



**HAL**  
open science

# Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance

Antoine Lejars

► **To cite this version:**

Antoine Lejars. Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0182 . tel-01749384v2

**HAL Id: tel-01749384**

**<https://theses.hal.science/tel-01749384v2>**

Submitted on 25 Jan 2013

**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.

# **Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance**

Thèse présentée et soutenue publiquement  
le 6 Décembre 2012  
pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université de Lorraine  
en Sciences et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

par Antoine Lejars

Présidente :	Dr. Aline Rougier	Directrice de Recherche, Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux
Rapporteurs :	Pr. Diederik Depla	Professeur, Université de Gent, Belgique
	Pr. Tiberiu Minea	Professeur, Université Paris-Sud, Orsay
Examineurs :	Pr. Silvère Barrat	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy
	Pr. Stephanos Konstantinidis	Professeur, Université de Mons, Belgique
	Dr. David Duday	Chercheur, Centre de Recherche Public – Gabriel Lippmann, Belvaux, Luxembourg
	Dr. Philippe Pigeat	Directeur de thèse, chargé de Recherche, Institut Jean Lamour, Nancy
	Dr. David Horwat	Codirecteur de thèse, Maître de Conférences, Institut Jean Lamour, Nancy



# Remerciements

*Je remercie mes deux co-directeurs de thèse, David Horwat et Philippe Pigeat pour leurs soutiens tout au long de ces 3 années de thèse. J'exprime également toute ma gratitude à David Duday et à Tom Wirtz pour leurs participations à l'encadrement de ma thèse.*

*Je remercie les membres du jury : Aline Rougier, Silvère Barrat, Stephanos Konstantinidis, et particulièrement à Diederik Depla et Tiberiu Minea pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Rachid Barrahma et Mathieu Gérard pour leur implication et la qualité de leur travail dans le développement du prototype. J'adresse de vifs remerciements à toute l'équipe de SAM support : Alain Robert, Arnaud Moschetta, Samir Menaouli et Asmaa El Moul.*

*Je remercie chaleureusement Sylvie Migot pour les analyses MET. J'exprime également toute ma gratitude à Darina Manova et Stephan Mändl pour leur encadrement lors de mon séjour à l'Institut Leibniz de traitement de surface à Leipzig (Allemagne).*

*Par ailleurs, je tiens à remercier le Fonds National de la Recherche, Luxembourg (FNR), promoteur de cette recherche, pour son soutien financier au travers de la bourse AFR PHD-08-067.*

*Enfin, je remercie toute l'équipe SAM pour les trois excellentes années que j'y ai passées.*

# Glossaire

CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , Dépôt chimique en phase vapeur
DC	<i>Direct Current</i> , courant continu
dcMS	<i>DC Magnetron Sputtering</i> , Pulvérisation magnétron à courant continu
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i> , Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> , Faisceau d'ions focalisé
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i> , Champ sombre annulaire aux grands angles
HiPIMS	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> , Pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance
ICM	<i>Inverted Cylindrical Magnetron</i> , magnétron cylindrique inversé
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MET	Microscope Électronique en Transmission
PFM	<i>Piezoresponse Force Microscope</i> , Microscope à force piézoélectrique
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> , Dépôt physique en phase vapeur
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ titano-zirconate de plomb
RF	Radio Fréquence
rfMS	<i>RF Magnetron Sputtering</i> , Pulvérisation magnétron radio fréquence
SZD	<i>Structure Zone Diagram</i> , Diagramme de zone de structure

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 Présentation du concept de fibre piézoélectrique .....</b>	<b>9</b>
1.1 Introduction .....	9
1.2 Stratégies de récupération d'énergie pour l'électronique embarquée .....	10
1.3 Présentation d'une fibre piézoélectrique .....	17
1.4 Techniques de réalisation de fibres piézoélectriques .....	19
<b>Chapitre 2 État de l'art de la technique HiPIMS et des mécanismes de croissance.....</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction .....	29
2.2 Pulvérisation magnétron .....	33
2.3 Modèles de croissance de couches minces synthétisées par méthode PVD .....	50
2.4 Synthèse bibliographique du dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron .....	60
2.5 Techniques de caractérisation de couches minces .....	65
<b>Chapitre 3 Développement et caractérisation d'un prototype de dépôt de couche minces sur fil au défilé.....</b>	<b>77</b>
3.1 Introduction .....	77
3.2 Cahier des charges de notre prototype .....	80
3.3 Solutions retenues .....	81
3.4 Caractérisation préliminaire du prototype.....	91
<b>Chapitre 4 Caractéristiques structurales et microstructurales des dépôts .....</b>	<b>103</b>
4.1 Introduction .....	103
4.2 Effets de la puissance moyenne .....	104
4.3 Effets du courant crête .....	115
4.4 Effets de la vitesse de défilement.....	130
4.5 Morphologie intra-colonnaire .....	135
4.6 Interprétation des résultats .....	139
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>153</b>
Conclusions.....	153
Perspectives et propriétés fonctionnelles .....	161



# Introduction générale

Une méthode de récupération de l'énergie ambiante consiste à convertir une énergie disponible de l'environnement (lumière, vent, vibration, chaleur, ...) en électricité afin d'alimenter un réseau électrique ou un dispositif électronique embarqué. Dans ce dernier cas, la quantité d'énergie convertie est généralement faible mais est suffisante pour certaines applications. Ce système de récupération d'énergie permet de se suffire d'un accumulateur électrique de petite capacité. L'intérêt est alors triple : éliminer les contraintes de maintenance liées au changement de batterie, augmenter la disponibilité du système et limiter la production de déchets. Parmi les nombreuses stratégies de récupération d'énergies existantes, nous nous sommes intéressés à la piézoélectricité et plus particulièrement à l'usage de fibres recouvertes de dépôts piézoélectriques. Une fibre piézoélectrique est constituée d'un fil conducteur sur lequel sont déposés un matériau piézoélectrique et une contre électrode. Une telle fibre peut générer une tension de l'ordre de 10 mV lors d'une sollicitation en traction. Les applications sont nombreuses : générateur électrique pour équipement électronique à faible consommation, capteur de traction intégré à un géotextile ou dans les textiles architecturaux.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet « *Optimised Wire Treatment for smart devices* » (OWIT) financé par le Fond National de la Recherche, Luxembourg. Ce projet a pour objectif de développer un prototype de dépôt sur fil au défilé de matériaux « *intelligents* ». La réalisation d'une fibre piézoélectrique est un exemple d'application de ce procédé de traitement. Ce travail de thèse a pour objectif le développement d'une méthodologie de dépôt de ZnO piézoélectrique sur fil au défilé par une technique de pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS : *High Power Impulse Magnetron Sputtering*). Par ailleurs, ce travail aborde l'étude des corrélations entre les paramètres de synthèse et la microstructure des films minces de ZnO élaborés et dédiés à la réalisation de fibres piézoélectriques. Ce manuscrit est organisé selon quatre chapitres.



Le chapitre 1 motive le choix de la fibre piézoélectrique comme élément de récupération d'énergie pour de petits systèmes électroniques embarqués, répertorie les méthodes de synthèse existantes de fibres piézoélectriques. Il présente ensuite brièvement les caractéristiques que devrait présenter un matériau piézoélectrique adapté au développement de telles fibres ainsi que le choix de l'oxyde de zinc de structure wurtzite sous forme de films minces comme matériau actif. La variation de la réponse piézoélectrique en fonction de l'orientation cristallographique par rapport à la surface des films est abordée. Ce paragraphe montrera la nécessité d'obtenir d'autres orientations préférentielles du matériau par rapport à la surface des électrodes que l'orientation [002] très largement obtenue dans la littérature.

Le chapitre 2 présente les différents procédés de dépôt de couches minces. Le procédé de dépôt retenu pour notre application « fibre piézoélectrique » est la pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS), technique choisie afin de permettre l'élaboration de films orientés préférentiellement selon une direction autre que [002]. Cette méthode de dépôt est décrite après de brèves généralités sur les plasmas et une description des caractéristiques de la pulvérisation magnétron. Un état des lieux des modèles de croissance des films minces les plus utilisés est ensuite réalisé avant de proposer une étude bibliographique de la synthèse de films minces de ZnO par pulvérisation magnétron. Finalement, les méthodes de caractérisation de couches minces utilisées seront présentées.

Le troisième chapitre détaille les choix technologiques liés à la réalisation du prototype de dépôt en insistant sur la spécificité du dépôt sur fil. Une étude préliminaire de ses caractéristiques en conditions de fonctionnement sera ensuite présentée.

Le quatrième chapitre expose les relations entre les paramètres de synthèse du prototype développé et la microstructure des films résultants. Ces résultats sont ensuite discutés afin de proposer un modèle de sélection de l'orientation préférentielle sur la base des mécanismes de croissance connus et présentés au chapitre 2.

Ce rapport se termine par une conclusion et présente des perspectives de ce travail.

# Chapitre 1

## Présentation du concept de fibre piézoélectrique

### 1.1 Introduction

La récupération de l'énergie ambiante est un des thèmes majeurs de la production d'énergies dites renouvelables. Une ressource est dite renouvelable lorsque son taux de consommation est inférieur à son taux de renouvellement. La plupart de ces sources d'énergies disponibles dans l'environnement sont à priori illimitées (lumière, vent, cours d'eau, etc...) et sont converties en électricité pour pouvoir ensuite être distribuées et utilisées. La Figure 1-1 présente la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie finale totale. Bien que cette part soit plutôt modeste, la tendance actuelle est à une hausse continue.

Il est intéressant de remarquer que la très grande majorité des sources d'énergies récupérables est issue du soleil, soit directement (photovoltaïque, four solaire, etc...), soit indirectement en relation avec le cycle de l'eau : barrage hydraulique, éolienne, etc... En effet, la possibilité d'exploiter la chaleur issue du centre de la terre (centrale géothermique) ou l'énergie indirectement fournie par la gravité (centrale marémotrice) ne peut se faire qu'en de rares sites. En revanche, l'énergie du soleil est disponible pratiquement partout sur Terre.

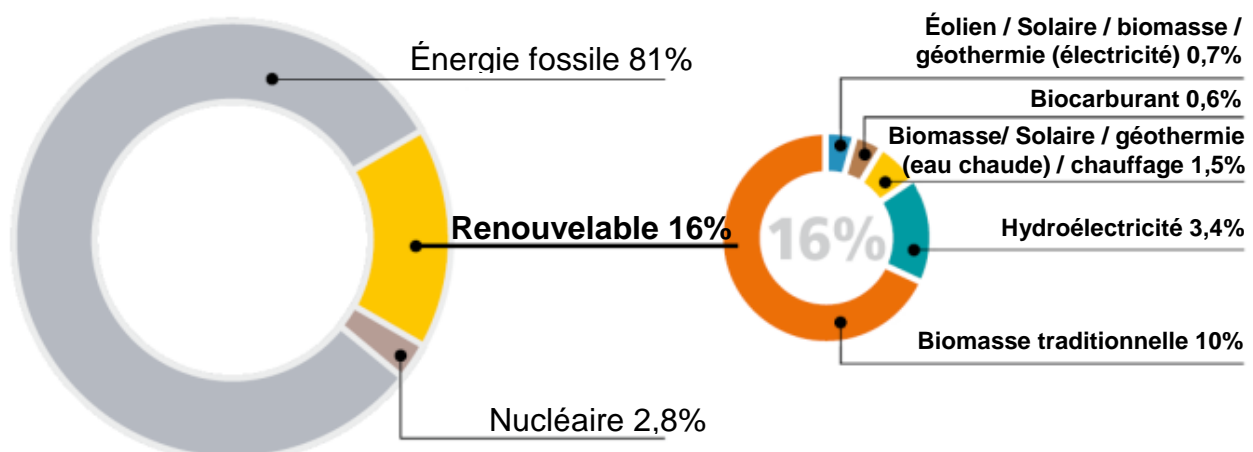


Figure 1-1 : Part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie finale dans le monde en 2009, adapté de [1]

Si la production d'énergie propre à grande échelle est un enjeu majeur pour notre société, la récupération d'énergie à (très) petite échelle est, elle aussi, tout à fait pertinente. L'électronique embarquée est définie comme étant l'ensemble des dispositifs électroniques dont la source

d'énergie principale n'est pas reliée au réseau électrique. Pour ce type d'applications, il est crucial de disposer d'une source d'énergie suffisante permettant une autonomie maximum de l'équipement. Deux stratégies sont possibles : embarquer la source d'énergie au moyen d'une batterie par exemple ou récupérer l'énergie ambiante. Les deux stratégies peuvent également être combinées. Ceci permet de limiter la production de déchets, parfois toxiques : certaines batteries contiennent des métaux lourds qui doivent être éliminés de façon spécifique. La maintenance est également réduite (ex : pas/moins de batterie(s) à changer), ce qui augmente le temps de disponibilité du système.

Il est possible de classer les types d'énergies récupérables selon la grandeur physique utilisée : flux de photons (four solaire, photovoltaïque), flux de radiations électromagnétiques (ex : radio-étiquette), flux de chaleur (pompe à chaleur, géothermie, océanothermie, chaleur des eaux usées) et enfin gradients de pression : éolienne, force houlomotrice, vibrations. La suite de ce chapitre se focalise sur les techniques de récupération d'énergies intégrables à un système électronique embarqué sur une personne. Par conséquent, seules quelques stratégies de récupération de l'énergie ambiante sont envisagées.

## 1.2 Stratégies de récupération d'énergie pour l'électronique embarquée

### 1.2.1 Avant propos

La Figure 1-2 illustre les différentes sources d'énergies disponibles dans l'environnement de l'utilisateur : lumière, vent, vibrations, ondes radios. Il est également possible de récupérer une petite partie de l'énergie issue des mouvements de l'utilisateur. Dans le cas de la marche, il est

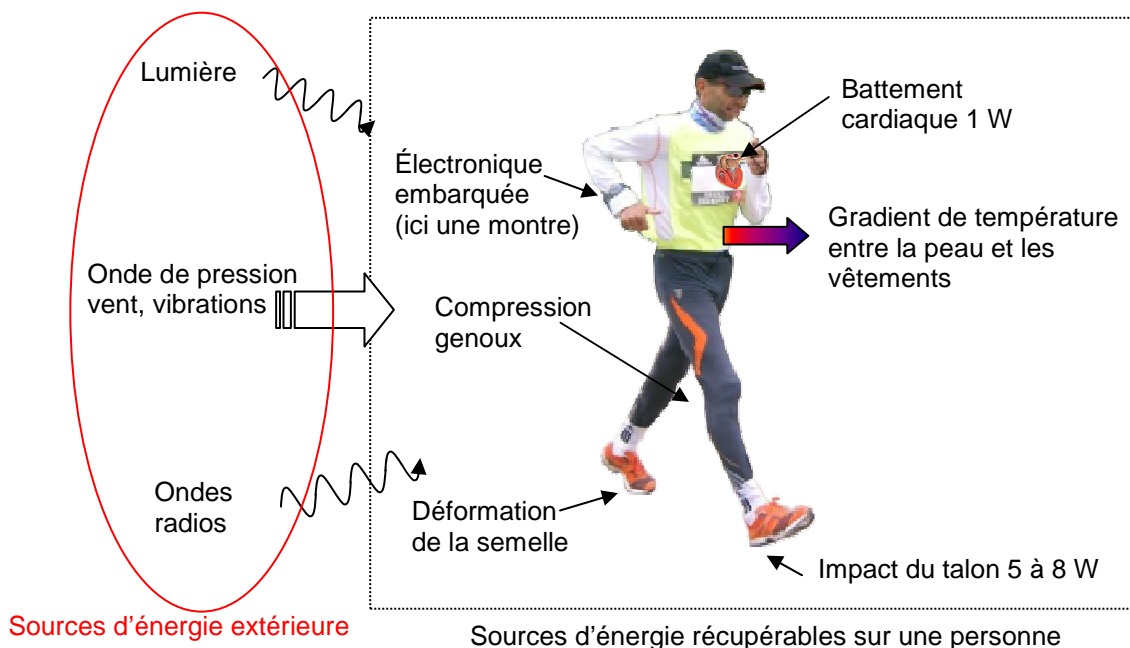


Figure 1-2 : Différentes sources d'énergies récupérables pour l'électronique embarquée, source [2]

possible de considérer l'énergie non directement utile à la locomotion comme une énergie perdue d'un point de vue moteur et donc récupérable pour l'alimentation de dispositifs électroniques embarqués. A titre d'exemple, la déformation de la semelle d'une chaussure est un phénomène qui n'est pas strictement indispensable à la marche. L'intégration d'un dispositif de récupération d'énergie dans une semelle la rendra légèrement plus rigide et l'effort supplémentaire que devra fournir l'utilisateur devra être imperceptible pour que le dispositif soit viable. Ainsi, les dispositifs nécessitant de la part de l'utilisateur un effort supplémentaire significatif ne seront pas traités dans cette étude. Par conséquent, la récupération de l'énergie extérieure semble à première vue la plus évidente, notamment via utilisation de la lumière ambiante.

### 1.2.2 Récupération de l'énergie lumineuse

L'emploi de structures photovoltaïques fait l'objet d'une intense recherche pour maximiser le rendement de conversion, réduire le coût de production ou encore disposer de panneaux solaires flexibles. La quantité maximale d'énergie récupérable est de  $1 \text{ kW/m}^2$  (au midi vrai) mais n'est que de l'ordre de  $10 \text{ W/m}^2$  dans un bureau éclairé. En 2012, le meilleur rendement photovoltaïque sur substrat rigide et souple est de respectivement 43,5 % pour une double hétérojonction de type GaInP/GaAs/GaInNAs équipé d'un concentrateur [3] et 20 % pour une couche active en Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [4]. Ainsi, à l'heure actuelle, la puissance surfacique maximum récupérable à l'aide d'un panneau solaire est d'environ  $423 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  crête en extérieur et environ  $4,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en intérieur. Des fibres photovoltaïques ont déjà été réalisées [5] et l'intégration de panneaux solaires sur des toiles ou des vêtements utilise de préférence des modules plans et souples [6].

Bien que présentant une densité de puissance élevée, cette source d'énergie est soumise à de nombreux aléas (nuages, nuit) et nécessite une exposition permanente du dispositif qui restreint ses applications. Afin d'alimenter un équipement embarqué dans un environnement sans lumière (ou la nuit), d'autres types de source d'énergie ont été étudiées telle que par exemple, l'utilisation de l'énergie des ondes radios.

### 1.2.3 Récupération de l'énergie issue des ondes radios

Bien que l'approche consistant à récupérer l'énergie issue des ondes radio soit relativement pratique dans la mesure où les contraintes géométriques sont quasi inexistantes, la quantité d'énergie disponible dans la bande de 30 MHz à 3 GHz est très faible même dans un environnement urbain. Ainsi, seules les applications proches d'antennes sont envisageables [7]. A titre d'exemple, citons les radio-étiquettes (aussi appelé *Radio Frequency Identification*, ou étiquette RFID) passives qui sont alimentées uniquement par un champ électrique dédié. L'énergie des ondes radios est convertie en électricité pour alimenter un petit circuit intégré nécessitant environ  $7 \mu\text{W}$  pour transmettre un code d'identification [8].

La récupération de l'énergie issue des ondes radios dépend principalement de la distance entre l'utilisateur et l'émetteur. Afin de contourner ce problème, une autre stratégie consiste à exploiter un gradient thermique, *a priori* toujours présent, entre l'air et la peau de l'utilisateur.

### 1.2.4 Récupération de la chaleur

Une des sources d'énergie exploitable sur une personne est le gradient thermique entre la surface de la peau et l'air. Cette différence de température peut être directement convertie en électricité au moyen de thermopiles. Cette technique consiste à relier électriquement en série et thermiquement en parallèle des modules thermoélectriques, cf Figure 1-3.

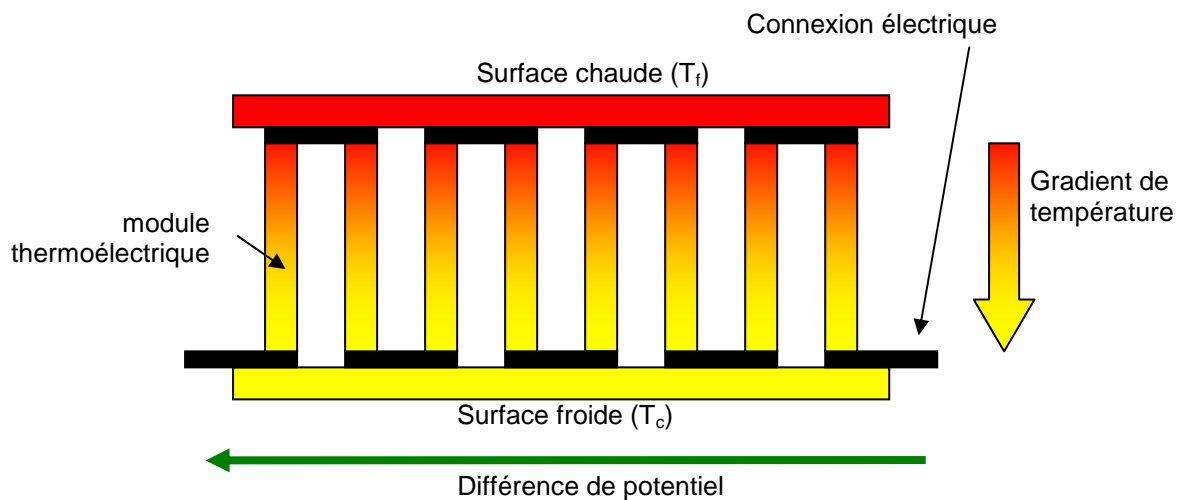


Figure 1-3 : Schéma de principe d'une thermopile

Un matériau thermoélectrique possède idéalement une résistance thermique élevée  $\lambda$ , une résistance électrique faible  $\rho$  et un coefficient thermoélectrique  $S$  élevé. Un matériau présentant un bon rendement thermoélectrique possède un facteur de mérite  $ZT$  élevé, cf Équation 1-1.

$$ZT = \frac{S^2 T}{\lambda \rho} \quad \text{Équation 1-1}$$

Où  $T$  est la moyenne des températures de la source froide et de la source chaude. Si la source de chaleur est à une température compatible avec celle de la plupart des équipements électroniques, c'est à dire proche de la température ambiante, le matériau de référence pour convertir un flux de chaleur en électricité est fondé sur un alliage Bismuth-Tellure avec un facteur de mérite de l'ordre de 1. Un des meilleurs facteurs de mérite obtenus à ce jour est de 2,4 à température ambiante avec un alliage de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [9].

Une thermopile peut être vue comme une machine ditherme : un travail (une puissance) est extrait du flux de chaleur de la source chaude vers la source froide. Son rendement est borné par l'efficacité du cycle de Carnot :  $e = 1 - T_f/T_c$ . Ainsi, si la source chaude est en contact avec la surface de la peau à 303 K (30°C) et la source froide à température ambiante à 293 K (20°C), l'efficacité maximale d'une thermopile ne peut excéder 3 %. Dès lors, la puissance récupérable est

relativement faible, de l'ordre de  $60 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  avec un gradient de  $5^\circ\text{C}$  [10]. Bien que la puissance récupérable soit relativement modeste, elle peut être suffisante pour alimenter le mouvement très économe en énergie d'une montre par exemple. Ainsi, la société Seiko a commercialisé en 1998 une montre convertissant le flux de chaleur de l'utilisateur à l'aide de 10 thermopiles produisant au total  $22 \mu\text{W}$ . Par ailleurs, citons l'apparition de textiles thermoélectriques, avec le dépôt d'un brevet en 2007 [11] décrivant le tissage d'un textile en partie avec des fils de thermocouple. La récupération de l'énergie issue d'un gradient thermique a déjà été mise en œuvre dans un certain nombre d'applications. Ses inconvénients sont la faible énergie récupérable et la nécessité d'établir un contact thermique. Par ailleurs, si la température de l'air vient à dépasser celle de la peau, la tension aux bornes de la thermopile s'inverse. Cette précaution doit être prise en compte lors de la conception du circuit électrique.

Les principales sources d'énergie disponibles dans l'environnement de l'utilisateur ont été abordées : lumière, ondes radios, gradient thermique. Ces sources sont intrinsèquement dépendantes des conditions extérieures. Afin de s'en affranchir, une stratégie alternative consiste à récupérer une petite partie de l'énergie mécanique issue des mouvements de l'utilisateur.

### 1.2.5 Récupération de l'énergie mécanique

Au repos, une petite partie de l'énergie issue du mouvement des organes vitaux peut être récupérée, telles que les vibrations issues du cœur ou la dilatation de la cage thoracique. La récupération des vibrations issues du battement du cœur a été proposée pour alimenter des micro-capteurs implantés dans le corps. Dans ce cas particulier, le dispositif doit être le plus autonome possible afin d'éviter une lourde opération de chirurgie. Cette idée de récupération d'énergie a fait l'objet d'un brevet [13] mais reste pour l'instant sans application connue.

La récupération de l'énergie issue des vibrations peut être réalisée par des générateurs électrostatiques qui sont des condensateurs dont au moins une des électrodes est mobile. La puissance potentiellement récupérable est de l'ordre de  $10 \mu\text{W}$  [10]. Cependant, un des

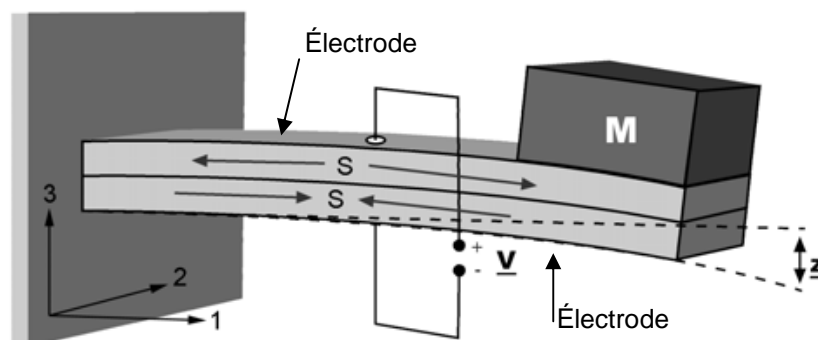
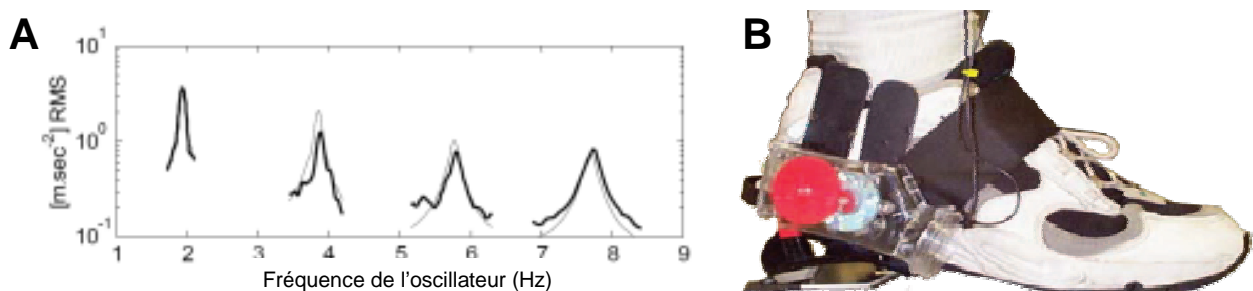


Figure 1-4 : Levier piézoélectrique à structure bilame pour la récupération de l'énergie des vibrations, source [12]

inconvenients de ces générateurs est qu'ils doivent être chargés afin de commencer à produire de l'énergie, ce qui rend difficile leur utilisation dans notre contexte.

Une autre stratégie de récupération de ces vibrations consiste à utiliser des systèmes à levier. L'intérêt de ces dispositifs réside dans l'augmentation de l'amplitude des mouvements vibratoires. Dans cette approche, une masselotte  $M$  est fixée sur une poutre réalisée dans un matériau piézoélectrique, cf Figure 1-4 (A). Deux électrodes sont présentes sur les deux surfaces normales à la direction de l'effort. La déformation du levier génère des contraintes internes  $S$  et permet de produire une tension aux bornes des électrodes. Pour une accélération quadratique moyenne (*Root Mean Square* en anglais) de  $0,5 \text{ g}_{\text{RMS}}$ , l'énergie récupérable par un bilame est de l'ordre de  $2 \text{ W/m}^2$  [12]. L'efficacité de la récupération augmente si la fréquence des vibrations est proche de la fréquence de résonance. Celle-ci est généralement de l'ordre de  $10 \text{ kHz}$  pour des systèmes de taille micrométrique. Par conséquent, les leviers piézoélectriques seront de préférence utilisés pour alimenter des dispositifs embarqués dans une machine produisant des vibrations dans cette gamme de fréquences, telle que par exemple une aile d'avion ou un pneu de voiture. Cependant, la plage de fréquences de vibration de la marche humaine, de l'ordre de quelques Hertz (cf Figure 1-5 (A)) offre un très faible rendement de conversion, ce qui rend cette approche peu attractive. Si les dispositifs de conversion de vibrations peuvent être bien adaptés pour un environnement industriel, ils sont peu attractifs pour récupérer de l'énergie sur un utilisateur.

A ce jour, une des meilleures stratégies de récupération d'énergie sur un utilisateur consiste à utiliser les mouvements de la marche. Ceci peut être réalisé de deux façons distinctes : lors de l'impact d'une chaussure sur le sol ou lors de la flexion du genou. La quantité d'énergie disponible lors de la marche est comprise entre  $5 \text{ W}$  et  $8 \text{ W}$  [2]. En raison des faibles fréquences d'oscillation mises en jeu, la stratégie de récupération s'oriente vers des voies utilisant des structures piézoélectriques ou une génératrice à aimant [15], cf Figure 1-5 (B). Cette dernière technique n'est pas nouvelle puisque le premier brevet utilisant une chaussure équipée d'une génératrice à aimant date de 1924 [16]. Cependant, cette stratégie s'avère moins confortable que l'intégration d'un système piézoélectrique dans le talon ou dans la semelle [15].



**Figure 1-5 :** (A) densité spectrale d'accélération RMS pour une personne marchant à  $4,4 \text{ km/h}$ , source [14] et (B) chaussure à récupération d'énergie, capable de fournir  $250 \text{ mW}$ , source [15]

La récupération de l'énergie de la marche est également possible sur le genou. La compression de la partie antérieure du genou peut être mise à profit pour déformer un polymère électrostrictif [17]. Le dispositif est peu encombrant et ne demande pas d'effort supplémentaire décelable par l'utilisateur. Par ailleurs, la société Bionic Power a développé une genouillère récupérant l'énergie uniquement lors de la phase où les muscles doivent retenir le mouvement de la jambe. Celle-ci pourrait générer jusqu'à 10 W. Bien que ce principe de récupération au moment opportun permette théoriquement de diminuer l'effort de la marche, il faut souligner que le dispositif pèse à l'heure actuelle environ 0,75 kg, ce qui représente un effort supplémentaire lié au port de l'équipement. Cet équipement de récupération d'énergie est donc une application hybride entre la récupération d'énergie sans effort conscient par l'utilisateur et la génération volontaire d'énergie, au moyen d'une dynamo par exemple. La puissance délivrée par cet équipement est la plus élevée parmi toutes les stratégies présentées, ce qui ouvre la voie à un grand nombre d'applications possibles.

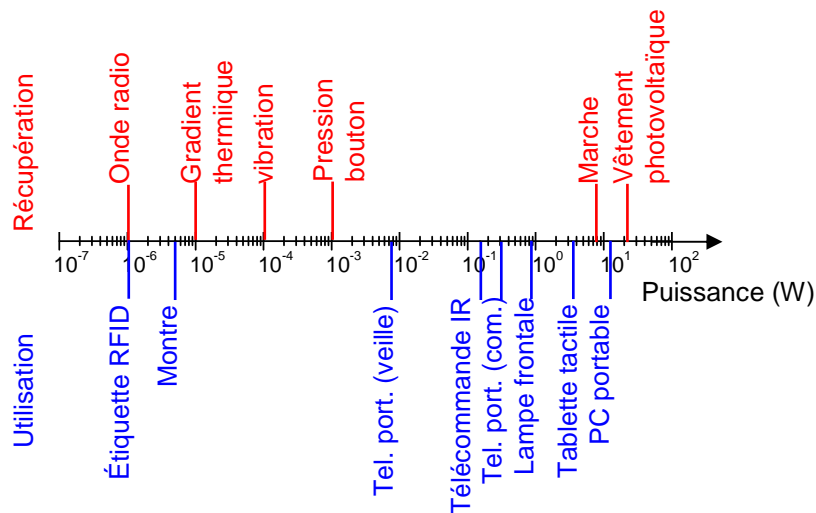
La récupération d'énergie mécanique a également été étudiée sur des mouvements autres que la marche. La montre Kinetics de la société Seiko récupère l'énergie issue des mouvements de l'utilisateur via un balancier couplé à une micro-génératrice à aimant. L'énergie excédentaire est stockée dans un supercondensateur, permettant d'alimenter le mouvement lorsque la montre n'est pas portée [18]. D'autres stratégies ont été proposées, telles que l'utilisation de l'énergie issue de la pression d'un bouton pour, par exemple, transmettre un code par onde radio [19]. Ceci peut trouver des applications concrètes comme sonnette sans fil ou comme télécommande.

L'utilisation de pièces mobiles rend les dispositifs de récupération plus fragiles : ces derniers sont plus sensibles aux chocs. Dans le cas de matériaux déformés un grand nombre de fois, la durée de vie est en théorie réduite par rapport à une pièce non soumise à des cycles de contraintes si l'amplitude de cette contrainte est supérieure à la limite de fatigue. De nombreuses stratégies de récupération d'énergie ont été abordées et présentent toutes un potentiel de récupération différent qui est résumé dans la synthèse suivante.

### **1.2.6 Synthèse**

Si l'électronique embarquée tend à réduire continuellement sa consommation, l'augmentation de la quantité d'énergie récupérée permet un nombre croissant d'applications. La Figure 1-6 compare l'ensemble des sources d'énergies récupérables sur une personne avec la consommation des équipements électroniques embarqués utilisables quotidiennement. Ceci permet d'envisager quels équipements peuvent être alimentés à partir de quelles sources. Dès lors, il est possible d'imaginer quelques applications avec certaines sources d'énergies récupérables. A titre d'exemple, il est possible de coupler la récupération de l'énergie de la marche avec une lampe





**Figure 1-6 : Récapitulatif des différentes stratégies de récupération et ordre de grandeur de la consommation d'équipements électroniques portables, source : voir la Note en fin de chapitre**

frontale. Certaines associations ont déjà été réalisées. Ainsi, la société Samsung commercialise un ordinateur portable de référence *NC215 S* équipé d'un panneau solaire produisant environ 5 W. D'après le constructeur, avec un éclairage extérieur, il est possible d'utiliser l'ordinateur 1 h s'il a été exposé au soleil pendant 2 h. Cependant, aucune autre information sur les performances du panneau solaire n'est fournie à l'heure actuelle.

Aucune source d'énergie n'existe dans le domaine 10 mW à 1 W, hormis celles présentant une puissance récupérable plus élevée utilisée dans des conditions défavorables. C'est paradoxalement dans ce domaine que se concentrent beaucoup d'équipements électroniques embarqués du quotidien. Dès lors, il devient intéressant de rechercher des stratégies alternatives pour la récupération d'énergie sur une personne.

Ce travail de thèse se propose d'utiliser la déformation des fibres textiles. Il est ainsi envisageable de récupérer l'énergie d'une voile de bateau gonflée, d'un drapeau flottant au vent ou de la déformation des vêtements d'une personne en mouvement.

La récupération de l'énergie issue de l'allongement d'un substrat plan et souple est une étape préliminaire à l'utilisation de substrats de type fibre textile. Des dispositifs piézoélectriques permettant la conversion en électricité de l'allongement d'un substrat ont déjà été réalisés. Qi *et al* ont imprimé des nanorubans ondulés sur un substrat plan en polymère [20]. La forme ondulée reprend le même concept qu'un ressort : si l'allongement relatif d'un fil d'acier reste faible, de l'ordre de 0,1 %, il est aisé de déformer une structure hélicoïdale de fil d'acier et l'allongement relatif de cette structure peut dépasser les 200 %. Ces rubans peuvent donc être réalisés dans une céramique piézoélectrique possédant un bon couplage tel que le Titano-Zirconate de Plomb.

Cependant, l'intégration d'électrodes nécessite une lourde technique de lithographie inadaptée aux méthodes de production au défilé de l'industrie du textile.

Si la récupération de l'énergie lors de l'allongement d'un substrat est possible, la récupération de l'énergie issue de la friction entre deux fils a également été étudiée. Pour récupérer cette énergie, la surface d'un fil conducteur peut être revêtue d'une forêt de nanocylindres de ZnO positionnés perpendiculairement à la surface des fils. Lorsque deux fils de ce type entrent en contact, lors d'un effort de friction par exemple, un grand nombre de nanocylindres de ZnO se déforment par flexion. Afin de récupérer la différence de potentiel générée par effet piezoélectrique, les nanocylindres d'un des deux fils doivent être recouverts d'une contre-électrode. La tension produite par ce nanogénérateur est récupérable entre le fil conducteur et la contre-électrode. Bien que prometteur, ce type de dispositifs nécessite l'utilisation d'un procédé de synthèse hydrothermale difficilement industrialisable. Dans la partie suivante nous proposons d'utiliser une fibre piézoélectrique qui peut être réalisée à partir d'un procédé déjà utilisé à grande échelle dans l'industrie.

### 1.3 Présentation d'une fibre piézoélectrique

Un matériau piézoélectrique est un matériau cristallisé produisant une différence de potentiel à ses bornes lorsqu'il est soumis à une déformation mécanique. Une fibre piézoélectrique est réalisée à partir d'un empilement de trois couches minces sur le pourtour du fil. Un film de matériau piézoélectrique est pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. Le tout est déposé sur un fil souple qui joue le rôle de substrat, cf Figure 1-7. Afin que l'assemblage reste souple, il est impératif de déposer les différentes couches avec une épaisseur totale relativement faible, de l'ordre d'un micron ou moins.

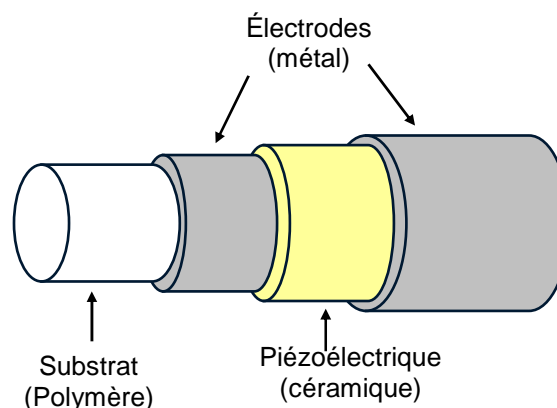
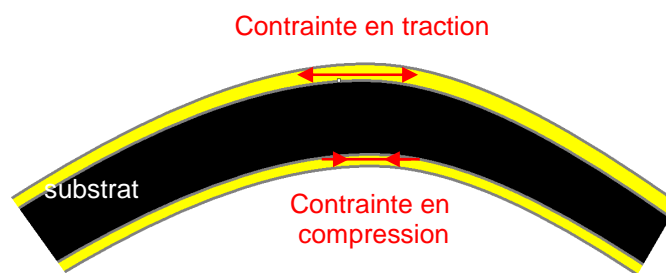


Figure 1-7 : Schéma d'une fibre piézoélectrique

L'étude des régimes de génération d'énergie montre qu'il est uniquement possible de générer une différence de potentiel si le fil travaille en extension. La Figure 1-8 représente la



**Figure 1-8 : flexion d'une fibre piézoélectrique**

flexion d'une fibre piézoélectrique avec le substrat en noir et une couche mince piézoélectrique en jaune. Dans le cas d'une déformation limitée au domaine élastique, un effort de flexion sur le fil entraîne une traction de la partie supérieure de la couche piézoélectrique. La différence de potentiel que cette traction engendre est compensée par la compression équivalente de la partie intérieure à la flexion. Si la déformation est suffisamment importante pour être dans le domaine plastique, alors les contraintes ne sont plus compensées et une différence de potentiel apparaît aux bornes des électrodes. Cependant, dans ce régime, la fibre subit une déformation irréversible.

Dans le cas où l'élongation selon l'axe de la fibre serait de faible amplitude, la quantité d'énergie produite ne pourrait alimenter qu'un dispositif embarqué de très faible consommation. En revanche, cette technique de « fibre piézoélectrique » resterait valable pour une application de type capteur (de déformation mécanique). Une élongation de faible amplitude d'une fibre piézoélectrique engendre une différence de potentiel qui lui est proportionnelle. Ainsi, une fibre piézoélectrique noyée dans un matériau (le ciment d'un ouvrage d'art par exemple) peut être utilisée, tout comme une fibre optique, comme jauge de contrainte d'élongation par traction.

Les avantages d'une fibre piézoélectrique sur une fibre optique sont une plus grande simplicité de mesure et une intégration très peu perturbatrice dans un textile. En effet, le substrat de la fibre piézoélectrique peut être composé du même type de fibre que le reste du textile, l'adjonction de couche mince ne perturbant pas les propriétés mécaniques. Le rayon de courbure minimum d'une fibre est défini comme le rayon de courbure avant l'apparition d'une déformation plastique. Une fibre piézoélectrique peut être réalisée avec des substrats ayant des rayons de courbure minimum bien plus faibles que ceux d'une fibre optique minérale. L'intégration d'une fibre piézoélectrique dans un système est donc plus aisée. Contrairement à une fibre optique, une fibre piézoélectrique est sensible aux perturbations électromagnétiques, ce qui en restreint le champ d'applications possibles. Un exemple d'application consiste à intégrer une série de fibres piézoélectriques dans le textile architectural d'un toit de stade par exemple. Il est ainsi possible de mesurer l'effort mécanique appliqué sur une fibre en particulier. Par ailleurs, en rendant la fibre active uniquement pour un tronçon donné, le capteur peut mesurer l'effort subi en un lieu précis de

l'étendue du textile. La force générée localement par une éventuelle couche de neige sur un toit peut par exemple être détectée et la fibre peut être également utilisée en tant que chauffage résistif. Pour rendre la fibre inactive il suffit, par exemple, de modifier les paramètres du procédé de dépôt pour rendre amorphe et donc non piézoélectrique le matériau de la couche, cf 1.4.3. Ainsi, cette couche ne jouera qu'un rôle d'isolant entre les 2 électrodes.

Que ce soit pour une application de récupération d'énergie ou de capteur, une fibre piézoélectrique présente un grand potentiel d'applications. Dans la suite de ce chapitre les méthodes de réalisation d'une telle fibre seront abordées.

## **1.4 Techniques de réalisation de fibres piézoélectriques**

### **1.4.1 État de l'art sur la réalisation de fibres piézoélectriques**

Des fibres piézoélectriques ont déjà été réalisées. Dans tous les cas, le matériau piézoélectrique de référence cité par la littérature est le titano-zirconate de plomb (PZT). Les procédés de dépôt retenus sont la synthèse hydrothermale [21], l'extrusion [22] ou encore la pulvérisation magnétron à courant continu [23]. Le diamètre des fibres utilisées est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Les fibres sont constituées de matériaux possédant systématiquement une température de fusion élevée : titane, platine, verre. En effet, après le dépôt, la couche active PZT subit une étape de recuit à une température comprise entre 700°C et 1150°C. Certains auteurs exposent ensuite la couche de PZT à un champ électrique coercitif de l'ordre de 15 MV/m afin de polariser tous les domaines piézoélectriques dans le même sens. Ceci permet d'augmenter la réponse piézoélectrique du matériau déposé [21], [22]. Les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour tester ces fibres consistent à appliquer une excitation électrique sinusoïdale au bornes de la couche PZT et à suivre la dilatation de la fibre par une méthode optique [21] ou à mesurer l'effort mécanique subit par la fibre [22]. Dans les deux cas, la piézoélectricité des couches a été validée.

Notons qu'aucune estimation n'est disponible quant-à l'énergie que peut produire une fibre piézoélectrique au cours de son utilisation en comparaison à l'énergie consommée pour sa réalisation. Au terme de ce travail (cf paragraphe Conclusions), une estimation sera proposée à partir des résultats expérimentaux.

Les différentes méthodes de dépôt de PZT utilisées sont, hormis la pulvérisation magnétron à courant continu, relativement peu compatibles avec une industrialisation du procédé de traitement de fil. Par ailleurs, le composé PZT est constitué de quatre éléments chimiques et le contrôle de sa stœchiométrie est en général très délicat et une étape de recuit est systématiquement nécessaire. Dans le contexte de notre étude, un matériau relativement simple devrait être envisagé. Un matériau

simple ou facile à déposer sous forme de couches minces permettrait de restreindre les critères de choix de substrats.

### **1.4.2 Choix du substrat**

Il est possible de classer les matériaux de cœur de fibre disponibles selon les trois grandes familles de matériaux : métallique, céramique et polymère.

Les matériaux polymères sont les matériaux se rapprochant le plus de l'application « textile intelligent ». Cependant, leur domaine d'utilisation ne dépasse pas 200°C et ils ne sont pas conducteurs. Pour la suite de notre étude, il est primordial pour les besoins de la caractérisation de disposer d'un substrat conducteur et résistant bien à l'abrasion ionique : la réalisation d'une lame mince par faisceau d'ions focalisé (*Focused Ion Beam*, FIB) est plus aisée avec un substrat capable de supporter l'intensité du faisceau sans se désagréger, tout en évacuant les charges électriques, cf 2.5.2. Les caractérisations par microscopie à force piézoélectrique et microscopie électronique seront également simplifiées par l'usage d'un substrat conducteur. Par ailleurs, les matériaux à haut point de fusion seront préférables pour autoriser des températures de dépôt élevées sans risques de détérioration.

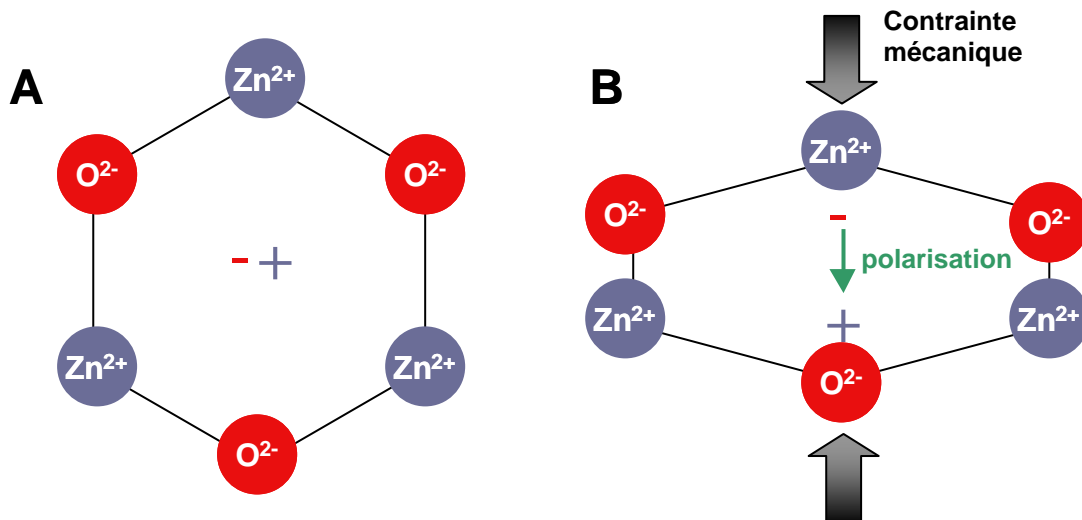
Les fibres céramiques sont principalement des fibres de verre ou de carbone. Elles possèdent une excellente tenue à la température mais leur caractère généralement isolant électrique, leur relative fragilité et leur souplesse limitée rendent leur manipulation trop délicate dans notre cas.

Parmi les fibres métalliques, les fils d'acier inoxydable présentent toutes les caractéristiques souhaitées : bon conducteur électrique, très bonne tenue à la charge thermique, la souplesse du fil peut être contrôlée par l'intermédiaire de son diamètre. Ces substrats conducteurs pourront alors jouer le rôle de première électrode, ce qui simplifiera l'architecture des dépôts et la caractérisation des fibres élaborées. Le substrat qui sera utilisé dans notre étude, est un fil d'acier inoxydable AISI 302 fourni par la société GoodFellow. Le diamètre du fil est un compromis entre sa souplesse et sa tenue à une forte charge thermique. Afin de disposer d'une marge suffisante pour conduire les essais, un diamètre de fil de 250 µm a été choisi. La sélection d'un substrat de température de fusion élevée offre une souplesse dans le choix du matériau piézoélectrique. La compréhension du phénomène piézoélectrique doit permettre le choix du matériau le mieux adapté à l'application envisagée.

### **1.4.3 Choix du matériau piézoélectrique**

Afin de déterminer le matériau piézoélectrique idéal pour notre application, il est nécessaire d'en définir les critères de choix. Pour cela, une description de la piézoélectricité est ici réalisée.

La piézoélectricité est une propriété de certains matériaux à délivrer une tension électrique lorsqu'ils sont soumis à une déformation (effet direct). Réciproquement, la polarisation d'un matériau piézoélectrique engendre une contrainte mécanique (effet indirect). La première mise en évidence de la piézoélectricité (effet direct) est faite par Pierre et Jacques Curie en 1880 [24]. L'effet indirect est prédit par Gabriel Lippmann [25] et vérifié expérimentalement par les frères Curie l'année suivante. L'origine du phénomène est donnée en même temps que sa première description : les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus au sein de la maille élémentaire. Au repos, les barycentres des charges sont confondus. Ainsi, aucune différence de potentiel n'est générée, cf Figure 1-9 (A). En revanche, lors de l'application d'une contrainte mécanique, les barycentres ne sont plus confondus et la maille élémentaire présente une polarisation, cf Figure 1-9 (B). En intégrant les contributions de chaque maille, une tension électrique aux bornes du matériau est obtenue.



**Figure 1-9 : Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO au repos (A) et sous contrainte (B)**

De fait, tous les matériaux ne présentent pas de propriétés piézoélectriques. Il faut en premier lieu un matériau dans lequel l'établissement d'un champ électrique en volume est possible c'est à dire, un matériau isolant d'un point de vue électrique et qu'en second lieu ce matériau soit cristallisé. Un matériau amorphe n'a pas de maille à déformer et ne peut donc pas être piézoélectrique, mais peut en revanche présenter des propriétés d'électrostriction. Enfin, toutes les classes cristallines ne sont pas piézoélectriques, seules 20 d'entre elles présentent ce type de propriétés [26]. Certains matériaux présentent une polarisation spontanée de la maille cristalline au repos. Ces matériaux sont dits ferroélectriques et représentent une sous-catégorie des matériaux piézoélectriques. À titre d'exemple, le Niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) est un matériau ferroélectrique et possède donc des propriétés piézoélectriques.

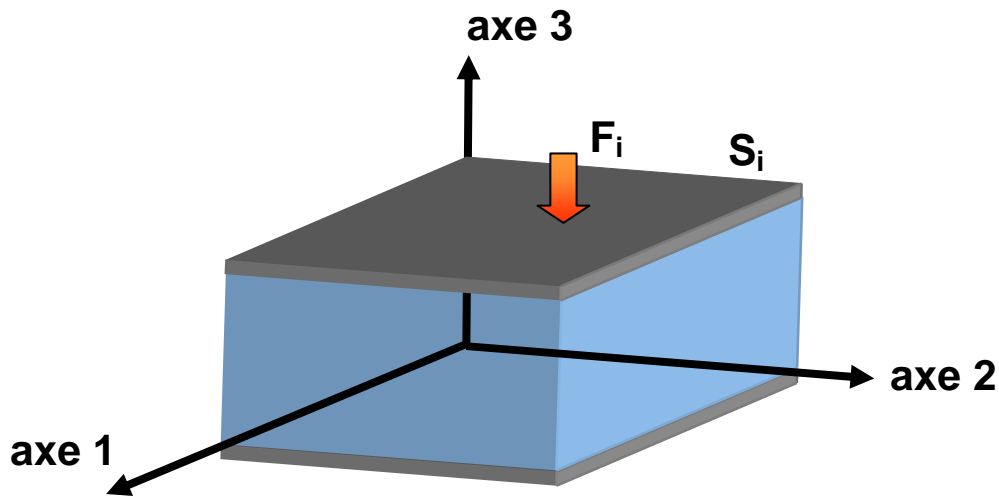


Figure 1-10 : illustration de la contrainte mécanique appliquée sur une surface

Afin de déterminer les critères de choix du matériau piézoélectrique à utiliser, il est nécessaire de poser les équations de la piézoélectricité. Les axes de la Figure 1-10 sont numérotés selon la norme IEEE 176-1987 [27]. Le matériau piézoélectrique est représenté en bleu et les deux électrodes (en gris) sont perpendiculaires à l'axe 3.

La force  $F_i$  appliquée sur une surface  $S_i$ , engendre une contrainte  $\sigma_i$  :  $\sigma_i = F_i/S_i$ . Cette contrainte crée un allongement  $\Delta l_i = l_i - l_{i,0}$ , mais il est plus commode d'utiliser l'allongement relatif  $A_i = \Delta l_i/l_{i,0}$ . La suite de la description se limite au domaine des déformations élastiques. Il est donc possible d'utiliser la loi de Hooke :  $\sigma_i = y_i A_i$ , avec  $y_i$ , le module d'élasticité. Pour la suite, il est plus commode d'utiliser l'inverse de l'expression précédente :

$$A_i = y_i^{-1} \sigma_i \quad \text{Équation 1-2}$$

Le matériau présente une permittivité diélectrique  $\epsilon_i$ , l'induction électrique  $D_i$  s'écrit donc :

$$D_i = \epsilon_i E_i \quad \text{Équation 1-3}$$

avec  $E_i$  la composante du champ électrique selon l'axe  $i$ . Le système complet s'écrit donc :

$$\begin{cases} A = y^{-1} \sigma \\ D = \epsilon E \end{cases} \quad \text{Équation 1-4}$$

Supposons en première approche un couplage électromécanique linéaire :

$$\begin{cases} A = y_{E=cte}^{-1} \sigma + d_{\sigma=cte} E \\ D = \epsilon_{\sigma=cte} E + d_{E=cte} \sigma \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Équation 1-5} \\ \text{Équation 1-6} \end{array}$$

où  $d_{\sigma=cte}$  et  $d_{E=cte}$  sont respectivement la matrice des coefficients piézoélectriques et la matrice représentant le couplage entre l'induction électrique et l'allongement relatif. L'expression de

l'induction électrique  $D_i$  n'étant pas nécessaire par la suite, nous nous focalisons uniquement sur la relation entre l'allongement relatif et le champ électrique, i.e. l'Équation 1-5. En ne considérant que l'action du champ électrique sur cet allongement, l'expression se simplifie en :

$$A = d_{\sigma=cte} E \quad \text{Équation 1-7}$$

Sur cet axe est présente la seule composante du champ électrique dans le matériau :

$$E = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 1-8}$$

Tel qu'il a été vu au paragraphe 1.3, nous nous plaçons dans le cas où seule l'extension de la fibre peut être utilisée afin de générer une différence de potentiel. Si l'axe de la fibre est placé dans la direction 1, l'allongement  $A_1$  est exprimé par :

$$A_1 = d_{31} E_3 \quad \text{Équation 1-9}$$

L'allongement relatif est donc directement proportionnel au champ électrique. L'expression précédente est valable aussi bien pour les effets direct et indirect. L'effet indirect (générateur électrique) peut être exprimé par :

$$E_3 = \frac{A_1}{d_{31}} \quad \text{Équation 1-10}$$

Pour un même allongement relatif  $A_1$ , l'utilisation d'un matériau possédant un faible coefficient piézoélectrique  $d_{31}$  permet de générer un champ électrique  $E_3$  élevé et donc une grande différence de potentiel sur les électrodes. La littérature relative au coefficient  $d_{31}$  étant moins abondante que celle liée au coefficient  $d_{33}$ , les données relatives à ce dernier seront utilisées afin de comparer qualitativement les différents matériaux piézoélectriques.

Dans le domaine de déformation élastique, le volume de la maille reste constant et la déformation  $A_1$  selon l'axe 1 est reliée par le coefficient de Poisson  $\nu$  à la déformation  $A_3$  selon l'axe 3:

$$A_1 = -\nu A_3 \quad \text{Équation 1-11}$$

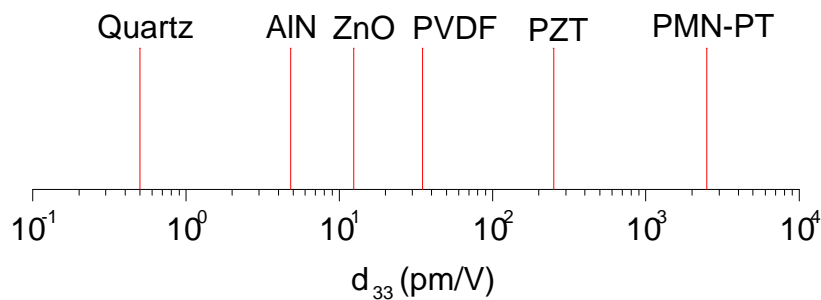
Un des critères de choix de matériaux piézoélectriques est d'utiliser un matériau présentant un faible coefficient piézoélectrique  $d_{31}$ , cf Équation 1-10. Par ailleurs, il est important de tenir compte également du rendement d'une structure piézoélectrique dont le coefficient de couplage piézoélectrique est un indicateur. Dans le cas d'une déformation transversale, le coefficient de couplage piézoélectrique  $k_{31}$  est donné par l'Équation 1-12 [28].



$$k_{31} = \sqrt{\frac{d_{31}^2}{y_{E=cte,11}^{-1} \epsilon_{\sigma=cte,33}}} \quad \text{Équation 1-12}$$

Ainsi, un faible coefficient de couplage est observé pour les matériaux présentant un faible coefficient piézoélectrique [29]. En revanche en précontraignant la structure piézoélectrique, il est possible d'augmenter l'efficacité du couplage [30]. Dans la mesure où peu de valeurs de coefficient de couplage sont disponibles dans la littérature, nous ne l'intégrons pas dans nos critères de sélection. Les différents matériaux piézoélectriques sont présentés dans la suite de cette partie.

Historiquement, la piézoélectricité a été mise en évidence dans certains minéraux, notamment du Quartz. Un des matériaux piézoélectriques les plus couramment utilisés aujourd'hui dans le régime de type actionneur est le titano-zirconate de plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , PZT) découvert dans les années 1950 [31]. Ce matériau présente un coefficient  $d_{33}$  un ordre de grandeur supérieur au maximum connu lors de sa découverte. Il faudra ensuite attendre 1981 pour la mise au point de matériaux ayant des propriétés piézoélectriques supérieures au PZT [32]. Cette famille de matériaux, dont fait partie le  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PMN-PT), possèdent la même structure cristalline pérovskite que le PZT. Depuis, la recherche de nouveaux matériaux piézoélectriques s'attache notamment à produire des matériaux ayant des performances similaires au PZT mais sans utilisation de plomb (métal toxique pour l'environnement). Si la plupart des matériaux cités sur la Figure 1-11 sont des céramiques, quelques polymères présentent des propriétés piézoélectriques tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [33] et le polyamide impair [34]. A titre anecdotique, les matériaux constitutifs des os [35] et des dents [36] possèdent des propriétés piézoélectriques.



**Figure 1-11 : Classement de quelques matériaux piézoélectriques en fonction de leur coefficient  $d_{33}$**

Il est généralement plus facile de synthétiser un oxyde qu'un nitrure, principalement en raison des nombreuses précautions nécessaires lors de la réalisation d'un nitrure afin d'éviter une contamination par l'oxygène résiduel ou par de la vapeur d'eau. En outre, ce travail de thèse s'attache à développer un prototype de traitement au défilé ; il est donc important de choisir un matériau simple, de préférence un composé binaire. Ainsi, un polymère ne convient pas pour notre étude. Dès lors, **l'oxyde de zinc s'impose comme le matériau satisfaisant toutes les conditions**

**énoncées** : ce matériau est un oxyde, composé de seulement deux éléments et il possède un faible coefficient  $d_{33}$ . La présentation de la structure cristalline de l'oxyde de zinc va permettre d'en préciser les principales caractéristiques physiques d'intérêt pour notre étude.

#### 1.4.4 Structure cristalline de l'oxyde de zinc

La différence d'électronégativité entre l'oxygène (3,44) et le zinc (1,65) est de 1,79. Cette différence étant supérieure à 1,7, la liaison est donc considérée comme complètement ionique. Un cristal d'oxyde de zinc est formé par les ions  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$ .

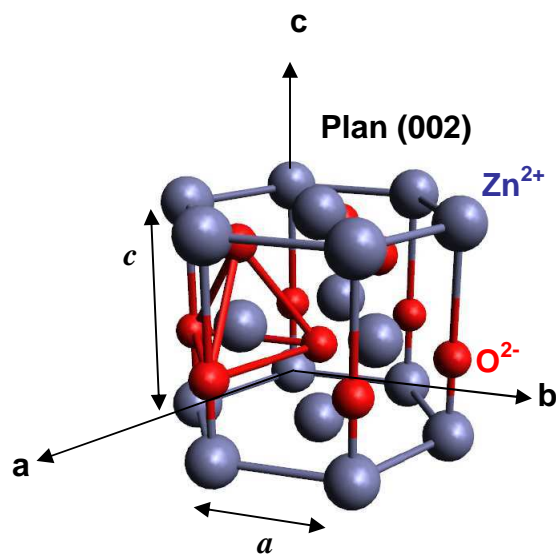


Figure 1-12 : Illustration de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semiconducteur II-VI et présente 3 types de structures : wurtzite, blende, et de type NaCl. La structure wurtzite est la phase stable à température et pression ambiantes et est donc la plus courante. La structure blende est de type cubique à faces centrées et peut être stabilisée si le cristal croît sur un substrat dont la maille cristalline présente des relations d'orientation avec la maille de la structure blende. Ces deux structures présentent l'oxygène et le zinc en coordination tétraédrique l'un par rapport à l'autre. Enfin, pour une pression hydrostatique supérieure à 9,1 GPa la structure cubique à faces centrées de type NaCl est observée à température ambiante [37].

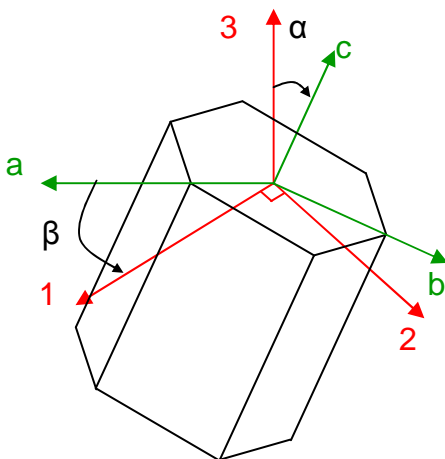
Au cours de ce travail, seule la structure wurtzite a été observée. Sa structure hexagonale possède les paramètres de maille suivant :  $a = 0,325$  nm et  $c = 0,521$  nm [38]. De par ses liaisons ioniques, ZnO possède des plans polaires, tel que le plan (002) visible sur la partie supérieure de la maille élémentaire présenté sur la Figure 1-12. Le point de décomposition du ZnO est de 2248 K [39], sa densité théorique est de  $5,66$  g/cm<sup>3</sup> [38].

L'application d'une contrainte mécanique sur le matériau quelle que soit la direction d'application ne permet pas d'obtenir une séparation des barycentres des charges électriques positives et négatives dans le plan défini par les axes a et b (cf Figure 1-12), en raison des symétries de la maille wurtzite dans ce plan. Ainsi, aucun effet piézoélectrique n'est possible dans les directions cristallographiques coplanaires au plan formé par les axes a et b. En revanche, l'absence de symétrie de la maille selon l'axe c permet d'obtenir un effet piézoélectrique selon les directions cristallographiques possédant une composante sur cet axe.

Les coefficients piézoélectriques ont été établis pour un monocristal dont l'axe perpendiculaire aux électrodes (i.e. l'axe 3 de la Figure 1-10) correspond dans le cas de ZnO à l'axe c de la maille wurtzite, cf Figure 1-12. Les valeurs communément admises des coefficients piézoélectriques de l'oxyde de zinc sont données par l'Équation 1-13 et sont exprimées en pm/V [40].

$$d_{\sigma=cte} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -5 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 0 & 12,4 \\ 0 & -8,3 & 0 \\ -8,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 1-13}$$

Dans le cas de ZnO polycristallin, tous les grains ne présentent pas nécessairement l'axe c perpendiculaire aux surfaces des électrodes, cf Figure 1-7 et 1-10. Afin d'estimer le coefficient piézoélectrique  $d_{31}$  d'un matériau polycristallin, il est nécessaire de tenir compte des désorientations des grains. La contribution piézoélectrique d'un grain selon une orientation donnée doit tenir compte des relations entre le système d'axes lié aux électrodes (1, 2, 3) et le système d'axes (a, b, c) lié à la maille, cf Figure 1-13.



**Figure 1-13 :** Schéma représentant la rotation d'une maille de ZnO (système d'axe (a, b, c)) par rapport au système d'axe (1, 2, 3) relié aux électrodes. L'axe 3 correspond à la normale aux plans des électrodes. Le passage d'un système d'axe à l'autre est assuré en utilisant les angles d'Euler. Cependant, dans la suite, seul l'angle  $\alpha$  est nécessaire. La représentation ne montre pas le troisième angle d'Euler (rotation autour de l'axe 2) pour que la figure garde un maximum de lisibilité.

En considérant l'angle  $\alpha$  entre l'axe 3 et l'axe c, il est possible de déterminer à partir de l'Équation 1-14 la valeur du coefficient  $d_{33}(\alpha)$  [41].

$$d_{33}(\alpha) = d_{33}^{\alpha=0} \cos^3 \alpha + (d_{15}^{\alpha=0} + d_{31}^{\alpha=0}) \cos \alpha \sin^2 \alpha \quad \text{Équation 1-14}$$

Lorsque  $\alpha = 0$ , les axes 3 et c sont alignés et l'Équation 1-14 renvoie la valeur attendue  $d_{33}(0) = d_{33}$ . Par ailleurs, dans le cas  $\alpha = 90^\circ$ , la sollicitation mécanique dans le plan (a, b) n'entraîne aucun effet piézoélectrique ( $d_{33}(90^\circ) = 0$ ) conformément à ce qui a été précisé précédemment. La déformation  $A_3$  due à un champ électrique selon la direction 3 s'exprime à partir des Équation 1-7 et 1-8 :

$$A_3 = d_{33} E_3 \quad \text{Équation 1-15}$$

En combinant les Équation 1-9, 1-11 et 1-15, il est possible d'exprimer la relation entre les coefficients  $d_{33}$  et  $d_{31}$  par l'intermédiaire du coefficient de Poisson  $\nu$  :

$$d_{31} = -\nu d_{33} \quad \text{Équation 1-16}$$

L'expression de  $d_{31}(\alpha)$  peut être ensuite déduite des Équation 1-14 et 1-16 :

$$d_{31}(\alpha) = -\nu (d_{33}^{\alpha=0} \cos^3 \alpha + (d_{15}^{\alpha=0} + d_{31}^{\alpha=0}) \cos \alpha \sin^2 \alpha) \quad \text{Équation 1-17}$$

Il est donc possible de tracer la courbe  $d_{31}(\alpha)$  (cf Figure 1-14) à partir des valeurs tabulées des coefficients piézoélectriques (cf Équation 1-13) et en utilisant la valeur communément admise du coefficient de Poisson de ZnO :  $\nu = 0,35$  [42]. La courbe représente l'évolution de  $d_{31}$  pour une variation continue de l'angle  $\alpha$ , cf Figure 1-14. Seules certaines valeurs de l'angle  $\alpha$  correspondent à des angles liant la normale (i.e. l'axe 3) à des plans de bas indices de Miller et l'axe c.

