



HAL
open science

Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces

Sylvain Tricot

► **To cite this version:**

Sylvain Tricot. Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces. Matière Condensée [cond-mat]. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT: . tel-00345595

HAL Id: tel-00345595

<https://theses.hal.science/tel-00345595>

Submitted on 10 Dec 2008

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE GREMI

THÈSE présentée par :

Sylvain TRICOT

soutenue le : **20 octobre 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**Comparaison des procédés d'ablation par
faisceau laser et par faisceau d'électrons
pour la croissance de couches minces**

THÈSE dirigée par :

Mme Chantal BOULMER-LEBORGNE
M. Jacques PERRIERE

Professeur, GREMI, Orléans
Directeur de recherche, INSP, Paris

RAPPORTEURS :

Mme Aline ROUGIER
M. Khaled HASSOUNI

Directrice de recherche, LRCS, Amiens
Professeur, LIMHP, Paris

JURY :

M. Esidor NTSOENZOK
Mme Magdalena NISTOR
Mme Anne-Marie POINTU
M. Jean-Baptiste QUOIRIN

Professeur, CEMHTI, Orléans – Président du jury
Chercheur, INFLPR, Bucarest
Professeur, LPGP, Orsay
Société STMicroelectronics, Tours

Comparaison des procédés d'ablation
par faisceau laser et
par faisceau d'électrons
pour la croissance de couches minces

SYLVAIN TRICOT

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Michel Pouvesle, directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli au GREMI. Je remercie également très chaleureusement ma directrice de thèse Mme Chantal Leborgne, professeur à l'Université d'Orléans et mon co-directeur M. Jacques Perrière, directeur de recherche au CNRS pour leur aide précieuse, leurs bons conseils et leurs qualités humaines. J'ai la chance d'avoir beaucoup appris en leur présence. Vraiment merci.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury: M. Esidor Ntsoenzok, Mme Anne-Marie Pointu, M. Jean-Baptiste Quoirin et particulièrement à Mme Aline Rougier, directrice de recherche au CNRS et au Professeur Khaled Hassouni, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Mme Magdalena Nistor, chercheur à l'INFLPR de Bucarest, pour sa présence au jury, pour notre collaboration et pour les bonnes relations que nous avons entretenues ainsi que Nicolae Mandache et ses collègues pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement dans leur équipe à plusieurs reprises et m'avoir fait découvrir et apprécier la Roumanie.

Un grand merci à toute l'équipe laser: Eric Millon, Nadjib Semmar pour m'avoir fait profiter de leur expérience, pour leur bonne humeur et leur amitié, à Eliane Amin-Chaloub, Mohamed Darif, Emmanuel Le Boulbar, Hermane Mbitsi, Amaël Caillard et aux anciens que j'ai croisé Ratiba Benzerga, Nadia Sbaï, Sébastien Kouassi et Lyès Lebbah pour la bonne ambiance, les coups de main et les discussions aux sujets très variés...

Les analyses des films minces ont été réalisés dans différents laboratoires, merci donc à Wilfrid Seiler et Mohamed Selmane pour la diffraction X, à Sébastien Kilburger pour les mesures de transmission UV-visible, à Annie Richard pour le MEB et à Caroline Andrezza pour le MET.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce projet sur un plan technique ou pratique: Erwan Le Menn, Guy Coudrat, Jacky Mathias, Bernard Dumax, Sébastien Dozias et bien entendu Sylvie Jauffrion et Christophe Dubois.

Mes derniers remerciements sont pour tous les membres permanents et non permanents du GREMI et tout particulièrement aux doctorants encore en course et ceux avec qui j'ai commencé. Je pars avec de très bons souvenirs de mes 3 ans au GREMI.

Sylvain T.

