utilisée pour simuler cet échantillon (cf. figure 5-29).

La première couche est décrite par l'AME, qui consiste à mélanger les références sp^2 / sp^3. La deuxième couche de faible épaisseur est uniquement composée de carbone hybridé sp^2 (graphite amorphe).

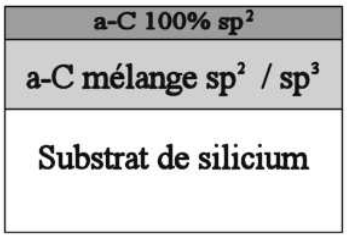


Figure 5-29 : Schéma de la structure bicouche utilisée dans la simulation

Le logiciel de traitement ajuste à la fois les propriétés optiques des couches et les épaisseurs des deux couches de carbone amorphe pour minimiser la valeur du χ^2.

L'accord entre la mesure expérimentale et le modèle pour un point de mesure est représenté sur la figure 5-30

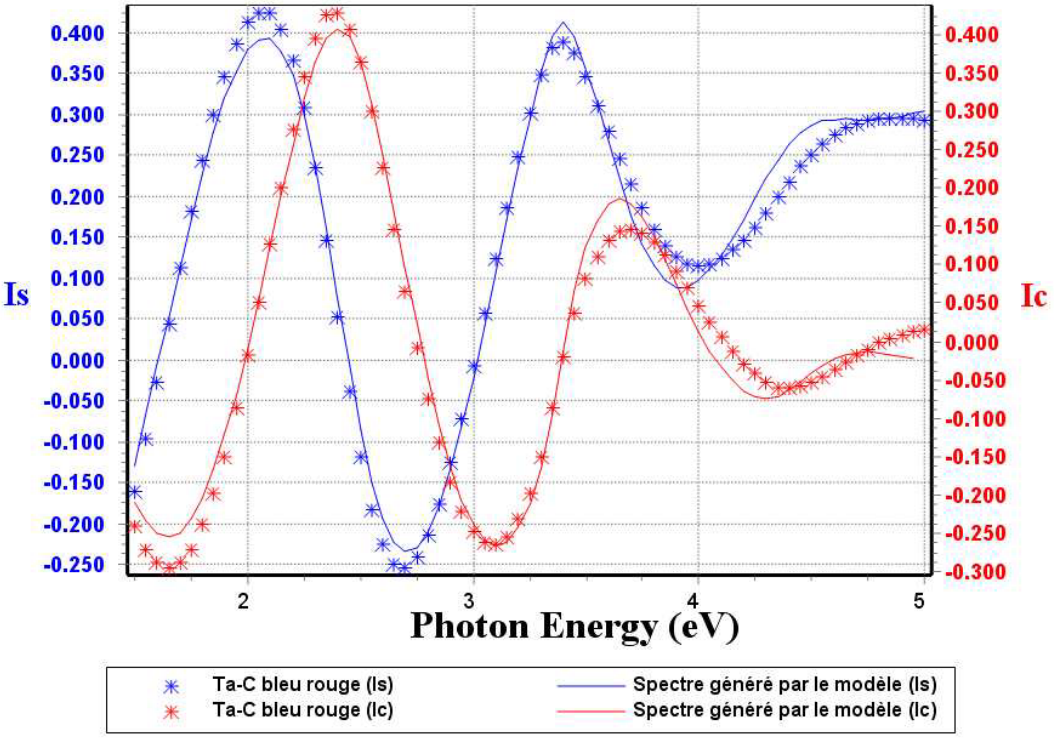


Figure 5-30 : Mesures spectroscopiques, en un point de l'échantillon de ta-C, comparée à la modélisation par bicouche

Un bilan des épaisseurs déterminées par ajustement du modèle, pour les trois points de mesure, est indiqué dans le Tableau 5-5.

Mesure (couleur de la zone)	Epaisseur trouvée pour la couche (1) en Å	Epaisseur trouvée pour la couche (2) en Å	% sp3 (1)	%sp2 (1)	χ^2
1 (jaune)	2186	18	92	8	7,26
2 (vert bleu)	2024	20	90	10	7,36
3 (bleu rouge)	1620	20	88	12	6,31

Tableau 5-5 : Résultats du modèle utilisant le bicouche sur trois zones de l'échantillon

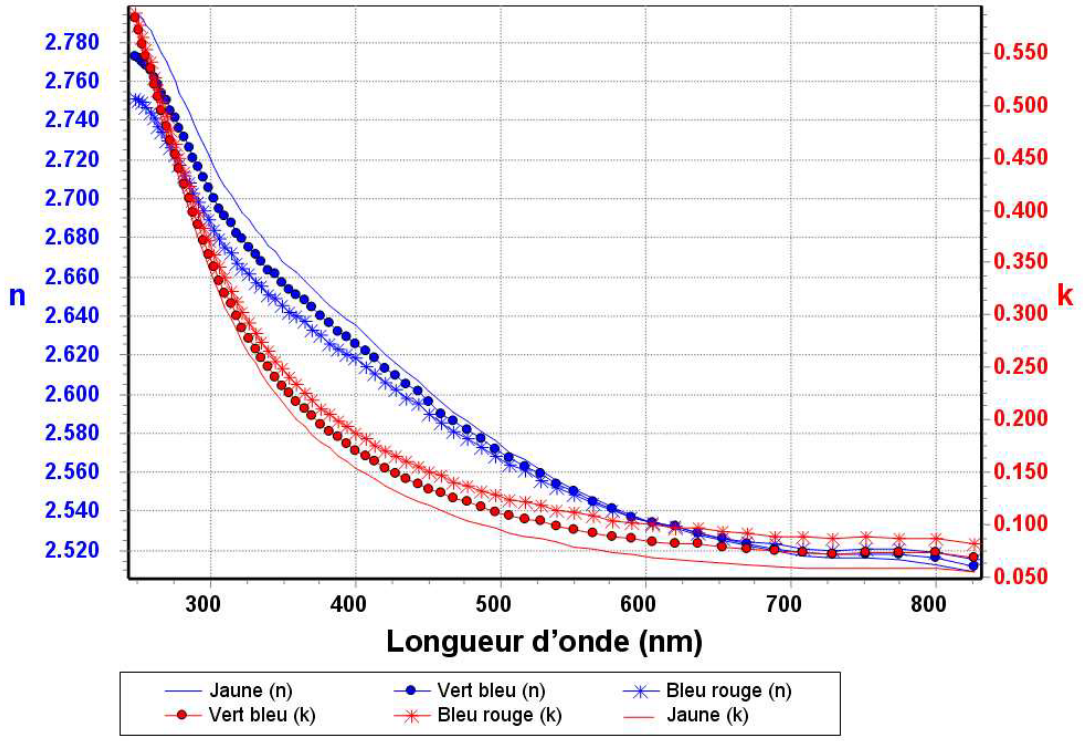


Figure 5-31 : Indice complexe (n+i.k) pour la couche de carbone amorphe pour les trois points de mesure d'après Jobin Yvon

Une modélisation similaire (AME de Bruggeman), sur des couches déposées par arc filtré a permis à W.S. Li et al de déterminer des rapports sp^3 / sp^2 compris entre 84% et 90% [152].

1-B) La modélisation par l'utilisation d'une formule de dispersion :

La couche de carbone amorphe a été modélisée par la formule de dispersion de Tauc – Lorentz [153,154,155]. La structure utilisée est un modèle à deux couches, qui améliore significativement l'approximation ($\chi^2 = 7 \rightarrow 0,7$). Cette surcouche est décrite par l'AME, qui consiste à mélanger 50% de carbone amorphe et 50% de vide.

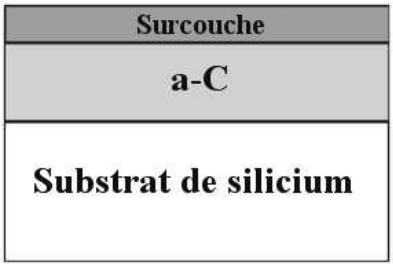


Figure 5-32 : Représentation schématique de la structure utilisée dans le modèle

L'accord entre la mesure et le modèle est excellent (cf. figure 5-33).

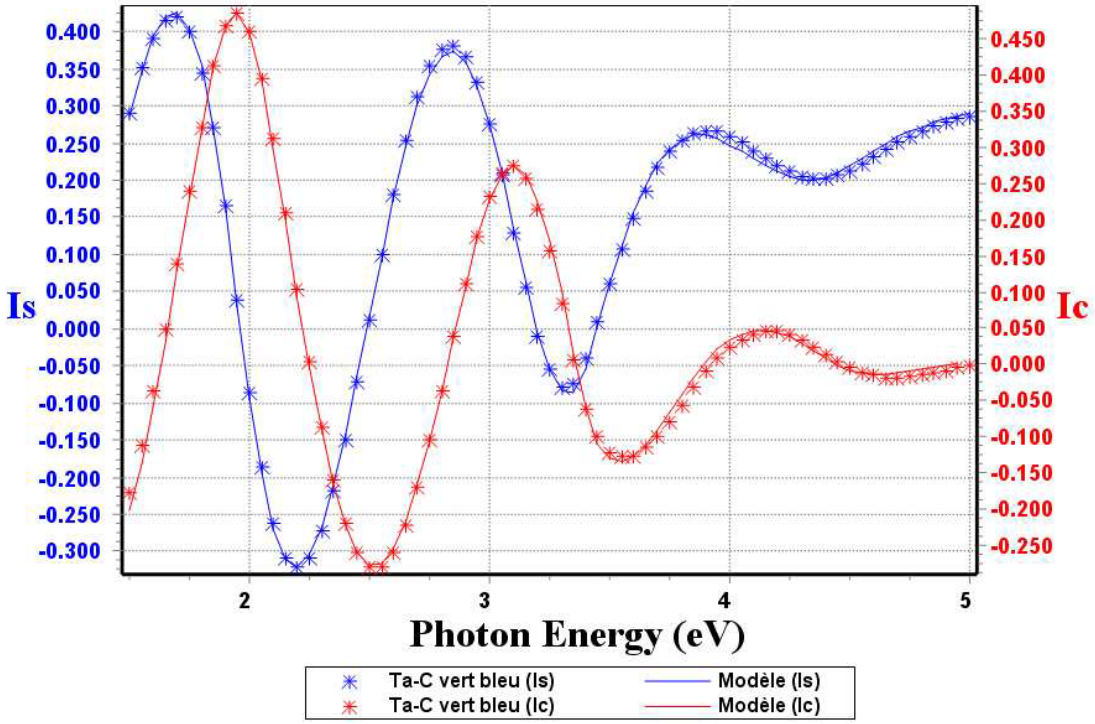


Figure 5-33 : Mesure spectroscopique en un point de l'échantillon et spectre généré par le modèle

Les épaisseurs de a-C trouvées pour les 3 points différents sont présentées dans le tableau 5-6.

Position	Epaisseur du a-C (en Å)	Epaisseur de la surcouche (en Å)	χ^2
1 (jaune)	2104	21	0,91
2 (vert bleu)	1941	22	0,67
3 (bleu rouge)	1545	21	0,71

Tableau 5-6 : Résultats du modèle pour les trois zones étudiées de la couche

Les propriétés optiques du carbone amorphe, déduites du modèle, sont représentées sur la figure 5-34.

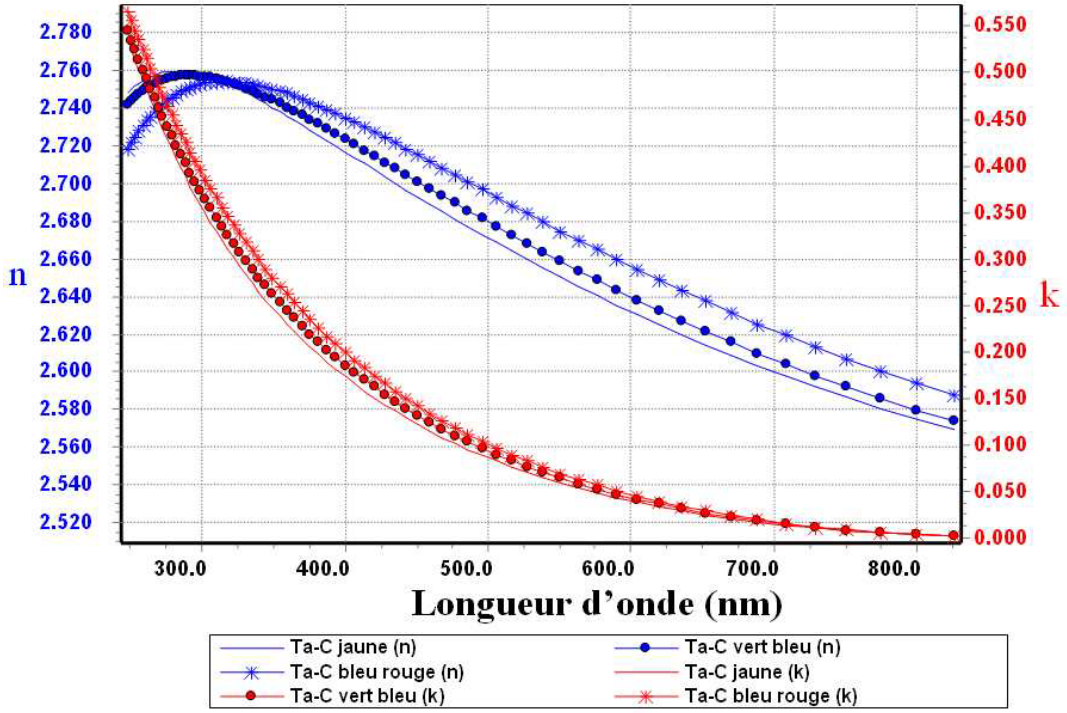


Figure 5-34 : Indice complexe (n+i.k) pour la couche de carbone amorphe

Des deux modèles, celui utilisant la formule de dispersion de Tauc – Lorentz est le plus satisfaisant quant à l'accord avec les mesures. Dans les deux cas, les propriétés optiques des couches sont proches de celles du diamant [156].

Avec les résultats de la simulation, il est possible de déterminer la permittivité du matériau pour différentes longueurs d'onde. En effet, la relation suivante lie l'indice optique à la permittivité :

$$N^2 = (n + i \cdot k)^2 = \varepsilon_r + i \cdot \varepsilon_i = \varepsilon \qquad \text{Éq. 5.7}$$

il vient donc :

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2: \qquad \text{Éq. 5.8}$$

Longueur d'onde	Indice de réfraction (n)	Indice d'extinction (k)	Permittivité (ε_r)
800 nm	**2,58**	**0,01**	**6,66**
500 nm	**2,68**	**0,1**	**7,17**
300 nm	**2,76**	**0,37**	**7,04**

Conclusion

Les résultats des simulations (par un bicouche) obtenues sur les mesures par ellipsométrie spectroscopique tendent à confirmer la présence d'une fine couche préférentiellement graphitique (sp^2) à la surface de nos films. Cette surcouche a été estimée à 2 nm ce qui représente environ 1% de l'épaisseur totale de notre couche.

La présence d'une telle surcouche permettrait d'expliquer les différences entre les estimations du rapport sp^3 / sp^2 par XPS, qui analyse peu profondément sous la surface et celle déduite de la modélisation des résultats de l'ellipsométrie.

Le modèle utilisant la formule de dispersion de Tauc – Lorentz permet d'estimer la permittivité diélectrique de la couche dans la gamme de longueur d'onde étudiée (entre 300 et 800 nm) autour de $\varepsilon_r \sim 7$.

2) Transmission dans le domaine infrarouge des ta-C

Cette technique d'analyse permet d'obtenir des informations sur le type de liaisons polaires dans le matériau. Le spectromètre BOMEM, (interféromètre de Michelson) disponible dans notre laboratoire, permet de travailler entre 450 et 4000 cm^{-1} (soit en longueur d'onde entre 2,5 et 22,2 µm).

Pour analyser la transmission infrarouge de couches de ta-C, il faut les déposer sur un substrat caractérisé par une bonne transmission dans le domaine étudié et présentant une bonne adhésion avec nos couches (pour éviter les problèmes de décollement).

Nous avons sélectionné deux matériaux répondant à ces critères :

- Le silicium intrinsèque
- Le germanium

Les substrats de germanium et de silicium sont des monocristaux de forme cylindrique (pour la substrat de Ge : diam. 1,65 cm, épais. 0,5 cm pour Si : diam. 2,5 cm, épais. 0,2 cm).

Procédure de mesure :

Le substrat est préalablement nettoyé (Trichloréthylène, acétone, méthanol sous ultrason puis séchage sous flux d'azote). Un premier spectre du substrat vierge est réalisé avant son introduction dans l'enceinte puis un second après avoir déposé la couche de ta-C.

Dans ces conditions, nous avons étudié l'influence de la nature de la cible (graphite et carbone vitreux) et de la fluence laser sur les qualités de transmission dans le domaine infrarouge de nos couches. Toutes les couches ont été déposées à température ambiante, sous ultravide ($p = 10^{-5}$ Pa). Le temps de dépôt ainsi que le déplacement du substrat (rotation hors axe) ont été optimisés pour chaque couche afin d'obtenir un film d'épaisseur uniforme sur le diamètre du substrat d'environ 80 nm.

En ce qui concerne la fluence, nous avons exploré la gamme déjà étudiée pour les analyses Raman et XPS soit entre 10 et 1000 J/cm^2.

Résultats :

Dans la domaine de fluence étudié et quelle que soit la cible utilisée, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les spectres réalisés. La figure 5-35 présente les spectres des substrats de silicium et de germanium associés aux spectres de ces mêmes substrats recouverts par une couche de 80 nm de ta-C déposé à 100 J/cm^2.avec des cibles de carbone vitreux.

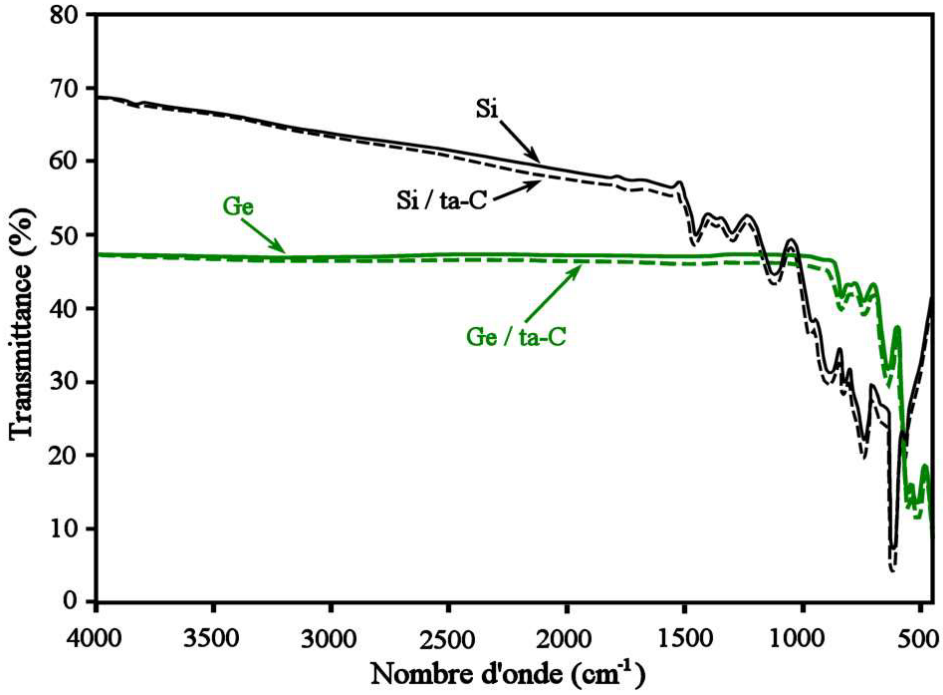


Figure 5-35 : Spectres de transmission infrarouge des couches de ta-C d'épaisseur 80nm déposées à 100 J/cm^2 sur silicium et sur germanium à température ambiante

Aucun spectre obtenu ne présente de bandes d'absorptions dues aux liaisons C-H qui apparaîtraient à 3325cm^{-1} et entre 2925 et 2830 cm^{-1} [157]. Ce résultat confirme l'absence d'hydrogène lié dans nos couches.

Conclusion :

Dans nos conditions de dépôt, à savoir :

- à température ambiante
- sous ultravide (p = 10^{-5} Pa)
- pour des épaisseurs de couche de 80 nm (correspondant à 15min de dépôt à 10Hz)
- pour des fluences comprises entre 10 et 1000 J/cm^2

les couches présentent une grande transparence dans le domaine infrarouge étudié. Ce résultat est en accord avec ce que décrit M. Bonelli et al [158] qui n'observent de variation dans la transmission de couches déposées à température ambiante par ablation laser que pour des fluences inférieures à 5 J/cm^2.

Cette qualité explique l'intérêt des couches ta-C déposées à température ambiante pour la protection des fragiles fenêtres optiques dans le domaine IR.

3) Propriétés diélectriques des couches

Les propriétés diélectriques des couches de ta-C que nous avons déposées ont été étudiées par impédancemétrie sur des structures de type« sandwich », métal/ta-C/métal.

Procédure de réalisation des structures type « sandwich » :

La couche de ta-C est déposée à 80 J/cm^2 (pas « d'escarbille » dans la couche et bonne adhérence) sur substrat de silicium recouvert d'un film de platine. Un masque est utilisé pendant le dépôt pour ne déposer que sur un carré de 5mm de coté sur le substrat. Sur la couche de ta-C, on dépose, par ablation laser, une ligne de 4 plots de chrome de 0,5mm de diamètre (toujours en utilisant un masque pendant la croissance). Le choix du chrome a été dicté par sa bonne adhérence sur les couches de ta-C et sa bonne résistance lors des mesures avec les micro-pointes. Le résultat est schématisé sur la figure 5-36.

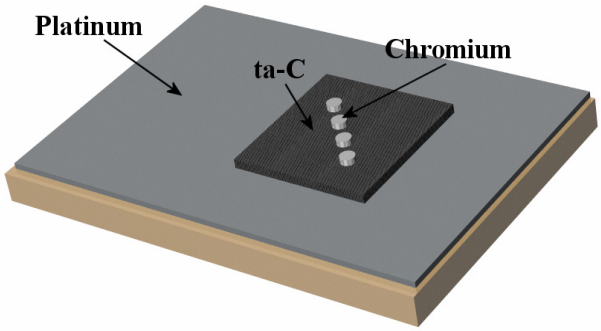


Figure 5-36 : Schéma de la structure sandwich utilisée pour caractériser les propriétés diélectriques des couches de ta-C

Mesures d'impédance :

Nous avons mesuré l'impédance (module et phase) de nos structures sandwich pour une gamme de fréquences comprises entre 100Hz et 1MHz.