<b>Plan</b>	101	102	103	104	111	112	113	114	201	203
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	61,6	42,8	31,7	24,8	72,7	58,0	46,9	38,7	74,9	51,0
<b><math>d_{31}</math> (pm/V)</b>	1,25	-0,14	-1,58	-2,50	1,15	1,13	0,31	-0,64	1,05	0,69

**Tableau 1-1 : Valeur du coefficient  $d_{31}$  en fonction de l'angle  $\alpha$  entre un plan donné et le plan (002)**

Le Tableau 1-1 donne les valeurs du coefficient  $d_{31}$  pour différents plans dont la normale est désorientée de l'angle  $\alpha$  par rapport à l'axe c de la structure wurtzite de ZnO. Rappelons que pour l'application visée un faible coefficient piézoélectrique est nécessaire pour maximiser l'effet piézoélectrique direct (génération de tension). Ainsi, une orientation préférentielle offrant une faible valeur de  $d_{31}$  sera recherchée.

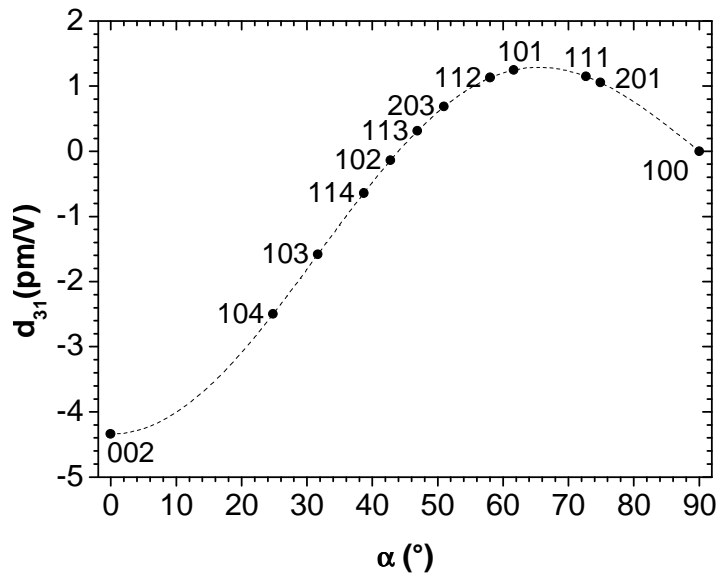


Figure 1-14 : Évolution du coefficient piézoélectrique  $d_{31}$  en fonction de l'angle  $\alpha$ . Les indices représentent des plans dont la normale est désorientée d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe c de la structure wurtzite de ZnO.

### Note

Sources des données de la Figure 1-6. Puissance consommée par une étiquette RFID d'après Yan *et al.* [8]. Puissance déduite de l'autonomie annoncée par le constructeur, de la capacité et de la tension de la batterie pour un téléphone portable Nokia 2710c et une tablette tactile Acer Iconia A500. Même méthode pour un PC portable Acer Aspire 5253, mais l'autonomie est mesurée en lecture vidéo par le site « lesnumériques.com » consulté le 4/10/11. Consommation mesurée pour une lampe frontale Petzl Tactikka avec un éclairage maximum. Consommation crête mesurée pour une télécommande infrarouge référence Coolbiz sdn bhd hs002 de la société Aermecc. Données de puissance récupérable d'après Lossec *et al.* [43] et pour une surface de  $0,5 \text{ m}^2$ , ce qui représente approximativement  $\frac{1}{4}$  de la surface estimée de la peau d'un homme de  $1,8 \text{ m}$  [44].

# Chapitre 2

## État de l'art de la technique HiPIMS et des mécanismes de croissance

### 2.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis de décrire le contexte de ce travail : l'étude du dépôt d'une couche mince de ZnO afin de réaliser une fibre piézoélectrique. Ce chapitre a pour objectif d'effectuer un rappel des différents procédés de dépôt de couches minces afin de choisir la technique la plus adaptée à notre application. Un état de l'art sur la technique retenue sera réalisé et permettra de présenter les principaux phénomènes physiques mis en jeu. Les mécanismes de croissance de couches minces seront ensuite décrits, notamment en détaillant les mécanismes ayant trait à la sélection de l'orientation préférentielle. Toutes ces informations seront nécessaires afin d'interpréter les résultats expérimentaux présentés au chapitre 4.

Il est possible de classer les techniques de dépôts de couches minces selon plusieurs catégories. Une des plus communes consiste à distinguer les procédés de dépôt par voie chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) et les procédés de dépôt par voie physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*, PVD).

Les méthodes de dépôts par voie chimique en phase vapeur consistent à décomposer sur un substrat un précurseur contenant les éléments à déposer. Le substrat étant porté à plusieurs centaines de degrés Celsius, les conditions de croissance de la couche se rapprochent de l'équilibre thermodynamique. Un des avantages des procédés CVD est leur capacité à déposer des couches minces d'épaisseur constante sur des substrats de géométrie complexe. La stœchiométrie du dépôt peut être simplement contrôlée en faisant varier les débits des précurseurs. Certains procédés peuvent même être opérés à pression ambiante, ce qui permet de se passer des techniques de vide. En revanche, la pureté chimique des dépôts est souvent limitée en raison de l'incorporation d'une partie des produits de réactions. La température généralement élevée du substrat interdit l'utilisation de matériaux sensibles à la température, tels que les matériaux polymères. De plus, le dépôt de couches contenant plusieurs éléments est difficile à contrôler car il nécessite plusieurs précurseurs se décomposant à la même température.

Les différents procédés de dépôt physique en phase vapeur permettent de synthétiser des films avec une température du substrat relativement faible. Les conditions de croissance de la

couche minces sont, dans ces conditions, hors de l'équilibre thermodynamique [45]. Ces techniques permettent de déposer une très grande variété de matériaux : métaux, alliages, composés inorganiques et même certains polymères. De plus, la température relativement faible du substrat autorise l'utilisation de n'importe quels types de substrats stables, y compris les matériaux polymères. La pureté et l'état de surface des couches obtenues peuvent être excellents. Par ailleurs, aucune des techniques de dépôt de la famille PVD n'utilise de précurseur chimique, ce qui est un argument de sécurité et écologique important. Une des limites des techniques PVD réside dans le flux de dépôt qui est souvent assez directif. Ainsi, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur constante sur une surface complexe peut s'avérer très délicate. Cependant, certains procédés PVD plus complexes permettent d'améliorer l'uniformité de l'épaisseur des dépôts sur des substrats de géométrie non plane. Quelques uns des principaux procédés PVD sont succinctement décrits ci-dessous :

- L'évaporation thermique est une technique PVD consistant à chauffer sous vide des granulés d'un matériau source jusqu'à ce que leur température dépasse la température de fusion du matériau constitutif. A une température donnée le matériau s'évapore pour tendre à atteindre sa pression de vapeur saturante. Cette vapeur se condense alors sur les parois de la chambre ainsi que sur la surface du substrat à recouvrir. L'énergie cinétique des adatoms est proche de la température des granulés, soit de l'ordre 0,1 eV. Un des avantages de cette technique est la vitesse de dépôt élevée, en général supérieure à celle obtenue avec les procédés de pulvérisation.
- Le procédé d'ablation laser consiste à utiliser un faisceau laser pulsé pour vaporiser une cible dans une atmosphère contrôlée. Dans le cas d'impulsions sub-nanoseconde, l'interaction laser-matière engendre une explosion coulombienne du réseau cristallin de la cible. Ceci forme un plasma en expansion sous forme d'une plume. Ce plasma est principalement constitué des éléments constitutifs de la cible. Les espèces ablatées sont éjectées vers le substrat avec une énergie de l'ordre de 5 eV à 10 eV pour les atomes et les ions, ces derniers représentant une part importante de la matière éjectée [46]. L'intérêt principal de la technique est de permettre de déposer des films relativement denses grâce à l'énergie des particules incidentes. Le transfert de stœchiométrie entre la cible et le dépôt est généralement excellent. En revanche, ce procédé souffre de plusieurs limitations, telles que la difficulté de déposer sur des grandes surfaces. De plus, pour un matériau de cible donnée, il est nécessaire de choisir une longueur d'onde permettant une bonne absorption du faisceau. Afin de conserver les conditions d'ablation, le faisceau doit parfois être balayé sur la surface de la cible pulvérisée, ce qui augmente la complexité du

procédé.

- La pulvérisation cathodique consiste à tirer profit de l'accélération d'ions vers la cathode afin de la pulvériser. Le plasma est un gaz ionisé et donc conducteur. Parmi les techniques de pulvérisation cathodique, la pulvérisation magnétron consiste à utiliser un piège électromagnétique des électrons, constitué d'aimants de polarités inverses, afin d'augmenter la vitesse de dépôt ainsi que la densité des couches déposées. Les atomes issus de la cible sont éjectés avec une énergie de l'ordre de 1 à 10 eV. Le dépôt peut même être réalisé en phase ionisée si, par exemple, la cible est pulvérisée à l'aide d'impulsions de haute puissance. La pulvérisation magnétron permet de déposer une grande variété de matériaux métalliques ou céramiques sur pratiquement tous les types de substrats. Ces procédés de dépôts seront présentés en détail dans le paragraphe 2.2. Les principales limites de cette technique sont le faible taux d'utilisation des cibles du fait d'un phénomène d'usure préférentielle et la dérive des paramètres du procédé avec l'usure des cibles.
- L'évaporation par arc cathodique consiste à utiliser un plasma thermique pour pulvériser une cible placée en cathode. Le processus d'évaporation est similaire à l'ablation induite par faisceau laser. Ainsi, les énergies des atomes éjectés de la cible sont de l'ordre de 10 eV à 100 eV [47]. La cible doit être conductrice et portée naturellement à une température suffisamment élevée pour que l'émission thermoélectronique soit le mécanisme prépondérant d'entretien de la décharge. Ainsi, le plasma est fortement ionisé et des ions multichargés issus de la cible sont couramment observés. En plus d'être une excellente source d'ions métalliques, cette technique présente l'avantage de permettre des vitesses de dépôt relativement élevées. En revanche, l'incorporation dans la couche de gouttelettes métalliques éjectées de la cible réduit le champ d'applications de ce procédé.
- La pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*, HiPIMS) consiste à pulvériser pendant de courtes périodes (impulsions) une cible avec une puissance instantanée de l'ordre de 1 kW/cm<sup>2</sup>. Un intervalle relativement long entre deux impulsions pendant lequel la décharge est éteinte permet d'éviter un échauffement excessif de la cible. La forte puissance instantanée permet d'initier un plasma qui peut être fortement ionisé. Ainsi, le procédé HiPIMS permet le dépôt en phase ionisée. L'énergie des particules émises est environ moitié moins élevée qu'avec la méthode d'évaporation par arc cathodique. La diversité des matériaux de substrat et de dépôt utilisables est aussi



élevée qu'en pulvérisation magnétron classique. Ce procédé permet le dépôt de couches en général plus denses et plus adhérentes [48] qu'avec la pulvérisation magnétron conventionnelle. L'homogénéité des épaisseurs déposées est très bonne, même sur des substrats non planaires [49].

Pour notre application, les méthodes de dépôt par voie chimique cumulent deux handicaps. Premièrement, elles nécessitent de porter le substrat à une température de cristallisation, ce qui est incompatible avec la gamme de températures tolérables par un substrat polymère. Par ailleurs, l'incorporation de produits de réaction dans les couches (impuretés) est incompatible avec la qualité cristalline, et donc la pureté chimique, nécessaires pour une application piézoélectrique.

De part la faible énergie des particules incidentes, l'évaporation thermique ne permet pas d'obtenir de couches suffisamment denses, si aucun chauffage du substrat n'est présent. La présence de porosités a tendance à réduire la qualité cristalline, ce qui est rédhibitoire pour l'application visée. L'ablation laser est une technique permettant d'obtenir des revêtements piézoélectriques de bonne qualité mais la complexité du procédé la rend industriellement peu attractive pour une production industrielle au défilé.

La pulvérisation magnétron représente un bon compromis entre la possibilité d'obtenir des couches piézoélectriques et une vitesse de dépôt industriellement satisfaisante. De plus, ce procédé permet de transférer relativement facilement les résultats de l'échelle du laboratoire vers l'industrie. Les lois d'échelles sur les paramètres expérimentaux sont, en effet, relativement simples.

L'obtention d'un film de ZnO ayant une orientation autre que l'orientation [002] permettrait d'obtenir de meilleures performances piézoélectriques et donc une meilleure efficacité pour une fibre piézoélectrique, cf 1.4.4. L'étude bibliographique montrera (cf 2.4.2) qu'il est relativement aisé d'obtenir un film de ZnO possédant une orientation [002] par pulvérisation magnétron. Cependant, l'obtention d'autres orientations, telle que les orientations (102)\* ou (101)\*, sont plus rares. Le procédé HiPIMS permet de gérer indépendamment la fréquence et le rapport cyclique dans une large mesure. Ceci permet de découpler la puissance crête de la puissance moyenne. La forte puissance instantanée laisse supposer que l'extrême surface du dépôt peut recevoir une forte énergie, qui lui permet d'atteindre une température significativement plus élevée que le reste du revêtement. Ceci pourrait générer des conditions de croissance non accessibles par pulvérisation magnétron conventionnelle. Ces conditions pourraient favoriser la croissance préférentielle selon d'autres directions cristallines que [002]. Par ailleurs, le procédé HiPIMS permet d'obtenir généralement une excellente adhérence des couches sur le substrat [50], ce qui est très important dans le cadre d'un dépôt sur substrat flexible (fil). Ce procédé est également adapté aux surfaces de géométrie complexe [49].

Eu égard aux bénéfiques potentiels de ce procédé, **nous avons décidé d'étudier la croissance de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance.**

La suite de ce chapitre présente la pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance ainsi que les principaux phénomènes physiques mis en jeu. Une synthèse bibliographique viendra ensuite présenter les principaux modèles de croissance de couches minces. Une attention particulière sera accordée aux mécanismes conduisant à la sélection de l'orientation préférentielle hors plan des dépôts. Les différentes techniques de caractérisation microstructurale des dépôts utilisées dans ce travail seront présentées à la fin de ce chapitre.

## 2.2 Pulvérisation magnétron

*Cette partie a pour objet de présenter les phénomènes physiques de base permettant la pulvérisation d'une cible à l'aide d'ions générés et accélérés au sein d'un plasma. Les différentes améliorations de ce procédé de dépôt seront ensuite exposées, telle que la pulvérisation dite magnétron ainsi que la technique HiPIMS. Enfin, les phénomènes physiques propres à une décharge HiPIMS seront détaillés. Nous débutons ce paragraphe par un rappel des caractéristiques d'un plasma.*

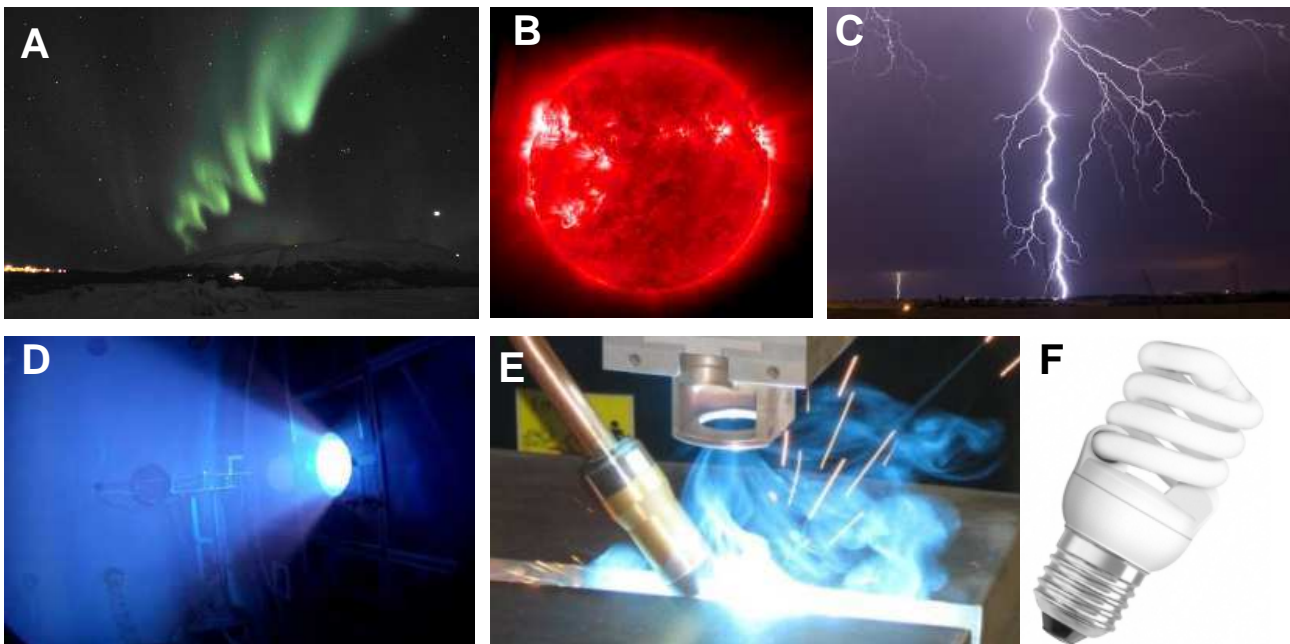
### 2.2.1 Généralités sur l'état plasma

Un plasma est un gaz contenant des atomes neutres, des ions et des électrons. De par ses propriétés distinctes des autres états de la matière (solide, liquide, gazeux), Irvin Langmuir a proposé en 1928 de le désigner par le terme « plasma » [51]. Auparavant appelé décharge électrique, le plasma est considéré aujourd'hui comme le 4<sup>ème</sup> état de la matière. Trois types de plasmas sont principalement distingués, par ordre de températures croissantes :

1. Les plasmas froids possèdent une température électronique de l'ordre de 1 eV (soit 11 604 K), les atomes ou molécules (neutres ou chargés) restent à une température relativement proche de la température ambiante (par opposition aux plasmas thermiques).
2. Si la pression augmente, la température des atomes finit par tendre vers celles des électrons. Ce sont les plasmas thermiques, dont l'arc électrique est un des représentants les plus communs.
3. Enfin, les plasmas chauds présentent des températures électronique et ionique de l'ordre de ou supérieures à 100 eV ( $10^6$  K) ; ils sont très fortement (voir complètement) ionisés. Certaines réactions de fusions de noyaux légers sont possibles. A ce jour, les plus hautes températures ioniques atteintes sont de l'ordre de 200 keV [52].

Les plasmas chauds sont présents dans les étoiles (cf Figure 2-1 (B)) et dans certaines réalisations : Tokamak, Z-Pinch, explosion nucléaire. La foudre est considérée comme l'un des rares plasmas thermiques naturel, cf Figure 2-1 (C). Enfin, les plasmas froids sont présents dans l'univers, notamment sous forme de nébuleuses. Sur Terre, les aurores boréales / australes sont des plasmas froids d'origine naturelle, cf Figure 2-1 (A). Les plasmas froids artificiels sont présents au quotidien (cf lampe fluocompacte de la Figure 2-1 (F)) ainsi que dans l'industrie, notamment pour le traitement de surfaces. Les plasmas froids restent de nos jours un domaine de recherche très important. Les applications des plasmas tirent profit de quelques-unes de leurs propriétés physiques :

1. La production de lumière : la source de lumière des lampes fluo-compactes (également dites basse consommation) est un plasma froid, cf Figure 2-1 (F)
2. La réactivité en volume permet de favoriser des réactions chimiques, ex : production d'ozone, dépollution, combustion assistée par plasma, etc...
3. La température élevée des espèces dans les plasmas thermiques est utilisée dans des applications telles que la découpe ou le soudage, cf Figure 2-1 (E).
4. La grande mobilité des électrons comparée à celle des ions permet de propager des ondes d'électrons induites par exemple par une impulsion laser. La propagation peut être suffisamment rapide pour créer une zone de charge d'espace et permettre d'accélérer des électrons avec un champ électrique jusqu'à 4 ordres de grandeur supérieurs à celui des



**Figure 2-1 : Aurore boréale à Abisko en Suède (A) Photographie du soleil pris par le satellite SoHO à 17,1 nm correspondant au raies du Fe X et Fe XI, crédit Nasa (B) Foudre nuage-sol, crédit X. Delorme (C) Propulsion ionique, crédit AARC et Nasa (D) Soudure à l'arc, crédit Institut de Soudure (E) Lampe fluocompacte, crédit Osram (F)**

accélérateurs de particules conventionnels [53].

5. La fréquence d'oscillation des électrons permet de contrôler la réflectivité du plasma. Ainsi, un plasma peut être utilisé en tant que réflecteur dans une antenne radar [54] ou comme absorbeur d'ondes radar pour des applications de furtivité [55].
6. L'ionisation du plasma peut être utilisée pour modifier l'écoulement d'un fluide via l'application d'un champ électromagnétique approprié [56].
7. La production d'ions par un plasma peut être utilisée pour les accélérer et les éjecter afin de propulser un véhicule spatial [57], cf Figure 2-1 (D).
8. Le potentiel plasma est constant dans le volume du plasma et peut être mis à profit pour réaliser une électrode-plasma optiquement transparente [58]
9. La grande viscosité du plasma peut être utilisée pour séparer efficacement deux gaz à une pression proche de la pression atmosphérique et ainsi réaliser une barrière-plasma [59]

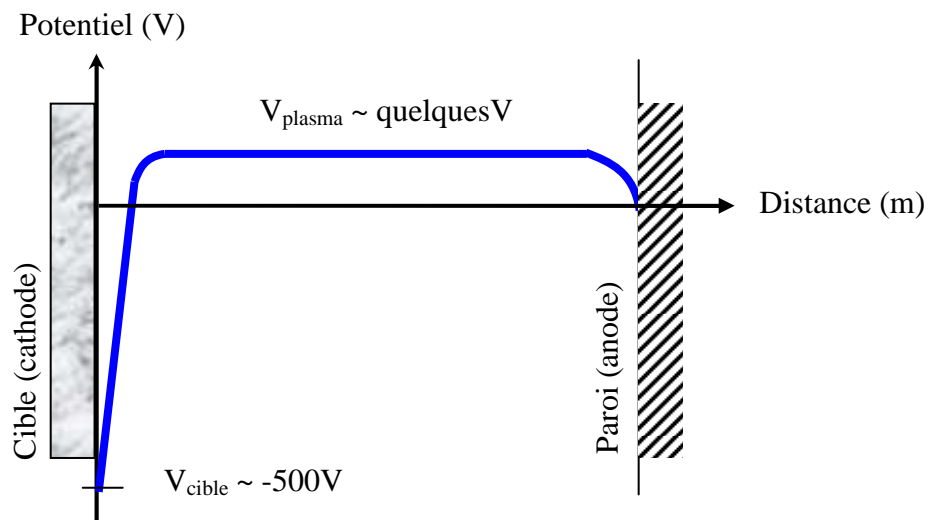
Enfin, une des propriétés des plasmas les plus utilisées dans l'industrie et dans la recherche est l'accélération d'ions à l'interface entre le plasma et la cathode. Cette propriété permet notamment de déposer des couches minces avec un grand nombre de procédés dérivé de la pulvérisation cathodique, tel que la technique HiPIMS.

## 2.2.2 La pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique a été mise en évidence dès 1852 par Grove lors de l'observation d'une couche mince du matériau constituant la cathode déposée sur la paroi d'un tube de décharge basse pression ( $< 10$  Pa) [60]. En 1902, Edison propose d'utiliser la pulvérisation cathodique pour déposer des couches minces métalliques telle que de l'or sur des substrats [61]. Cependant, aucun débouché industriel n'a été donné à ce brevet. Ce procédé de dépôt ne suscitera un regain d'intérêt qu'à partir des années 1950.

Cette technique met à profit l'accélération des ions du plasma dans la gaine afin de pulvériser une cible située à la cathode, cf Figure 2-2. Cette accélération est rendue possible grâce à la forte chute de potentiel dans la gaine cathodique ( $V_{\text{cible}} - V_{\text{plasma}}$ ). Les ions positifs issus du plasma sont accélérés dans la gaine et pulvérisent la cible. En règle générale, une tension négative est appliquée à la cible (ici la cathode), les autres parois étant à la masse et jouant le rôle d'anode. Le potentiel plasma  $V_{\text{plasma}}$  est très petit devant le potentiel de la cible  $V_{\text{cible}}$ . Ainsi, la chute de tension dans la gaine : ( $\Delta U = V_{\text{cible}} - V_{\text{plasma}}$ ) est très proche de la valeur de la tension de la cible :  $\Delta U \sim V_{\text{cible}}$ . Si aucun champ magnétique n'est présent, la taille de la gaine est de l'ordre du millimètre. Dans ce cas, les ions accélérés dans la gaine peuvent subir un nombre significatif de

collisions, ce qui réduit leur énergie cinétique lors de leur impact sur la cible. Le nombre de collisions réalisées par les ions avec les atomes du gaz est directement contrôlé par la pression. Ainsi, dans le cas d'une décharge sans champ magnétique, l'énergie des ions est contrôlée par la tension de cible et par la pression. Lorsqu'un champ magnétique est présent, la taille de la gaine est de l'ordre du micron et le nombre de collisions réalisées par les ions dans la gaine devient négligeable. Dans ce cas, l'énergie des ions est principalement contrôlée par la tension de cible. L'impact d'ions sur la cible engendre l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés dans la gaine cathodique, ce qui leur permet d'acquérir une énergie cinétique de plusieurs centaines d'électronvolts. Les électrons secondaires déposent leur énergie dans le plasma par des collisions. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, l'émission d'électrons secondaires par la cible est le principal mécanisme de maintien de la décharge.



**Figure 2-2 : Répartition du potentiel électrique dans un plasma de pulvérisation cathodique entre les deux électrodes. L'ordre de grandeur des potentiels est donné à titre indicatif dans le cas d'une décharge continue basse pression.**

Les atomes éjectés de la cible forment une vapeur métallique électriquement neutre dans le plasma. Cette vapeur va se condenser sur toutes les surfaces qu'elle rencontre, y compris sur le substrat à recouvrir. L'éjection d'un atome de la cible consécutive à l'impact d'un ion énergétique constitue le phénomène de pulvérisation. Ce processus est caractérisé par le coefficient de pulvérisation qui représente le nombre moyen d'atomes éjectés par ion incident. Il est plus correct d'utiliser l'expression « coefficient de pulvérisation » que le « rendement de pulvérisation » dans la mesure où ce rapport peut être supérieur à l'unité. Le coefficient de pulvérisation est fonction de l'énergie de l'ion incident, du couplage entre l'ion et la cible ainsi que de certaines propriétés intrinsèques au matériau de la cible. De nombreux modèles ont été proposés afin de disposer d'une expression analytique du coefficient de pulvérisation en fonction des conditions expérimentales.

Sigmund a été le premier à proposer un modèle semi-empirique [62] dont l'expression du coefficient de pulvérisation au voisinage du seuil de pulvérisation est donnée par l'Équation 2-1.

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{E_{ls}} \quad \text{Équation 2-1}$$

Dans ce modèle, le coefficient de pulvérisation  $Y$  est fonction de l'énergie  $E$  de l'ion incident, du couplage entre les masses de l'ion  $M_1$  et celle des atomes de la cible  $M_2$  et enfin de l'énergie de liaison des atomes de surface  $E_{ls}$  du matériau de la cible. Ce modèle semi-empirique fait intervenir les conditions de pulvérisation (l'énergie  $E$  et le rapport des masses  $M_2/M_1$ ) à travers le paramètre sans dimension  $\alpha$  afin de s'accorder au mieux aux mesures expérimentales. Une des stratégies possibles pour maximiser le coefficient de pulvérisation est de pulvériser une cible à l'aide d'un ion de masse proche de celle de la cible. La situation la plus favorable étant le processus d'auto-pulvérisation, i.e. lorsque l'ion et les atomes constitutifs de la cible sont de même nature. En outre, pour un ion incident de nature et d'énergie données, une cible de zinc métallique possède un coefficient de pulvérisation plus élevé qu'une cible d'oxyde de zinc [63]. Le coefficient de pulvérisation d'une cible métallique suit une relation de type racine carré de l'énergie des ions incidents [64]. L'énergie cinétique des atomes éjectés possède une distribution de type Thompson. Le maximum de la fonction correspond à la moitié de l'énergie de liaison de la surface. Ainsi, les atomes pulvérisés quittent la cible avec une énergie cinétique typique de quelques électron-volt.

La distribution angulaire des atomes éjectés suit approximativement une loi de type surcosinus :  $\text{Cos}^n(\theta)$ , où  $n$  est un entier et  $\theta$  est l'angle entre la normale de la cible et la trajectoire de l'atome éjecté [62]. Ainsi, le flux d'atomes pulvérisés de la cible peut être fortement directionnel selon la valeur de  $n$ .

Les éléments de physique des plasmas présentés ci-dessous serviront de base pour comprendre les principaux avantages de la pulvérisation magnétron.

### 2.2.3 La pulvérisation magnétron

En 1974, John Chapin propose d'améliorer le dispositif de pulvérisation classique (dit diode) en ajoutant un champ magnétique en surface de la cible [65]. Un exemple schématisé d'un dispositif de pulvérisation magnétron circulaire est représenté sur la Figure 2-3 (A). La cible est placée sur le support de cible souvent en cuivre et ici représenté en orange. Ce support permet de polariser la cible tout en assurant son refroidissement. En effet, une circulation d'eau sous le support de cible assure le refroidissement de la cible et du système magnétron en général. Le circuit magnétique est composé de deux aimants concentriques séparés par un espace et positionnés avec des polarités inverses, cf Figure 2-3 (B). Cette configuration permet la fermeture des lignes de

champ magnétique au-dessus de la surface de la cible et est dite « équilibrée » lorsque les deux aimants possèdent la même valeur de champ rémanent. Enfin, les aimants sont placés sur un support en acier doux permettant de fermer les lignes de champ magnétique dans la partie inférieure du dispositif.

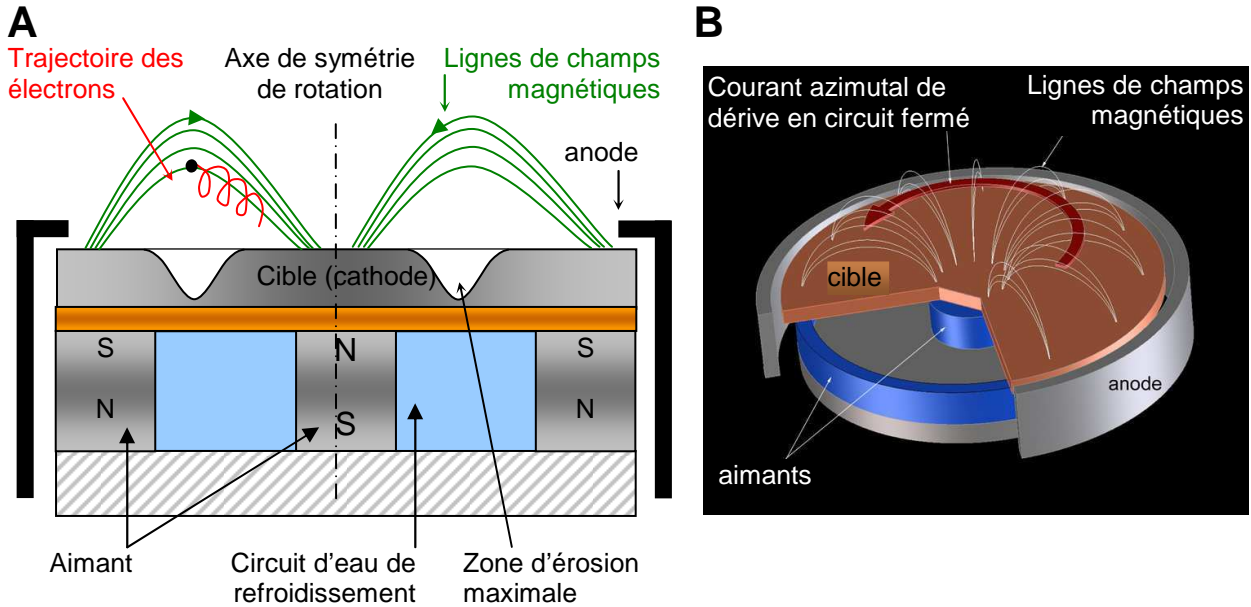


Figure 2-3 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation magnétron circulaire, vue en coupe (A) et en perspective (B), d'après [66]

Si les dépôts sont réalisés en utilisant une pression élevée, l'énergie cinétique des espèces candidates à l'adsorption est relativement faible et peut conduire à obtention de dépôts poreux. Plusieurs stratégies sont possibles pour densifier le dépôt. Il est notamment possible de chauffer le substrat pour augmenter la mobilité des adatoms ou appliquer une tension négative sur l'échantillon afin d'accélérer les ions positifs du plasma. L'apport d'énergie thermique peut améliorer la « cristallinité » de la couche.

Tous les éléments chimiques nécessaires au dépôt ne sont pas nécessairement issus de la pulvérisation de la cible. Il est également possible de les apporter sous forme gazeuse. Cette méthode de dépôt est alors qualifiée de pulvérisation réactive. Les gaz typiquement en question sont l'oxygène, l'azote et le méthane permettant respectivement la synthèse d'oxydes, de nitrures et de carbures à partir d'une cible métallique.

Différents types d'excitations électriques ont été proposés pour la pulvérisation magnétron. Historiquement, la première retenue, probablement pour sa simplicité, est l'excitation en courant continu (Direct Current, DC). Elle est toujours largement utilisée car elle permet généralement d'obtenir des vitesses de dépôt élevées. Elle reste cependant limitée à la pulvérisation de cibles conductrices.

Afin de permettre le dépôt de matériaux diélectriques, il a été proposé d'utiliser une excitation électrique sinusoïdale de fréquence supérieure à la fréquence acoustique ionique du plasma. De cette manière les charges positives n'ont pas le temps de s'accumuler à la surface de la cible, ce qui permet d'éviter l'écrantage du potentiel de la cathode. Cette technique permet de maintenir un plasma continu dans le temps. Le processus de pulvérisation est assuré en appliquant une composante continue négative à la tension de la cible. La gamme de fréquence d'excitation étant dans le domaine 1 MHz – 60 MHz, ce mode d'excitation est qualifié d'excitation radio fréquence (RF). Si le principal intérêt de cette excitation électrique est de permettre de pulvériser des cibles isolantes (céramiques voire polymères [67]), elle est associée à des vitesses de dépôt généralement inférieures à celle obtenues en pulvérisation DC (à puissance moyenne équivalente) et nécessite l'utilisation d'une boîte d'accord d'impédance afin de minimiser la puissance réfléchie par le plasma. Ce dernier équipement augmente la complexité et le coût de l'installation.

L'excitation moyenne fréquence (également désigné par « DC pulsé ») a été proposée afin de pallier les problèmes d'initiation d'arcs observés en pulvérisation réactive à courant continu [68]. Le principe de cette technique est d'alterner les périodes de pulvérisation et de neutralisation des charges positives accumulées à la surface de la cible. Le processus de neutralisation est opéré par les électrons de la décharge. Grâce à leur faible masse et donc leur grande mobilité, il suffit d'appliquer une faible tension positive ou d'arrêter simplement la décharge pendant quelques microsecondes pour que la totalité des charges soient neutralisées. La fréquence de ces impulsions est de l'ordre de 100 kHz.

La variété des techniques d'excitations électriques développées pour la pulvérisation magnétron démontre l'intérêt des utilisateurs aussi bien scientifiques qu'industriels pour ce procédé. Cependant, aucune de ces techniques d'excitations ne permet de réaliser directement un dépôt en phase ionisée : un système supplémentaire de post-ionisation est systématiquement nécessaire. C'est cette limitation que se propose de contourner la pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance.

## **2.2.4 Pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance**

### **2.2.4.1 Avant propos**

La pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*, HiPIMS) a été développée afin de combiner les avantages de l'arc cathodique et de la pulvérisation magnétron. Ce procédé est également désigné par les acronymes synonymes tels que *High Power Pulsed Sputtering* (HPPS) et *High Power Pulsed Magnetron Sputtering* (HPPMS). La technique HiPIMS est l'excitation électrique la plus récemment apparue,



elle a été initialement proposée en 1999 par Kouznetsov *et al.* [49]. Le principe consiste à utiliser une impulsion de tension plus élevée qu'en DC (typiquement d'un facteur 2), ce qui permet d'atteindre des intensités de courant très élevées, jusqu'à plusieurs centaines d'ampères dans certains cas. La densité de puissance surfacique peut atteindre jusqu'à  $10 \text{ kW/cm}^2$ , comparé à des valeurs de l'ordre de  $10 \text{ W/cm}^2$  en pulvérisation DC. Le courant instantané étant jusqu'à deux ordres de grandeurs plus élevé qu'en dcMS, celui-ci est en partie assuré par les ions du gaz plasmagène et les ions métalliques issus de la cible.

De part les très fortes puissances mises en jeux, il est nécessaire de limiter l'échauffement de la cible. Pour cela le rapport cyclique est maintenu bas (entre 0,1 et 10 %) ce qui permet d'utiliser des puissances moyennes surfaciques comparables aux excitations décrites précédemment. Le rapport cyclique  $r$  est défini par le rapport entre la durée d'impulsion ( $t_{on}$ ) et la période totale :  $r = t_{on} / (t_{on} + t_{off})$ . La Figure 2-4 illustre les différents profils temporels de tension pour les décharges continue, DC pulsé, RF et HiPIMS.

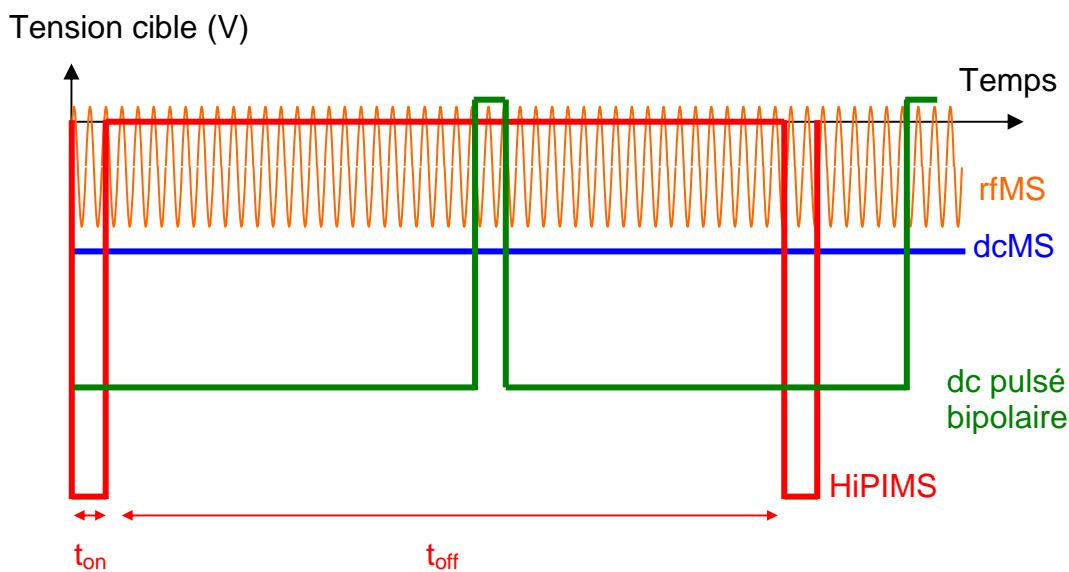


Figure 2-4 : Chronogrammes typiques de la tension de décharge des différents types d'excitation électrique utilisés en pulvérisation magnétron

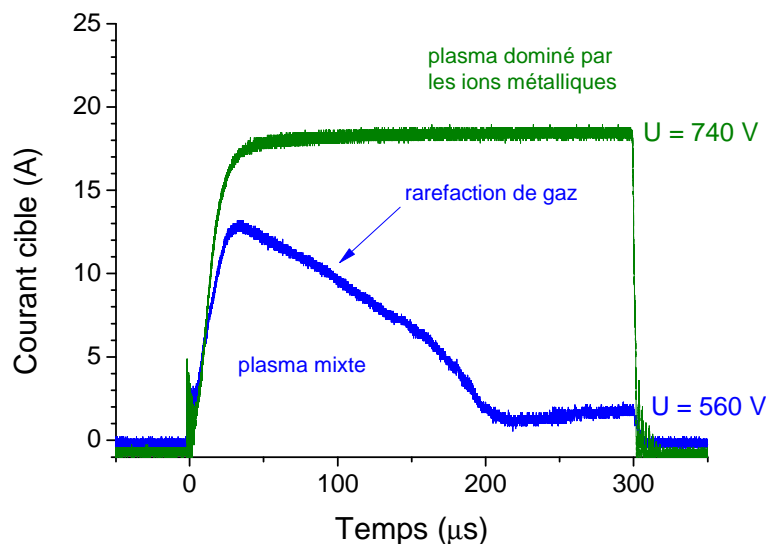
Les puissances instantanées dans une décharge HiPIMS étant très élevées, de nombreuses recherches ont été menées afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeux. Pratiquement tous les différents types de diagnostics plasmas disponibles ont été utilisés par la communauté scientifique pour sonder les propriétés du plasma : sonde de Langmuir [69], spectroscopie optique [71], spectromètre de masse [72], vélocimétrie doppler [73], imagerie plasma [74]. Ainsi, il a été montré que la forte densité électronique (jusqu'à  $10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{m}^{-3}$  [70]) permet dans certains cas d'atteindre un degré d'ionisation très élevé (jusqu'à 90 % [71]) et d'observer des ions multichargés, tel que par exemple  $\text{Ti}^{4+}$  [72]. Par ailleurs, la technique HiPIMS permet de réaliser

des couches d'une épaisseur constante sur des substrats de géométrie complexe [49] et dans certains cas, d'améliorer l'adhérence des couches, notamment sur des substrats en acier [50].

Tous ces travaux ont permis d'améliorer la compréhension des différents phénomènes physiques présents dans une décharge HiPIMS. Certains de ces phénomènes, observable à l'aide de mesures du profil temporel de l'impulsion de courant et de tension sont décrits dans les paragraphes suivants.

### 2.2.4.2 Diagnostique courant-tension

Un des diagnostics les plus simples pour étudier une décharge HiPIMS est d'observer la forme de l'impulsion de tension et le courant associé, voir Figure 2-5. Ici, la tension de cible est de 560 V, la puissance instantanée maximale se trouve approximativement 30  $\mu$ s après le début de l'impulsion et vaut 17,7 kW, ce qui représente 2 ordres de grandeur au-dessus de la puissance moyenne utilisée (200 W).



**Figure 2-5 : Chronogramme du courant de décharge pour des tensions de cibles de 560 V et de 740 V, mesures réalisées avec une cible de zinc dans une atmosphère d'argon à 2 Pa**

A partir du chronogramme du courant de décharge, il est possible de déduire les différents régimes de fonctionnement. Pour une tension de 560 V, le courant diminue lentement après 30  $\mu$ s. Ceci est dû au phénomène de raréfaction de gaz, cf 2.2.4.3. La faible remontée du courant après 220  $\mu$ s peut être issue de la réflexion d'une onde acoustique ionique se propageant dans l'enceinte, cf 2.2.4.4. Pour une tension de 740 V, le courant atteint un régime de saturation approximativement 30  $\mu$ s après le début de l'impulsion. Il sera montré au paragraphe 2.2.4.5 que ce type de chronogrammes est caractéristique du régime d'auto-pulvérisation entretenue. Ainsi, dans le cas d'une tension de 740 V, le plasma contient majoritairement des ions métalliques. En revanche pour une tension de 560 V, la composition du plasma est mixte, c'est à dire constituée d'un mélange d'ions métalliques et d'ions issus du gaz plasmagène. Dès lors, la cible en zinc est bombardée

notamment par des ions  $Zn^+$ . L'analyse de la forme de l'impulsion de courant et de tension permet une détection simple et rapide du phénomène d'auto-pulvérisation entretenu et de raréfaction de gaz. Nous allons décrire ces phénomènes.

### 2.2.4.3 Phénomène de raréfaction de gaz

Au début d'une impulsion de tension, la pression et la température du gaz au voisinage de la cible peut augmenter brutalement, générant une compression puis une détente du gaz vers le centre de l'enceinte. Cette détente conduit à une raréfaction du gaz au voisinage de la cible, c'est-à-dire à une diminution de la densité d'atomes du gaz plasmagène. En l'absence d'autre source d'atomes (ex : atomes pulvérisés de la cible), il y a donc moins d'atomes disponibles pour le processus d'ionisation, ce qui implique une diminution de la densité ionique. Dans le cas d'une décharge HiPIMS, l'augmentation de la pression au début de l'impulsion peut être attribuée à la fois à l'arrivée massive d'atomes pulvérisés de la cible [75] et à l'augmentation de la température du gaz plasmagène, qui peut atteindre dans certains cas 1300 K [76].

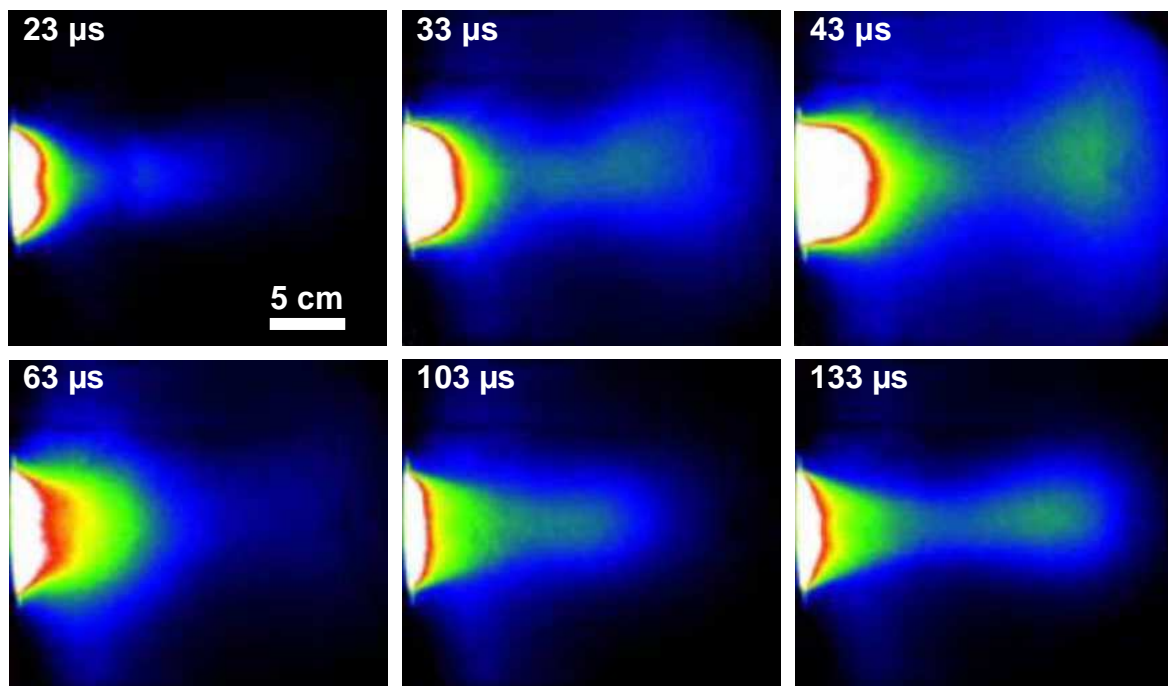


Figure 2-6 : Imagerie plasma à différents instants après le début de l'impulsion pour une décharge de 200 µs dans l'azote à 1,3 Pa. La fréquence de répétition est de 50 Hz et la tension de l'impulsion de 2 kV permettent de pulvériser une cible en chrome. Les couleurs chaudes représentent les plus fortes densités d'azote excité  $N_2^*$ . La raie d'émission est 660,3 nm. Échelle identique pour toutes les images, d'après [74]

Le phénomène de raréfaction de gaz a été observé à l'aide d'imagerie plasma [74]. Les auteurs ont amélioré la technique d'imagerie plasma en ajoutant un filtre passe bande par espèces. Dès lors, le diagnostic permet une résolution spatiale, temporelle et chimique. La Figure 2-6 représente l'évolution temporelle de la répartition spatiale de l'azote moléculaire excité ( $N_2^*$ ). Le magnétron est situé sur le bord gauche des images, le porte-substrat se trouve à 10 cm de la surface

de la cible du magnétron. L'intensité émise par les molécules d'azote  $N_2^*$  au voisinage du magnétron augmente jusqu'à 43  $\mu s$ , puis diminue au-delà. Par ailleurs, une partie de l'azote excité semble expulsée de la zone proche du magnétron vers l'extérieur de la chambre de 23  $\mu s$  à 43  $\mu s$ , puis une seconde fois à partir de 103  $\mu s$ .

Le phénomène de raréfaction des gaz semble relativement fréquent dans des conditions HiPIMS. La diminution du courant de cible peut rendre difficile l'augmentation de la puissance moyenne qui est elle-même liée à la vitesse de dépôt. Ce phénomène peut donc s'avérer problématique dans un contexte de production industrielle. Par ailleurs, le phénomène de raréfaction de gaz ne doit pas être confondu avec la propagation d'onde acoustique ionique.

#### 2.2.4.4 Propagation d'ondes acoustiques ioniques

Alami *et al.* ont mis en évidence la propagation d'ondes acoustiques ioniques dans les plasmas HiPIMS [77]. En employant des impulsions relativement longues ( $> 100 \mu s$ ), les auteurs ont montré que le profil temporel du courant présentait 2 maxima. Si la diminution du courant après le premier maximum peut simplement être attribuée à la raréfaction du gaz, la présence du second maximum indique qu'une onde acoustique ionique se propage dans la chambre tout en étant réfléchiée par les parois. En effet, l'arrivée du second maximum est plus précoce avec un gaz plus léger (Figure 2-7 (a)) et avec une chambre de diamètre plus petit (Figure 2-7 (b)).

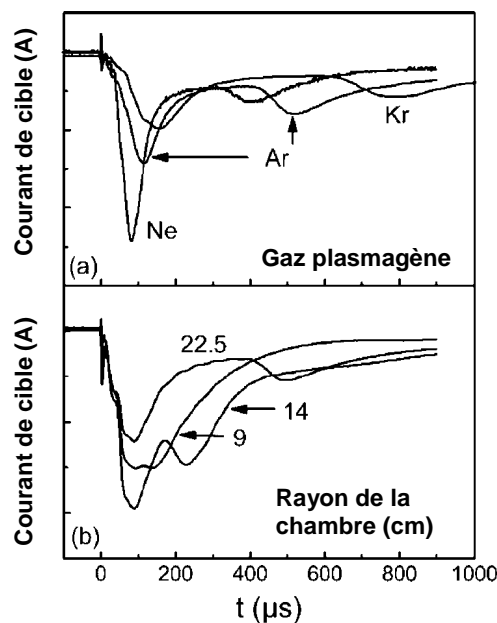


Figure 2-7 : Chronogrammes du courant de décharge pour une cible de tantale pour plusieurs types de gaz plasmagènes (a) et différents rayons de chambre (b), d'après [77]

Ainsi, lors d'une impulsion longue ( $\geq 200 \mu s$ ), la présence d'un second maximum de l'intensité du courant ne doit pas systématiquement être attribué à une raréfaction de gaz. Il est nécessaire de vérifier si une onde acoustique ionique n'est pas responsable du second maximum. La

détection peut être réalisée en modifiant la nature du gaz ou, si possible, de faire varier le rayon de la chambre. Ce phénomène peut être détecté et identifié en mesurant simplement l'intensité de l'impulsion de courant. Le paragraphe suivant montre qu'il est possible de détecter un phénomène d'auto-pulvérisation avec la même méthode.

### 2.2.4.5 Auto-pulvérisation entretenue

Une des caractéristiques majeures d'une décharge HiPIMS est l'apparition du régime d'auto-pulvérisation entretenue (Sustained Self Sputtering, SSS) pour certains éléments si la tension de décharge est suffisante. Dans ce mode de fonctionnement, une grande partie des atomes éjectés de la cible est ionisée et participe au plasma et à la pulvérisation. Ceci permet dans certaines conditions un auto-entretien de la décharge. Dès lors, il est possible de se passer complètement de gaz plasmagène pour entretenir la décharge. L'amorçage peut également se faire sans gaz plasmagène par l'utilisation d'un arc cathodique comme source d'ions initiaux [78].

Les conditions pour obtenir le régime d'auto-pulvérisation entretenue sont illustrées sur la Figure 2-8. Un atome éjecté de la cible est ionisé selon une probabilité  $\alpha$ . L'ion doit ensuite retourner à la cible (probabilité  $\beta$ ). Enfin l'ion va être neutralisé (donc considéré comme perdu pour la pulvérisation sauf s'il est à nouveau ionisé) en percutant la cible et cet ion va libérer un nombre  $\gamma_{ss}$  d'atomes, ( $\gamma_{ss}$  est le coefficient de pulvérisation, présenté au paragraphe 2.2.2). Ce processus peut être maintenu, si l'atome initial est au moins remplacé. Le régime d'auto-pulvérisation entretenue est donc obtenu si la relation  $\alpha\beta\gamma_{ss} \geq 1$  est satisfaite.

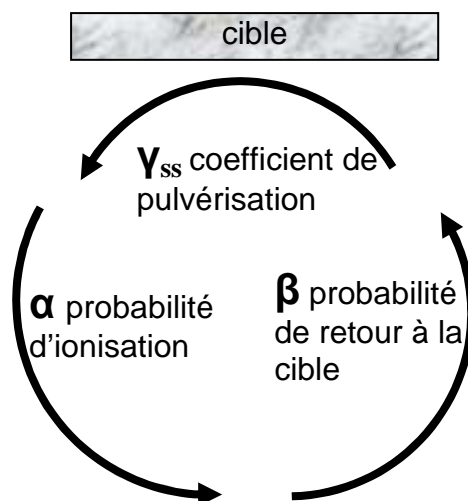


Figure 2-8 : Schéma du processus d'auto-pulvérisation entretenue

La probabilité d'ionisation d'un atome  $\alpha$  dépend principalement de la température électronique, de la densité électronique et donc indirectement de la tension. La probabilité de retour à la cible  $\beta$  est fonction de la géométrie de la chambre et de la tension de décharge [70]. Enfin, dans la mesure où l'ion et la cible sont de même nature, le coefficient de pulvérisation  $\gamma_{ss}$  dépend surtout

du matériau de la cible et de la tension, cf paragraphe 2.2.2. Ainsi, seul un certain nombre d'éléments chimiques permettent d'atteindre ce régime à partir d'une tension seuil. Ces éléments sont caractérisés par leur coefficient de pulvérisation élevé (tels le cuivre et le titane). Par ailleurs, cette tension critique sera, dans l'absolu, propre au dispositif expérimental utilisé.

L'auto-pulvérisation entretenue n'est pas unique aux plasmas HiPIMS, elle a déjà été observée pour certains éléments dans le cadre de la pulvérisation dcMS à haute puissance [79]. Anders *et al.* ont proposé d'utiliser la forme du courant pour identifier le passage dans les conditions d'auto-pulvérisation entretenue [80]. Sur la Figure 2-9, sont représentés les chronogrammes de plusieurs impulsions de courant pour différentes valeurs de pression. Une cible de cuivre a été pulvérisée dans une atmosphère d'argon. L'impulsion de tension d'une valeur de 1000 V est d'une durée de 400  $\mu\text{s}$  a été appliquée avec une fréquence de répétition de 50 Hz. La pression du gaz plasmagène influence seulement les premières 100  $\mu\text{s}$  des profils du courant traversant un magnétron. Après 100  $\mu\text{s}$ , le courant sature toujours à une valeur d'environ 10 A, et ce, même si la pression du gaz plasmagène varie sur un ordre de grandeur. Ainsi les premières 100  $\mu\text{s}$  de l'impulsion sont dominées par les ions du gaz plasmagène. Le reste de l'impulsion est insensible à la pression du gaz et est donc dominée par les ions métalliques.

Cette observation expérimentale permet de déterminer qualitativement la composition du plasma sans recourir à des diagnostics lourds tels que, par exemple, la spectrométrie de masse ou la spectroscopie optique.

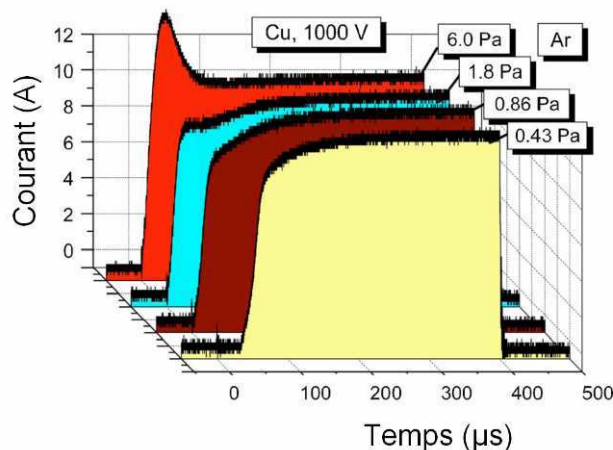


Figure 2-9 : Profil temporel du courant pour différentes pressions, source [80].

Une impulsion de courant rectangulaire n'est pas la seule situation où le régime d'auto-pulvérisation est atteint. Par exemple, lors de la pulvérisation d'une cible de titane en régime d'auto-pulvérisation, si la tension dépasse une valeur critique, l'impulsion de courant présente un phénomène d'emballement : le courant augmente de façon incontrôlé pendant la durée de l'impulsion [80].

Anders a montré à partir de considérations théoriques que dans le cas de l'auto-pulvérisation entretenue d'une cible de titane sans gaz, seuls les ions titanes chargés au moins deux fois possèdent une énergie potentielle suffisante pour que l'émission d'électrons secondaires ait lieu et donc permettent de maintenir la décharge [81]. Par ailleurs, il a été montré que dans le cas de la pulvérisation d'une cible de cuivre sans gaz plasmagène, l'auto-pulvérisation entretenue génère l'accélération d'ions cuivre quittant la gaine cathodique. La température de ces ions décroît avec la distance : à 30 cm de la cible la température a chuté à 0,6 eV. En revanche, les ions accélèrent en s'éloignant de la cible : à une distance de 30 cm leur énergie cinétique la plus probable atteint 8,8 eV.

Tel qu'il a été montré dans les paragraphes précédents, la forme de l'impulsion de courant permet d'identifier trois phénomènes : l'auto-pulvérisation, la raréfaction de gaz et la propagation d'onde acoustique ionique. Selon une étude récente [82], les hétérogénéités locales de la densité du plasma pourraient également être suivies à l'aide de la forme du courant de décharge.

#### 2.2.4.6 Hétérogénéités locales de la densité du plasma

Le plasma n'est pas toujours uniformément reparti à la surface d'une cible. En utilisant une caméra rapide avec un temps de pause de l'ordre de la nano seconde, il est possible de mettre en évidence les hétérogénéités de la densité du plasma dans la zone d'érosion, cf Figure 2-10 [82]. Le plasma est principalement concentré dans des zones de forte ionisation. Sur la Figure 2-10, ces zones possèdent une forme triangulaire et sont régulièrement espacées. Cependant, dans certaines conditions de pulvérisation, ces zones de forte ionisation peuvent ne pas être uniformément espacées.

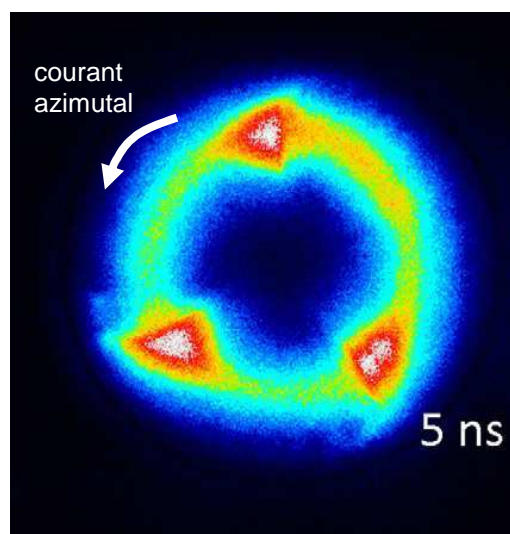


Figure 2-10 : Vue de dessus de l'intensité lumineuse émise par un plasma généré sur un magnétron circulaire. Les couleurs chaudes représentent les zones possédant la plus forte émission optique dans le visible. Une cible de niobium est pulvérisée dans l'argon à une pression de 0,27 Pa. Les impulsions de tension de 750 V, d'une durée comprise entre 20  $\mu$ s et 200  $\mu$ s sont répétées à 200 Hz. Le temps de pause est de 5 ns. Source [82].

Il a été démontré que ces zones de forte ionisation se déplacent dans la direction azimutale. La vitesse de dérive est de l'ordre de 10 km/s, qui correspond à environ 10 % de la vitesse de dérive azimutale des électrons. Par ailleurs, la vitesse azimutale de ces zones augmente si le courant de décharge s'élève ou si la masse des atomes du gaz plasmagène diminue.

La densité de courant surfacique n'est donc pas homogène mais en réalité très localisée. Ces résultats mettent en exergue les limites de l'utilisation de la notion de courant surfacique moyen. Par ailleurs, le phénomène de pulvérisation est beaucoup plus intense localement. Les résultats d'Anders *et al.* suggèrent qu'il est possible d'identifier la présence de ces hétérogénéités avec de faibles variations du courant de décharge [82]. Les effets de l'injection d'un gaz réactif dans le plasma peuvent également être suivis à l'aide de la tension et du courant de décharge.

#### **2.2.4.7 Décharge en régime réactif**

Le bombardement de la cible par les ions du plasma accélérés dans la gaine génère des électrons secondaires qui sont à leur tour accélérés dans la gaine. Une fois dans le plasma, ces électrons cèdent une partie de leur énergie par collision avec les atomes du gaz plasmagène ou les atomes métalliques de la cible. En régime non réactif, ce mécanisme est la principale source de chauffage du plasma. En revanche, si de l'oxygène est injecté dans la décharge, une partie va réagir avec la cible. Lors de l'impact d'un ion, il est possible qu'un anion oxygène soit émis et accéléré dans la gaine [83], [84]. Les anions oxygènes cèdent leur énergie cinétique dans le plasma par des collisions. Ils représentent donc une seconde source de chauffage du plasma. Un plasma en régime réactif possède donc deux sources de chauffage. De plus, le coefficient d'émission d'électrons secondaires est, pour certains éléments, y compris le zinc, plus élevé pour une cible oxydée [85–87]. Ceci permet d'expliquer que dans certains cas l'impédance de la décharge soit plus faible en mode réactif.

L'introduction d'oxygène dans la décharge conduit à trois régimes de fonctionnement distincts. (i) Si la quantité injectée reste faible, l'oxygène va réagir sur les parois de la chambre y compris sur la cible. (ii) Lorsque la quantité d'oxygène introduit est suffisante, les parois de la chambre, y compris la cible, sont complètement oxydées. Ce régime de fonctionnement est aussi désigné par le terme de régime de pulvérisation de composé. Cependant, dans la suite, le terme régime oxydé sera employé. (iii) Enfin, un régime de fonctionnement intermédiaire instable existe et présente un hystérésis dû au fait que la cible émet moins d'oxygène qu'elle n'en adsorbe.

Par ailleurs, des résultats contradictoires ont été publiés quant à la disparition du phénomène d'hystérésis avec une décharge HiPIMS. L'absence de cycle d'hystérésis a été observée lors de la pulvérisation réactive d'aluminium [88], [89] de zirconium [90] et de cérium [89]. Wallin et Helmersson ont proposé un modèle tenant compte de la désoxydation de la cible et de



l'augmentation de la réactivité de l'oxygène pendant l'impulsion [88]. Après l'impulsion, la cible s'oxyde, d'autant plus vite que l'oxygène a été activé. Sarakinos *et al.* ont justifié l'absence de cycle d'hystérésis par un coefficient de pulvérisation plus important en HiPIMS qu'en dcMS [90]. Audronis *et al.* ont proposé que l'implantation d'ions oxygène dans la cible joue un plus grand rôle en HiPIMS qu'en dcMS [91].

Récemment, Magnus *et al.* ont étudié le régime d'auto-pulvérisation du titane dans une atmosphère réactive d'azote [92]. Les auteurs ont initialement observé que dans le cas d'une atmosphère exclusivement composée d'argon, le courant de décharge est indépendant de la fréquence, si celle-ci est comprise entre 30 Hz et 70 Hz. Pour l'injection d'une faible quantité d'azote (5 %), le courant de décharge devient très dépendant de la fréquence. La pression totale et la tension étant maintenues constantes, le phénomène de raréfaction de gaz ne peut être utilisé pour expliquer ces résultats. Par ailleurs, la très faible quantité d'azote injectée ne permet pas de changer suffisamment le comportement du mélange gazeux lors d'une situation de raréfaction. Les auteurs ont proposé que l'augmentation du courant crête lors de la diminution de la fréquence est due à la formation d'une quantité plus importante de TiN sur la cible pendant la période entre deux impulsions. L'émission d'électrons secondaires se trouverait augmentée en raison de l'élévation du coefficient d'émission d'électrons secondaires. Ce coefficient dépend du travail de sortie du matériau mais également de l'énergie potentielle des ions incident. Le travail de sortie du titane métallique est d'environ 4,3 eV. En revanche, la valeur du travail de sortie de TiN varie dans la littérature de 3,7 eV [92] à 5,1 eV [93]. Il est donc impossible de conclure si le travail de sortie augmente ou diminue lors de la nitruration de la surface de la cible de titane. Les auteurs ont également proposé que le coefficient d'émission d'électrons secondaires augmente en raison de la contribution des ions  $N^+$  et  $Ti^{2+}$  qui possèdent une énergie potentielle suffisamment élevée pour permettre l'émission d'électrons secondaires. Les ions  $N^+$  et  $Ti^{2+}$  sont produits en plus grand nombre dans une décharge HiPIMS que dans une décharge dcMS.

Dans certaines conditions, lors de l'impulsion de tension, le gaz se raréfie au-devant de la cible, cf 2.2.4.3. Après l'impulsion, le gaz tend à retrouver son état d'équilibre. Cependant, si la fréquence est trop élevée, la durée entre deux impulsions n'est pas suffisante pour permettre la mise en équilibre du gaz et la valeur maximale du courant de décharge diminue entre la première impulsion et les suivantes [94]. Le temps de mise en équilibre est de l'ordre de 1 ms. Cette valeur dépend fortement de la géométrie de la chambre, de la vitesse de pompage et de la composition de l'atmosphère de dépôt. Kubart *et al.* ont montré que dans le cas de la pulvérisation de titane dans une atmosphère composée d'argon et d'oxygène, la raréfaction du gaz est plus prononcée lorsque le courant augmente [94]. Lorsque la fréquence est comprise entre 0,5 kHz et 4 kHz, les auteurs

observent une variation du cycle d'hystérésis. Ce phénomène est attribué par les auteurs à la raréfaction d'oxygène en face de la cible, ce qui réduit l'état d'oxydation de sa surface. Si l'interprétation avancée n'explique pas complètement les résultats, la raréfaction du gaz réactif sera un élément de réflexion à prendre en compte lors des discussions.

L'introduction d'un gaz réactif dans le plasma change certains paramètres tels que le coefficient d'émission d'électrons secondaires et l'émission des ions  $O^-$  secondaires par la cible. Dans les paragraphes précédents, les principaux phénomènes physiques présents dans une décharge HiPIMS ont été décrits. Tous ces phénomènes avaient déjà été identifiés et décrits avant l'apparition de la technique HiPIMS. Cette technique se différencie principalement par les valeurs de certaines grandeurs physiques, tel que le fort taux d'ionisation et la température électronique élevée. Une de ces conséquences est la différence généralement observée entre les vitesses de dépôt en HiPIMS et en dcMS.

#### **2.2.4.8 Perte de vitesse de dépôt**

A puissance moyenne égale, une diminution de la vitesse de dépôt en HiPIMS comparé au mode dcMS est généralement observée. En fonction des matériaux, la diminution peut aller de 15 % à 80 %. En revanche, pour une minorité de cas, certains auteurs rapportent une augmentation de la vitesse de dépôt parfois significative : de 8 % à 20 % [95] lors de la pulvérisation en mode HiPIMS.

Plusieurs explications ont été initialement fournies pour tenter d'expliquer ces phénomènes. Dans la mesure où la vapeur métallique est ionisée, celle-ci participe au plasma, y compris pour la pulvérisation, et une fraction moindre d'espèces métalliques est disponible pour le dépôt [96]. Ainsi, Horwat et Anders ont montré que le passage en régime d'auto-pulvérisation entretenue s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dépôt en HiPIMS [97]. Or, la tension et la durée d'impulsion conditionnent l'entrée ou non dans ce régime. Ainsi, le choix de la durée d'impulsion peut affecter, dans certains cas, la vitesse de dépôt.