Sommaire

Introduction	7
1 Dispositifs expérimentaux	15
1.1 Méthodes de croissance des couches minces	16
1.1.1 La chambre d'ablation	16
1.1.2 Ablation laser	16
1.1.3 Ablation par faisceau d'électrons pulsés	17
1.1.3.1 Mode opératoire	18
1.2 Caractérisation du plasma d'ablation	20
1.2.1 Imagerie rapide du panache	20
1.2.2 Spectroscopie optique d'émission	22
1.3 Caractérisation des couches minces	25
1.3.1 Microscopie électronique à balayage	26
1.3.2 Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)	27
1.3.3 Diffraction des rayons X	27
1.3.4 Transmission UV-visible	29
1.3.5 Mesures de résistivité	30
2 Dispositif d'ablation par faisceau pulsé d'électrons	33
2.1 Génération du faisceau d'électrons	35
2.2 Propagation du faisceau d'électrons	40
3 Formation et dynamique du plasma d'ablation	43
3.1 L'interaction électron-matière	44
3.1.1 Les processus de perte d'énergie des électrons	45
3.1.2 Simulation de l'interaction électron-matière	46
3.1.2.1 Stratégie classique	46
3.1.2.2 Approximation du ralentissement continu	48
3.1.3 Résultats de la simulation CASINO	49
3.1.3.1 Influence du diamètre du faisceau	49
3.1.3.2 Influence de l'énergie des électrons	50
3.1.3.3 Influence de l'angle d'incidence	52
3.1.4 Simulation de la température de la cible	53
3.2 Propagation du panache	59
3.2.1 Étude spectroscopique de la plume d'ablation	60
3.2.1.1 Les espèces présentes dans la plume	60

3.2.1.2	Temps de vol et énergie cinétique des atomes et des ions du panache	64
3.2.1.3	Température et densité électronique	75
3.3	Imagerie rapide des plumes	82
4	Croissance de couches minces	89
4.1	Morphologie de surface des films PED	91
4.2	La composition chimique des films minces	98
4.2.1	Composition Cationique des Films	98
4.2.2	Composition en Oxygène des films	103
4.3	Films minces de ZnO	107
4.3.1	Morphologie et composition des films	107
4.3.2	Structure des films	110
4.3.3	Propriétés optiques	120
4.3.4	Propriétés électriques	126
	Conclusion	133
A	Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)	139
B	Diffraction des rayons X	142

Introduction

LA CROISSANCE de films minces sur des substrats solides est aujourd'hui incontournable dans de nombreux domaines tels que la microélectronique, les dispositifs optoélectroniques ou bien pour modifier les propriétés de surface des matériaux, comme les couches anti-corrosion, les couches bio-compatibles, celles pour améliorer la dureté, ou encore pour la décoration. Cette liste est loin d'être exhaustive, et vu la variété des applications des couches minces, le développement des techniques de croissance est devenu aussi essentiel que la découverte de nouveaux matériaux ou la mise au point de nouveaux dispositifs.

Deux grandes catégories de méthodes existent: la synthèse par voie chimique en solution et les synthèses par voie physique sous vide (PVD). Parmi les synthèses par voie chimique, les procédés sol-gel sont très attractifs du fait de leur simplicité et de leur coût modique. En revanche, ce procédé ne permet pas d'obtenir des films de haute qualité comme dans le cas des techniques sous vide, par rapport au contrôle de la texture, de la composition et de la microstructure des films déposés.

Les méthodes de croissance PVD basées sur l'évaporation thermique permettent également de former des couches minces. Cependant, dans le cas de l'évaporation thermique sous vide, l'énergie des espèces est faible (~ 0.1 eV) et la mobilité des atomes adsorbés à la surface du substrat est assez réduite, conduisant à des couches minces aux propriétés cristallines assez limitées. De plus, ce genre de technique ne permet pas d'accomoder deux systèmes chimiques dont les conditions de croissance pour l'un aboutiraient à la décomposition thermique de l'autre. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE), qui est une amélioration de ce procédé, permet d'obtenir des couches minces avec d'excellentes propriétés cristallines, mais la technique nécessite un vide très poussé ($\sim 10^{-10}$ mbar) qui sous-entend un investissement lourd et les taux de dépôt sont très faibles (environ une monocouche/seconde).