Les courbes de mesures de dispersion diélectriques des couches minces de ta-C correspondent à des demi-cercles écrasés dans le plan complexe, aussi nommé diagramme de Nyquist (-Im(Z) pour l'axe des ordonnées, Re(Z) pour l'axe des abscisses). Un résultat similaire a déjà été trouvé, dans le cas des films minces de diamant, par Y. Haitao et al [159].

L'impédance d'un matériau diélectrique peut être généralement divisée en une composante capacitive et une composante résistive.

Dans ce modèle RC parallèle, la partie résistive rend compte des phénomènes de conduction dans le matériau et la partie capacitive, de sa polarisabilité (cf. figure 5-37).

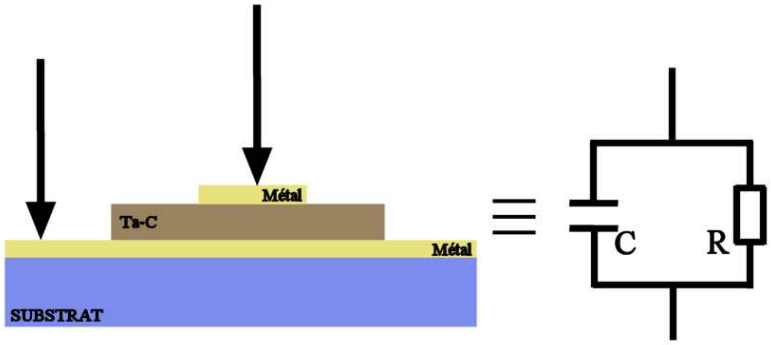


Figure 5-37 : Schéma électrique équivalent de notre structure « sandwich » selon le modèle RC parallèle

L'impédance Z peut être écrite sous la forme :

$$Z = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} - j\frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \qquad \text{Éq. 5.9}$$

où ω est la pulsation du signal.

La représentation de Z(ω) dans le diagramme de Nyquist forme un demi-cercle. Comme le montre la figure 5-39 ($V_{bias} = 0$), nos mesures sur une couche de 750nm d'épaisseur s'accordent bien avec ce modèle.

Deux caractéristiques des films peuvent être déduites de la modélisation : la permittivité et la résistivité du matériau.

Pour une structure sandwich, la capacité C est définie par :

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d} \qquad \text{Éq. 5.10}$$

où S est la surface des électrodes en regard, d l'épaisseur du film, ε_0 la permittivité du vide et ε_r la permittivité diélectrique du matériau.

De l'évaluation de la capacité C pour différentes épaisseurs de couches diélectriques (750, 550 et 320nm), nous avons tracé, comme le montre la figure 5-38, l'inverse de la capacité en fonction de la quantité d / S (facteur géométrique). Nous obtenons une dépendance linéaire, la courbe interceptant les axes à l'origine ce qui indique que la capacité parasite est négligeable dans nos mesures et que nos calculs de la capacité correspondent exclusivement au diélectrique de nos structures sandwich. La pente « a »de la courbe permet de déterminer la permittivité ε.

$$\varepsilon_r = \frac{1}{a \cdot \varepsilon_0} \approx 5{,}7 \qquad \text{Éq. 5.11}$$

Ces résultats conduisent donc à une valeur de 5,7 (incertitude estimée à 0,2) pour la permittivité diélectrique de nos couches de ta-C intrinsèque. Cette valeur est très proche de la valeur de la permittivité du diamant soit 5,67.

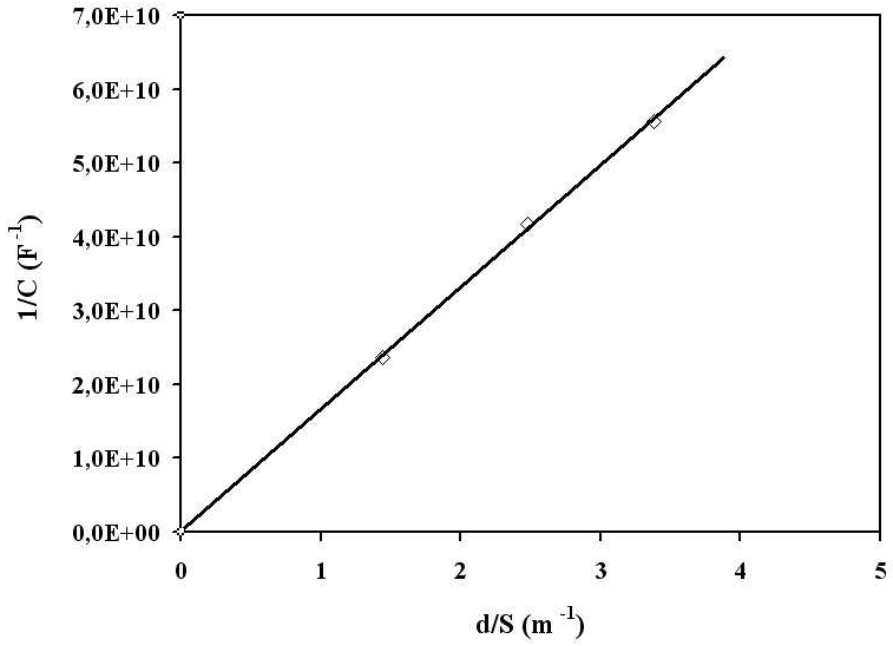


Figure 5-38 : Evolution de l'inverse de la capacité en fonction du facteur géométrique d/S

Comme les mesures sont réalisées en utilisant un signal sinusoïdal (d'amplitude 0,1V), la valeur de R dans l'expression de l'impédance Z représente la dérivée dV / dI pour une polarisation nulle.

$$R = \frac{\rho d}{S} \qquad \text{Éq. 5.12}$$

où ρ est une “résistivité dynamique” (plus exactement la pente de la courbe de résistivité en l’absence de polarisation).

Afin de tenter d’identifier le mode de conduction dominant dans nos couches, l’étude a été poursuivie en appliquant différentes polarisations à la structure. La figure 5-39 présente les résultats et les simulations pour des polarisations V_{bias} comprises entre 0 et 2V (l’accord avec le modèle RC// reste bon pour de telles tensions de polarisation).

Au-delà d’une polarisation de 7V (donc pour un champ voisin de 10 V/µm), la résistivité chute brutalement ; toutefois, l’appareil de mesure de l’impédance n’est pas adapté pour ce type de comportement, les mesures deviennent rapidement impossibles.

Remarque : ce changement de comportement a lieu pour un champ électrique correspondant au seuil d’émission électronique de nos couches [94] à savoir 10 V/µm

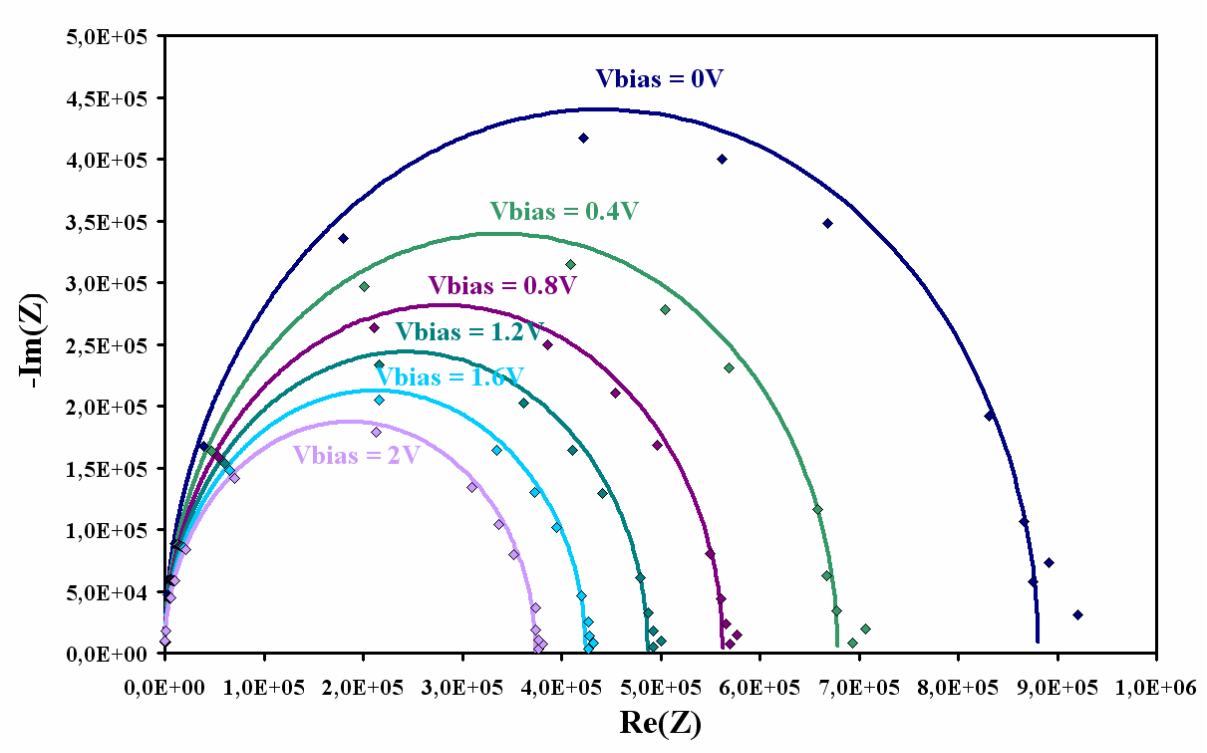


Figure 5-39 : Représentation de l’impédance dans le diagramme de Nyquist pour différentes polarisations (V_{bias}) pour une couche ta-C de 750nm d’épaisseur déposées sur Si/Pt (500 nm) à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5 cm

Pour chaque valeur de tension appliquée, la dérivée dV / dI, correspondant à la pente de la résistivité, a été déduite des mesures (cf. figure 5-40).

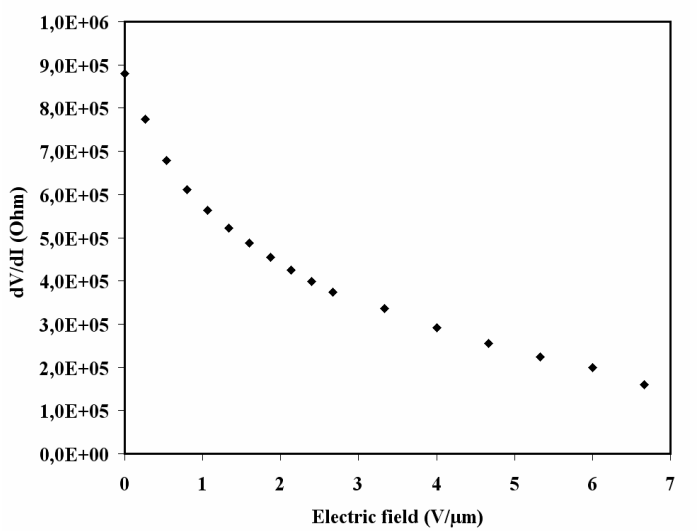


Figure 5-40 : Pente de la résistivité du matériau en fonction de la polarisation appliquée

Par la méthode des moindres carrés, nous avons cherché le polynôme de degré 8 s'ajustant au mieux à nos résultats. Connaissant ce polynôme, une simple intégration permet la déduction de la caractéristique I - V de notre couche (cf. figure 5-41).

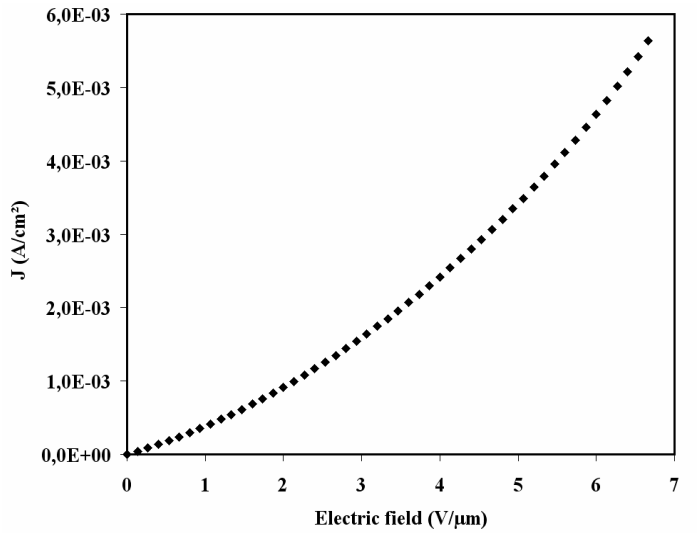


Figure 5-41 : Caractéristique courant - champ électrique du ta-C

Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'intervenir dans le processus de conduction dans une telle structure métal / isolant / métal.

Ces phénomènes se répartissent en deux groupes :

- la conduction est limitée par le transfert de charges au niveau du contact métal / isolant (Emission Schottky, émission par effet tunnel,…)
- l'injection de charges aux électrodes ne pose pas de problème, c'est le transport des charges au cœur du diélectrique qui limite la conduction (limite par charge d'espace, conduction de type Poole - Frenkel, conduction ionique…)

L'émission Schottky correspond à l'injection d'électrons depuis les électrodes dans le diélectrique. Cette émission est observée si la tension entre les électrodes est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel formée à l'interface. La densité de courant par émission Schottky en fonction du champ électrique appliqué et de la température s'écrit :

$$J_S = a\,T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi}{kT}\right)\exp\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{q^3E}{4\pi\varepsilon}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{Éq. 5.13}$$

où ε est la constante diélectrique de notre isolant, Φ le potentiel de la barrière métal / isolant.

L'émission tunnel est un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie (la longueur d'onde associée à la particule $\lambda \sim \hbar / p$ doit être petite devant les dimensions caractéristiques du problème [160]). Dans notre cas, les électrons devront passer d'une armature à l'autre à travers le diélectrique. Il est donc nécessaire que la distance entre les électrodes soit suffisamment faible pour que cet effet soit significatif.
La densité de courant traversant une barrière triangulaire à 0K a été calculée analytiquement par Fowler et Nordheim [161] :

$$J_{NF} = \frac{q^2\,E^2}{8\pi h\Phi}\,\exp-\left[\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3hqE}(q\Phi)^{3/2}\right] \qquad \text{Éq. 5.14}$$

La conduction de Poole - Frenkel est la propagation d'électrons par sauts entre états localisés dans la bande interdite. Ces états localisés sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). L'effet Poole - Frenkel résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation de ces centres avec l'application d'un champ électrique (cf. figure 5-42) [162].

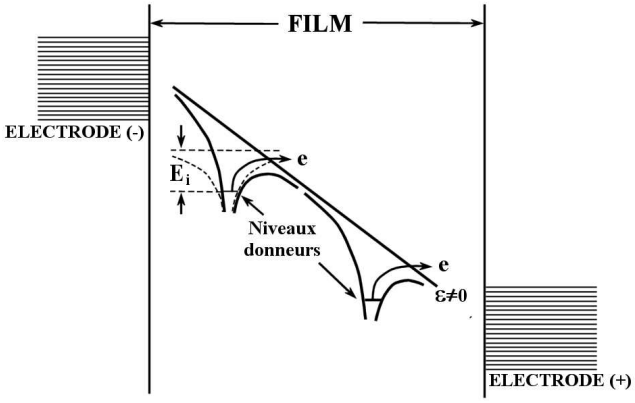


Figure 5-42 : Schéma du principe de la conduction Poole-Frenkel d'après M. Ohring

La densité de courant par conduction Poole-Frenkel en fonction du champ électrique appliqué s'écrit :

$$J_{PF} = a\,E\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)\exp\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{q^3E}{\pi\varepsilon}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{Éq. 5.15}$$

Une autre approche de cet effet fait intervenir l'effet tunnel pour expliquer la conduction entre les défauts.

La limitation par charge d'espace intervient lorsque le taux d'injection des porteurs au niveau du contact électrode – isolant est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le matériau isolant. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs. La conduction limitée par ce phénomène s'exprime en fonction du champ appliqué :

$$J_{SCL} = \frac{9\mu\varepsilon}{8}\frac{E^2}{d} \qquad \text{Éq. 5.16}$$

Remarque :

Nous n'avons pas abordé la conduction ionique étant donné les matériaux sur lesquels notre travail est basé (ta-C et alumine).

Loi	**Dépendance de I en fonction de V**
Emission Schottky	$I \propto \exp(aV^{1/2})$
Limitation par charge d'espace	$I \propto V^2$
Conduction de Poole - Frenkel	$I \propto V \exp(aV^{1/2})$
Loi de Fowler Nordheim	$I \propto V^2 \exp(-b/V)$

Tableau 5-7 : Lois de conduction utilisées pour ajuster sur nos valeurs expérimentales

Nous avons ajusté à nos valeurs de densité de courant en fonction du champ appliqué, les différentes lois de conduction précédemment décrites et résumées dans le tableau 5-7.

Comme l'illustre la figure 5-43, la conduction de type Poole - Frenkel présente le meilleur accord avec les mesures. Des résultats similaires ont été obtenus sur des couches de carbone amorphe préparées par faisceau d'ions (MSIBD) [163].

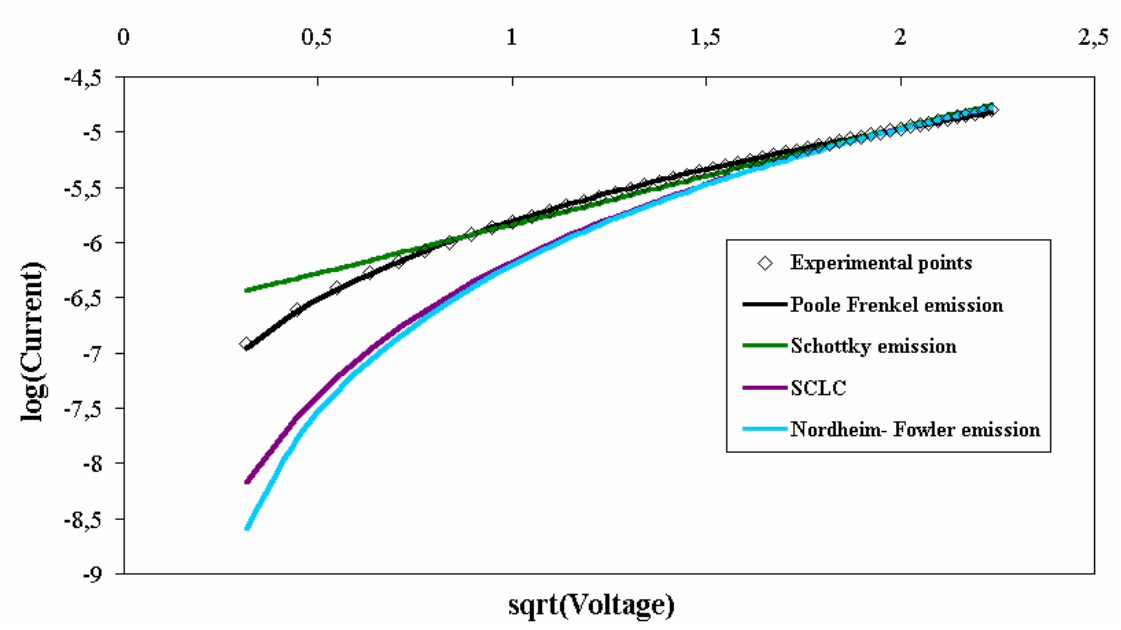


Figure 5-43 : Ajustements de nos mesures avec les principales lois de conduction dans les diélectriques

Ajustement des mesures tension - courant par une loi de conduction de type Poole - Frenkel

En accord avec la théorie de Poole - Frenkel, nous pouvons écrire l'expression de la densité de courant « j » en fonction du champ électrique appliqué « F » comme suit :

$$j = \sigma_0 \cdot F \cdot \exp\left[\beta_{PF} \cdot \sqrt{F}\right] \qquad \text{Éq. 5.17}$$

avec :

$$\beta_{PF} = \frac{1}{k \cdot T}\sqrt{\frac{e^3}{\pi \cdot K \cdot \varepsilon_0}} \qquad \text{Éq. 5.18}$$

où K est la constant diélectrique du matériau à haute fréquence. Il est lié à l'indice de réfraction du matériau par la relation [164] :

$$K = n^2 - k^2 \qquad \text{Éq. 5.19}$$

L'ajustement des mesures sur cette loi se fait en optimisant les valeurs de β et σ_0. La figure 5-44 présente cet ajustement.

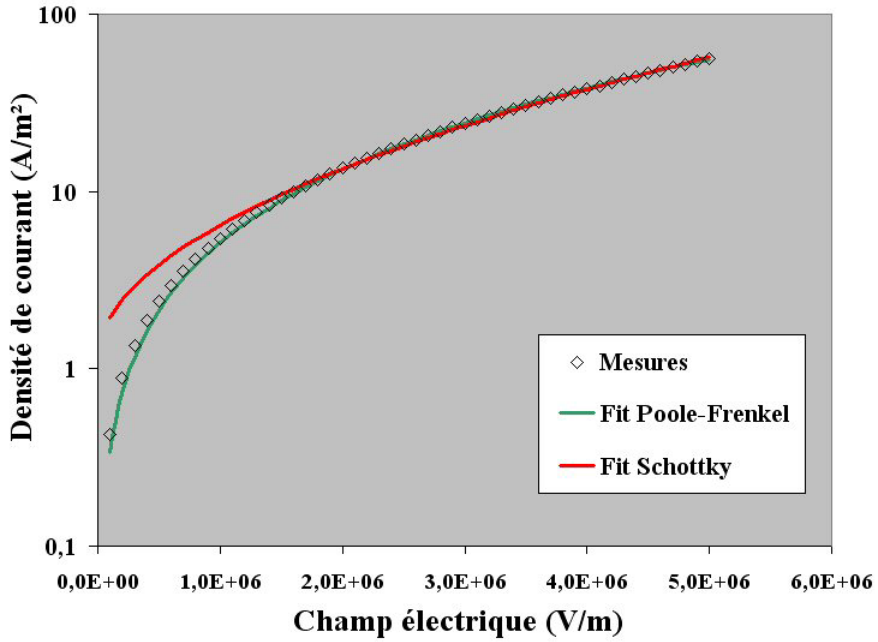


Figure 5-44 : Ajustements des mesures de densité de courant en fonction du champ électrique appliqué avec une loi de Poole – Frenkel et une loi de Schottky

L'estimation de β_{PF} déterminée permet de calculer la valeur de la permittivité du matériau : K_{PF} = 22,1. Cette valeur est très supérieure à ce que nous avons trouvé par ellipsométrie

(K ~ 7). Pour expliquer ce type d'écart J.C. Simmons introduit la notion d'effet Poole - Frenkel anormal [164].