Emmerlich *et al.* [64] ont souligné qu'il est erroné de comparer les puissances moyennes car la tension en HiPIMS est plus élevée, typiquement d'un facteur 2. Or, le coefficient de pulvérisation évolue selon une fonction de type racine carré de la tension [64]. Le coefficient de pulvérisation augmente dans une proportion beaucoup plus faible que la tension. Ainsi, une surestimation de la vitesse de dépôt est attendue en HiPIMS. Certains auteurs rapportent également que les dépôts réalisés en HiPIMS sont plus denses et qu'il est préférable de parler de la quantité de matière déposée [98].

Sarakinos *et al.* ont proposé un modèle semi-quantitatif montrant que la vitesse de dépôt en HiPIMS est toujours supérieure à celle en dcMS, sauf pour certains matériaux de cible et dans une

gamme de tension définie [99]. Cependant, les données expérimentales utilisées pour alimenter ce modèle ont été acquises avec des impulsions relativement courtes (50  $\mu$ s), ce qui rend le modèle peu comparable avec les résultats rapportés par d'autres auteurs utilisant une durée d'impulsion plus longue. Par exemple, si la durée d'impulsion est trop courte, le régime d'auto-pulvérisation entretenue ne pourra pas être observé et la diminution de la vitesse de dépôt causée par ce régime ne sera pas détectée.

Le modèle de Sarakinos *et al.* a le mérite de souligner l'importance de comparer les vitesses de dépôt pour la même tension et pour le même courant moyen. En effet, la plupart des résultats de la littérature utilisent comme paramètre de comparaison la puissance moyenne alors que la tension et le courant moyen varient d'une condition à l'autre. La tension est un des paramètres les plus importants du procédé : elle contrôle la production d'ions par l'intermédiaire du chauffage du plasma par les électrons secondaires et elle détermine l'efficacité du processus de pulvérisation. La puissance moyenne est certes un outil d'intérêt économique mais l'utiliser revient à prendre le risque de comparer des choses qui ne peuvent pas l'être.

Enfin, le courant instantané et la tension sont tous les deux plus importants en HiPIMS qu'en dcMS, typiquement d'un facteur 100 et 2, respectivement. Ceci conduit à des pertes plus élevées dans l'alimentation et dans les câbles [98].

Dans ce qui suit, un bref état des modèles de croissance des films minces déposés par voie PVD est proposé avant de présenter quelques résultats significatifs relatifs à la synthèse de films minces de ZnO par pulvérisation magnétron.

## **2.3 Modèles de croissance de couches minces synthétisées par méthode PVD**

### **2.3.1 Phénomènes d'adsorption**

La réalisation d'un dépôt par méthode PVD consiste à condenser sur la surface d'un substrat les atomes ou molécules qui constitueront le composé déposé. Ce dépôt se réalisera donc en passant par une phase d'adsorption des espèces, dans un premier temps sur la surface nue du substrat puis sur la surface du film en cours de croissance.

Le phénomène d'adsorption consiste à réaliser une liaison entre une surface et un atome candidat à l'adsorption (i.e. adatome). Dans le cas d'une liaison faible, de type Van der Waals par exemple, l'adsorption sera de type physique, également appelée physisorption. L'ordre de grandeur des énergies de liaison mises en jeu est de l'ordre de 10 meV à 100 meV. Le processus de physisorption est généralement réversible et l'adatome possède une certaine mobilité. En revanche,

la création d'une liaison forte entre l'atome et la surface, telle qu'une liaison covalente, ionique ou métallique, engendre une adsorption chimique (chimisorption). L'adatome n'a alors plus aucune mobilité, sauf s'il reçoit ensuite suffisamment d'énergie pour rompre la liaison. Dans ce cas, l'ordre de grandeur des énergies de liaison mises en jeu est de l'ordre de 1 eV à 10 eV. À titre d'exemple, l'énergie de liaison de ZnO en phase wurtzite est de 7,56 eV/at [100]. Lors des premiers instants de dépôt, alors que le substrat est encore vierge, les adatoms diffusent à la surface du substrat qui possède, dans le cas général, une nature chimique différente de celle des adatoms. Un adatome pourra diffuser à la surface et réaliser plusieurs physisorptions jusqu'à ce qu'il trouve un site thermodynamiquement favorable ; ce qui pourra donner lieu à une chimisorption.

La formation d'une liaison chimique entre l'adatome et la surface du substrat (d'une composition chimique différente) est fonction de la minimisation du potentiel chimique  $\mu(n)$ , dont une expression, issue des travaux de Markov [101], est donnée par l'Équation 2-2. Le potentiel chimique est la somme du potentiel chimique en volume de l'atome adsorbé  $\mu_\infty$ , de l'énergie de désorption d'un atome pour le même matériau ( $\varphi_a$ ) ou pour un matériau différent ( $\varphi'_a(n)$ ), ainsi que l'énergie de désaccord de maille par atome  $\varepsilon_d(n)$  et enfin de l'énergie de déformation mécanique induite par l'arrivée du nouvel atome  $\varepsilon_e(n)$ .

$$\mu(n) = \mu_\infty + [\varphi_a - \varphi'_a(n) + \varepsilon_d(n) + \varepsilon_e(n)] \quad \text{Équation 2-2}$$

Si le potentiel chimique  $\mu(n)$  diminue avec le nombre d'atomes  $n$ , i.e.  $d\mu(n)/dn < 0$ , alors les forces de cohésion sont plus fortes que les forces d'adhésion. Les adatoms ont une plus forte tendance à s'associer entre eux plutôt qu'à former des liaisons avec le substrat. Un régime de croissance en îlots de type Volmer-Weber sera observé. Les fluctuations locales de la densité d'adatoms peuvent conduire à la formation de structures dont la probabilité de croissance est supérieure à la probabilité de dissociation. Ces structures stables sont les îlots.

Dans le cas opposé, les forces d'adhésion sont plus fortes que les forces de cohésion, les adatoms auront donc une plus forte propension à s'associer avec les atomes constituant le substrat plutôt qu'entre eux. La couche mince se développera selon un mode de croissance de type Franck Van der Merwe. Ce régime consiste en une croissance du dépôt couche par couche. Par ailleurs, un mode de croissance hybride existe. En effet, dans le régime Stranski-Krastanov, après plusieurs monocouches déposées, le dépôt croît ensuite en îlot. Dans la suite de cette partie, le mode de croissance de type Stranski-Krastanov est présenté plus en détail.

Jusqu'ici nous avons abordé le cas général où les adatoms se déplacent à la surface d'un substrat de composition chimique différente. La description qui suit se place dans le cas du régime Stranski-Krastanov où la surface est déjà recouverte d'au moins une monocouche du dépôt. La

diffusion d'adatoms se fait donc sur une surface de même nature chimique. La croissance d'une couche mince dans le régime Stranski-Krastanov se fait en 4 étapes principales : germination, croissance puis coalescence des îlots et enfin croissance de grains. Si le substrat est cristallisé et si aucune relation d'orientation n'existe entre la phase cristalline du dépôt et le substrat, une couche d'interface amorphe est toujours observée. La contamination de la surface du substrat ou l'écart à la cohérence entre les réseaux cristallins du substrat et du composé déposé peuvent également induire la présence d'une couche d'interface amorphe. Après quelques nanomètres, la probabilité d'avoir quelques atomes de la couche rangés de façon thermodynamiquement stable (i.e. sous forme cristalline) augmente. Dès lors, des îlots monocristallins peuvent se former. Ces îlots croissent par autoépitaxie, c'est-à-dire en reproduisant le motif et l'orientation initiale de l'îlot. Si la température est suffisamment élevée, la rencontre de deux ou plusieurs îlots peut donner lieu à leur coalescence pour ne former qu'un seul îlot. Les îlots sont les germes qui, en grossissant formeront les futurs grains.

Pendant l'étape de germination, la croissance des couches minces dépend principalement des interactions avec le substrat. Au-delà, la morphologie du dépôt dépend fortement des conditions de dépôt.

### **2.3.2 Relation entre la morphologie et les conditions de dépôt**

En 1969 Movchan et Demchishin [102] ont réalisé une étude statistique sur la croissance de couches minces métalliques synthétisées par pulvérisation cathodique. Les auteurs ont défini la notion de température homologue  $T_h$  comme étant la normalisation de la température du substrat  $T_s$  par la température de fusion de la couche  $T_f$  :  $T_h = T_s / T_f$ . Les différentes microstructures des dépôts sont classées en 3 zones en fonction de la température homologue. Dans une première zone ( $T_h < 0,3$ ), les adatoms n'ont presque aucune mobilité et le dépôt possède une microstructure fibreuse en direction du flux de dépôt. Dans une seconde zone ( $0,3 < T_h < 0,5$ ), les adatoms possèdent une mobilité de surface et le dépôt est constitué de grains colonnaires uniformes. Enfin, dans la dernière zone ( $T_h > 0,5$ ) la température de la couche est telle que la diffusion en volume devient significative : le film est dense avec des gros grains.

En 1974, Thornton s'est appuyé sur les résultats de Movchan et Demchishin et a réalisé une étude expérimentale qu'il veut exhaustive pour proposer un modèle plus complet en ajoutant la pression de dépôt comme paramètre d'influence [103]. Ce schéma SZD sera repris dans un grand nombre d'ouvrages traitant des techniques de dépôt sous vide. L'auteur propose d'utiliser la pression comme un indicateur de l'énergie cinétique des particules.

Une des principales limites des deux SZD précédents est qu'ils utilisent comme références des paramètres physiques dépendants du système de dépôt utilisé. Il serait donc intéressant d'utiliser

des paramètres indépendants de l'équipement afin de réaliser un SZD le plus universel possible. Pour cela, Mahieu *et al.* ont proposé un SZD n'utilisant que la mobilité des adatoms comme axe, cf Figure 2-11 [104]. Ces auteurs ont validé la pertinence de ce modèle en calculant la portée de diffusion des adatoms en fonction du débit d'azote dans le cadre de la synthèse de TiN [105]. Ce SZD à un seul axe est segmenté en cinq zones, la zone 1 est divisée en 3 sous-zones. La première sous-zone (1a) est caractérisée par l'absence complète de mobilité. L'adatome reste là où il a touché la surface pour la première fois (phénomène communément appelé « *sticking* »), ce qui donne un dépôt amorphe et poreux. Dans la sous-zone suivante (1b), la surface du dépôt subit un bombardement par des espèces énergétiques ce qui permet de remplir les pores du film, augmentant ainsi sa densité. Les atomes neutres énergétiques sont soit les atomes éjectés de la cible soit les ions neutralisés et rétrodiffusés par la cible.

Dans la sous-zone 1c la mobilité des adatoms est suffisante pour leur permettre de diffuser sur la surface d'un grain. Cette mobilité permet aux adatoms de trouver un site thermodynamiquement favorable. Ainsi, les dépôts sont cristallisés mais ne présentent pas d'orientations préférentielles hors du plan.

Si la mobilité augmente encore, la diffusion des adatoms est possible sur toute la surface, c'est la zone T. Cette mobilité des adatoms met les facettes des grains en compétition. Il est alors possible de voir apparaître une orientation préférentielle dans la mesure où les grains croissent à des vitesses différentes selon les directions cristallographiques, cf 2.3.4. Par ailleurs, dans le plan de la surface du film, la croissance de certains grains peut se faire au détriment d'autres grains. Dans la section du dépôt, ces grains possèdent une forme en V, tel qu'il est représenté sur la Figure 2-11.

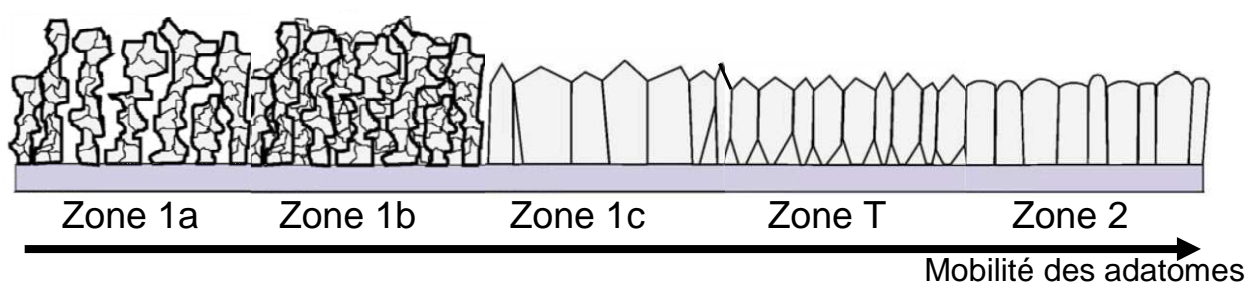


Figure 2-11 : Schéma de zone de structure, d'après [104]

Enfin, si la mobilité augmente encore, la recristallisation et la restructuration de la couche devient possible en volume, c'est la zone 2 de la Figure 2-11. Certains anciens germes et îlots peuvent alors être incorporés dans d'autres îlots par diffusion des joints de grains. Ainsi, la recristallisation produit un dépôt homogène dans l'épaisseur qui présente généralement une morphologie constituée de colonnes plutôt cylindriques. La recristallisation des couches tend également à minimiser l'énergie de surface de la surface du dépôt. Ce mécanisme peut faire

apparaître des orientations préférentielles, cf 2.3.4. Si la température augmente encore, c'est la taille latérale des colonnes qui augmentera. Contrairement à toutes les zones décrites jusqu'ici, la zone 2 est celle qui est la plus proche de l'équilibre thermodynamique.

Le SZD de Mahieu *et al.* est peu adapté aux particularités de la technique HiPIMS. La forte énergie des particules incidentes peut engendrer divers phénomènes qui ne sont pas pris en compte par le paramètre mobilité, telle la gravure du substrat. Anders a proposé un SZD étendu afin de pouvoir tenir compte des spécificités des dépôts en phase ionisée, Figure 2-12 [106]. Ce SZD est inspiré des travaux de Thornton et comprend 3 axes utilisant des paramètres indépendants d'un système de dépôt  $T^*$  et  $E^*$ . Le premier axe est la température généralisée  $T^*$  dont l'expression est donnée par l'Équation 2-3. La température généralisée  $T^*$  est la somme de la température homologe  $T_h$  et de la température locale générée sur un élément de volume du dépôt constitué de  $N_{moved}$  atomes affectés par l'arrivée des particules  $i$  d'énergie potentielle  $E_{pot,i}$  et de flux pondéré  $J_i$ . La constante de Boltzmann  $k_B$  permet d'évaluer l'augmentation de température générée par transformation de l'énergie potentielle portée par les espèces ionisées. La température généralisée peut être perçue comme un indicateur de la température de l'extrême surface (premières monocouches) du dépôt.

$$T^* = T_h + \frac{1}{k_B} \frac{\sum_i \frac{E_{pot,i} J_i}{N_{moved,i}}}{\sum_i J_i} \quad \text{Équation 2-3}$$

Le second axe est l'énergie normalisée  $E^*$ , représentée en échelle logarithmique et dont l'expression est donnée par l'Équation 2-4. L'énergie normalisée est la somme de l'énergie cinétique  $E_{cin,i}$  des particules  $i$  de masse  $m_i$  et de flux pondéré  $J_i$ . L'influence sur le matériau est évaluée par l'intermédiaire d'une normalisation par le produit de l'énergie de cohésion  $E_{co}$  et de la masse  $m_s$  des atomes constituant le film.

$$E^* = \frac{\sum_i \frac{E_{cin,i} m_i}{E_{co} m_s} J_i}{\sum_i J_i} \quad \text{Équation 2-4}$$

Le 3<sup>ème</sup> axe, qui était l'épaisseur dans le diagramme de Thornton devient l'épaisseur nette, permettant de tenir compte d'une densification possible du dépôt. Une épaisseur nette négative illustre la possibilité de graver le substrat dans certaines conditions.

Les valeurs des températures de transition entre les différentes zones sont propres à chaque matériau. Cependant, Thompson *et al.* ont proposé des valeurs de transition pour quelques grandes familles de matériaux [107]. Selon les auteurs, la transition entre les zones 1 et T se ferait, pour les semiconducteurs, avec une valeur de  $T_h$  de l'ordre de 0,5. La transition entre les zones T et 2 se

situerait aux environs de 0,9. Pour Anders, la transition entre les différentes zones se fait à des valeurs de températures généralisées ( $T^*$ ) approximativement similaires aux valeurs de températures homologues ( $T_h$ ) de Thompson *et al.*

Sur la Figure 2-12, 4 zones sont représentées en fonction de la température. Dans une certaine mesure, l'apport d'énergie  $E^*$  compense une diminution de la température  $T^*$ . Ce diagramme reprend ce qui a été présenté plus haut par Thornton *et al.* La zone 3 présente les mêmes caractéristiques que la zone 2, à l'exception qu'ici les impuretés présentes dans l'atmosphère de dépôt viennent s'adsorber et jouent probablement le rôle de sites de germination pour de nouveaux grains. Dans certains cas, la présence d'impuretés (ou de dopant) peut stimuler la ségrégation des grains indépendamment de la température [108]. Pour certains matériaux (ex : Al dopé Sn), il serait ainsi possible d'obtenir les caractéristiques microstructurales de la zone 3 pour pratiquement n'importe quelle zone.

Ce diagramme est avant tout un outil permettant d'estimer la tendance générale de l'effet des paramètres  $E^*$  et  $T^*$  sur les caractéristiques morphologiques du dépôt. Les paramètres  $E^*$  et  $T^*$  sont fonction des paramètres du procédé, tels que le courant et la tension de décharge. De part sa nature purement statistique, il ne peut en aucun cas être utilisé comme outil prédictif pour un matériau et une géométrie expérimentale donnée. C'est pourquoi il est préférable de parler de diagramme plutôt que de modèle.

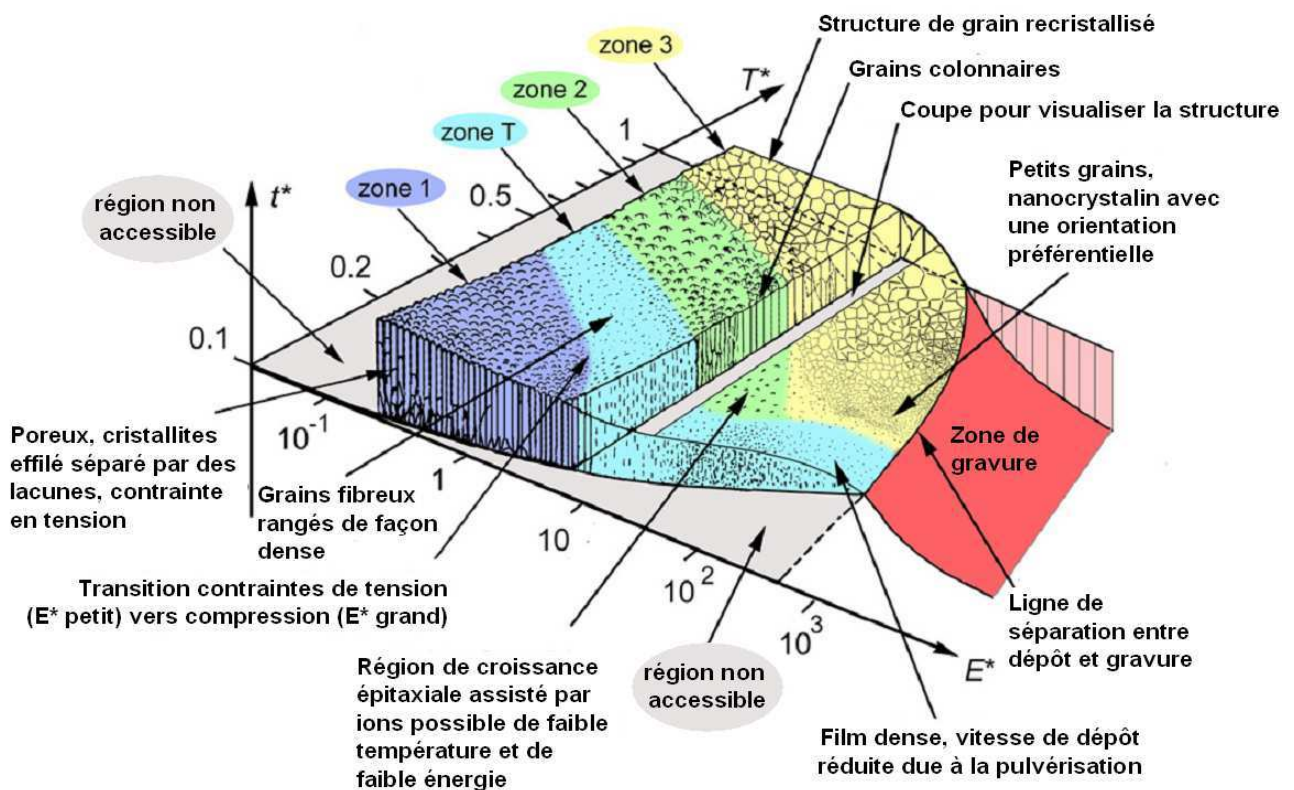


Figure 2-12 : Diagramme de zone de microstructure (SZD), d'après [106]



Si il est délicat de relier directement les paramètres contrôlables du procédé aux axes  $E^*$  et  $T^*$ , il est toutefois possible d'établir certaines tendances. Ainsi, la température normalisée  $T^*$  dépend du chauffage intentionnel du substrat si il existe. Dans le cas d'un substrat de très faible masse (ex : un fil), la puissance moyenne et la pression peuvent influencer directement de façon marquée la température normalisée. L'énergie normalisée  $E^*$  est bien sûr fonction de la polarisation du substrat si elle existe, mais peut être indirectement liée au courant crête traversant les magnétrons. Dans le cas d'un procédé HiPIMS, le courant crête est contrôlable facilement par l'intermédiaire de la durée et de la fréquence des impulsions.

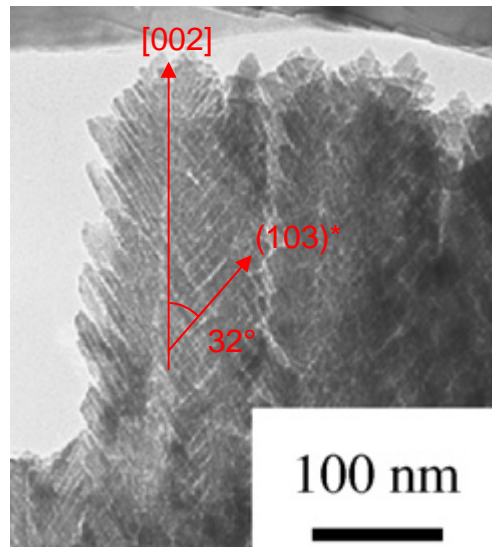
Enfin, le diagramme SZD ne prend en compte que des valeurs moyennes (ou typiques) des grandeurs physiques ( $T^*$  et  $E^*$ ) mais il est extrêmement difficile, voire impossible, de tenir compte des valeurs instantanées. Or, durant l'impulsion HiPIMS, le dépôt subit une modification brutale des paramètres  $T^*$  et  $E^*$ . Cette forte limitation du diagramme SZD ne peut pas être facilement contournée.

### 2.3.3 Microstructure en forme de plume

Brien *et al.* rapportent l'observation de morphologies de croissance sous forme de plumes dans une couche mince de nitrure d'aluminium réalisée par pulvérisation magnétron radio fréquence [109]. Le nitrure d'aluminium est un matériau particulièrement intéressant dans notre cas puisque sa structure cristalline est de type wurtzite, tout comme celle de l'oxyde de zinc. Dans les morphologies de croissance d'AlN en plume, la direction cristallographique [002] correspond à la direction hors plan. La direction de croissance des branches des plumes est  $(103)^*$  située à  $32^\circ$  de la direction [002]. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation d'une cible d'aluminium. Le mélange de gaz injecté dans l'enceinte est composé de 75 % d'azote et de 25 % d'argon. La distance entre la cible et le substrat est de 15 cm. La température maximale du substrat est de  $50^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont utilisé des pressions totales comprises entre 3,8 Pa et 16 Pa. Ceci correspond à des pressions relativement élevées pour le procédé de pulvérisation magnétron. L'observation de morphologies de croissance sous forme de plumes semble donc être réservée aux conditions expérimentales où l'énergie cinétique des adatoms est faible.

Les auteurs proposent un mécanisme de croissance faisant intervenir la sélection évolutionnaire et l'*habitus* du cristal (cf 2.3.4) jusqu'à ce que les colonnes se rencontrent. La croissance du dépôt se ferait donc selon la direction présentant le plan le plus dense, soit le plan (002) dans le cas de l'AlN. Selon les auteurs, les atomes n'ont aucune mobilité en raison des conditions de synthèse : faible puissance, faible température du substrat, haute pression du gaz et grande distance cible-substrat. Ainsi, les atomes seraient très rapidement chimisorbés après leur premier impact sur la surface. Le régime de croissance est donc proche du type « percuter-rester »

(ou *sticking* en anglais). Les défauts cristallographiques présents en surface ne pourraient pas être éliminés par la diffusion de surface et entraveraient la croissance du dépôt selon la direction [002]. Par contre, le dépôt continue de croître selon la direction (103)\* en raison de l'habitus de l'AlN. Le flux de dépôt approximativement normal à la surface couplé à une faible mobilité de surface est susceptible de créer un phénomène d'ombrage expliquant la présence de grains obliques.



**Figure 2-13 : Image en champ clair d'un dépôt d'AlN possédant une morphologie de croissance sous forme de plumes, source [109]. Le dépôt est réalisé avec une puissance de 100 W et une pression totale de 3,8 Pa.**

Une des limites de ce modèle de formation est que la distance cible-substrat (15 cm) et la pression (3,8 Pa) conduisent à la thermalisation du flux d'atomes arrivant à la surface de l'échantillon. Avec un flux de dépôt incident isotrope, il n'est pas possible de faire intervenir un phénomène d'ombrage pour expliquer la formation de ces morphologies de croissance. Par ailleurs, si le dépôt croît selon le régime de croissance « percuter-rester », la microstructure de ce dernier devrait être amorphe : ce type de croissance est représenté dans la zone 1a de la Figure 2-11.

Yamaguchi *et al.* ont observé des morphologies de croissance en plume dans un dépôt de zircone stabilisée par l'yttrium (YSZ) [110]. Le dépôt est réalisé par évaporation thermique au moyen d'un faisceau d'électrons, les espèces possèdent donc une faible énergie cinétique moyenne, cf 2.1. La rotation du substrat est comprise entre 0 tr/min et 20 tr/min. La distance cible substrat est de 30 cm. L'atmosphère de dépôt est uniquement composée d'oxygène et est d'une pression de 1 Pa. La température du substrat est de 950°C. Il est important de remarquer que YSZ possède une très faible conductivité thermique, de l'ordre de 1 W/m/K [111]. Ceci peut réduire sensiblement la température à la base du dépôt, le mécanisme de chauffage prépondérant étant le rayonnement de la cible. Les auteurs ont étudié par MEB la vue en coupe du dépôt. La rotation de l'échantillon augmente la porosité intercolonnaire et le motif en plume devient plus visible. La vitesse de dépôt est comprise entre 4  $\mu\text{m}/\text{min}$  à 7  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Les morphologies de croissance en plume sont plus

fréquentes près de la surface. D'autres auteurs rapportent l'observation de ces morphologies pour YSZ déposée par évaporation par faisceau d'électron [112] ou dépôt chimique en phase vapeur assistée par laser [113].

La grande variété des conditions de dépôt permettant d'obtenir une morphologie en plume suggère qu'il existe soit un mécanisme de formation assez général où qu'il existe au moins deux mécanismes spécifiques permettant d'obtenir le même type de morphologie. Les grandes différences de conditions de dépôt et de matériaux déposés limitent les recoupements possibles entre les deux observations. Le seul point commun entre les deux conditions de dépôt est la relativement faible mobilité des adatoms. Ces informations seront utiles pour proposer un modèle plus large de formation des plumes à partir des résultats présentés au chapitre 4. La morphologie en plume peut s'avérer intéressante dans certaines applications nécessitant une forte surface de contact avec son environnement.

Pour une application de film piézoélectrique, un paramètre microstructural important est une forte orientation préférentielle afin d'éviter la compensation des effets piézoélectriques de grains désorientés les uns par rapport aux autres. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes de sélections sous-jacents.

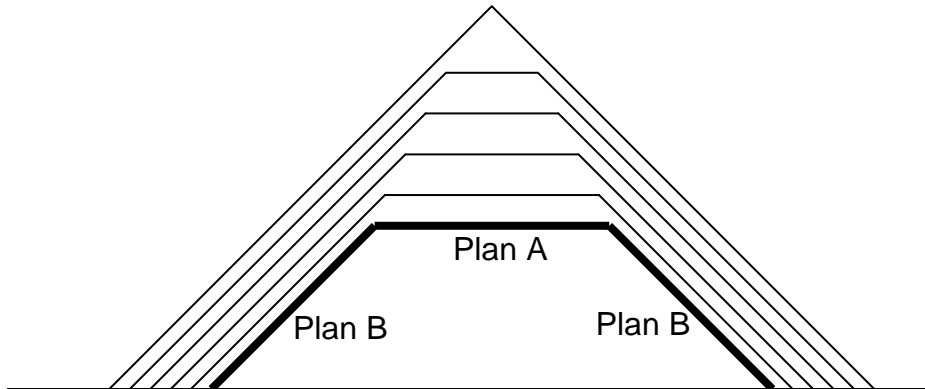
### **2.3.4 Mécanismes de sélection de l'orientation préférentielle**

L'orientation préférentielle d'un matériau traduit le fait que certaines orientations cristallographiques des grains sont plus représentées que d'autres dans une direction donnée.

Plusieurs mécanismes concomitants sont à l'œuvre durant la croissance de la couche et conduisent à sélectionner une ou plusieurs orientations. Dans toute la suite, la notion de croissance d'une facette d'un cristal selon une direction cristallographique est désignée par le terme de « croissance selon une direction donnée ».

Un des premiers mécanismes proposés consiste à envisager différentes vitesses de croissance selon la normale aux plans cristallins de surface. Ce mécanisme qualifié de sélection évolutionnaire a été proposé par Van der Drift en 1967 [114]. La vitesse de croissance selon la normale à la surface d'un plan sera élevée si ce plan possède une densité atomique surfacique élevée, une vitesse de diffusion superficielle faible, un coefficient de collage élevé et un coefficient de repulvérisation faible. Dans la direction perpendiculaire au substrat, les grains ayant la plus forte vitesse de croissance ont tendance à se développer au détriment de ceux ayant une vitesse de croissance plus faible. Ceci conduit à favoriser les grains ayant une orientation donnée, ce qui se traduit par une orientation préférentielle dans l'ensemble de la couche.

Les vitesses de croissance différentes selon les directions normales aux plans cristallins ont également pour conséquence de modifier la morphologie du cristal, i.e. l'*habitus* du cristal (en anglais *crystal habit*). Sur la Figure 2-14, le plan A possède une vitesse de croissance supérieure à celle des deux plans B. Le plan A disparaîtra lors de la croissance de la couche, pour ne laisser que les plans B. Ce mécanisme permet dans certains cas d'expliquer la morphologie de la surface des dépôts, cf zone T de la Figure 2-11.



**Figure 2-14 : Schéma illustrant l'évolution de la morphologie d'un cristal. Le plan A possède la croissance la plus rapide et tend à disparaître, ce qui modifie la forme finale du cristal**

Par ailleurs, Knuyt *et al.* ont proposé que certaines orientations peuvent être favorisées afin de minimiser l'énergie de surface [115]. Pour Mahieu *et al.*, cette approche thermodynamique ne peut être valable que si la température de substrat est suffisamment élevée pour autoriser une réorganisation de la surface [104]. Ce mécanisme serait donc significatif pour les conditions de la zone 2 du SZD.

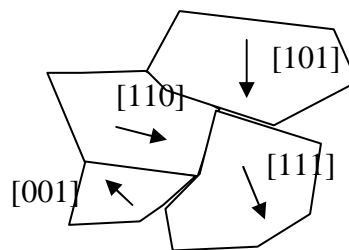
Gardeniers *et al.* proposent un mécanisme de germination préférentielle [116]. Dans le cas d'une interface présentant une faible interaction entre un îlot et le substrat, la première couche atomique de l'îlot est constitué d'un plan présentant une faible énergie de surface.

L'orientation préférentielle hors plan peut varier dans l'épaisseur de la couche. Un modèle expliquant ce phénomène a été proposé par Abadias *et al.* qui font intervenir la notion d'équilibre thermodynamique. Ainsi, ce modèle ne serait valable qu'à partir d'une certaine température caractéristique [117]. L'Équation 2-5 réalise le bilan de l'énergie libre de surface  $U_{tot}$  en tenant compte de l'énergie de surface  $U_{s,hkl}$ , de la densité d'énergie de contrainte  $U_{el,hkl}$ , de l'épaisseur  $h$  de la couche et de l'énergie déposée par les atomes et les ions  $E_{hkl}$ .

$$U_{tot} = U_{s,hkl} + U_{el,hkl} h + E_{hkl} \quad \text{Équation 2-5}$$

Le modèle repose sur la minimisation de l'énergie libre de surface  $U_{tot}$ . Tous les termes de l'équation étant anisotropes, il est donc possible que certaines valeurs d'épaisseur favorisent certains plans cristallographiques.

Si le matériau possède une orientation préférentielle hors plan, il peut également posséder une orientation préférentielle dans le plan. Le schéma de la Figure 2-15 représente un matériau polycristallin possédant une seule orientation hors plan mais plusieurs orientations dans le plan : les flèches ne pointent pas dans une ou plusieurs directions privilégiées. Un matériau possédant une orientation préférentielle hors et dans le plan est dit biaxial. Il se rapproche du monocristal dans la mesure où tous ses grains sont orientés selon une même direction cristallographique. La biaxialité est une caractéristique importante susceptible d'améliorer par exemple les propriétés piézoélectriques [118].



**Figure 2-15 : Vue de la surface d'un matériau ayant une orientation préférentielle hors plan mais pas d'orientation préférentielle dans le plan**

Les méthodes de dépôts permettant d'obtenir un matériau biaxial consistent tout d'abord à se placer dans les conditions du procédé permettant d'obtenir une orientation préférentielle hors plan. La sélection de l'orientation préférentielle dans le plan est souvent obtenue en inclinant le substrat par rapport au flux d'atomes. Ceci favorise la croissance des colonnes ayant la plus grande section géométrique de capture du flux [104].

Les trois mécanismes de sélection de l'orientation préférentielle identifiés sont : la germination préférentielle, la croissance évolutive et la reconstruction de la surface pendant le dépôt. Ces informations seront nécessaires pour interpréter les résultats décrits au chapitre 4. La synthèse bibliographique présentée dans le paragraphe suivant permet de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

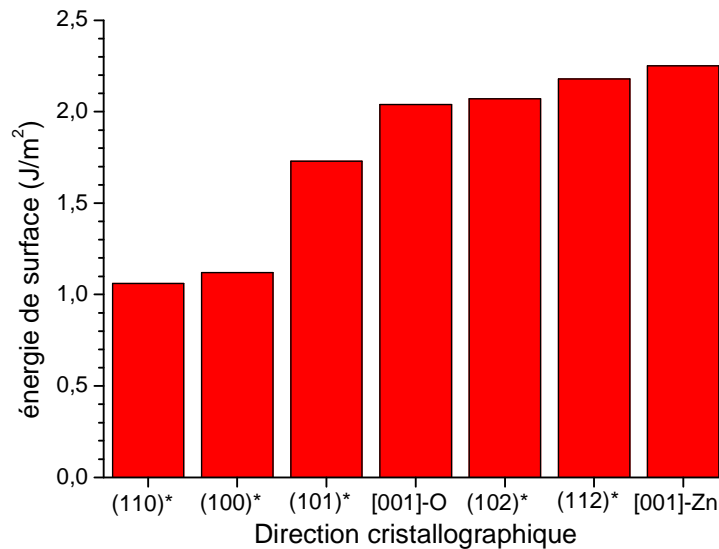
## 2.4 Synthèse bibliographique du dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron

### 2.4.1 Propriétés cristallographiques

Liu *et al.* ont calculé les densités surfaciques atomiques, i.e. la densité d'atomes par unité de surface pour les plans (002), (100) et (101) [119]. Ces densités sont de respectivement  $1,1 \cdot 10^{19}$  at/m<sup>2</sup>,  $5,9 \cdot 10^{18}$  at/m<sup>2</sup> et  $5,2 \cdot 10^{18}$  at/m<sup>2</sup>.

Na et Park ont estimé les énergies de surface du ZnO à partir de la théorie de la densité fonctionnelle dans l'approche de la densité locale [120]. L'énergie de surface est définie comme

étant la moitié de l'énergie de clivage pour une direction cristallographique donnée. Le code Vienna *Ab Initio* Simulation Package a été utilisé. L'énergie de surface des plans cristallographiques (001)-Zn, (00 $\bar{1}$ )-O, (112), et (102) est respectivement de 2,25 J/m<sup>2</sup>, 2,04 J/m<sup>2</sup>, 2,18 J/m<sup>2</sup> et 2,07 J/m<sup>2</sup>. Les énergies de surface des plans (100), (101) et (110) sont, quant-à elles, de respectivement 1,12 J/m<sup>2</sup>, 1,73 J/m<sup>2</sup>, 1,06 J/m<sup>2</sup>. L'ensemble de ces valeurs sont présentées sur la Figure 2-16.



**Figure 2-16 : Énergies de surface selon différentes directions cristallographiques pour l'oxyde de zinc, source [120]**

Claeysens *et al.* ont calculé les énergies de surface de certains plans cristallins de l'oxyde de zinc en fonction de l'épaisseur [121]. Le code employé est CASTEP et utilise la théorie de la densité fonctionnelle dans l'approche du gradient généralisé. Le matériau est considéré comme un monocristal infini dans le plan. Les énergies de clivage en fonction du nombre de couches de ZnO sont représentées sur la Figure 2-17 (A). Si le nombre de couches de ZnO est inférieur à 18, l'énergie de surface du plan (002) de la phase wurtzite est supérieure à celle de la structure graphitique représentée sur la Figure 2-17 (B). Cette structure possède une maille hexagonale dont la principale différence avec la structure wurtzite (cf Figure 1-12) est que les atomes de zinc et d'oxygène sont coplanaires. Par ailleurs, pour un nombre de couches de ZnO inférieur à 8, la structure graphitique est plus stable que toutes les orientations de la structure wurtzite. La transition entre la structure graphitique et les orientations (100)\* ou (110)\* semble nécessiter un important réarrangement de la surface. Ainsi, cette étape impose le franchissement d'une barrière d'énergie importante, même lorsque la transition est thermodynamiquement favorable. En revanche, la transition vers l'orientation [002] ne semble nécessiter le franchissement d'aucune barrière d'énergie. En effet, la réorganisation de la surface ne demande qu'un léger changement : il suffit que les atomes de zinc et d'oxygène ne soient plus coplanaires pour que la structure soit de type wurtzite avec une orientation [002]. L'étude de la croissance de ZnO par microscopie à effet tunnel

a permis de valider expérimentalement l'existence de la phase graphitique du ZnO [122]. Jusqu'à quatre monocouches de ZnO ont été identifiées dans cette structure graphitique. Au-delà de cette épaisseur, l'oxyde de zinc tend à adopter la structure wurtzite.

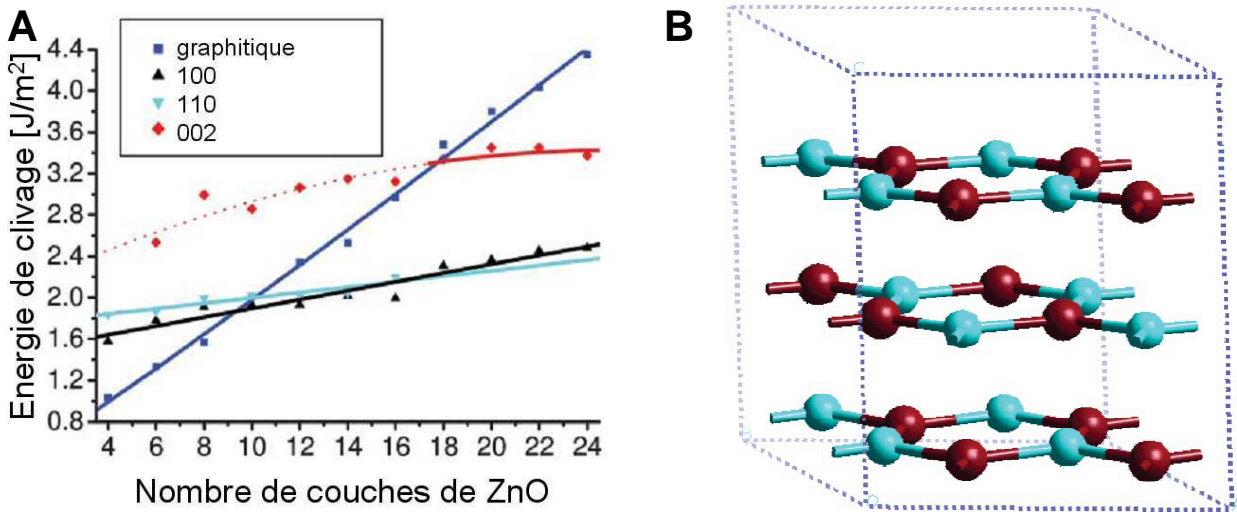


Figure 2-17 : Énergie de clivage en fonction du nombre de couche de ZnO (A) et représentation de la structure graphitique de ZnO (B), d'après [121]

Ces informations seront nécessaires pour expliquer l'origine d'orientations préférentielles impliquant soit une croissance évolutionnaire soit une minimisation de l'énergie de surface. La suite présente une synthèse bibliographique de l'influence des paramètres de dépôt sur la microstructure des dépôts.

## 2.4.2 Études de l'influence des paramètres de dépôts

La pression partielle d'oxygène permet d'influencer l'orientation préférentielle des dépôts [123]. Ainsi, dans le cas de la pulvérisation d'une cible de ZnO par rfMS dans une atmosphère composée uniquement d'argon, le dépôt présente essentiellement une orientation [002]. Par ailleurs, les auteurs suggèrent qu'il existe une pression partielle optimale pour réaliser des films de ZnO présentant pratiquement exclusivement une orientation selon l'axe c. Si la pression partielle s'éloigne de cet optimum, les couches de ZnO possèdent simultanément plusieurs orientations comme, par exemple, (101)\* et (110)\*. Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, un plus grand nombre d'atomes d'oxygène viennent s'adsorber sur la surface et en modifient les propriétés. La mobilité des adatoms peut être affectée, ce qui en retour peut influencer sur la sélection de l'orientation préférentielle [124]. La plage des paramètres de dépôt permettant l'obtention de ZnO orienté selon la direction [002] est relativement large [125]. La réalisation de dépôts ayant cette orientation est donc relativement aisée. Cependant, la littérature est assez restreinte concernant l'obtention d'orientations différentes telles que l'orientation (101)\*. Les techniques visant à faire croître des colonnes inclinées ne peuvent pas s'appliquer dans notre cas puisque l'ombrage

nécessaire est impossible à obtenir en raison de l'anisotropie d'incidence du flux de dépôt sur la circonférence d'un fil.

La température du substrat pendant le dépôt permet également de contrôler l'orientation préférentielle [123]. Ainsi, pour une pression de 1,33 Pa, un mélange gazeux injecté de 50 % d'oxygène dans l'argon et pour une température de substrat inférieure à 100°C, il a été observé que l'oxyde de zinc croît très majoritairement selon une orientation [002]. A partir de 200°C, l'orientation (101)\* apparaît au détriment de l'intensité du pic de diffraction de l'orientation [002]. Enfin, pour une température de dépôt supérieure à 300°C, de nouvelles orientations viennent s'ajouter au diffractogramme, l'orientation (100)\* devient aussi fréquente que l'orientation (101)\*. Pour cette température, l'orientation [002] reste cependant prépondérante. Ces résultats indiquent que l'oxyde de zinc est capable de reconstruire sa surface pendant le dépôt à partir d'une température supérieure à 100°C mais inférieure à 200°C. Ceci correspond à des températures homologues de respectivement 0,17 et 0,21.

Par ailleurs, d'après la comparaison des résultats de Lu *et al.* [126] et Lupan *et al.* [127] concernant l'effet de la température de recuit des couches, il est possible de conclure que la température de transition permettant la réorganisation post-dépôt du volume est comprise entre 400°C et 600°C. Ceci correspond à des températures homologues de respectivement 0,34 et 0,44.

Dans le cas de la croissance de ZnO sur substrat amorphe, un gradient d'orientation préférentielle est parfois identifiable dans l'épaisseur de la couche. Dans certaines conditions, une très forte orientation préférentielle selon l'axe c a été observée pour une épaisseur de dépôt de seulement 9 nm, ce qui suggère qu'il existe un mécanisme de germination préférentielle [116]. Par ailleurs, dans ce cas, la forte orientation selon la direction [002] observée pour une épaisseur de dépôt de 100 nm peut être concurrencée par l'orientation (101)\* à une épaisseur de dépôt de 500 nm [123]. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, d'autres orientations peuvent devenir majoritaires telles que (101)\* et (110)\*. L'origine du changement d'orientation préférentielle dans l'épaisseur a été attribuée par certains auteurs à un mécanisme de germination préférentielle suivi d'un mécanisme de repulvérisation préférentielle [123].

Konstantinidis *et al.*, ont comparé le dépôt d'oxyde de zinc par HiPIMS et dcMS sur substrat amorphe (lame de verre) [128]. Le mélange gazeux injecté dans l'enceinte était composée de 80 % d'oxygène dans l'argon afin de s'assurer que la surface de la cible était complètement oxydée. En maintenant la puissance surfacique moyenne à une valeur de  $2,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la puissance crête est de  $243 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  en HiPIMS. Le dépôt réalisé en HiPIMS est 15 % plus dense que celui réalisé en dcMS. La vitesse de dépôt est comparable dans les deux cas. La rugosité a été déterminée à l'aide d'un microscope à force atomique. Pour une même épaisseur de film de 30 nm, la couche déposée



par HiPIMS présente une rugosité inférieure à celle de la couche réalisée par dcMS. La topographie des deux couches présente des dômes dont le diamètre est inférieur en dcMS à ceux de l'échantillon préparé par HiPIMS. Il a été proposé qu'une regermination au cours de la croissance de la couche est induite par le bombardement ionique et est permise par la diffusion de surface.

La plupart des paramètres de dépôt ont une influence sur la microstructure des couches et sur l'orientation préférentielle. Les gammes de températures permettant la reconstruction de ZnO en surface (100°C – 200°C) et en volume (400°C – 600°C) ont été déduites des résultats de la littérature. Ces informations seront nécessaires pour interpréter les résultats du chapitre 4. La partie suivante permet d'établir le lien entre l'orientation préférentielle et les propriétés piézoélectriques.

### 2.4.3 Étude des propriétés piézoélectriques des dépôts

Gardeniers *et al.* ont étudié l'influence de l'orientation préférentielle hors plan sur les propriétés piézoélectriques de couches de ZnO déposées par rfMS [116]. Le coefficient piézoélectrique  $d_{31}$  a été mesuré par interférométrie optique et est 60 % inférieur à la valeur théorique communément admise pour un monocristal : -5 pm/V, cf Équation 1-13. Dans un dépôt polycristallin, la présence de différentes orientations cristallines réduit la réponse piézoélectrique globale du matériau, cf Figure 2-18. Par ailleurs, même si le dépôt ne possède qu'une direction de croissance, les cristallites peuvent être orientées selon deux directions opposées, ce qui peut réduire encore la réponse piézoélectrique globale. Ainsi, même si une couche possède plusieurs orientations préférentielles, elle peut présenter de meilleures propriétés piézoélectriques qu'une couche ayant un nombre plus restreint d'orientations [116]. Cependant, pour maximiser l'effet piézoélectrique il est plus simple de faire croître le cristal selon une seule direction et ensuite d'appliquer un champ électrique suffisamment intense pour polariser tous les domaines dans le même sens.

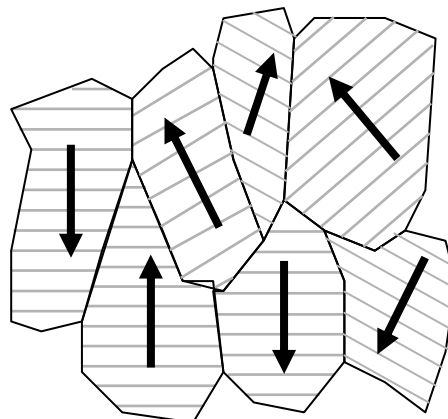


Figure 2-18 : Schéma d'une vue en coupe illustrant l'orientation des grains ainsi que la direction de l'axe c d'un grain.

Yang *et al.* ont découvert une réponse piézoélectrique géante dans le ZnO dopé avec du vanadium [129]. Un dépôt de ZnO a été réalisé par dcMS sur un wafer de silicium orienté selon le plan (111). Un second magnétron a été utilisé afin de faire varier la concentration en vanadium. Le

dépôt présente uniquement l'orientation [002]. Le coefficient piézoélectrique des films a été caractérisé en microscopie à force piézoélectrique. La concentration optimale en vanadium est de 2,5 % at et permet d'obtenir un coefficient piézoélectrique de 110 pm/V en moyenne. Ceci est environ 10 fois plus important que la valeur théorique communément admise pour l'oxyde de zinc non dopé : 12,4 pm/V, cf Équation 1-13.

Une synthèse bibliographique a été présentée pour la technique de dépôt HiPIMS ainsi que pour les mécanismes de croissances, portant notamment sur la sélection de l'orientation préférentielle. La suite de ce chapitre décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces synthétisées.

## 2.5 Techniques de caractérisation de couches minces

### 2.5.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction est un phénomène de diffusion d'une onde (ici des photons) lorsque la longueur d'onde et la taille de l'objet diffractant sont similaires. Il est donc possible de faire diffracter des ondes électromagnétiques par les plans cristallins d'un matériau à condition que la longueur d'onde soit de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond au domaine des rayons X. Les conditions de diffractions sont illustrées sur la Figure 2-19.

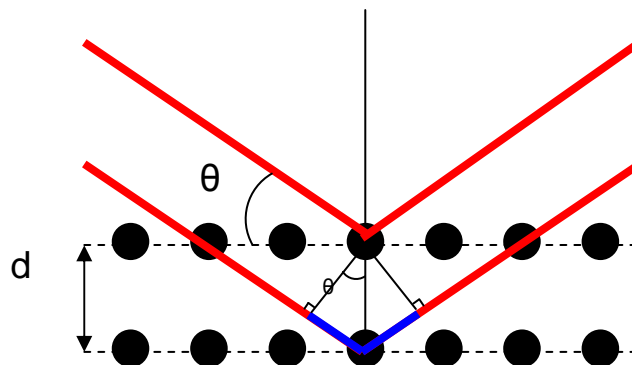


Figure 2-19 : Diffraction par un réseau cristallin, la différence de chemin optique est représentée en bleu

La loi de Bragg stipule que la différence de chemin optique (ici  $2d \sin \theta$ , et représenté en bleu sur la Figure 2-19) doit être égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde ( $p\lambda$ ), ce qui permet de réaliser une interférence constructive à l'infini. La loi de Bragg est donnée par l'Équation 2-6. L'ordre de diffraction ( $p$ ) est un nombre entier et vaut 1 dans notre cas.

$$2d \sin \theta = p\lambda \quad \text{Équation 2-6}$$

En balayant un domaine angulaire  $\theta$ , il est possible de déduire un ensemble de valeurs de distances moyennes entre les plans atomiques. Ces informations renseignent à la fois sur les phases cristallines présentes et sur les orientations des grains. L'identification des pics de diffraction se fait

à partir d'une base de données contenant la signature d'une phase cristalline pour un matériau. Les fiches issues de la base de données ICDD pour le zinc [130] et l'oxyde de zinc [38] de la base de données PDF-4 ont été utilisées dans la suite de ce travail.

Le diffractomètre utilisé est un D8 Discover (cf Figure 2-20) commercialisé par la société Bruker et équipé d'un berceau de type Euler. La source de rayon X est une anode en cuivre émettant principalement la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une longueur d'onde de 0,154 nm. L'élargissement instrumental de cet appareil est de  $0,09^\circ$  dans notre configuration.



Figure 2-20 : Diffractomètre Bruker D8 Discover

L'étude des échantillons a été réalisée dans la configuration Bragg-Brentano  $\theta-\theta$ , ce qui permet de collecter le signal de diffraction des plans parallèles à la surface, cf Figure 2-21. La configuration  $\theta-\theta$  a été retenue afin de maintenir l'échantillon immobile pendant la mesure, et éviter ainsi que le fil ne tombe du porte-échantillon.

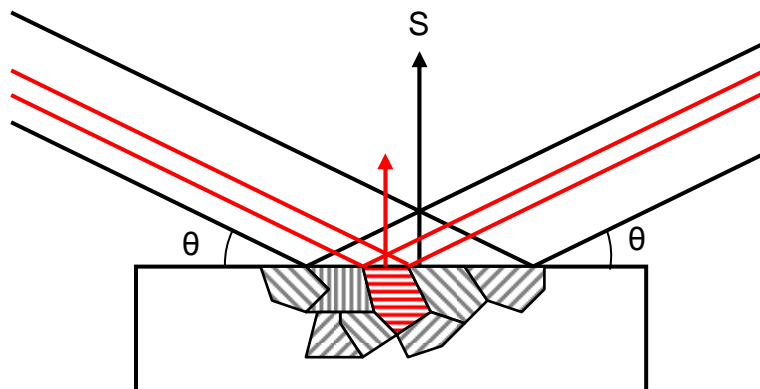


Figure 2-21 : Illustration des conditions de diffraction avec une configuration  $\theta-\theta$  dans le cas d'un échantillon plan

Dans le cas d'un dépôt sur une surface cylindrique, seuls les plans parallèles au porte-échantillon peuvent contribuer au signal de diffraction, cf Figure 2-22. Le volume sondé est donc la petite partie située en haut de la couche de ZnO et représenté en vert foncé sur la Figure 2-22.

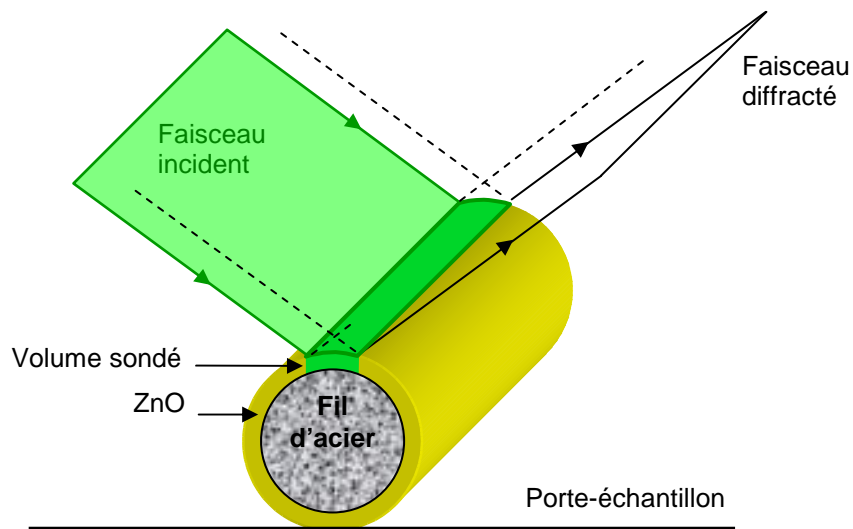


Figure 2-22 : Illustration des conditions de diffraction avec une configuration  $\theta-\theta$  dans le cas d'un échantillon cylindrique.

Afin de conserver un maximum de clarté, seule la petite partie utile du faisceau incident est représentée. Dans la réalité, le faisceau éclaire également une partie du porte-échantillon. Afin de limiter au maximum un signal de diffraction parasite, un porte-échantillon constitué d'un wafer de silicium clivé dans le plan (511) a été utilisé. Ce plan de coupe ne diffracte pas sur le domaine angulaire étudié :  $20^\circ$  à  $80^\circ$ , ainsi, aucun pic de diffraction n'est présent sur le diffractogramme de la Figure 2-23.

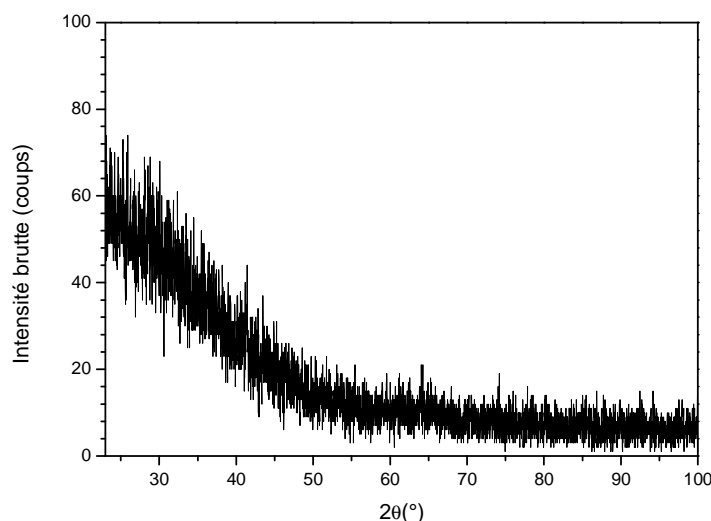
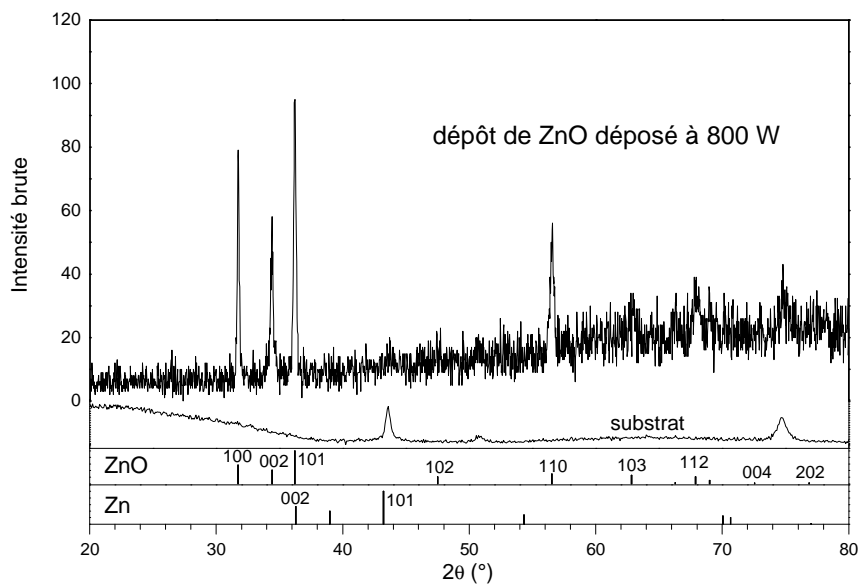


Figure 2-23 : Diffractogramme d'un wafer de silicium clivé dans le plan (511) et utilisé comme porte-échantillon

Par ailleurs, le volume sondé est relativement petit et l'intensité du signal collecté est assez faible. Par conséquent, un certain nombre de précautions supplémentaires ont été prises afin

d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant avec un temps d'acquisition raisonnable. Pour augmenter l'intensité du signal collecté, les dépôts de ZnO ont été réalisés avec une épaisseur de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  et le détecteur (scintillateur) a été rapproché au maximum. De plus, avant chaque analyse, l'échantillon est minutieusement aligné au maximum d'intensité du faisceau.

Sur la Figure 2-24, un diffractogramme de la couche de ZnO est représenté. Le diffractogramme du fil seul (i.e. du substrat) permet d'éliminer les deux pics parasites du substrat à  $43,6^\circ$  et  $74,7^\circ$ . Afin d'identifier les pics de diffraction, les fiches du zinc [130] et de l'oxyde de zinc [38] de la base de données PDF-4 ont été utilisées, et seront utilisées pour toute la suite de ce travail.



**Figure 2-24 : Diffractogramme d'un dépôt d'oxyde de zinc de 4,1  $\mu\text{m}$  obtenus en 40 min d'acquisition**

La raie à  $36,2^\circ$  pourrait être attribuée à la fois au zinc métallique et au zinc oxydé. Cependant, dans la mesure où le pic de diffraction le plus intense du zinc métallique n'est pas présent ( $43,2^\circ$ ), la couche déposée peut être considérée comme étant complètement oxydée. La couche de ZnO possède principalement les orientations  $(100)^*$ ,  $[002]$ ,  $(101)^*$  et  $(110)^*$ . Le rapport signal sur bruit est relativement faible, probablement en raison d'une faible cristallinité du dépôt.

Il est possible d'estimer la taille des grains à partir de l'élargissement des pics. Dans ce cas, il faut supposer que la densité de défauts du réseau cristallin est relativement faible. Une cristallite est un domaine de cohérence de diffraction, c'est à dire, un domaine dans lequel la matière est ordonnée de façon monocristalline. Un grain peut être composé d'une ou plusieurs cristallites. Le terme sous-grain est parfois identifié à la notion de cristallite dans la littérature.

La position et l'élargissement des pics de diffraction renseignent indirectement sur la présence de défauts cristallographiques dans les couches. L'élargissement observé peut être dû à un

grand nombre de paramètres affectant la qualité cristallographique du matériau, notamment : inclusions d'atomes en excès (contamination, sur-stœchiométrie) ou présence de lacunes dans le réseau (sous-stœchiométrie). L'interface entre un joint de grains amorphe et une cristallite crée également une perturbation du réseau. Si la taille des cristallites est suffisamment faible, ces interfaces seront statistiquement surreprésentées et augmenteront la largeur du pic. L'incorporation d'atomes en excès ou la présence de lacunes peuvent créer des contraintes internes à la couche. Ces contraintes vont influencer sur la distance interréticulaire moyenne. D'après la loi de Bragg, la position du pic de diffraction s'en trouve affectée.

La taille  $d$  des cristallites selon une direction parallèle à la surface peut être estimée via la formule de Scherrer [131] (cf Équation 2-7), à partir de la longueur d'onde  $\lambda$ , de l'élargissement du pic  $\theta_{FWHM}$  présent à la position angulaire  $\theta_{pic}$  et corrigé de l'élargissement instrumental  $\theta_{inst}$ . Le facteur de correction  $\beta$  tient compte du fait que c'est l'élargissement à mi-hauteur qui est utilisé. Les angles sont exprimés en radians.

$$d = \frac{\beta \lambda}{(\theta_{FWHM} - \theta_{inst}) \cos(\theta_{pic})} \quad \text{Équation 2-7}$$

La principale limite dans l'utilisation de la formule de Scherrer est qu'elle repose sur plusieurs hypothèses : les cristallites sont de forme cubique et ne possède aucun défaut cristallographique. Par ailleurs, elle ne renseigne pas formellement sur la taille des grains. Ainsi, dans la suite, la taille des cristallites obtenue à partir de la formule de Scherrer ne sera utilisée qu'à des fins de comparaisons qualitatives.

Kumar *et al.* ont déterminé une méthode de calcul de la contrainte moyenne à partir de la position de la raie de diffraction correspondant à la direction [002] [132]. La contrainte  $\sigma$  dans la direction hors plan est donnée par l'Équation 2-8, où  $c_0$  représente la position théorique du pic et  $c$  la position expérimentale déterminée en utilisant l'Équation 2-6 et en substituant  $d$  à  $c$ .

$$\sigma = -4,5 \cdot 10^{11} \frac{c - c_0}{c_0} \quad \text{Équation 2-8}$$

La constante  $-4,5 \cdot 10^{11}$  a été calculée par les auteurs à partir des constantes de raideur de ZnO issues de la littérature. Dans la suite, l'erreur de positionnement en hauteur de l'échantillon sera corrigée à partir des pics de diffraction du substrat, ce qui évitera toute erreur dans le calcul des contraintes.

La diffraction des rayons X est donc une technique non destructive d'analyse de matériaux ayant pour principal avantage d'être simple d'utilisation pour une analyse  $\theta$ - $\theta$ . La préparation des échantillons est rapide et l'acquisition de diffractogrammes ne nécessite tout au plus que quelques heures. Son principal inconvénient est de donner une information globale, moyennée sur le volume

éclairé de l'échantillon. La profondeur sondée est de l'ordre de quelques microns. L'analyse de dépôts très minces (épaisseur inférieure à 100 nm) est plus délicate et nécessite d'utiliser un faisceau en incidence rasante. Ainsi, bien que présentant de nombreux avantages, la diffraction des rayons X est une technique trop limitée pour une étude poussée de la microstructure des couches minces déposées par pulvérisation magnétron. En effet, il peut exister des gradients d'orientations et de taille de grains dans l'épaisseur de la couche qui sont difficilement accessibles par DRX. Pour obtenir ces informations, la microscopie électronique en transmission sera également utilisée.

## 2.5.2 Microscopie électronique en transmission

Le principe du microscope électronique en transmission consiste à utiliser un faisceau d'électrons suffisamment accélérés (de l'ordre de 200 keV) afin de traverser un échantillon suffisamment mince, de l'ordre de 80 nm d'épaisseur ou moins. L'intérêt principal du microscope électronique en transmission (MET) est de permettre une observation directe de l'échantillon jusqu'à la résolution atomique tout en pouvant basculer dans l'espace réciproque afin d'acquérir un cliché de diffraction. Il est dès lors possible de voir directement les grains, de mesurer leurs tailles caractéristiques et de déterminer leurs orientations. En ajoutant un détecteur de rayons X résolu en énergie, il est de surcroît possible de déterminer la composition chimique des grains et des joints de grains.

À l'intérieur de l'échantillon les électrons subissent de la diffusion élastique et inélastique, ce qui permet ensuite de former une image de l'échantillon sur un écran ou une caméra. Pour cela, le faisceau d'électron est mis en forme à l'aide d'un jeu de lentilles magnétiques, cf Figure 2-25.

Un jeu de diaphragmes et de lentilles magnétiques permet d'utiliser un microscope électronique en transmission selon 3 principaux modes de fonctionnement :

- Mode image en champ clair, le faisceau transmis par l'échantillon est utilisé pour former une image par transparence. Le contraste provient de l'épaisseur de la lame, de la densité de l'échantillon, de sa composition chimique et de l'orientation des grains. Le contraste est amélioré en éliminant une partie du faisceau diffracté par l'utilisation d'un diaphragme objectif plus petit. Les zones sombres sur l'image correspondent à une grande épaisseur, une forte densité, à des éléments de numéro atomique élevé, ou à une cristallite en axe de zone.
- Mode diffraction, permettant l'acquisition d'un cliché de diffraction afin de déterminer les distances interréticulaires et donc de remonter à la phase cristalline et l'orientation du grain observé. Le diaphragme de sélection d'aire permet de sélectionner la zone de l'échantillon utilisée pour former le cliché de diffraction. Dans l'échantillon, seul les plans parallèles au faisceau diffractent.

- Mode image en champ sombre, qui permet de visualiser en clair les grains correspondant à une orientation sélectionnée sur le cliché de diffraction. Un diaphragme objectif est utilisé afin de ne sélectionner que certains faisceaux diffractés par l'échantillon, le faisceau transmis n'est pas conservé. Ce mode est le plus adapté pour mesurer la taille des cristallites.