C'est pourquoi un des procédés typiques, très utilisé pour la fabrication de semi-conducteurs, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Pour la fabrication de certains types de matériaux, comme les oxydes, la variante consiste à utiliser un gaz de précurseurs organo-métalliques (MOCVD). Ces précurseurs se décomposent

sous l'effet de la chaleur pour former l'oxyde métallique en couche mince. Malheureusement, la principale limitation de la MOCVD est associée à la préparation des précurseurs organo-métalliques. Ces précurseurs sont très réactifs et, dans beaucoup de cas, des procédures de purification (par recristallisation ou sublimation) sont nécessaires. De plus, la majorité des organo-métalliques est volatile, très souvent toxiques et leur manipulation requiert des procédures particulières [1].

Tous les procédés PVD évoqués ci-dessus sont des méthodes dites « thermiques », dans lesquelles l'énergie des espèces est faible (~ 0.1 eV). Il est souvent possible d'augmenter cette énergie en couplant ces techniques de dépôt avec un plasma (PECVD, PEPVD) [2]. Des espèces encore plus énergétiques sont obtenues dans les techniques de pulvérisation. Le principe de base est de créer des ions (en général Ar^+) dans une décharge et de les diriger vers une cible polarisée pour la pulvériser. Les espèces de la cible sont alors éjectées vers le substrat avec des énergies supérieures à celles d'une simple évaporation. Les procédés de pulvérisation comptent beaucoup de variantes qui en font une technique très populaire. Le principal inconvénient est associé à des problèmes d'impuretés dans les films minces produits. Ces impuretés proviennent de la pression de gaz nécessaire à l'établissement de la décharge (10^{-2} à 1 mbar) et du plasma de pulvérisation qui peut s'attaquer à d'autres éléments de l'enceinte que la surface de la cible.

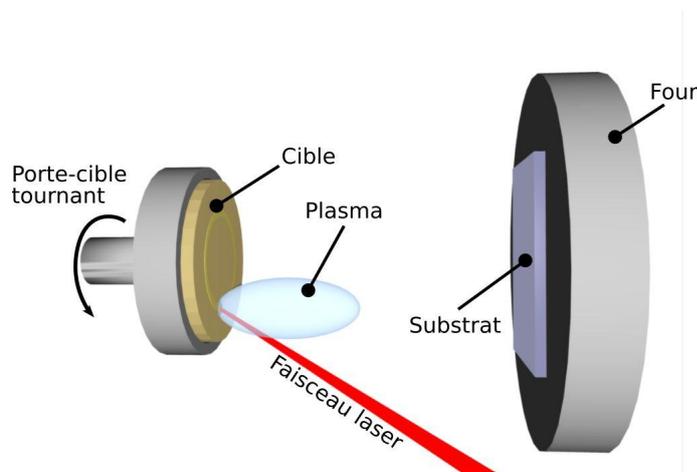
A côté de ces procédés classiques, il existe des méthodes de croissances dites « pulsées », présentant un certain nombre de spécificités et d'avantages. Dans ces procédés la croissance des films se fait de manière discontinue, à chaque impulsion. Il y a une alternance de périodes de croissance violentes pendant lesquelles les espèces se déposent sur le substrat et de périodes sans afflux d'espèces pendant lesquelles les espèces du film en croissance se réarrangent grâce à leur grande mobilité et favorisent l'obtention d'une bonne qualité cristalline. Ces spécificités ne sont partagées par aucune méthode de croissance « thermique », ce qui rend ces méthodes pulsées particulièrement attrayantes pour obtenir des matériaux nouveaux ayant d'excellentes propriétés cristallines et physiques.