La conductivité à température ambiante déterminée à partir de l'ajustement vaut $\sigma_0 = 2{,}75 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$.

Etant donné l'écart important entre la valeur de la permittivité dans le domaine optique obtenue par l'ajustement et celle mesurée par ellipsométrie, nous nous sommes intéressé à un autre type de conduction susceptible d'intervenir : l'émission Schottky.

Ajustement des mesures tension - courant par une loi d'émission Schottky

En accord avec la loi d'émission Schottky, nous pouvons écrire l'expression de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué :

$$j_S = \alpha_S \cdot \exp\left[\beta_S \cdot \sqrt{F}\right] \qquad \text{Éq. 5.20}$$

où α_S est un coefficient dépendant de la barrière de potentielle à l'interface métal – diélectrique et β_S est défini par :

$$\beta_S = \frac{1}{kT}\sqrt{\frac{q^3}{4\pi K \varepsilon_0}} \qquad \text{Éq. 5.21}$$

L'ajustement s'effectue sur les coefficients α_S et β_S. Ce dernier permet de calculer la valeur de la permittivité K du matériau dans le domaine optique. Celle-ci est estimée à 0,7 valeur très éloignée de celle attendue.

Le recours à une loi d'émission Schottky ne permet donc pas de conclure sur le type de conduction dans les couches de ta-C.

Conclusion :

Comme nous l'avions envisagé lors de l'étude de la structure des couches de ta-C déposées par ablation laser, la conduction dans ce matériau est vraisemblablement une conduction par saut (pour conclure il est nécessaire de procéder à des mesures de résistivité en température). Dans la matrice sp^3 très isolante, la conduction est déterminée par la taille et l'agencement des regroupements d'atomes de carbone hybridé sp^2 [165]. Comme le représente la figure 5-45 d'après S.R.P. Silva et al [166], la conduction dans le matériau serait assurée par sauts entre les nano agrégats sp^2 disséminés dans l'épaisseur de la matrice d'atomes de carbone hybridés sp^3.

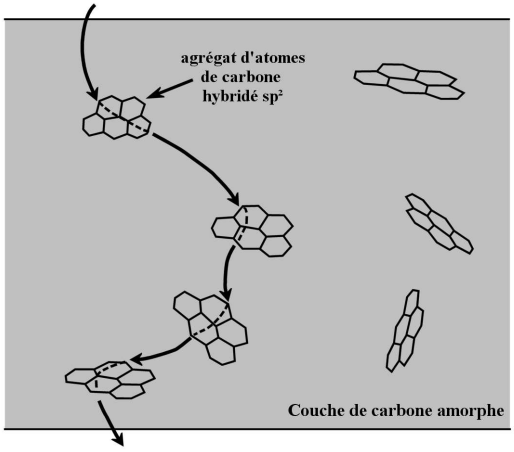


Figure 5-45 : Conduction par sauts entre les nano agrégats de carbone sp^2 dans les couches de carbone amorphe d'après S.R.P. Silva et al. [166]

Comme nous l'avions mis en évidence dans les paragraphes précédents, la proportion de sp^3 / sp^2 dans les couches est corrélée à la fluence laser et, par conséquent, à l'énergie des ions impliqués dans la croissance. De plus, les analyses par spectroscopie Raman révèlent une modification de l'agencement et de la taille des groupements d'atomes hybridés sp^2.

Des travaux complémentaires sur l'évolution des propriétés électriques des ta-C en fonction de la fluence laser seraient fondamentaux pour comprendre l'évolution corrélée de la structure et des propriétés électriques des ta-C déposées par ablation laser avec ce paramètre.

CHAPITRE 6 PROPRIETES DE L'ALUMINE DEPOSEE PAR ABLATION LASER A TEMPERATURE AMBIANTE

I Introduction sur le matériau

Trois grandes familles d'alumines peuvent être distinguées:

- les hydrates tels que les trihydroxydes $Al(OH)_3$ et les oxyhydroxydes AlOOH
- les alumines de transitions: elles sont le résultat de la décomposition thermique des hydrates (alumines β, γ, δ …)
- l'alumine α (ou corindon) est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine, dans les conditions standards. Elle correspond au stade ultime de la décomposition thermique de l'alumine.

Le saphir est la forme monocristalline du corindon.

La structure de l'alumine α résulte de l'empilement hexagonal compact des ions d'oxygène, les ions aluminium occupant 2/3 des sites interstitiels octaédriques du réseau ainsi formé. La maille élémentaire est rhomboédrique.

La cible utilisée lors de la réalisation des dépôts est composée d'alumine α ultra pure (99,99%) obtenue par calcination en l'absence de minéralisant par Mr Thierry Chartier.

II Couches minces d'alumine par ablation laser

Le seuil d'ablation par laser de l'alumine polycristalline se situe autour de 1 J/cm^2 [167]. Au dessus de cette fluence, il est possible de déposer des couches de hautes qualités optiques et mécaniques.

Dans les conditions habituelles de réalisation des couches, nous fixons la fluence à 3 J/cm^2, la pression autour de 10^{-7} torr ($1{,}33.10^{-5}$ Pa) et le substrat est laissé à température ambiante. Dans ces conditions les couches sont denses et exemptes de gouttelettes.

Dans la suite de ce paragraphe, la structure des couches sera étudiée et corrélée avec les conditions de dépôt.

Des travaux antérieurs ont été menés au laboratoire sur l'élaboration de films d'alumine, déposés à température élevée, pour réaliser des composants optoélectroniques dans le cadre de

la thèse d'Anne Pillonnet. Les couches d'alumine ont été déposées dans notre laboratoire et l'essentiel des caractérisations sur ces couches a été réalisé au laboratoire LML de Lyon.

1) Transport des espèces dans le panache

Les espèces dans le panache ont été identifiées par spectrométrie résolue temporellement et spatialement du panache (cf. Figure 6-1). A 3 J/cm^2, les espèces suffisamment émettrices pour être reconnues sont :

- L'aluminium atomique et les ions Al^+, Al^{2+}
- L'oxygène atomique

Aucune molécule oxyde (type AlO) n'a pu être détectée. L'oxygène atomique joue donc un rôle important dans le transport de l'oxygène de la cible au substrat.

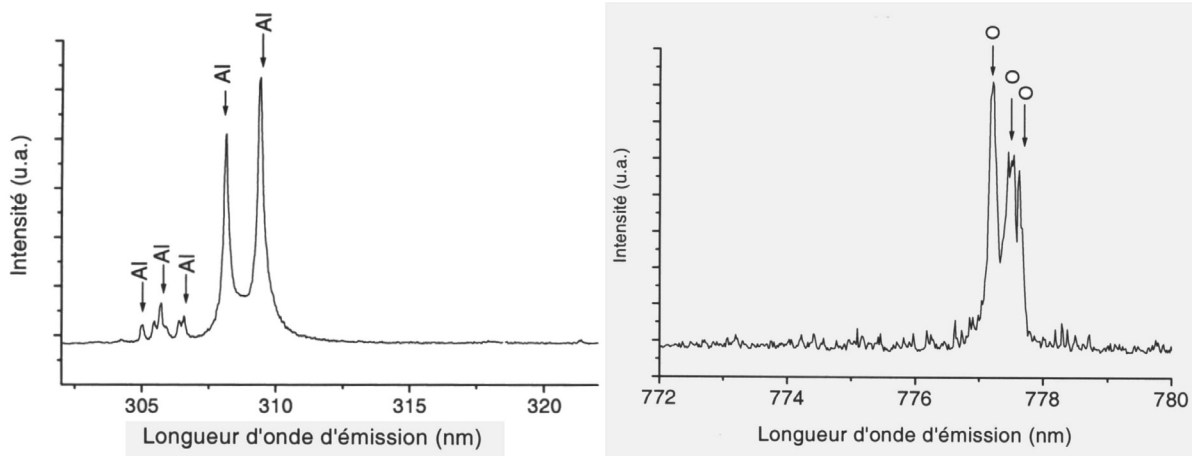


Figure 6-1 : Spectres d'émission du centre du panache présentant des raies de l'aluminium et de l'oxygène atomique à 5mm au-dessus d'une cible d'alumine pour une fluence de 10J/cm^2

L'étude directe par imagerie permet d'évaluer la vitesse donc l'énergie des particules éjectées.

Comme nous l'avions déjà mentionné pour le carbone, l'énergie des espèces éjectées croit avec l'augmentation de la fluence laser (cf. tableau 6-1).

Fluence laser	3 J/cm^2	7 J/cm^2	200 J/cm^2
Energie cinétique des particules	30 à 70eV	100 à 200eV	250 à 600eV

Tableau 6-1 : Energie des espèces éjectées en fonction de la fluence laser

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus, à basse fluence par Gottmann et al [168] qui trouvent une énergie cinétique moyenne des atomes d'aluminium voisine de 45eV pour une fluence de 3,5 J/cm^2.

2) Stoechiométrie des couches

La composition des couches peut être précisée par deux types d'analyses par RBS et XPS. La première donne une information sur l'évolution de la composition du film en fonction de la profondeur.

Sur la figure 6-2, il apparaît que la composition de la couche n'évolue pas avec la profondeur et qu'il n'y a pas de diffusion à l'interface (verticalité des fronts associés à chaque élément) [169].

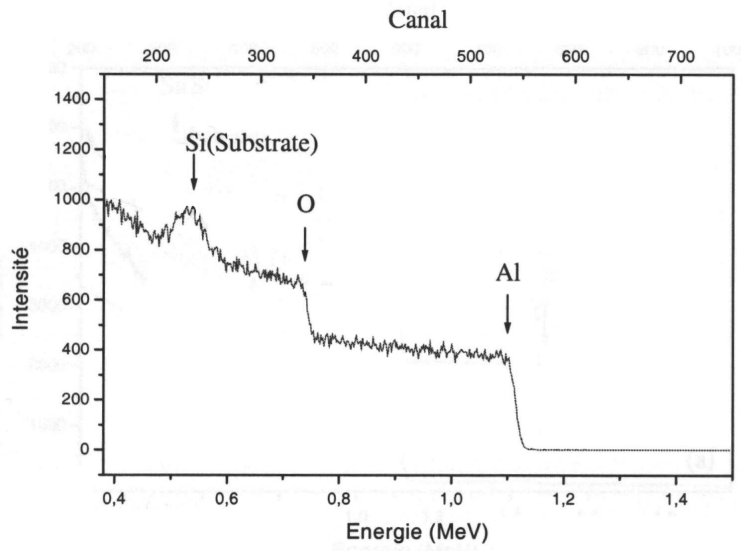


Figure 6-2 : Analyse RBS d'une couche d'alumine déposée sous vide à 3 J/cm^2 sur Si (d'après A. Pillonnet [169])

Des informations sur la stoechiométrie des films sont aussi obtenues par XPS. L'analyse porte sur les raies Al 2p, Al 2s, et O 1s. Comme l'ont aussi montré les travaux de B. Hirschauer [170], le rapport entre les concentrations d'oxygène et d'aluminium dans les films d'alumine est très proche de 1,5.

3) Structure des couches

La température a une influence directe sur la cristallisation de la couche comme le montre la figure 6-3. En effet, l'augmentation de la température du substrat influe sur la mobilité de surface des espèces en croissance. Ainsi, les « atomes » auront la possibilité de trouver, sur la surface, une position d'énergie favorable : un site de nucléation préférentiel.

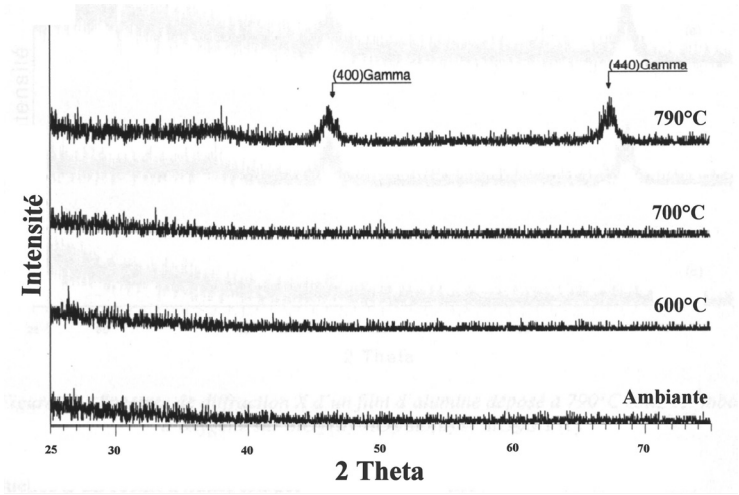


Figure 6-3 : Spectres de diffraction X des films d'alumine déposés sur Si/SiO_2 pour différentes températures de substrat (d'après A. Pillonnet [169])

Dans le cas de l'alumine, une cristallisation de type γ est mise en évidence par diffraction des rayons X pour une température de substrat au moins égale à 790°C. Par contre, toutes les couches réalisées à des températures inférieures ne présentent pas de cristallisation (même en X rasants). Deux interprétations sont possibles :

- La taille des cristallites est trop faible pour être détectée par diffraction X
- L'alumine est amorphe

L'influence de la pression d'oxygène est étudiée sur la figure 6-4 pour des films déposés à 790°C. Avec la diminution de la pression d'oxygène, les raies (400) et (440) de la phase γ se dévoilent.

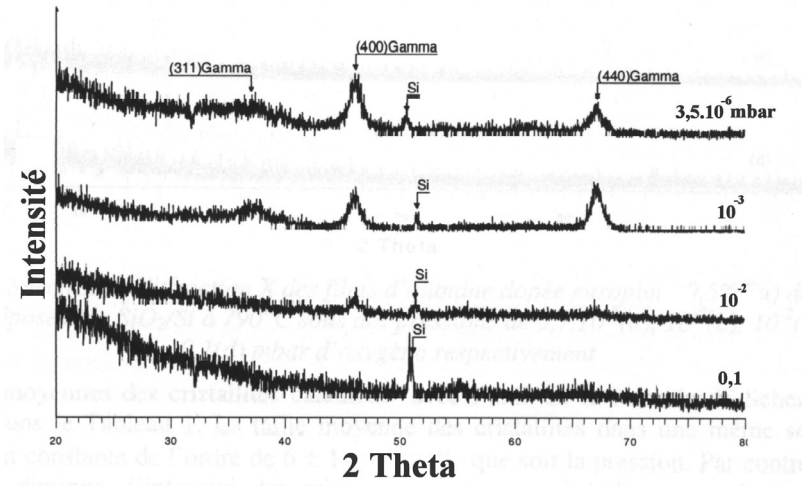


Figure 6-4 : Spectres de diffraction X des films d'alumine déposés sur Si/SiO_2 à 790°C pour différentes pressions (d'après A. Pillonnet [169])

Ce résultat peut être interprété par le fait que la pression résiduelle d'oxygène freine l'expansion du panache. L'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat est donc diminuée ce qui a pour effet de réduire leur mobilité sur la surface.

Deux critères semblent décisifs quant à la cristallisation des couches d'alumine :

- L'énergie incidente des atomes arrivant sur le substrat
- La température du substrat pendant la croissance

Dans les conditions de dépôt standard des travaux rapportés dans ce manuscrit (10 J/cm^2, température ambiante et sous ultravide), aucune cristallisation n'a pu être détectée, toutefois la stoechiométrie de l'alumine est respectée dans les couches minces (rapport O / Al ≈ 1,5).

III Propriétés mécaniques

1) Contraintes dans les couches minces d'alumine

Quelle que soit la fluence à laquelle les couches d'alumine sont réalisées, elles présentent toujours des contraintes en compression. Celles-ci se manifestent par un décollement (ou délaminage) à l'interface couche – substrat comme le montre la figure 6-5.

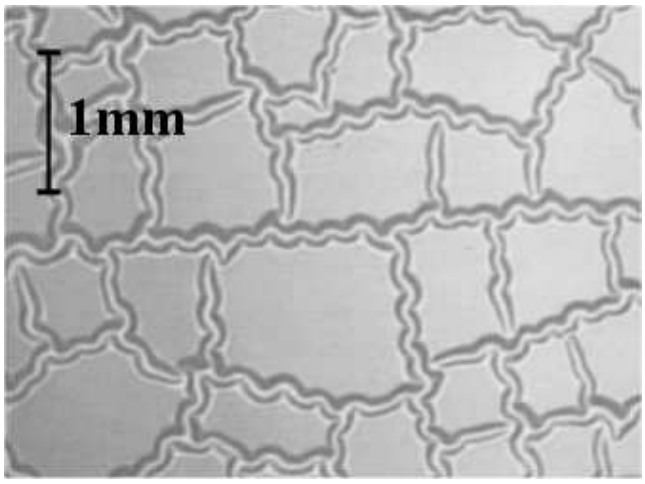


Figure 6-5 : Image par microscope optique d'un film de 700 nm d'alumine déposé à température ambiante, sous vide et à 10 J/cm^2 sur Au / Si

Ce décollement intervient à partir d'une épaisseur limite de la couche d'alumine suivant la nature de l'adhésion entre la couche et le substrat. En effet, lorsque l'adhésion est bonne entre le substrat et l'alumine, comme dans le cas du silicium monocristallin, il est possible de déposer des couches de plusieurs microns sans observer de délaminage. Par contre, sur un substrat de silicium recouvert d'un film d'or, l'adhérence est médiocre et la couche se décolle au-delà de 500nm d'épaisseur.

2) Dureté des couches minces d'alumine

Les analyses ont été réalisées et exploitées à l'école centrale de Lyon par Maria Isabel De Barros.

Une couche d'alumine d'1µm d'alumine a été déposée sur un substrat de silicium à température ambiante et à la fluence de 10 J/cm^2. La figure 6-6 présente les résultats de mesures de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration.

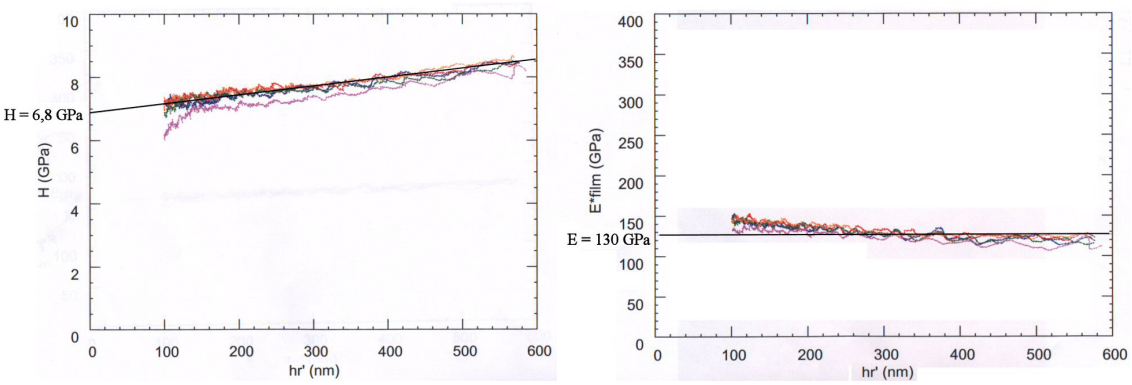


Figure 6-6 : Evolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration pour une couche d'1 µm d'alumine déposée à température ambiante, à 10 J/cm^2

Nous avons pu déterminer de façon reproductible sur la surface de l'échantillon les propriétés mécaniques suivantes :

Dureté :	H = 6,8 GPa	(Saphir H ~ 14 GPa)
Module d'Young	E = 130 GPa	(Saphir E ~ 300 GPa)

L'évolution de la dureté H et du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration est linéaire ce qui tend à prouver que le film d'alumine est homogène suivant cette direction.

3) Rugosité des couches minces d'alumine

Nous avons déposé un film mince d'alumine de 900 nm d'épaisseur sur silicium dans nos conditions standard (fluence de 10 J/cm^2, température ambiante, distance cible substrat de 3,5cm, pression avant le dépôt de 10^{-5} Pa, taux de répétition laser de 10 Hz).

La topologie de cette couche a été étudiée par AFM en mode contact (cf. figure 6-7)

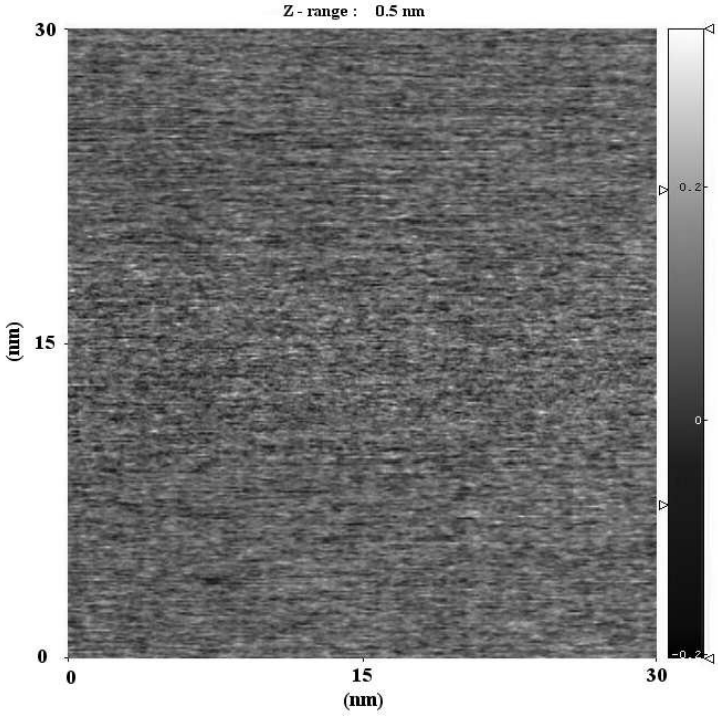


Figure 6-7 : Topologie obtenue à l'AFM d'une portion de 30 nm de côté d'une couche de 900 nm d'alumine déposée à de 10 J/cm^2, à température ambiante et pour une distance cible - substrat de 3,5cm

Les mesures AFM, sur différentes parties de l'échantillon, nous indique que la rugosité de notre couche d'alumine est particulièrement faible, inférieure à 5 Å. Cette caractéristique se révèlera lors de la mesure de la tension de claquage particulièrement forte de nos films minces d'alumine. En effet, le champ de claquage a été estimé à plus de 3.10^6 V/cm.