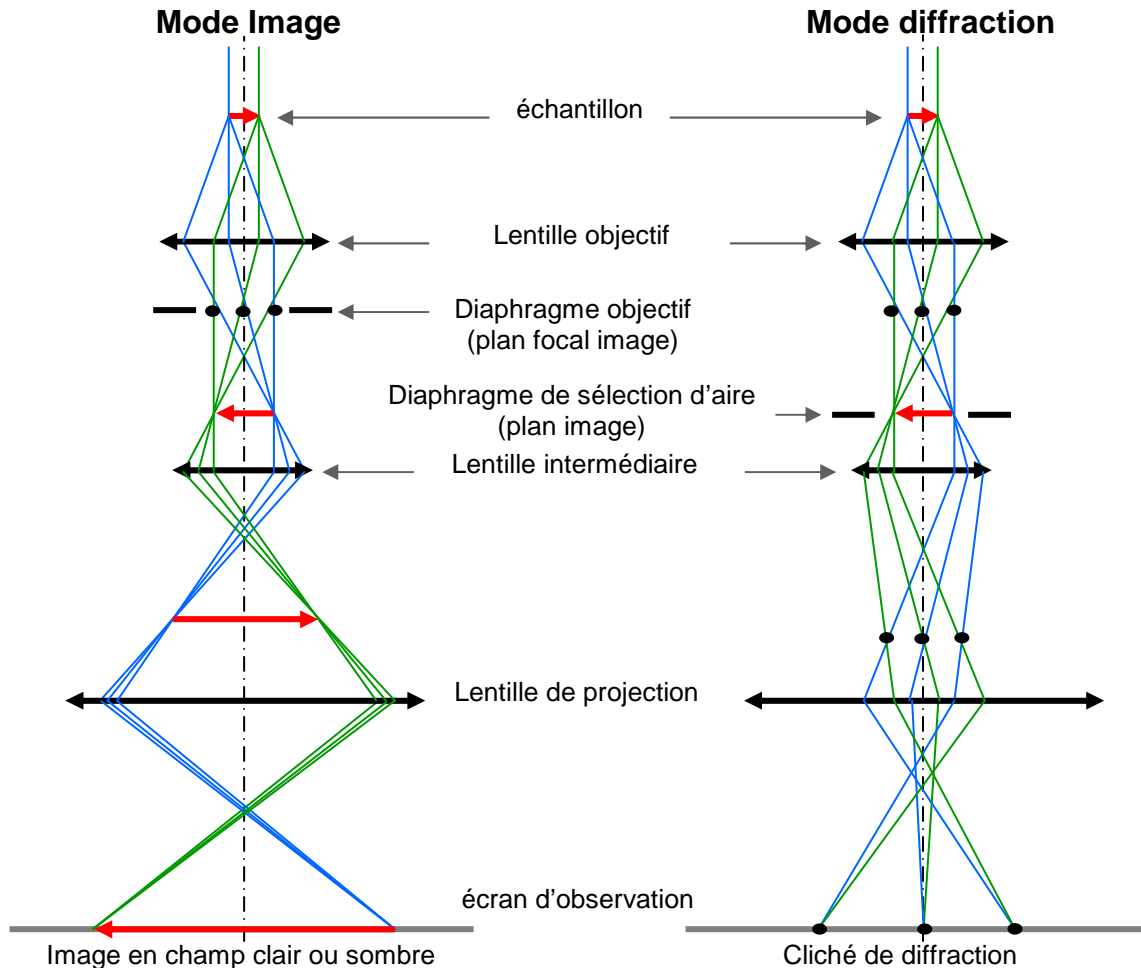
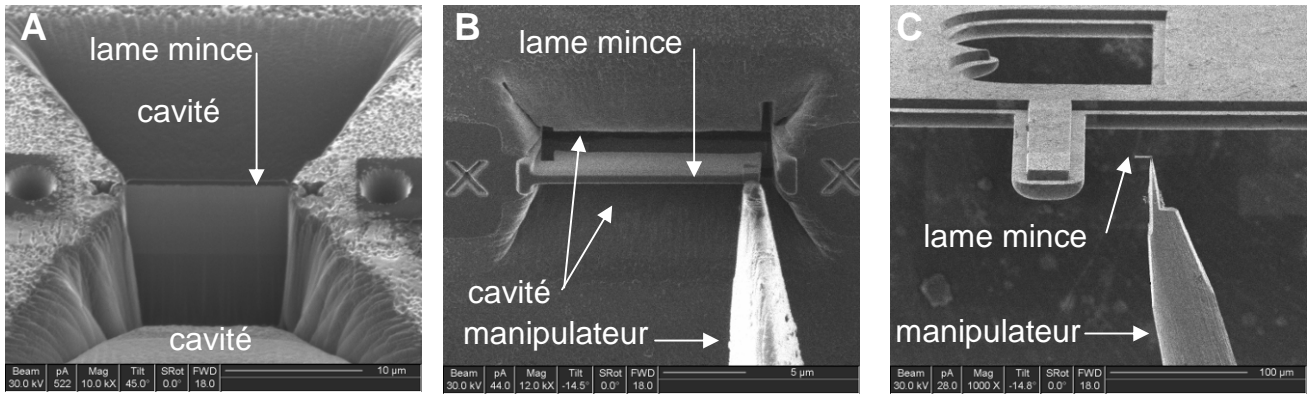


Figure 2-25 : Schéma d'un microscope électronique à transmission dans les modes image et diffraction

Certains microscopes électroniques en transmission utilisent un balayage du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon. Les électrons ayant subi une diffusion incohérente aux grands angles permettent de former une image de type champ sombre dont le contraste est très sensible à la nature chimique de l'échantillon. Cette technique d'imagerie est désignée sous le nom de champ sombre annulaire aux grands angles, *High Angle Annular Dark Field* (HAADF).

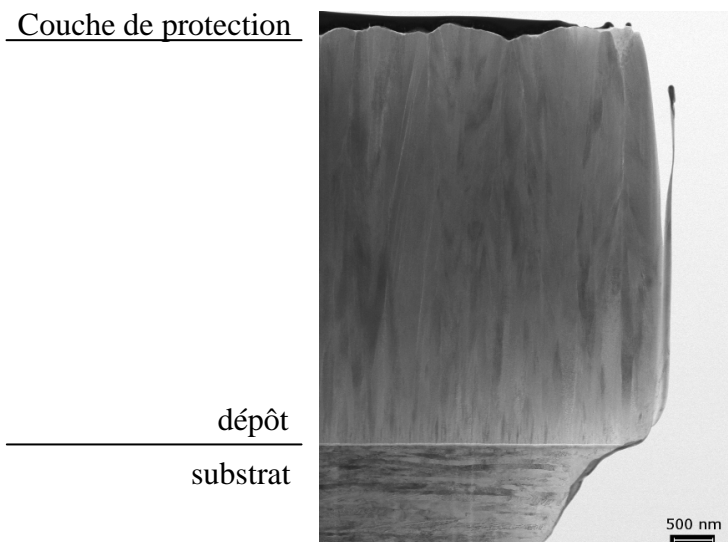
La préparation des échantillons a été réalisée en utilisant la technique d'usinage par faisceau d'ions focalisé (en anglais FIB) à l'Université d'Aix la chapelle et de Sarrebruck. Cette technique de préparation consiste à retirer de la matière de chaque côté d'une lame de quelques microns de large, cf Figure 2-26 (A). La lame est ensuite temporairement soudée à l'extrémité d'un manipulateur (cf Figure 2-26 (B)) puis définitivement sur le porte-échantillon, cf Figure 2-26 (C).





**Figure 2-26 : Micrographie en électrons secondaires représentant trois étapes de la préparation d'une lame mince par FIB : découpe de deux cavités autour de la lame (A), soudure de la lame sur un manipulateur (B) soudure de la lame sur le porte-échantillon situé en haut de l'image (C)**

Une fois sur le porte-échantillon, la lame est amincie sur une certaine largeur afin d'obtenir l'épaisseur finale souhaitée. L'intérêt d'une telle préparation est de pouvoir analyser toute la couche de ZnO, depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la surface, cf Figure 2-27. Une épaisseur de 80 nm a systématiquement été demandée pour l'analyse de nos échantillons.



**Figure 2-27 : Vue d'une lame FIB dans son ensemble. L'interface entre le substrat et le dépôt est clairement visible. Durant la phase d'amincissement, l'échantillon est protégé par une couche mince de tungstène ou de platine. La présence du substrat et de la couche de protection indique que la totalité de la couche de ZnO est présente dans la lame FIB.**

Pour l'analyse MET de nos lames FIB, un microscope Philips CM 200 de l'Institut Jean Lamour de Nancy, ainsi qu'un microscope haute résolution Technai G2 de l'Université d'Aix la chapelle ont été utilisés. Ces deux microscopes ont tous les deux utilisé une tension d'accélération de 200 keV.

Le MET est donc un outil puissant permettant à la fois de caractériser l'orientation des cristallites et la composition chimique de l'échantillon. En revanche, cette technique ne permet pas d'accéder à la morphologie de la surface, contrairement à la microscopie électronique à balayage.

### 2.5.3 Microscopie électronique à balayage

Le principe de cette technique consiste à balayer un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon afin que les électrons pénètrent dans la matière et réalisent une cascade de collisions. Parmi ces collisions, certaines donnent lieu à l'émission de particules secondaires selon la profondeur de pénétration, cf Figure 2-28.

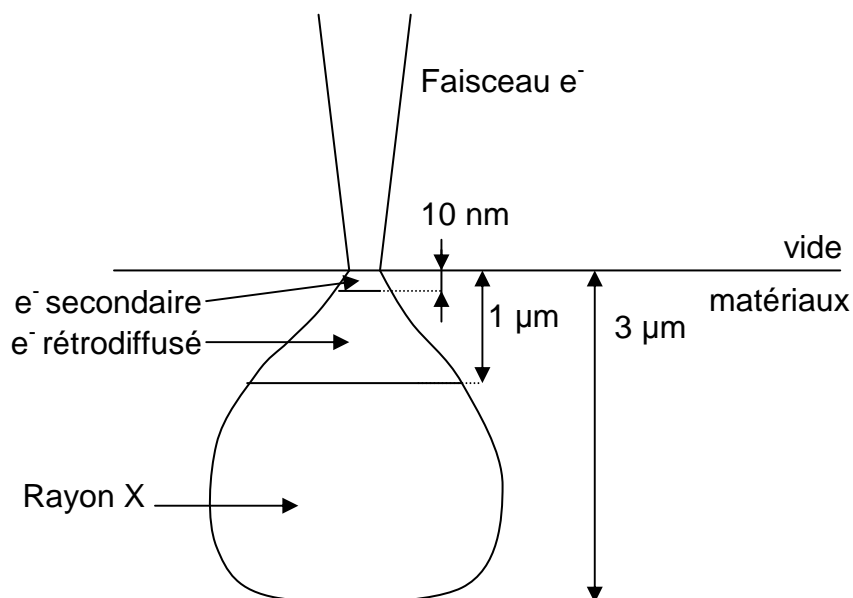


Figure 2-28 : Schéma de la poire d'interaction d'un faisceau d'électron avec la matière, les profondeurs des zones d'émissions sont données à titre indicatif, elles dépendent de la tension d'accélération et du matériau

Le microscope électronique à balayage utilisé pour cette étude est un Leica Stereoscan 430i équipé d'une source d'électrons à filament de tungstène opérant à une tension d'accélération de 20 kV. Ce microscope est équipé des détecteurs de particules secondaires suivantes :

- Des électrons secondaires. Leur énergie est inférieure à 50 eV. Ces électrons proviennent des premiers 10 nm, cf Figure 2-28. Ces informations renseignent sur la topographie du dépôt.
- Des électrons rétrodiffusés, possédant une énergie supérieure à 50 eV. Ces électrons proviennent d'une profondeur maximale de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  sous la surface, cf Figure 2-28. Le processus de rétrodiffusion est plus efficace pour les éléments à numéro atomique élevé. L'image fera donc apparaître des contrastes chimiques où les atomes les plus lourds apparaîtront en clair.
- Des rayons X, permettant d'utiliser la technique d'analyse de spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Ces rayons X sont issus de la désexcitation des atomes et proviennent d'une profondeur maximale de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . L'analyse du spectre de rayons X permet l'identification et la semi-quantification des éléments chimiques présents dans le volume sondé. La précision sur la composition est de

l'ordre de 5 % relatif pour les éléments présents en grande quantité, mais est de l'ordre de 50 % relatif pour les éléments dont la concentration est proche du seuil de détection (1 % atomique).

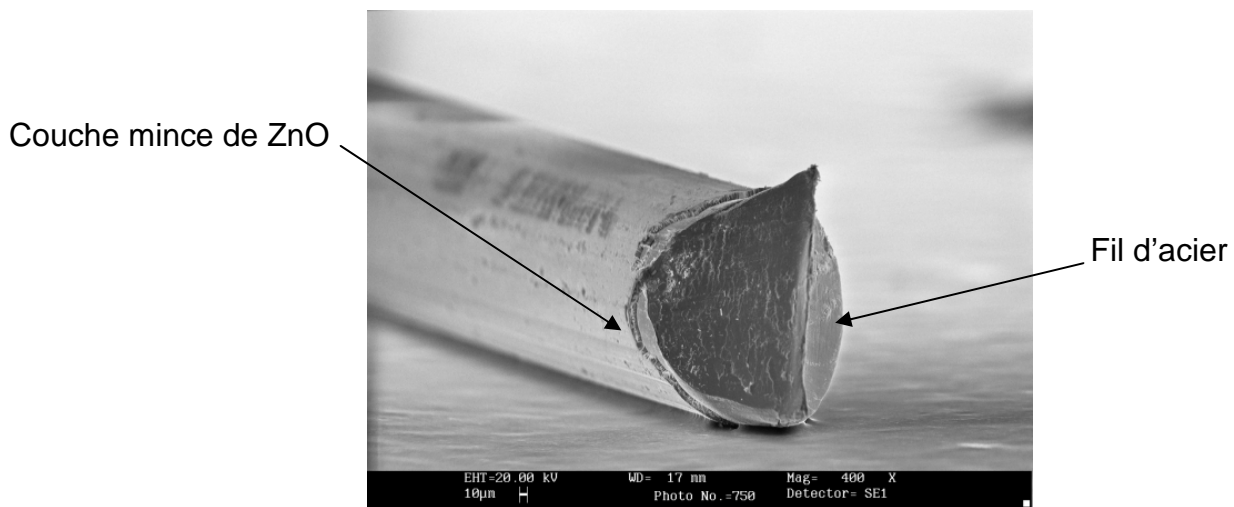


Figure 2-29 : Micrographie MEB en détection des électrons secondaires d'un fil d'acier inoxydable recouvert d'oxyde de zinc

Un exemple d'une image réalisée en électrons secondaires est donné Figure 2-29. Le fil a été sectionné à l'aide d'une pince, une partie du dépôt n'a pas résisté à la coupe. En revanche, sur la zone visible, le dépôt semble présenter une bonne homogénéité d'épaisseur.

#### 2.5.4 Caractérisation piézoélectrique locale

La mesure des propriétés piézoélectriques de certains dépôts a été réalisée à l'aide d'un microscope à force piézoélectrique, (Piezoresponse Force Microscope, PFM), qui est un montage particulier d'un microscope à force atomique (AFM). La technique PFM consiste à appliquer une tension entre la pointe et le substrat conducteur (ici le fil), cf Figure 2-30. Le matériau piézoélectrique va alors se dilater et se contracter au rythme des oscillations de la tension de polarisation. La pointe étant en permanence en contact avec la surface de l'échantillon, l'amplitude du déplacement vertical est mesurée. À partir de l'amplitude de la tension appliquée, il est possible de déduire le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , tel qu'il a été présenté au paragraphe 1.4.4.

Un AFM Agilent PicoLE a été utilisé pour ces mesures. Des pointes conductrices d'un rayon de courbure de 40 nm ont été utilisées. Le schéma de la Figure 2-31 illustre la méthode de détection des domaines piézoélectriques. L'échantillon est soumis à un champ électrique sinusoïdal d'une fréquence de l'ordre de 10 kHz. Lorsque la pointe est placée au-dessus d'un domaine piézoélectrique polarisé dans le sens du champ électrique, le domaine va, se dilater. Dans ce cas, la pointe va s'élever en même temps que la tension. La tension de polarisation et la déflexion de la pointe sont donc en phase. En revanche, lorsque la pointe sonde un domaine de polarité inverse orienté vers le bas, les signaux électriques et de déflexion présentent un retard relatif de  $90^\circ$ .

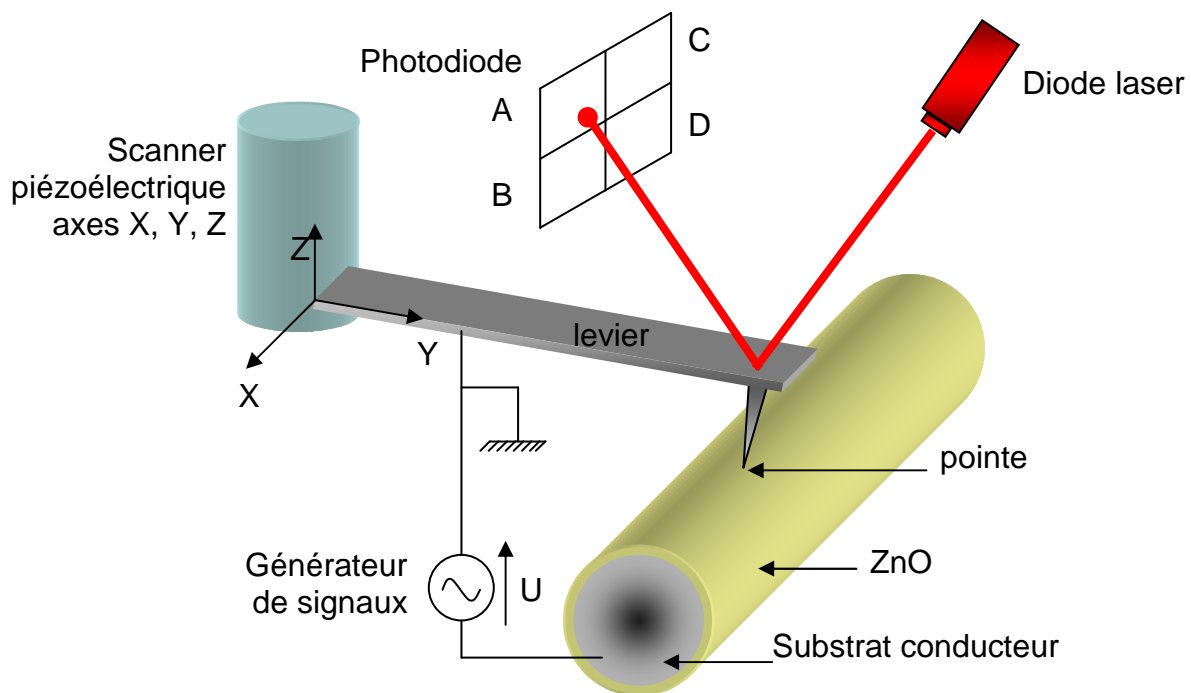


Figure 2-30 : Schéma de principe d'un montage PFM

À partir de ces informations de phase et d'amplitude, il est possible de réaliser une cartographie des domaines piézoélectriques. L'amplitude de la déflexion de la pointe correspond à la valeur absolue du coefficient  $d_{33}$  et donne des informations sur l'orientation des grains (cf 1.4.4) et leur qualité cristalline. Le contraste de phase permet de déterminer le signe du coefficient  $|d_{33}|$ , donnant accès à la polarité d'un domaine piézoélectrique.

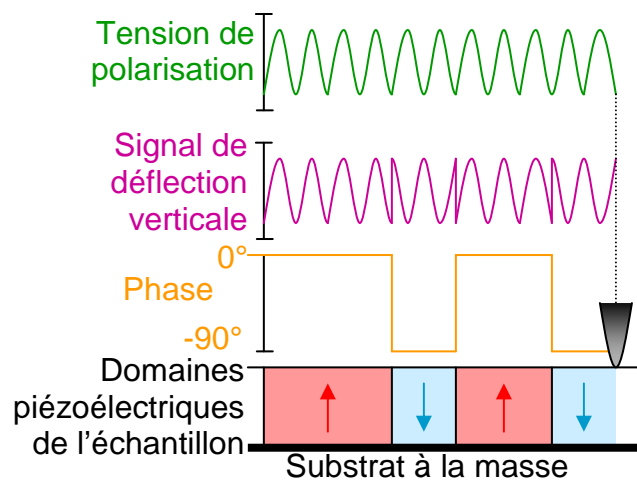


Figure 2-31 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force piézoélectrique

Ce chapitre a permis de présenter les principales techniques utilisées dans la suite de ce travail. Ces informations sont nécessaires afin de pouvoir interpréter les résultats expérimentaux du chapitre 4 et notamment les comparer avec la littérature. Cette étude bibliographique a également été utilisée lors du développement du prototype de dépôt présenté au chapitre 3.



# Chapitre 3

## Développement et caractérisation d'un prototype de dépôt de couche minces sur fil au défilé

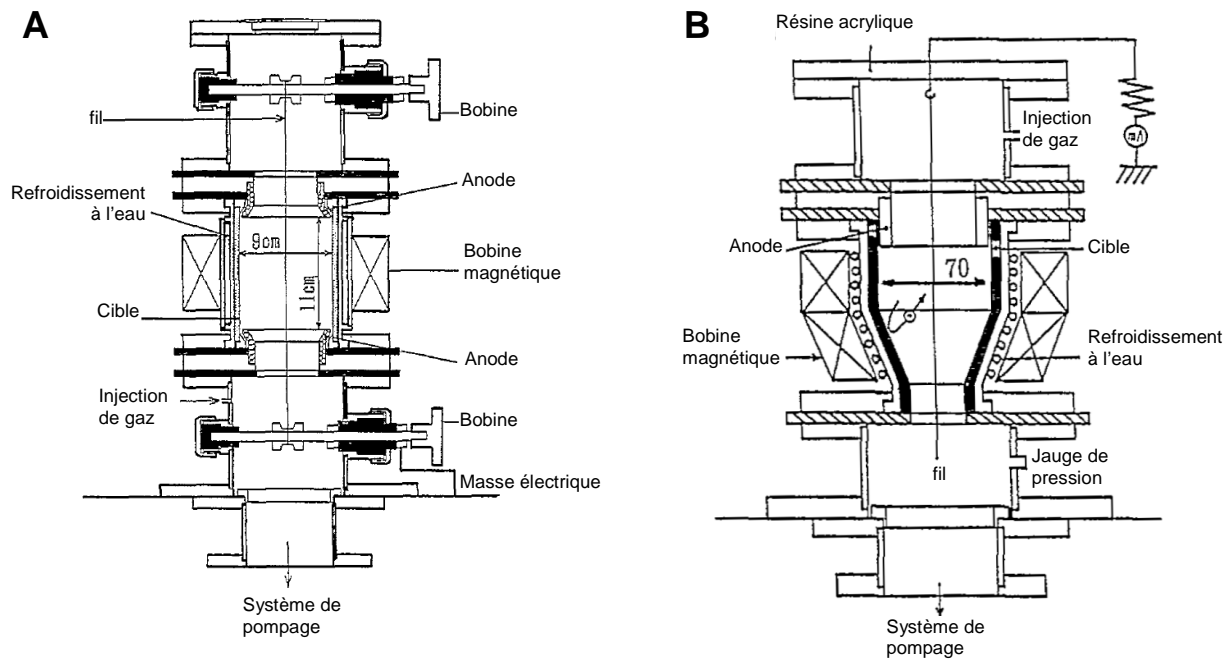
### 3.1 Introduction

Le chapitre 1 a permis de présenter le contexte de ce travail et le chapitre 2 a décrit l'état de l'art des techniques de dépôt et les mécanismes de croissance de ces dépôts proposés dans la littérature. Aucun procédé de dépôt HiPIMS sur fil n'étant disponible commercialement, nous avons dû développer un prototype original. La réalisation de ce prototype est une partie importante de ce travail de thèse, c'est pourquoi ce chapitre y est entièrement dédié. Les spécificités du dépôt sur fil par pulvérisation magnétron sont présentées dans un état de l'art et servent de base à la rédaction du cahier des charges du prototype. La présentation des solutions retenues permet par la même occasion de décrire le prototype de dépôt. Les performances du prototype seront ensuite validées et une campagne de mesures préliminaires permettra de valider la technique choisie et d'interpréter les résultats présentés au chapitre 4 en vue de comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'élaboration de films par la technique HiPIMS.

La possibilité d'effectuer un dépôt sur des fils a déjà été étudiée par Petrov *et al.* [133]. Ces auteurs utilisent un système de dépôt de type ICM (magnétron cylindrique inversé, *Inverted Cylindrical Magnetron* en anglais) qui est la géométrie la plus naturelle pour cette application. La symétrie cylindrique du fil est simplement « reportée » sur la cible. L'avantage de cette solution est l'excellente isotropie du flux de dépôt sur l'échantillon filaire. Un atome émis par la cible traverse la chambre et s'adsorbe soit sur le substrat, soit sur une paroi de la chambre ou sur la cible elle-même. Du fait de la relative importance de la surface de la cible, la probabilité qu'un atome pulvérisé revienne s'adsorber sur la cible elle-même est non négligeable. Cette géométrie « confinée » permet d'améliorer le taux de transfert entre la cible et le substrat, ce qui permet une vitesse de dépôt accrue comparée au dépôt réalisé avec une cible plane. Pour cette configuration les auteurs ont estimé à partir de valeurs expérimentales, que pour un dépôt de 50 nm de cuivre, une vitesse de défilement du fil de 2,8 m/min à 28 m/min était possible. Bien que prometteuses, les recherches sur cette technique ont été abandonnées par leurs auteurs. La vitesse de défilement et la vitesse de dépôt sont des paramètres très importants d'un point de vue industriel. Si la vitesse de

dépôt est trop faible, les applications potentielles sont très limitées. Par ailleurs, la géométrie ICM impose une cible cylindrique. La réalisation d'une telle cible dans un matériau céramique peut s'avérer délicate.

En 1997, Kaneto *et al.* ont repris cette technique et conçu un prototype de traitement pour fil par ICM [134]. Ces auteurs ont étudié deux types de géométries d'électrodes. La première configuration est représentée sur la Figure 3-1 (A). Elle consiste à utiliser une géométrie de type ICM classique avec une cible cylindrique prise en sandwich entre deux anodes. La seconde géométrie utilise une seule anode et une cible composée d'un cylindre et d'un cône insérés dans des bobines magnétiques, cf Figure 3-1 (B). Les auteurs font l'hypothèse que les électrons du plasma sont réfléchis par la surface du cône chargé négativement. Cette géométrie permet de s'affranchir de l'utilisation d'une anode. En revanche, le confinement magnétique des électrons n'est pas optimal : les lignes de champs ne se referment pas au voisinage de la cible (cf Figure 3-1), ce qui permet aux électrons du centre de la chambre de facilement diffuser. Le plasma n'est donc pas confiné sur la surface de la cible comme dans un dispositif magnétron plan classique. Ceci permet de collecter plus de courant lors de l'application d'une tension de polarisation sur le fil, mais la vitesse de pulvérisation est moindre en raison de la plus faible densité d'ions au voisinage de la cible. Dans les deux géométries, les bobines de fil à traiter sont placées directement dans l'enceinte sous vide, ce qui implique une ouverture du réacteur pour récupérer les fils traités. Des solénoïdes sont utilisés afin de générer le champ magnétique. Les auteurs ont montré que dans les deux géométries, la



**Figure 3-1 : Schéma d'un prototype de dépôt au défilé de fil par technique ICM dans deux configurations. (A et B) Le grand diamètre de la cible est de 70 mm (B) d'après [134]**

densité de courant de cible augmente avec le courant traversant les solénoïdes, ainsi qu'avec la tension et la pression.

La configuration de la Figure 3-1 (A) a été utilisée pour réaliser un dépôt de titane sur un fil de tungstène de 160  $\mu\text{m}$  de diamètre et dans une atmosphère de 6,7 Pa d'argon. L'épaisseur du dépôt est constante sur toute la circonférence du fil. La vitesse de dépôt est de 96 nm/min. La microstructure du dépôt présenterait les caractéristiques de la zone 3 du diagramme de zone de structure, cf Figure 2-15. Les auteurs suggèrent ainsi que la température du fil dans ces conditions est particulièrement élevée. La présence de contaminants peut également engendrer des ségrégations chimiques pouvant provoquer des modifications structurales et microstructurales [108]. L'utilisation de substrats sensibles à une température élevée, tels que les matériaux polymères, est donc impossible avec ces deux géométries de cible proposées.

En 2004, Amberg *et al.* ont développé un prototype de géométrie ICM pour le dépôt de couches minces sur des fils au défilé [135]. La particularité de ce prototype est de permettre le contrôle de l'intensité du champ magnétique à l'aide d'aimants permanents. Dans la configuration que ces auteurs proposent, l'intensité du champ magnétique ou le débit de gaz n'ont pas d'influence significative sur la vitesse de dépôt. Le substrat (i.e. le fil) est situé à 8 cm de la cible. Lorsque le fil est immobile, sa température est comprise entre 150°C et 450°C, selon la puissance injectée dans le plasma. Par ailleurs, un thermocouple immobile placé à seulement 1 cm de la cible indique une température de 1000°C. Sur cette configuration une cible d'argent a été utilisée afin de réaliser des dépôts d'argent ayant des fonctionnalités biologiques (antiseptiques). La vitesse de dépôt maximale est obtenue pour une excitation électrique en courant continu et peut atteindre jusqu'à 1800 nm/min lors de la pulvérisation dans une atmosphère de 2,5 Pa d'argon. Une micrographie de la coupe d'un fil indique que le dépôt possède une épaisseur relativement constante sur toute la circonférence du fil. Ce travail montre l'intérêt d'éloigner le substrat de la cible afin de minimiser sa température. Dans cette configuration, le dépôt sur certains types de polymères est donc possible.

La géométrie ICM a d'autre part été utilisée par de nombreux autres auteurs pour déposer des matériaux en couches minces tels que des supraconducteurs à haute température critique ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [136] ou des couches dures résistantes à l'abrasion et à la corrosion ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [137].

Les différents travaux résumés ici montrent l'importance de certains paramètres, tels que la maîtrise de la température du substrat et la vitesse de défilement mais indique qu'aucune étude n'a été faite sur la possibilité de dépôt de ZnO piézoélectrique sur fil. Toutes ces informations compilées sur cette technique ICM serviront à la rédaction du cahier des charges d'un nouveau prototype de principe différent.



Si la géométrie ICM semble la plus évidente pour le dépôt sur fil, elle présente certains inconvénients :

- elle implique une température du fil trop élevée pour le dépôt sur fil polymères,
- elle ne permet pas l'ajustement de la distance cible-substrat,
- la vitesse de dépôt semble dépendre de la géométrie de la chambre [134] et
- la forme cylindrique creuse de la cible rend peu aisée la réalisation d'une cible en matériau céramique.

Toutes ces critiques seront prises en compte pour concevoir notre propre prototype.

## 3.2 Cahier des charges de notre prototype

Afin de contourner les limites identifiées au paragraphe précédent, un nouveau prototype de dépôt au défilé a été réalisé. Ce prototype a pour objectif de réaliser des dépôts de couches minces sur fils par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance. Cette technique permet en effet de déposer des matériaux métalliques et céramiques sous forme de couches minces. Le choix de la technique HiPIMS est motivé au paragraphe 2.1.

Afin de s'adapter aux contraintes de production industrielle, et d'augmenter la vitesse de production, le traitement est réalisé au défilé. Dans ces conditions, le fil se déplacera continuellement dans la chambre et les deux bobines de stockage du fil sont à l'extérieur de l'enceinte de traitement. Cette solution a l'avantage d'éviter l'ouverture de l'enceinte à chaque traitement et donc de limiter les opérations de maintenance. Par ailleurs, les bobines n'ont pas besoin d'être placées sous vide, ce qui permet de réduire le volume à pomper.

Le dépôt réalisé doit présenter une excellente uniformité de l'épaisseur sur toute la circonférence du fil. Le fil doit pouvoir défiler à une vitesse comprise entre 0,1 cm/min et 100 cm/min. Le procédé de dépôt doit permettre d'utiliser une tension de polarisation du fil de 300 V par rapport à la masse.

Le prototype à concevoir doit également minimiser le risque de rupture des fils. Les travaux de maintenance doivent pouvoir être réalisés aussi rapidement que possible et avec un minimum de moyens techniques.

Le prototype doit permettre le pompage de la chambre jusqu'à  $10^{-5}$  Pa, avec mesure de la pression. Lors de la phase de dépôt, le gaz plasmagène (argon) et le gaz réactif (oxygène) doivent pouvoir être injectés. La pression de la chambre doit être régulée.

La technique de dépôt retenue étant la pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance, les signaux courant-tension de chaque magnétron doivent être accessibles et visualisables. L'amorçage du plasma doit pouvoir être contrôlé visuellement à l'aide d'un hublot. Après une étude bibliographique effectuée sur la technique HiPIMS, quatre critères de choix pour un générateur HiPIMS ont été formulés :

1. tension maximale de sortie d'au moins 1 kV
2. courant maximal de sortie d'au moins 1 kA
3. durée maximale de l'impulsion d'au moins 300  $\mu$ s
4. la pulvérisation de deux cibles en simultané (bipolaire) devra être possible

Les 3 premiers critères sont nécessaires pour offrir la possibilité d'atteindre l'auto-pulvérisation entretenue pour un grand nombre de matériaux. Le dernier critère a été défini lors d'essais préliminaires en régime réactif. Une alimentation bipolaire permet de fortement limiter le nombre d'arcs pendant le dépôt.

Afin de permettre l'étude des mécanismes de croissance des couches minces, la température du fil pendant le dépôt doit pouvoir être mesurée.

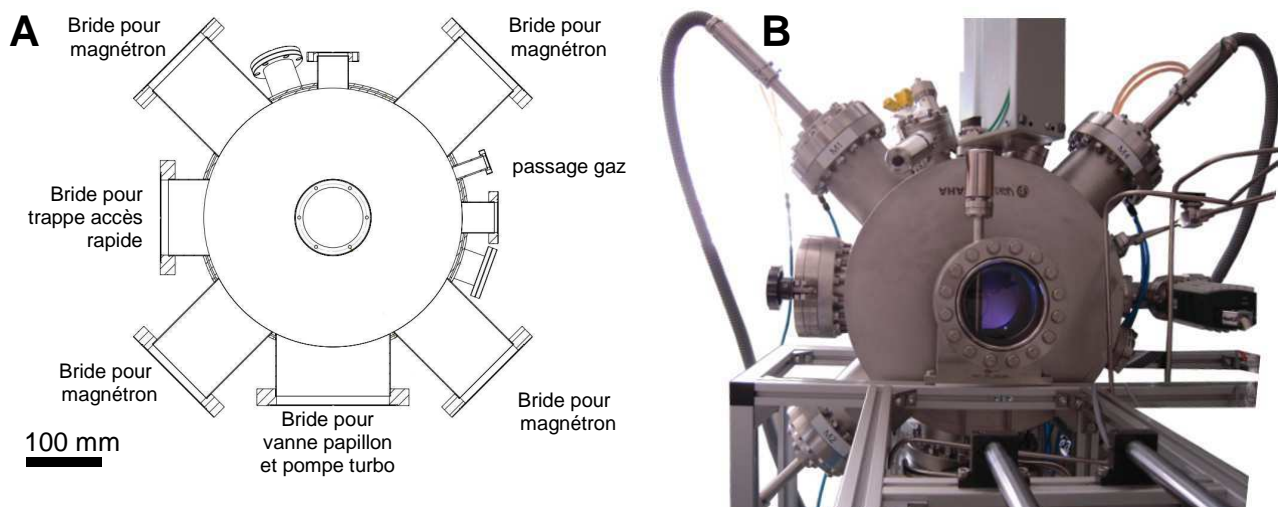
## **3.3 Solutions retenues**

### **3.3.1 Chambre de dépôt**

Afin d'obtenir un dépôt d'une épaisseur constante sur toute la circonférence du fil, il est nécessaire de disposer d'un flux de dépôt isotrope. L'état de l'art réalisé au paragraphe 3.1 a permis de lister les avantages et les inconvénients de la géométrie ICM. Cette configuration permet à la fois d'obtenir un flux de dépôt isotrope et une vitesse de dépôt élevée. Dans le cas d'une configuration magnétique permettant un confinement efficace des électrons, il n'y a pratiquement pas d'érosion préférentielle et donc pas de zone de forte érosion. À la fin de vie d'une cible, pratiquement toute la cible est utilisée. La géométrie confinée permet également un bon transfert de matériau entre la cible et le substrat. Dans le cas de l'utilisation de matériaux chers, ceci limite les pertes par dépôt sur les parois de la chambre. Cependant, dans cette configuration, le diamètre de la cible est fixe et le contrôle de la charge thermique limitée aux paramètres électriques du plasma et à l'atmosphère de dépôt. Or, l'état de l'art et nos essais préliminaires montrent clairement que la température du substrat doit pouvoir être facilement ajustée afin de permettre l'utilisation de fil en polymère. Le contrôle de la température du substrat est également important afin de réaliser différentes microstructures de dépôt, cf Figure 1-12.

Au regard des critiques formulées sur l'usage de la technique ICM il a été choisi d'utiliser plusieurs magnétrons plans classiques équipés de cibles circulaires comme principe de base du prototype. Ces magnétrons sont installés de façon à ce que leur axe de symétrie soit concourant en un point lieu de défilement du fil. L'intérêt de cette solution est de permettre le contrôle de la distance entre la cible et le substrat pour ainsi maîtriser la charge thermique et d'autre part de permettre d'utiliser des cibles de géométrie simple. L'utilisation de plusieurs magnétrons permet par ailleurs l'usage simultané de cibles de matériaux différents. Ceci permet également de choisir le mode d'excitation électrique le mieux adapté pour chaque cible. Cette configuration offre une grande flexibilité dans la composition des matériaux à déposer. L'utilisation de plusieurs magnétrons permet l'utilisation d'une pulvérisation de type bipolaire, bien adaptée aux dépôts d'oxydes. En comparaison avec une géométrie ICM, la surface totale des cibles est moindre, ce qui réduit la vitesse de dépôt. Dans le cas de l'utilisation de magnétrons plans, toute la cible ne pourra être utilisée en raison de l'érosion préférentielle. De plus, cette solution possède une géométrie ouverte engendrant une perte supplémentaire de matière due au dépôt sur les parois du réacteur. Toutefois, cette solution est relativement simple à mettre en œuvre. Le surcoût lié à l'acquisition de magnétrons commerciaux est modéré face au coût de développement d'une géométrie ICM bien adaptée à notre application.

L'utilisation d'un seul magnétron aurait produit un dépôt d'épaisseur non uniforme sur la circonférence du fil. Un procédé bipolaire nécessite d'installer un nombre paire de cibles. Afin de maximiser la vitesse de dépôt et son homogénéité, quatre magnétrons ont été installés selon un montage en croix, cf Figure 3-2 (A). Des brides ont été prévues pour les différentes fonctions de service. Le fil est placé dans l'axe de symétrie de la chambre, i.e. au centre de la chambre sur la vue en coupe de la Figure 3-2 (A). La Figure 3-2 (B) présente la chambre avec un hublot monté à la



**Figure 3-2 : Plan de la chambre de dépôt en coupe (A) et photo de l'enceinte de dépôt (B)**

place du pompage différentiel aval afin de permettre une visualisation de la décharge.

Les magnétrons retenus sont de type Torus commercialisés par la société Kurt J. Lesker utilisant des cibles d'un diamètre de 2". Ces magnétrons possèdent une configuration magnétique équilibrée, permettant de réaliser un piège électromagnétique le plus efficace possible pour confiner les électrons le plus près possible de la cible. Une configuration magnétique déséquilibrée aurait conduit à laisser des électrons rapides s'échapper plus facilement de la cible et à participer de façon importante au chauffage du substrat.

Les supports de cible sont protégés via une feuille de graphite insérée entre le support de cible et la cible. Le graphite a été choisi car c'est le matériau présentant un des plus faibles coefficients de pulvérisation tout en ayant une conductivité thermique et électrique satisfaisante. Ceci permet d'utiliser les cibles complètement sans avoir à craindre de pulvériser le porte-cible. La détection de la fin de vie de la cible peut être réalisée en suivant l'intensité des raies d'émission optiques du carbone.

Le diamètre de la chambre de dépôt a été choisi de manière à permettre une distance cible-substrat maximale de 20 cm. Cette grande distance a volontairement été choisie afin de pouvoir minimiser la charge thermique du substrat.

Afin de maximiser la vitesse de traitement et donc la vitesse de dépôt, il est nécessaire d'injecter une puissance élevée dans le plasma. Pour éviter un échauffement trop important de l'enceinte sous vide, les parois de l'enceinte sont refroidies.

L'enceinte sous vide a été conçue en collaboration avec les ingénieurs en construction mécanique de notre département à partir du cahier des charges défini. La réalisation a été confiée à la société Vacuum Praha. Le nombre et le diamètre des brides ont été choisis afin de permettre le passage de tous les équipements prévus dans notre cahier des charges. Des brides supplémentaires ont également été ajoutées pour permettre de futures caractérisations in-situ du plasma ou des films déposés. L'enceinte sous vide étant décrite, les solutions techniques de contrôle de l'atmosphère de dépôt sont présentées.

### **3.3.2 Contrôle de l'atmosphère de dépôt**

Le contrôle de l'atmosphère de dépôt est réalisé grâce à un groupe de pompage, un système d'injection de gaz, des jauges de pression et une vanne papillon permettant de réguler la vitesse de pompage et donc la pression. Tous ces équipements permettent de choisir la composition et la pression de l'atmosphère de dépôt.

Le groupe de pompage est composé d'une pompe primaire sèche *Triscroll 300* de la société Varian d'une capacité de pompage de 3,5 L/s, d'un pompage secondaire avec une pompe

turbomoléculaire sèche Varian *TV551* d'une capacité de pompage de 550 L/s (pour le N<sub>2</sub>). La sortie de la pompe primaire est connectée au réseau d'évacuation de pompage du laboratoire. Le groupe de pompage a été dimensionné pour atteindre un vide résiduel dans l'enceinte de 10<sup>-5</sup> Pa. Les deux systèmes de pompage différentiel permettant l'introduction et l'extraction du fil traité au défilé (cf Figure 3-3) sont constitués d'une seule pompe sèche Varian *SH 110*.

Deux gaz sont utilisés dans ce procédé : l'argon pour la génération du plasma et la pulvérisation et un gaz réactif. L'objectif de notre étude étant la synthèse de couche d'oxyde de zinc, le gaz réactif utilisé sera l'oxygène. Dans le but de limiter la formation d'arcs sur les cibles, le gaz plasmagène (i.e. : l'argon) est injecté de façon annulaire sur chacun des quatre magnétons. L'oxygène est, quant à lui, injecté dans la chambre en un point, cf Figure 3-2 (A). Le flux des gaz injectés dans l'enceinte est assuré par des débitmètres massiques MKS *1179*. La commande de ces équipements est effectuée par un contrôleur MKS *PR4000*. Le calibre des débitmètres (50 sccm) a été choisi afin de disposer d'une gamme de flux suffisante pour des dépôts d'oxyde à grande vitesse. En effet, le débit d'oxygène nécessaire à la saturation complète en oxygène des couches déposées augmente avec la vitesse de dépôt. Dans la mesure où la chambre de dépôt comporte deux microfuites maîtrisées par un pompage différentiel, les gaz n'ont pas à être d'une grande pureté. Ainsi, des gaz d'une pureté de 4.6N correspondant à une pureté de 99,996 % vol ont été utilisés.

La pression dans la chambre de dépôt est mesurée à l'aide d'une jauge Leybold *ITR 90*. Cette jauge est capable de mesurer de façon continue la pression dans une gamme s'étendant de la pression atmosphérique jusqu'à une pression de 10<sup>-10</sup> mBar. Elle intègre une jauge de type Pirani (mesure de la conductivité thermique du gaz) et une jauge de type Bayard-Alpert utilisant l'ionisation du gaz résiduel. Ces deux types de jauges sont dépendantes de la nature du gaz utilisé. Une jauge de pression indépendante de la nature des gaz (ex : jauge capacitive) serait plus appropriée. Cependant, la valeur moyenne de la pression dans l'enceinte fournie par la jauge est seulement indicative. En effet, pour une décharge pulsée de forte puissance, la pression peut varier de façon brutale lors de l'impulsion de tension, cf 2.2.4.3.

La jauge de pression a été placée à 90° en sortie d'un coude, afin de minimiser la perturbation occasionnée par les ions issus de la décharge HiPIMS. Les deux chambres de pompage différentielles ont été équipées de jauge de pression Vacom *TTR 90*, reposant sur une conception de type Pirani. La lecture de la pression est réalisée par un triple lecteur de jauge *Center three* de la société Oerlikon.

Enfin, la régulation de pression est assurée par une vanne papillon VAT *Series 612*. Sa commande est effectuée par le logiciel du fournisseur. La pression est lue à l'aide de la sortie analogique du lecteur de jauge de pression.

Afin de compléter la présentation de notre dispositif de dépôt, la partie suivante décrit les principes techniques liés au traitement du fil au défilé.

### 3.3.3 Caractéristiques techniques liées aux dépôts sur fil au défilé

Afin de permettre le défilement continu du fil dans l'enceinte de dépôt, des capillaires équipés de pompe différentiel ont été installés en amont et en aval de la chambre de dépôt.

Notre système comprend deux capillaires dénommés « capillaire 1 » pour l'entrée du fil et « capillaire 2 » pour l'extraction du fil, respectivement de longueur 35 cm et 24 cm. La longueur des capillaires et leur conductance ont été dimensionnées afin d'atteindre une pression résiduelle dans la chambre de dépôt de  $10^{-5}$  Pa. Le diamètre intérieur des capillaires est de 300  $\mu\text{m}$  afin de permettre le passage d'un fil de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les deux capillaires sont équipés d'une chambre de pompage différentielle dont le volume a été réduit au strict minimum. Les deux chambres de pompage différentiel amont et aval utilisent la même pompe primaire permettant d'atteindre dans ces « sas » de transfert une pression résiduelle de 30 Pa. Le dispositif de pompage différentiel aval est présenté sur la Figure 3-3.

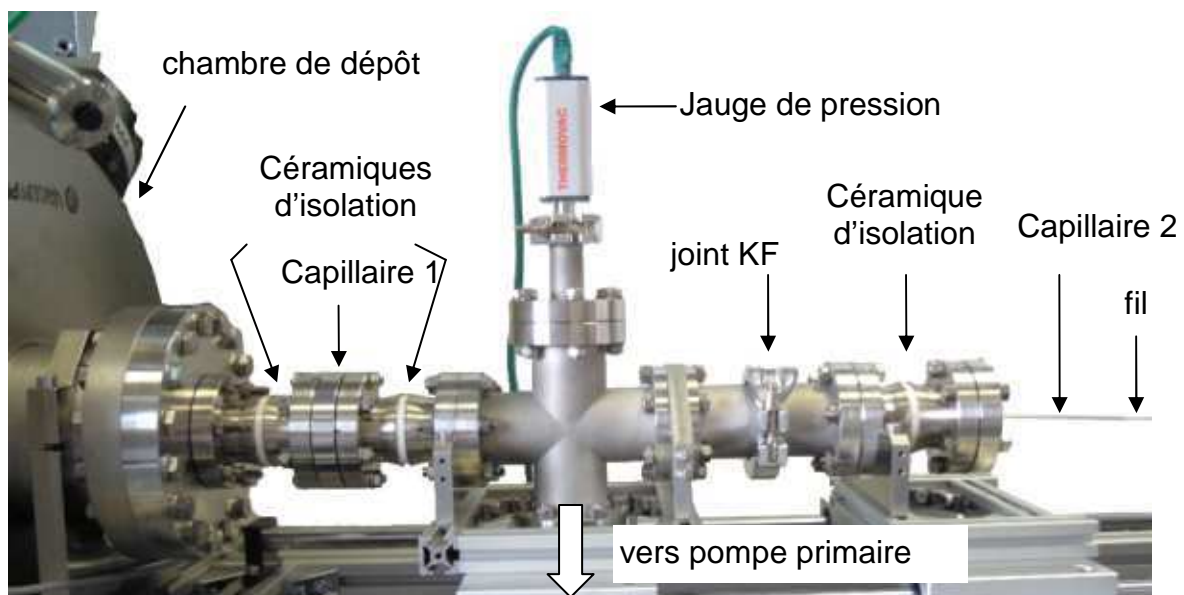


Figure 3-3 : Photo du système de pompage différentiel du capillaire de sortie du fil

Afin de limiter le risque de rupture du fil, la tension mécanique du fil a été minimisée en alignant les capillaires d'entrée-sortie. Le diamètre des fils que nous aurons à traiter a été choisi égal à 250  $\mu\text{m}$  pour pouvoir supporter une charge thermique raisonnable. En cas de rupture du fil, plusieurs brides KF permettent une intervention rapide et sans outil. Le fil ainsi que toutes les pièces conductrices qui sont en contact avec lui sont isolées électriquement de la masse afin de pouvoir appliquer une tension de polarisation au fil. Pour ce faire, des céramiques d'isolation en alumine ont été utilisées.

L'utilisation de capillaires permet d'utiliser pratiquement tous les types de substrats : fil métallique, polymère ou céramique. Il est par exemple possible de traiter des fibres optiques ou des fibres de carbone. La seule restriction est l'utilisation d'un fil sans pliure et de diamètre adapté au diamètre intérieur des capillaires. Livrés en bobine, certains types de fils ne sont pas assez souples pour être introduits dans les capillaires. Pour cette raison, il n'a pas été possible d'introduire dans notre enceinte de dépôt des fils d'alliage de thermocouple (Alumel/Chromel) en lieu et place des fils à traiter, cf 3.3.5. Afin de quantifier la contamination générée par les microfuites « capillaires », la composition de l'atmosphère résiduelle a été analysée, cf 3.4.3.

Le défilement du fil est réalisé à partir de deux bobines actionnées par des moteurs à courant continu Deben *Sprite multiaxis stage controler* comprenant un moteur de défilement ainsi qu'un boîtier de contrôle. L'interface utilisateur tient compte du diamètre des bobines et permet de contrôler la vitesse de défilement, ainsi que la tension du fil. La gamme de vitesses de défilement s'étend de 0,3 cm/min à 10 m/min. Afin de minimiser le risque de rupture du fil, les deux moteurs entraînant les bobines sont synchronisés et le traitement du fil n'est réalisé qu'en un seul passage dans la chambre. Cette dernière mesure permet également de limiter la contamination de l'atmosphère de dépôt.

Les générateurs électriques permettant la polarisation du fil et l'alimentation du plasma sont décrits au paragraphe suivant.

### 3.3.4 Alimentation électrique

À partir des contraintes du cahier des charges établi précédemment, seul le générateur HiPIMS commercialisé par la société Melec sous la référence *SPIK 2000A* convient pour notre application. Le générateur retenu possède deux sorties indépendantes de la masse (« E1 » et « E2 »)

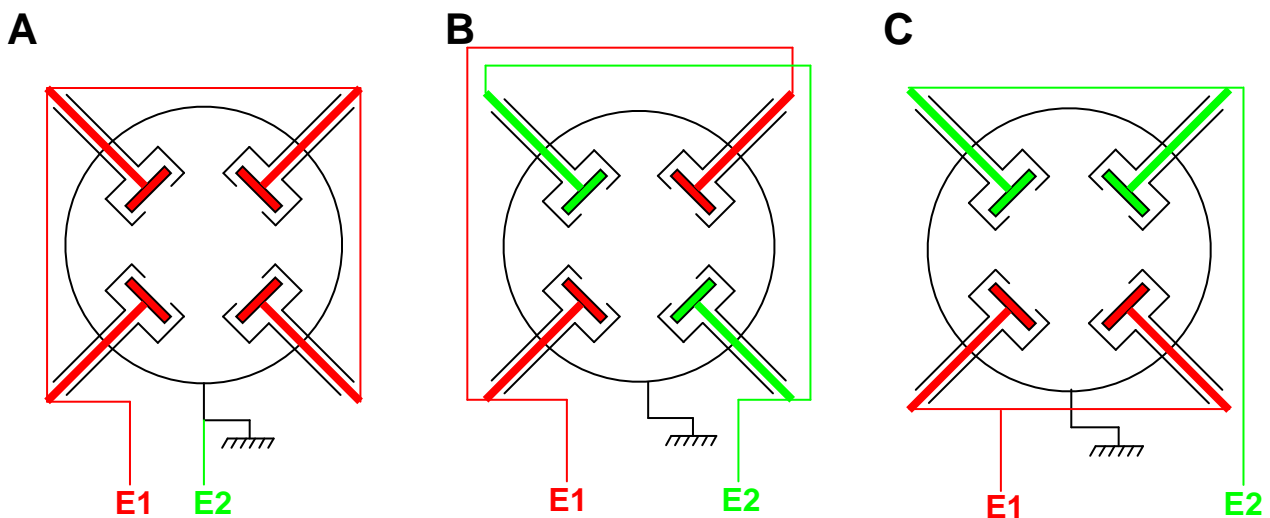
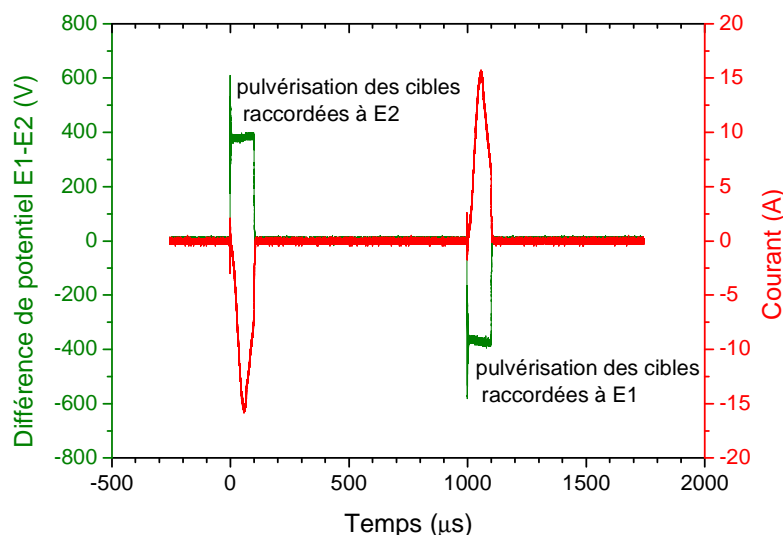


Figure 3-4 : Schéma des différentes configurations électriques possibles des magnétons, en pulvérisation unipolaire (a), bipolaire adjacente (b) ou bipolaire opposée (c)

permettant plusieurs configurations d'alimentation des magnétons, représentées sur la Figure 3-4. La configuration présentée sur la Figure 3-4 (A) est nécessaire pour la pulvérisation en dcMS ou en HiPIMS en régime unipolaire négatif. Dans cette configuration, tous les magnétons sont électriquement en parallèle. Les configurations exposées aux Figure 3-4 (B) et (C) sont utilisées dans le cas de la pulvérisation bipolaire.

Un exemple de chronogramme du courant et de la tension pour une configuration bipolaire est présenté sur la Figure 3-5. Le courant mesuré est celui traversant les conducteurs notés « E1 » et « E2 » sur les Figure 3-4. La tension mesurée correspond à la différence de potentiel entre les bornes « E1 » et « E2 ». Deux impulsions de tension de signes opposés sont représentées. Une cible est pulvérisée lorsqu'elle est soumise à un potentiel négatif. Pour une impulsion de tension positive (i.e.  $E1 - E2 > 0$ ), les cibles connectées au conducteur « E2 » seront pulvérisées. Réciproquement, les cibles reliées à « E1 » seront pulvérisées lors d'une impulsion de signe positif. Dans le cas de la pulvérisation de type unipolaire, le chronogramme de tension de la cible par rapport à la masse ne possède que des impulsions négatives.

Une sonde Stanges CT 2-0.1W supportant un courant crête de 1 kA a été installée afin de déterminer la valeur instantanée du courant total injecté dans le plasma. La bande passante de l'équipement est de 1 Hz à 20 MHz. Une bande passante élevée a été retenue dans le but de permettre la visualisation des arcs. L'alimentation HiPIMS étant de type bipolaire, une sonde de tension différentielle a été employée. La sonde retenue est une sonde Tektronix P5203, permettant de mesurer une tension jusqu'à 1,3 kV (mode commun), la bande passante est de 100 Mhz.



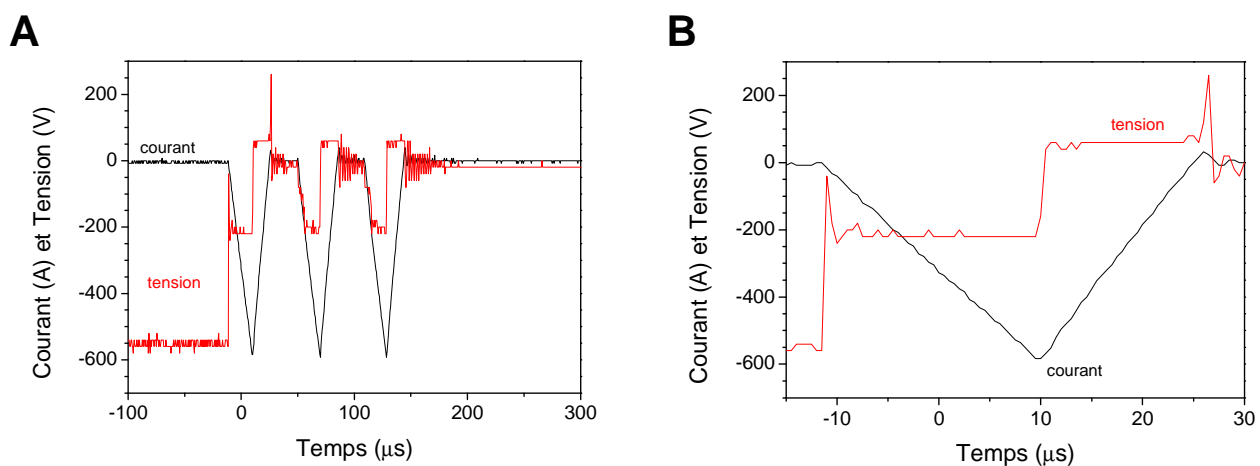
**Figure 3-5 : Chronogramme de la différence de potentiel (E1 – E2) et du courant pour une configuration bipolaire**

Afin de visualiser le courant et la tension de l'impulsion de haute puissance, la sonde de tension différentielle et la sonde de courant mesurant le courant total sur l'ensemble des magnétons ont été connectées à un oscilloscope Lecroy *Wavesurfer 44Xs* d'une bande passante de 400 Mhz et



d'une profondeur mémoire de 10 Mpoints. Un second oscilloscope Agilent *DSO1024* d'une bande passante de 200 Mhz a été utilisé afin de vérifier l'équilibre de consommation de la puissance entre les magnétons. Le courant de polarisation du substrat, c'est-à-dire le courant collecté par le fil immergé dans le plasma, a été mesuré à l'aide d'une sonde Tektronix *TCP A300* d'un calibre de 50 A et d'une bande passante allant de la composante continue à 100 MHz.

À titre d'exemple, le chronogramme de la Figure 3-6 (A), montre le comportement de l'alimentation électrique lors d'un arc. Dès que le courant seuil est franchi, ici 500 A, le générateur HiPIMS coupe la tension. Pendant l'arc, le courant est linéaire et la tension constante. Ce comportement est caractéristique de la variation de tension aux bornes d'un solénoïde. Si la résistance du câble est négligée, il est possible d'estimer la valeur de l'inductance de la ligne à partir de la mesure de la pente négative du courant ( $-27 \text{ A}/\mu\text{s}$ ) et de la tension associée ( $-220 \text{ V}$ ). Dans ce cas, l'inductance de la ligne est d'environ  $8 \mu\text{H}$ . Le même calcul sur la pente positive du courant ( $38 \text{ A}/\mu\text{s}$ ) et la tension ( $60 \text{ V}$ ) donne une valeur similaire d'inductance. Cette valeur correspond à l'inductance des 8 m de câbles tressés de type Multi-Contact Silistrom SILI-S de section  $35 \text{ mm}^2$ .



**Figure 3-6 : Exemple de chronogrammes du courant et de la tension lors d'un arc électrique pour des impulsions de 100 µs répétées à une fréquence de 1 kHz (A). La figure (B) présente un agrandissement d'un arc. La puissance moyenne est de 400 W. L'atmosphère de dépôt est de 2 Pa et est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon.**

Si la connaissance des profils d'intensité du courant permet d'obtenir des informations qualitatives sur les caractéristiques du plasma (cf 2.2.4.1), la détermination de la température du fil est nécessaire afin d'interpréter les résultats que nous obtiendrons sur l'étude des différentes microstructures des dépôts en fonction des paramètres de traitement (cf 2.3.2).

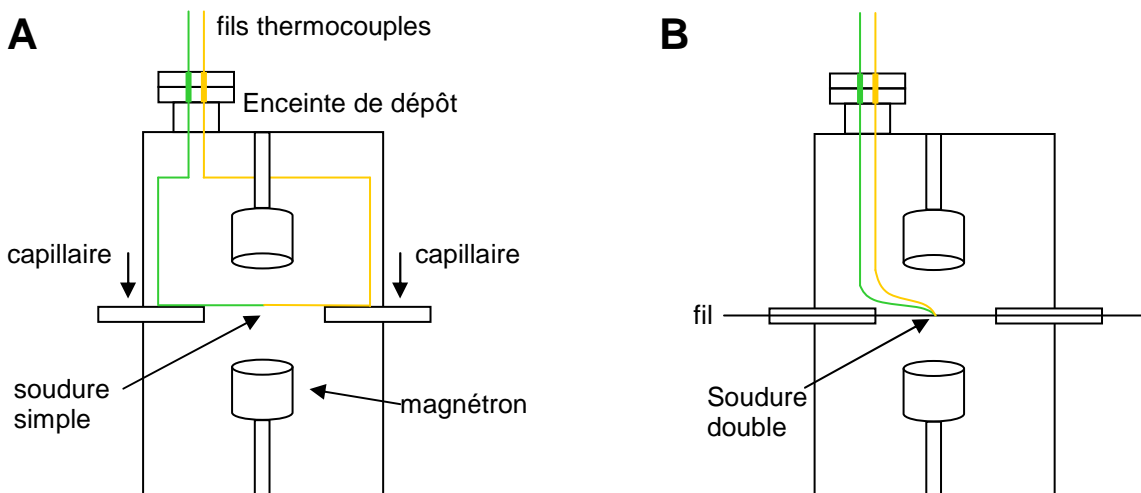
### 3.3.5 Mesure de la température des fils

La température du fil durant le dépôt a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K. L'insertion de fils de thermocouple étant impossible dans les capillaires, les fils de thermocouple ont été fixés aux capillaires à l'intérieur de l'enceinte et à l'aide de ruban adhésif en polyimide

(kapton), cf Figure 3-7 (A). Afin de pouvoir mesurer le profil de température selon l'axe de la chambre, un second montage a été réalisé. Dans ce cas, le thermocouple est soudé latéralement sur un fil en acier inoxydable servant de substrat pour cette étude, cf Figure 3-7 (B).

Le diamètre des fils de thermocouple a été choisi identique à celui du fil d'acier inoxydable utilisé lors des dépôts de manière à se rapprocher le plus possible de la configuration thermique du fil à traiter. Les deux fils de thermocouple en alliage Alumel et Chromel, proviennent de la société GoodFellow et sont dotés d'un revêtement isolant électriquement. En revanche, les soudures sont électriquement conductrices et non revêtues d'isolant.

Les soudures chaudes ont été réalisées à l'aide d'un poste à souder à impulsions électriques. Cette opération délicate a été effectuée au moyen d'une impulsion unique de 700 A. Les soudures ont été validées en mesurant la température de l'eau bouillante et celle d'un mélange eau-glace. Les deux valeurs des températures de références ont été mesurées avec succès, validant ainsi les deux types de soudures réalisés. Les fils de thermocouple sont connectés à un lecteur de thermocouple JUMO *di08*.



**Figure 3-7 : Schéma en coupe de l'enceinte de dépôt. Montage utilisé pour mesurer la température au centre de la chambre (A) et pour mesurer le profil de température longitudinal (B)**

Au terme de la description des solutions retenues, quelques photos permettent d'obtenir une vision d'ensemble du prototype.

### 3.3.6 Vue d'ensemble du prototype

La Figure 3-8 donne une vue d'ensemble du prototype. Sur cette photo, la baie électrique de gauche comprend tous les contrôleurs des différentes fonctions de services. La baie de droite est le générateur HiPIMS. A droite se trouve le prototype de dépôt, détaillé sur la Figure 3-9.



**Figure 3-8 : Vue d'ensemble du prototype**

Sur la Figure 3-9, les débitmètres d'eau sont installés sur la gauche du prototype, au centre du prototype se trouve la chambre de dépôt sous vide. A droite de la chambre de dépôt est installé le panneau de gestion des gaz. Enfin, les bouteilles de gaz sont installées à l'extrême droite du prototype.



**Figure 3-9 : Photographie du prototype de dépôt. Ici les systèmes de pompage différentiels ne sont pas montés sur la chambre de dépôt**

La Figure 3-10 est une photographie en coupe du plasma. En fonctionnement normal, le fil est placé au centre de la chambre. Les zones de fortes intensités lumineuses sont à proximité immédiate des magnétons, indiquant que le plasma y est confiné. Sur la Figure 3-10, l'intensité de l'émission optique des espèces excitées dans le plasma décroît avec l'éloignement des cibles. Cette

intensité semble se stabiliser à partir d'une distance de 5 cm environ entre les cibles et le fil. Il est possible de conclure à partir de cette photographie que l'environnement immédiat du fil contient des espèces excitées, mais aucune information sur la présence d'ions ne peut être obtenue. La présence d'espèces excitées loin de la surface des cibles indique la présence d'électrons non confinés par le piège magnétique que constituent les systèmes magnétrons.



**Figure 3-10 : Vue en coupe du plasma pour une puissance de 400 W avec une atmosphère de 2 Pa obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 33 % d'oxygène dans l'argon. La durée des impulsions est de 20  $\mu$ s, répétées avec une fréquence de 2 kHz. La configuration électrique est de type bipolaire (cf Figure 3-4 (B))**

Le cahier des charges et les solutions techniques retenues pour réaliser le prototype ont été présentées. Il est dès lors important de vérifier si les choix technologiques permettent d'atteindre les spécifications du cahier des charges. Les limites de fonctionnement du prototype sont maintenant étudiées lors d'une caractérisation préliminaire du prototype.

## **3.4 Caractérisation préliminaire du prototype**

### **3.4.1 Avant propos**

Cette étude expérimentale préliminaire a pour objectif de valider les choix technologiques effectués précédemment pour atteindre les objectifs du cahier des charges. L'homogénéité angulaire du dépôt et la contamination de l'atmosphère de dépôt ont donc été caractérisées.

Avant de mener une étude sur la croissance de couches minces par pulvérisation magnétron par impulsions de haute puissance, il est indispensable de caractériser certains paramètres de cette nouvelle chambre de dépôt. Pour cela, les gammes de pressions et de puissances utilisables ont été déterminées. Le comportement de la chambre en fonction du débit d'oxygène a été étudié. L'étude bibliographique menée au paragraphe 2.2.4.5 a montré que l'auto-pulvérisation entretenue était un phénomène très important dans une décharge HiPIMS. Ainsi, la tension de seuil d'auto-pulvérisation entretenue a été évaluée. Enfin, la température du fil pendant le dépôt est un paramètre très important susceptible d'intervenir sur les mécanismes de croissance. La température du fil a donc été mesurée pour un grand nombre de conditions de dépôt.

La caractérisation du prototype débute par la vérification des performances définies par le cahier des charges, notamment celles portant sur l'homogénéité du dépôt.

### 3.4.2 Homogénéité angulaire des épaisseurs de dépôt

Afin de vérifier l'uniformité de l'épaisseur des dépôts sur toute la circonférence du fil, un dépôt exceptionnellement épais ( $23 \mu\text{m}$ ) a été réalisé. L'échantillon a ensuite été enrobé dans une résine époxy à faible retrait Struers *EpoFix*. Un polissage mécanique d'une section du fil recouvert a été effectué à l'aide de disques en carbure de silicium jusqu'à une qualité de type « poli miroir ». Un microscope optique Olympus *BX51* a été utilisé pour vérifier l'homogénéité angulaire.

Une vue en coupe du dépôt sur le fil est présentée sur la Figure 3-11 (A). D'un point de vue qualitatif, le dépôt présente une épaisseur constante sur toute la circonférence du fil. L'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la position sur la circonférence du fil est présentée sur la Figure 3-11 (B). Le dépôt est légèrement plus épais sur deux zones espacées de  $90^\circ$ , ce qui suggère que deux magnétons absorbent légèrement plus de puissance que les deux autres. Cependant, la variation totale de l'épaisseur du dépôt sur toute la circonférence du fil est de seulement 9 % ( $2\sigma$ ). La bonne homogénéité angulaire valide le choix d'utiliser quatre magnétons circulaires positionnés à  $90^\circ$  les uns des autres. Ce résultat indique également que la répartition de la puissance entre les quatre magnétons est correctement équilibrée. L'uniformité de l'épaisseur des dépôts peut être également attribuée aux valeurs relativement élevées de la pression totale (2 Pa) et de la distance cible-substrat (8,8 cm).