La PIII&D [3] (*Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*), la pulvérisation magnétron pulsée [4], l'ablation par faisceau pulsé d'ions légers [5] en sont des exemples. Mais à l'heure actuelle la méthode pulsée la plus connue et la plus utilisée est l'ablation par faisceau laser nanoseconde ou femtoseconde (PLD: *Pulsed Laser Deposition*).

L'ablation laser

Le début du développement de l'ablation laser commence peu après l'avènement du premier laser par MAIMAN en 1960. En 1962, BREECH et CROSS montrent qu'il

est possible d'éjecter des atomes d'une cible solide en l'irradiant par un faisceau laser [6]. Seulement trois ans après, SMITH et TURNER parviennent à réaliser des couches minces de ZnTe, PbTe et Ge à partir de l'ablation de cibles solides par un laser pulsé à ruby [7]. À cette époque, la technique PLD ne permet pas d'obtenir des films minces présentant d'aussi bonnes caractéristiques morpho-structurales que les autres méthodes de croissance plus généralement utilisées. C'est en 1987 que la PLD prend véritablement son essor quand DIJKKAMP et ses collaborateurs réussissent à fabriquer le nouveau supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-\delta}$ avec une qualité cristalline, un parfait contrôle de la stoechiométrie et une haute température critique qui n'avaient pas été atteints jusque là par aucune autre méthode de croissance [8].



Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé. Ces éléments se trouvent dans une enceinte sous vide.

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm^2 pour les lasers de type UV [9]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter

de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages pour la croissance de couches minces [10]. D'un point de vue technique par exemple, la source d'énergie est à l'extérieur de la chambre à vide, ce qui procure un maximum de flexibilité quant aux matériaux utilisés. De plus, la plupart des matériaux solides peut s'ablater; les méthodes pulsées permettent de contrôler la vitesse de croissance du film; mais surtout, la composition du matériau cible se retrouve dans le film mince dans des conditions de croissance optimales: la technique est congruente, ce qui permet de fabriquer des matériaux composés très complexes en couches minces. Les espèces du plasma d'ablation sont très énergétiques et atteignent le substrat avec assez d'énergie pour favoriser une croissance cristalline du film sans toutefois provoquer trop de défauts et contraintes liés aux déplacements atomiques dans la couche. Enfin, les espèces de la plume sont pour la plupart à des niveaux d'excitation électroniques élevés favorisant leur réactivité pour obtenir des matériaux nouveaux aux propriétés originales qu'il serait difficile d'obtenir dans des conditions d'évaporation thermique simple. Mais derrière la simplicité de la mise en œuvre de la PLD, les processus physiques impliqués sont très complexes.

Aujourd'hui, des films minces de tous types de matériaux qu'ils soient isolants, semi-conducteurs, conducteurs ou supraconducteurs ont pu être fabriqués par ablation laser [11]. L'argument principal pour choisir un tel procédé réside certainement dans la nature pulsée de la PLD, qui procure à la fois la congruence et des espèces énergétiques. Ces atouts permettent l'utilisation de cible multiéléments pour la croissance de films diélectriques ou d'oxydes complexes. Néanmoins, la PLD a aussi son propre ensemble de limites parmi lesquelles une surface de dépôt limitée à quelques cm^2 ; un contrôle parfois difficile des défauts de la structure cristalline des films que peut engendrer le bombardement des espèces les plus énergétiques du plasma; la préparation des cibles qui est un processus complexe pour obtenir une pureté excellente et une densité suffisante pour éviter les phénomènes d'exfoliation; et enfin l'éjection de gouttelettes macroscopiques depuis la cible se retrouvant à la surface des films en croissance. Une part significative des travaux publiés autour de la PLD nanoseconde tentent de résoudre ce dernier point [12].