IV Propriétés électriques des films d'alumine

Les mesures ont été faites sur les couches d'alumine de façon similaire à celles que nous avons présenté sur les propriétés diélectriques des ta-C par impédancemétrie.

Procédure de réalisation des structures de type « sandwich » pour l'alumine

La structure « sandwich » utilisée pour la caractérisation de l'alumine est un peu différente de celle utilisée pour les couches de ta-C. Etant donné l'uniformité constatée des propriétés diélectriques de l'alumine déposée par ablation laser, il est possible de travailler avec des surfaces d'électrode plus importantes que celles utilisées dans le cas de ta-C.

Ainsi, nous déposons par ablation laser, sur un substrat en verre :

- une première électrode de chrome (à 10 J/cm^2 et à température ambiante)
- une couche d'alumine vient recouvrir une partie de l'électrode précédemment décrite
- une dernière électrode de chrome de même géométrie que la première

La figure 6-8 présente la géométrie du petit « condensateur », entièrement réalisé par PLD, dans lequel le diélectrique est la couche d'alumine. La surface des électrodes en regard est de 9mm^2 et l'épaisseur de la couche d'alumine atteint 1,3µm.

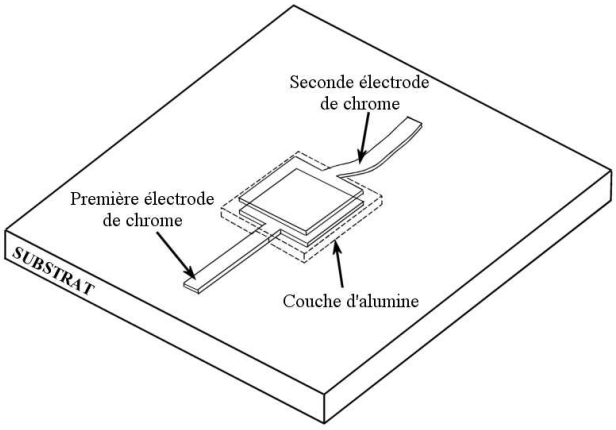


Figure 6-8 : Schéma de la structure sandwich utilisée pour les caractérisations diélectriques de l'alumine déposée par ablation laser

Résultats :

La première caractérisation réalisée sur cette structure est la mesure de sa résistance (à l'aide d'un simple multimètre). De cette valeur, nous pouvons déduire la résistivité de notre alumine. Pour le « condensateur » dont la couche d'alumine est épaisse de 1,3µm nous mesurons une résistance de 73 kΩ, il vient donc :

$$\rho = R\frac{S}{d} = 5.10^5\,\Omega\cdot m$$

Cette valeur de la résistivité n'est pas exceptionnelle comparée à la résistivité de l'alumine massive (environ 10^{10} Ω.m) mais est tout à fait respectable pour un diélectrique en couche mince.

Comme nous l'avons déjà observé sur les couches de ta-C, la représentation de l'impédance dans le diagramme de Nyquist en fonction de la fréquence du signal incident s'apparente à un demi-cercle (assez peu déformé) comme le montre la figure 6-9.
Il y a donc bon accord entre les mesures sur le « condensateur » et le modèle RC parallèle.
La capacité de notre structure avec une épaisseur de diélectrique de 1,3µm, est estimée à 560fF.

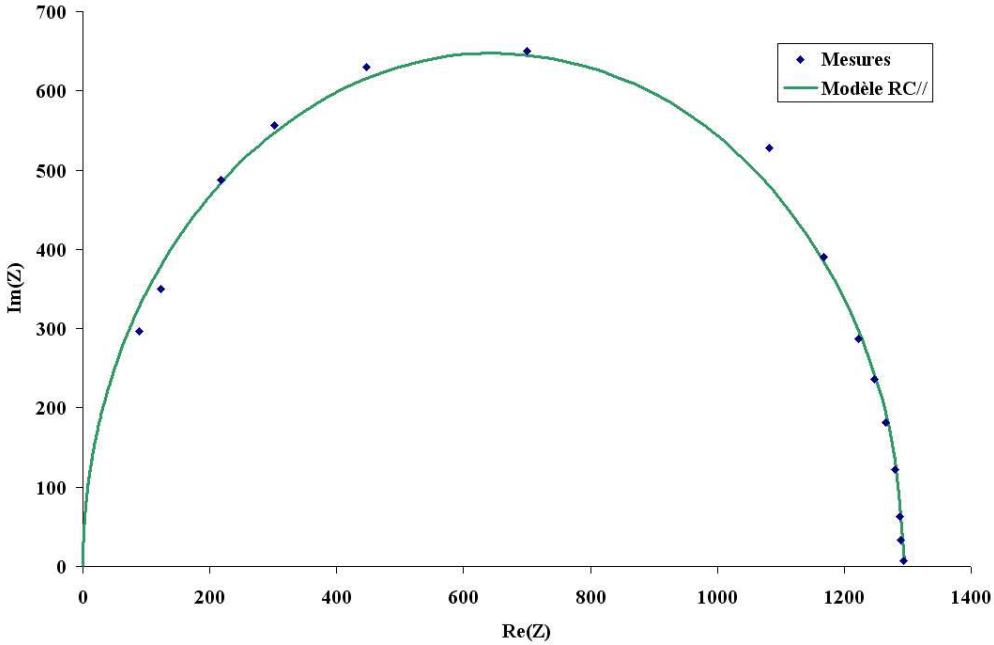


Figure 6-9 : Mesures d'impédance sur une couche de 1,3 µm d'alumine déposée à température ambiante par ablation laser

Afin de déterminer de façon précise la permittivité diélectrique de notre couche d'alumine, ces mesures ont été réalisées pour trois différentes épaisseurs d'alumine (1300, 800 et 580 nm). Sur la figure 6-10 nous présentons l'évolution de l'inverse de la capacité en fonction du facteur géométrique (pour chaque épaisseur d'alumine).

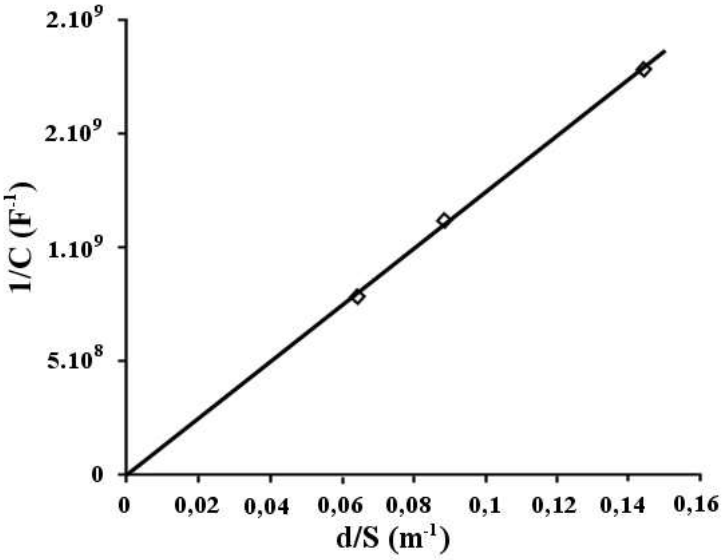


Figure 6-10 : Evolution de l'inverse de la capacité en fonction du facteur géométrique d/S des condensateurs réalisés avec des couches d'alumine de 580, 800 et 1300nm

Cette courbe est une droite qui passe par l'origine. De la pente « a » de cette droite, nous pouvons en déduire la permittivité de notre alumine (incertitude estimée à 0,2) :

$$\varepsilon = \frac{1}{a \cdot \varepsilon_0} \approx 9 \qquad \text{Éq. 6.1}$$

Cette valeur de la permittivité de l'alumine déposée par ablation laser à température ambiante est une valeur habituellement observée sur le saphir.

CHAPITRE 7 MULTICOUCHES ET DOPAGES

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, notre système de dépôt permet d'explorer de nombreuses potentialités offertes par la PLD.

L'utilisation d'un système multi - cible, comptant 6 cibles distinctes, permet dans une même expérience :

- de déposer des multicouches en contrôlant précisément l'épaisseur de chaque couche et le nombre de couches déposées
- de réaliser le dopage avec des matériaux initialement sous forme de cibles solides (dopage par des métaux par exemple).

Le principal intérêt de notre dispositif pour la réalisation des multicouches réside dans le fait que le dépôt de telles structures est réalisé en une seule passe dans notre enceinte. Ainsi, nous nous affranchissons des problèmes de pollution et d'oxydation pouvant être rencontrés lors de la remise à l'air de l'échantillon.

En théorie, le dopage, rendu possible par notre système, permet de modifier les propriétés aussi bien électriques que mécaniques des couches minces. En introduisant, de façon contrôlée, des atomes métalliques dans un matrice de ta-C, nous avons pu « piloter » la valeur de résistivité de notre matériau hybride. De même, la possibilité de choisir les différentes géométries de nos multicouches permet d'asservir les propriétés de la structure créée aux applications visées (miroirs X, ajustement des contraintes entre différentes couches superposées…)

I Contrôle de la quantité de matière déposée

L'ablation par laser se caractérise en particulier par la stationnarité de la quantité de matière déposée à chaque tir sur le substrat. Ainsi, il suffit de mesurer l'épaisseur d'une couche déposée correspondant à un nombre donné de tirs pour avoir accès à l'épaisseur déposée à chaque tir.

Cette épaisseur dépend du matériau, de la distance cible – substrat, de la pression pendant le dépôt et de la fluence laser. Dans les conditions habituelles de dépôt, soit une distance de 5cm, cette épaisseur est d'environ 0,1 Å par tir. Cette valeur très faible nous indique qu'il est

nécessaire de procéder à plusieurs dizaines de tirs laser pour envisager d'obtenir sur le substrat une « monocouche » continue sur le substrat.

Ainsi, suivant que l'on veut réaliser un multicouche ou simplement doper une couche au cours de sa croissance, il suffit de jouer sur le nombre de tirs successifs sur chaque cible.

II Le dopage

1) Procédure de dopage

Dans ce paragraphe, nous présentons les techniques de dopage utilisées lorsque l'élément dopant choisi se présente sous la forme de cible solide. Sur le porte - cible nous plaçons donc une (ou plusieurs) cible(s) notée C pour réaliser la couche et une cible de dopage notée D.

Pour doper une couche en évitant de former une structure stratifiée, nous avons choisi de minimiser systématiquement le nombre de tir sur la cible de dopage (le contrecoup de ce choix est la très faible vitesse de dépôt) ; la séquence type de dopage peut être décrite :

- Inhibition du laser et rotation du porte – cible pour amener la cible C sous le faisceau
- Déclenchement d'un train de « n » tirs sur la cible C, associé à la rotation de la cible
- Inhibition du laser et rotation du porte – cible pour amener la cible D sous le faisceau
- Déclenchement d'un tir sur la cible de dopage D

Cette séquence est exécutée en boucle jusqu'à obtenir l'épaisseur souhaitée pour la couche dopée.

Le dopage est donc ajusté avec le nombre de tirs, noté « n » sur la cible C.

Remarque :

Connaissant l'épaisseur déposée à chaque tir sur le substrat, il suffit de connaître la densité de nos couches (pures) réalisées avec les cibles C et D, pour évaluer le nombre d'atomes par unité de surface que l'on dépose à chaque tir (et ce pour le matériau dopé comme pour le matériau dopant).

Ainsi, le rapport de ces deux quantités nous permet d'estimer le dopage en pourcentage atomique correspondant à notre procédure.

2) Les couches de ta-C dopés

Connaissant les très bonnes propriétés mécaniques des couches ta-C déposées par PLD, leur très forte dureté, leur faible coefficient de frottement, il est paru particulièrement intéressant de chercher à les rendre conductrices tout en conservant leur qualité mécanique. En effet, un tel matériau conducteur, sur des relais MEMS par exemple, augmenterait considérablement leur durée de vie. Mais pour que ce type d'application, il est nécessaire que la couche de ta-C soit rendue suffisamment conductrice pour ne pas introduire trop de pertes au dispositif de commutation.
Dans cet esprit, nous avons décidé d'étudier l'effet d'un dopage sur les propriétés électriques et mécaniques des couches de ta-C déposées par ablation laser.

Le dopage en phase vapeur, par exemple en introduisant une pression d'azote pendant le dépôt [171,172], n'est pas une alternative réaliste pour arriver à déposer des couches de ta-C conductrices tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Comme nous l'avons déjà vu lors de l'étude du dépôt de ta-C, adhérence et qualité des films minces impliquent la production d'ions carbone d'énergie élevée (autour de 100eV). Le travail à des pressions supérieures à 10^{-2} Pa de gaz ambiant a pour effet le freinage des espèces éjectées. Dans ces conditions, l'augmentation du dopage en jouant sur la pression de gaz ambiant se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques des couches.
Dans la gamme de pression autorisée, les effets du dopage sur la conductivité des couches sont insuffisants pour l'application visée [173].

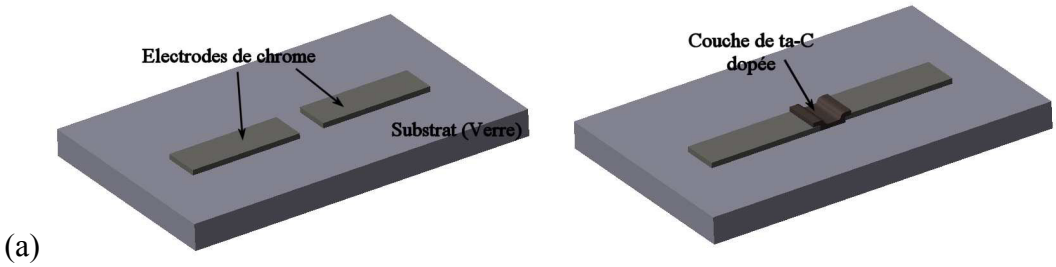
Notre choix s'est donc porté sur le dopage des couches de ta-C par des métaux. Nous avons décidé d'étudier l'effet du dopage par le nickel et le tantale [174] : le tantale contrairement au nickel, pouvant se lier au carbone (formation d'un carbure).

2-A) Propriétés structurales et électriques des couches de ta-C dopées au nickel et au tantale

En premier lieu, la caractéristique électrique qui nous intéresse concernant les couches de ta-C dopées est l'évolution de la conductivité des couches avec le dopage.

Résistivité des couches de ta-C dopées

Pour effectuer ces mesures de résistivité, nous avons utilisé une structure de type interdigité. Deux électrodes métalliques (en chrome) sont déposées par ablation laser sur un substrat en verre en utilisant un masque pour bien délimiter les dimensions de l'espace entre les électrodes (cf. figure 7-1a). Puis, entre ces deux électrodes, nous déposons la couche de ta-C avec le dopage souhaité (cf. figure 7-1b).



(a) (b)

Figure 7-1 : Schémas des étapes de la réalisation des structures interdigitées de mesure de résistivité des couches dopées

Afin d'éviter la projection de gouttelettes lors du tir sur la cible métallique, la fluence est modifiée dynamiquement lorsque l'on passe de la cible de carbone vitreux (40 J/cm^2) à la cible métallique (10 J/cm^2). Cette liberté nous est offerte par notre déplacement motorisé de la lentille de focalisation, synchronisé avec le contrôle de cibles et du laser (cf. Chapitre 2).

Connaissant l'épaisseur « e » et la largeur « l » de la couche dopée ainsi que la distance « d » entre les électrodes, la résistance R mesurée entre ces électrodes s'exprime :

$$R = \frac{\rho \cdot d}{e \cdot l} \qquad \text{Éq. 7.1}$$

La résistivité de la couche peut donc être aisément évaluée en mesurant la résistance R :

$$\rho = \frac{R \cdot e \cdot l}{d} \qquad \text{Éq. 7.2}$$

La résistance est mesurée grâce à un multimètre Keithley. Les contacts sur les électrodes sont réalisés avec un système de micro pointes en tungstène disponible dans notre laboratoire.

Pour les dopages supérieurs à 5%, afin de faciliter la mesure, nous avons fixé la distance entre les électrodes à 3 mm.

Aux plus faibles dopages, la zone non recouverte entre les électrodes a été masquée avec un fil de molybdène de 200µm de diamètre.

Les valeurs de résistivité mesurées par cette méthode à différentes valeurs de dopage au nickel et au tantale sont reportées dans la figure 7-2.

Nos résultats de résistivités sur les couches dopées en fonction du taux de dopage évoluent peu suivant la nature du métal utilisé. La possibilité au métal de se lier au carbone ne semble pas jouer un rôle important pour la conduction dans les couches dopées par des métaux déposés à température ambiante.

De plus, il est remarquable que la résistivité des couches diminue brutalement dès les plus faibles dopages testés. Les couches dopées au nickel à 1% en nombre d'atomes voient leur résistivité diminuer de six ordres de grandeur par rapport au ta-C intrinsèque.

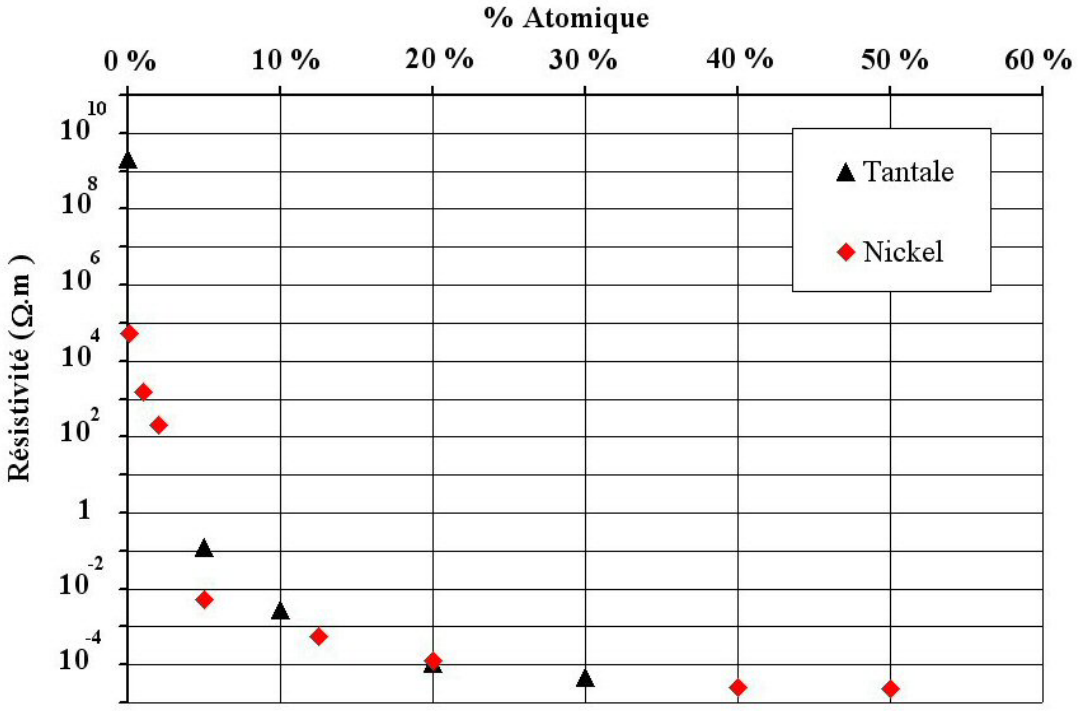


Figure 7-2 : Evolution de la résistivité des couches de ta-C dopées suivant le pourcentage atomique de dopant (nickel et tantale)

Analyse XPS des couches dopées :

Des analyses XPS ont été réalisées à Nantes par Mr Benoît Angleraud sur des couches de ta-C dopées au nickel et au tantale. De ces analyses, nous cherchions à préciser deux types d'information sur les couches dopées :

- Une information sur la composition, pour vérifier la validité de notre évaluation du dopage
- Une information sur la structure des couches, à savoir l'évolution du rapport sp^2 / sp^3 avec le taux de dopage.

Les analyses de la composition des couches dopées par XPS ont permis de déterminer le rapport des concentrations de chaque espèce en s'intéressant aux pics C 1s, O 1s, Ni 2p et Ta 4f et en prenant en compte les facteurs de sensibilité pour chaque constituant. Ces mesures ont confirmé la validité de notre méthode d'estimation du dopage (les dopages estimés étaient dans la barre d'erreur des résultats mesurés par XPS).

La figure 7-3 présente les spectres d'une couche de ta-C pure (déposée à 40 J/cm^2), d'une couche de ta-C dopée à 1% au nickel (à 40 J/cm^2 pour le carbone vitreux et 10 J/cm^2 pour le nickel) et enfin d'une couche de ta-C dopée à 3% au tantale (mêmes conditions que pour le nickel). Les spectres sont, comme nous l'avons déjà vu précédemment, décomposés en deux pics, le premier relatif au carbone tétravalent (C1s sp^3), le second au carbone trivalent (C1s sp^2). Dans le cas du tantale, un autre pic a été utilisé pour interpréter le spectre XPS ; ce pic est associé à la présence de carbure de tantale dans la couche.