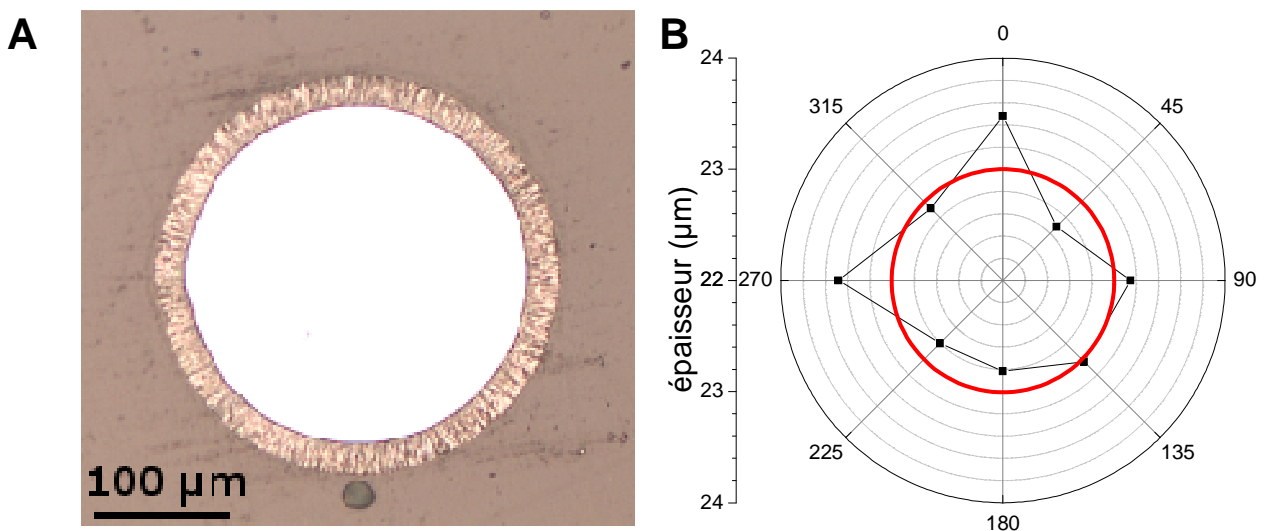


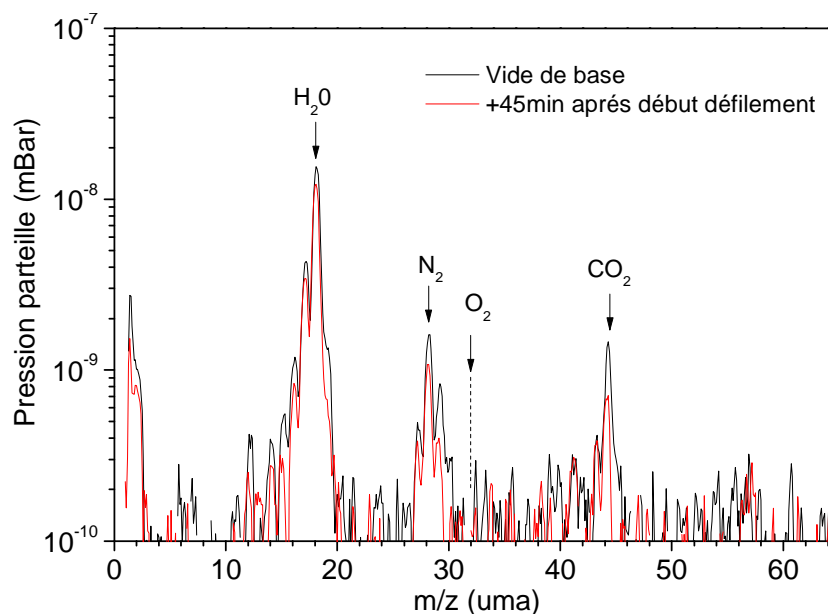
Figure 3-11 : Vue en coupe d'un fil de  $250 \mu\text{m}$  de diamètre recouvert d'une couche de ZnO, grandissement de 20 X (A). Épaisseur du dépôt en fonction de la position circumférentielle (B). Le cercle rouge représente la moyenne de l'épaisseur. Conditions de dépôt : puissance de 400 W, atmosphère de dépôt est de 2 Pa et est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon, impulsions de  $80 \mu\text{s}$ , fréquence des impulsions 1 kHz, distance cible-substrat de 8,8 cm, configuration électrique mode c. Vitesse de dépôt de 107 nm/min.

La couche de ZnO est suffisamment épaisse pour permettre la mesure de son épaisseur à l'aide d'un microscope optique. En revanche, la plupart des couches déposées au cours de cette étude auront une épaisseur beaucoup plus faible, de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , cf 2.5.1. Par conséquent, dans la majorité des cas, l'épaisseur des couches sera déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage présenté au paragraphe 2.5.3. Cependant, pour les rares couches présentant une épaisseur très faible, de l'ordre de 250 nm, la mesure a été effectuée directement sur les lames FIB préparées pour les analyses MET. L'homogénéité des dépôts sur la circonférence du fil est satisfaisante et valide les spécifications du cahier des charges.

L'analyse de l'atmosphère résiduelle permet de valider un second volet important du cahier des charges.

### 3.4.3 Analyse de l'atmosphère résiduelle

Un spectromètre de masse de type SRS *RGA 200* a été utilisé pour l'analyse du gaz résiduel afin de déterminer la contamination liée au défilement du fil. L'analyse a été effectuée en utilisant un ioniseur à impact électronique d'une énergie de 70 eV. La Figure 3-12 compare des spectres de masse du gaz résiduel avant et après le défilement du fil à une vitesse de 1 cm/min.



**Figure 3-12 : Spectre de masse de l'atmosphère résiduelle, référence (noir) et 45 min après le début du défilement du fil à 1 cm/min**

Le gaz résiduel est essentiellement composé de vapeur d'eau (masse 18). Des traces de diazote et de dioxyde de carbone sont également présentes. Après avoir acquis un spectre de référence, le fil a été mis en mouvement pendant 45 min minutes à une vitesse de 1 cm/min. L'humidité adsorbée sur le fil peut potentiellement affecter la qualité du vide résiduel. Il apparaît cependant que la contamination apportée par le défilement du fil est négligeable dans la mesure où la pression totale dans la chambre a continué de diminuer pendant le défilement. La vitesse de

pompage compense donc nettement le débit de la microfuite engendré par le défilement. Ainsi, il est possible que le principal contaminant des couches déposées soit l'hydrogène. Toutefois, lors du dépôt, la pression partielle de vapeur d'eau ( $\sim 10^{-7}$  mBar) reste très faible devant la pression de synthèse des couches ( $\sim 10^{-2}$  mBar). La contamination en hydrogène attendue pourrait donc présenter une concentration relative de l'ordre de 10 ppm.

La contamination de l'atmosphère résiduelle par le défilement du fil est faible et devrait permettre la synthèse d'oxyde dans de bonnes conditions. Dans la suite, une caractérisation du prototype en fonctionnement est nécessaire afin de permettre sa mise en œuvre. Les limites de l'espace paramétrique (valeurs minimale et maximale de la pression et de la puissance) seront ainsi déterminées.

### **3.4.4 Détermination des limites de l'espace paramétrique**

La loi de Paschen [138] stipule que la tension d'amorçage du plasma est fonction du produit distance anode-cathode ( $d$ ) et de la pression ( $p$ ). Le générateur ne pouvant délivrer qu'une tension maximale de 1000 V, il existe une gamme de valeurs pour laquelle le produit  $d \times p$  permet d'amorcer le plasma. La distance anode-cathode étant fixe durant le dépôt, il existe une plage de pressions permettant l'amorçage du plasma.

Expérimentalement, lors de l'injection d'un mélange gazeux de 33 % d'oxygène et de 66 % d'argon et pour une distance anode-cathode de 4 mm, la pression minimale de maintien est 0,1 Pa en dcMS. Pour un régime HiPIMS, en utilisant des impulsions de 20  $\mu$ s à une fréquence de 2 kHz, la pression minimale de maintien est de 0,5 Pa. Ces valeurs de durée d'impulsion et de fréquence seront couramment utilisées au chapitre 4. Si la pression est trop élevée, les atomes éjectés de la cible percutent davantage les atomes du gaz plasmagène, ce qui contribue à augmenter leur diffusion. Dans ce cas une diminution de la vitesse de dépôt est observée. L'énergie moyenne d'impact des adatoms est réduite, la densité des couches est réduite, ce qui dans notre application n'est pas pertinent. Si la pression conditionne directement l'existence du plasma, la limitation de la puissance maximale est imposée afin de protéger les équipements.

En effet, la puissance moyenne maximale injectable dans le plasma est directement fonction de l'efficacité du refroidissement des magnétons. Plusieurs conditions sont à satisfaire : la cible ne doit pas fondre en surface, la température des aimants doit rester en dessous de la température de Curie. Les aimants utilisés sont en NdFeB et présente une température de Curie typique de 310°C. Mais la plus forte contrainte en température vient de la présence de joints Viton imposant une température limite de 150°C pour l'ensemble du magnétron.

L'eau de refroidissement étant directement en contact avec les aimants et pratiquement en contact avec le joint Viton, il sera possible de maintenir le magnétron pratiquement à température ambiante si le débit, la température et la pression de l'eau sont adaptés. Le constructeur du magnétron préconise d'utiliser un débit de 3 L/min avec une température inférieure à 25°C et une pression comprise entre 2 et 6 Bar.

Une seconde limitation quant à la puissance maximale utilisable est liée à la nécessité de ne pas entrer dans le régime d'évaporation de la cible. Cette contrainte concerne les matériaux présentant une faible conductivité thermique et un faible point de fusion. La température de fusion du zinc est de 420°C. Une évaporation thermique significative de la cible a été observée pour une puissance moyenne de 800 W. Ceci représente une puissance surfacique moyenne de 10 W/cm<sup>2</sup>. Dans nos conditions, le seuil d'évaporation thermique sera alors compris entre 7,6 W/cm<sup>2</sup> et 10 W/cm<sup>2</sup>. Si l'évaporation thermique limite les conditions de dépôt utilisables, la modification de la composition de l'atmosphère de dépôt en oxygène devrait fortement modifier ces conditions de dépôt.

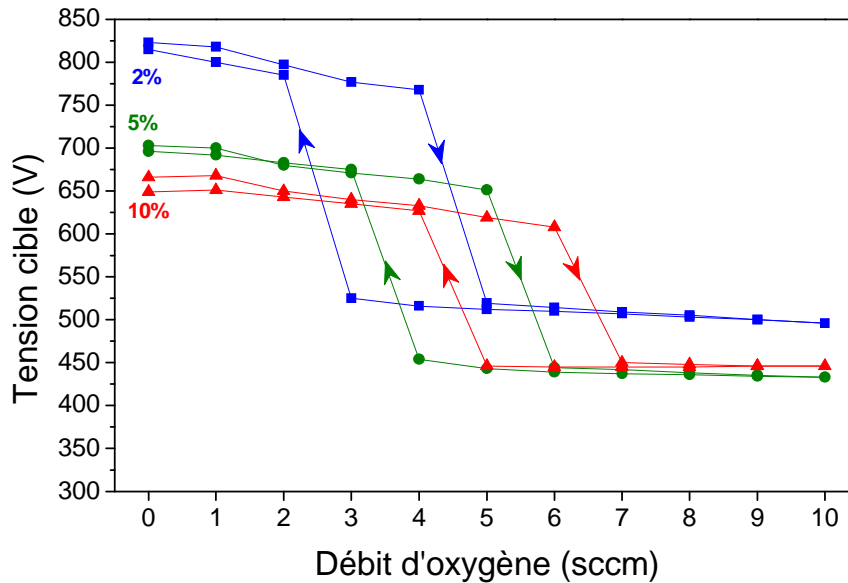
### **3.4.5 Détermination du régime d'oxydation des cibles**

Ce travail ayant pour objectif la synthèse d'oxyde de zinc à partir de cibles métalliques, il est indispensable de connaître l'effet du débit d'oxygène sur les caractéristiques de la décharge. La tension des cibles a été mesurée en fonction du débit d'oxygène pour une puissance moyenne constante de 400 W, cf Figure 3-13. Les quatre magnétrons ont été connectés selon le mode c représenté sur la Figure 3-4. Le débit d'argon est maintenu constant à 10 sccm. L'influence de l'excitation électrique a également été étudiée à l'aide d'impulsions de 20 µs, 50 µs et 100 µs. La fréquence de répétition étant de 1 kHz, la durée de ces impulsions correspond respectivement à des valeurs de rapport cyclique de 2 %, 5 % et 10 %. Le rapport cyclique est défini comme étant le rapport entre la durée d'impulsion et la période totale du signal. La pression de la chambre a été maintenue constante à 2 Pa à l'aide de la régulation de la vanne papillon. Chaque courbe présente les trois régimes caractéristiques discutés au paragraphe 2.2.4.6. Sur la Figure 3-13, un rapport cyclique de 2 % associé à un débit d'oxygène inférieur à 2 sccm permet de rester dans un régime métallique. Si le débit d'oxygène est supérieur à 5 sccm le régime oxydé de la cible est observé, cf 2.2.4.6. Enfin, pour toutes les valeurs de rapports cycliques, la transition entre ces deux régimes, présente un cycle d'hystérésis d'une largeur de 2 sccm.

Pour un état purement métallique de la surface de la cible, c'est à dire pour un débit d'oxygène nul, la tension de cible augmente lorsque le rapport cyclique diminue. En effet, le générateur HiPIMS est configuré pour maintenir une puissance moyenne constante, ce qui entraîne



une augmentation de la tension (et donc *in fine* du courant) lorsque l'alimentation du plasma est restreinte à une faible portion du temps, i.e. à un faible rapport cyclique.



**Figure 3-13 : Tension des cibles en fonction du débit d'oxygène pour une puissance moyenne de 400 W et pour différentes valeurs de rapport cyclique**

Le débit d'oxygène critique permettant la transition entre le régime métallique et le régime oxydé augmente avec le rapport cyclique. Ces courbes représentent une moyenne de l'évolution de l'état d'oxydation instantané des cibles pendant une période. Deux phénomènes entrent en compétition : l'oxydation de la cible entre deux impulsions et la désoxydation complète ou partielle induite par le bombardement ionique pendant l'impulsion. L'implantation d'ions oxygène et l'augmentation de la réactivité de l'oxygène sont des mécanismes permettant d'oxyder plus efficacement la surface de la cible, cf 2.2.4.7. Ces deux mécanismes sont fonction, respectivement, de la tension et du courant de décharge. Or, ces deux paramètres diminuent avec le rapport cyclique, cf Figure 4-10 (A). Ainsi, lorsque le rapport cyclique diminue, la diminution du débit critique d'oxygène permettant le passage du régime métallique au régime oxydé pourrait être attribuée à l'implantation d'ions oxygènes dans la cible et à l'augmentation de la réactivité de l'oxygène. Par ailleurs, dans le cadre de cette étude, il a été observé que la raréfaction du gaz, y compris du gaz réactif, contribue à augmenter le débit critique d'oxygène permettant le passage du régime métallique au régime oxydé.

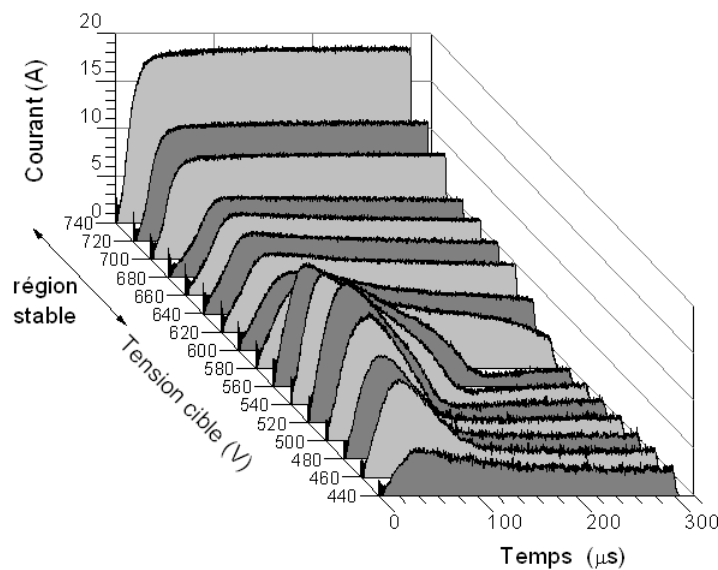
La Figure 3-13 va permettre de déterminer la quantité d'oxygène à injecter dans la chambre en fonction du rapport cyclique pour transiter en régime de pulvérisation de composé. Dans la suite de ce manuscrit, les dépôts seront systématiquement réalisés dans le régime oxydé afin de produire une couche mince complètement oxydée dans des conditions stables.

Jusqu'ici, toutes les caractérisations du prototype ont été réalisées afin de permettre la mise en œuvre du procédé de dépôt. Dans la suite, la caractérisation du prototype permettra d'apporter des informations nécessaires à l'interprétation des résultats présentés au chapitre 4. A ce titre, la détermination du seuil d'auto-pulvérisation des cibles est présentée.

### 3.4.6 Détermination du seuil d'auto-pulvérisation

Le chronogramme d'une impulsion de courant a été enregistré pour différentes valeurs de tension en régime oxydé, cf Figure 3-14. L'atmosphère d'une pression totale de 2 Pa est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon. Dans un premier temps, seul un magnétron est utilisé. Les autres magnétrons étant éloignés au maximum.

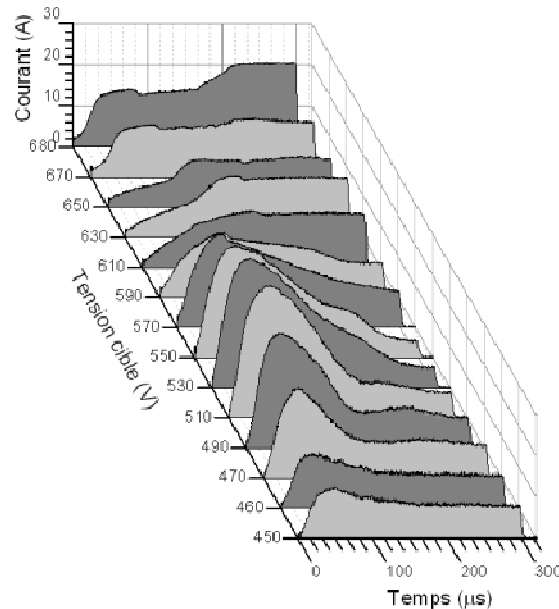
Pour une tension comprise entre 440 V et 560 V, l'intensité du courant présente un maximum puis se stabilise à une valeur relativement faible. Cette diminution de l'intensité du courant peut être attribuée au phénomène de raréfaction du gaz plasmagène présenté au paragraphe 2.2.4.3.



**Figure 3-14 : Impulsions de courant pour différentes valeurs de tension, avec un seul magnétron. La durée d'impulsion est de 300 µs et le temps entre les impulsions de 10 ms. L'atmosphère de 2 Pa est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon. La puissance moyenne augmente avec la tension.**

À partir de l'étude bibliographique présentée au paragraphe 2.2.4.5 nous concluons que le seuil d'auto-pulvérisation entretenue est atteint lorsque, par exemple, l'intensité du courant présente un plateau. Dans nos conditions, il est possible de considérer (cf Figure 3-14) que l'impulsion du courant présente un plateau caractéristique d'un régime d'auto-pulvérisation entretenue à partir d'une tension critique de 620 V. L'impulsion de courant est plus stable au sens de la répétabilité dans le régime d'auto-pulvérisation.

Les impulsions de courant en fonction de la tension ont également été observées durant le fonctionnement des quatre magnétons, cf Figure 3-15. La configuration électrique choisie est présentée sur la Figure 3-4 (C). Cette configuration est moins isotrope que celle de la Figure 3-4 (B), cependant l'homogénéité angulaire est satisfaisante cf 3.4.2. Ainsi, cette configuration (Figure 3-4 (C)) sera utilisée systématiquement par la suite. L'objectif de cette mesure est de détecter un effet possible du confinement du plasma sur l'amorçage du processus d'auto-pulvérisation. En effet, dans nos conditions, un ion quittant un magnétron peut traverser la chambre et atteindre la cible opposée. Pour réaliser ces observations, les magnétons ont été placés à une distance cible-à-cible de 16 cm. Pour des valeurs de tension comprise entre 470 V et 510 V, un phénomène de raréfaction de gaz est observé. Le régime d'auto-pulvérisation peut être considéré comme atteint pour une tension de l'ordre de 610 V. La tension critique d'auto-pulvérisation est quasiment la même qu'avec un seul magnétron, ce qui suggère que la géométrie utilisée ne permet qu'un faible confinement des ions. Pour une tension de 680 V, l'augmentation du courant à partir de 200  $\mu\text{s}$  correspond à l'augmentation du courant pour l'un des magnétons dont l'intensité du champ magnétique est plus intense. Ce magnétron présente en effet une érosion de cible systématiquement plus prononcée. Le déséquilibre est cependant relativement faible pour les cibles neuves. Des cibles très usagées n'ont pas été utilisées.



**Figure 3-15 : Impulsions de courant pour différentes valeurs de tension dans une configuration à quatre magnétons. La durée d'impulsion est de 300  $\mu\text{s}$  et le temps entre les impulsions de 10 ms. L'atmosphère de 2 Pa est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon.**

A partir de 610 V, le plateau est moins bien défini, cela est peut être dû à l'influence mutuelle des deux magnétons pulvérisés en simultanément. Le courant présenté sur la Figure 3-15 est le courant total traversant les deux magnétons. Or, l'intensité du champ magnétique et l'érosion de la cible sont légèrement différentes d'un magnétron à l'autre. Les plasmas générés dans ces conditions

possèdent des caractéristiques physiques légèrement différentes, affectant par exemple la température et la densité électronique, ainsi que la pression locale.

L'augmentation du courant (i.e. la pente) au début de l'impulsion est bien plus faible lorsque la tension dépasse 610 V. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation du courant de décharge a pour conséquence une plus forte raréfaction du gaz devant les magnétons.

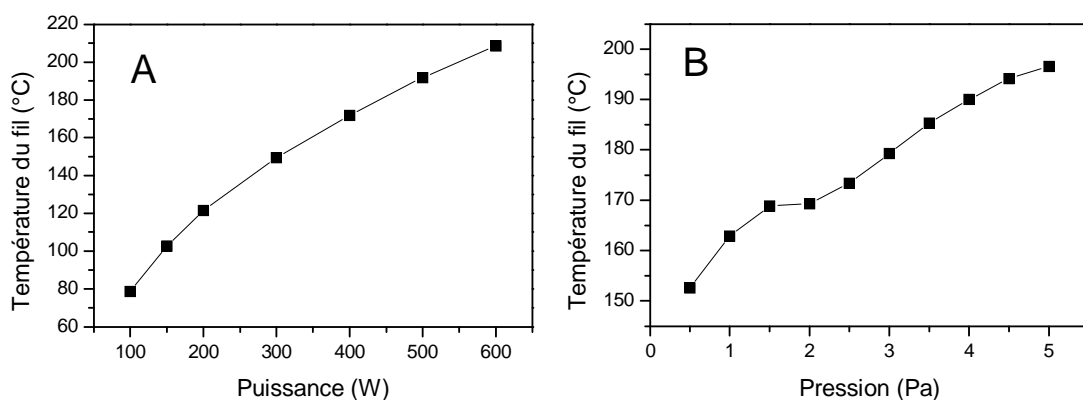
Dans la suite de cette étude, afin de limiter le taux d'arcs, des impulsions courtes ( $< 100 \mu\text{s}$ ) sont essentiellement utilisées. Pour des impulsions plus longues, le régime d'auto-pulvérisation entretenu peut être considéré comme atteint à partir d'une tension de 620 V et si le profil de l'impulsion de courant est rectangulaire.

Afin de compléter les informations nécessaires à l'interprétation des résultats, la température du fil est déterminée en fonction d'un grand nombre de conditions de dépôt.

### 3.4.7 Détermination de la température du fil

Tel qu'il a été vu au paragraphe 2.3.2, la température du substrat est un paramètre d'influence majeur sur la croissance des couches minces. Pour cette raison, la température moyenne du fil a été mesurée pour différentes conditions de dépôt selon la configuration des magnétons décrite sur la Figure 3-4 (C). La réalisation de la soudure de thermocouple est décrite au paragraphe 3.3.5.

La température moyenne du fil a été mesurée en fonction de la puissance moyenne dans le plasma à une pression de 2 Pa, cf Figure 3-16 (A). La température moyenne augmente avec la puissance moyenne selon approximativement une loi de type racine carrée. L'augmentation de la puissance injectée dans le plasma conduit à l'élévation de la tension d'impulsion et du courant crête qui, à leur tour, augmentent la densité et la température électronique. La surface du fil reçoit un flux

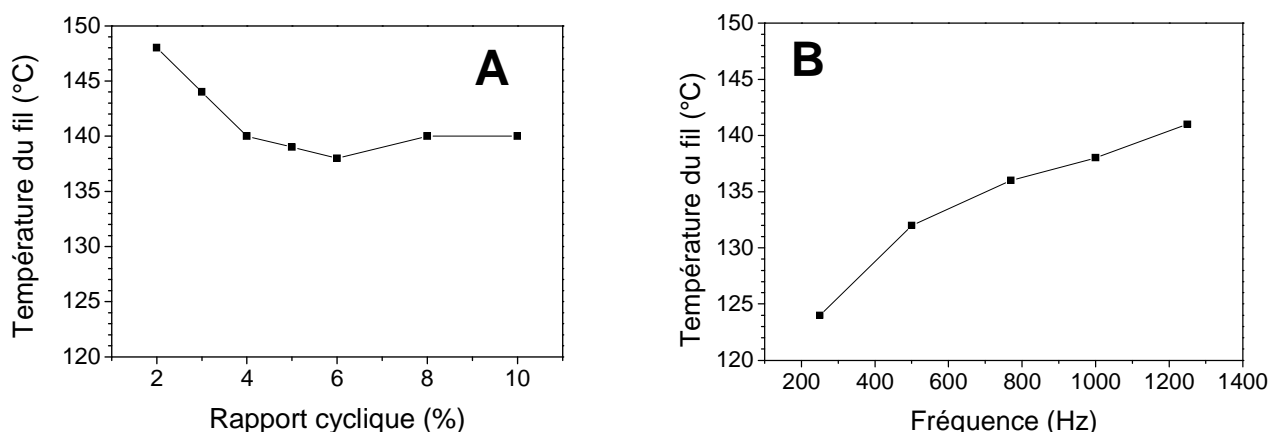


**Figure 3-16 : Température moyenne du fil en fonction de la puissance (A) et de la pression (B), une fréquence de 2 kHz et une durée d'impulsion de 20  $\mu\text{s}$ , correspondant à un rapport cyclique de 4 %. L'atmosphère gazeuse est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène et de 50 % d'argon. La précision de la mesure est d'au moins de 1°C.**

de particules plus intense et plus énergétiques, ce qui augmente sa température. Notamment, l'émission par la cible d'ions  $O^+$  peut contribuer à l'échauffement du fil. Une augmentation de la contribution liée au rayonnement de la cible est également possible.

La température moyenne du fil a également été mesurée en fonction de la pression durant des dépôts réalisés à une puissance de 400 W, cf Figure 3-16 (B). La température moyenne du fil augmente avec la pression. La puissance moyenne étant fixée, l'augmentation de la pression entraîne expérimentalement une diminution de la tension d'impulsion et une élévation du courant crête. Le courant crête peut être considéré comme un indicateur du nombre et indirectement de l'énergie cinétique des particules, cf 4.6.2. L'augmentation du courant crête entraîne donc un accroissement du flux de particules bombardant la surface du fil, élevant ainsi sa température.

La température moyenne du fil a été mesurée en fonction du rapport cyclique, avec une fréquence de 1 kHz, cf Figure 3-17 (A). Les autres paramètres de dépôt sont donnés dans la légende. Pour une valeur de rapport cyclique comprise entre 4 % et 10 %, la température du fil reste pratiquement constante. Lors de l'allumage du plasma, la valeur de la température moyenne relevée expérimentalement met plusieurs minutes avant de se stabiliser. La constante de temps des impulsions de tension, de l'ordre de 10  $\mu$ s, est négligeable devant la constante de temps thermique du fil qui est de l'ordre de 100 s. Le rapport cyclique n'a donc pratiquement aucune influence sur la température moyenne du fil. Lorsque le rapport cyclique diminue, le courant crête et la tension augmentent simultanément (cf 4.3.1), et une légère hausse de la température moyenne est observée. La surface du fil reçoit donc un flux de particules légèrement plus intense et plus énergétiques, ce qui augmente sa température. Cette situation peut être comparée avec l'évolution de la température en fonction de la puissance.

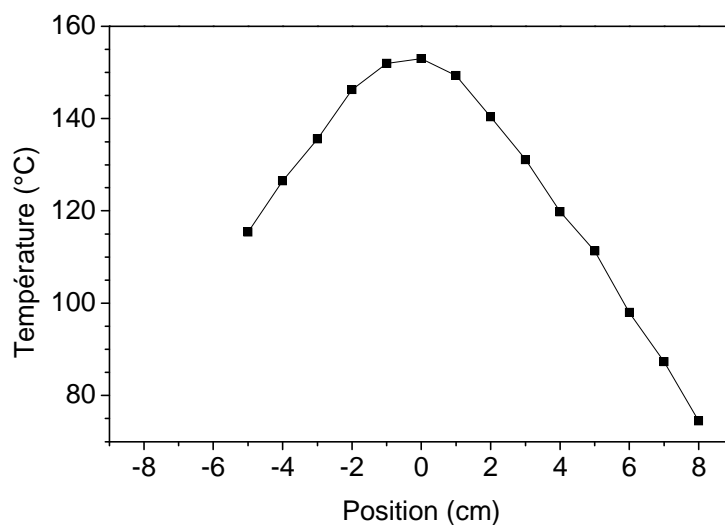


**Figure 3-17 : Température moyenne du fil en fonction du rapport cyclique pour une fréquence de 1kHz (A) et de la fréquence pour un rapport cyclique de 2,6 % (B), pour une puissance de 400 W et une pression de 2 Pa. L'atmosphère gazeuse est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène et de 50 % d'argon. La précision de la mesure est d'au moins de 1°C.**

La température moyenne du fil a été mesurée en fonction de la fréquence des impulsions pour un rapport cyclique constant de 2,6 %, cf Figure 3-17 (B). L'augmentation de la température enregistrée avec la fréquence d'excitation électrique est due à la réduction de l'intervalle temporel entre les impulsions, laissant moins de temps au fil pour refroidir.

L'étude de l'influence des paramètres de dépôt sera effectuée avec un fil statique afin de minimiser le temps de dépôt. La température du dépôt ayant une influence significative sur les mécanismes de croissance, le profil longitudinal de la température du fil a été mesuré, cf Figure 3-18. Plusieurs profils ont été acquis dans diverses conditions de dépôt. La normalisation à l'unité de ces profils a clairement montré (non présenté ici) que la distribution longitudinale de la température est toujours la même. Le profil longitudinal de température présenté sur la Figure 3-18 correspond à une puissance moyenne de 400 W. L'atmosphère est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène et de 50 % d'argon, pour une pression totale de 2 Pa. La durée des impulsions est de 20  $\mu$ s, répétées à une fréquence de 1 kHz.

La mesure a été effectuée avec des cibles présentant une érosion différente de celle utilisée pour les mesures présentées sur la Figure 3-18. Ainsi, une légère variation de la température à l'origine de l'axe longitudinal est observée.



**Figure 3-18 : Profil longitudinal de la température du fil pour une puissance moyenne de 400 W en utilisant une durée d'impulsion de 30  $\mu$ s avec une fréquence de 1 kHz et une atmosphère de 2 Pa obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon**

Le profil de température présenté est symétrique par rapport au centre de l'enceinte. La position du maximum de température coïncide avec le centre des magnétons. La distance cible-substrat étant minimum pour l'origine de l'axe longitudinal, le fil subit le plus fort échauffement en ce point. Ce point est également situé dans l'axe des zones de forte érosion et est susceptible de recevoir un flux important de particules énergétiques provenant de ces zones. Sur une distance d'environ 3,5 cm centré autour du maximum, la température ne fluctue que de 5 %.

Toutes ces informations permettent de définir un domaine d'utilisation possible de substrats sensibles à la température tels que certains polymères. Un polymère courant dans l'industrie textile est le polyamide (nylon). Il a été vérifié expérimentalement que le dépôt d'une couche de ZnO à une puissance de 200 W et à une pression de 2 Pa est possible sur un monofilament de polyamide de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La principale limite de ces mesures est que seule la valeur moyenne de la température est accessible expérimentalement. La température instantanée de l'extrême surface (les premières monocouches atomiques) n'est accessible qu'avec des outils de simulations numériques. C'est pourtant cette valeur qui est importante pour discuter de la diffusion des adatoms. Cependant, bien que ne rendant qu'imparfaitement compte des conditions de dépôt, la température moyenne sera utilisée afin d'établir des comparaisons qualitatives. Ainsi, si la technique HiPIMS permet un fort découplage entre la puissance moyenne et la puissance instantanée, il est possible qu'il existe également un découplage entre la température moyenne et la température instantanée.

Enfin, si tous les paramètres du procédé sont fixés, la température moyenne du fil sera maintenue constante. Cependant, il reste possible de modifier le rapport cyclique afin de tenter de modifier la microstructure du dépôt en augmentant la température instantanée de l'extrême surface, sans pour autant modifier significativement la température moyenne du substrat.

Ce chapitre a permis de présenter le prototype de dépôt développé au cours de ce travail de thèse. Le prototype permet de réaliser un dépôt uniforme par HiPIMS sur un fil en mouvement. Une campagne d'essais préliminaires a permis de valider les choix technologiques réalisés. Il a été montré que l'utilisation de quatre magnétrons permet d'utiliser des substrats sensibles à la température. La géométrie circulaire des cibles rend possible l'utilisation de matériau de cible céramique. Par ailleurs, le choix d'utiliser une excitation électrique bipolaire permet de limiter fortement le taux d'arcs, ce qui permet d'élargir le domaine de conditions de dépôt et permet d'augmenter la qualité des couches déposées. Le prototype de dépôt permet donc de déposer une vaste gamme de matériaux sur un grand nombre de substrats. Cependant, une des limites d'utilisation concerne les fils peu souple et non déformables (ex : alliage Alumel/Chromel) qui ne peuvent être introduit dans les capillaires. Une campagne d'essais préliminaires a permis d'obtenir une connaissance plus fine des conditions de dépôt telles que par exemple le niveau de contamination de l'enceinte, la température du fil pendant le dépôt et le comportement du plasma en conditions réactive en présence d'oxygène. Toutes ces informations sont nécessaires afin d'interpréter l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques des films. Ces résultats sont présentés au chapitre 4.

# Chapitre 4

## Caractéristiques structurales et microstructurales des dépôts

### 4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de certains paramètres de dépôt afin d'établir des mécanismes de croissance de ZnO par pulvérisation impulsionnelle. Ces mécanismes serviront de base à de futures études visant à optimiser le fonctionnement de ce prototype pour la réalisation de fibres piézoélectriques.

Notre prototype de dépôt possède un grand nombre de paramètres contrôlables : pression totale dans la chambre, pression partielle du gaz réactif, puissance injectée dans le plasma, durée et fréquence des impulsions, tension de polarisation du substrat, distance entre la cible et le substrat, vitesse de défilement du substrat, et configuration du champ magnétique.

La suite de ce chapitre s'intéresse à l'effet d'un nombre restreint de ces paramètres sur les caractéristiques des films : puissance moyenne, courant crête et vitesse de défilement. Toutes les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau 4-1. Ces paramètres ont été choisis, soit pour leur simplicité, soit pour leur intérêt scientifique ou technologique. L'étude de l'influence de tous ces paramètres permettra de réaliser des dépôts dans des conditions très diverses et devra permettre d'observer plusieurs types de mécanisme de croissance.

Effet	Vitesse de défilement (cm/min)	Puissance (W)	Durée d'impulsion ( $\mu$ s)	Temps entre 2 impulsions ( $\mu$ s)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression (Pa)
Puissance	0	100	20	480	10	10	2
		200					
		400					
		600					
Courant crête	0	400	20	980	5	10	2
			30	970			
			De 20 à 100 par pas de 10	De 980 à 900 par pas de 10			
			100	900			
Vitesse de défilement	1	400	100	900	5	10	2
	5						
	10						

**Tableau 4-1 : Vue d'ensemble des conditions de dépôts**



L'organisation de ce chapitre reflète le contexte technologique de ce travail de thèse. Ainsi, l'effet de chaque paramètre est présenté successivement. Pour chaque paramètre, les conditions de synthèse sont présentées ainsi qu'une caractérisation de la microstructure par DRX et par MET. La morphologie de la surface sera étudiée par microscopie électronique à balayage. Enfin, ce chapitre s'achève par un résumé des microstructures observées en lien avec les paramètres de dépôt et par l'interprétation des principaux résultats à partir des mécanismes de croissance présentés au chapitre 2.

## 4.2 Effets de la puissance moyenne

### 4.2.1 Conditions de synthèse

La puissance moyenne est un des paramètres les plus faciles à étudier. La puissance moyenne peut être facilement lue et imposée à partir du générateur. Quatre échantillons ont été réalisés pour plusieurs valeurs de puissance moyenne : 100 W, 200 W, 400 W et 600 W. Au-delà de 600 W, un phénomène d'évaporation thermique des cibles a été mis en évidence.

Pour cette étude, tous les paramètres de dépôt autres que la puissance moyenne ont été maintenus constants. La pression totale a été réglée à 2 Pa, les débits de gaz ont été fixés à 10 sccm pour l'argon et l'oxygène. Le débit d'oxygène a été choisi nettement supérieur au débit de transition entre régime de pulvérisation métallique et le régime de composé afin de se placer dans un régime de cible oxydée, cf Figure 3-13. Quatre cibles en zinc d'une pureté de 99,99 % ont été utilisées. La distance entre la surface des cibles et le fil a été maintenue à 8,8 cm pour toutes les conditions expérimentales. Les quatre magnétrons ont été connectés selon le mode c représenté sur la Figure 3-4. Cette configuration géométrique sera la même pour l'étude de l'influence des autres paramètres expérimentaux. Le temps de dépôt a été ajusté afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ . Ainsi pour une puissance moyenne de 100 W, 200 W, 400 W et 600 W, le temps de dépôt est de respectivement 6h, 3h, 2h07 et 1h13.

La durée des impulsions est de 20  $\mu\text{s}$  et la fréquence de répétition est de 2 kHz, correspondant à un rapport cyclique de 4 %. La Figure 4-1 représente le profil typique d'une impulsion de tension et de courant pour les conditions de synthèse détaillées ci-dessus. La tension reste relativement constante pendant toute la durée de l'impulsion. La forme triangulaire de l'impulsion de courant indique qu'aucun phénomène de raréfaction de gaz n'a lieu durant l'impulsion. Par contre, le phénomène de compression de la phase gazeuse doit être à l'œuvre, cf 2.2.4.3. Les oscillations amorties observées au début et en fin de l'impulsion de tension sont dues aux caractéristiques électriques du circuit ; elles dépendent de la résistance, de l'inductance et de la capacitance du circuit.

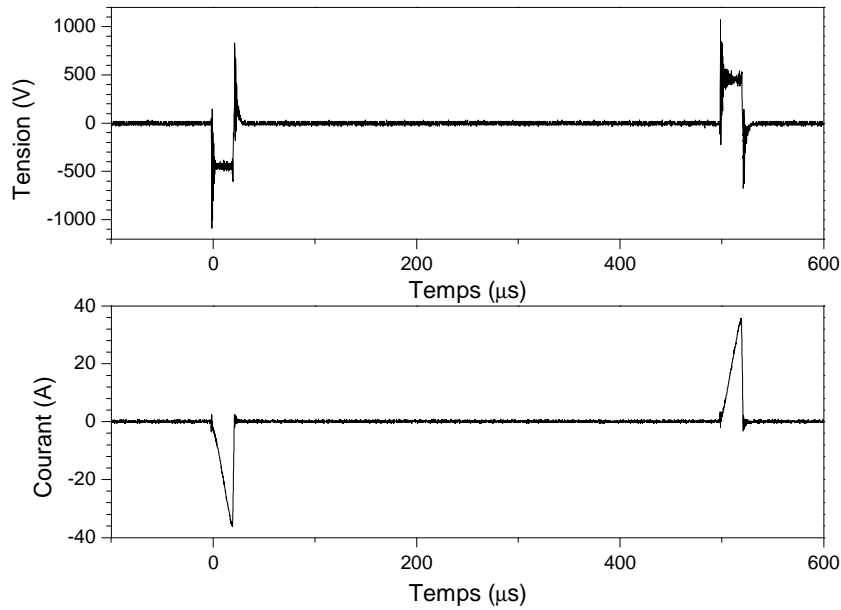


Figure 4-1 : chronogramme de la tension et du courant pour une puissance moyenne de 400 W

La Figure 4-2 représente l'évolution de la tension et du courant crête en fonction de la puissance. Lorsque la valeur de consigne de la puissance moyenne est augmentée, le générateur élève la tension sur les cibles. Ceci a pour effet d'augmenter l'énergie des ions percutants les cibles. Le flux d'électrons secondaires émis s'accroît et augmente à son tour la densité ionique au voisinage des cibles. L'augmentation du flux d'ions se traduit par une augmentation du courant traversant les cibles. Ainsi, expérimentalement, l'élévation de la tension se traduit par une élévation du courant crête. Le courant suit globalement l'augmentation de tension jusqu'à une puissance moyenne de consigne de 400 W.

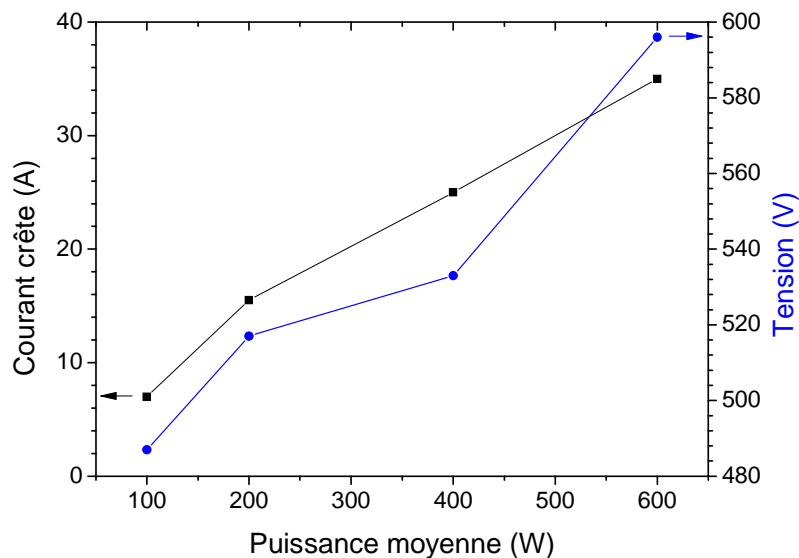


Figure 4-2 : Évolution du courant crête et de la tension en fonction de la puissance moyenne

Il est intéressant de remarquer la sensibilité du système à l'élévation de la tension. En effet, dans nos conditions, une augmentation de la tension de seulement 24 % entraîne une élévation du courant crête d'un facteur 4.

Les puissances instantanées maximales sont de respectivement 3,4 kW, 8 kW, 13 kW et 21 kW, pour des puissances moyennes de 100 W, 200W, 400W et 600W. Il est intéressant d'étudier l'effet des caractéristiques électriques de la décharge sur la microstructure des couches minces déposées. Un des premiers effets attendus est une évolution de la vitesse de dépôt.

#### 4.2.2 Vitesse de dépôt

L'épaisseur des dépôts a été mesurée à l'aide de la méthode décrite au paragraphe 3.4.2. Pour une puissance injectée de 100 W, 200 W, 400 W et 600 W, l'épaisseur des couches minces obtenue est de respectivement 4,42  $\mu\text{m}$ , 4,17  $\mu\text{m}$ , 4,57  $\mu\text{m}$  et 2,97  $\mu\text{m}$ . La vitesse de dépôt a été déterminée à partir du temps de dépôt et de la mesure de l'épaisseur des films. Elle augmente avec la puissance moyenne, cf Figure 4-3.

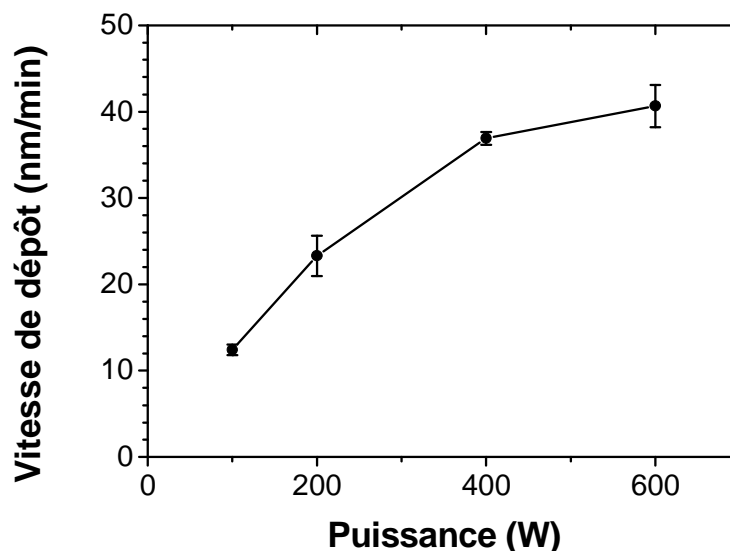


Figure 4-3 : Vitesse de dépôt en fonction de la puissance

Lorsque la puissance moyenne s'élève de 100 W à 600 W, la vitesse de dépôt augmente de 12 nm/min à 40 nm/min. Dans cette gamme de puissance, l'élévation de la tension est de 24 %. Or, le coefficient de pulvérisation dépend approximativement de la tension selon une loi de type racine carré. Il est donc possible de considérer que l'élévation du coefficient de pulvérisation est inférieure à l'augmentation de la tension (24 %). L'augmentation du coefficient de pulvérisation pourrait donc avoir une influence limitée sur l'augmentation de la vitesse de dépôt. Dans cette gamme de puissances, le courant moyen augmente d'un facteur 4 (non représenté), ce qui correspond approximativement à l'élévation de la vitesse de dépôt. Afin de montrer clairement cette corrélation, la vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen est présentée sur la Figure 4-4.

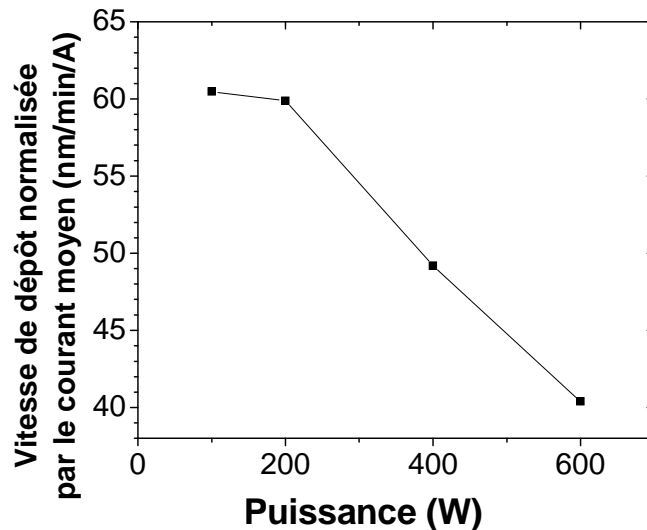


Figure 4-4 : Vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen

Lorsque la puissance moyenne est multipliée par 6, la vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen ne diminue que de 33 %. Le courant est principalement fonction de la densité ionique et de la vitesse des ions. La vitesse des ions est fonction de la tension de cible, qui varie relativement peu. Ainsi, il peut être estimé que l'élévation de la vitesse de dépôt avec la puissance est majoritairement due à une densité ionique plus importante au voisinage des cibles.

La diminution de la vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen peut être attribuée au retour d'une partie des ions sur la cible, diminuant ainsi la proportion d'ions disponibles pour le dépôt.

L'optimisation d'un procédé de dépôt passe notamment par l'obtention d'une vitesse de dépôt élevée. L'augmentation de cette dernière peut être réalisée en augmentant la puissance, mais au prix d'un coût énergétique plus élevé. Ainsi, d'un point de vue économique, l'optimisation du procédé de dépôt devra résulter d'un compromis entre la vitesse de traitement et le coût énergétique.

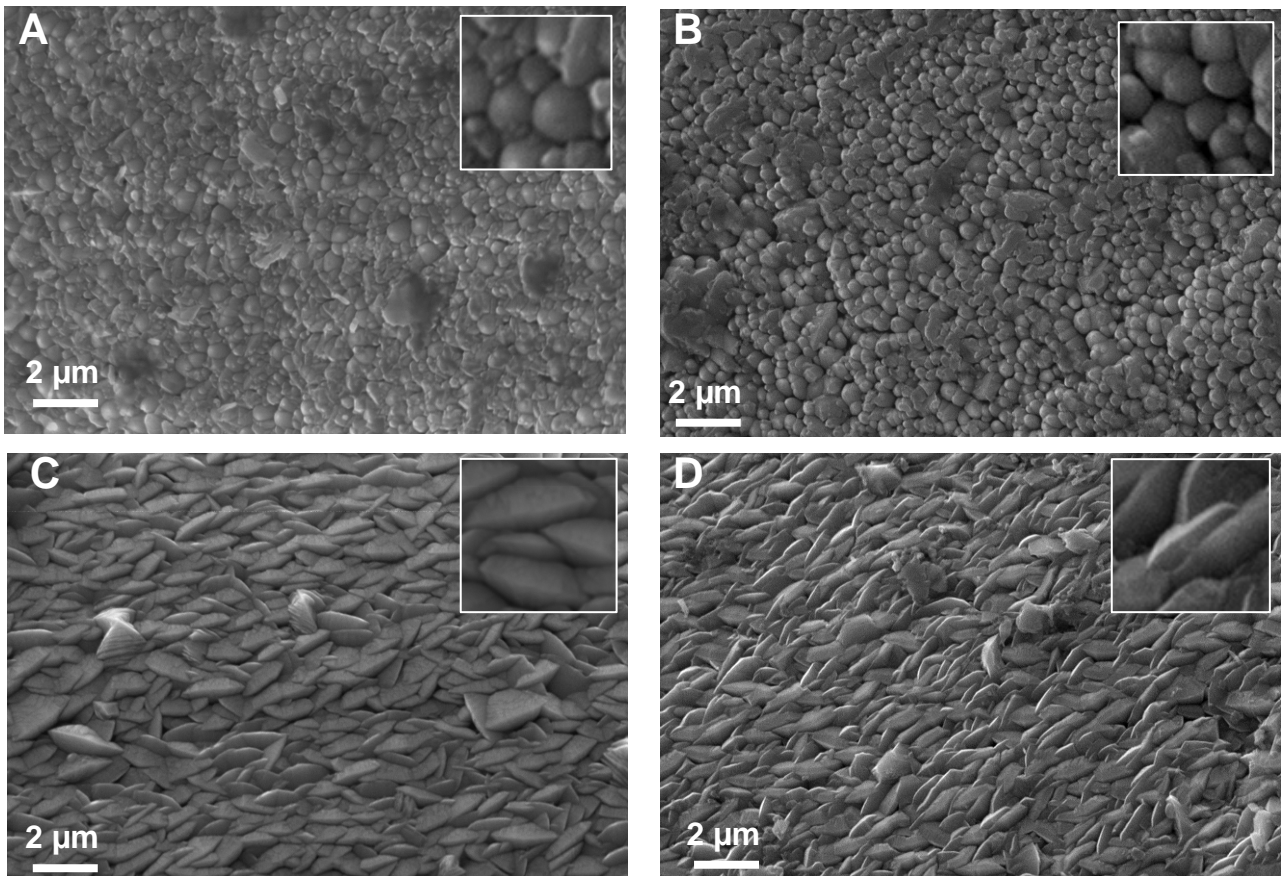
La vitesse de dépôt maximum observée est de 40 nm/min, ce qui représente l'équivalent de  $3 \cdot 10^{-3}$  nm déposés par impulsion, soit beaucoup moins d'une monocouche. Nous avons vu que la puissance moyenne influe sur la température du fil (cf 3.4.7) et sur la vitesse de dépôt. D'après la synthèse bibliographique (cf 2.4.2), ces deux paramètres peuvent fortement modifier la microstructure des dépôts, et notamment la morphologie de la surface.

### 4.2.3 Morphologie de la surface des dépôts

La surface des dépôts a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage en utilisant les informations issues de l'émission d'électrons secondaires, technique présentée au paragraphe 2.5.3. Deux types de morphologies peuvent être distingués : une morphologie en dômes pour une puissance inférieure à 200 W (cf Figure 4-5 (A et B)) et une morphologie en biface pour une puissance supérieure à 400 W, cf Figure 4-5 (C et D). Pour les échantillons réalisés avec

une puissance inférieure à 200 W, le diamètre des dômes est compris entre 200 nm et 400 nm, cf Figure 4-5 (A et B). La base des dômes peut être soit circulaire soit présenter une forme irrégulière. En comparaison-avec l'échantillon synthétisé à 200 W, une grande disparité de diamètres de dômes est observée pour l'échantillon réalisé à 100 W.

Pour une puissance supérieure ou égale à 400 W, la surface est constituée d'éléments géométriques semblables à des bifaces, cf Figure 4-5 (C et D). Chaque biface est formé de deux plans adjacents. L'angle entre ces deux plans semble relativement constant. Pour une puissance de 600 W, les bifaces semblent relativement orientés parallèlement entre eux, contrairement à l'échantillon réalisé à une puissance de 400 W. Les bifaces réalisés à cette puissance ont une taille caractéristique comprise entre 700 nm et 1600 nm. Ces dimensions sont notablement plus grandes que les tailles caractéristiques des bifaces de 250 à 500 nm observées pour une puissance de 600 W.



**Figure 4-5 : Morphologie de la surface des dépôts pour une puissance de 100 W (A), 200 W (B), 400 W (C) et 600 W (D)**

L'analyse de la morphologie de surface permet ainsi de mettre en évidence une influence significative de la puissance moyenne et une transition morphologique entre 200 W et 400 W. Afin de comprendre l'origine structurale et microstructurale de cette transition, il est intéressant de compléter ces informations par l'étude des orientations préférentielles aux échelles de la DRX et de la microscopie électronique en transmission.

#### 4.2.4 Analyse globale de la microstructure

L'intérêt de l'analyse par DRX est de permettre de caractériser facilement l'orientation des cristallites sur un large volume sondé. Le volume sondé comprend l'ensemble de l'épaisseur du dépôt et s'étend sur environ 2 cm de longueur de fil, cf 2.5.1. La configuration  $\theta$ - $\theta$  utilisée donne accès au signal de diffraction des plans parallèles à la surface de l'échantillon. Les diffractogrammes de la Figure 4-6 montre donc l'orientation préférentielle hors plan (i.e. perpendiculaire à la surface) des dépôts. L'intensité diffractée a été normalisée par l'intensité maximale de chacun des diffractogrammes pour offrir une meilleure lisibilité. Pour toutes les études par DRX conduites dans ce chapitre, les diffractogrammes seront alors comparés entre eux par l'intermédiaire du rapport signal sur bruit. Pour les échantillons réalisés à une puissance inférieure à 200 W, une très forte orientation préférentielle selon l'axe c est observée, i.e. selon la direction [002]. Des pics de plus faible intensité sont observés pour les orientations correspondant aux plans (103) et (101).

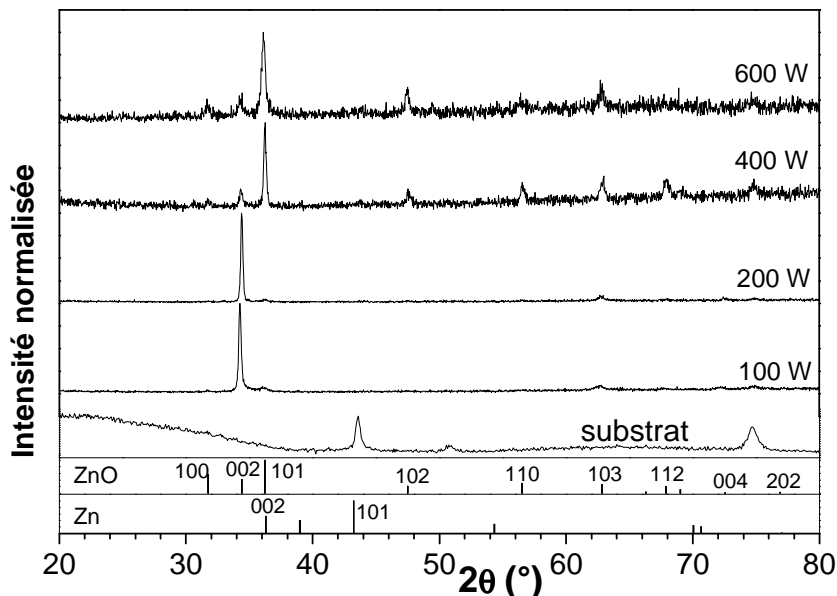


Figure 4-6 : Diffractogrammes des échantillons préparés à 100 W, 200 W, 400 W et 600 W

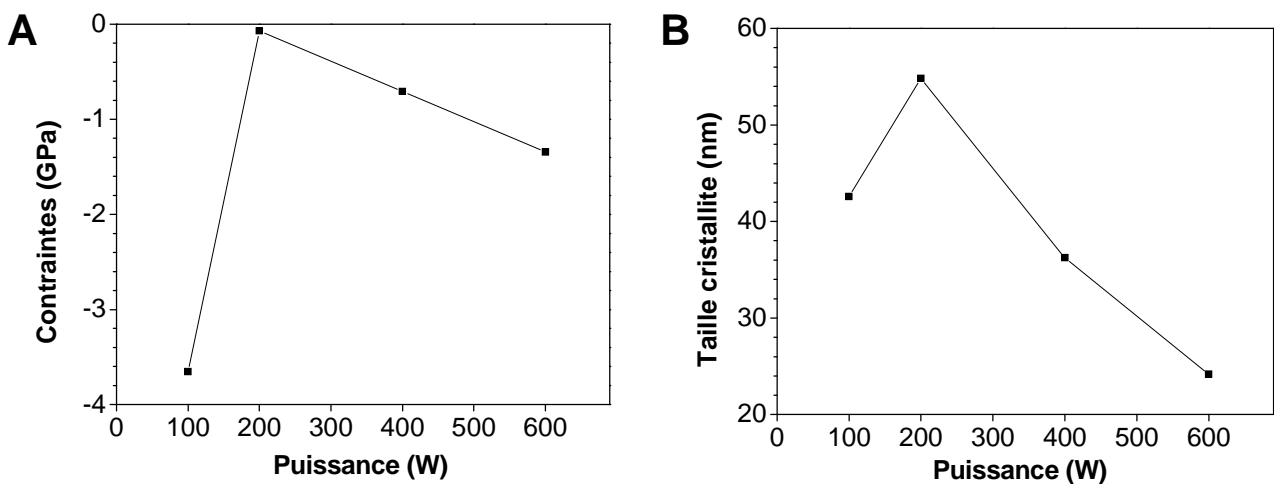
Lorsque les échantillons sont préparés avec une puissance supérieure à 400 W, l'orientation préférentielle est modifiée et est principalement dirigée suivant la normale au plan (101). Pratiquement toutes les orientations cristallines possibles sont représentées au niveau des pics secondaires. En outre, lorsque la puissance augmente, le rapport signal sur bruit et l'intensité du pic de diffraction principale sont réduits, suggérant une dégradation de la cristallinité des couches.

Ces mesures ont été acquises dans une configuration de type Bragg-Brentano où seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Pour une puissance inférieure à 200 W, l'absence de plans de bas indices (ex : (100), (101), ...) dans les diffractogrammes indique que ces derniers ne sont pas en condition de diffraction. Il se pourrait donc que le signal de diffraction ne

soit pas tout à fait représentatif de la microstructure du film. L'analyse par diffraction électronique permettra de préciser cette situation.

La position des pics de diffraction a été utilisée pour estimer les contraintes moyennes dans le plan du film selon la méthode présentée au paragraphe 2.5.1. La Figure 4-7 (A) montre l'évolution des contraintes moyennes en fonction la puissance. Les décalages angulaires induits par un positionnement imparfait de l'échantillon ont été corrigés à l'aide des raies du substrat. Bien que la courbe ne présente qu'un faible nombre de points, certaines informations peuvent être relevées. Les contraintes sont presque toujours compressives à l'exception de l'échantillon préparé à l'aide d'une puissance de 200 W qui semble donc complètement relaxé. A partir de 200 W, les contraintes compressives augmentent avec la puissance pour atteindre 1,3 GPa à 600 W. L'état de contrainte étant estimé à partir de la position du pic (002), il est nécessaire de noter que les valeurs obtenues pour les films déposés à 400 et 600 W sont uniquement représentatives de l'état de contrainte dans les cristaux dont l'axe c est orienté perpendiculairement à la surface du film. Au regard des diffractogrammes (Figure 4-6) ces cristaux sont vraisemblablement minoritaires.

La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction correspondant aux plans (002) a été utilisée afin de calculer une taille caractéristique des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer, cf Équation 2-7. La taille caractéristique des cristallites est donnée dans le plan et est une moyenne sur toute l'épaisseur de la couche et sur une surface de plusieurs millimètres carrés, cf Figure 4-7 (B).



**Figure 4-7 : Contraintes résiduelles moyennes dans le plan du film pour les cristaux dont l'axe c est perpendiculaire à la surface du film (A) et taille estimée des cristallites (B) en fonction de la puissance**

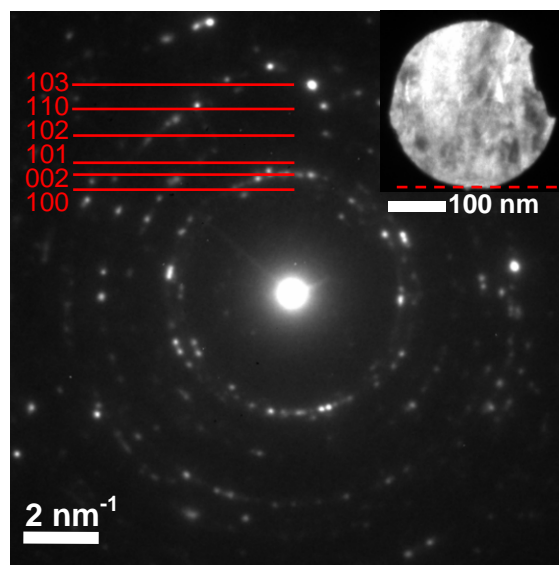
A partir d'une puissance de synthèse de 200 W, la taille caractéristique des cristallites diminue avec la puissance. La taille maximum estimée des cristallites est de 55 nm à 200 W et diminue à 24 nm à 600 W. Cette observation va de pair avec la diminution du rapport signal sur bruit des diffractogrammes, cf Figure 4-6. Notons que la taille maximale des cristallites est obtenue simultanément à un état relaxé des contraintes résiduelles.

L'analyse des orientations préférentielles par DRX permet d'obtenir des informations moyennée sur toute l'épaisseur du dépôt. L'analyse des orientations préférentielles par MET est complémentaire et devrait permettre de déterminer l'orientation à l'échelle des cristallites. Par ailleurs, il est possible de réaliser un suivi de l'évolution de l'orientation préférentielle dans l'épaisseur des couches.

#### 4.2.5 Analyse de la microstructure locale

L'étude de la microstructure locale des dépôts a été effectuée par microscopie électronique en transmission. Cette étude s'est focalisée sur deux échantillons présentant des microstructures distinctes. Ainsi, deux lames minces ont été préparées à partir des échantillons réalisés avec des puissances de 200 W et de 600 W. La préparation a été effectuée par FIB telle que décrite au paragraphe 2.5.2.

Dans le but de déterminer si une orientation préférentielle est présente dès le début de la croissance, un diaphragme de sélection d'aire a été placé à proximité de l'interface film/substrat afin de réaliser le cliché de diffraction présenté sur la Figure 4-8. La rotation, due à l'instrument, entre l'image en champ clair et le cliché de diffraction a été corrigée. Cette correction a systématiquement été réalisée pour tous les clichés de diffraction électronique présentés par la suite. Le cliché de diffraction présente un grand nombre de taches de diffraction réparties sur un ensemble d'anneaux indexés. L'anneau correspondant à la diffraction par les plans (002) contient légèrement plus de taches de diffractions et celles-ci tendent à être regroupées autour de la direction hors plan, i.e. la direction perpendiculaire à la surface. Ceci indique que pour une épaisseur de dépôt de 286 nm, les



**Figure 4-8 :** Cliché de diffraction électronique réalisé à l'aide d'un diaphragme de 286 nm pour l'échantillon synthétisé avec une puissance de 600 W. La vue en champ clair placée en insert donne la position du diaphragme de diffraction. La ligne en pointillés symbolise l'interface avec le substrat. La rotation entre le cliché de diffraction et le champ clair a été corrigée.



crystallites possèdent une légère orientation préférentielle selon la direction [002]. Cette information est en accord avec les résultats obtenus par DRX et représentative de la microstructure globale du film. Si une orientation préférentielle peut être observée dans la première partie d'un dépôt, il est intéressant d'étudier son évolution et l'orientation des cristallites dans l'ensemble de la lame.

Les dépôts préparés à 200 W et 600 W possèdent tous les deux une microstructure dense et colonnaire, cf Figure 4-9 (A et B). Dans les deux cas, les colonnes présentent à leur origine une forme en V jusqu'à une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette épaisseur, le diamètre des colonnes de l'échantillon synthétisé à 600 W augmente avec l'épaisseur alors qu'il se stabilise entre 200 nm et 500 nm pour l'échantillon synthétisé à 200 W. Il est remarquable que les colonnes de cet échantillon se terminent pratiquement toutes selon une forme de type hémisphérique, évoquant la morphologie de surface en dômes observée au paragraphe 4.2.3. En outre, les diamètres caractéristiques des dômes et des colonnes sont similaires. Dans le cas de l'échantillon réalisé à 600 W, l'amincissement de la lame FIB a été trop important et la couche de protection en tungstène a été éliminée. Aucune information issue de la morphologie de surface ne peut donc être utilisée avec une confiance satisfaisante.