La présence de telles gouttelettes est expérimentalement d'autant plus constatée que le matériau cible est peu absorbant à la longueur d'onde du laser utilisé [13]. Ainsi, pour des matériaux tels que les isolants ou les semiconducteurs à large bande interdite par exemple, l'absorption de l'énergie des photons laser sera efficace si la largeur de la bande interdite du matériau (son *gap*) reste inférieure à l'énergie d'un photon. L'ablation est toutefois possible dans le cas contraire pourvu que le flux de photons soit important. Cependant, ceci conduit à des morphologies de

surface très perturbées. Dans ce contexte, il serait intéressant de disposer d'une source énergétique efficace la plus indépendante possible de l'absorption du matériau cible. Un nouveau procédé de croissance pulsé est apparu récemment: l'ablation par faisceau pulsé d'électrons (PED: *Pulsed Electron beam Deposition*) [14].

L'ablation par faisceau pulsé d'électrons

La PED reprend entièrement le concept de la PLD pour la croissance de couches minces. Il s'agit d'une méthode pulsée mais les photons du laser sont remplacés par des électrons. La source d'électrons est capable de produire des impulsions d'une centaine de nanosecondes contenant des électrons dont l'énergie peut atteindre 15 keV. Le fort courant de la décharge (plusieurs centaines d'ampères) permet d'atteindre des densités de puissance instantanée de quelques dizaines de MW/cm², ie du même ordre de grandeur qu'en PLD.

La technique PED a déjà été employée pour la croissance de films minces de différents matériaux, comme des supraconducteurs à haute température [14–16]; des apatites; des matériaux type verre (à base de Na par exemple); des alumines et des polymères [14]; des matériaux à effet de magnétoristance géante [17]; des oxydes transparents conducteurs [18–19]; des ferroélectriques [20] et des matériaux à forte constante diélectrique [21]. L'objectif de la plupart de ces travaux était de montrer que la PED peut permettre de former des couches minces présentant les mêmes propriétés fonctionnelles que celles du matériau cible. En revanche, ces études donnent peu d'informations quant à la qualité de la morphologie de la surface, les éventuelles déviations de la composition des films par rapport à la cible et les effets des paramètres expérimentaux du faisceau d'électrons sur la croissance des films minces. De plus, peu de travaux concernent l'étude du phénomène d'ablation par le faisceau pulsé d'électrons [22–24], et ces études ne permettent pas de relier les paramètres du plasma d'ablation aux propriétés des films minces obtenus par PED.

Les résultats évoqués ci-dessus ne permettent donc pas de conclure sur l'intérêt de la technique PED. La raison principale de ce constat est que deux disciplines de recherche s'intéressent à ce sujet. D'une part des groupes de chercheurs travaillant sur les sources pulsées d'électrons et portant leur intérêt plus sur l'aspect plasma d'ablation que sur l'aspect couches minces. D'autre part des groupes de recherches dont l'objectif se situe plus sur la croissance de films minces et de leurs propriétés que sur la technique PED proprement dite. A ce titre, ils utilisent pour la plupart le seul dispositif PED disponible sur le marché.

Objectif

L'objectif de cette thèse est d'évaluer la pertinence de la PED comme méthode de croissance. Est-il possible, en PED, de former des films minces ayant de bonnes caractéristiques morphologiques et structurales et présentant des propriétés fonctionnelles potentiellement intéressantes pour des applications (en microélectronique essentiellement)? La formation de tels films passe par la maîtrise de la méthode PED et implique donc de déterminer les paramètres essentiels gouvernant le fonctionnement de la source pulsée d'électrons, de comprendre les effets de ces paramètres sur les caractéristiques du faisceau (intensité, énergie...), et leur influence sur les mécanismes microscopiques de croissance des films.

Parvenir à cet objectif nécessite donc une approche multidisciplinaire permettant à la fois d'étudier le phénomène d'ablation et la croissance de films minces.