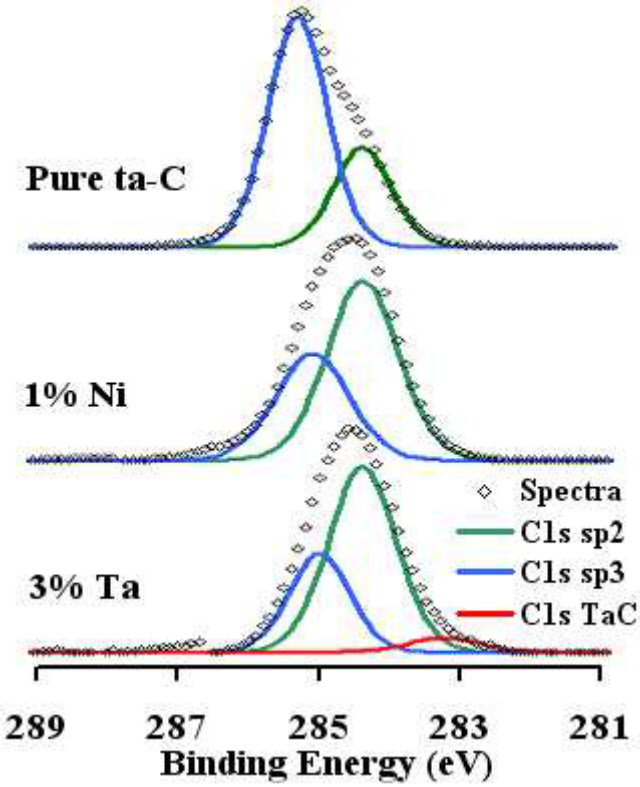


Figure 7-3 : Spectres XPS et leurs décompositions de couches de ta-C pure, de ta-C dopé à 1% au nickel et à 3% au tantale.

Des spectres XPS présentés, nous remarquons que l'introduction de métal dans la couche de ta-C fait sérieusement diminuer le rapport sp^3 / sp^2 observé dans les couches. En effet, il passe de 65% d'hybridation sp^3 pour une couche de ta-C intrinsèque à 38% pour la couche dopée à 1% au nickel bien que la fluence au niveau de la cible de carbone vitreux soit la même dans les deux cas.

La présence de dopant métallique dans la couche a donc une forte influence sur sa structure.

Propriétés diélectriques des couches de ta-C dopées :

De la même façon que nous avons étudié les propriétés des couches de ta-C intrinsèque, nous avons succinctement observé le comportement des couches dopées au nickel en impédancemétrie.

Pour ce faire, nous avons utilisé la même structure en sandwich que celle décrite précédemment. La gamme de dopage au nickel étudiée couvre entre 1 et 5% en nombre d'atomes.

Les couches dont le dopage au nickel excède 2% présentent un comportement purement résistif ; pour 1% et 2% de nickel, les valeurs obtenues sont présentées dans la figure 7-4.

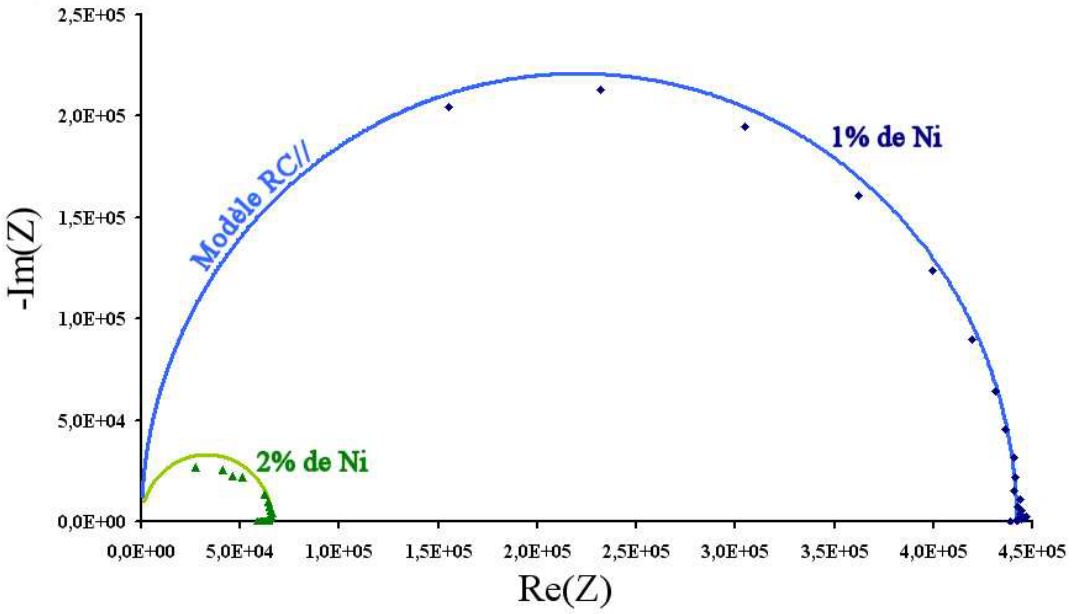


Figure 7-4 : Représentation de l'impédance de couches de ta-C dopées à 1% et 2% au nickel dans le diagramme de Nyquist

Leur comportement suit correctement le modèle RC//, elles présentent donc à la fois un comportement capacitif et résistif contrairement à ce qui est observé pour des dopages plus importants.

Il y a donc entre 2 et 3% de dopage au nickel, une transition dans les propriétés électriques observées des couches déposées à température ambiante. Les couches comptant plus de 3% de nickel présentent un comportement purement ohmique (dépendance linéaire du courant à la tension appliquée) contrairement aux couches de dopage inférieurs.

Conclusion :

Nous avons étudié l'influence du dopage de deux métaux sur la structure et les propriétés électriques des couches de ta-C déposées à température ambiante. Il apparaît que le dopage, même pour de faibles valeurs, fait rapidement décroître la proportion de la phase sp^3 dans les couches. De façon parallèle nous avons mis en évidence la chute de résistivité (transverse) des couches pour un dopage d'1% avec le nickel et le tantale. L'influence de la nature du métal dopant (formation ou non d'un carbure) n'a pas pu être établie en ce qui concerne l'évolution des propriétés électriques des couches en fonction des concentrations en dopant métallique.

Enfin, nous avons constaté le changement de nature des propriétés diélectriques des couches pour un dopage au nickel supérieur à 2% en nombre d'atomes. En deçà de ce dopage, la couche présente à la fois des propriétés capacitives et résistives alors qu'au-delà, leur comportement est purement résistif.

2-B) Propriétés mécaniques des couches de ta-C dopées au nickel et au tantale

Une série de couches de ta-C réalisées à température ambiante dopées au nickel et au tantale est en cours de caractérisation mécanique à l'école Central de Lyon (étude menée dans le cadre du programme matériau du CNRS).

Actuellement, nous n'avons donc sur ces couches que des informations qualitatives sur les propriétés mécaniques de celles-ci (en plus des informations bibliographiques).

Q. Wei et al ont étudié l'influence de l'incorporation de titane et de cuivre dans des couches de ta-C déposées par ablation laser [175] ; avec un dopage de 1,2% de cuivre et 2,75% de titane, Q. Wei et al ont observé une amélioration des propriétés tribologiques des couches associées à une diminution des contraintes compressives de celles-ci (ce qui se traduit par une amélioration de l'adhésion substrat – couche).

Nous avons observé un comportement similaire sur nos couches dopées. Dans le cas du nickel, un dopage excédant 2% permet de déposer des couches plus épaisses sans observer le décollement habituel. Ceci traduit bien la réduction des contraintes compressives par l'incorporation de métaux.

III Les multicouches

La procédure de réalisation des multicouches par ablation laser est similaire à celle décrite pour le dopage avec, comme différence, les durées successives de tir sur chaque cible. En effet, il suffit d'adapter le nombre de tirs sur chaque cible à l'épaisseur que l'on souhaite déposer.

Les deux grandes applications rencontrées durant nos travaux sont :

- Le dépôt d'une structure bicouche pour permettre l'adhésion d'un film ta-C sur un substrat « récalcitrant » (type MgF_2, ZnSe…)
- Pour le contrôle des contraintes d'une structure libérée (élément mobile d'un MEMS), nous avons dû déposer des multicouches chrome (5nm) - alumine (100nm) - chrome (5nm)

Réalisation d'une structure bicouche pour la protection des fenêtres dans l'infrarouge

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 5, les couches de ta-C déposées par ablation laser présentent une grande transparence dans le domaine IR (entre 3 et 20 µm). Etant donné leur qualité mécanique et tribologique, les ta-C sont donc de bons candidats pour la protection des optiques infrarouges. Les matériaux communément utilisés dans ce domaine spectral sont généralement fragiles (NaCl, ZnS, MgF_2, Ge).

L'adhésion directe des couches de ta-C sur MgF_2 ou sur ZnS est particulièrement mauvaise. Pour améliorer la tenue de la couche dure sur le substrat, nous avons choisi de déposer une couche intermédiaire, transparente dans l'infrarouge. Trois matériaux présentaient les qualités requises :

- Le silicium intrinsèque
- Le nitrure d'aluminium
- Le carbure de silicium

Ces trois matériaux peuvent se déposer par ablation laser sans grande difficulté à température ambiante.

Les couches de Si, AlN et SiC réalisées par PLD à température ambiante et pour une fluence laser de 10 J/cm^2 sont transparentes dans le domaine qui nous intéresse ; aucune cristallisation n'a pu être mise en évidence pour ces trois matériaux en films minces.

Résultats :

Il est possible de déposer des couches adhérentes de ta-C sur MgF_2 sans avoir recours à une couche d'accrochage. Il est alors nécessaire de travailler à forte fluence, environ 1000 J/cm^2 et de limiter l'épaisseur de la couche à 50nm. Cependant, la couche formée étant peu adhérente, il suffit de la frotter avec un simple tissu pour initier son décollement sur certaines zones.

Les trois sous-couches étudiées ont donné de bons résultats quand à l'amélioration de la tenue de la couche de ta-C. Cette sous-couche, quelque soit sa nature, doit dépasser 70nm d'épaisseur pour que son efficacité soit avérée.

La géométrie et les conditions de dépôt de la structure bicouche retenues sont les suivantes :

- Une sous-couche de 100nm d'épaisseur déposée à 10 J/cm^2 à température ambiante
- Une couche de ta-C de 80nm d'épaisseur déposée à 100 J/cm^2 à température ambiante

Quels que soient le substrat et la sous-couche utilisés, les structures ainsi réalisées résistent à l'abrasion par des poudres de carbure de silicium (dureté 25GPa).

Toutefois la meilleure transmission est obtenue avec l'utilisation d'une sous-couche de nitrure d'aluminium. Les spectres de la fenêtre IR avec et sans son revêtement protecteur sont présentés dans la figure ci-après.

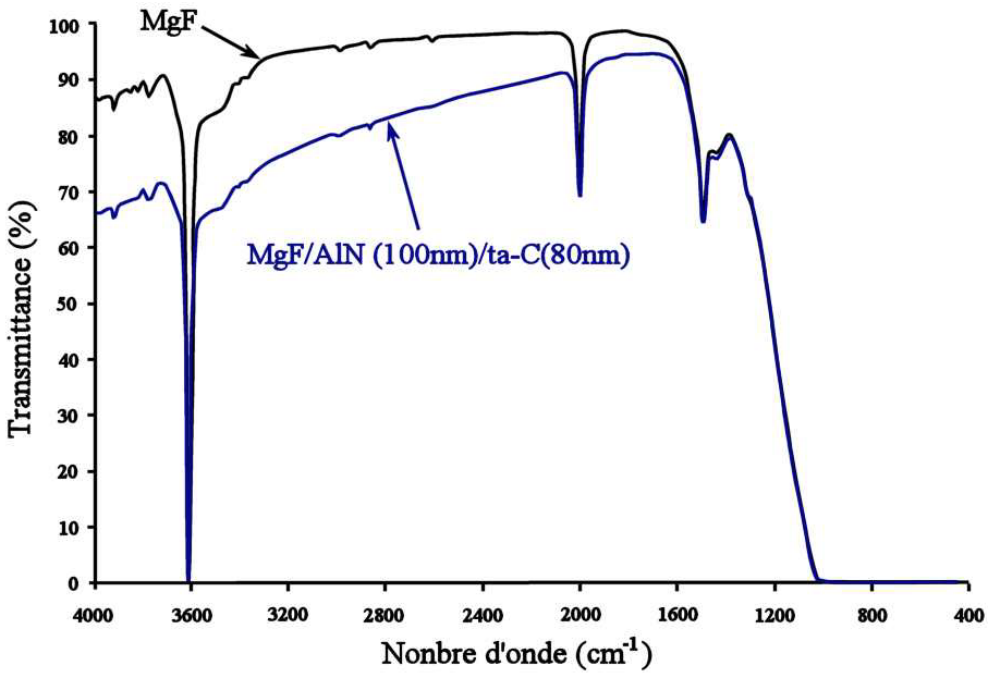


Figure 7-5 : Spectres de transmission infrarouge du bicouche de AlN/ta-C déposé à température ambiante sur MgF_2

La présence de la couche d'accrochage se traduit sur le spectre de transmission infrarouge par une moins bonne transmission que celle observée pour le ta-C seul. Toutefois, la transmission de l'ensemble reste très honorable. Entre 1600 et 2000 cm^{-1} la transmission du substrat est peu altérée.

CHAPITRE 8 LES APPLICATIONS

I Applications des couches déposées par PLD aux MEMS RF

1) Introduction sur les MEMS

Dés 1959, R. Feynman introduisit, dans un discours devant l'« American Physical Society » au « California Institute of Technology », le concept de micromachines mais il faut attendre la fin des années 1990 pour voir les premiers succès commerciaux des MEMS :

- tête d'impression réalisée par HP
- capteur d'accélération ADLX d'Analog Devices pour le déclenchement des Airbags

Les interrupteurs MEMS ont été conçus dans l'optique d'être intégrés aux composants électroniques pour les télécommunications et les systèmes radar. Ils peuvent être utilisés dans les circuits de contrôle d'antenne, les éléments interrupteurs pour la transmission - réception et dans les systèmes de modulation.

Dans l'état actuel des connaissances, les applications du type transmission - réception requièrent une commutation très rapide que les structures MEMS ne sont capables d'atteindre. Très peu de laboratoires dans le monde sont capables de fabriquer des composants dont les temps de commutations sont de l'ordre de la microseconde (Laboratoires MIT Lincoln, Université Northeastern -Analog Device).

Récemment, une collaboration a été mise en place entre l'IRCOM et le SPCTS afin d'introduire de « nouveaux matériaux » dans des composants passifs radio fréquence et hyper fréquence.

L'un des objectifs de cette collaboration concerne les microsystèmes électromécaniques (MEMS). Le groupe de Pierre Blondy dispose à l'IRCOM d'une salle blanche équipée pour leur micro fabrication (lithographie, évaporateur, système de séchage à point triple par CO_2 pour la libération des MEMS…). De plus, il dispose des compétences en matière de simulations de ce type de composant.

Ceci m'a amené à travailler en étroite collaboration avec Pierre Blondy, Arnaud Pothier, Denis Mercier et Emmanuelle Berland afin d'introduire les couches d'alumine et de ta-C déposées par ablation laser dans la fabrication de composants MEMS.
Ce travail a permis de progresser de la connaissance matériau à la réalisation de composants fonctionnels tels que les micro–commutateurs RF et les filtres accordables à base de MEMS.
La partie « Electronique et télécommunication » du travail effectué est rapportée dans les thèses respectives de Denis Mercier et d'Arnaud Pothier.
L'ensemble de ce travail interdisciplinaire a conduit aux publications et communications citées en référence [176,177,178,179,180].
Dans ce qui suit, nous présentons quelques exemples de résultats obtenus parmi les plus simples.

L'amélioration de la performance des composants passe par une réduction de leur taille et par une optimisation des propriétés des couches minces avec des contraintes quant aux conditions de réalisation de ces couches : le travail avec une résine de lithographie impose des températures de dépôt n'excédant pas la centaine de degrés Celsius (pour les résines courantes).

Du point de vue de la PLD deux matériaux se sont imposés face à ces contraintes techniques:

- l'alumine qui présente à la fois de remarquables propriétés électriques, optiques et mécaniques ainsi que des conditions de dépôt simples et très favorables
- les ta-C principalement pour leurs qualités tribologiques et leur dureté exceptionnelles pour un matériau déposé à température ambiante.

2) Technologie pour applications radiofréquences

Un signal RF suit les lois de propagation d'une onde électromagnétique. Son déplacement doit être dirigé par un plan de masse et doit s'effectuer sur un substrat isolant ou du moins très résistif.
Les deux modes les plus courants de propagation sont les guides d'ondes microstrip et les guides d'ondes coplanaires (CoPlanar Waveguide).

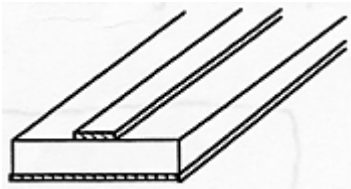
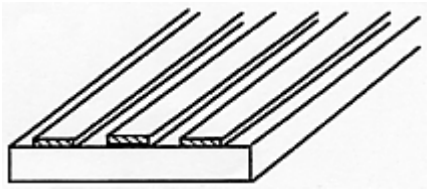
(a)  (b) 

Figure 8-1 : Guides d'onde microstrip (a) et coplanaire (b)

Le guide d'onde microstrip se compose d'un substrat diélectrique, complètement métallisé sur l'une de ses faces et d'une bande métallique sur l'autre (figure 8-1a).
Les lignes coplanaires présentent trois bandes métalliques séparées par deux fentes sur la même face du substrat (figure 8-1b).
Les pertes de transmission sont liées au matériau conducteur et au matériau diélectrique séparant les lignes de signal et le plan de masse.

Substrat	Pertes (dB/m)
Silicium hautement résistif	12,4
Arséniure de gallium	4
Quartz	0,15
Air	0

Tableau 8-1 : Perte de transmission pour différents substrats [181]

L'intérêt du quartz pour les applications RF apparaît clairement dans le tableau 8-1, ce qui explique la raison pour laquelle la plupart des composants étudiés par la suite sont réalisés sur quartz.

Pour les signaux RF, deux principaux types de commutations par MEMS peuvent être distingués :

- La commutation par attraction électrostatique d'un cantilever vers le plan de masse (cf. figure 8-2)
- La commutation peut être assurée par attraction d'un pont reliant les plans de masse sur la ligne de transmission du signal (figure 8-3). Dans ce cas la tension de commande d'attraction du pont est mélangée au signal à commuter.

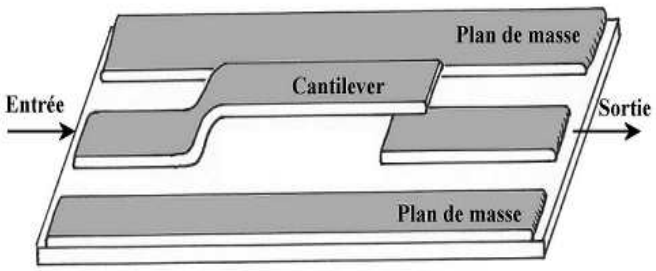


Figure 8-2 : Dispositif de commutation RF par cantilever

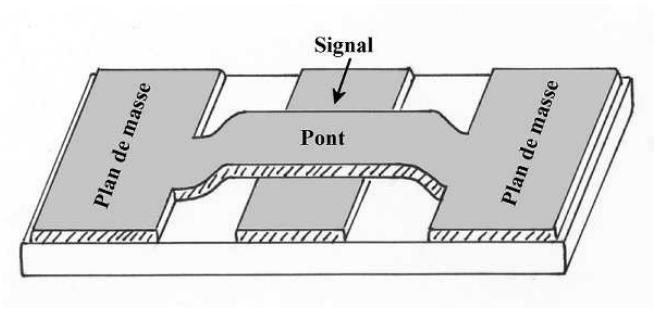


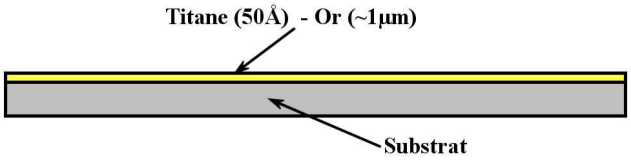
Figure 8-3 : Dispositif de commutation RF par pont (mode passant)

Dans le cas du dispositif de commutation par pont (figure 8-3), un isolant est déposé sur la ligne de signal sous le pont afin d'éviter les courts-circuits entre l'électrode et le pont en mode non passant (lorsque le pont est plaqué contre l'électrode).
Dans cette configuration, le dispositif est passant tant que l'on n'applique pas de tension pour abaisser le pont.

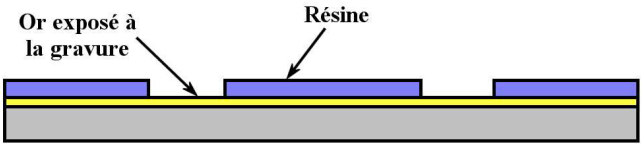
3) Description du procédé de réalisation des MEMS (Cantilever)

Il existe deux principales techniques de fabrication de structures suspendues. La première est le micro usinage en volume. Elle s'appuie sur une gravure anisotrope (selon certaines directions privilégiées) et sélective du silicium. La seconde est le micro usinage de surface qui utilise la gravure sélective de couches sacrificielles pour libérer des couches structurelles. C'est cette dernière technique qui sera utilisée, selon une procédure simple développée à l'IRCOM par Pierre Blondy, pour réaliser des cantilevers. Les différentes étapes de fabrication d'une structure cantilever sont décrites dans ce qui suit [182].

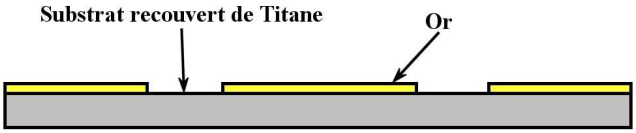
La première étape consiste à déposer, par évaporation, une fine couche d'accrochage de titane (environ 50Å) puis une couche d'or d'épaisseur voisine du micron.



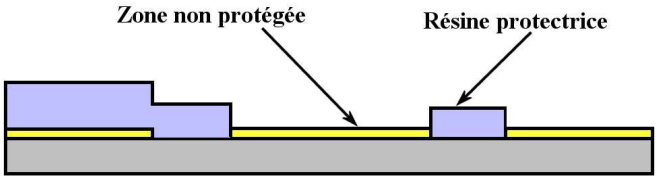
Une couche de résine est étalée par centrifugation sur l'or et, par des techniques habituelles de lithographie, des trous sont ouverts dans la résine.