Des diaphragmes de 2,4  $\mu\text{m}$  et de 3,5  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été positionnés au cœur des films afin de réaliser respectivement les clichés de diffraction électronique des Figures 4-9 (C et D). Les clichés de diffraction sont composés de différentes taches placées sur des cercles concentriques. Les cercles de couleur bleu, rouge et vert entourent respectivement des zones correspondant à la diffraction des électrons par les plans (100), (002) et (101). Ce code de couleur sera conservé dans la suite de ce chapitre. Pour l'échantillon réalisé à 200 W, les taches présentes sur l'anneau correspondant aux plans (002) sont les plus nombreuses et les plus intenses. Ces taches sont alignées avec la direction hors plan, ce qui indique la présence d'une très forte orientation préférentielle selon la direction [002]. Les taches correspondant à la diffraction par d'autres plans, tels que (100) et (101), sont beaucoup plus discrètes et correspondent à des directions spatiales très éloignées de la normale à la surface du substrat. La Figure 4-9 (E) est une image en champ sombre réalisée en sélectionnant la tache de diffraction encerclée en rouge sur le cliché de diffraction de la Figure 4-9 (C). La bande noire est un artefact lié à la préparation de la lame. En cohérence avec ce qui a été indiqué au paragraphe précédent et avec le diffractogramme de rayons X de la Figure 4-6, une part importante de la lame FIB est constituée de grains présentant la direction [002] perpendiculaire à la surface du substrat. La majorité des cristallites de la couche possède une forme voisine d'apparence cylindrique. Par ailleurs, le domaine de cohérence de diffraction des

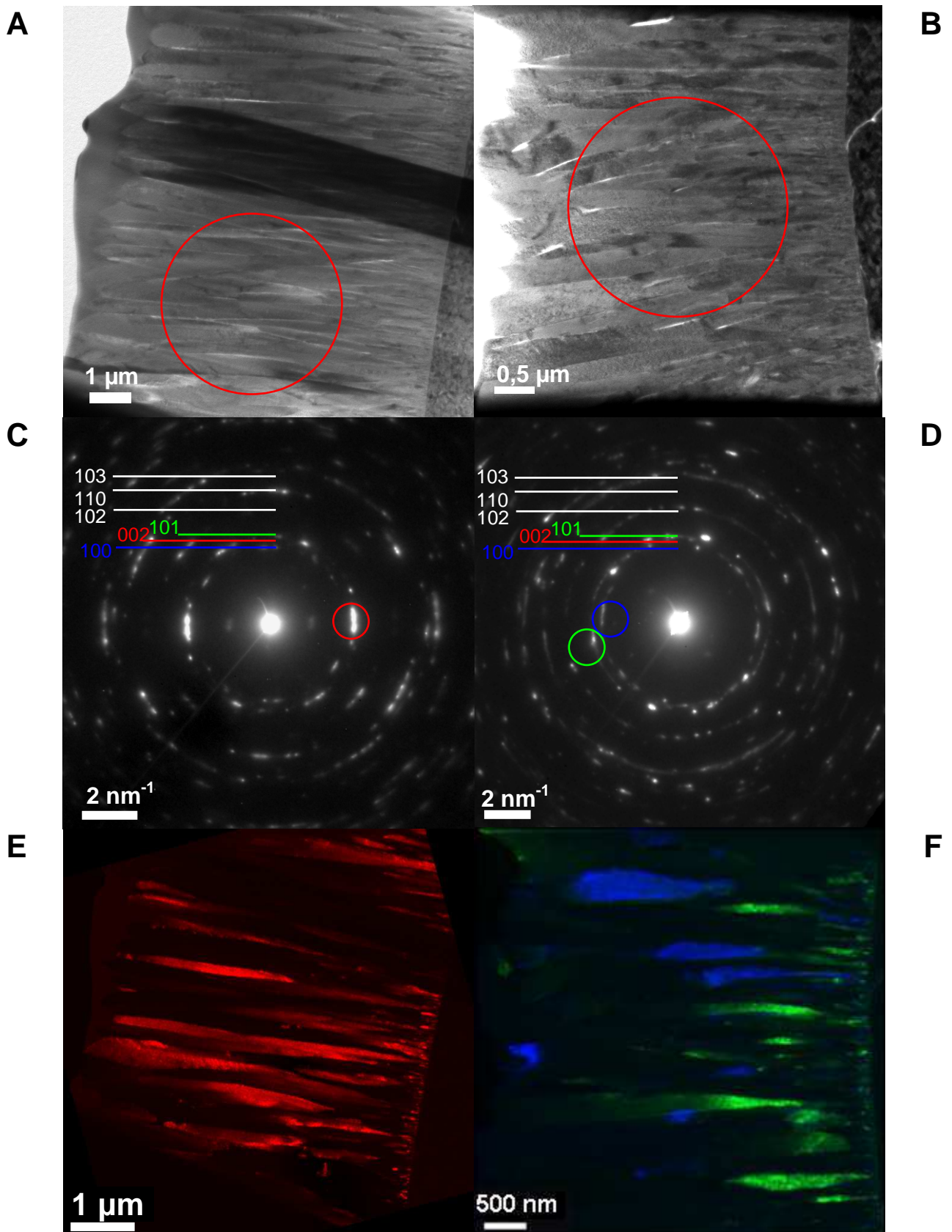


Figure 4-9 : Vues d'ensemble du dépôt en champ clair (A et B) avec les positions du diaphragme de sélection utilisé pour réaliser les clichés de diffraction (C et D). La rotation entre les images en champ clair et les clichés de diffraction a été corrigée. Les positions du diaphragme de sélection sont indiquées en respectant le même code de couleurs que pour les images (E et F) constituées de la superposition de plusieurs vues en champ sombre du dépôt permettant de distinguer les grains selon leurs orientations dans le plan de la lame. Les images correspondent aux échantillons réalisés avec une puissance de 200 W (A, C et E) et 600 W (B, D et F)

crystallites est beaucoup plus grand dans la direction hors plan que dans le plan. Une majorité des cristallites est orientée selon l'axe c au voisinage de l'interface. Ceci indique que l'orientation préférentielle existe à faible épaisseur conformément aux observations de la Figure 4-8.

Le cliché de diffraction de l'échantillon réalisé à 600 W présente des taches de diffraction moins intenses mais plus nombreuses et réparties sur un plus grand nombre d'anneaux. La Figure 4-9 (F) a été réalisée en superposant deux vues en champ sombre pour les taches de diffraction correspondant aux plans (100) et (101). La largeur des cristallites varie beaucoup et aucune forme caractéristique sur l'ensemble du dépôt ne semble pouvoir être distinguée. Contrairement à l'échantillon réalisé à 200 W, un fort contraste est présent à l'intérieur des cristallites en conditions de diffraction. Cette observation est valide pour toute l'épaisseur du dépôt. La perte fréquente des conditions de diffraction suggère que l'élévation de la puissance augmente la densité de défauts cristallographiques. Ceci pourrait en partie expliquer la faible intensité de diffraction observée sur le diffractogramme de rayons X, cf Figure 4-6. Pour une épaisseur inférieure à 1,7  $\mu\text{m}$  l'orientation des cristaux selon la normale aux plans (101) domine et les cristallites croissent de façon colinéaire avec la direction de croissance du film. Le diffractogramme de rayons X de la Figure 4-6 rend essentiellement compte de cette orientation préférentielle. L'obtention de cette orientation est très intéressante car il est difficile de synthétiser des films de ZnO avec une orientation préférentielle marquée autre que selon la direction [002]. À partir d'une épaisseur d'environ 1,7  $\mu\text{m}$ , peu de cristaux sont en conditions de diffraction pour les orientations considérées. Les plans (100) semblent alors légèrement privilégiés, cf Figure 4-9 (F). Au-delà de 3,5  $\mu\text{m}$ , l'absence de cristallite en condition de diffraction indique que la couche ne possède aucune orientation préférentielle claire pour les plans considérés : (100) et (101). Ceci peut être relié à l'absence d'alignement des colonnes avec la direction de croissance du film. Ainsi, le faible rapport signal sur bruit et l'orientation préférentielle observés par DRX peuvent être expliqués par l'absence d'orientation préférentielle à forte épaisseur.

L'étude de l'effet de la puissance sur la microstructure des dépôts a permis de mettre en évidence principalement deux domaines de synthèse de ZnO. A faible puissance, le dépôt croît préférentiellement selon la direction [002] et la surface est composée de dômes. A plus haute puissance, la croissance selon la normale aux plans (101) est privilégiée au moins aux faibles épaisseurs et la surface est composée de bifaces. L'augmentation de la puissance conduit à l'élévation du courant crête et à l'augmentation de la température du fil, cf 4.2.2. Nous venons d'observer que dans nos conditions de synthèse, l'augmentation de la puissance modifie et atténue l'orientation préférentielle. Le calcul de la taille moyenne des cristallites utilise uniquement celles orientées selon la direction [002], qui sont moins nombreuses avec l'augmentation de la puissance.

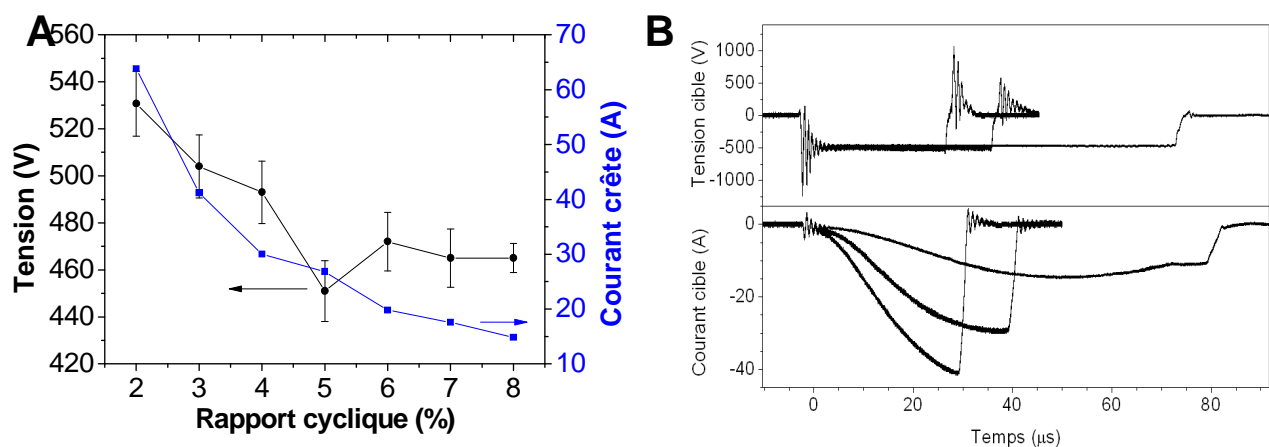
Le calcul de la taille moyenne des cristallites est donc moins représentatif lors de l'augmentation de la puissance. Afin de faciliter la discussion des mécanismes de croissance il est important, dans la mesure du possible, de ne faire varier qu'un paramètre de croissance à la fois. C'est pourquoi la suite de ce travail s'attache à limiter le nombre de paramètres qui varieront simultanément. D'un point de vue technologique, le domaine permettant la réalisation de ZnO d'orientation préférentielle optimale pour les propriétés piézoélectriques, c'est-à-dire selon la direction (101)\*, est supérieur à 400 W. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'influence du courant crête à plus forte puissance moyenne sur la microstructure des films.

## 4.3 Effets du courant crête

### 4.3.1 Conditions de synthèse

Afin de d'ajuster le courant crête, le rapport cyclique a été modifié tout en gardant les autres paramètres constants. La fréquence des impulsions étant fixée à 1 kHz, une impulsion d'une durée de 30  $\mu$ s correspond à un rapport cyclique de 3 %. L'étude bibliographique présentée au paragraphe 2.4.2 a permis de montrer qu'une atmosphère pauvre en oxygène favorise l'orientation selon l'axe c. L'atmosphère de dépôt retenue est obtenue par l'injection de 5 sccm d'oxygène et de 10 sccm d'argon, pour une pression totale de 2 Pa. Cette étude n'est donc pas directement comparable avec l'étude de l'effet de la puissance mais leur comparaison permettra d'établir les tendances nécessaires à la compréhension des mécanismes de croissance de l'oxyde de zinc.

La puissance moyenne étant fixée à 400 W, la diminution du rapport cyclique amène le générateur à élever la tension, ce qui conduit également à une augmentation du courant, cf Figure 4-10 (A). Pour des valeurs du rapport cyclique de 3 %, 4 % et 8 %, la puissance crête est de respectivement 20 kW, 15 kW et 7 kW.



**Figure 4-10 : Valeurs de la tension de décharge et du courant crête en fonction du rapport cyclique (A). Chronogrammes de la tension de décharge et du courant pour trois valeurs de rapport cyclique : 3 %, 4 % et 8 %, correspondant respectivement à des durées d'impulsions de 30  $\mu$ s, 40  $\mu$ s et 80  $\mu$ s (B)**

La Figure 4-10 (B) montre le chronogramme des impulsions de tension et de courant pour trois durées d'impulsions différentes : 30  $\mu\text{s}$ , 40  $\mu\text{s}$  et 80  $\mu\text{s}$ . L'augmentation du courant est effective entre 5  $\mu\text{s}$  et 7  $\mu\text{s}$  après le début de l'impulsion de tension. Ce retard à l'amorçage du courant est dû à l'inertie des ions [139]. Comme la pulvérisation ne devient effective qu'une fois le courant amorcé, un rapport cyclique inférieur à 0,5 % ne permet pas de pulvériser les cibles. Le phénomène de raréfaction de gaz au-devant de la cible dépend de la tension (cf 2.2.4.3) et donc du rapport cyclique. Pour un rapport cyclique de 8 %, le phénomène de raréfaction du gaz plasmagène débute environ 50  $\mu\text{s}$  après le début de l'impulsion alors qu'il apparaît en toute fin de l'impulsion de 40  $\mu\text{s}$  et n'a pas le temps de se développer pendant l'impulsion de 30  $\mu\text{s}$ . La gamme des tensions observées est comprise entre 450 V et 530 V. En tenant compte de l'évolution de l'érosion des cibles, la gamme de tension mesurée est systématiquement compatible avec le régime oxydé, cf 3.4.5.

En conclusion, le rapport cyclique permet de contrôler le courant crête tout en maintenant la puissance et la température moyenne du fil constante, cf Figure 3-17 (A). Dans la suite de l'analyse, le paramètre courant crête sera utilisé comme élément de discussion sur les mécanismes de croissance. Une modification de la vitesse de dépôt est notamment attendue.

### 4.3.2 Évolution de la vitesse de dépôt

L'épaisseur des dépôts a été mesurée directement par MEB et MET. Les échantillons réalisés avec des courants crêtes de 41 A, 30 A et 15 A possèdent une épaisseur respective de 3,8  $\mu\text{m}$ , 4,9  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$ . A partir de la durée de dépôt, il est possible de calculer la vitesse de dépôt moyenne, cf Figure 4-11. Dans la mesure où aucune pulvérisation ni aucun dépôt ne peuvent être obtenus pour un rapport cyclique inférieur à 0,5 % (cf paragraphe 4.3.1) cette zone inaccessible est représentée en gris sur la Figure 4-11.

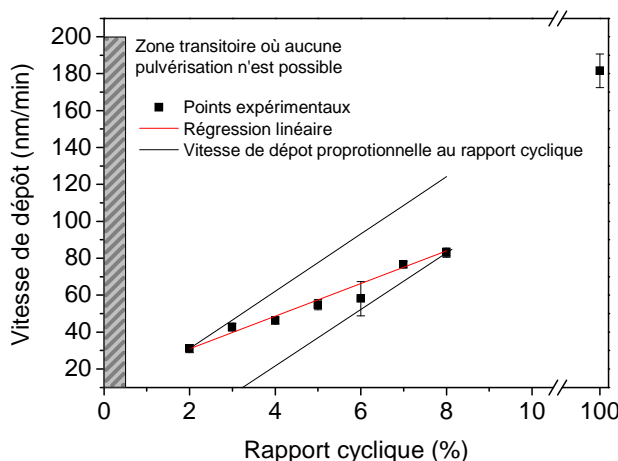


Figure 4-11 : Vitesse de dépôt en fonction du rapport cyclique

La vitesse de dépôt suit une tendance affine en fonction du rapport cyclique. La vitesse de dépôt la plus élevée est de 83 nm/min et correspond au rapport cyclique maximal utilisé de 8 %, soit une durée d'impulsion de 80  $\mu$ s. Ainsi, chaque impulsion de 80  $\mu$ s permet de déposer en moyenne l'équivalent de  $1,1 \cdot 10^{-4}$  nm, soit beaucoup moins d'une monocouche.

Le rapport cyclique est la fraction du temps pendant lequel la cible est pulvérisée. Cependant, il est intéressant de remarquer que si le rapport cyclique double, la vitesse de dépôt n'est pas doublée. En effet, les deux droites en noir sur la Figure 4-11 représentent la vitesse de dépôt proportionnelle à un rapport cyclique de 2 % et 10 %. Ces droites possèdent une pente supérieure à la régression linéaire réalisée sur les points expérimentaux. Ainsi, la situation présente est donc différente du comportement en régime DC pulsé où la vitesse de dépôt dépend linéairement du rapport cyclique [140].

Afin d'établir des liens entre les différents paramètres de dépôt et leurs effets sur la vitesse de dépôt, un modèle mathématique simple est proposé. Soit un flux d'ions  $n_i$  de type  $i$  et d'énergie  $E_{c,i}$  pulvérisant une cible avec un coefficient de pulvérisation  $Y_i$ . Les atomes éjectés possèdent une distribution angulaire et traversent le plasma avec un taux de transmission global  $T_i$  de la cible au substrat. Les atomes vont ensuite se chimisorber sur la surface des films selon un taux donné par le coefficient de collage  $\epsilon_i$ . En négligeant la repulvérisation, la vitesse de dépôt moyenne pour le type d'ions  $i$   $\langle V_{d,i} \rangle$  peut être approchée par l'Équation 4-1.

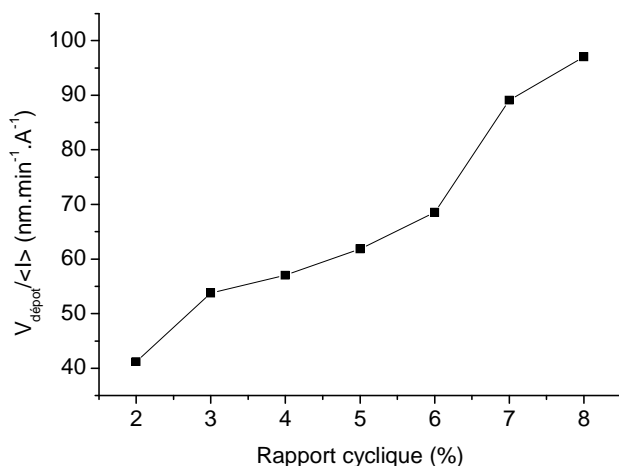
$$\langle V_{d,i} \rangle \propto n_i Y_i T_i \epsilon_i \quad \text{Équation 4-1}$$

La vitesse de dépôt moyenne totale est la somme des vitesses de dépôt moyennes de chaque type d'ions. Si l'on suppose que la charge moyenne est très proche de l'unité [97], alors le courant moyen  $\langle I \rangle$  est donné par l'Équation 4-2.

$$\langle I \rangle = qv \sum_i n_i \quad \text{Équation 4-2}$$

Avec  $q$  la charge élémentaire et  $v$  la vitesse des ions dans la gaine cathodique. La normalisation de la vitesse de dépôt par le courant moyen permet d'obtenir des informations sur la valeur moyenne des paramètres : taux de transmission, coefficient de collage et coefficient de pulvérisation.

Le courant moyen a été calculé en divisant la puissance moyenne par la tension d'impulsion. La vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen est présentée sur la Figure 4-12. La courbe présente une tendance strictement croissante indiquant une élévation du coefficient de pulvérisation  $Y_i$ , du taux de transmission  $T_i$  et un accroissement du coefficient de collage  $\epsilon_i$ .



**Figure 4-12 : Vitesse de dépôt normalisée par le courant moyen**

Afin de pouvoir discuter des mécanismes responsables de la diminution de la vitesse de dépôt (cf 4.6.1), la suite de ce paragraphe présente des résultats qualitatifs relatifs à la composition et à la répartition spatiale du flux d'ions pulvérisant les cibles.

Afin d'obtenir des informations qualitatives sur la composition du plasma, des mesures par spectroscopie d'émission optique ont été effectuées au voisinage du fil. Pour cela, un spectromètre Princeton Instrument d'une focale de 75 cm associé à une caméra intensifiée Pimax 3 a été utilisé. Le système de pompage différentiel aval a été remplacé par un hublot en silice UV protégé par un cache hublot, cf Figure 3-2 (B). Une fibre optique a été utilisée afin de collecter la lumière issue du voisinage du fil. L'intensité des principaux éléments présents dans le plasma au voisinage du fil a été enregistrée : Ar I (603,213 nm), Ar II (617,228 nm), O I (615,677 nm) et Zn I (636,234 nm). Toutes les raies utilisées possèdent une probabilité de transition inférieure à 200 ns. Celle-ci est bien inférieure à la résolution temporelle de la courbe. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, les profils d'intensité des raies sont les moyennes de 30 mesures. Le profil du courant correspond à la moyenne de 500 mesures. Afin de faciliter la lecture des différentes phases constitutives d'une impulsion, les profils d'émissions temporels pour trois valeurs de durée d'impulsion sont représentés, cf Figure 4-13.

Pendant la phase initiale de la décharge (cf Figure 4-13 (A)), d'une durée de 10  $\mu\text{s}$  (pour une impulsion de 20  $\mu\text{s}$ ) et 20  $\mu\text{s}$  (impulsions plus longues), les électrons énergétiques du front d'ionisation excitent et ionisent l'argon au voisinage du fil. Certains ions argons situés près de la gaine cathodique sont accélérés et pulvérisent les cibles. Pour une impulsion limitée à 20  $\mu\text{s}$ , la production de Zn I se fait au même rythme que le courant. En revanche, lorsque la durée d'impulsion est plus longue, la production de Zn I se fait à un rythme similaire à celle de l'Ar I et l'Ar II, cf Figure 4-13 (B-C).

Durant la seconde phase, à partir de 20  $\mu\text{s}$  (durée d'impulsion de 50  $\mu\text{s}$ ) à 29  $\mu\text{s}$  (durée d'impulsion de 100  $\mu\text{s}$ ), le phénomène de raréfaction de gaz en face de la cible devient présent et l'intensité des raies de l'Ar I et l'Ar II diminue. La comparaison des tensions pour les deux durées d'impulsion (cf Figure 4-10 (A)) permet de remarquer que la raréfaction de gaz est plus précoce lorsque la tension augmente. Quelques microsecondes après le début de la raréfaction de l'argon, la production de Zn I entame son déclin : il y a moins d'ions argon pour assurer la pulvérisation des cibles. La raréfaction de l'argon n'est pas traduite par une diminution immédiate de l'intensité du courant de cible, cf Figures 4-13 (B-C). Ceci peut être attribué au fait que la lumière collectée est issue de la région du fil et non du voisinage immédiat d'une cible. Cette zone de collection a été choisie afin de déterminer la nature des espèces arrivant sur le fil. L'absence de données issues du voisinage d'un magnétron limite l'interprétation.

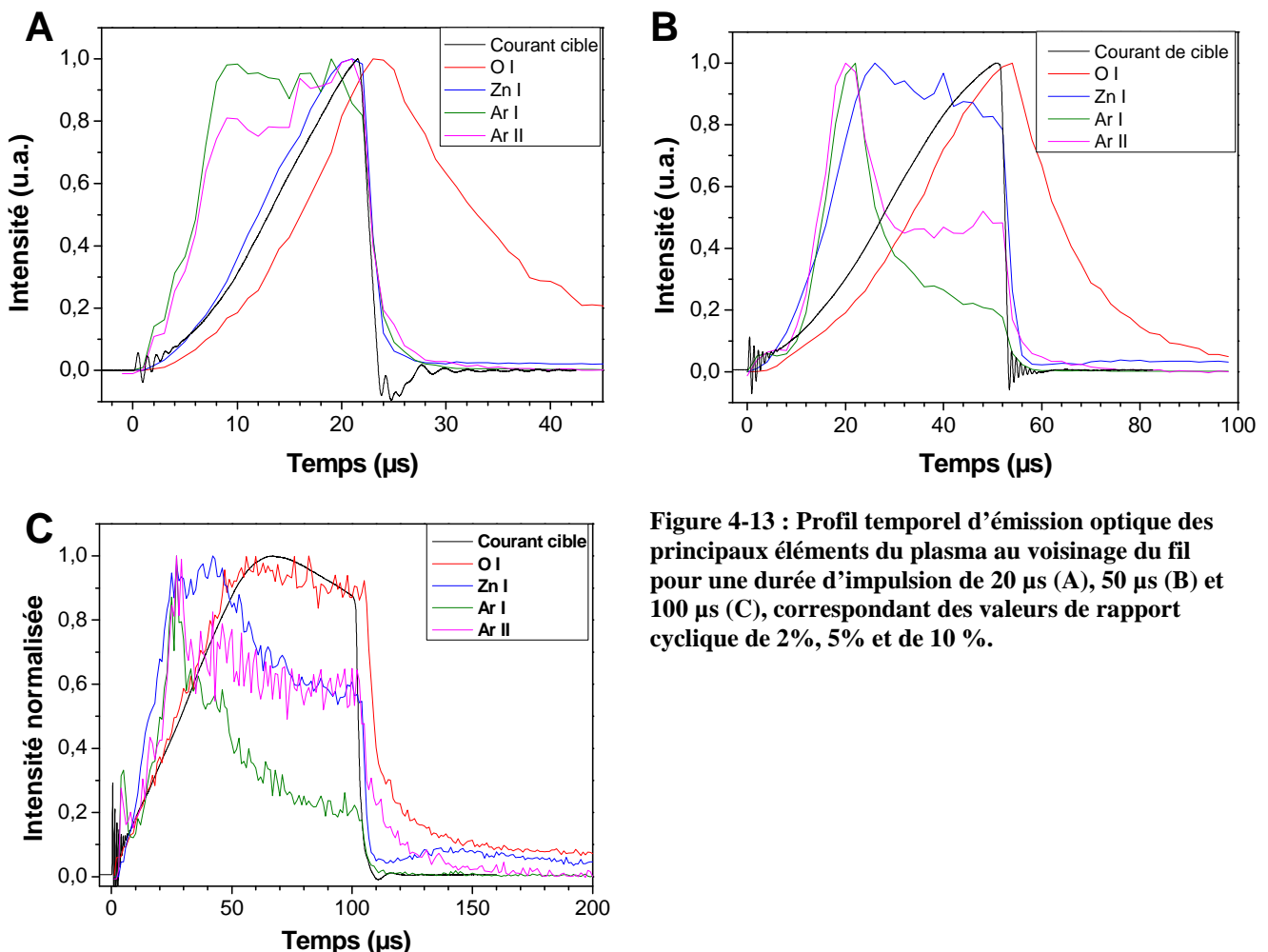


Figure 4-13 : Profil temporel d'émission optique des principaux éléments du plasma au voisinage du fil pour une durée d'impulsion de 20  $\mu\text{s}$  (A), 50  $\mu\text{s}$  (B) et 100  $\mu\text{s}$  (C), correspondant des valeurs de rapport cyclique de 2%, 5% et de 10 %.

Cependant, il est intéressant de remarquer que la production d'oxygène atomique est beaucoup moins affectée par la raréfaction du gaz observée dans le cas de l'argon. Par ailleurs, le courant de décharge et l'émission optique de l'oxygène sont systématiquement très bien corrélés.



Ceci suggère fortement que des ions oxygènes sont émis par les cibles [83]. Ces ions cèdent une partie de leur énergie via des collisions. Il est probable que les atomes d'oxygène arrivent à la surface du film avec une énergie non négligeable.

Par ailleurs, après l'impulsion, la décroissance de l'intensité de la raie de l'oxygène est de type exponentiel et possède une constante de temps d'environ 13  $\mu$ s. Ceci est très supérieur au temps de vie radiatif. Les autres raies étudiées ne présentent pas ce comportement à l'exception de l'Ar II. Ceci suggère qu'il existe un mécanisme de production d'oxygène atomique toujours actif, mais d'efficacité déclinante lors de l'extinction du plasma.

Afin de pouvoir comparer avec précision l'intensité brute d'une acquisition à l'autre, le temps de pause et le gain de la caméra ont été maintenus constants pour les différentes valeurs de rapport cyclique. Par ailleurs, l'intensité de la raie O I a été surveillée pendant les mesures. Cette valeur étant restée constante, il est raisonnable de considérer que la transmission du hublot n'a pas été affectée pendant la durée des mesures.

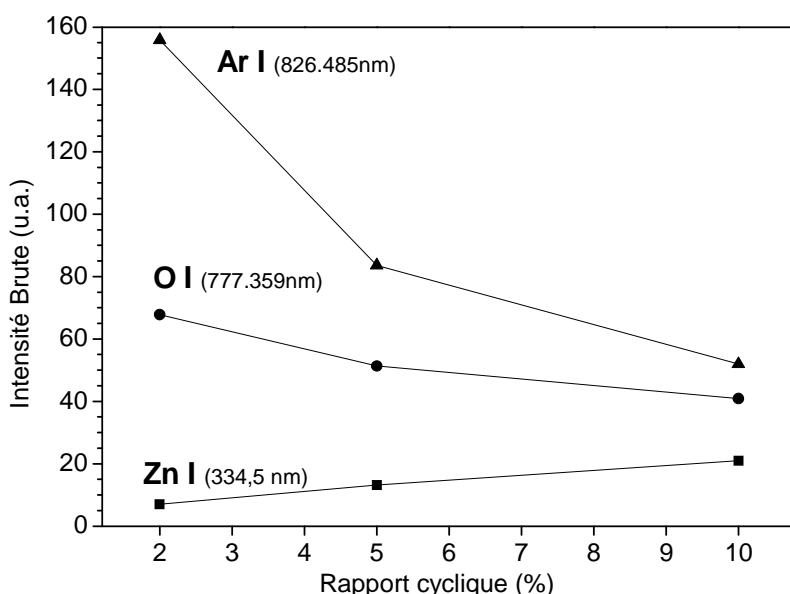


Figure 4-14 : Évolution de l'intensité moyenne des raies de l'Ar I, Zn I et O I en fonction du rapport cyclique.

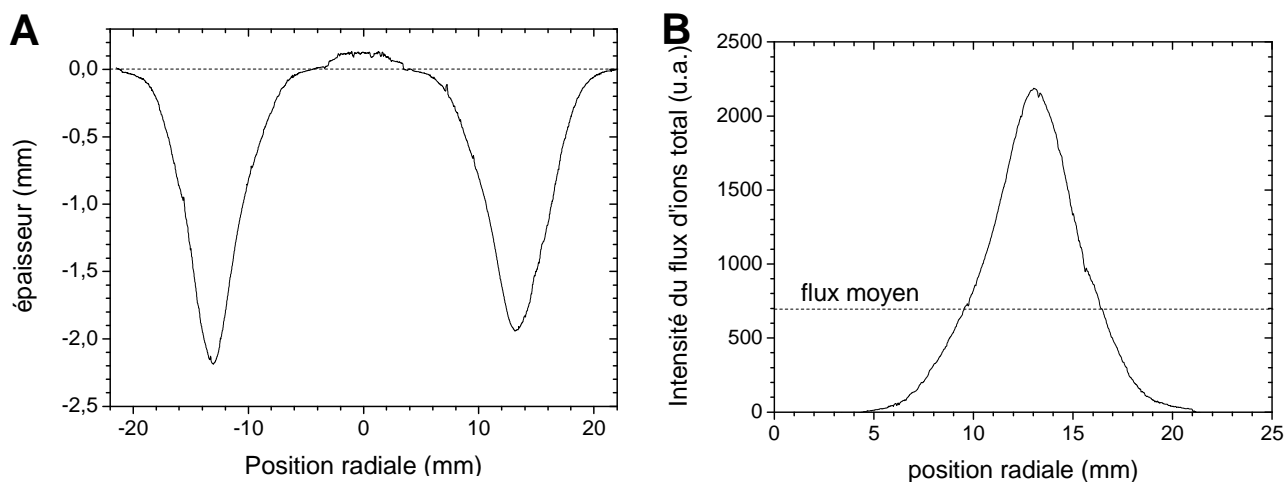
Il est intéressant de disposer de données permettant de comparer l'influence des conditions de dépôt. Pour cela, l'intensité moyenne a été acquise pour les raies Zn I, Ar I et O I, cf Figure 4-14. L'augmentation du rapport cyclique entraîne une augmentation de l'émission de la raie à 334,5 nm de Zn I. Cette augmentation de la densité de Zn\* peut être causée par l'augmentation de la densité de Zn ou par l'élévation de la température électronique. Or, la température électronique est fortement influencée par la tension, qui elle-même diminue avec le rapport cyclique, cf Figure 4-10 (A). Ainsi, dans ces conditions, l'augmentation de l'intensité de la raie du Zn I avec le rapport cyclique est due à l'élévation de la densité de Zn dans la décharge. Le même raisonnement peut être appliqué à l'inverse pour les deux autres raies. La diminution de l'intensité des raies Ar I ( $2P^{o}_{1/2}$ ) et O I ( $4S^o$ )

est en partie attribuable à une puissance instantanée moindre. Notons que l'augmentation de la concentration en zinc avec le rapport cyclique suit la même tendance que l'augmentation de la vitesse de dépôt, cf Figure 4-11. Par ailleurs, l'émission optique de l'oxygène et le courant de décharge étant bien corrélés (cf Figure 4-13 (A-C)), la diminution de l'émission de l'oxygène en fonction du courant crête peut aussi être attribuée à un courant de décharge moindre.

Jusqu'ici, des informations qualitatives ont été obtenues sur la composition du plasma et donc indirectement sur la composition chimique du flux d'ions pulvérisant la cible. Afin de discuter des mécanismes responsables de la diminution de la vitesse de dépôt, des informations relatives au profil spatial du flux d'ions doivent être acquises. C'est l'objet de la suite de ce paragraphe.

Afin de comprendre l'origine de l'hétérogénéité spatiale du flux d'ions reçu par la cible, le profil d'érosion d'une cible a été mesuré. En supposant un coefficient de pulvérisation constant sur toute la surface de la cible, son érosion est plus marquée là où le flux d'ion est le plus intense. Dans la suite, l'érosion de la cible est supposée proportionnelle au flux d'ions. Le profil d'érosion a été mesuré à l'aide d'un profilomètre mécanique, cf Figure 4-15 (A).

Un léger redépôt d'une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm est présent au centre de la cible. Le profil présente une zone de forte érosion d'un diamètre de plus forte érosion de 26 mm. Le profil d'intensité du flux d'ions (en unité arbitraire) est représenté sur la Figure 4-15 (B). Ce profil permet de calculer le rapport entre le flux moyen et le flux maximum qui est d'environ 3,1. Tous les résultats expérimentaux de ce paragraphe sont discutés dans la partie 4.6.1.



**Figure 4-15 : Profil d'érosion d'une cible selon un diamètre (A). L'origine de l'axe radial a été placée au centre de la cible. Profil radial du flux d'ion (B)**

L'étude de l'effet du rapport cyclique sur la vitesse de dépôt a permis de démontrer que les dépôts sont réalisés dans des conditions de croissance très variées. Une grande variété de microstructures et de morphologies de surface sont donc susceptibles d'être observées.

### 4.3.3 Morphologie de la surface

L'échantillon préparé avec un courant crête de 15 A (rapport cyclique de 8 %) présente une morphologie de surface en dômes, cf Figure 4-16 (A). La majorité des dômes possèdent une base circulaire. Leur diamètre est compris entre 300 nm et 700 nm. Une grande dispersion des valeurs de diamètre est observée. Cette morphologie est très similaire à celle obtenue lors de l'étude de l'influence de la puissance pour les échantillons réalisés avec une puissance inférieure à 200 W. Cependant, le diamètre moyen des dômes est plus important ici.

Pour un courant crête de 30 A, la morphologie de la surface est composée d'une agglomération de formes oblongues, cf Figure 4-16 (B). Les motifs en « grains de riz » présentes deux tailles caractéristiques de l'ordre de 200 nm pour la largeur et de 1  $\mu\text{m}$  pour la longueur.

Le film synthétisé avec un courant crête de 41 A possède une morphologie de surface composée de facettes, cf Figure 4-16 (C). Dans une direction donnée, ces facettes ont une origine imprécise mais possèdent une extrémité délimitée par une arête nette et très souvent rectiligne. L'espacement entre deux arêtes dans une direction donnée est compris entre 500 nm et 800 nm. Cette morphologie rappelle la morphologie en bifaces observée au paragraphe 4.2.3 Dans le cas de l'échantillon préparé avec un courant crête de 41 A, seule une face des bifaces semble être visible. Cette face est pratiquement dans le plan médian de la surface, alors que l'autre face

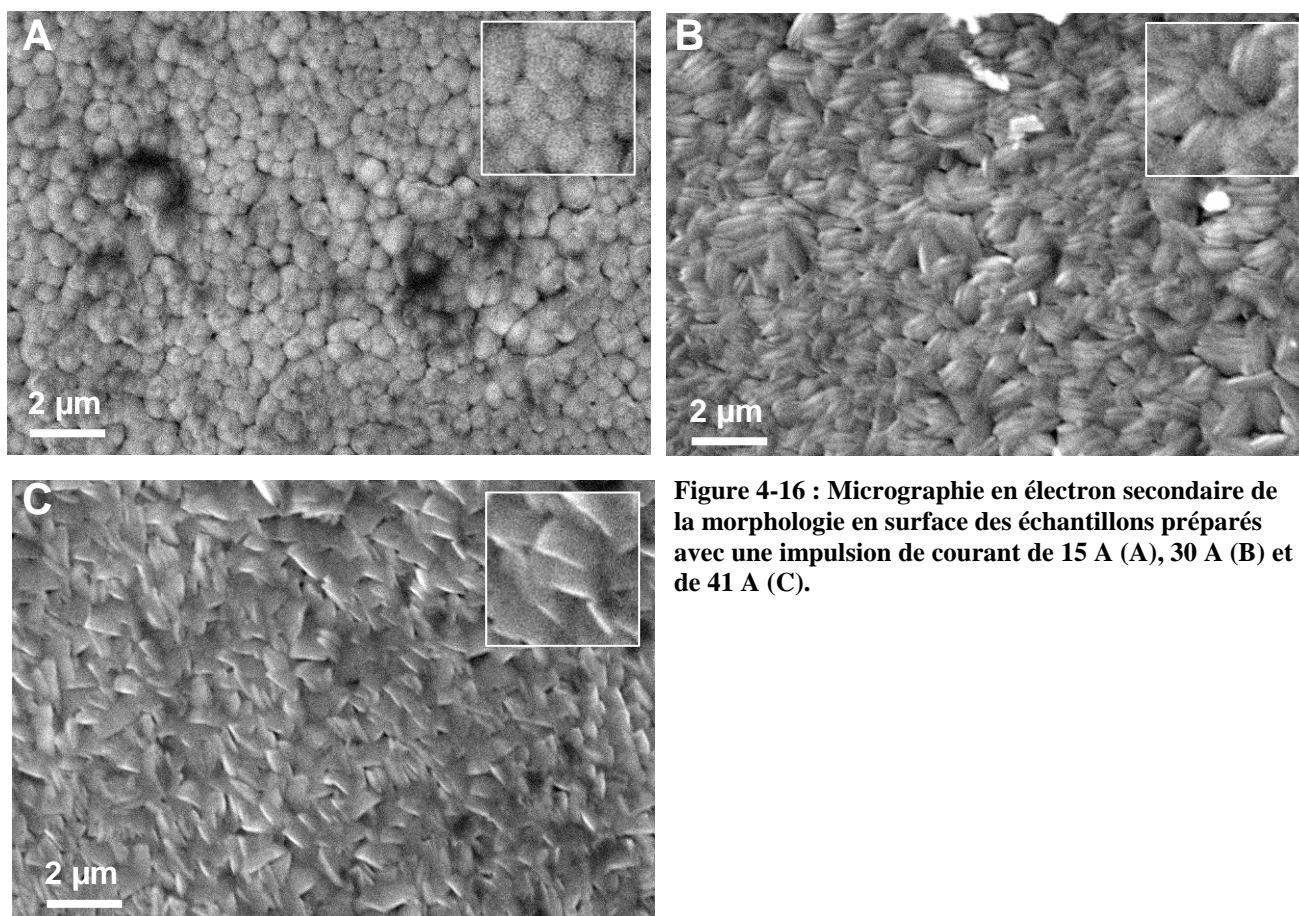


Figure 4-16 : Micrographie en électron secondaire de la morphologie en surface des échantillons préparés avec une impulsion de courant de 15 A (A), 30 A (B) et de 41 A (C).

est d'une taille caractéristique très faible et dans une direction normale à la surface.

En première approche il peut être considéré que l'augmentation du courant crête conduit à une transition entre les deux types de morphologies de surface observées lors de l'étude de l'influence de la puissance mais en passant par une morphologie intermédiaire. La variété des morphologies de surface pourrait trouver son origine dans une modification des orientations préférentielles. Une analyse par DRX et MET devrait permettre de préciser ceci.

#### 4.3.4 Analyse de la microstructure globale

La microstructure a été étudiée dans un premier temps par DRX. La Figure 4-17 représente les différents diffractogrammes des échantillons réalisés pour plusieurs valeurs de courant crête. L'analyse DRX indique que les dépôts réalisés avec un courant crête inférieure à 20 A possèdent tous une très forte orientation préférentielle selon la direction [002]. Les échantillons produit entre 26 A et 30 A présentent des diffractogrammes similaires avec une orientation préférentielle selon la normale aux plans (101). Cependant, en tenant compte des intensités diffractées théoriques, ces deux échantillons possèdent également un signal significatif pour la diffraction par les plans (002). En accord avec ce qui été observé lors de l'étude de la puissance (4.2), l'augmentation du courant crête induit un changement d'orientation préférentielle des plans (002) vers les plans (101). La morphologie de surface associée à l'échantillon synthétisé à 30 A n'a pas été observé au cours de l'étude en fonction de la puissance de décharge. Une étude réalisée en utilisant des incréments de puissance plus faible devrait être réalisée pour mettre en évidence l'éventuelle présence de cette morphologie.

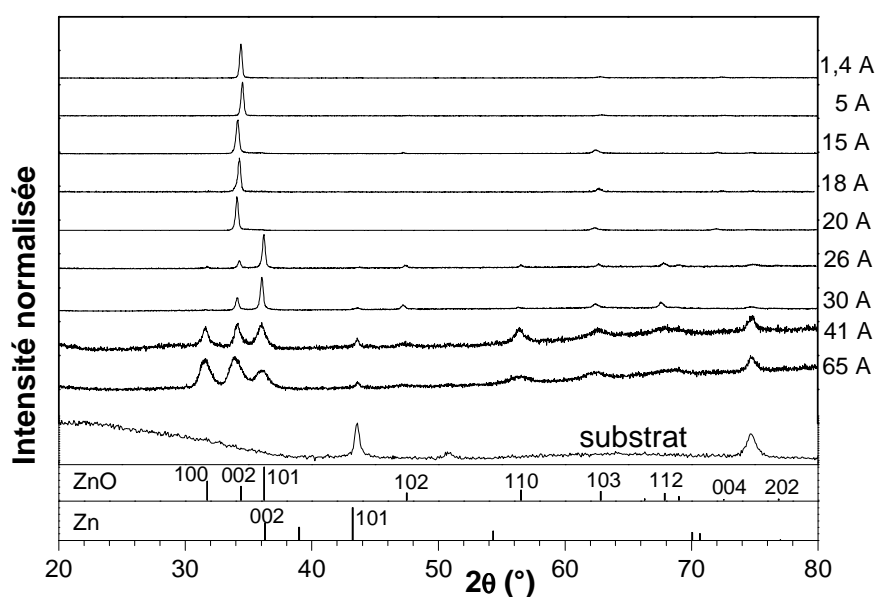
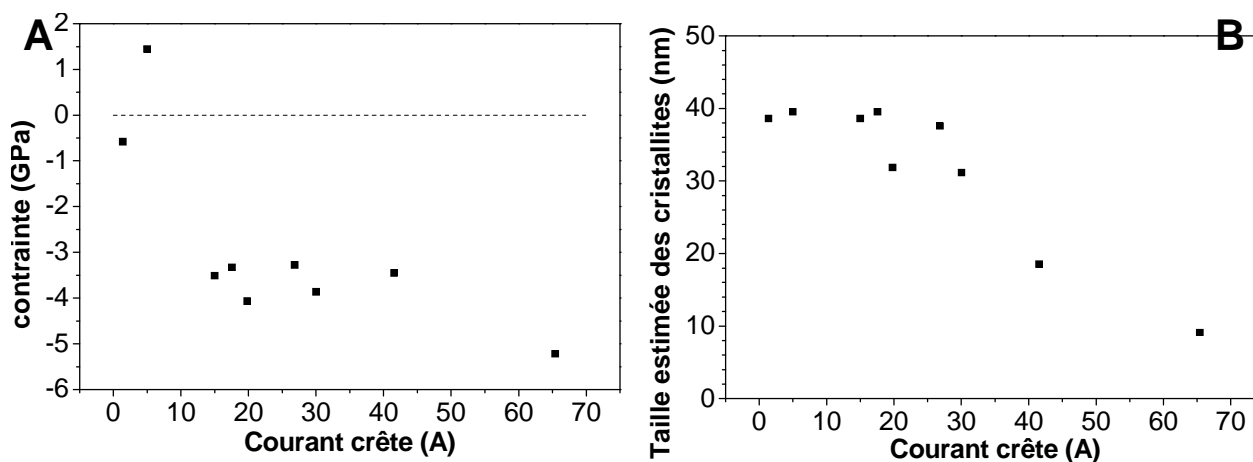


Figure 4-17 : Diffractogrammes des couches minces réalisées avec plusieurs valeurs de courant crête

Il est important de noter que lorsque la puissance moyenne et le courant crête augmentent l'orientation préférentielle est moins marquée. Les deux échantillons produits avec un courant crête supérieur à 41 A ne présentent pas d'orientation préférentielle significative. Par ailleurs, l'élévation du courant crête a pour conséquence une diminution du rapport signal sur bruit, certainement à relier à une dégradation de la cristallinité.

Les contraintes moyennes dans le plan ont été calculées par la méthode présentée au paragraphe 2.5.1 à partir des diffractogrammes acquis précédemment. Les résultats sont montrés sur la Figure 4-18 (A). Les contraintes sont majoritairement compressives sauf pour une valeur de courant de 5 A pour laquelle le film est en tension. La tendance globale est à une augmentation des contraintes de compression avec le courant crête.



**Figure 4-18 : Contraintes résiduelles moyennes dans le plan pour les cristaux dont l'axe c est perpendiculaire à la surface du substrat (A) et taille moyenne estimée des cristallites (B) en fonction du courant crête.**

La Figure 4-18 (B) montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites dont l'axe c est orienté dans la direction de croissance du film en fonction du courant crête. Il est important de rappeler que la taille moyenne des cristallites est calculée à partir de données pondérées sur toute l'épaisseur du dépôt. Cette valeur est donc donnée afin de permettre des comparaisons qualitatives. Pour un courant crête inférieur à 26 A, la taille moyenne des cristallites reste constante à environ 38 nm. Au-delà de 26 A, l'augmentation du courant crête conduit à une diminution de la taille moyenne des cristallites, jusqu'à 10 nm environ à 65 A. L'analyse locale de la microstructure devrait permettre d'obtenir des informations mieux résolues spatialement.

#### 4.3.5 Caractérisation locale de la microstructure

Afin de réaliser une étude en microscopie électronique en transmission, trois lames FIB ont été préparées à partir des échantillons réalisés avec des courants crêtes de 15 A, 30 A et 41 A. Les résultats présentés au paragraphe 4.2.5 suggèrent une possible germination préférentielle en faveur de l'orientation [002]. Afin de confirmer cette tendance, une série de clichés de diffraction a été

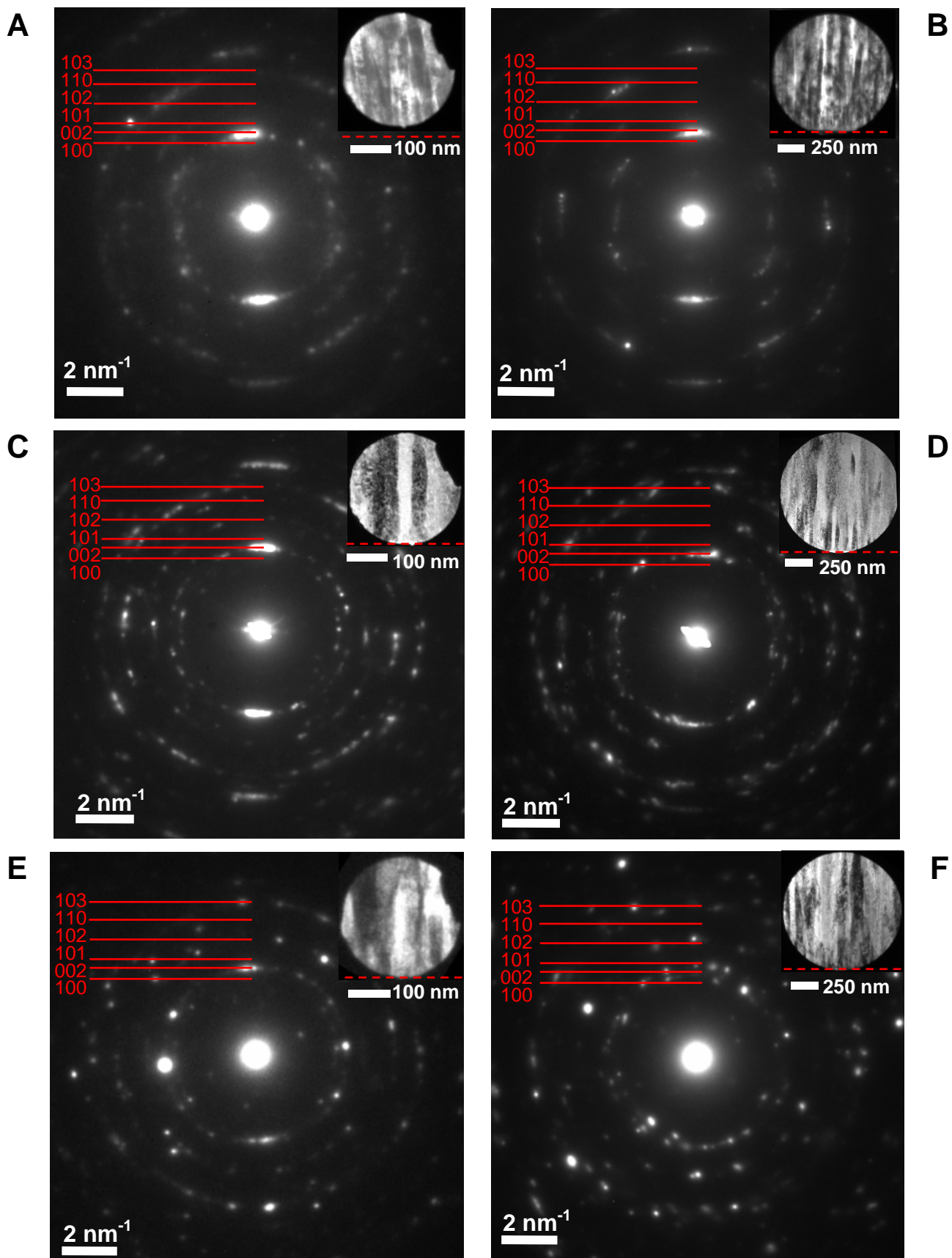


Figure 4-19 : Clichés de diffraction réalisés à l'aide d'un diaphragme de 286 nm (A, C et E) et de 1,14  $\mu\text{m}$  (B, D et F) pour des échantillons élaborés avec un courant crête de 15 A (A et B), 30 A (C et D) et 41 A (E et F). Un champ clair placé en insert donne la position du diaphragme de diffraction. La ligne en pointillés symbolise l'interface avec le substrat. La rotation expérimentale entre les clichés de diffraction et les champs clairs a été corrigée.

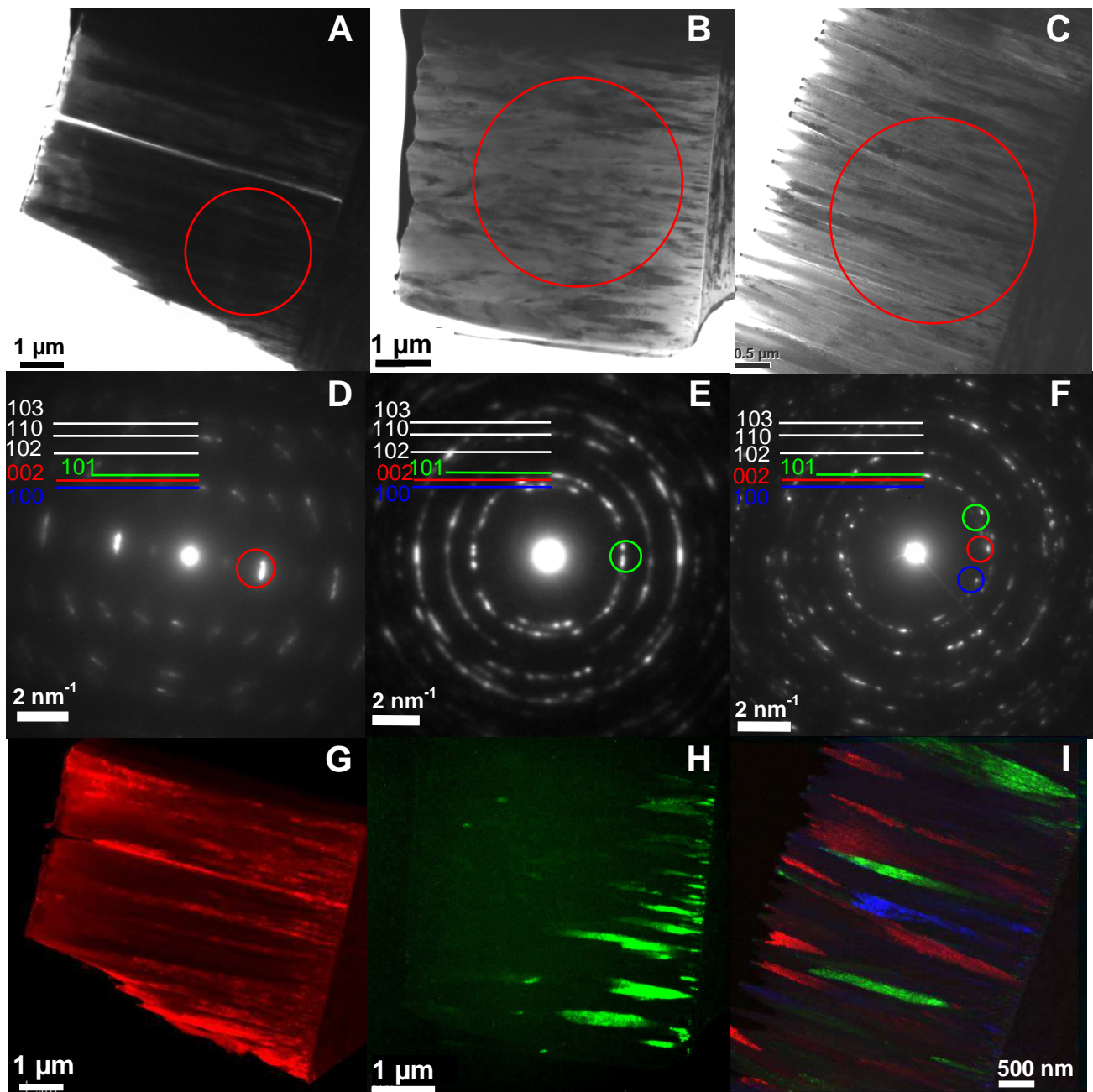


Figure 4-20 : Vues d'ensembles du dépôt en champ clair (A-C) avec la position du diaphragme utilisé pour réaliser les clichés de diffraction (D-F). Les positions des diaphragmes de sélection d'aires sont indiqués en respectant le même code de couleurs que pour les images (G-I) constituées de la superposition de plusieurs vues en champ sombre du dépôt permettant de distinguer les grains selon leurs orientations dans le plan. Les images correspondent aux échantillons réalisés avec un courant crête de 15 A (A, D et G), 30 A (B, E et H) et 41 A (C, F et I).

acquis en sélectionnant la plus petite zone possible du dépôt près de l'interface, cf Figure 4-19 (A, C et E). Sur ces clichés de diffraction, l'anneau correspondant à l'orientation [002] contient, pour les trois échantillons, des taches de diffraction systématiquement plus nombreuses et plus intenses. La direction passant par les taches de diffraction (002) opposées sur le cliché correspond de façon satisfaisante à la direction de croissance. Ainsi, pour des échantillons réalisés avec une puissance moyenne de 400 W et un courant crête compris entre 15 A et 41 A, une orientation préférentielle selon l'axe c est observée à proximité de l'interface film-substrat. Cette tendance est moins marquée si le courant crête augmente ou si l'épaisseur sélectionnée augmente, cf Figure 4-19 (B, D et F).

Cette observation est également cohérente avec la présence d'une très légère orientation préférentielle identifiée dans un échantillon réalisé avec une puissance de 600 W et un courant crête de 35 A, cf 4.2.5.

L'orientation préférentielle a ensuite été étudiée dans le reste de l'épaisseur des dépôts. Pour cela, une image en champ clair de l'ensemble du dépôt a été acquise pour chaque échantillon, cf Figure 4-20 (A-C) avant de réaliser un cliché de diffraction représentatif, cf Figure 4-20 (D-F). Ces clichés ont ensuite servi de base à la réalisation d'images en champ sombre selon la procédure détaillée au paragraphe 4.2.5, cf Figure 4-20 (G-I). Les trois dépôts sont tous denses et possèdent une microstructure de type colonnaire. L'amincissement de la lame issue de l'échantillon préparé avec un courant crête de 41 A a été trop important et une grande partie du dépôt de protection en tungstène a été érodée, entraînant une forte abrasion de la couche de ZnO.

En tenant compte du nombre et de l'intensité des taches alignées dans la direction hors plan, il est possible de conclure que l'orientation préférentielle tend à disparaître avec l'augmentation du courant crête, cf Figure 4-20 (D-F). Ces observations sont en accord avec ce qui a été décrit plus tôt dans cette partie, notamment à partir des résultats obtenus par DRX, cf 4.3.4.

La superposition d'images en champ sombre permet de valider cette interprétation. Ainsi, le dépôt réalisé à 15 A possède clairement une forte orientation préférentielle selon la direction [002], cf Figure 4-20 (G). La couche produite à 30 A possède également une orientation préférentielle selon la direction normale aux plan (101) mais uniquement pour une épaisseur de dépôt inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , cf Figure 4-20 (H). Au-delà de cette épaisseur, le film ne présente pas d'orientation préférentielle. Ce dernier résultat rappelle ce qui a été observé lors de l'étude en fonction de la puissance. Il indique une bonne corrélation avec l'analyse DRX si on considère que seule la première partie du film présente des plans de bas indices en condition de diffraction. Enfin, pour un courant crête de 41 A, le dépôt ne révèle pas d'orientation préférentielle quelle que soit la position considérée dans l'épaisseur du film, cf Figure 4-20 (I). Le calcul de la taille moyenne des cristallites utilise uniquement celles orientées selon la direction [002], qui sont moins nombreuses avec l'augmentation du courant crête. Le calcul de la taille moyenne des cristallites est donc moins représentatif lors de l'augmentation du courant crête.

L'augmentation du courant crête a également un effet sur la forme des cristallites. Pour le dépôt réalisé à 15 A, il n'est pas possible de discerner individuellement les cristallites dans la mesure où elles possèdent toutes la même orientation, cf Figure 4-20 (G). Cependant, à partir de 30 A, la taille des cristallites augmente avec le courant crête. Par ailleurs, les cristallites de l'échantillon réalisé à 30 A sont coniques dans la zone possédant une orientation marquée selon la direction (101)\*. En revanche, l'orientation préférentielle s'estompe à forte épaisseur. L'orientation



(101)\* est globalement conservée mais le signal de diffraction s'affaiblit semblant indiquer une divergence des cristallites.

Les cristallites du film produit à 41 A présentent une largeur caractéristique de l'ordre de 200 nm. Le contraste observé à l'intérieur des cristallites en condition de diffraction indique de nombreuses déformations locales certainement liés à la présence de défauts cristallographiques (tels que dislocations, sous-joints, mâcles). Notons toutefois qu'une partie de ces défauts peut être due à l'abrasion très avancée de la lame.

Nous pouvons nous poser la question d'une influence de la composition chimique sur les mécanismes de croissance. Dans ce contexte, l'étude de la concentration en oxygène des dépôts devrait permettre d'apporter des informations complémentaires.

#### 4.3.6 Concentration d'oxygène dans les dépôts

Une cartographie de la présence d'oxygène a été réalisée par spectrométrie de la perte d'énergie des électrons sur l'échantillon réalisé avec un courant crête de 41 A, cf Figure 4-21 (B). A titre de comparaison, une vue en champ clair de la même zone est donnée sur la Figure 4-21 (A). L'image résultante de la cartographie en oxygène est composée de bruit impulsionnel avec autant de pixels blancs que noirs. Ainsi, aucun contraste local significatif ne peut être mis en évidence. En première approche, la répartition de l'oxygène peut être considérée comme homogène dans la couche.

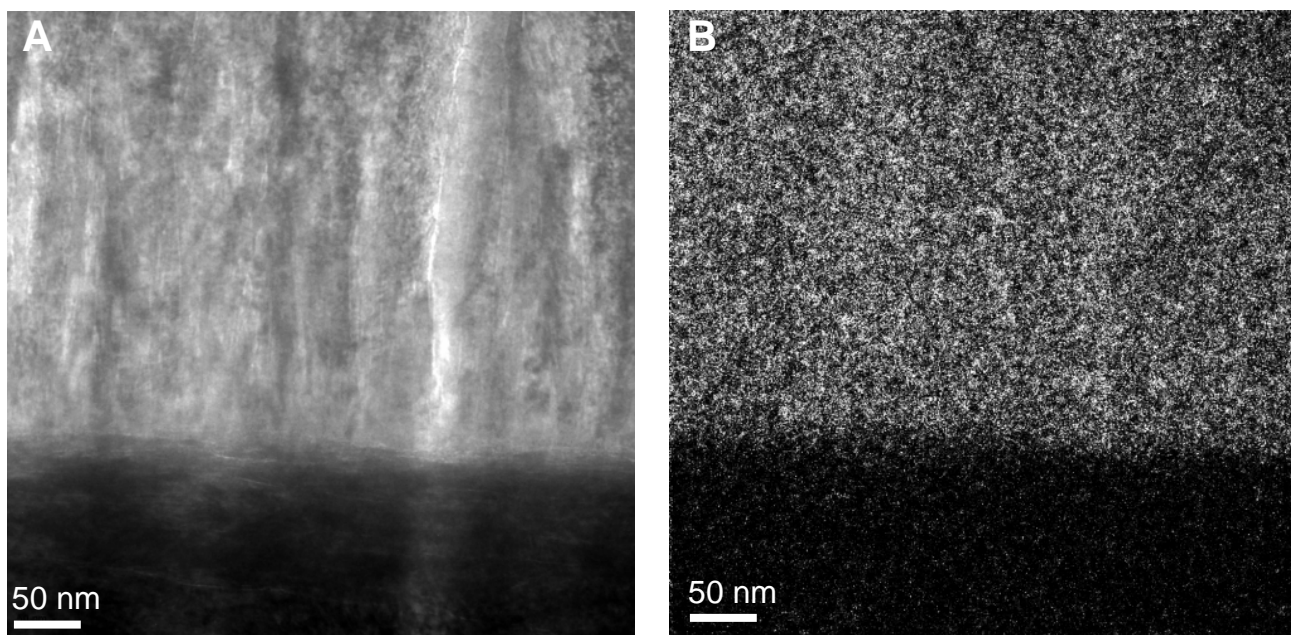
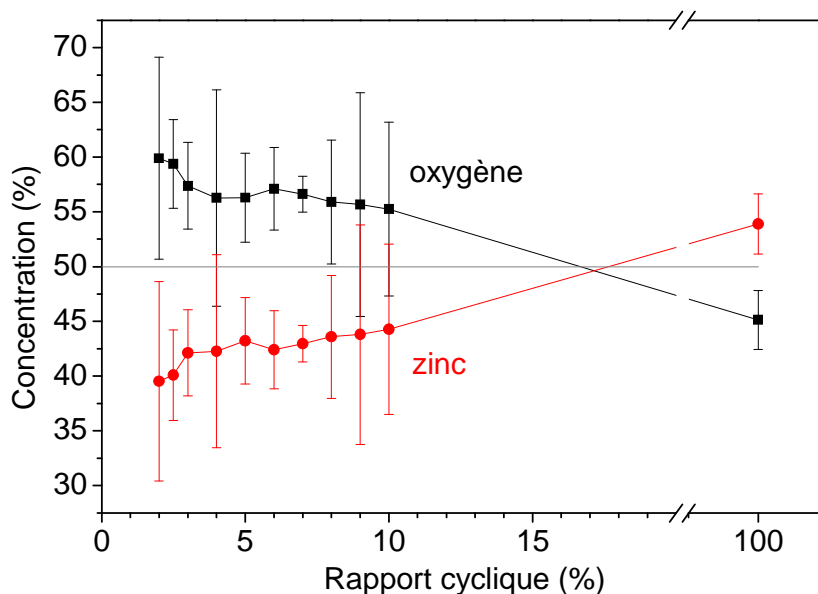


Figure 4-21 : image en champ clair de l'interface avec le substrat (A) et cartographie de l'oxygène (B)

En outre, la concentration moyenne en oxygène des dépôts a été estimée par analyse EDX, cf Figure 4-22. Cette technique a tendance à surestimer la concentration en éléments légers, mais

elle est parfaitement utilisable à titre comparatif pour montrer une évolution de la composition en fonction des paramètres expérimentaux. Tous les films possèdent une épaisseur supérieure à 3  $\mu\text{m}$ , ce qui permet de s'assurer qu'avec la tension d'accélération de 20 kV utilisée seule la couche de ZnO est sondée par le faisceau d'électrons. D'autre part, les films sont d'autant plus minces que le rapport cyclique est faible. Ainsi, l'augmentation de la teneur en oxygène lorsque le rapport cyclique diminue ne peut pas être attribuée à un effet du substrat métallique.

La quantification a été réalisée au moyen d'une méthode sans standard et seuls le zinc et l'oxygène ont été pris en compte. Chaque échantillon a été sondé plusieurs fois, la concentration en oxygène est donnée par la moyenne des quantifications obtenues. Les barres d'incertitudes sont calculées comme étant le double de l'écart type ( $2\sigma$ ), permettant un niveau de confiance de 95 %. La tendance globale est à la diminution de la concentration en oxygène avec l'augmentation du rapport cyclique, les valeurs de concentration passant de 60 %at à 56 %at lorsque le rapport cyclique augmente de 2 % à 10 %. Par ailleurs, cette tendance est confirmée par la valeur de la concentration en oxygène estimée à 45 %at sur l'échantillon produit avec un rapport cyclique de 100 % et correspondant à la technique dcMS.



**Figure 4-22 : Concentration en oxygène des couches de ZnO produites avec différentes valeurs de rapport cyclique.**

D'après la Figure 4-10 (A), le courant crête augmente lorsque le rapport cyclique diminue. L'élévation du courant crête entraîne une augmentation de la concentration en oxygène atomique de l'atmosphère de dépôt (cf 4.3.2). Il existe au moins deux mécanismes de production d'oxygène atomique. Le premier est la dissociation dans le volume du plasma par impact électronique ou par collision avec un atome ou une molécule ayant une énergie cinétique ou potentielle (état d'excitation) suffisante pour permettre la dissociation. Le second mécanisme est l'émission par la

cible d'ions oxygène induits par l'impact d'un ion positif. La présence de ce dernier mécanisme est présentée au paragraphe 4.3.2 où il sera montré que le profil temporel de la raie O I suit celui du courant de décharge. Ainsi, il est vraisemblable que les cibles émettent un flux d'ions O<sup>-</sup> plus important à fort courant crête par combinaison d'atomes d'oxygène pulvérisés et d'électrons secondaires, cf 2.2.4.6. Selon cette hypothèse, lorsque le courant crête augmente, la vapeur se condensant est plus riche en oxygène, ce qui favorise l'incorporation d'oxygène atomique ou moléculaire dans les films [141]. Les anions oxygène émis par la cible sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent une énergie cinétique équivalente à la quasi-totalité de la tension de décharge. Ainsi, ils peuvent contribuer de façon importante à l'augmentation de l'énergie cinétique moyenne des espèces qui se condensent.

La température moyenne du fil augmente légèrement pour de faible valeur de rapport cyclique, cf Figure 3-17 (A). Un effet de recuit ne permet donc pas d'expliquer la diminution de la teneur en oxygène lorsque le rapport cyclique augmente. L'étude microstructurale en fonction de la valeur du courant crête met en évidence la possibilité de produire des microstructures différentes. Il est également important d'étudier les conséquences du défilement du fil. Pour cela, l'effet de la vitesse de défilement sur la microstructure des dépôts est étudié.