La méthodologie adoptée peut se diviser en quatre étapes:

- I. le choix, la conception et l'installation d'une source d'électrons pour la PED. En effet, plusieurs types de décharges sont susceptibles de produire des faisceaux pulsés d'électrons, mais le type de source retenu doit pouvoir répondre aux exigences de la croissance de couches minces en termes d'énergie, de durée d'impulsion et de stabilité/reproductibilité.
- II. l'étude et la simulation des phénomènes intervenant lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec la cible. L'absorption des électrons du faisceau dans le matériau cible implique des phénomènes très différents de l'interaction photon-matière. Ces phénomènes ont des conséquences sur la formation de la plume d'ablation et la quantité de matière émise.
- III. l'étude du transport des espèces de la cible vers le substrat. Ce point est critique en PLD et l'est tout autant en PED car c'est pendant cette phase, qui débute pendant l'impulsion à la formation du plasma d'ablation, que les espèces acquièrent leur excitation et leur énergie.
- IV. la croissance de films minces et l'évaluation de leur qualité. En étudiant la morphologie, la composition et les propriétés physiques (optiques et électriques), et grâce aux informations recueillies par l'étude des points précédents, il sera possible de relier les paramètres expérimentaux de la source aux caractéristiques des films et d'apporter des réponses sur la pertinence de la PED en tant que procédé de croissance.

Tout au long de ce travail, les résultats concernant la PED seront discutés et illustrés par rapport à la PLD nanoseconde simple puisque c'est la méthode pulsée la plus utilisée et que la littérature est abondante sur toutes les facettes de cette technique (interaction laser-matière, formation et propagation du plasma, croissance de

films minces. . .). Afin que cette comparaison soit la plus précise possible, la source d'électrons a été spécialement conçue pour s'adapter sur une enceinte d'ablation laser existante. L'ablation, le transport des espèces et la croissance des films minces ne sont donc liés qu'au type de source utilisé (photons/électrons).

Le premier chapitre de ce mémoire présente les différents dispositifs expérimentaux utilisés pendant ce travail de thèse. Ces moyens incluent les dispositifs de croissance PLD et PED, mais également une description des moyens pour caractériser les plasmas d'ablation ainsi que des techniques de caractérisation pour les propriétés morpho-structurales et les propriétés physiques des couches minces.

Le second chapitre décrit de façon plus détaillée le principe de fonctionnement de la source d'électrons et son adaptation sur l'enceinte d'ablation.

Le troisième chapitre présente les résultats concernant la formation et la propagation du panache. Les phénomènes d'interaction électron-matière conduisant à l'évaporation puis à la formation du panache seront discutés. Notamment, la PLD produit des plasmas contenant des espèces très énergétiques avec tous les avantages que cela représente par rapport à de l'évaporation simple, mais qu'en est-il du plasma d'ablation en PED ?

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude et la croissance de films minces par PED. La technique permet-elle d'obtenir des films minces dont la qualité est équivalente à ce que l'on rencontre en PLD ? Pour cette partie de l'étude, mais également pour toute l'étude concernant la formation et la propagation du plasma d'ablation, nous avons fait le choix d'un matériau: l'oxyde de zinc (ZnO).

Le ZnO est un matériau présentant un intérêt considérable pour beaucoup d'applications dû à ses propriétés de structure, optiques et électriques [25]. C'est un matériau très stable même à haute température (il se liquéfie à 2250 K) et peut supporter les hautes températures des procédés classiques de la microélectronique. De plus, il peut se graver facilement dans tous les acides et alcalis permettant ainsi d'envisager la fabrication de dispositifs de très petite taille. Le ZnO n'est pas un matériau nouveau et connaît déjà des applications principalement grâce à son comportement piézoélectrique dans des dispositifs SAW (ondes acoustiques en surface) et des filtres pour la télécommunication sans fil et le traitement du signal.