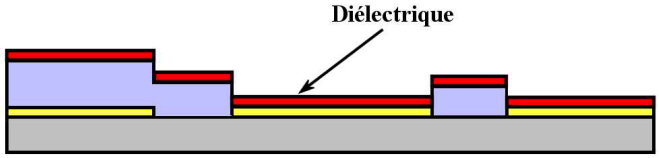
Les surfaces d'or non recouvertes par la résine sont gravées puis cette résine est retirée.



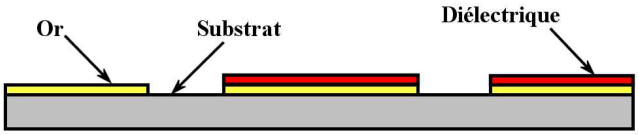
Pour réaliser des dispositifs MEMS à comportement capacitif, une couche de diélectrique est déposée soit, dans le cas de matériaux que l'on sait graver, par la même technique que celle utilisée pour graver l'or, soit en utilisant des résines de « lift-off ».
Dans cette technique, la résine est déposée préalablement sur les zones que l'on ne souhaite pas recouvrir avec le matériau isolant.



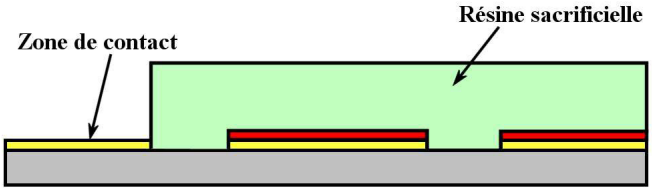
La couche de diélectrique est déposée sur l'ensemble.



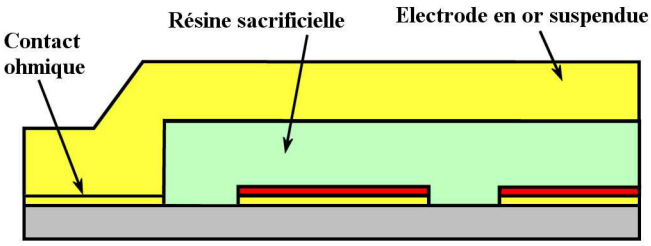
La résine est retirée avec l'isolant qui la recouvrait.



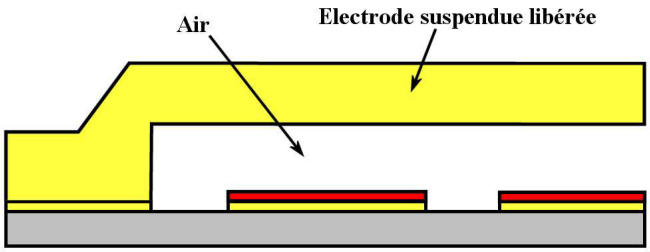
Les étapes suivantes permettent la réalisation d'éléments suspendus. Une couche de résine sacrificielle est déposée pour soutenir la structure suspendue (cantilever en or) pendant sa croissance.



Une couche d'or est déposée (après une couche d'accrochage de titane) par évaporation. Puis ce film est épaissi par électrolyse jusqu'à atteindre une épaisseur de quelques microns.
Une seconde couche de résine est déposée pour graver cette seconde couche d'or (ainsi que la couche de titane).



Il suffit alors de libérer la structure suspendue en supprimant la résine sacrificielle (cette libération peut s'effectuer par séchage par CO_2 à point critique pour éviter tout phénomène de collage).



4) Intégration des couches d'alumine par PLD dans les MEMS

4-A) L'alumine par PLD comme matériau diélectrique

Actuellement, les matériaux diélectriques les plus couramment utilisés sont l'oxyde de silicium SiO_2, de permittivité diélectrique $\varepsilon \approx 4$, et le nitrure de silicium Si_3N_4, $\varepsilon \approx 10$. Toutefois, l'intégration dans la fabrication de MEMS de ces diélectriques par des techniques « conventionnelles » de dépôt pose certains problèmes (température de dépôt, qualité du diélectrique…). Comme nous l'avons démontré précédemment, les couches d'alumine déposées à température ambiante par ablation laser ont de bonnes propriétés diélectriques, leur permittivité a pour valeur $\varepsilon \approx 9$, elles présentent une très faible rugosité (inférieure au nm) et sont exemptes de trous.

A.i) Procédure de réalisation des circuits :

Dans la procédure de réalisation des cantilevers précédemment décrite, le diélectrique est l'alumine déposée par ablation laser. A cette étape, le circuit est sorti de la salle blanche de l'IRCOM dans une boîte hermétique ; cette boîte n'est ouverte que lors de la mise en place de l'échantillon dans l'enceinte. La couche d'alumine est déposée à température ambiante (le substrat, pendant le dépôt, n'est quasiment pas échauffé -quelques degrés Celsius- par le panache plasma au-dessus de la cible) à la fluence de 10 J/cm^2.
A sa sortie de l'enceinte l'échantillon repart en salle blanche.
La définition des motifs d'alumine se fait par gravure à l'acide BHF.

A.ii) Le cantilever utilisé comme capacité variable :

La figure 8-4 présente un cantilever dont la procédure de réalisation a été décrite en détail précédemment.

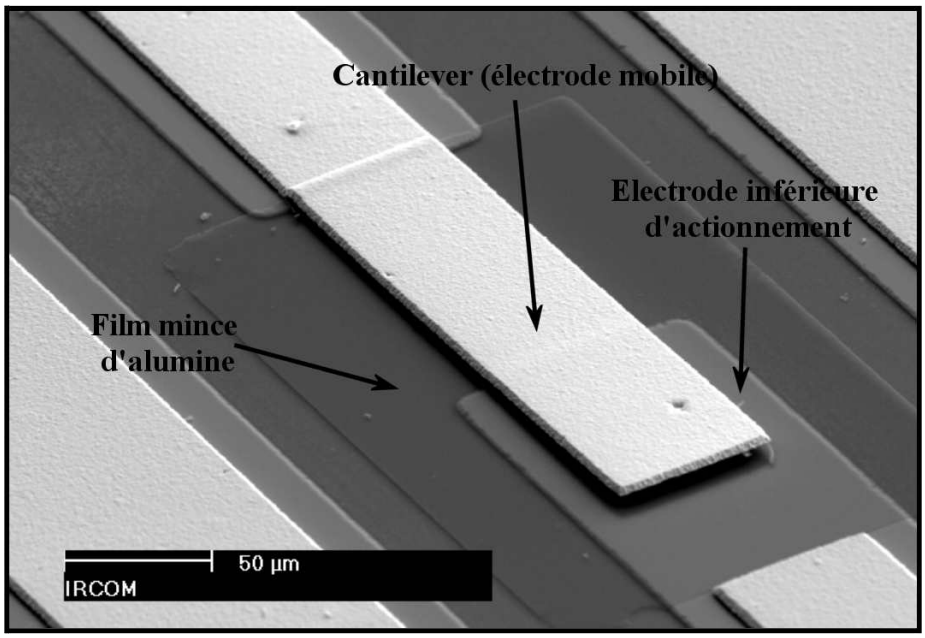


Figure 8-4 : Image MEB d'un cantilever en or réalisé à l'IRCOM, l'électrode d'actionnement est protégée par une couche d'alumine déposée par ablation laser

L'application visée par ce type de structure est la réalisation de capacité continûment variable (capacité MEMS de type varactor). La capacité d'une telle structure est pilotée par la distance entre le cantilever et de l'électrode inférieure.

Avec l'application d'une différence de potentiel entre l'électrode inférieure et le cantilever, les charges opposées induites sur les électrodes sont à l'origine d'une force attractive de type coulombienne entre celles-ci. Cette force, en opposition à la force de rappel liée à l'élasticité du cantilever, pourra, suivant le potentiel appliqué, faire fléchir la « poutre ». La déformation entraînera une modification de la capacité du dispositif (cf. figure 8-5) avec :

$$C \propto \frac{S}{d}$$

où S est la surface des électrodes en regard et d la distance entre celles-ci.

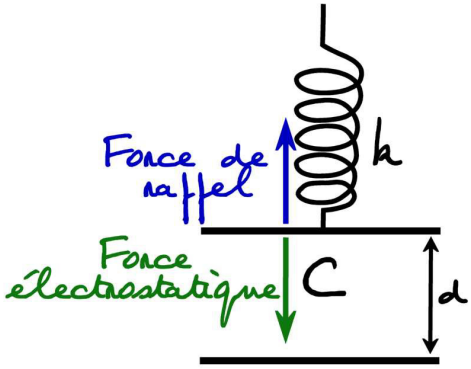


Figure 8-5 : Schéma du principe de la capacité variable MEMS pilotée par attraction électrostatique

Ainsi, en augmentant la différence de potentiel entre les électrodes, il est possible de piloter la valeur de la capacité. La figure 8-6 présente l'évolution de la capacité de la structure en fonction de la tension de polarisation.

La plage de variation de capacité d'une telle structure a été estimée à 30%.

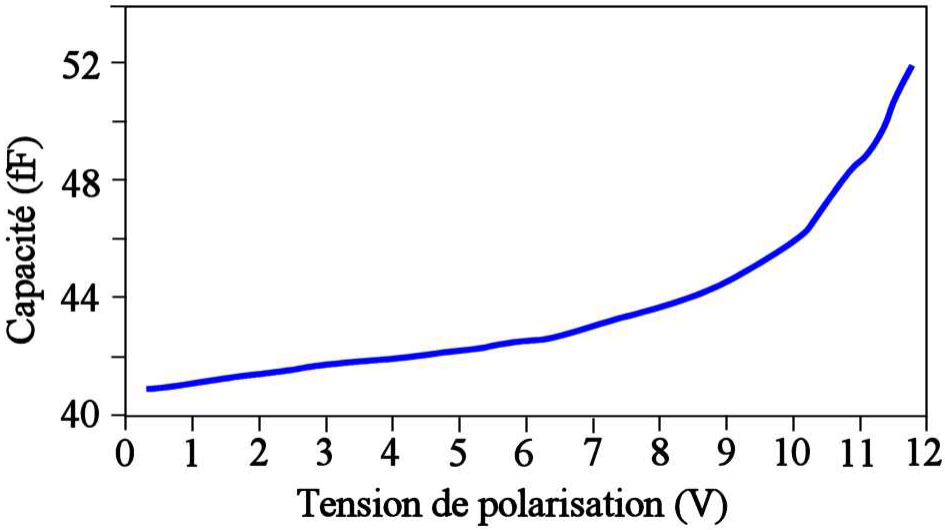


Figure 8-6 : Evolution de la capacité MEMS de type cantilever utilisant les couches d'alumine déposées par PLD en fonction de la tension de polarisation (mesures réalisées à l'IRCOM)

Pour cette application, la couche d'alumine déposée par ablation laser à pour rôle de protéger l'électrode d'actionnement contre les courts-circuits. Elle s'oppose au passage d'un courant continu à travers le composant.

Remarque :

Au fur et à mesure de l'augmentation de la tension, le cantilever s'abaisse s'équilibrant avec la force de rappel liée à la rigidité de la « poutre ». A partir d'une certaine distance entre les électrodes, il existe une zone d'instabilité dans laquelle l'équilibre entre les deux forces n'est plus assuré et le cantilever s'effondre sur l'électrode inférieure (effet « pull down »).

Filtres commutables en fréquence :

Ce type de capacité continûment variable à base de films minces d'alumine déposés par PLD a trouvé une application dans la réalisation de filtres commutables en fréquence.

La figure 8-7 présente un filtre simple utilisant quatre capacités variables par MEMS. Ce circuit correspond à un filtre passe-bande dont la largeur de bande et la position de la fréquence de résonance sont ajustables grâce aux capacités MEMS.

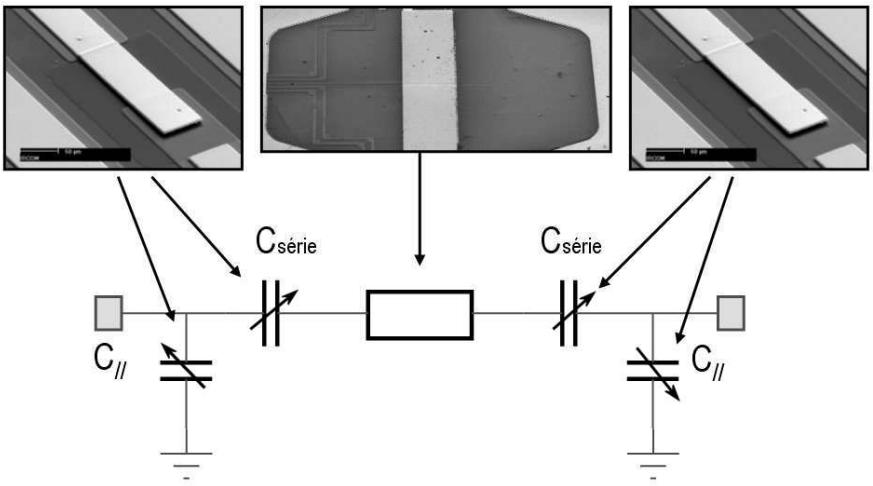


Figure 8-7 : Schéma du filtre commutable à base de MEMS

A.iii) Micro commutateur capacitif à base de MEMS

Dans le cadre de l'utilisation des MEMS comme des commutateurs, du comportement avec la tension de polarisation du cantilever précédemment décrit, seuls deux états sont retenus :

- Un état ouvert correspondant à l'absence de polarisation
- Un état fermé pour lequel le cantilever s'est effondré sur l'électrode inférieure protégée par la couche d'alumine.

La couche d'alumine intervient ici pour définir la capacité de la structure dans l'état fermé.

Dans le cas du dispositif par pont décrit dans la figure 8-8, à l'état haut la capacité C_{off} induite entre le pont et la ligne centrale est très faible. A l'état bas, le pont est appliqué sur la couche d'alumine ; la capacité est alors maximale C_{on} et permet de court-circuiter le signal RF à la masse.

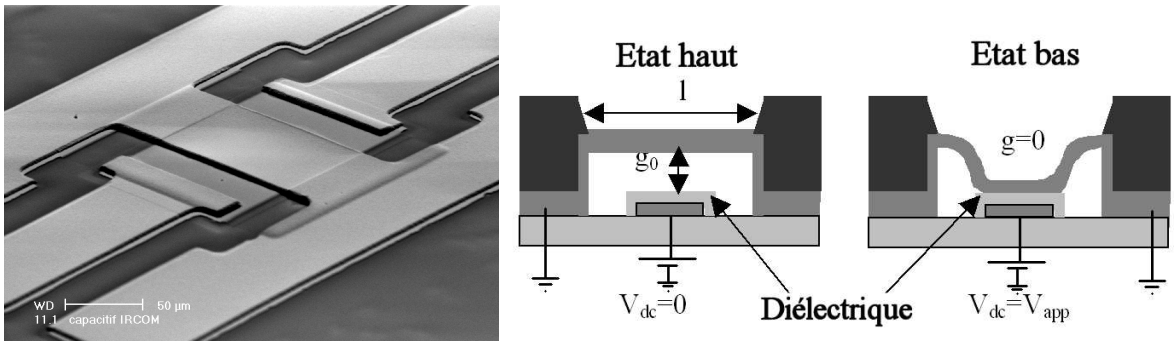


Figure 8-8 : Image MEB et schéma d'un micro commutateur MEMS par pont en or d'après E. Berland et al. (IRCOM)

Ainsi, le rapport C_{on} / C_{off} est donc une façon de caractériser l'efficacité du dispositif. Pour améliorer ce rapport, il est nécessaire de travailler avec des couches de faibles épaisseurs (donc présentant de haute tension de claquage) et avec des matériaux à forte permittivité diélectrique.

Le champ de claquage mesuré sur nos couches d'alumine réalisées à température ambiante par ablation laser a été estimé à plus de 3.10^6 V/cm. Cette évaluation est la preuve de la grande qualité diélectrique et l'absence de trous ou « pin hole » dans nos couches.

Ainsi, il est possible de travailler avec de faibles épaisseurs dans le cas de l'alumine ce qui permet d'atteindre des valeurs de C_{on} / C_{off} autour de 25 à 10GHz pour des couches de 220nm.

Dans le cadre de la thèse de Thierry Delage, l'introduction de matériaux à forte permittivité déposés par PLD ($BaSrTiO_3$) a été testée dans ce type de dispositif. Malgré la limite de la température de dépôt à 150°C du fait de l'utilisation des résines de lift-off qui ne permet pas d'obtenir une cristallisation de la couche, l'amélioration des performances est indéniable, pour une couche de 2µm de BST, le C_{on} / C_{off} a pu être estimée autour de 100 par E. Berland et al.

4-B) L'alumine par PLD comme matériau de structure

Etant donné les propriétés mécaniques médiocres de l'or, les possibilités de réduction des dimensions d'une telle structure sont limitées. Pour aller plus loin dans la réduction d'échelle et l'abaissement des temps de commutation, il est nécessaire d'avoir recours à des matériaux plus légers et de module d'Young plus élevé. En effet, le temps de commutation dépend de la constante de raideur, de la masse et de la géométrie de la structure suspendue. Or, en accord avec la loi de Hooke, cette constante de raideur est proportionnelle au module d'Young du matériau de structure. Dans le cas de corps isotrope et pour des déformations homogènes, la loi de Hooke peut s'écrire [183] :

$$u = \frac{\sigma}{E} \qquad \text{Éq. 8.1}$$

où u est l'allongement relatif, E le module d'élasticité (module de Young) et σ la contrainte.
Comme nous l'avons démontré auparavant, l'alumine déposée à température ambiante présente des caractéristiques mécaniques adaptées à ce type de sollicitation mécanique. Le module d'élasticité de l'or approche 80 GPa contre 400 GPa pour l'alumine.
Il a donc été décidé de l'utiliser comme matériau de structure pour réaliser des commutateurs MEMS miniatures. Des simulations ont été effectuées et la figure 8-9 présente le principe de l'utilisation d'une couche l'alumine comme structure mobile.

La structure a été réalisée, elle se compose d'un cantilever d'alumine de 400nm d'épaisseur, 25µm de long et 50µm de large, déposé par PLD. Ces dimensions sont deux fois plus petites que les structures les plus compactes trouvées dans la littérature [184] et 10 à 20 fois que les dimensions des structures métalliques conventionnelles [185].

Ce dispositif miniaturisé de commutation permet de diminuer considérablement les temps de commutation, ceux-ci passent de l'ordre de 10 µs pour les dispositifs conventionnels à 250ns pour ces commutateurs miniaturisés.

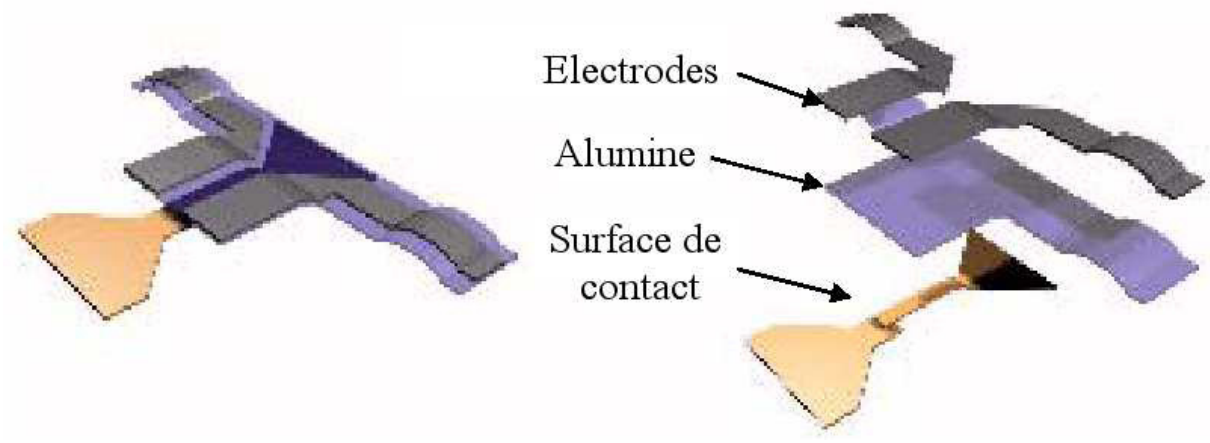


Figure 8-9 : Schéma du dispositif de commutation utilisant l'alumine comme matériau de structure

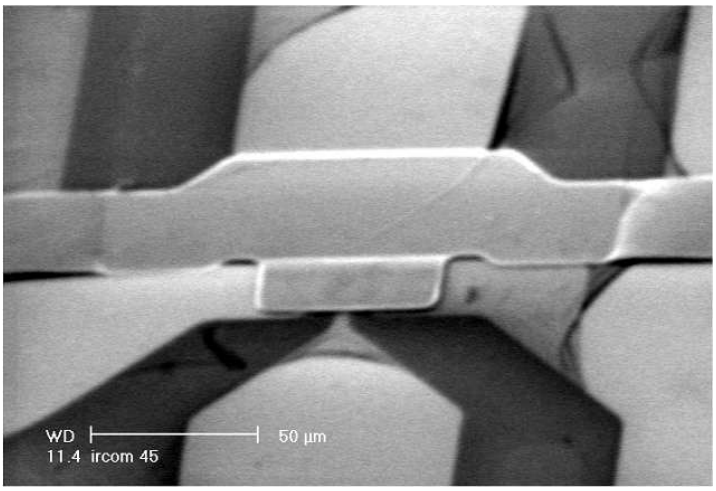


Figure 8-10 : Image MEB de la partie agile du micro commutateur

La partie mobile constituée d'alumine fait 0,4µm d'épaisseur et est longue de 25µm. Cette géométrie explique que la présence de contraintes compressives dans le film d'alumine se traduit par un fléchissement indésirable du cantilever.

Les couches de chrome déposées à température ambiante et à faibles fluences par ablation laser présentent des contraintes en tension.

Pour pallier au problème des contraintes compressives dans la couche d'alumine, nous avons donc eu recours à la réalisation d'un tricouche chrome (10nm) – alumine (400nm) – chrome (10nm). L'empilement respectif de couches en tension et en compression permet de diminuer l'effet des contraintes sur la déformation du cantilever.

La réalisation de telles structures, entièrement par PLD, a permis de réaliser des cantilevers peu déformés.

5) Intégration des ta-C par PLD dans les MEMS

Nous avons pu mettre en évidence les spécificités (qualités et défauts) des films de ta-C déposés, à température ambiante, par ablation laser dans notre étude spécifique de ces couches (Chapitre 5). C'est donc tout naturellement que nous avons cherché à tirer parti de leurs qualités mécaniques pour les intégrer dans les MEMS.