## 4.4 Effets de la vitesse de défilement

### 4.4.1 Conditions de synthèse

Les résultats expérimentaux précédents ont été utilisés afin de choisir un point de fonctionnement du prototype permettant d'obtenir une orientation selon l'axe c et une vitesse de dépôt la plus élevée possible. Ainsi, à partir des tendances obtenues sur les Figures 4-17 et 4-11, un rapport cyclique de 10 % a été choisi. L'atmosphère de dépôt est la même que celle utilisée au paragraphe 4.3.1, elle est obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 33 % d'oxygène et de 66 % d'argon, pour une pression totale de 2 Pa. Une puissance moyenne de 400 W a été utilisée. Les cibles de zinc ont été installées à une distance de 8,8 cm du fil. Les valeurs de vitesse de défilement utilisées pour cette étude sont de 1 cm/min, 5 cm/min et 10 cm/min. Le fil est relié à la masse et le courant de masse est mesuré. La durée des impulsions est de 100  $\mu$ s et le temps inter-impulsion de 900  $\mu$ s, correspondant à une fréquence de 1 kHz.

L'impulsion de tension de 375 V est d'une durée est de 100  $\mu$ s. En tenant compte de l'évolution de l'érosion des cibles, cette valeur de tension est compatible avec le régime oxydé, cf 3.4.5. A partir de 60  $\mu$ s le courant décroît en raison d'une raréfaction de gaz devant les cibles, cf Figure 4-23 et paragraphe 2.2.4.3.

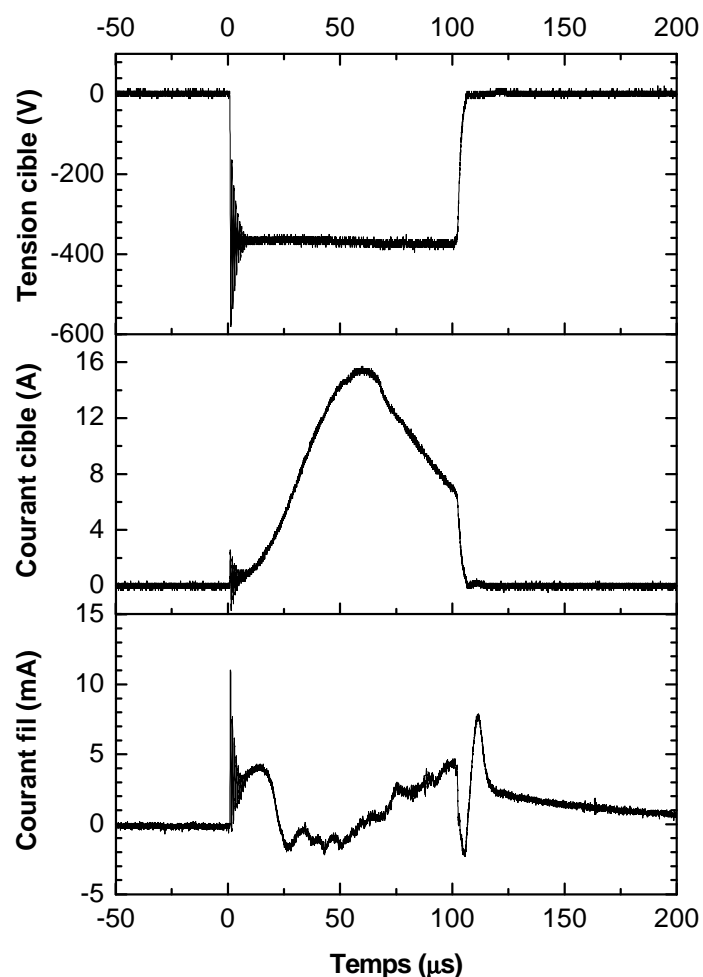


Figure 4-23 : Chronogramme de l'impulsion de tension et du courant traversant les cibles et le fil non polarisé.

Le courant incident sur le fil est composé d'une première impulsion positive traduisant l'arrivée de particules chargées négativement. Ces particules sont probablement les électrons rapides issus du front d'ionisation initial, cf 2.2.4.3. L'intensité du courant change ensuite de signe, indiquant que le fil reçoit un flux d'espèces chargées positivement plus important que le flux de charges négatives. A ce stade de l'impulsion, ce flux est principalement composé d'ions argon puisqu'il peut être estimé que la décharge n'a pas basculé en mode d'auto-pulvérisation entretenue, cf 2.2.4.5. Après 50  $\mu\text{s}$ , l'intensité du courant de polarisation redevient positive, ce qui pourrait être caractéristique d'un flux majoritaire d'ions  $\text{O}^+$  émis par la cible [83]. A la fin de l'impulsion de tension, les intensités des courants sur les cibles et sur le fil chutent brutalement. Une brève impulsion de courant négative est observée sur le fil, elle est due à un flux majoritaire de particules chargées positivement. Enfin, un flux intense de particules chargées négativement est observé après la fin de l'impulsion.

Il est difficile sur la base de ces observations de conclure sur la nature chimique des espèces à l'origine du courant de polarisation.

#### 4.4.2 Morphologie de la surface

La morphologie des différents dépôts a été caractérisée par MEB. Pour une vitesse de défilement inférieure à 5 cm/min, la surface est composée de dômes, cf Figure 4-24 (A et B), dont la base circulaire possède un diamètre compris entre 60 nm et 120 nm. Ces deux surfaces sont similaires à la surface de l'échantillon produit sans défilement du fil, cf 4.3.3. Cependant, lorsque le fil est immobile, le diamètre des dômes est beaucoup plus élevé : de 300 nm à 700 nm. Ceci peut être expliqué par la différence d'épaisseur des films synthétisés.

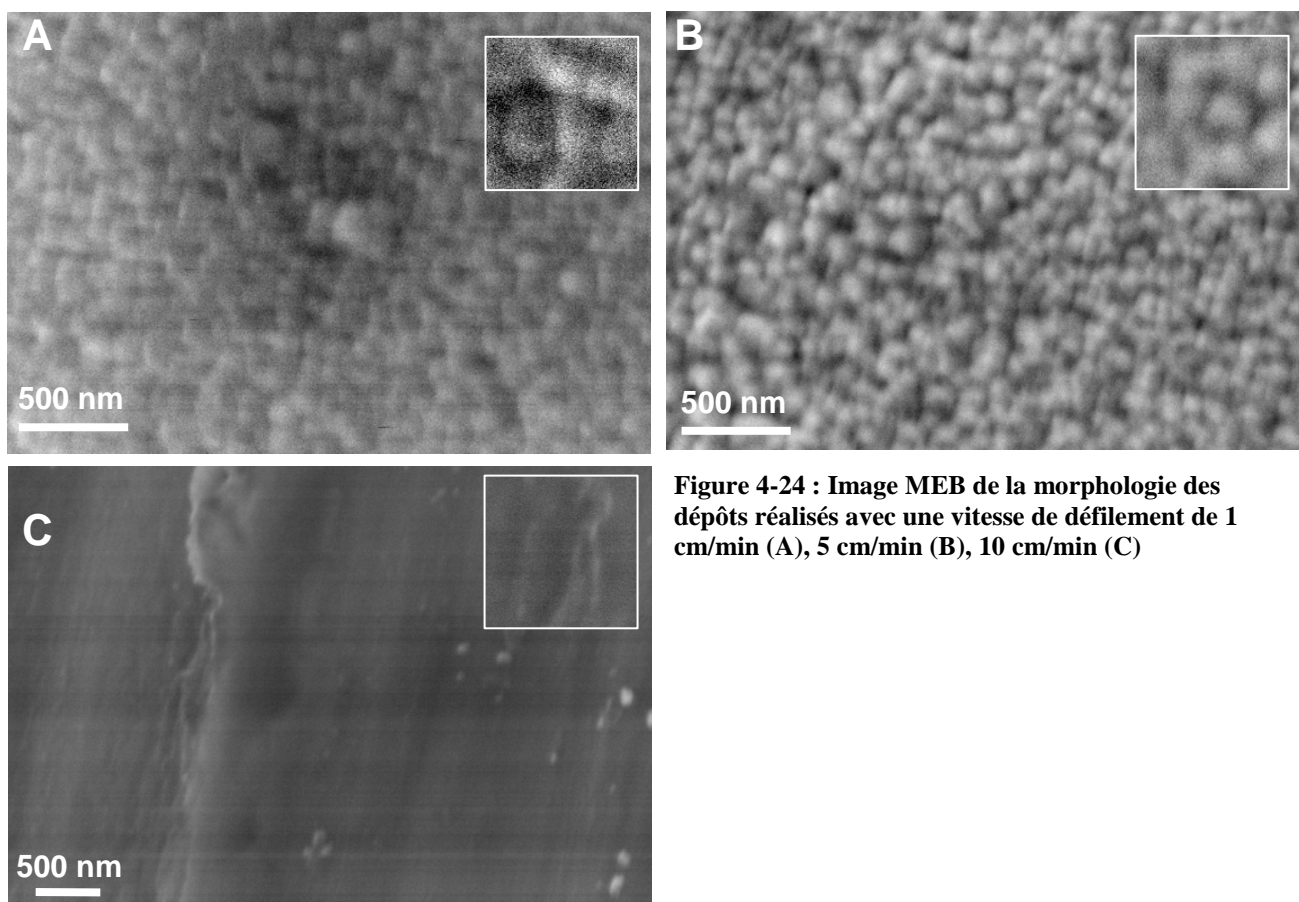


Figure 4-24 : Image MEB de la morphologie des dépôts réalisés avec une vitesse de défilement de 1 cm/min (A), 5 cm/min (B), 10 cm/min (C)

L'échantillon synthétisé avec une vitesse de défilement de 10 cm/min possède une surface lisse. Seule une rugosité dans la direction d'extrusion du fil est présente. Ceci laisse supposer que l'épaisseur du dépôt est suffisamment faible pour que la rugosité du substrat soit visible. La détermination de l'épaisseur des dépôts permettra de valider la présence d'une couche mince de ZnO pour cette condition de synthèse et de calculer la vitesse de dépôt.

#### 4.4.3 Vitesse de dépôt

L'épaisseur des dépôts a été mesurée en effectuant un profil en profondeur par spectrométrie d'ions secondaire (SIMS). L'instrument utilisé est un SIMS Caméca IMS 7f. Un profil en profondeur initial a été effectué afin de déterminer la composition chimique élémentaire du dépôt, cf 4.4.4. Un second profil a été réalisé afin de créer un cratère ayant la même profondeur que

l'épaisseur du dépôt. La mesure (et l'abrasion) a été arrêtée dès que les éléments constitutifs du substrat ont été détectés. La profondeur du cratère a enfin été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique. L'analyse de la surface a été réalisée en mode sans contact. La profondeur du cratère mesurée sur l'échantillon réalisé avec une vitesse de défilement de 5 cm/min a été estimée à 1,1  $\mu\text{m}$ . Les autres échantillons ont été pulvérisés jusqu'à l'interface avec le même faisceau d'ions accélérés à la même énergie et balayant la même surface. La matrice étant identique pour tous les échantillons, le coefficient de pulvérisation est constant pour les trois échantillons. Dès lors, il est possible d'estimer l'épaisseur des dépôts de ZnO à partir du temps de pulvérisation et du courant d'ions primaires. Pour une vitesse de défilement de 1 cm/min et 10 cm/min, les épaisseurs estimées des dépôts sont de respectivement de 3,7  $\mu\text{m}$  et 290 nm. Ceci correspond à des vitesses de dépôt dynamiques d'environ 21  $\text{nm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  et 17  $\text{nm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . La zone de dépôt exposée au plasma est d'une longueur de 13 cm. L'incertitude de ces valeurs repose essentiellement sur la mesure de l'épaisseur du premier dépôt et sur la détermination du courant utilisé pour pulvériser les échantillons. Seule une interprétation qualitative est donc possible ici. La vitesse de dépôt dynamique est, dans une certaine mesure, indépendante de la vitesse de défilement du fil. Les paramètres plasma étant indépendants de la vitesse de dépôt, l'augmentation de la vitesse de défilement réduit simplement le temps de résidence dans la chambre. Ceci a pour effet de réduire la quantité de matière déposée lors du traitement. La mesure de la vitesse de dépôt confirme bien la présence d'une couche mince de ZnO sur l'échantillon réalisé avec une vitesse de défilement de 10 cm/min. L'analyse de la composition chimique des dépôts renseigne sur les conditions de croissance et est accessible à partir du profil en profondeur réalisé pour les mesures d'épaisseur.

#### 4.4.4 Composition chimique des dépôts

Un faisceau d'ions césium accéléré à une énergie de 4,5 keV a été utilisé afin de produire les ions secondaires. Le faisceau d'une intensité de 1,2 nA a été balayé afin d'analyser une zone de 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$ . Un profil en profondeur de l'échantillon préparé avec une vitesse de défilement de 5 cm/min est présenté sur la Figure 4-25.

La première partie du profil révèle la pulvérisation de la couche de ZnO. Si les intensités des signaux du zinc ( $^{64}\text{Zn}^{133}\text{Cs}$ ) et de l'oxygène ( $^{16}\text{O}^{133}\text{Cs}_2$ ) restent constantes dans cette période, l'intensité des signaux du carbone ( $^{12}\text{C}^{133}\text{Cs}_2$ ) et de l'azote ( $^{14}\text{N}^{133}\text{Cs}_2$ ) indiquent qu'une contamination en composés organiques est principalement présente près de la surface.

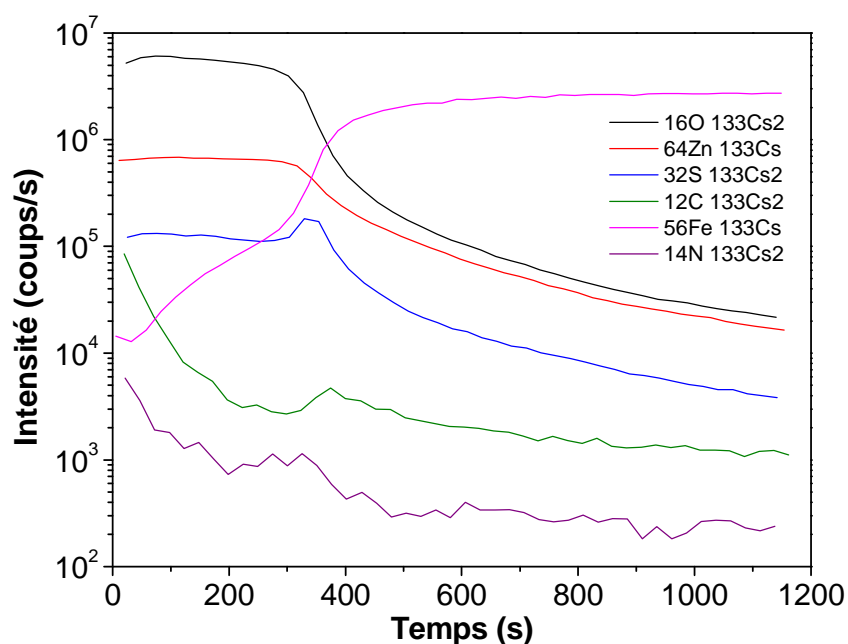


Figure 4-25 : Profil SIMS en profondeur de l'échantillon réalisé avec une vitesse de défilement de 5 cm/min

La contamination en soufre est principalement présente à l'interface et provient probablement de résidus de lubrifiant utilisé lors de la production du fil d'acier. Les profils en profondeur effectués sur les échantillons réalisés avec des vitesses de défilement de 1, 5 et 10 cm/min, présentent des caractéristiques semblables.

#### 4.4.5 Analyse globale de la microstructure

Un diffractogramme a été réalisé pour chaque échantillon afin de déterminer d'éventuelles orientations préférentielles. Les dépôts réalisés avec une vitesse de défilement inférieure à 5 cm/min présentent exclusivement une orientation selon l'axe c, cf Figure 4-17. L'intensité du pic de diffraction correspondant à l'orientation [002] augmente lorsque la vitesse de défilement diminue. Les paramètres plasmas étant indépendants de la vitesse de dépôt et étant donné que moins d'une monocouche est déposée par impulsion, la vitesse de défilement devrait influencer de façon limitée sur les mécanismes de croissance. Toutefois, le temps de mise en équilibre thermique d'un fil statique étant de l'ordre de 2 minutes, la variation de vitesse de défilement peut induire une modification de la température de croissance des films. En première approche, la variation d'intensité du pic de diffraction pourrait refléter simplement la différence d'épaisseur des couches. La très forte orientation préférentielle selon la direction [002] observée sur ces deux échantillons réalisés avec défilement du fil est la même qu'avec l'échantillon réalisé de façon statique, cf 4.3.4.

Le diffractogramme de l'échantillon préparé avec une vitesse de défilement de 10 cm/min ne présente que les pics de diffraction du substrat. Il est toutefois délicat de se prononcer sur la nature cristalline ou amorphe de la couche de ZnO dont l'épaisseur a été estimée à 290 nm au paragraphe 4.4.4. Cette épaisseur n'est vraisemblablement pas suffisante pour obtenir un diffractogramme

exploitable dans nos conditions de mesure. Il est important de rappeler que dans le cas d'un revêtement sur un fil de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre le volume sondé par DRX est beaucoup plus faible que sur un substrat plan, cf Figure 2-22.

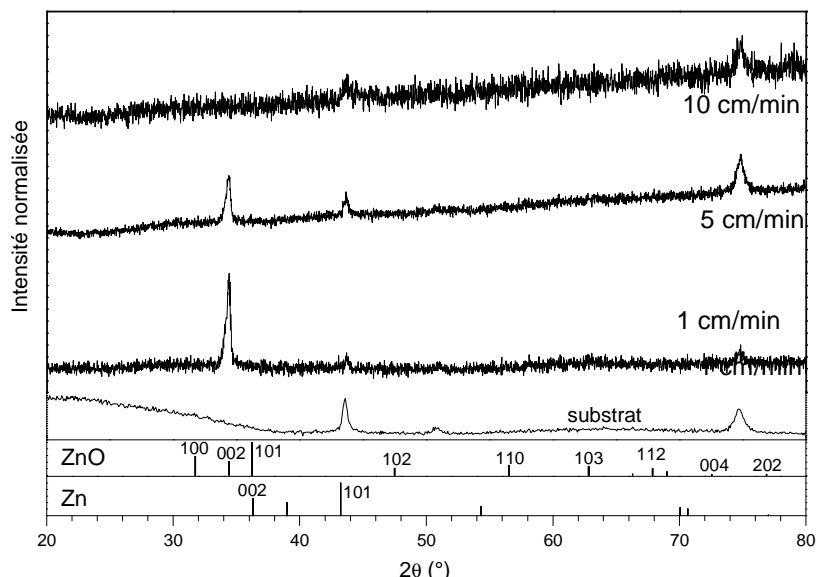


Figure 4-26 : Diffractogramme des dépôts réalisés avec différentes vitesse de défilement.

Nous retiendrons ici que le défilement ne semble pas modifier de façon significative la façon dont les films croissent. Ce paramètre est important dans l'hypothèse d'un transfert industriel du procédé.

## 4.5 Morphologie intra-colonnaire

La très grande majorité des dépôts précédemment étudiés possèdent une microstructure de type colonnaire sans motif particulier à l'intérieur des colonnes. Dans de très rares cas, l'intérieur des colonnes présente des motifs. Ces derniers sont rares et éparés. Deux types de motifs ont été observés que nous dénommerons « jets » et « plumes » du fait de leurs formes caractéristiques.

Les jets sont internes aux colonnes et sont composés de lignes partant de l'axe de la colonne vers l'extérieur, cf Figure 4-27 (A) et (B). Ces motifs sont désignés ainsi par analogie avec un jet d'eau divergeant. Les jets n'ont été rencontrés que dans deux conditions expérimentales étudiées : pour une puissance moyenne de 400 W et des valeurs de courant crête de 15 A et 30 A, cf 4.3. Le jet de la Figure 4-27 (A) est observable sur une épaisseur de l'ordre de 300 nm. Soulignons que l'état de la lame est très bon, ce qui laisse supposer que l'apparition de ces motifs n'est pas un artefact de préparation. Il n'a pas été possible d'isoler un paramètre physique permettant d'expliquer la formation de ces motifs.



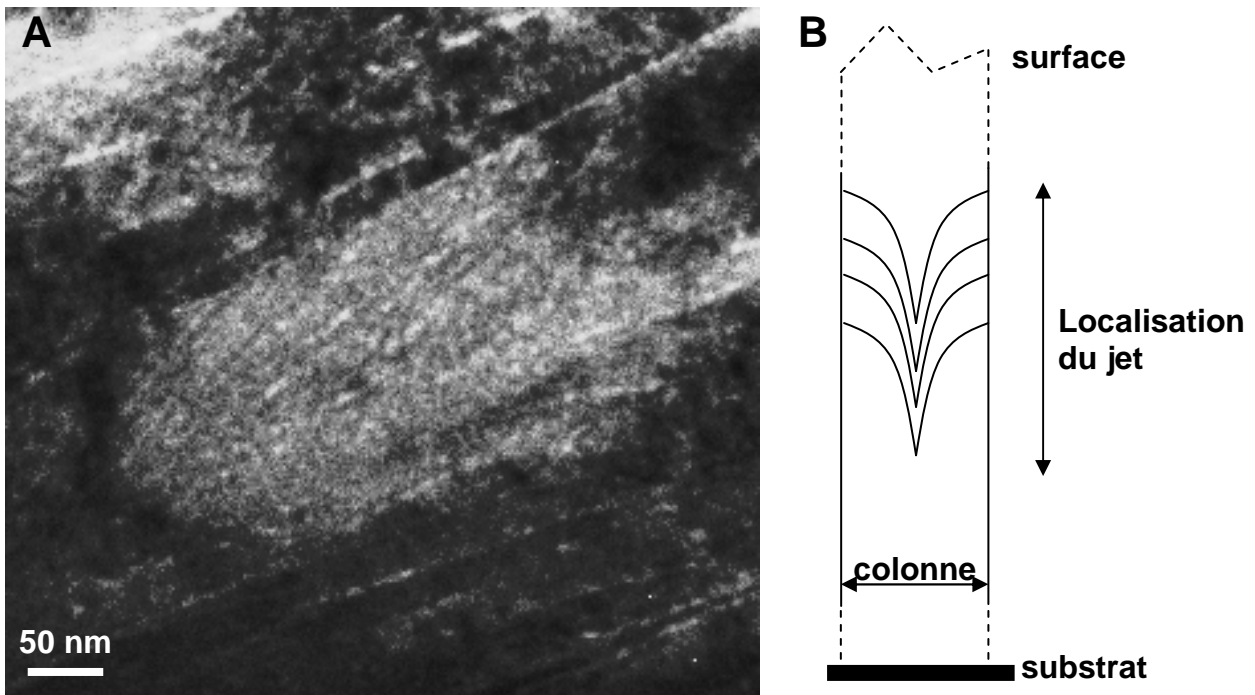


Figure 4-27 : Vue en champ clair d'un jet observé sur l'échantillon préparé avec un courant de 30 A (A), schéma d'une structure en jet à l'intérieur d'une colonne (B)

Un second type de motif a été observé à l'intérieur des colonnes de certains dépôts. Il s'agit d'une série de branches parallèles rappelant une morphologie en plume, cf 2.3.3. Ces motifs ont été observés pour deux conditions de dépôts très différentes. Le dépôt réalisé à 200 W et étudié au paragraphe 4.2, possède en de rares zones des plumes, cf Figure 4-28. Les zones de faible intensité entre les colonnes ont été interprétées comme étant des porosités, probablement liées à une abrasion différentielle lors de la préparation de la lame FIB. Cette préparation présente l'avantage de révéler certaines propriétés de la microstructure.

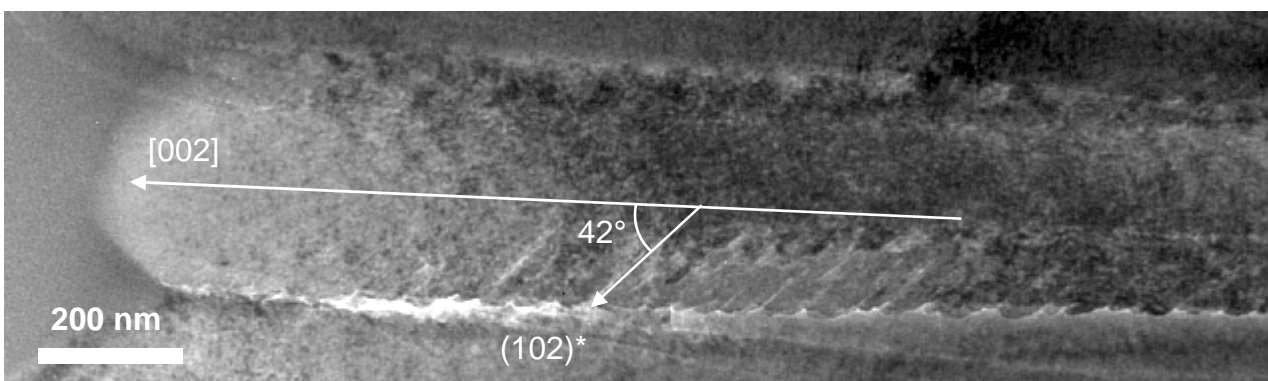
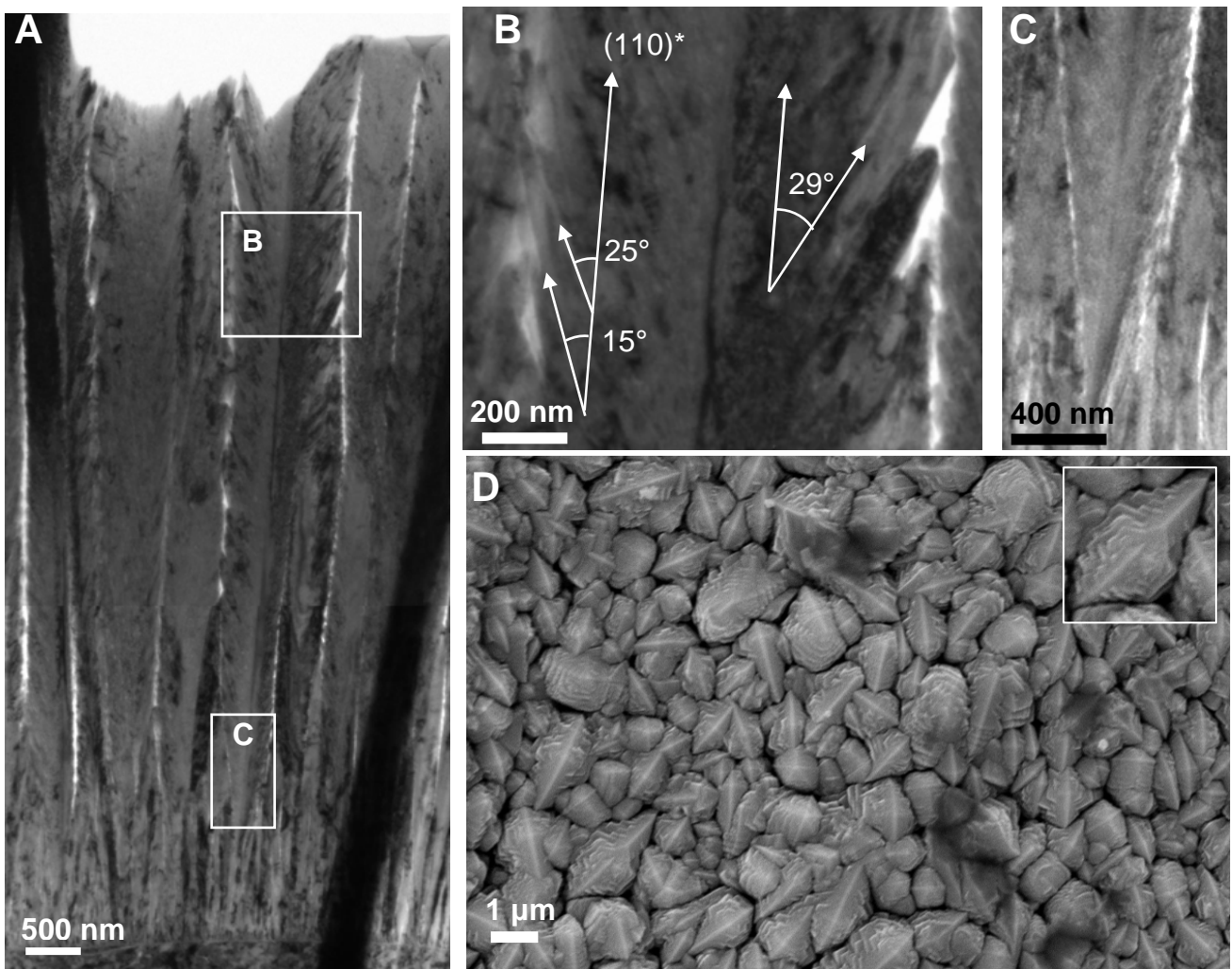


Figure 4-28 : Vue en champ clair d'une morphologie en plume pour un échantillon préparé avec une puissance de 200 W. Une correction de la palette a été utilisée afin d'améliorer le contraste dans la zone du dépôt

Les branches de la morphologie en plume forment un angle d'environ  $42^\circ$  par rapport à l'axe de la colonne orientée selon la normale au plan (002). L'analyse exhaustive de la liste des plans formant un tel angle avec le plan (002) permet de retenir uniquement le plan (102), cf Tableau 1-1.

Une morphologie en plume a également été observée dans un échantillon synthétisé à haute pression (4 Pa) dans une atmosphère obtenue par l'injection d'un mélange gazeux de 50 % d'oxygène dans l'argon. La température du substrat était assez élevée (190°C). Cette dernière est principalement due au fort courant crête de 31 A. Cet échantillon possède la particularité de présenter une morphologie de type plume sur pratiquement toute l'épaisseur du dépôt, cf Figure 4-29 (A).

Le dépôt est dense jusqu'à une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  avant de présenter la morphologie intracolonnaire en plume sur le reste de l'épaisseur, cf Figure 4-29 (C). La porosité inter-colonnaire est clairement visible. L'angle formé entre les branches des plumes et la direction hors plan n'est pas constant et varie de 15° à 29° au sein d'une même colonne, cf Figure 4-29 (B). Bien que nous manquions d'informations pour l'affirmer, il est possible que cette variation soit liée à l'absence d'orientation préférentielle marquée pour cet échantillon. Notons que les deux échantillons pour lesquels nous avons relevé la morphologie intracolonnaire en plume sont les seuls parmi tous les



**Figure 4-29 :** Vue en champ clair réalisée au MET de l'ensemble de la lame (A), détail d'une colonne présentant une morphologie de croissance en plume (B) et détail d'une colonne en V (C). Image MEB de la morphologie de la surface du dépôt réalisé avec une pression de 4 Pa

films synthétisés au cours de ce travail à présenter un état relaxé des contraintes dans le plan de la couche. Ainsi, il est très probable que les deux caractéristiques soient liées. Cette hypothèse est confortée par l'observation d'une morphologie similaire au sein de dépôts d'AlN wurzite et de zirconie yttrée synthétisés à haute pression, cf 2.3.3. Il n'existe pas d'explication claire de l'origine de ce phénomène à ce jour. Cette morphologie est associée à la présence de nanoporosités entre les branches des plumes. Il est donc logique qu'elle se manifeste simultanément à un état relaxé des contraintes. Il est toutefois difficile de savoir si la morphologie en plume n'est pas observée dans d'autres conditions de synthèse à cause de l'apparition de contraintes compressives ou si c'est la formation de la morphologie en plume qui relaxe les contraintes. Certaines hypothèses et observations fines nous permettent toutefois de proposer un modèle de formation de cette morphologie.

La morphologie de surface est constituée d'éléments de dimension similaire à la largeur des colonnes et présente un relief de surface marqué, cf Figure 4-29 (D). Ce relief pourrait correspondre aux branches des plumes. Bien que nos conditions de croissance soient très différentes, ce type de morphologie rappelle la morphologie de croissance dendritique obtenue lors de la solidification de certains alliages métalliques ; les branches des dendrites se développant selon les directions de croissance rapide. Remarquons que la vitesse de croissance normalisée par le courant moyen (Figure 4-4) et la taille moyenne des cristallites (Figure 4-7) du film synthétisé à 200 W sont supérieures aux valeurs attendues par l'interpolation linéaire des valeurs obtenues aux autres puissances. Ainsi, nous émettons l'hypothèse que la morphologie en plume ne peut être observée que lorsque les conditions de condensation entraînent une augmentation significative de la croissance selon une direction cristalline particulière et non colinéaire avec la direction de croissance de film. La vitesse de croissance élevée empêcherait la densification du dépôt, phénomène qui pourrait être amplifié par un éventuel effet d'ombrage. Il faut pour cela que la mobilité de surface soit suffisante et que l'énergie cinétique des particules incidentes ne soit pas trop élevée pour éviter la génération de contraintes de compression. Les conditions de synthèse de l'échantillon produit avec une pression de 4 Pa permettent clairement cela (température moyenne de 190°C, collisions nombreuses pendant le trajet des particules dans la phase gazeuse) et il est possible que la mobilité soit devenue suffisante à la surface de l'échantillon produit avec une puissance de 200 W (la température moyenne est de 120°C). Brien *et al.* [109] ont proposé que la présence d'une contamination par l'oxygène dans les films d'AlN pouvait stimuler la formation des plumes en bloquant localement la croissance (départ des nanoporosités entre les branches). Le film synthétisé à 200 W avec un rapport cyclique de 4 % devrait présenter une surstoéchiométrie en oxygène, cf Figure 4-22. La pression partielle d'oxygène pour l'échantillon synthétisé à haute pression pourrait également mener à une surstoéchiométrie en oxygène. Yuste *et al.* [141] ont

déte t  la présence d'oxygène moléculaire dans des films de ZnO sursto chiom triques synthétisés par pulvérisation continue. Ainsi, même si nous n'en avons pas de preuves expérimentales, nous pouvons imaginer que la présence d'une surstoéchiométrie en oxygène stimule la formation des motifs en plume du fait de la présence locale d'oxygène moléculaire lorsque la mobilité de surface est suffisante et la compression des films par le bombardement des particules énergétiques n'est pas effective.

La présence de nano-porosités associées à la morphologie en plume peut être utile pour certaines applications nécessitant une grande surface de contact avec l'atmosphère environnante, tel que par exemple les dispositifs de détection de gaz [142] ou pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Après cette description de motifs particuliers relevés au sein des structures colonnaires que nous avons développées, la suite de ce chapitre tentera de proposer une interprétation des évolutions observées lors de la modification des paramètres de dépôt.

## 4.6 Interprétation des résultats

### 4.6.1 Vitesse de dépôt

L'origine de la variation de vitesse de dépôt doit être interprétée à la lumière des résultats publiés par d'autres auteurs, cf 2.2.4.8. Lorsque le rapport cyclique augmente, le courant crête diminue (cf Figure 4-10 (B)) et la vitesse de dépôt augmente, cf Figure 4-11. Ainsi, la vitesse de dépôt diminue avec le courant crête.

Les conditions de dépôt utilisées au paragraphe 4.3. sont associées à une faible variation de la tension de décharge avec les autres paramètres expérimentaux, cf Figure 4-10 (B). De plus, la quantité de charges par impulsion est pratiquement constante, cf infra. Ainsi, pour toutes les conditions, il peut être estimé qu'une quantité de charges identique percute la surface des cibles avec une énergie comparable. La variation de la vitesse de dépôt est donc due à une variation des conditions instantanées de pulvérisation, de transport et de condensation sur le film.   partir de l'étude bibliographique réalisée au paragraphe 2.2.4.8, il est possible de lister les phénomènes connus conduisant à une perte de la vitesse de dépôt en fonction de l'augmentation du courant crête :

- la composition de la décharge évolue au cours de l'impulsion. La décharge est initialement dominée par les ions du gaz plasmagène (i.e. l'argon). Pour des impulsions suffisamment longues, la quantité d'ions métalliques peut devenir importante, cf 2.2.4.1. Or, le coefficient de pulvérisation est plus élevé si l'ion incident est de la même nature que la cible, cf 2.2.2. Ainsi, l'utilisation d'impulsions

courtes (associées à un fort courant crête) pourrait conduire à pulvériser les cibles de façon moins efficace du fait d'une expression moindre du phénomène d'autopulvérisation.

- l'élévation du courant entraîne un accroissement de la densité électronique au voisinage des cibles. Lorsque cette densité est suffisamment élevée, un atome métallique peut être ionisé par impact électronique dans la pré-gaine (voire dans la gaine) et être ensuite accéléré vers la cible. Cet atome n'est donc plus disponible pour le dépôt, ce qui peut entraîner une diminution de la vitesse de dépôt. La probabilité de retour  $\beta$  de l'atome vers la cible est notamment fonction de la géométrie de la chambre et de la tension de décharge [70], cf 2.2.4.5. Le courant crête augmentant avec la tension (cf Figure 4-10 (A)), ce phénomène de perte de vitesse de dépôt peut être stimulé par l'augmentation du courant crête.
- lorsque le courant crête augmente, l'énergie cinétique des ions augmente [143]. Ceci permet d'augmenter la densité des couches déposées. La vitesse de dépôt étant calculée à partir de l'épaisseur géométrique des films, cette densification entraîne une sous-estimation la vitesse de dépôt *réelle*. Cependant, cette densification est relativement limitée [128].
- l'augmentation de l'énergie des ions et des particules neutres pourrait diminuer leur coefficient de collage [98]. Une part plus importante des particules pourrait donc être rétrodiffusée, diminuant ainsi la vitesse de dépôt, cf 4.3.2.
- la puissance moyenne est réglée pour une valeur de puissance en sortie de l'alimentation à courant continu et ne prend pas en compte l'ensemble des pertes électriques du circuit en aval, tel que par exemple les pertes par effet Joule [98]. Cependant, de telles pertes sont difficilement quantifiables et devraient rester relativement modestes.

Par ailleurs, la vitesse de dépôt peut être affectée par une modification de la composition chimique de la surface des cibles. En effet, l'abrasion ionique pourrait permettre d'éroder la couche d'oxyde de zinc en surface des cibles, entraînant une augmentation du coefficient de pulvérisation, cf 2.2.2. La suite de la discussion précise les situations où la désoxydation des cibles est possible.

Dans un dispositif magnétron, le plasma est concentré dans la zone de forte érosion des cibles, cf Figure 4-15 (A). Dans notre cas, la zone de forte érosion est un anneau de diamètre de plus forte érosion de 2,6 cm et d'une largeur d'environ 1 cm, ce qui représente une surface de 8,2 cm<sup>2</sup> pour deux cibles (deux cibles sont pulvérisées simultanément pendant une impulsion). La

quantité totale de charges percutant les cibles à chaque impulsion a été estimée être dans la gamme 0,6 mC à 0,8 mC pour les conditions utilisées au cours de l'étude de l'évolution de la microstructure en fonction du courant crête, cf 4.3.4.

Dans le cas le plus favorable, la charge surfacique par impulsion est de 98  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . En considérant que l'état de charge moyen des ions est très proche de 1, la densité d'ions percutant les deux cibles est de  $\Phi_{\text{ions}} = 98 \cdot 10^{-6}/q = 6,1 \cdot 10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$ , avec  $q=1,602 \cdot 10^{-19}$  C la charge élémentaire. En supposant une valeur assez favorable du coefficient de pulvérisation moyen d'une cible de ZnO de  $Y = 3$ , une impulsion permet de pulvériser  $N_{\text{éjectés}} = \Phi_{\text{ions}} \times Y = 1,8 \cdot 10^{15}$  at/ $\text{cm}^2$ . Or, une monocouche de ZnO contient de l'ordre de  $N_{\text{MC}} = 5 \cdot 10^{14}$  at/ $\text{cm}^2$ , cf 2.4.1. Dans ces conditions, il est possible de pulvériser un nombre de monocouches :  $\theta = N_{\text{éjectés}}/N_{\text{MC}} \approx 3,6$  par impulsion. Une monocouche de ZnO a une épaisseur de l'ordre de  $c/2 \approx 0,26$  nm (cf 1.4.4). Dans un cas favorable, il est possible d'éroder en moyenne l'équivalent de 0,9 nm d'oxyde présent à la surface de la cible. Il s'agit ici d'une estimation de l'épaisseur moyenne de ZnO pulvérisée par le flux d'ions moyen réparti de manière homogène. Or, le flux d'ions  $\Phi_{\text{ions}}$  n'est pas homogène dans la zone de forte érosion, cf Figure 4-30 (A). En identifiant la valeur moyenne des points du profil d'érosion d'une cible pulvérisée aux  $\frac{2}{3}$  de son épaisseur par HiPIMS en utilisant un mélange gazeux injecté de 33 % d'oxygène dans l'argon pour une pression totale de 2Pa et un rapport cyclique de 10% (cf Figure 4-30 (A)) à la valeur moyenne du flux d'ion  $\langle \Phi_{\text{ions}} \rangle$ , il est possible d'estimer le profil radial du flux d'ions  $\Phi_{\text{ions}}(r)$  et celui du nombre de couches pulvérisés  $\theta(r)$ . Le nombre moyen de monocouches pulvérisées  $\langle \theta \rangle$  à partir du flux d'ion moyen  $\langle \Phi_{\text{ions}} \rangle$  est donnée par l'Équation 4-3.

$$\langle \theta \rangle = \langle \Phi_{\text{ions}} \rangle \frac{Y}{N_{\text{MC}}} \quad \text{Équation 4-3}$$

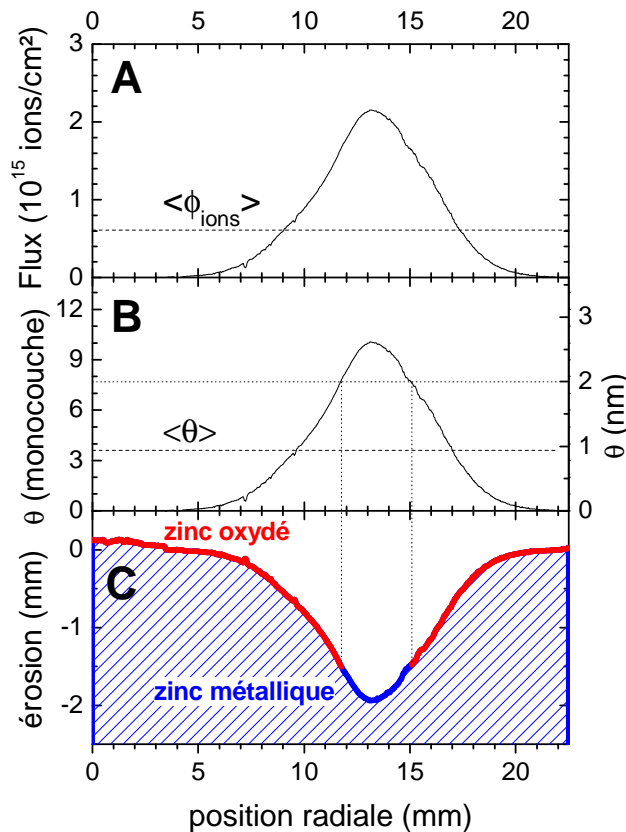
Il est possible d'écrire l'équation précédente en tenant compte de la position radiale  $r$  :

$$\theta(r) = \Phi_{\text{ions}}(r) \frac{Y}{N_{\text{MC}}} \quad \text{Équation 4-4}$$

En combinant les Équation 4-3 et 4-4, l'expression du nombre de monocouches pulvérisées  $\theta(r)$  se simplifie :

$$\theta(r) = \Phi_{\text{ions}}(r) \frac{\langle \theta \rangle}{\langle \Phi_{\text{ions}} \rangle} \quad \text{Équation 4-5}$$

L'évolution du nombre de monocouches pulvérisées en fonction de la position radiale est montrée sur la Figure 4-30 (B). Pour la plus forte valeur du flux d'ions ( $2 \cdot 10^{15}$  at/ $\text{cm}^2$ ), une impulsion permet de pulvériser environ 10 monocouches soit environ 2,5 nm. Sur la Figure 4-30 (C) une vue en coupe de la cible est proposée. Le fond de la zone d'érosion représentée en bleu



**Figure 4-30** : profil radial du flux d'ion (A), nombre de monocouches et épaisseur de ZnO érodée par une impulsion (B) et vue en coupe d'une cible (C). La surface de zinc oxydé est représentée en rouge. La surface où il est possible de pulvériser une couche de ZnO supérieure à 2 nm est représentée en bleu et correspond à une surface de zinc métallique.

correspond à une surface supposée métallique. Le fond de la zone d'érosion est supposée métallique en fin d'impulsion.

Si le processus de pulvérisation peut déoxyder une partie de la cible pendant une impulsion, il est intéressant de déterminer si le flux d'oxygène peut réoxyder la cible entre deux impulsions. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Après une impulsion de tension, nous supposons que l'ensemble du gaz dans la chambre est à son état d'équilibre. Cette hypothèse simplificatrice permet de supposer que dans les conditions utilisées lors de l'étude de l'influence du courant crête sur les caractéristiques des films produits (cf 4.3.4), la pression partielle d'oxygène correspond à la composition en oxygène du gaz injecté dans l'enceinte (33 %), qui est maintenue à une pression de 2 Pa. Nous supposons donc une pression partielle d'oxygène proche de 0,6 Pa. Le flux de molécules de masse  $m$  reçu par une surface sous une pression  $p$  à une température  $T$  est donné par l'Équation 4-6 [144].

$$\phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

**Équation 4-6**

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . En supposant une température de 400 K, le flux d' $\text{O}_2$  sur une cible peut donc être estimé à environ  $1,4 \cdot 10^{22}$  molécules  $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . En utilisant la même valeur de la densité atomique surfacique  $N_{MC}$  que précédemment et en tenant compte du fait que chaque molécule incidente contient deux atomes d'oxygène, il est possible de former l'équivalent d'une monocouche d'oxygène en 357  $\mu\text{s}$ , en supposant un coefficient de collage de 1. Pendant le temps de pause entre deux impulsions de 900  $\mu\text{s}$ , environ 2,5 monocouches d'oxyde peuvent se reformer, soit l'équivalent de 0,7 nm. En conclusion, entre deux impulsions, la surface de la cible rendue métallique ne peut pas se réoxyder jusqu'à l'épaisseur supposée de la couche d'oxyde : 2 nm. Il est donc possible de se trouver localement dans une situation de pulvérisation métallique.

Ces calculs sont des estimations montrant que les ordres de grandeur de la vitesse locale de pulvérisation sont susceptibles de permettre de supprimer localement la couche d'oxyde natif. Dès lors, une évolution de la vitesse de dépôt avec la réactivité de la phase gazeuse est envisageable. Une quantification précise nécessiterait une connaissance approfondie des valeurs des coefficients de pulvérisation  $Y$ , de collage et de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif.

D'un point de vue macroscopique, la désoxydation de la surface des cibles devrait être systématiquement partielle : la tension de cible reste toujours stable à une valeur donnée et concorde avec le régime de cible oxydé, cf 3.4.5. Il est toutefois notable que la valeur de tension de décharge en régime oxydé augmente lorsque le rapport cyclique diminue. Ceci semble indiquer une évolution de l'état d'oxydation moyen de surface de la cible, cf Figure 3-13.

Lorsque le rapport cyclique augmente, le courant crête diminue (cf Figure 4-10 (B)). Or, il a été observé qu'une diminution du courant crête provoque une diminution de la densité d'oxygène dissocié. Ainsi, la réactivité moyenne de l'oxygène est plus faible pour un rapport cyclique grand (ou un courant crête faible). Il est donc plus facile de transiter localement en régime de pulvérisation métallique pour de fortes valeurs du rapport cyclique, cf Figure 3-13. Ainsi, comme il a bien été observé, la vitesse de dépôt peut donc augmenter avec le rapport cyclique.

Ainsi, cette étude met en évidence l'existence d'un mécanisme supplémentaire pouvant intervenir dans l'évolution de la vitesse de dépôt avec les paramètres électriques en pulvérisation HiPIMS réactive.



#### 4.6.2 Sélection de l'orientation préférentielle à très faible épaisseur

Nos observations systématiques de l'interface substrat/film par MET ont révélé que cette interface est systématiquement composée d'une couche amorphe d'une épaisseur comprise entre 5 nm et 20 nm. À titre d'exemple, la Figure 4-31 montre une vue en haute résolution de l'interface d'un échantillon réalisé lors de l'étude de l'influence du courant crête sur les propriétés des films déposés, cf 4.3. La présence d'une couche d'interface amorphe d'oxyde de zinc a déjà été rapportée dans la littérature [145]. Elle peut s'expliquer par la présence d'une contamination à la surface des substrats, soit par l'absence de relations d'orientation entre la maille cristalline de ZnO et celle du substrat. Un spectre EDX a été réalisé au sein d'un MET sur la lame FIB dans la couche d'interface et révèle la présence des éléments du dépôt (Zn et O) et du substrat en acier inoxydable : Fe, Cr, Ni, cf Figure 4-32. Il est donc délicat de conclure sur la composition chimique exacte de cette couche d'interface. Par ailleurs, cette couche est riche en soufre, cf Figure 4-25 et Figure 4-32. Cet élément peut avoir comme origine un produit de lubrification utilisé notamment lors de la production de fil d'acier. En effet, dans ces études, les substrats n'ont pas subi d'étape de nettoyage avant la phase de dépôt. Les premières cristallites du dépôt germent à diverses épaisseurs dans la couche amorphe. La cristallite centrale de la Figure 4-31 présente une orientation selon la direction [002]. L'orientation de cette cristallite a été directement déterminée en mesurant la distance interréticulaire. L'origine

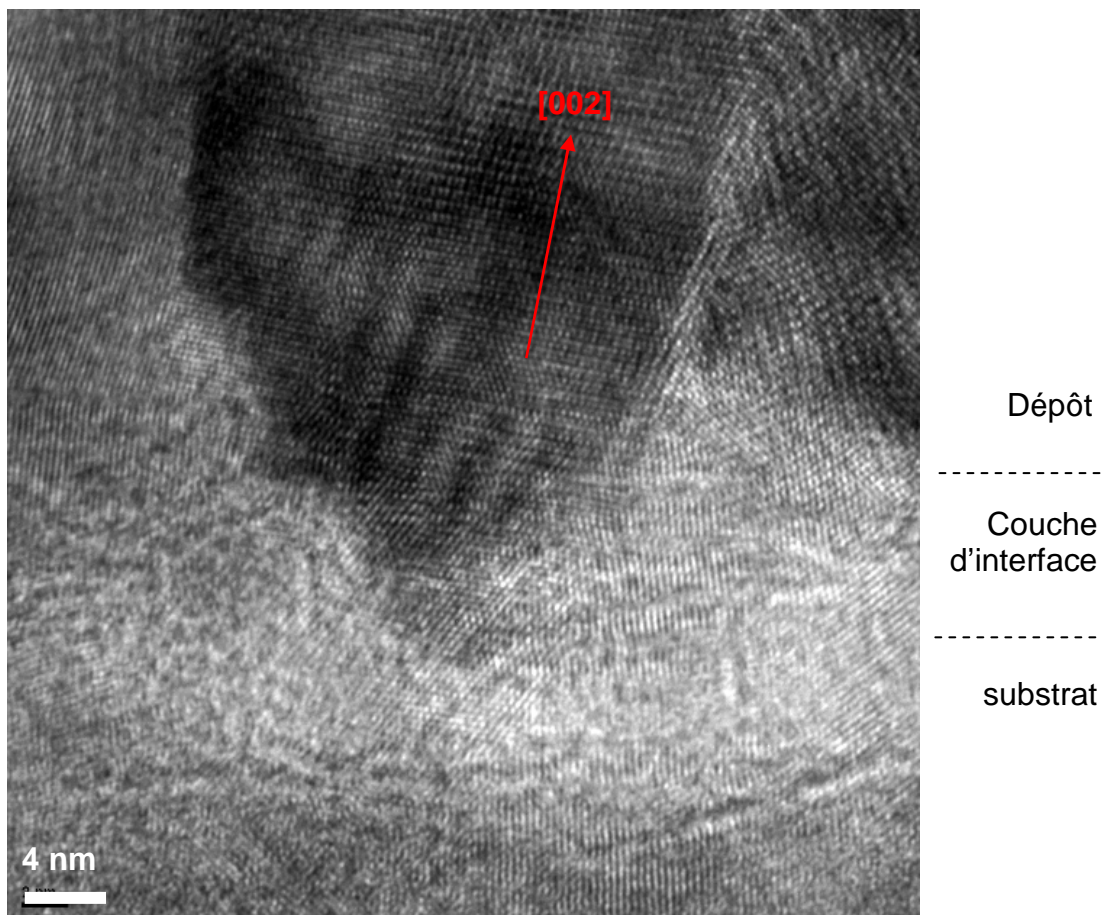


Figure 4-31 : Champ clair de l'interface réalisé sur l'échantillon produit à 400 W et 15 A

des germes est due à un petit nombre d'atomes organisés cristallographiquement et ayant une conformation plus stable thermodynamiquement que dans la couche amorphe. La formation de ces groupements est rendue possible par la mobilité des atomes physisorbés, i.e. adatoms. La probabilité de chimisorption des adatoms est potentiellement exaltée lors de la rencontre des germes. Ceci favoriserait leur croissance au détriment de la couche amorphe. Une étude complémentaire de l'interface avec de nombreuses vues en haute résolution permettrait d'établir des statistiques d'orientations visant à démontrer directement un phénomène de germination préférentielle, cf 4.3.5

Pour une pression de synthèse de 2 Pa, l'ensemble des dépôts présente dès 286 nm une orientation préférentielle selon l'axe c, cf Figure 4-19 (A, C et E). Cette tendance est cependant peu marquée si la température moyenne de la surface des films augmente, cf Figure 4-8. Une forte orientation préférentielle sur une couche d'oxyde de zinc a déjà été observée dès 9 nm de dépôt [116]. Tous ces résultats suggèrent l'existence d'un mécanisme de germination préférentielle, cf 2.3.4. Pour des épaisseurs de l'ordre de quelques monocouches, l'oxyde de zinc peut adopter une structure graphitique plus favorable thermodynamiquement dans la mesure où l'énergie de surface est plus faible que celle des autres types d'orientations, cf 2.3.4. Lorsque l'épaisseur augmente, certaines orientations de la structure wurtzite deviennent plus favorables énergétiquement que la structure graphitique. Cependant, le basculement d'une organisation à une autre implique une énergie d'activation. La transition d'une structure graphitique à une structure wurtzite orientée selon la direction [002] nécessite une énergie d'activation négligeable puisqu'elle s'opère par relaxation et non par reconstruction de surface. Après l'étape initiale de germination, l'orientation [002] est très souvent observée expérimentalement lorsque le courant crête est faible, cf 4.2.4 et 4.3.4. Cette tendance s'estompe lorsque le courant crête augmente. Ceci indique que la couche a reçu suffisamment d'énergie pour vaincre la tendance initiale générée par la germination préférentielle et permettre une transition vers une orientation autre que [002]. Le flux d'énergie total reçu par la surface du dépôt induit une élévation de la température de sa surface. La caractérisation du flux total d'énergie est une lourde démarche et n'entre pas dans le cadre de cette étude. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser le courant crête comme indicateur du flux d'énergie total reçu par la surface de la cible lorsque la pression et la distance cibles-fil sont maintenues constantes. En effet, la mesure de la distribution d'énergie d'ions métalliques et argon en fonction du courant crête a permis de montrer que l'énergie des ions augmente avec le courant crête [143].

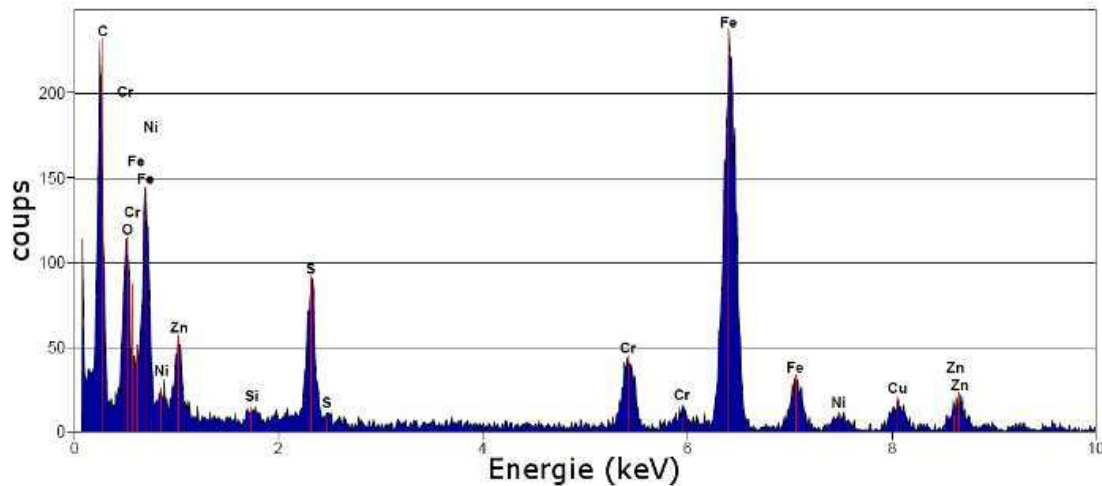


Figure 4-32 : Spectre EDX de l'interface entre le substrat en acier inoxydable et le dépôt de ZnO. Échantillon préparé avec une puissance de 400 W et un courant de 15 A

Par ailleurs, la raréfaction de gaz est la conséquence d'un cycle de compression-détente du gaz, cf 2.2.4.3. La phase de détente engendre une accélération des espèces pulvérisées et du gaz porteur. Ce phénomène a été montré pour des ions issus d'une cible de cuivre pulvérisée sous vide, cf 2.2.4.5. Il concerne également les atomes et molécules du mélange gazeux injecté dans l'enceinte. Le phénomène de raréfaction de gaz est fonction de la tension et du courant de décharge, cf Figure 3-14. L'élévation du courant crête permet ainsi d'influencer l'énergie des ions et l'énergie des particules neutres. Le courant crête peut donc être utilisé comme un indicateur du flux d'énergie reçu par la surface des films qui influe à son tour la mobilité des adatoms. Ainsi, les évolutions microstructurales induites par la modification du courant crête sont au moins pour partie attribuables à une modification de la mobilité des adatoms.

Des modifications de l'orientation préférentielle en cours de croissance ont été observées, il est également intéressant de proposer un mécanisme expliquant ce phénomène.

### 4.6.3 Sélection de l'orientation préférentielle dans l'ensemble de la couche

L'ensemble des résultats de la caractérisation de la microstructure des échantillons est résumé sur la Figure 4-33. Cette figure est désignée dans la suite par le terme de schéma de structure de zone et l'abréviation SZD sera utilisée. Ce terme se réfère aux SZD présentés dans la littérature bien que, dans notre cas, les zones soient définies à l'aide d'un nombre plus restreint de conditions et pour un seul matériau. Par ailleurs, contrairement aux SZD de la littérature, les zones du SZD de la Figure 4-33 tiennent compte de l'orientation préférentielle. Cette approche a été retenue afin de faciliter un travail ultérieur d'ingénierie microstructurale à partir de paramètres facilement mesurables. Nous proposerons néanmoins, ensuite, un SZD permettant une approche plus fondamentale faisant intervenir le seul paramètre de mobilité et le mécanisme de germination préférentiel.

Le choix des axes du SZD est très important. Idéalement, comme cela a déjà été mentionné plus haut, les axes devraient utiliser des grandeurs physiques indépendantes du système de dépôt, telle que par exemple la mobilité des adatoms. Cependant, la détermination de la mobilité nécessite un lourd travail de modélisation que nous n'avons pas pu mener au cours de cette étude. Le courant crête sera à nouveau utilisé ici comme un indicateur de l'énergie cinétique des particules et donc indirectement de la mobilité des adatoms à distance cibles-fil et pression constantes. La température moyenne du fil, quant à elle, est une conséquence du flux d'énergie total reçu par la surface. Seule la température moyenne du fil est accessible expérimentalement. Ainsi, bien que seule la température instantanée de l'extrême surface (première monocouche) permette de rendre compte de la température vue par les adatoms, la température du substrat sera utilisée comme axe du SZD.

Le SZD de la Figure 4-33 reprend l'ensemble des microstructures observées dans un repère dont les axes sont la température moyenne et le courant crête. Chaque point noir correspond à une condition de dépôt. Pour cet ensemble de résultats, il est possible de distinguer trois zones : la zone A correspond aux faibles valeurs de température et de courant crête, la zone B où ces paramètres ont une valeur intermédiaire, enfin une zone C correspondant aux valeurs les plus fortes des axes du repère.

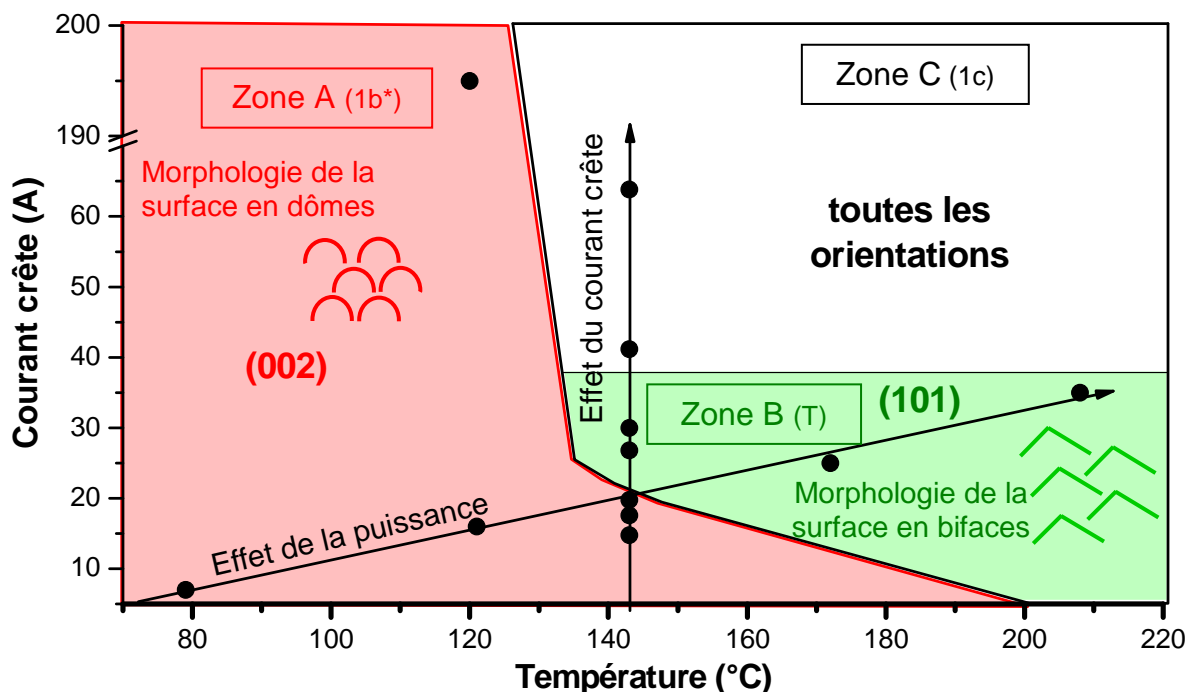
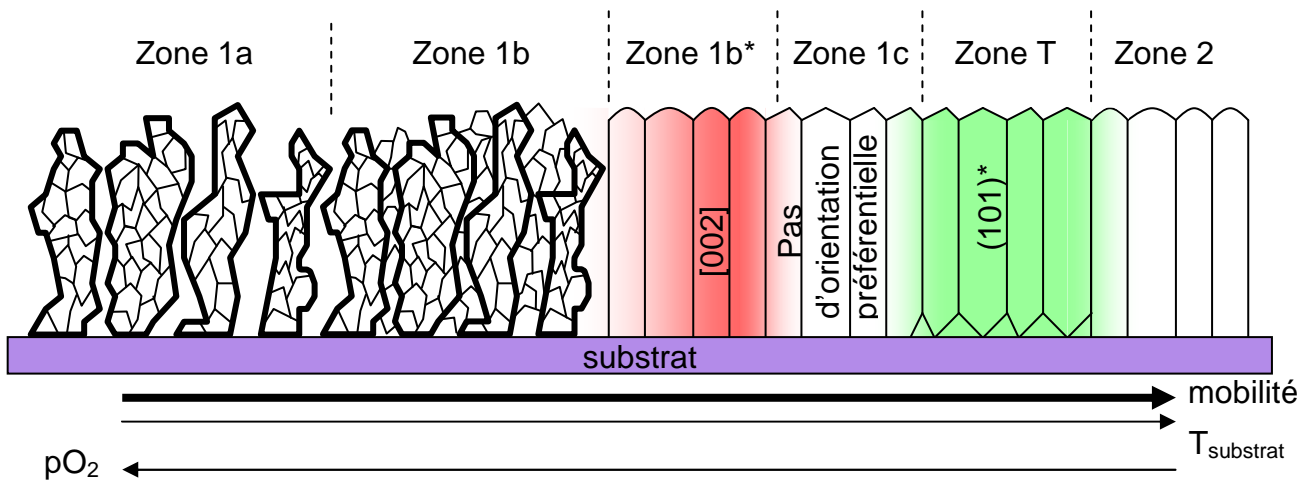


Figure 4-33 : Schéma de zone de structure pour l'oxyde de zinc en fonction de la température et du courant crête, pour une atmosphère de 2 Pa. Chaque point représente une condition expérimentale testée. Les limites des zones sont données à titre indicatif. Les caractéristiques microstructurales du point situé à 120°C et à 195 A sont détaillées à l'annexe 1.

Pour discuter des mécanismes de sélection de l'orientation préférentielle, il est important d'attribuer les différentes conditions de dépôt explorées aux zones des SZD décrits dans la littérature. Dans la zone A de la Figure 4-33, tous les échantillons possèdent une très forte orientation préférentielle selon l'axe c (cf Figure 4-6 et Figure 4-17) et les colonnes sont terminées par des dômes, cf Figure 4-5 (A, B) et Figure 4-16 (A). Une morphologie de surface en dômes peut se rencontrer dans la zone 1 dans la terminologie de Thornton [106] correspondant aux zones 1a à 1c dans la terminologie de Mahieu *et al.* ou peut résulter d'une croissance thermodynamique associée à une température élevée correspondant à la zone 2 dans la terminologie de Mahieu *et al.* [104]. Cependant, l'attribution de la zone A aux caractéristiques de la zone 2 va à l'encontre de l'évolution de la température du fil (cf Figure 3-17) et du courant crête. Par ailleurs, la faible dissociation de l'oxygène suggère qu'il possède ici un rôle moindre que dans le cas de la zone C, cf infra et Figure 4-14. Les conditions de dépôt de la zone A correspondent à des valeurs de température et de courant crête inférieures à celles de la zone B. Par ailleurs, les films produits dans les zones 1a et 1b présentent généralement des caractéristiques structurales proches de l'amorphe. Afin de contourner cette contradiction apparente, nous proposons d'ajouter un mécanisme qui n'est pas pris en compte dans le SZD de la Figure 2-1. D'après le paragraphe précédent, un régime de germination préférentielle est présent lorsque la mobilité des adatoms est faible. Ainsi, nous proposons que la très forte orientation préférentielle observée pour de faibles valeurs de mobilité soit attribuée à une germination préférentielle suivie d'une croissance par auto-épitaxie qui permet de conserver l'orientation préférentielle initiale. Dans ce contexte, la morphologie de surface en dômes est attribuée à une faible mobilité des adatoms qui n'autorise pas l'obtention d'une surface facettée.

Dans la représentation de Mahieu *et al.* [104], entre la zone 1b (dense, dépôt amorphe, surface non structurée, proche d'un aspect *cauliflower* et caractérisée par l'absence de mobilité des adatoms) et la zone 1c (dense, dépôt cristallisé, surface facettée et caractérisée par une mobilité des adatoms sur toute la surface d'un grain), il n'y a pas de réelle discontinuité (en particulier de la mobilité), hormis la nécessité de passer initialement une barrière d'énergie pour la diffusion. Aussi, nous proposons de désigner par zone 1b\*, des conditions de dépôt intermédiaires, où la mobilité des adatoms est faible mais non nulle, pouvant néanmoins permettre la cristallisation du film. Cette zone 1b\* se caractérisera donc par un dépôt dense, cristallisé avec une surface mieux structurée que la structure de la zone 1b, mais non encore facettée comme dans la zone 1c. Cette description est schématisée sur la Figure 4-34. Cette zone 1b\* a été reportée dans la zone A de la Figure 4-33. Dans notre cas, la zone 1b\* est également associée à un phénomène de germination préférentielle.



**Figure 4-34 : Modification du diagramme de zone de structure de Mahieu *et al* [104], appliquée ici à l'orientation préférentielle de l'oxyde de zinc et faisant intervenir une zone intermédiaire 1b\*. Le code des couleurs des zones reprend celui de la Figure 4-33.**

Dans la zone B, la présence d'une orientation préférentielle (cf Figure 4-6 et Figure 4-17), la forme conique à la base des cristallites (cf Figure 4-20 (H) et la présence de facettes sur la surface libre (cf Figure 4-5 (C, D) et Figure 4-16 (B)) évoque plutôt un régime de croissance caractéristique de la zone T selon la terminologie de Mahieu *et al* [104]. L'origine de l'orientation (101)\* peut être due à la germination préférentielle, cf 4.6.2. En effet, la germination préférentielle selon la direction [002] est moins prononcée si le courant crête ou si la température du substrat augmentent. Ceci peut favoriser d'autres orientations que [002], telle que l'orientation (101)\*, cf Figure 4-19 (C). Dans la zone T, lorsque l'épaisseur du film augmente, la sélection de l'orientation préférentielle est réalisée par le mécanisme de croissance évolutionnaire, cf 2.3.4. Ce mécanisme favorise les plans ayant une forte densité, une faible mobilité de surface, un fort coefficient de collage et un faible coefficient de repulvérisation. L'absence de polarisation des substrats permet de négliger l'effet de la repulvérisation. Le plan (101) ne possède pas la densité atomique surfacique la plus élevée, cf 2.4.1. Ceci indique que ce plan peut être favorisé par la faible mobilité de surface ou du fort coefficient de collage des adatoms. La perte progressive de l'orientation préférentielle marquée au-delà d'une certaine épaisseur (cf Figure 4-9 (F) et Figure 4-20 (H)) pourrait être attribuée à la présence d'oxygène en excès (cf Figure 4-22), sous forme interstitielle ou moléculaire [141], ce qui engendrerait des contraintes qui s'accumuleraient avec l'épaisseur. Ces contraintes se libéreraient par l'accommodation du réseau via des défauts (dislocation, macles, ...), ce qui entraînerait progressivement une perte des conditions de diffraction.

Les caractéristiques de la zone C sont proches de celle de la zone B : la base des cristallites est de forme conique (cf Figure 4-20 (I)) et la surface libre est composée de facettes (Figure 4-16 (C)). Cependant l'absence totale d'orientation préférentielle (Figure 4-17) suggère que les conditions de dépôt sont relatives à la zone 1c dans la terminologie de Mahieu *et al* [104]. Cette

attribution semble toutefois contradictoire avec l'augmentation de la température et du courant crête. Cependant, l'augmentation de l'intensité de l'émission optique de l'oxygène atomique à proximité du fil avec le courant de décharge (cf Figure 4-13 et Figure 4-14) suggère une adsorption forte d'oxygène sur la surface des dépôts, ce qui entraîne leur incorporation en excès dans les couches, cf Figure 4-22. L'adsorption importante d'oxygène pourrait induire une diminution de la mobilité des adatoms, cf 2.4.2. Ce phénomène a par ailleurs déjà été suggéré pour des dépôts d'aluminium avec une contamination croissante en oxygène. Ainsi, nous associons les caractéristiques morphologiques de la zone C à la zone 1c. De plus, nous proposons que les conditions de croissance de la zone C ne permettent pas d'obtenir de germination préférentielle en raison de la trop grande énergie des particules incidentes. Ces particules peuvent apporter de l'énergie à la surface du dépôt pour lui permettre de franchir la barrière d'activation nécessaire à germination selon les orientations les moins favorables énergétiquement, cf 2.4.1. L'ensemble des résultats et des interprétations proposés est résumé sur la Figure 4-34 en utilisant la mobilité des adatoms comme paramètre de référence.

Par ailleurs, la forte émission optique de l'oxygène peut être due à une augmentation de la dissociation de l'oxygène dans le plasma ou à l'émission par la cible d'ions  $O^-$ . Ce dernier phénomène est d'ailleurs suggéré par les mesures expérimentales, les courbes d'émission optique de l'oxygène et le profil du courant instantané étant très bien corrélés cf Figure 4-13 (A-C). Selon cette interprétation, les ions oxygènes émis par les cibles sont accélérés dans la gaine cathodique et déposent leur énergie dans le plasma et sur la surface du dépôt via des collisions. Le bombardement de la surface du dépôt et l'incorporation d'oxygène en excès, semblent augmenter avec le courant crête. Ceci corrobore la tendance à l'augmentation de la densité de défauts cristallographiques avec le courant crête, cf Figure 4-9 (E-F) et Figure 4-20 (G-I). L'augmentation de la densité de défauts cristallographiques avec le courant crête est également bien corrélée avec l'augmentation des contraintes dans les couches, cf Figure 4-7 et Figure 4-18.

Les diagrammes des Figure 4-33 et Figure 4-34 ont été construits pour une pression de 2 Pa. Les résultats du paragraphe 4.5 suggèrent que le diagramme est valide à une pression plus élevée. Ce diagramme est suffisamment général pour être valide lors du défilement du fil. Dans ce cas, il est important de rappeler que la température du fil dépend de la vitesse de défilement. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique d'un fil est d'environ 2 min, ce qui est équivalent au temps de résidence du fil dans la chambre pour une vitesse de défilement de 5 cm/min. Ainsi, il est nécessaire de tenir compte de la réduction de la température du fil lors de l'interprétation des résultats obtenus avec défilement.

Le schéma de la Figure 4-33 pourra servir de base à l'optimisation des revêtements dans le cadre du développement de la fibre piézoélectrique et apporte des éléments de compréhension des phénomènes de croissance des films déposés par HiPIMS, méthode offrant une liberté d'ajustement très importante des paramètres physiques géant les mécanismes de condensation et de sélection de l'orientation préférentielle.





# Conclusions et perspectives

## Conclusions

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le contexte de la récupération d'énergie afin d'alimenter des dispositifs électroniques embarqués, cf **chapitre 1**. Parmi les nombreuses stratégies possibles, la fibre piézoélectrique permet via son élongation de récupérer une partie de l'énergie issue des vibrations du système hôte dans lequel elle est installée. Cette stratégie présente l'intérêt de ne pas être dépendante de l'environnement du système hôte, contrairement à la majorité des autres sources d'énergies : lumière, gradient thermique ou ondes radios. Une fibre piézoélectrique est constituée d'un fil sur lequel est déposé un empilement de trois couches minces : une couche piézoélectrique est prise en sandwich entre deux électrodes. Le matériau piézoélectrique sélectionné est l'oxyde de zinc en raison de son faible coefficient piézoélectrique requis pour l'application et de sa simplicité de synthèse. Le choix de la technique de dépôt, la pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS), a été motivé par la grande variété des matériaux pouvant être déposés et la possibilité de découpler la puissance moyenne et la puissance instantanée. Ces deux derniers paramètres devant permettre d'agir sur la microstructure et donc les propriétés des films synthétisés avec une liberté accrue. Aucun procédé de dépôt sur fil au défilé n'étant disponible commercialement, un prototype de dépôt a été développé lors de ce travail. Afin de permettre une optimisation des propriétés des couches déposées, ce travail de thèse est centré sur l'effet des paramètres du procédé de dépôt sur les mécanismes de croissance.

Le **chapitre 2** a présenté l'état de l'art des conditions de synthèse, de la physique des plasmas HiPIMS aux mécanismes de croissance de couches minces. L'étude bibliographique des principaux phénomènes impliqués dans une décharge HiPIMS a notamment permis de relever une augmentation de la réactivité de l'oxygène et la diminution, dans certains cas, de la vitesse de dépôt en comparaison de la situation observée en pulvérisation magnétron en courant continu (dcMS). L'étude bibliographique a également mis en évidence que la croissance dans une phase ionisée conduit à une densification du dépôt et, avec certains substrats, à une meilleure adhérence des films sur les substrats. D'autre part, l'orientation préférentielle, caractéristique importante pour les propriétés de films piézoélectriques, peut être favorisée par plusieurs mécanismes : germination préférentielle, croissance évolutionnaire, germination en volume et reconstruction de la surface pendant le dépôt. Ce dernier mécanisme est supposé effectif, pour l'oxyde de zinc, à partir d'une température comprise entre 100°C et 200°C. La sélection de l'orientation préférentielle est influencée par de nombreux paramètres d'élaboration tels que la température du substrat et la

pression partielle d'oxygène. Dans de nombreuses conditions, l'oxyde de zinc croît facilement selon la direction [002], parfois dès 9 nm de dépôt. Enfin, les techniques de caractérisation de la microstructure ont été présentées en fin de chapitre en insistant sur la spécificité des échantillons de forme cylindrique. La synthèse bibliographique réalisée au chapitre 2 a ensuite été mise à profit lors de la conception du prototype de dépôt.

Le développement d'un prototype de dépôt sur fil au défilé est un travail important de cette étude puisqu'il en constitue la base technologique. Le **chapitre 3** a décrit le cahier des charges, les différents choix technologiques nécessaires à la réalisation du prototype de dépôt. Ce dernier est basé sur l'utilisation de 4 magnétrons circulaires de 2" de diamètre. Les axes des magnétrons sont positionnés dans un plan selon une disposition en croix. L'axe du fil passe par l'intersection des axes des magnétrons et est perpendiculaire à ces axes. Un système de pompage différentiel associé à des capillaires permet de traiter le fil de façon continue. Les bobines de fils sont placées à la pression atmosphérique. Cette conception se rapproche le plus des besoins de production en milieu industriel. Une campagne d'essais préliminaires a permis de valider les performances escomptées. À ce titre, l'homogénéité de l'épaisseur des dépôts sur toute la circonférence du fil a été confirmée. Cette caractéristique est un préalable nécessaire au développement d'une fibre piézoélectrique. Il a également été observé que le taux de fuite due aux capillaires reste très bas, garantissant un faible niveau de contamination de la chambre. Le domaine d'utilisation du prototype a été déterminé au travers des valeurs minimales et maximales accessibles de certains paramètres de dépôt, tels que la pression et la puissance. La température du fil pendant le dépôt, paramètre connu pour influencer la morphologie de croissance, augmente avec la puissance et la pression. L'utilisation de substrats polymères est possible à condition que les paramètres de dépôts restent dans une gamme déterminée. L'indépendance de la température du substrat et du courant crête à puissance moyenne constante a été démontrée, permettant d'étudier l'influence du courant crête sur les caractéristiques des films à puissance et température constantes. Ces essais ont également indiqués la nécessité de réduire la durée des impulsions à environ 100  $\mu$ s afin de minimiser la formation d'arcs à la surface des cibles. Par ailleurs, la caractérisation électrique de la décharge a permis de mettre en évidence certains phénomènes physiques spécifiques à une décharge HiPIMS décrits au chapitre 2, tels que la raréfaction de gaz et l'auto-pulvérisation entretenue. En outre, dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude, un phénomène d'hystérésis de la tension cible en fonction débit oxygène est systématiquement observé. Ainsi, cette étude ne se place pas dans le contexte de la disparition du phénomène d'hystérésis mentionné au chapitre 2. En maintenant la puissance moyenne constante, il a été observé que le rapport cyclique, paramètre relié au courant crête, influe de manière significative sur le débit de transition entre le régime de pulvérisation métallique et le régime de pulvérisation de composé. Ceci indique que le rapport cyclique est un paramètre

important pour modifier les caractéristiques de la décharge et, selon toute vraisemblance, les propriétés des films.

L'étude de l'influence des paramètres de la décharge sur la microstructure des films est une étape indispensable pour l'optimisation du procédé de dépôt en fonction de l'application considérée. Ainsi, le **chapitre 4** s'est intéressé à l'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement du prototype sur la morphologie de la surface, la vitesse de dépôt, la microstructure globale et locale des films synthétisés. Ces paramètres expérimentaux sont la puissance, le rapport cyclique (lié au courant crête) et la vitesse de défilement. Tout d'abord, la majorité des échantillons observés présente une orientation préférentielle selon l'axe c dès les premiers 300 nm de dépôt, suggérant qu'un phénomène de germination préférentielle est à l'œuvre. Selon la littérature, les premières monocouches pourraient adopter initialement une structure graphitique en raison de son énergie de surface minimale en comparaison des autres organisations structurales. Après une dizaine de monocouches, la structure wurtzite orientée selon la direction [002] est la plus probable en raison de l'absence d'énergie d'activation pour une croissance à partir de la structure graphitique, à condition que l'énergie cinétique des particules reste faible. Ceci correspond à ce qui est observé expérimentalement : la germination préférentielle selon l'axe s'est renforcée si la température du substrat et le courant crête restent faibles. Ce résultat est cohérent avec une hypothèse de cette étude consistant à considérer le courant crête comme un indicateur de l'énergie cinétique des particules arrivant sur le substrat. Les échantillons produits ont été classés selon les différentes zones de diagrammes de zone de structure (SZD) selon la terminologie employée par Mahieu *et al* [104]. Deux SZD complémentaires ont été utilisés afin de représenter les différentes microstructures et orientations préférentielles observées. Un premier SZD a été proposé, utilisant comme axes des grandeurs physiques directement mesurables : courant crête, température du substrat. Ce SZD fournit les tendances générales d'évolution de la microstructure selon des paramètres du procédé et est donc particulièrement bien adapté pour guider un travail ultérieur d'ingénierie microstructurale. Afin de discuter des mécanismes de croissance, un second SZD a été proposé en utilisant comme unique paramètre de référence la mobilité des adatoms.

L'observation de la microstructure des échantillons au-delà des premiers stades de croissance a permis d'observer qu'à faible température de substrat et faible courant crête la morphologie de la surface est constituée de motifs en forme de dômes et est systématiquement associée à une croissance préférentielle selon l'axe c de la structure wurtzite. Ce régime de croissance a été attribué à une nouvelle zone 1b\* d'un diagramme de zone de structure que nous avons proposé, cf Figure 4-34. Dans cette zone la mobilité est suffisante pour obtenir un dépôt cristallisé mais trop faible pour permettre d'obtenir une surface facettée. Nous avons proposé que

l'orientation préférentielle soit sélectionnée par un mécanisme de germination préférentielle associée à une croissance par auto-épitaxie. L'existence de la zone 1b\* est étroitement liée à la présence de germination préférentielle, propre à l'oxyde de zinc. Cette zone ne possède donc pas un caractère universel puisque tous les matériaux ne présentent pas nécessairement de germination préférentielle. Lorsque la température du substrat et le courant crête augmentent, la mobilité des adatoms augmente et la microstructure des dépôts correspond à la zone T. Dans cette zone le mécanisme de germination préférentielle et la croissance évolutionnaire permettraient de sélectionner l'orientation (101)\*. Par la suite, cette orientation préférentielle s'estompe avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. L'excès d'oxygène détecté serait responsable des contraintes observées. Les contraintes accumulées dans l'épaisseur se libèrent par accommodation du réseau, ce qui entraîne une perte progressive des conditions de diffraction.

Par ailleurs, pour des valeurs de courant crête et de températures les plus élevées, la mobilité des adatoms semble décroître en raison d'une forte adsorption d'oxygène sur la surface des dépôts. En effet, ces couches semblent contenir un excès d'oxygène suggérant une adsorption significative d'oxygène pendant la croissance. Les caractéristiques microstructurales de cette zone correspondent à la zone 1c. La forte valeur du courant crête semble inhiber toute germination préférentielle. L'absence de mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle dans le reste de l'épaisseur aboutit à la synthèse de dépôts sans aucune orientation préférentielle. La présence de fortes contraintes compressives est attribuée à l'incorporation d'oxygène en excès dans les couches.

L'utilisation de la technique HiPIMS en régime réactif a permis de mettre en évidence une plus forte réactivité de l'oxygène avec le courant crête. En effet, l'intensité des raies d'émission de l'oxygène augmente avec le courant de décharge, ce qui entraîne une augmentation de la concentration d'oxygène dans les couches et une baisse du débit critique d'oxygène permettant le passage d'un régime de cible métallique à un régime de cible oxydée. La réactivité accrue de l'oxygène peut être en partie attribuée à la dissociation en volume ou à l'émission par les cibles d'ions  $O^+$ . Si la technique HiPIMS permet d'utiliser très efficacement l'oxygène introduit (une faible quantité est nécessaire pour oxyder le dépôt), un travail ultérieur d'ingénierie microstructurale devra porter une attention particulière sur le risque de diminuer la mobilité des adatoms et de générer des défauts cristallographiques soit par l'incorporation en excès, soit par le bombardement du dépôt par des espèces issues des ions  $O^+$  émis par la cible.

Au travers de l'étude de l'influence des paramètres de dépôt, une microstructure atypique a été observée à plusieurs reprises dans des conditions très diverses. Certaines colonnes du dépôt possèdent une morphologie évoquant la forme d'une plume. Les branches des plumes possèdent une direction de croissance non colinéaire à la normale du substrat et des nanoporosités sont observées

entre chaque branche. La présence d'une surstoéchiométrie en oxygène pourrait stimuler la formation des motifs en plume du fait de la présence locale d'oxygène moléculaire lorsque la mobilité de surface est suffisante et si le bombardement des particules énergétiques est suffisamment faible pour ne pas engendrer des contraintes de compression des films. Les microstructures en plumes ont également été rapportées dans la littérature. Notre objectif est de signaler leur présence dans des films de ZnO afin de stimuler et le cas échéant d'alimenter des travaux ultérieurs à leur sujet. Ces microstructures en plume ayant un grand rapport surface/volume, elles peuvent trouver des applications notamment dans le domaine des détecteurs de gaz.

Nous nous sommes efforcés de proposer des mécanismes de dépôt les plus universels possibles. Les mécanismes de sélection de l'orientation préférentielle peuvent notamment être utilisés pour comprendre la croissance de films de matériaux faisant l'objet d'une intense recherche et possédant également une structure wurtzite, tels que AlN, GaN,  $\alpha$ -SiC et ZnS. Le prototype possède cependant deux caractéristiques très peu rencontrées dans la littérature : le dépôt sur fil et un substrat en translation. Cependant, les différentes microstructures observées correspondent à des situations connues et rapportées dans la littérature. Par exemple, la forte tendance de l'oxyde de zinc à croître selon la direction de l'axe c a été observée dans ce travail ainsi que par de nombreux auteurs. L'absence d'effet de la géométrie du substrat sur la microstructure peut être attribuée au très grand diamètre du fil (250  $\mu\text{m}$ ) devant à la taille des motifs de la microstructure, qui est de l'ordre de 100 nm. La seule particularité observée du dépôt sur fil est la dépendance de la température du substrat face aux paramètres plasmas. Ceci est dû à la très faible quantité de matière du fil et à son confinement vis-à-vis de la géométrie de l'assemblage des magnétons, favorisant la convergence des particules énergétiques du plasma vers le fil, et donc son échauffement. La seconde particularité de ce procédé de dépôt est le défilement du fil. Ce dernier possède une légère influence sur la microstructure pour une gamme de vitesse de défilement n'autorisant pas la mise en équilibre thermique du fil. Tel qu'il a été montré précédemment, la température du fil détermine en partie quel mécanisme de sélection d'orientation préférentielle est actif. Ainsi, il est nécessaire de tenir compte de la diminution de la température du substrat lors de la comparaison des essais menés à différentes vitesses de dépôt.

Les principales limites des mécanismes proposés sont liées aux manques d'informations résolues en temps, telles que par exemple la connaissance du flux et de l'énergie instantanés des particules incidentes et la température surfacique du dépôt en cours de croissance. Seule la température moyenne est accessible expérimentalement. L'échauffement à faible échelle spatiale et temporelle des premières monocouches dû au bombardement d'espèces énergétiques ne peut pas

être pris en compte. Par ailleurs, dans un plasma, l'intime couplage entre les différents paramètres de dépôt rend délicate l'étude de leurs influences individuelles sur la microstructure.

Au terme de la synthèse de l'étude des mécanismes de dépôt, il est possible de définir le point de fonctionnement optimal du prototype pour le dépôt de ZnO pour une application piézoélectrique.

L'orientation préférentielle optimale pour notre application de fibre piézoélectrique génératrice de tension est selon la direction (102)\*, mais celle-ci n'a pas été observée. La meilleure orientation observée est selon la direction (101)\* et est obtenue en utilisant une température de dépôt modérée et un courant crête élevé (30 A). L'obtention de film orienté selon une direction autre que la direction [002] valide le choix de la technique HiPIMS. Lors de la poursuite de ce travail, le choix du type d'orientation ((101)\* ou [002]) résultera d'un arbitrage entre un film plus performant ((101)\*) ou un dépôt permettant une vitesse de dépôt élevée ([002]). La réalisation de films de ZnO orienté selon la direction (102)\* pourrait être obtenue en sondant plus précisément le domaine paramétrique permettant la synthèse de film orienté selon la direction (101)\*. Ce domaine, lié à la zone T d'après nos interprétations, devrait permettre la sélection de l'orientation (102) par germination préférentielle puis par croissance évolutionnaire. Cependant, la germination préférentielle selon cette direction pourrait être assez peu probable en raison de la forte énergie de surface du plan (102), cf Figure 2-16. Par ailleurs, cette orientation pourrait être obtenue par une technique d'hétéroépitaxie (par exemple épitaxie par jet moléculaire) avec un substrat ayant une relation d'orientation idoine.

En dehors des applications piézoélectriques de ZnO, cette étude a permis de mettre en évidence la possibilité de choisir des orientations préférentielles marquées ou de générer des films sans orientation préférentielle, ce qui représente un intérêt indéniable de la méthode HiPIMS.

Nom de la conférence	Date	Lieu	Titre
<i>Conference Plasma Days</i>	5-7 Juillet 2010	Luxembourg, Luxembourg	<i>Piezoelectric thin film deposited by HIPIMS for energy scavenging fibers</i>
<i>Plasma Surface Engineering</i>	13-17 septembre 2010	Garmisch, Allemagne	<i>Deposition of ZnO thin film by High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>
<i>International Symposium on Plasma Chemistry</i>	24-29 Juillet 2011	Philadelphie, États-Unis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>HIPIMS coatings on wire: from plasma dynamics to growth mechanisms of ZnO</i></li> <li>• <i>Oxygen reactivity in HIPIMS</i></li> </ul>

**Tableau 5-1 : participation à des conférences internationales**

Au cours de ce travail de thèse, un article a été publié dans la revue *Journal of Applied Physics* [146]. Par ailleurs, une partie de ce travail a été présentée sous forme de posters lors de conférences nationales et internationales, cf Tableau 5-1.

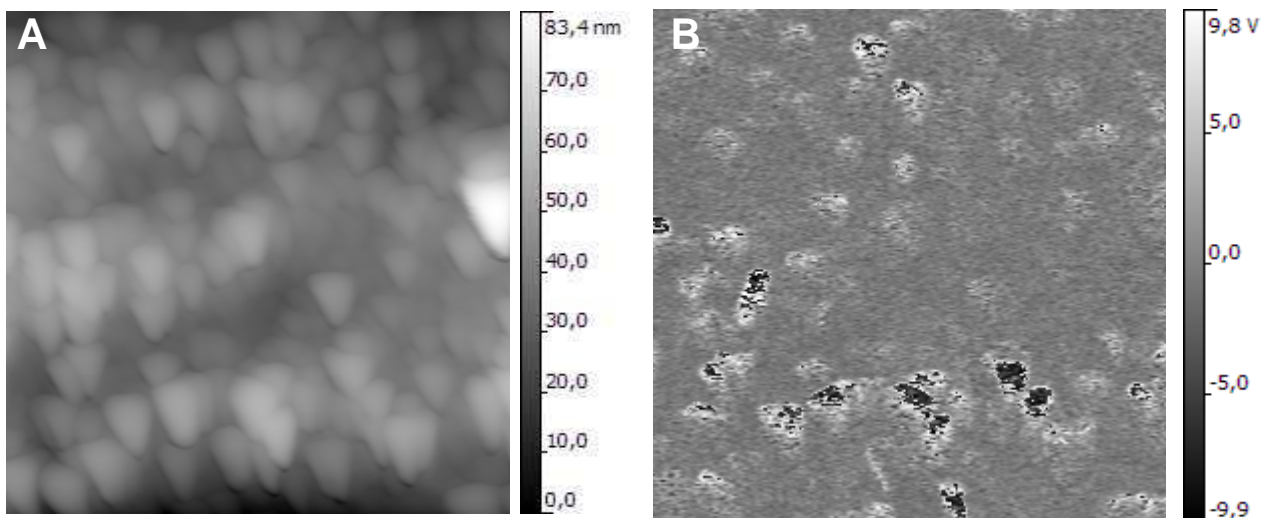
En conclusion, ce travail de thèse a permis le développement et la mise en œuvre d'un prototype de dépôt. Des mécanismes de croissances ont été proposés pour expliquer les microstructures observées. À l'avenir, la caractérisation des propriétés fonctionnelles des couches devra être réalisée.





## Perspectives et propriétés fonctionnelles

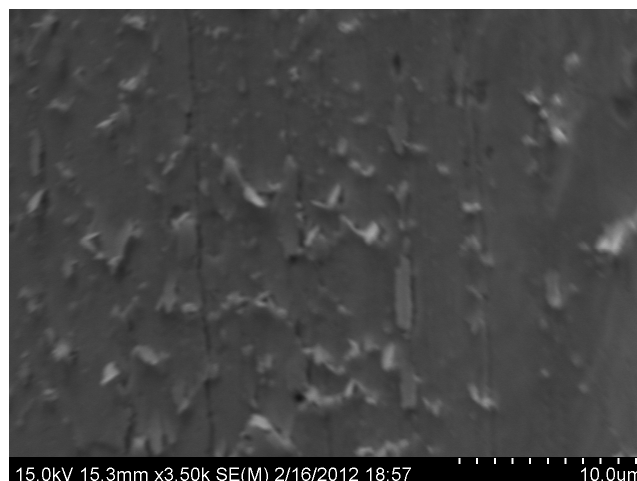
La suite de ce travail consistera à caractériser les couches fonctionnelles déposées. Pour préparer cette étape nous avons réalisé des caractérisations piézoélectriques préliminaires par microscopie à force piézoélectrique (PFM) (cf 2.5.4) sur des films déposés en dcMS et HiPIMS. La réponse piézoélectrique des deux échantillons étudiés est similaire avec un meilleur rapport signal sur bruit pour l'échantillon synthétisé en dcMS. L'image de la topographie et la phase associée pour l'échantillon synthétisé en dcMS sont présentées aux Figure 5-1 (A et B). Sur cet échantillon, la surface est composée de dômes et l'orientation préférentielle est pratiquement exclusivement orientée selon l'axe c de la structure wurtzite. Le scanner piézoélectrique présente une dérive, la base des dômes n'est pas triangulaire comme sur la Figure 5-1 (A) mais bien circulaire. La technique PFM consiste dans notre cas à polariser le substrat et la pointe (conductrice) avec une tension sinusoïdale. Le déphasage entre la tension de polarisation et la déflexion de la pointe est utilisé pour déterminer la direction spatiale des domaines piézoélectriques. Le dépôt possédant une forte orientation selon la direction de l'axe c, la direction spatiale des domaines est donc quasiment toujours normale au substrat. Ainsi, seul le sens des domaines piézoélectrique peut varier. L'image réalisée avec la phase (cf Figure 5-1 (B)) est composé de quelques zones sombres et claires à l'intérieur desquelles la phase est assez constante, ce qui indique la présence d'un domaine piézoélectrique. Étant donné qu'un dôme peut être constitué de plusieurs cristallites (cf Figure 4-28), une zone sombre sur Figure 5-1 (B) peut correspondre à tout ou une partie d'un dôme de la Figure 5-1 (A). La majeure partie de l'image de la phase (cf Figure 5-1 (B)) est composée d'une zone grise pour laquelle il n'est pas possible de déterminer si la phase est nulle ou si la réponse piézoélectrique est nulle.



**Figure 5-1 : Image de la topographie du dépôt (A) et de la phase associée (B). Conditions de mesures : tension d'une amplitude de 10 V d'une fréquence sinusoïdale de 17 kHz. La vitesse de la pointe est de 1 ligne/s et balaye une zone 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ . Échantillon réalisé à une vitesse de 5 cm/min en dcMS.**

Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser de la technique PFM pour caractériser les propriétés piézoélectrique des couches. L'observation de cette propriété valide une étape très importante dans la réalisation d'une fibre piézoélectrique par dépôt de ZnO par pulvérisation magnétron sur fil. Toutefois, une étude systématique devra être réalisée pour déterminer l'influence des conditions d'élaboration et la microstructure des films sur la réponse piézoélectrique. Afin d'augmenter la réponse piézoélectrique des couches déposées, l'application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif permettrait d'aligner les domaines piézoélectriques dans le même sens [147].

Une seconde propriété importante est l'adhérence des couches. Celle-ci est cruciale pour notre application dans la mesure où le substrat est souple. L'adhérence des films a été évaluée par la détermination du rayon de courbure critique engendrant une rupture d'adhésion du dépôt. L'observation de la délamination de la couche a été effectuée au moyen d'un MEB. La Figure 5-2 montre la présence de « copeaux » de ZnO issus de la délamination dans une zone de contraintes compressives pour une couche déposée par HiPIMS. La délamination des dépôts réalisés en dcMS et HiPIMS a été observée pour des rayons de courbure inférieurs à respectivement 1,75 mm et 0,75 mm. Ces rayons de courbure sont nettement inférieurs au seuil de déformation plastique du fil en acier inoxydable d'un diamètre de 250  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur des dépôts est de respectivement de 260 nm et de 100 nm pour l'échantillon réalisé en dcMS et en HiPIMS. La comparaison des rayons de courbure critique de délamination n'est donc pas directement possible. En revanche, ces très faibles rayons de courbure permettent de considérer que l'adhérence est très bonne d'un point de vue qualitatif.



**Figure 5-2 : Image MEB d'une zone de contraintes compressives du dépôt réalisé en HiPIMS. La délamination de la surface est obtenue pour un rayon de courbure de 0,5 mm**

Si cette étude s'est concentrée sur le cas particulier du dépôt de couches de ZnO sur fil d'acier inoxydable, le prototype peut être utilisé pour un grand nombre d'autres applications. Le Tableau 5-1 recense quelques-unes des applications envisageables.

<b>Substrat</b>	<b>Type de dépôt (matériau proposé)</b>	<b>Application</b>
Polymère	Biocide (argent)	Vêtement à faible odeur
	conducteur électrique (cuivre)	Vêtement moulant avec électrodes implantées pour surveillance médicale.
	Cellule photovoltaïque	Fibre photovoltaïque
	Faible coefficient piézoélectrique (ZnO, quartz)	Fibre piézoélectrique pour la récupération d'énergie ou capteur d'extension, ou microphone
	forte permittivité (HfSiO <sub>4</sub> )	Fibre condensateur [148]
	Aspect doré (TiN)	Fibre dorée à valeur esthétique
Cuivre	Supraconducteur à haute température critique (YBaCuO)	Conducteur pour très fort courant
	conducteur électrique et résistant à la corrosion (or)	Conducteur hyper fréquence
Acier	Revêtement dur (nc-TiAlN/a-SiN)	Fil de coupe

**Tableau 5-1 : liste des applications possibles du prototype**

L'ajustement de la stoechiométrie de dépôts de composition chimique complexe, tel que HfSiO<sub>4</sub>, YBaCuO, nc-TiAlN/a-SiN, est plus aisé à l'aide d'une configuration avec quatre magnétrons plutôt qu'avec une géométrie ICM. En effet, dans ce dernier cas, le nombre de degrés de liberté est réduit : la présence d'une seule cible impose une unique alimentation électrique et la distance entre la cible et le substrat est irrémédiablement fixée. Le prototype développé dans ce travail de thèse permet une plus grande souplesse dans le choix des matériaux fonctionnels à déposer. Toutes les applications présentées ci-dessus peuvent être réalisées dans l'état actuel du prototype.

Cependant, le prototype peut être amélioré afin d'optimiser notamment la vitesse de traitement et la qualité des couches réalisées. La réduction des microfuites des capillaires permettra de limiter les contaminations des couches par les éléments constituant de l'air. De plus, une optimisation de la qualité cristallographique des couches devrait être possible en explorant de façon plus fine les différents paramètres de dépôt. Par ailleurs, la vitesse de dépôt peut être optimisée en ajustant les différents paramètres du procédé et en privilégiant un régime de cible non oxydé. Dans ce cas, la stoechiométrie du dépôt devra être étroitement surveillée. D'après nos estimations cette mesure devrait permettre de doubler la vitesse de dépôt. Une vitesse maximum de dépôt de 200

nm/min est à priori possible. L'augmentation du temps de résidence dans la chambre, via un système de poulies, permettrait d'effectuer de nombreux aller et retour du fil dans l'enceinte de dépôt. Ceci permettrait d'augmenter d'environ un facteur 10 la vitesse de dépôt dynamique. Dans le cas des conditions de dépôt de ZnO du paragraphe 4.4.1, il peut être estimé que toutes les améliorations précédentes permettraient d'augmenter la vitesse de dépôt dynamique de  $21 \text{ nm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $420 \text{ nm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ceci représente une augmentation d'un facteur 20. Dès lors, le dépôt d'une couche de 50 nm de ZnO sera possible à une vitesse de défilement de 1,4 m/min.

L'ensemble des équipements du système de dépôt consomme de l'ordre de 800 W. Le dépôt d'un film de 50 nm de ZnO à une vitesse de 1,4 m/min nécessite 3,4 kJ pour produire 1 m de fil. Ce fil pourra produire de l'ordre de  $100 \mu\text{W}$  pendant 0,5 s pour 1 cycle de déformation. Le fil fournira plus d'énergie qu'il en a été nécessaire pour le produire après  $68\cdot 10^6$  cycles. Nous pouvons raisonnablement estimer que la durée de vie du fil est de l'ordre de  $2\cdot 10^6$  cycles. Une fibre piézoélectrique ne peut donc pas produire plus d'énergie qu'il n'en a été nécessaire pour la réaliser. Ce résultat doit être comparé avec les autres méthodes permettant d'alimenter un système en énergie. En effet, une fibre piézoélectrique alimentant directement un circuit électrique ne présente pas les fortes contraintes des piles. Lorsqu'une pile est en fin de vie, le service fourni par l'équipement alimenté est interrompu et une opération de maintenance est nécessaire. Cette opération peut s'avérer délicate voir impossible si le dispositif est difficile d'accès. Les contraintes techniques moindres offertes par la récupération de l'énergie ambiante à l'aide d'une fibre piézoélectrique sont des éléments à prendre en compte lors du choix d'une méthode d'alimentation. Le bilan énergétique du cycle de vie n'est qu'un des éléments à prendre en considération. Ainsi, une fibre piézoélectrique offre une fonction technique très précise (générateur électrique ou capteur) et son bilan énergétique global doit être pris en compte lorsque d'autres solutions techniques sont possibles.

Une dernière amélioration du procédé peut être réalisée via une étape de prétraitement afin d'optimiser l'adhérence de couches inorganiques sur des substrats en polymère. Cette étape peut être par exemple réalisée au moyen d'un plasma d'oxygène.

Enfin, dans le cas d'une application de fibre piézoélectrique, la dernière étape de l'étude consistera à caractériser les propriétés de générateur électrique lors d'essais de traction cycliques. La différence de potentiel mesurée aux bornes de la fibre devra être reliée à la contrainte mécanique appliquée pendant les cycles de déformation. Si ce type de fibres s'avère efficace, cette méthode de récupération d'énergie pourra être étudiée dans différents environnements pour permettre de nombreuses applications concrètes.

# Annexe 1

Cette annexe décrit les conditions de synthèse et les caractéristiques microstructurales de l'échantillon correspondant à une température de 120°C et à un courant crête de 195 A du diagramme de zone de structure de la Figure 4-33. Les conditions de synthèse reprennent celles utilisées au paragraphe 4.2. La puissance moyenne est de 200 W et la tension de décharge est de 533 V. L'impulsion de tension est d'une durée de 20  $\mu\text{s}$  et la durée entre deux impulsions est de 5020  $\mu\text{s}$ . Le courant de décharge possède un profil similaire à celui de la Figure 4-1, sa valeur crête est de 195 A. Les cibles de zinc sont pulvérisées dans une atmosphère de 2 Pa obtenue en injectant 10 sccm d'argon et 10 sccm d'oxygène dans l'enceinte.

L'orientation préférentielle est très marquée dans la direction [002], cf Figure 6-1 (A). La surface est composée de nodules, cf Figure 6-1 (B). Les caractéristiques microstructurales sont celles de la zone 1b\* de la Figure 4-33.

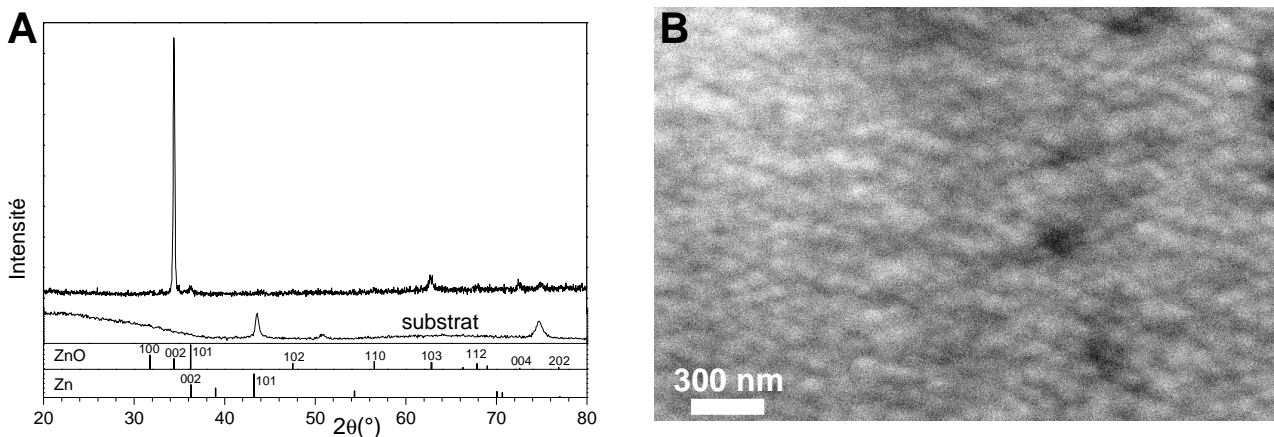


Figure 6-1 : Diffractogramme (A) et image MEB de la surface du dépôt



# Bibliographie

- [1] REN21, « Renewables 2011 Global Status Report », Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Paris, 2011.
- [2] T. Starner, « Human-powered wearable computing », *IBM Systems Journal*, vol. 35, n<sup>o</sup>. 3.4, p. 618-629, 1996.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 39) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, n<sup>o</sup>. 1, p. 12-20, janv. 2012.
- [4] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, et M. Powalla, « New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20% », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, n<sup>o</sup>. 7, p. 894–897, 2011.
- [5] M. Toivola, M. Ferenets, P. Lund, et A. Harlin, « Photovoltaic fiber », *Thin Solid Films*, vol. 517, n<sup>o</sup>. 8, p. 2799-2802, févr. 2009.
- [6] M. B. Schubert et J. H. Werner, « Flexible solar cells for clothing », *Materials Today*, vol. 9, n<sup>o</sup>. 6, p. 42-50, juin 2006.
- [7] E. M. Yeatman, « Advances In Power Sources For Wireless Sensor Nodes », *Proceedings of 1st International Workshop on Body Sensor Networks*, 2004.
- [8] He Yan, Hu jianyun, Li Qiang, et Min Hao, « Design of low-power baseband-processor for RFID tag », in *International Symposium on Applications and the Internet Workshops, 2006. SAINT Workshops 2006*, 2006, p. 4 pp.-63.
- [9] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, « Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit », *Nature*, vol. 413, n<sup>o</sup>. 6856, p. 597-602, oct. 2001.
- [10] J. A. Paradiso et T. Starner, « Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics », *Pervasive Computing*, vol. 4, n<sup>o</sup>. 1, p. 18-27, 2005.
- [11] M. Plissonnier, C. Salvi, T. Lannier, et D. Coulaux, « Thermoelectric structure and use of the thermoelectric structure to form a textile structure », U.S. Patent US 2008/0029146 A1.
- [12] N. Kong, T. Cochran, Dong Sam Ha, Hung-Chih Lin, et D. J. Inman, « A self-powered power management circuit for energy harvested by a piezoelectric cantilever », in *2010 Twenty-Fifth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, 2010, p. 2154-2160.
- [13] « Piezoelectric energy converter for electronic implants », *US patent 3,456,134 Patent and Trademark Office*, 1969.
- [14] J. M. . Brownjohn, A. Pavic, et P. Omenzetter, « A spectral density approach for modelling continuous vertical forces on pedestrian structures due to walking », *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 31, p. 65-77, janv. 2004.
- [15] N. S. Shenck et J. A. Paradiso, « Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics », *IEEE Micro*, vol. 21, n<sup>o</sup>. 3, p. 30-42, juin 2001.
- [16] J. A. Bapybieei, « Electric Shoe, Brevet U.S. 1506282 ». 1924.
- [17] C. Jean-Mistral, « Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants », Université Joseph Fourier Grenoble I (France), 2008.
- [18] T. Hara, « Seiko kinetic Quartz », *Proc 63rd Workshop of Swiss Society of Chronometry*, p. 71-74, 1995.
- [19] J. A. Paradiso et M. Feldmeier, « A Compact, Wireless, Self-Powered Pushbutton



- Controller », in *Ubicomp 2001: Ubiquitous Computing*, vol. 2201, G. D. Abowd, B. Brumitt, et S. Shafer, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, p. 299-304.
- [20] Y. Qi, J. Kim, T. D. Nguyen, B. Lisko, P. K. Purohit, et M. C. McAlpine, « Enhanced Piezoelectricity and Stretchability in Energy Harvesting Devices Fabricated from Buckled PZT Ribbons », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 3, p. 1331-1336, 2011.
- [21] H. Sato, Y. Shimojo, et T. Sekiya, « Development of the smart board using metal core piezoelectric complex fibers », in *12th International Conference on Transducers, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 2003, vol. 1, p. 512- 515.
- [22] T. Ishisaka, H. Sato, Y. Akiyama, Y. Furukawa, et K. Morishima, « Muscle-actuated power generator using cultured cardiomyocytes and pzt fiber », *28th Annual Int. Conf. IEEE EMBS*, p. 6685–6688, 2006.
- [23] R. Thapliyal, P. Schwaller, M. Amberg, F. J. Haug, G. Fortunato, D. Hegemann, H. J. Hug, et A. Fischer, « PZT thin film deposition on Si wafers and optical fibers prepared by reactive DC pulsed magnetron sputtering from a single metallic target », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 1-4, p. 1051-1056, oct. 2005.
- [24] J. Curie et P. Curie, « Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées », *Paris: Gauthier-Villars*, p. 6-9, 1908.
- [25] G. Lippmann, « Principe de la conservation de l'électricité », *Annales de chimie et de physique*, vol. 24, p. 145, 1881.
- [26] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*. 1911.
- [27] « IEEE Standard on Piezoelectricity », *ANSI/IEEE Std 176-1987*, 1988.
- [28] B. Nogarede, « Moteurs piézoélectriques, d3765 ». Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [29] Morgan TechnicalCeramics, « Piezoelectricity, TP 238 ». 1999.
- [30] G. A. Lesieutre et C. L. Davis, « Can a Coupling Coefficient of a Piezoelectric Device be Higher Than Those of Its Active Material? », *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 8, n° 10, p. 859 -867, oct. 1997.
- [31] B. Jaffe, « Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 6, p. 809, 1954.
- [32] J. Kuwata, K. Uchino, et S. Nomura, « Phase transitions in the Pb (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system », *Ferroelectrics*, vol. 37, n° 1-4, p. 579-582, 1981.
- [33] G. M. Sessler, « Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 70, n° 6, p. 1596, 1981.
- [34] P. E. Dunn et S. H. Carr, « Piezoelectricity in nylon 5,7 », in *Electrets, 1988. (ISE 6) Proceedings., 6th International Symposium on (IEEE Cat. No.88CH2593-2)*, 1988, p. 256-260.
- [35] E. Fukada et I. Yasuda, « On the Piezoelectric Effect of Bone », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 12, p. 1158-1162, 1957.
- [36] A. R. Liboff et M. H. Shamos, « Piezoelectric Effect in Dentin », *Journal of Dental Research*, vol. 50, n° 2, p. 516, mars 1971.
- [37] H. A. Wriedt, « The O–Zn (Oxygen-Zinc) system », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 8, p. 166-176, avr. 1987.
- [38] International Centre for Diffraction Data, « Fiche 04-004-4531 ». .
- [39] K. Takahashi, A. Yoshikawa, et A. Sandhu, *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices*. Springer, 2007.
- [40] D. F. Crisler, J. J. Cupal, et A. R. Moore, « Dielectric, piezoelectric, and electromechanical coupling constants of zinc oxide crystals », *Proceedings of the IEEE*, vol. 56, n° 2, p. 225 - 226, févr. 1968.
- [41] J. L. Ruglovsky, J. Li, K. Bhattacharya, et H. A. Atwater, « The effect of biaxial texture on the effective electromechanical constants of polycrystalline barium titanate and lead titanate thin films », *Acta Materialia*, vol. 54, n° 14, p. 3657-3663, août 2006.
- [42] G. Mantini, Y. Gao, A. D'Amico, C. Falconi, et Z. Wang, « Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed ZnO nanowire », *Nano Research*, vol. 2, n° 8, p. 624-629, 2009.

- [43] M. Lossec, B. Multon, et B. A. Hamid, « Génération d'énergie pour les petits systèmes électroniques communicants », Lannion, 30-2009.
- [44] G. B. Haycock, G. J. Schwartz, et D. H. Wisotsky, « Geometric method for measuring body surface area: A height-weight formula validated in infants, children, and adults », *The Journal of Pediatrics*, vol. 93, n° 1, p. 62-66, juill. 1978.
- [45] C. Chouquet, G. Gerbaud, M. Bardet, S. Barrat, A. Billard, F. Sanchette, et C. Ducros, « Structural and mechanical properties of a-C:H and Si doped a-C:H thin films grown by LF-PECVD », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 9-10, p. 1339-1346, janv. 2010.
- [46] T. Scharf et H. U. Krebs, « Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 75, p. 551-554, nov. 2002.
- [47] A. Anders, « Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas », *Vacuum*, vol. 67, n° 3-4, p. 673-686, sept. 2002.
- [48] M. Lattemann, A. P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Å. O. Persson, et U. Helmersson, « Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 22-23, p. 6495-6499, juin 2006.
- [49] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, et I. Petrov, « A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities », *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, n° 2-3, p. 290-293, déc. 1999.
- [50] P. E. Hovsepian, A. P. Ehiasarian, et U. Ratayski, « CrAlYCN/CrCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering (HIPIMS/UBM) technology », *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 9, p. 1237-1243, janv. 2009.
- [51] I. Langmuir, « Oscillations in Ionized Gases », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 14, n° 8, p. 627-637, 1928.
- [52] M. G. Haines, P. D. LePell, C. A. Coverdale, B. Jones, C. Deeney, et J. P. Apruzese, « Ion Viscous Heating in a Magnetohydrodynamically Unstable Z Pinch at Over  $2 \times 10^9$  Kelvin », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 7, p. 075003, févr. 2006.
- [53] W. P. Leemans, B. Nagler, A. J. Gonsalves, C. Toth, K. Nakamura, C. G. R. Geddes, E. Esarey, C. B. Schroeder, et S. M. Hooker, « GeV electron beams from a centimetre-scale accelerator », *Nature Physics*, vol. 2, p. 696-699, 2006.
- [54] J. P. Rayner, A. P. Whichello, et A. D. Cheetham, « Physical characteristics of plasma antennas », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 32, n° 1, p. 269-281, févr. 2004.
- [55] B. Chaudhury et S. Chaturvedi, « Study and Optimization of Plasma-Based Radar Cross Section Reduction Using Three-Dimensional Computations », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, n° 11, p. 2116-2127, nov. 2009.
- [56] C. L. Enloe, M. G. McHarg, et T. E. McLaughlin, « Time-correlated force production measurements of the dielectric barrier discharge plasma aerodynamic actuator », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 073302, 2008.
- [57] M. Keidar, I. D. Boyd, et I. I. Beilis, « Plasma flow and plasma-wall transition in Hall thruster channel », *Phys. Plasmas*, vol. 8, n° 12, p. 5315, 2001.
- [58] J. Goldhar et M. A. Henesian, « Electro-optical switches with plasma electrodes », *Opt. Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 73-75, mars 1984.
- [59] A. Hershcovitch, « Method and apparatus for charged particle propagation, Brevet US 5578831 ». 1996.
- [60] W. R. Grove, « On the Electro-Chemical Polarity of Gases », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 87-101, janv. 1852.
- [61] T. A. Edison, « Process of Coating Phonograph-Records, brevet 713863 ». 1902.
- [62] P. Sigmund, « Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets », *Phys. Rev.*, vol. 184, n° 2, p. 383-416, 1969.
- [63] K. Tominaga et I. Mori, « Relation between the flux of energetic oxygen ions and the

- sputtered metal atoms in oxide film deposition by reactive sputtering », in *Vacuum*, 2000, vol. 59, p. 574-580.
- [64] J. Emmerlich, S. Mráz, R. Snyders, K. Jiang, et J. M. Schneider, « The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 82, n° 8, p. 867-870, avr. 2008.
- [65] J. S. Chapin, « The planar magnetron », *Research Development*, vol. 25, n° 40, p. 37-38, 1974.
- [66] A. Anders, « Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, Supplement 2, n° 0, p. S1-S9, juill. 2011.
- [67] D. S. Bodas, A. B. Mandale, et S. A. Gangal, « Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on <1 0 0> silicon substrates », *Applied Surface Science*, vol. 245, n° 1-4, p. 202-207, mai 2005.
- [68] M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, et M. Schanz, « Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 10, n° 4, p. 1772-1776, juill. 1992.
- [69] J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, et U. Helmersson, « On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 12, p. 123302 -123302-3, juin 2009.
- [70] D. Horwat et A. Anders, « Ion acceleration and cooling in gasless self-sputtering », *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 221501, 2010.
- [71] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, et M. Hecq, « Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 013307, 2006.
- [72] J. Andersson, A. P. Ehiasarian, et A. Anders, « Observation of Ti[<sup>sup 4+</sup>] ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 7, p. 071504, 2008.
- [73] L. d. Poucques, C. Vitelaru, T.M. Minea, J. Bretagne, et G. Popa, « On the anisotropy and thermalization of the metal sputtered atoms in a low-pressure magnetron discharge », *Europhysics Letters*, vol. 82, n° 1, 2008.
- [74] M. Hala, N. Viau, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, et L. Martinu, « Dynamics of reactive high-power impulse magnetron sputtering discharge studied by time- and space-resolved optical emission spectroscopy and fast imaging », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 4, p. 043305-043305-9, févr. 2010.
- [75] D. Horwat et A. Anders, « Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 12, p. 123306, 2010.
- [76] C. Vitelaru, D. Lundin, G. D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, et T. Minea, « Argon metastables in HiPIMS: time-resolved tunable diode-laser diagnostics », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 21, n° 2, p. 025010, avr. 2012.
- [77] J. Alami, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch, et U. Helmersson, « Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, n° 3, p. 525-531, août 2005.
- [78] J. Andersson et A. Anders, « Gasless sputtering: Opportunities for ultraclean metallization, coatings in space, and propulsion », *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 221503, 2008.
- [79] W. M. Posadowski et Z. J. Radzimski, « Sustained self - sputtering using a direct current magnetron source », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, n° 6, p. 2980-2984, nov. 1993.
- [80] A. Anders, J. Andersson, et A. Ehiasarian, « High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 113303, 2007.
- [81] A. Anders, « Self-sputtering runaway in high power impulse magnetron sputtering: The role of secondary electrons and multiply charged metal ions », *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 20, p. 201501-201501-3, mai 2008.
- [82] A. Anders, P. Ni, et A. Rauch, « Drifting localization of ionization runaway: Unraveling the

- nature of anomalous transport in high power impulse magnetron sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, n° 5, p. 053304-053304-13, mars 2012.
- [83] S. Mahieu et D. Depla, « Correlation between electron and negative O- ion emission during reactive sputtering of oxides », *Applied Physics Letters*, vol. 90, n° 12, 2007.
- [84] K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato, et I. Mori, « Energetic oxygen particles in the reactive sputtering of Zn targets in Ar/O<sub>2</sub> atmospheres », *Thin Solid Films*, vol. 343-344, n° 0, p. 81-84, avr. 1999.
- [85] D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Determination of the effective electron emission yields of compound materials », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 202003, oct. 2008.
- [86] C. G. Walker, M. M. El - Gomati, A. M. Assa'd, et M. Zdražil, « The secondary electron emission yield for 24 solid elements excited by primary electrons in the range 250–5000 eV: a theory/experiment comparison », *Scanning*, vol. 30, n° 5, p. 365-380, sept. 2008.
- [87] Q. Wan, K. Yu, T. H. Wang, et C. L. Lin, « Low-field electron emission from tetrapod-like ZnO nanostructures synthesized by rapid evaporation », *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 2253, 2003.
- [88] E. Wallin et U. Helmersson, « Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 18, p. 6398-6401, juill. 2008.
- [89] M. Aiempakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, et U. Helmersson, « Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 22, p. 7779-7784, sept. 2011.
- [90] K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, et M. Wuttig, « Process stabilization and enhancement of deposition rate during reactive high power pulsed magnetron sputtering of zirconium oxide », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 20, p. 5033-5035, juill. 2008.
- [91] M. Audronis et V. Bellido-Gonzalez, « Hysteresis behaviour of reactive high power impulse magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 8, p. 1962-1965, févr. 2010.
- [92] F. Magnus, O. B. Sveinsson, S. Olafsson, et J. T. Gudmundsson, « Current-voltage-time characteristics of the reactive Ar/N<sub>2</sub> high power impulse magnetron sputtering discharge », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 083306, 2011.
- [93] S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, M. Wolter, J. Colaux, S. Lucas, G. Abadias, P. Matthys, et D. Depla, « Sputter deposited transition metal nitrides as back electrode for CIGS solar cells », *Solar Energy*, vol. 85, n° 3, p. 538-544, mars 2011.
- [94] T. Kubart, M. Aiempakit, J. Andersson, T. Nyberg, S. Berg, et U. Helmersson, « Studies of hysteresis effect in reactive HiPIMS deposition of oxides », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° PSE 2010 Special Issue, p. S303–S306, janv. 2011.
- [95] K. Sarakinos, J. Alami, et S. Konstantinidis, « High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 11, p. 1661-1684, févr. 2010.
- [96] D. J. Christie, « Fundamentals of high power pulsed magnetron sputtering: Visualization of mechanisms for rate reduction and increased ion fraction », *Czech J Phys*, vol. 56, n° S2, p. B93-B97, oct. 2006.
- [97] D. Horwat et A. Anders, « Spatial distribution of average charge state and deposition rate in high power impulse magnetron sputtering of copper », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, n° 13, 2008.
- [98] A. Anders, « Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 28, n° 4, p. 783, 2010.
- [99] K. Sarakinos, J. Alami, J. Dukwen, J. Woerdenweber, et M. Wuttig, « A semi-quantitative model for the deposition rate in non-reactive high power pulsed magnetron sputtering », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 21, p. 215301, nov. 2008.
- [100] X. Shen, M. R. Pederson, J.-C. Zheng, J. W. Davenport, J. T. Muckerman, et P. B. Allen, « Electronic Structure of ZnO nanowire », *arXiv:cond-mat/0610002*, sept. 2006.
- [101] I. V. Markov, *Crystal Growth For Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth*

and Epitaxy, 2<sup>e</sup> éd. World Scientific Publishing Company, 2004.

- [102] B. A. Movchan et A. V. Demchishin, « Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide », *PHYS METALS METALLOGR (USSR)*, vol. 28, n<sup>o</sup>. 4, p. 83-90, 1969.
- [103] J. A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, n<sup>o</sup>. 4, p. 666, juill. 1974.
- [104] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, et R. De Gryse, « Biaxial alignment in sputter deposited thin films », *Thin Solid Films*, vol. 515, n<sup>o</sup>. 4, p. 1229-1249, déc. 2006.
- [105] S. Mahieu et D. Depla, « Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 5, p. 053002, mars 2009.
- [106] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n<sup>o</sup>. 15, p. 4087-4090, mai 2010.
- [107] C. V. Thompson et R. Carel, « Stress and grain growth in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, n<sup>o</sup>. 5, p. 657-673, mai 1996.
- [108] P. Barna et M. Adamik, « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models », *Thin Solid Films*, vol. 317, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 27-33, avr. 1998.
- [109] V. Brien, P. Miska, B. Bolle, et P. Pigeat, « Columnar growth of ALN by r.f. magnetron sputtering: Role of the {1 0 1<sup>-</sup> 3} planes », *Journal of Crystal Growth*, vol. 307, n<sup>o</sup>. 1, p. 245-252, sept. 2007.
- [110] N. Yamaguchi, K. Wada, K. Kimura, et H. Matsubara, « Microstructure modification of yttria-stabilized zirconia layers prepared by EB-PVD », *Nippon seramikusu kyokai gakujuutsu ronbunshi*, vol. 111, n<sup>o</sup>. 12, p. 883-889.
- [111] G. Soyez, J. A. Eastman, L. J. Thompson, G.-R. Bai, P. M. Baldo, A. W. McCormick, R. J. DiMelfi, A. A. Elmestafa, M. F. Tambwe, et D. S. Stone, « Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n<sup>o</sup>. 8, p. 1155-1157, août 2000.
- [112] A. Azzopardi, R. Mévrel, B. Saint-Ramond, E. Olson, et K. Stiller, « Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 177-178, p. 131-139, janv. 2004.
- [113] T. Goto et T. Kimura, « High-speed oxide coating by laser chemical vapor deposition and their nano-structure », *Thin Solid Films*, vol. 515, n<sup>o</sup>. 1, p. 46-52, sept. 2006.
- [114] A. Van der Drift, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers », *Philips Res. Rep.*, 1967.
- [115] G. Knuyt, C. Quaeys, J. D'Haen, et L. M. Stals, « A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth », *Thin Solid Films*, vol. 258, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 159-169, mars 1995.
- [116] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, et G. J. Burger, « Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n<sup>o</sup>. 12, p. 7844, 1998.
- [117] G. Abadias, « Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n<sup>o</sup>. 11, p. 2223-2235, févr. 2008.
- [118] G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, et K. S. Oh, « Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, p. 45-96, avr. 2004.
- [119] C. H. Liu, M. Yan, X. Liu, E. Seelig, et R. P. H. Chang, « Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire (0 0 0 1) by atomic layer epitaxy method », *Chemical Physics Letters*, vol. 355, n<sup>o</sup>. 1-2, p. 43-47, mars 2002.
- [120] S.-H. Na et C.-H. Park, « First-Principles Study of the Surface Energy and Atom Cohesion of Wurtzite ZnO and ZnS - Implications for Nanostructure Formation », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 56, n<sup>o</sup>. 12, p. 498, janv. 2010.

- [121] F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, et J. H. Harding, « Growth of ZnO thin films—experiment and theory », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 1, p. 139-148, déc. 2004.
- [122] G. Weirum, G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Weber, R. Schennach, S. Surnev, et F. P. Netzer, « Growth and Surface Structure of Zinc Oxide Layers on a Pd(111) Surface », *Journal of physical chemistry. C*, vol. 114, n<sup>o</sup>. 36, p. 15432-15439, 2009.
- [123] Y. E. Lee, J. B. Lee, Y. J. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, et H. J. Kim, « Microstructural evolution and preferred orientation change of radio - frequency - magnetron sputtered ZnO thin films », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, n<sup>o</sup>. 3, p. 1943-1948, mai 1996.
- [124] D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, et J. E. Greene, « Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n<sup>o</sup>. 11, p. 9086 -9094, juin 2003.
- [125] W. Yang, Z. Liu, D.-L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, et Z. Wu, « Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method », *Applied Surface Science*, vol. 255, n<sup>o</sup>. 11, p. 5669-5673, mars 2009.
- [126] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, et J. S. Yang, « Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 72, n<sup>o</sup>. 2, p. 269-272, nov. 2001.
- [127] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, et H. Heinrich, « Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium », *Applied Surface Science*, vol. 256, p. 1895–1907, 2010.
- [128] S. Konstantinidis, A. Hemberg, J. P. Dauchot, et M. Hecq, « Deposition of zinc oxide layers by high-power impulse magnetron sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 25, n<sup>o</sup>. 3, p. L19, 2007.
- [129] Y. C. Yang, C. Song, X. H. Wang, F. Zeng, et F. Pan, « Giant piezoelectric d33 coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films », *Applied Physics Letters*, vol. 92, n<sup>o</sup>. 1, p. 012907 - 012907-3, 2008.
- [130] International Centre for Diffraction Data, « Fiche 00-004-0831 ». .
- [131] M. Birkholz, P. F. Fewster, et C. Genzel, *Thin film analysis by X-ray scattering*. Wiley-VCH, 2006.
- [132] R. Kumar, N. Khare, V. Kumar, et G. L. Bhalla, « Effect of intrinsic stress on the optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 254, n<sup>o</sup>. 20, p. 6509-6513, août 2008.
- [133] I. G. Petrov, J. S. Kourtev, et V. I. Orlinov, « An Estimation of the Possibilities of the Cylindrical Magnetron Sputtering Systems for Coating of Wires », *Bulg. J. Phys.*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 3, p. 273-279, 1986.
- [134] T. Kaneko et O. Nittono, « Improved design of inverted magnetrons used for deposition of thin films on wires », *Surface and Coatings Technology*, vol. 90, n<sup>o</sup>. 3, p. 268-274, avr. 1997.
- [135] M. Amberg, J. Geerk, M. Keller, et A. Fischer, « Design, characterisation and operation of an inverted cylindrical magnetron for metal deposition », *Plasma Devices and Operations*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 3, p. 175-186, 2004.
- [136] Ii. Avci, M. Tepe, et D. Abukay, « Effect of deposition conditions on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films by inverted cylindrical magnetron sputtering and substrate effects », *Solid State Communications*, vol. 130, n<sup>o</sup>. 5, p. 357-361, mai 2004.
- [137] V. Lindberg, A. Woodard, et D. Glocker, « Reactive deposition of nitrides and oxides using a twin-cathode inverted cylindrical magnetron », *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 484-488, nov. 2000.
- [138] F. Paschen, « Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz », *Annalen der Physik*, vol. 273, n<sup>o</sup>. 5, p. 69-96, janv. 1889.
- [139] G. Y. Yushkov et A. Anders, « Origin of the Delayed Current Onset in High-Power Impulse

- Magnetron Sputtering », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 38, n° 11, p. 3028-3034, nov. 2010.
- [140] P. J. Kelly, A. A. Onifade, Y. Zhou, G. C. B. Clarke, M. Audronis, et J. W. Bradley, « The Influence of Pulse Frequency and Duty on the Deposition Rate in Pulsed Magnetron Sputtering », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, n° 3, p. 246-252, avr. 2007.
- [141] M. Yuste, R. Escobar Galindo, I. Caretti, R. Torres, et O. Sánchez, « Influence of the oxygen partial pressure and post-deposition annealing on the structure and optical properties of ZnO films grown by dc magnetron sputtering at room temperature », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 2, p. 025303, janv. 2012.
- [142] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, et L. Vayssieres, « Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 19, p. 4995-4998, oct. 2006.
- [143] A. Hecimovic, K. Burcalova, et A. P. Ehiasarian, « Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 9, p. 095203, mai 2008.
- [144] H. Fredriksson et U. Akerlind, *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, 2012.
- [145] Y. Yoshino, K. Inoue, M. Takeuchi, T. Makino, Y. Katayama, et T. Hata, « Effect of substrate surface morphology and interface microstructure in ZnO thin films formed on various substrates », *Vacuum*, vol. 59, n° 2-3, p. 403-410, nov. 2000.
- [146] A. Lejars, D. Manova, S. Mändl, D. Duday, et T. Wirtz, « Simulated plasma immersion ion implantation processing of thin wires », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 063308, 2010.
- [147] A. Ferri, S. Saitzek, A. Da Costa, R. Desfeux, G. Leclerc, R. Bouregba, et G. Poullain, « Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (1 1 1)-oriented PLZT 10/40/60 thin films », *Surface Science*, vol. 602, n° 11, p. 1987-1992, juin 2008.
- [148] J. F. Gu, S. Gorgutsa, et M. Skorobogatiy, « Soft capacitor fibers using conductive polymers for electronic textiles », *Smart Materials and Structures*, vol. 19, p. 115006, nov. 2010.

# Résumé

Cette étude a pour but la mise au point d'un procédé de dépôt en vue de réaliser des fibres piézoélectriques. Ces fibres pourront être utilisées soit comme jauge de déformation (extensomètre) soit comme système de récupération d'énergie liée au mouvement d'un utilisateur (tissu) pour alimenter un dispositif d'électronique embarqué. Une fibre piézoélectrique constituée d'un dépôt cylindrique d'oxyde de zinc sur un fil d'acier inoxydable a été réalisée par pulvérisation magnétron à impulsion de haute puissance (HiPIMS) à l'aide d'un prototype de traitement au défilé conçu, réalisé et décrit lors de cette étude. Une caractérisation précise des échantillons réalisés dans différentes conditions expérimentales a permis de décrire et comprendre en partie les mécanismes de croissance des dépôts, ceci de manière, en particulier, à déterminer les conditions de fonctionnement optimum pour l'élaboration de dépôts possédant une orientation cristalline préférentielle hors plan. Pour envisager le traitement de fibres ne supportant pas les hautes températures nous avons montré qu'il était possible de contrôler cette température en ajustant certains paramètres du procédé, tel que la pression et la puissance moyenne.

Un mécanisme de germination préférentielle suivi d'une croissance par auto-épitaxie a été proposé afin d'expliquer la très forte orientation préférentielle des films réalisés à faible température. Pour des fortes valeurs de courant crête, le phénomène de germination préférentielle associé à la croissance évolutionnaire pourrait favoriser l'orientation (101)\*. Cette orientation aurait de meilleures propriétés piézoélectriques que la direction [002] pour une fibre piézoélectrique. Pour les plus fortes valeurs de courant, aucune orientation préférentielle n'est observée et les fortes contraintes mesurées ont été attribuées à l'excès d'oxygène détecté dans les couches.

Nous avons montré qu'une sélection de l'orientation préférentielle adaptée à l'usage piézoélectrique du ZnO (101)\* ou [002] est possible à température modérée et à puissance moyenne modérée inférieure à  $2,5\text{W}/\text{cm}^2$ . L'adhésion des couches minces obtenues s'est révélée excellente d'un point de vue qualitatif et une piézoélectricité des échantillons a été mise en évidence.

Mots clés : pulvérisation magnétron, oxyde de zinc, orientation préférentielle, HiPIMS, ZnO

## Abstract

A piezoelectric fiber constituted of ZnO cylindrical coating on a stainless steel wire has been achieved by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) by using a prototype designed and assembled during this PhD work. The piezoelectric fiber can be used as a strain probe or as a vibration harvesting generator for embedded electronics.

The analyses of deposited layer allow to understand ZnO growth mechanism in order to optimize to deposition process. A special emphasis has been placed on the selection of preferential orientation during the growth. The low volume of steel wire, allow to control his temperature by adjusting some process parameters, like the pressure and the average power. Temperature sensitive wires (e.g. polymer) can be treated in the mildest conditions.

Preferential nucleation followed by self-epitaxy have been proposed to explain the very strong preferential orientation identified in coatings deposited at low temperature. At high peak current, preferential nucleation and evolutionary growth can promote the (101)\* orientation. This orientation has potentially better piezoelectric properties than c axis orientation for piezoelectric fibers. At highest peak currents no preferential orientation was identified and the high residual stress has been attributed to the excess of oxygen in the coating.

The selection of the desired (101)\* and [002] preferential orientations for piezoelectric applications can be achieved at moderate average power ( $< 2,5\text{W}/\text{cm}^2$ ) and moderate temperature. Thin film adhesion is qualitatively excellent. The piezoelectricity of the coatings has been verified.

Keywords: magnetron sputtering, zinc oxide, preferential orientation, HiPIMS, ZnO