5-A) Résistances de ta-C dopé

Une part importante du travail réalisé à l'IRCOM pour optimiser les commutateurs RF est consacrée à la minimisation des pertes de contact. Toutefois cette optimisation est rendue superflue si l'on ne peut pas éviter les pertes dans le réseau de polarisation.

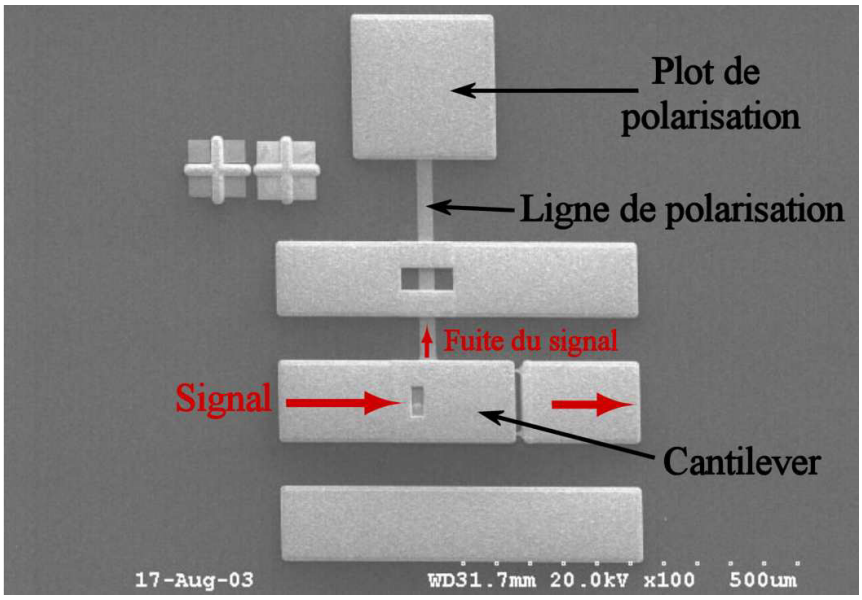


Figure 8-11 : Image MEB du dispositif de commutation RF développé par A. Pothier et al faisant apparaître la ligne de polarisation du cantilever.

Le recours à une résistance localisée sur la ligne de polarisation permet de réduire la fuite du signal par la ligne de polarisation.

La valeur de cette résistance doit être suffisamment élevée pour ne pas se contenter de dissiper le signal de fuite et être de taille réduite (localisée) pour bloquer ce signal.

Des tentatives de réalisation de telles résistances par des méthodes classiques en microélectronique se sont révélées délicates (contraintes habituelles sur la température et difficultés des techniques de dopage par diffusion dans l'application recherchée).

Les résultats obtenus sur les couches de ta-C dopées par des métaux ont trouvé ici une application particulièrement intéressante ; ainsi nous avons déposé à température ambiante des couches de carbone dopées au nickel.

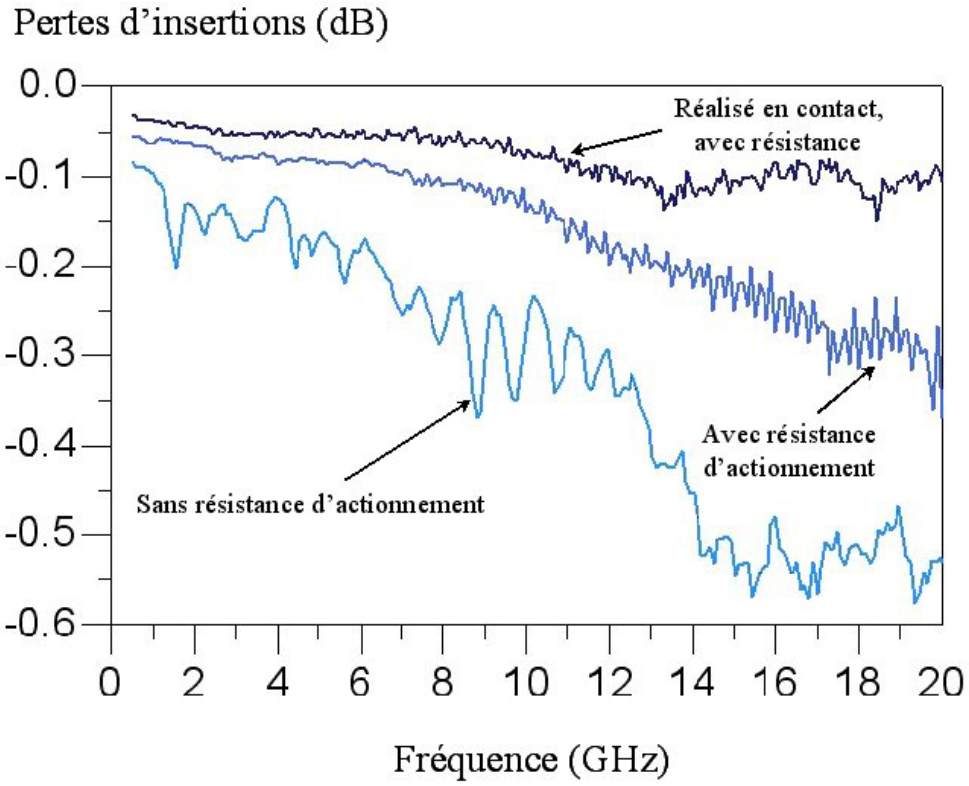


Figure 8-12 : Perte d'insertion sur le dispositif de commutation à l'état passant pour un dispositif fixe de référence avec une résistance locale (1 MΩ) sur la ligne de polarisation, un dispositif agile avec une résistance locale (1 MΩ) et la même structure sans résistance d'après A. Pothier et al.

Le dopage de ces couches a été adapté pour obtenir des résistances localisées entre 100 et 1000 kΩ suivant leur géométrie. Le dopage retenu pour ces couches correspond à 5% d'atomes de nickel. Pour définir la forme de ces résistances intégrées sur la ligne de polarisation, nous utilisons des techniques de lift-off (très efficaces sur les couches de ta-C)
Les résultats relatifs à l'usage de nos résistances sont présentés dans la figure 8-12. Cette figure permet de comparer trois comportements :

- Celui d'un dispositif de référence, de géométrie similaire au cantilever étudié mais celui-ci est réalisé d'un seul tenant avec l'électrode inférieure. Il s'agit d'une structure de référence pour la mesure de perte.
- Un dispositif de commutation agile normal, mais dont la ligne de polarisation est pourvue d'une résistance d'1 MΩ en ta-C dopé
- Le même dispositif sans résistance localisée.

Le bénéfice inhérent à l'usage de telles résistances localisées apparaît clairement sur la figure 8-12, les pertes d'insertion du dispositif étant grandement limitées. On remarque toutefois le meilleur comportement de la structure de référence mais celui-ci s'explique par les problèmes de contact métal - métal entre l'électrode d'actionnement et le cantilever en position basse.

5-B) Membranes suspendues de ta-C

Chronologiquement, les premières membranes réalisées par ablation laser libérées au laboratoire de l'IRCOM furent des membranes de carbone amorphe. Celles-ci étaient réalisées par ablation laser avec des cibles de graphite sur silicium. La technique de réalisation de ces structures faisait appel au micro usinage en volume (la gravure anisotrope du silicium sous la couche de carbone).

C'est durant cette phase de développement que les points impératifs d'amélioration sur le procédé de réalisation des couches sont apparus :

- Le problème de la contamination par les particules de graphite des couches de ta-C
- Les fortes contraintes compressives des couches

Sur la figure 8-13 les deux principales déficiences de nos couches sont très aisément identifiables. En premier lieu, le problème de la contamination se traduit par la présence de trous (de forme rectangulaire) dispersés à la surface de la couche. La solution de gravure du silicium a attaqué les particules de graphite puis le substrat de silicium laissé libre, en suivant des directions privilégiées (d'où leurs formes rectangulaires).

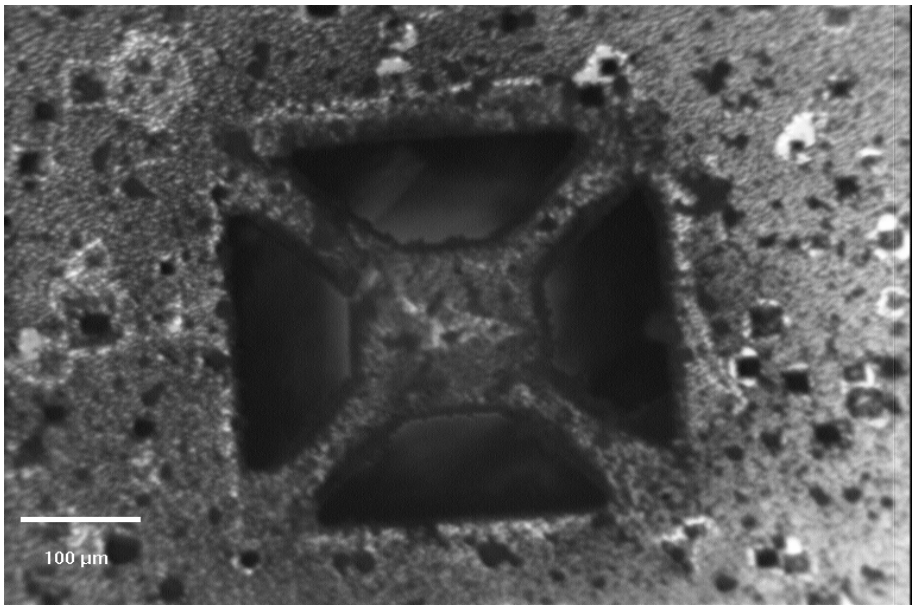


Figure 8-13 : Membrane de carbone amorphe de 100nm d'épaisseur sur silicium déposé à 1000 J/cm2, à température ambiante, avec une cible de graphite.

Les fortes contraintes compressives de la couche se manifestent par la convexité des bords en étoile du pont suspendu.

Durant les travaux sur ces dispositifs, un protocole efficace, utilisant des techniques de lift-off, a été mis au point pour dessiner des motifs sur les couches de ta-C avec une bonne définition.

L'utilisation de cibles de carbone vitreux nous a permis de déposer des couches de ta-C sans contamination pour réaliser de membranes similaires. Toutefois, nous n'avons pas encore trouvé de solutions simples pour limiter les contraintes compressives dans nos couches (des pistes sont envisageables comme les recuits rapides préconisés par Friedman et al. ou encore le dopage)

CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette thèse concernent l'optimisation des conditions de réalisations des couches minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe déposées à température ambiante par ablation laser.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à démontrer la possibilité, pour les deux matériaux, de s'affranchir des deux principaux défauts inhérents à notre technique de dépôt :

- La présence de particules condensées dans les films
- L'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées qui limite les applications possibles de l'ablation laser dans un domaine tel que la microélectronique

Les deux matériaux étudiés ont des conditions standards de dépôt en films minces par PLD différentes à savoir, une basse fluence pour l'alumine (~4 J/cm^2 ce qui est communément admis pour déposer des oxydes) et une forte fluence laser (~50 à 1000 J/cm^2) pour les couches de carbone amorphe.

Pourtant, nos résultats sur ces deux matériaux prouvent qu'il est possible, sans avoir recours à des techniques particulièrement sophistiquées, de remédier à ces deux problèmes.

Dans le cas de l'alumine, nous avons mis en avant l'importance de l'état de surface de la cible quant à l'éjection de particules condensées.

Pour le cas du carbone, nous avons cherché à mieux comprendre les phénomènes thermiques impliqués lorsque l'on travaille à des fluences laser aussi élevées. Nos résultats nous ont conduit à valider l'utilisation de cibles de carbone vitreux pour réaliser des couches exemptes de contamination dans la mesure où la fluence laser n'excède pas 100 J/cm^2.

Le problème de l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées par PLD a trouvé une solution possible en déplaçant le substrat en cours de dépôt. Le mouvement que nous avons retenu, adapté à la symétrie circulaire de nos substrats (typiquement des wafers), est une rotation hors – axe du panache. Ce mouvement nous a permis de déposer des couches uniformes d'alumine et de carbone sur des substrats de silicium de 4 pouces de diamètre.

Le passage à d'autres matériaux plus complexes est envisageable si l'on parvient à maintenir un chauffage uniforme sur des substrats aussi grands et sous atmosphère contrôlée (généralement oxydante).

Pour mieux comprendre la croissance des ta-C déposés par ablation laser, nous avons dans un premier temps étudié le panache plasma par imagerie résolue temporellement et spectralement. Ainsi, nous avons pu identifier deux populations cinétiques d'espèces radiatives dans le panache :

- Des ions rapides C^+ et C^{++} émis dans les premiers instants de l'interaction laser – matériau
- Un nuage globalement neutre composé d'atomes et d'ions

De cette étude, nous avons pu déterminer l'évolution de l'énergie des ions (pour les deux populations cinétiques distinguées) en fonction de la fluence laser.

Les différentes analyses menées sur les couches déposées à température ambiante et à différentes fluences laser ont permis de corréler les propriétés des couches (proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3) aux conditions expérimentales.

Ainsi, la synthèse de l'ensemble des résultats a permis de tracer l'évolution de la composition des couches en fonction de l'énergie des ions impliqués dans la croissance. Nous avons pu comparer nos résultats à ceux rapportés pour d'autres techniques de réalisation de ta-C.

En définitive, nous avons pu déposer des couches exemptes de contamination par des particules en utilisant des cibles de carbone vitreux à condition de ne pas dépasser la fluence de 100 J/cm^2. Ces couches déposées à 100 J/cm^2 sont riches en hybridation sp^3, présentent des contraintes compressives modérées (~1GPa). Leur permittivité diélectrique est très proche de celle du diamant ($\varepsilon \approx 5{,}7$) et le phénomène qui semble le mieux correspondre au mode de conduction électrique de ces couches est une conduction par sauts (de type Poole – Frenkel)

Dans le cas du dépôt de films minces d'alumine par ablation laser, le problème est plus simple que pour le carbone. Ces couches, déposées à température ambiante, présentent des qualités mécaniques et électriques optimales dès les basses fluences laser.

Nous avons pu mettre en évidence les bonnes qualités diélectriques de nos couches (bien que celles-ci ne soient pas cristallisées). La valeur de permittivité déterminée sur nos couches est proche de celle du saphir ($\varepsilon \approx 9$). Le champ de claquage mesuré dépasse 3.10^6 V/cm. Cette valeur est la preuve de l'absence de défaut tel que des trous dans les films minces d'alumine.

Notre travail s'est alors porté sur l'optimisation des conditions de réalisation des films minces de carbone et d'alumine pour différentes applications, principalement pour leur intégration à la fabrication de dispositifs MEMS RF en liaison avec l'IRCOM.
Ainsi, les qualités diélectriques de l'alumine déposée à température ambiante ont été mises à profit pour améliorer les performances électriques des dispositifs de commutation des signaux RF par MEMS. Puis, dans le but d'améliorer les temps de commutations des microsystèmes, les propriétés mécaniques de l'alumine (module d'Young élevé) ont permis de diminuer les tailles des dispositifs d'un facteur 10.
L'intégration des couches de ta-C déposées par ablation laser dans les MEMS est une voie prometteuse pour améliorer les performances et la durée de vie de tels composants. Toutefois, l'utilisation directe du matériau reste encore limitée par les fortes contraintes compressives observées dans les couches.
La possibilité de déposer des multicouches ou des couches dopées est un avantage majeur offert par le dispositif de PLD que nous avons mis au point. Il est ainsi possible de travailler sur des structures multicouches pour tenter de contrôler l'effet des contraintes dans les films (multicouches chrome/alumine/chrome) voire de rendre des matériaux conducteurs par dopage avec des cibles métalliques (résistances localisées de ta-C dopé au nickel).

De tous ces travaux sur les dispositifs MEMS, il ressort l'adaptabilité inégalée de la PLD aux exigences extrêmement diversifiées de la recherche et du développement de tels composants.

Annexe 1 : Pilotage des moteurs sous WinTcx32

Wintcx32 est l'interface, sous Windows 32 bit, de pilotage des moteurs. Il s'agit, plus exactement, d'un programme de dialogue avec une carte externe commandant l'alimentation des moteurs et déchiffrant la position renvoyée par leur codeur (certains moteurs sont équipés de codeurs magnétiques permettant de suivre précisément leur rotation).

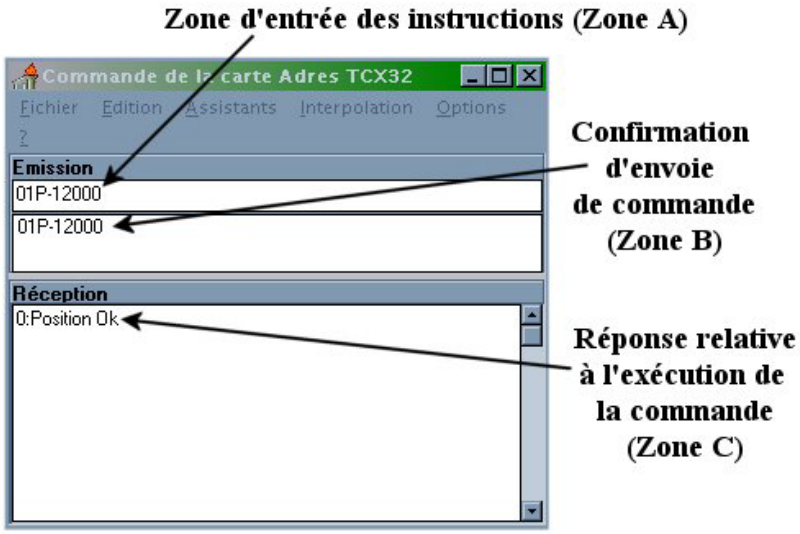


Figure A1-1 : Interface présentée par Wintcx32

Dans la zone A, l'utilisateur entre :

- les instructions simples qui s'exécutent dès la validation par « ENTER »
- les séquences qui se composent d'une succession d'instructions. Leur validation n'induit pas leur exécution. Pour être exécuter, il faut recourir à un autre jeu d'instructions (commandant l'exécution unique ou l'exécution en boucle)

Chaque carte de commande permet de piloter, de manière synchronisée, deux axes (donc deux moteurs).

Les instructions simples :

Elles ont une structure précise ; elles commencent en désignant le chiffre correspondant à la carte puis celui de l'axe que l'on souhaite piloter enfin vient la commande d'action à effectuer.

Pour un déplacement de 12000 pas codeurs du moteur sur l'axe 1 de la carte 0, on écrira dans la zone A l'instruction « 01P12000 ». Si l'exécution s'effectue sans incident, en zone C sera affichée l'instruction « Position Ok »

Les instructions disponibles sont :

A<valeur>	pour l'accélération utilisée jusqu'à la prochaine instruction,
V<valeur>	pour la vitesse,
P<valeur>	pour atteindre une position (en pas),
T<valeur>	pour un temps d'attente (en centièmes de seconde)
DA<valeur>	pour un changement de valeur de la sortie analogique,
R	pour réinitialiser l'axe (prise d'origine des positions)
A	pour l'arrêt du moteur.
W<output>	un changement de valeur des sorties Tout Ou Rien

Les séquences :

S est la commande qui permet de programmer des séquences d'actions à effectuer. Une séquence peut contenir jusqu'à 15 actions toutes indépendantes (parmi les instructions simples citées plus haut).

Elle commence par le numéro de la carte, « S », le numéro attribué à notre séquence puis suivent les instructions dans l'ordre dans lequel elles doivent être exécutées.

Exemple : la séquence « 0S1V1000P-1800P-1500 » se traduit par :

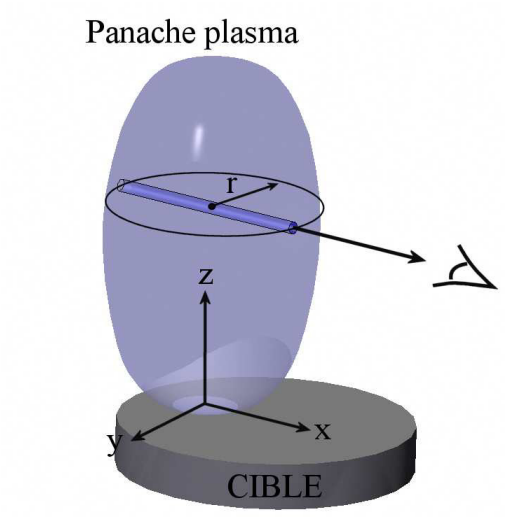
Carte 0, numéro de la séquence 1, vitesse : 1000 pas/s, aller à la position « –1800 », aller à la position « –1500 ».

L'exécution des séquences est lancée par l'instruction E, pour une exécution unique et B pour une exécution en boucle.

Exemple : l'exécution de la séquence de l'exemple précédent sera lancée par l'instruction : « 01E1 » pour une exécution unique et « 01B1 » pour une exécution en boucle.

Annexe 2 : Inversion d'Abel sur les images du panache

Lorsque l'on fait une image du panache ou lorsque l'on étudie l'émission d'une tranche de plasma le signal recueilli est l'intégral de l'émission sur toute l'épaisseur du panache. Dans l'hypothèse d'une symétrie radiale de la composition du panache, l'inversion d'Abel est un outil mathématique pour remonter aux grandeurs locales (en l'occurrence en partant de l'intensité I(y) l'inversion d'Abel permet le calcul du coefficient d'émission volumique).



Cette technique est couramment employée en spectroscopie optique (inversion sur l'intensité d'une tranche du plasma). L'originalité de notre application est l'usage de l'inversion d'Abel sur les images résolues spectralement du panache.

Procédure de mise en forme des images

De la matrice de pixels composant l'image, on retient une série de n lignes. Chaque ligne contient les valeurs de l'intensité observée sur une tranche (perpendiculairement à z). Afin d'appliquer l'inversion d'Abel à cette série de valeurs, il est nécessaire de déterminer le centre du plasma. Pour ce faire, nous remettons le fond de l'intensité de chaque ligne à 0 (recherche du minimum et retranchement à toutes les intensités) et nous cherchons le barycentre des intensités sur la ligne. La ligne est alors symétrisée autour du barycentre précédemment déterminé. Le résultat correspond alors à la quantité $I_z(y)$ sur laquelle nous appliquons l'inversion d'Abel.

Inversion d'Abel

Soit ε(r) le coefficient d'émission volumique à une distance r de l'axe du panache. L'intensité mesurée à une distance y de l'axe est donnée par :

$$I(y) = 2\int_{y}^{R} \frac{\varepsilon(r) \cdot r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr$$

ε(r) peut être calculé à partir de I(y) par une inversion d'Abel :

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi}\int_{r}^{R} \frac{I'(y)}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy$$

Annexe 3 : Dépôts de PTFE par ablation laser

Le fonctionnement des MEMS à l'air libre est fortement altéré par la présence d'humidité. En effet, celle-ci provoque le collage quasi-irréversible des parties mobiles une fois abaissées. Dans le but de remédier à ce grave défaut, nous avons été conduit à déposer par ablation laser des matériaux hydrophobes. Les résultats les plus concluants ont été obtenus en déposant du téflon par ablation laser.

Les conditions expérimentales retenues sont :

- Une cible de PTFE (téflon) dont la surface est intacte
- La fluence laser est fixée à $10 J/cm^2$ (soit une densité de puissance de 5.10^8 W)
- Le substrat est à température ambiante et sous vide

Dans ces conditions, nous obtenons des couches sur silicium, d'aspect duveteux, présentant une très forte hydrophobie (cf. figure A3-1)

Evaluation de la tension superficielle des films de téflon

L'équation de Young s'exprime généralement par :

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \qquad (1)$$

avec γ_S et γ_L les tensions superficielles respectives du solide et du liquide, γ_{LS} la tension interfaciale entre le solide et le liquide et θ l'angle de contact fait par une goutte de liquide L (au point triple) déposée sur une surface solide horizontale S.

Dupré a exprimé la relation du travail d'adhésion entre solide et liquide par la relation :

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \qquad (2)$$

En introduisant cette valeur dans l'équation d'Young, il vient :

$$-\Delta G_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \qquad (3)$$

Cette relation est connue sous le nom d'équation de Young - Dupré.

Dans le cas de l'interaction de deux substances polaires (LW : interaction Lifshitz - Van der Walls), le travail d'adhésion s'exprime :

$$\Delta G_{12}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} \qquad (4)$$

L'interaction Téflon – eau est de classe III-B [186], il vient :

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \qquad (5)$$

Avec, dans le cas de l'utilisation d'une goutte d'eau distillée, à 21°C :

$$\gamma_L^{LW} = 21{,}8\ \mathrm{mJ/m^2} \quad \text{et} \quad \gamma_L = 72{,}5\ \mathrm{mJ/m^2}$$

L'angle de contact est estimé sur une photographie du profil de la goutte d'eau déminéralisé sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 300nm de téflon.

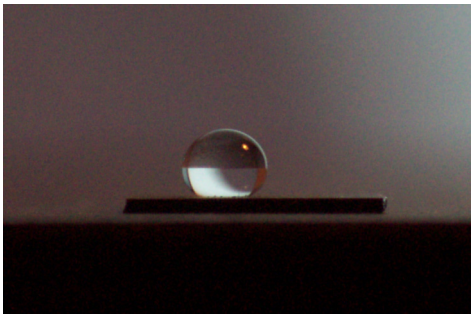


Figure A3-1 : Photographies d'une goutte d'eau distillé posée sur un morceau de silicium recouvert d'un film de 300nm de téflon déposé à 10 J/cm^2 à température ambiante sous vide.

On mesure : $\theta = 150{,}4°$

Il est donc possible de calculer la tension superficielle du téflon déposé par ablation laser

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} = \frac{\gamma_L^2 (1+\cos\theta)^2}{4\gamma_L^{LW}} = 51{,}29 mJ/m^2 \quad (6)$$

La plupart des polymères ont une tension superficielle de l'ordre de 40mJ/m^2 ± 10% (Téflon FEP 17,9 – PMMA 40,6 – polystyrène 42).

Bibliographie

[1] Dykkamp D., Vankatesan T., Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619
[2] Degout D., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1987
[3] Girault C., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1990
[4] Damiani D., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1991
[5] Garrelie F., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1998
[6] Champeaux C., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1992
[7] Angleraud B., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1995
[8] Germain C., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1993
[9] Smith H.M., Turner A.F., Appl. Optics 4 (1965) 147
[10] Chrisey D.B., Hubler G.K., Pulsed laser deposition of thin films, Willey intersc. 1992
[11] Marquardt, C.L., Williams R.T., Mat. Research Soc. Symp. Proc. 38 (1985) 325
[12] Wagal S.S, Jungerman E.M., Collins C.B., Appl. Phys. Letters 53 (1988) 187
[13] Collins C.B., Davanloo F, Juengerman E.M., Osborn W.R., Jander D.R., Appl. Phys. Letters 54 (1989) 216
[14] Pappas D.L., Saenger K.L., Bruley J., Krakow W., Cumo J.J., J. Appl. Phys. 71 (1992) 5672
[15] Sato T., Furuno S., Iguchi S., Hanabusa M., Appl. Phys. A 45 (1988) 355
[16] Krishnaswamy J., Rengan A., Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2455
[17] Sharma A.K., Narayan R.J, Narayan J., Jagannadham K., Mat. Sc. Eng. B77 (2000) 139
[18] Wei Q., Sankar J., Narayan J., Surf. Coat Tech. 146-147 (2001) 250
[19] Bhargava S., Bist H.D., Narlikar A.V., Samanta S.B., Narayan J., Tripathi H.B., J. Appl. Phys. 79 (1996) 1917
[20] Gusarov A.V., Gnedovets A.G., J. Appl. Phys. 88 (2000) 4352
[21] Kreutz E.W., Alunovic M., Surf. Coat. Tech. 68-69 (1994) 238
[22] Aden M., Kreutz E.W., J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 2595
[23] Gottmann J., Husmann A., Kreutz E.W., Surf. Coat. Tech. 100-101 (1998) 415
[24] Anderson A.A., Eason R.W., Opt. Lett. 22 (1997) 1556
[25] Serna R., Afonso C.N., Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1541
[26] Voevodin AA., Donley M.S., Zabinsky J.S., Bultman J.E., Surf. Coat. Tech. 76-77 (1995) 534
[27] Séméria M.N., Baylet J., Montmayeul B., Germain C., Angleraud B., Catherinot A., Diam. Rel. Mat. 8 (1999) 801
[28] Davanloo F., Collins C.B., Koivusaari K.J., Leppävuori S., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1
[29] Delage T., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003
[30] Green S.M., Piqué A., Pulsed Laser Deposition of thin films, Chap.2, (1994) ed. Chrisey DB., Hubler G.K., Wiley interscience
[31] Elloy J.F., Les lasers de puissance, ed. Masson, Paris, (1985)
[32] Kelly R., Miotello A., Phys. Rev. E, 60 (1999) 2616
[33] Kelly R., Miotello A., Pulsed Laser Deposition of thin films, Chap.2, (1994) ed. Chrisey DB., Hubler G.K., Wiley interscience
[34] Yavas O., Leiderer P., Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1830
[35] Fucke W., Seydel U., High temp. – High press., 12 (1980) 419
[36] Kelly R., Miotello A., J. Appl. Phys. 87 (2000) 3177
[37] Carslaw H.S., Jaeger J.C., Conduction of heat in solids, Clarendon Press, Oxford (1959)
[38] Cole K.D., Yen D.H.Y., Int. Jour. Of Heat Trans. 44 (2001) 3883

[39] Conde J.C., Lusquiños F., Gonzalez P., Leon B., Pérez-Amor M., Vaccuum 64 (2002) 359
[40] Malvezzi A.M., Bloembergen N., Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 146
[41] Touloukian Y.S., Buyco E.H., Thermo. Prop. of Matt. Phys., Specific Heat (1970)
[42] Touloukian Y.S., Powell R.W., Thermo. Prop. of Matt. Phys., Thermal cond. (1970)
[43] Grigoryev I.S., Handbook of Physical Quantities, CRC Press (1995)
[44] Pérez J.P., Romulus A.M., Thermodynamique, fond. et appl., Masson, Paris (1993)
[45] Skrzypczack M., Bertrand P., Zdanowski J., Pawlowski L., Surf. And Coat. Tech. 138 (2001) 39
[46] Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Appl. Phys. A 73 (2001) 199
[47] Mao X., Russo R.E., Appl. Phys. A 64 (1997) 1
[48] Martynyuk M.M., Sov. Phys. Tech. Phys. 19 (1976) 793
[49] Kelly R., Miotello A., Appl. Surf.Sc. 96-98 (1996) 205
[50] Landau L., Lifchitz E., Physique théorique Tome V, MIR, Moscou (1967)
[51] Sastry S., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 590
[52] Martynyuk M.M., Sov. Phys. Tech. Phys. 21 (1976) 430
[53] Peterlongo A., Miotello A., Kelly R.,Phys. Rev. E 50 (1994) 4716
[54] Yoo J.H., Jeong S.H., Greif R., Russo R.E., Journ. Appl. Phys. 88 3 (2000) 1638
[55] Lu Q., Mao S.S., Appl. Phys Lett. 80 17 (2002) 3072
[56] Craciun V., Bassim N., Appl. Surf. Sc. 186 (2002) 288
[57] Guldberg C.M., Z. Phys. Chem. 5 (1890) 374
[58] Sladkov I.B., Russ. J. Phys. Chem. 58 (1984) 1250
[59] Martynyuk M.M., Russ. J. Phys. Chem. 57 (1983) 494
[60] Jacquot A., Lenoir B., Appl. Phys. A 68 (1999) 195
[61] Smausz T., Kresz N., Hopp B., Appl. Surf. Sc. 177 (2001) 66
[62] Hermann J., Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans 1991
[63] Doughty C., Findikoglu A.T., Venkatesan T., Appl. Phys. Let. 66 (1995) 1276
[64] Dupendant H., Gavigan J.P., Appl. Surf. SC. 43 (1989) 369
[65] Venkatesan T., Wu X.D., Mater. Res. Soc. Bull. 17 (1992) 54
[66] Cherief N., Givord D., J. Magn. Mater 121 (1993) 94
[67] Kuba K., Sugihara T., Appl. Surf. Sc. 96-98 (1996) 659
[68] Gorbunov A.A., Pompe W., Sewing A., Gaponov S.V., Akhsakhalyan A.D., Zabrodin I.G., Kas'kov I.A., Klyenkov E.B., Morozov A.P., Salaschenko N.N., Dietsch R., Mai H., Völlmar A.P., Appl. Surf. Sc. 96-98 (1996) 649
[69] Holzapfel B., Roas B., Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 3178
[70] Kinoshita K., Ishibashi H., Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L417
[71] Voevodin A. A., Capano M. A., Thin Solid Films 298 (1997) 107
[72] Voevodin A. A., Zabinski J. S., Diam. Rel. Mat. 7 (1998) 463
[73] Angleraud B., Garrelie F., Tétard F., Catherinot A., App. Surf. Sc. 138-139 (1999) 507
[74] Voevodin A.A., Donley M.S., Surf. And Coat. Tech. 82 (1996) 199
[75] Germain C., Girault C., Gisbert R., Catherinot A., Diam. And Rel. Mat. 3 (1994) 598
[76] Lu Q., Phys. Rev. E 67 (2003) 016410
[77] Legendre A., Le matériau carbone, Ed. Eyrolles
[78] Orlianges J.C, Champeaux C., Catherinot A., Blondy P., J. Phys IV 108 (2003) 67.
[79] Panzner M., Dietsch R., Holz T., Mai H., Völlmar S., Appl. Surf. Sc. 96-98 (1996) 643
[80] Kelly R., J. Chem Phys. 92 (1990) 5047
[81] Singh R.K., Narayan J., Phys. Rev. B 41 (1990) 8843

[82] Singh R.K., Holland O.W., Narayan J., J. Appl. Phys. 68 (1990) 233
[83] Kools J.C.S., Thèse de doctorat de l'Université Technique d'Eindhoven, 1992
[84] Anisimov S.I., Luk'yanchuk B.S., Luches A., Appl. Surf. Sc. 96-98 (1996) 24
[85] Cohen-Tannoudji C., Dui B., Laloë F., Mécanique quantique I, Hermann Paris (1973)
[86] Prawer, S., Roussow C.J., J. Appl. Phys. 63 (1988) 4435
[87] Ferrari A.C., Robertson J, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095
[88] Claeyssens F., Lade R.J., Rosser K.N., Ashfold N.R., J. Appl. Phys. 89 (2001) 697
[89] Claeyssens F., Ashfold M.N.R., Sofoulakis E., Ristoscu C.G., Anglos D., Fotakis C., J. Appl. Phys. 91 (2002) 6162
[90] Thareja R.K., J. Chem. Phys. 100 (1994) 4019
[91] Ikegami T., Ishibashi S., J. Vac. Sci. Tech. A 19 (2001) 1304
[92] Haverkamp J., Mayo, Bourham M.A., Narayan J., Jin C., Duscher G., J. Appl. Phys. 93 (2003) 3627
[93] Koivusaari K.J., Levoska J., Leppävuori S., J. Appl. Phys. 85 (1999) 2915
[94] Baylet J., Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2000
[95] Dillon R. O., Woollam J. A., Katkanant V., Phys. Rev. B 29 (1984) 3482
[96] Nemanich R.J., Solin S.A., Phys. Rev. B 20 (1979) 392
[97] Dillon R.O., Woollam J.A., Phys. Rev. B 29 (1984) 3482
[98] Wagner J., Ramsteiner M., Phys. Rev. B 40 (1989) 1817
[99] Tamor M.A., Vassel W.C., J. Appl. Phys. 76 (1994) 3823
[100] Bulir J., Jelinek M., Journ. Non-Crist. Sol. 188 (1995) 118
[101] Voevodin A.A., Laube S.J.P., Donley M.S, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4123
[102] Messina G., Paoletti A., Micro. Tech. 6 (1999) 30
[103] Huang S.M., Sun Z., Appl. Phys. A 74 (2002) 519
[104] Gilkes K.W.R, Sands H.S., J. Of Non-Cryst. Sol. 227-230 (1998) 612
[105] Cuesta A., Damelincourt P., Laureyns J., Carbon 32 (1994) 1523
[106] Tuinstra F., Koenig J.L., J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126
[107] Shroder R. E., Nemanich R. J., Glass J. T., Phys. Rev. B 41 (1990) 3378
[108] Huong P. V., Diam. Relat. Mater. 1 (1991) 33
[109] Prawer S., Nugent K. W., Lifshitz Y., Lempert G. D., Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 433
[110] Chhowalla M., Ferrari A.C., Appl. Phys. Let. 76 (2000) 1419
[111] Shin J.K., Lee C. S., Lee K.R., Eun K.Y., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 631
[112] Prawer S., Nugent K.W., Lifschitz Y., Lempert G.D., Grossmann E, Kulik J., Avigal I., Kalish R., Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 433
[113] Kalish R., Lifshitz Y., Nugent K., Prawer S., Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2936
[114] Schäfer J., Ristein J., Phys. Rev. B 53 (1996) 7762
[115] Lascovich J.C., Giogi R., Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 17
[116] Diaz J., Paolicelli G., Phys. Rev. B 54 (1996) 8064
[117] Mérel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J., Appl. Surf. Sc. 136 (1998) 105
[118] Dong J., Drabold D.A., Phys. Rev. B 57 (1998) 15591
[119] Siegel M.P., Tallan D.R., Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3052
[120] Xu S., Cheah L.K., Thin Sol. Films 312 (1998) 160
[121] Rey S., Antoni F., Appl. Phys. A 71 (2000) 433
[122] Gerl M., Issi J.P., Traité des matériaux, Phys. des mat. n° 8 , Pres. Polytechniques
[123] Cuomo J.J., Pappas D.L.,. Journ. Of Appl. Phys. 70 (1991) 1706
[124] Spencer E.G, Schmidt P.H., Joy D.C., Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118
[125] Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1290

[126] McKenzie D.R., Muller D., Pailthorpe B.A.., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 773
[127] Davis C.A., Thin Solid Films 226 (1993) 30
[128] Robertson J., Diam. Rel. Mater. 3 (1994) 361
[129] Fallon P.J., Veerasamy V.S., Phys. Rev. B 48 (1993) 4777
[130] Mc Kenzie D.R., Muller D., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 773
[131] Polo M.C., Andujar J.L., Diam. Rel. Mat. 9 (2000) 663
[132] Xu S., Hundhausen M., J. Non-Cryst. Sol. 164 (1993) 1127
[133] Ong H.C., H. Chang R.P., Phys. Rev. B 55 (1997) 13213
[134] Friedmann T.A., Sullivan J.P., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3820
[135] Shi X., Flynn D., Tay B.K., Prawer S., Nugent K.W., Philos. Mag. B 76 (1997) 351
[136] Ferrari A.C., Rodil SE., Diam. Rel. Mat. 11 (2002) 994
[137] Friedmann T.A., McCarty K.F., Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1643
[138] Sullivan J.P., Friedmann T.A., MRS Bull. 26 (2001) 309
[139] Alam T. M., Friedmann T.A., Schultz P.A., Sebastiani D., Phys. Rev. B 67 (2003) 245309
[140] Weissmantel C., Reisse G., Thin Sol. Films 61 (1979) L1
[141] Moon M.W., Chung J.W., Acta Materiala 50 (2002) 1219
[142] Audoly B., Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI 2000
[143] Audoly B., Phys. Rev. Let. 83 (1999) 1938
[144] Seitz F., Koehler J.S., Solid State Phys. 2 (1956) 305
[145] Marks N.A., Thèse de doctorat de l'Université de Sydney – Australie, 1996
[146] Marks N.A., McKenzie D.R., Phys. Rev. B 53 (1996) 4117
[147] Gille G., Rau B., Thin Sol. Films 120 (1984) 109
[148] Nir D., Thin Sol. Films 112 (1984) 41
[149] Lee K., Baik Y., Diam. Rel. Mat. 2 (1993) 218
[150] Lee J., Collins R.W., J. Non-Cryst. Sol. 227-230 (1998) 617
[151] Xu S., Chaeh L.K., Thin Sol. Films 312 (1998) 160
[152] Li W.J., Song Z.R., Yu Y.H., Wang X., Zou S.C., J. Appl. Phys. 94 (2003) 284
[153] Jellison G.E., Modine FA, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371
[154] Jellison G.E., Modine FA, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2137
[155] Jellison G.E., Merkulov V.I., Thin Sol. Films (2000) 68
[156] Edwards D. F., Ochoa E., J. Opt. Soc. Amer. 71 (1981) 607
[157] Johnson C.E., Weimer W.A., Mat. Res. Bull. 24 (1989) 1127
[158] Bonelli M., Ferrari A.C., Eur. Phys. J. B. 25 (2002) 269
[159] Haitao Y., Sun C.Q., Huang H., Hing P., Thin Solid Films 381 (2001) 52
[160] Landau L., Lifchitz E., Physique Théorique Tome III, Mécanique quantique ed. MIR Moscou (1967)
[161] Fowler R.H, Nordheim L., Proc. Roy. Soc., London, A119 (1928) 173
[162] Ohring M., The Materials Science of Thin Films, ed Academic Press (1992)
[163] Ronning C., Griesmeier U., Gross M., Hofsäss H.C., Downing R.G., Lamaze G.P., Diam. Rel. Mat. 4 (1995) 666
[164] Simmons J.C., Phys. Rev. 155 (1967) 657
[165] Robertson J., O'Reilly E.P., Phys. Rev. B 35 (1987) 2946
[166] Silva S.R.P, Carey J.D., Diam. Relat. Mat. 12 (2003) 151
[167] Lowndes D.H., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 285 (1993) 192
[168] Gottmann J., Kreutz E.W., Surf. Coat Tech 116-119 (1999) 1189
[169] Pillonnet A., Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard – Lyon 1, 2002

[170] Hirschauer B., Söderholm S., Paul J., Flodström A.S., App. Surf. Sc. 99 (1996) 285
[171] Das D., Chen K.H., J. Appl. Phys. 91 (2002) 4944
[172] Voevodin A.A., Jones J.G., J. Appl. Phys. 92 (2002) 4980
[173] Fogarassy E., Szorényi T., Appl. Phys. A 76 (2003) 15
[174] Orlianges J.C., Champeaux C., Catherinot A., Pothier A., Blondy P., Thin Sol. Films accepté (2003)
[175] Wei Q., Narayan R.J., Narayan J., Sankar J., Sharma A.K., Mat. Sc. Eng. B 53 (1998) 262
[176] Mercier D., Orlianges J.C. , Delage T., Champeaux C., Catherinot A., Cros D., Blondy P. , accepté pour publication IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, (2003)
[177] Fourn E., Quendo C., Rius E., Pothier A., Blondy P., Champeaux C., Orlianges J.C., Catherinot A. , Tanné G., Person C., Huret F., IEEE MTT-S Intl. Microwave. Symp. Dig, Philadelphie (2003)
[178] Paillot T., Blondy P., Cros D., Guillon P., Orlianges J.C., Champeaux C., Catherinot A., IEEE MTT-S Intl. Microwave. Symp. Dig, Philadelphie (2003)
[179] Berland E., Delage T., Orlianges J.C., Champeaux C., Blondy P., Tristant P., Abelard P., Catherinot A., JCF 2003 Bordeaux (2003)
[180] Pothier A., Orlianges J.C., Blondy P., Champeaux C., Catherinot A., Tristant P., Cros D., EuMc 2001, Micromachining and MEMs Workshop-Londres (2001)
[181] Lafontan X., Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II (2001)
[182] Pothier A., Rapport de DEA, IRCOM, Faculté des Sciences de Limoges (2001)
[183] Landau L., Lifchitz E., Physique Théorique Tome VII, Théorie de l'élasticité ed. MIR Moscou 2ème ed. (1990)
[184] Bolzer C., Drangmeister R., Duffy S., Gouker M., Knecht J., Kushner L., Parr R., Rabe S., Travis L., IEEE Int. Microwave Symp. Dig., Boston, MA (2000) 153
[185] Blondy P., Workshop on advances on RF-MEMS technology, IEEE Int. Microwave Symp. Dig., Seattle, WA (2002)
[186] Van Oss C.J., Forces interfaciales en milieux aqueux, ed. Masson, Paris