Mais, plus récemment, des applications en optoélectronique sont également visées pour ce matériau, principalement pour ces propriétés électriques et optiques, car il s'agit d'un semiconducteur à large bande interdite directe ($E_g \sim 3.3$ eV) et que sa résistivité peut être ajustée par dopage intrinsèque (par des lacunes d'oxygène ou du zinc en position de substitution) ou extrinsèque (avec des dopants comme Al, Ga, Si ou H). Grâce à son grand gap à température ambiante, le ZnO est transparent

à la lumière visible et au proche UV. C'est un oxyde transparent conducteur [26]. Ce matériau pourrait permettre de fabriquer des diodes luminescentes émettant dans le bleu ou le proche UV (~ 380 nm). De plus, le ZnO possède une grande énergie de liaison excitonique de 60 meV. Une telle énergie de liaison permet aux recombinaisons excitoniques d'avoir lieu même à des températures supérieures à la température ambiante ($kT_{\text{ambiante}} \sim 25$ meV). En conséquence, un effet laser par pompage optique est possible et a été observé dans des films de ZnO épitaxiés ou polycristallins [27–28]. Son large gap direct le rend également intéressant pour des applications en tant que photodétecteur UV. Le ZnO étant naturellement de type N, sa conductivité peut être telle qu'il peut être utilisé en tant qu'électrode transparente dans les technologies d'écrans plats ou les cellules solaires.

Les applications du ZnO sont donc nombreuses et la littérature est abondante sur le sujet, nous permettant d'évaluer nos résultats sur les films de ZnO par PED par rapport à ce qui a déjà été rapporté, particulièrement sur la croissance de films de ZnO par PLD [29].

1 | Dispositifs expérimentaux

1.1	Méthodes de croissance des couches minces	16
1.1.1	La chambre d'ablation	16
1.1.2	Ablation laser	16
1.1.3	Ablation par faisceau d'électrons pulsés	17
1.1.3.1	Mode opératoire	18
1.2	Caractérisation du plasma d'ablation	20
1.2.1	Imagerie rapide du panache	20
1.2.2	Spectroscopie optique d'émission	22
1.3	Caractérisation des couches minces	25
1.3.1	Microscopie électronique à balayage	26
1.3.2	Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)	27
1.3.3	Diffraction des rayons X	27
1.3.4	Transmission UV-visible	29
1.3.5	Mesures de résistivité	30

DANS CETTE étude expérimentale, deux procédés de croissance de couches minces ont été utilisés: L'ablation laser (PLD: *Pulsed Laser Deposition*) et l'ablation par faisceau pulsé d'électrons (PED: *Pulsed Electron beam Deposition*). Dans chaque cas, une cible massive du matériau à déposer est placée à quelques centimètres en face d'un substrat dans un enceinte à vide. Une quantité importante d'énergie est déposée pendant un temps très court (quelques dizaines de nanosecondes) en un point de l'ordre du mm^2 à la surface de la cible. Sous l'effet d'une telle puissance (quelques dizaines de MW), la cible s'échauffe localement très rapidement et s'évapore quasi instantanément. Les espèces contenues dans cette vapeur sont très énergétiques. Ce sont des atomes, des ions, des molécules et des électrons pour la plupart à des niveaux d'excitation élevés. Leur désexcitation radiative rend cette vapeur très lumineuse: c'est le plasma d'ablation, également appelé *plume* ou *panache*. L'expansion de ce panache se produit perpendiculairement à la cible, transportant ainsi les espèces en direction du substrat. La croissance du film mince est obtenue par la condensation des espèces à la surface du substrat impulsion après impulsion. Pour les besoins de la comparaison, les deux techniques d'ablation partagent la même enceinte à vide.

1.1 Méthodes de croissance des couches minces

1.1.1 La chambre d'ablation

La chambre d'ablation est une enceinte en acier inoxydable de 45 cm de diamètre et 20 cm de hauteur. Deux grands hublots en Suprasil permettent d'observer à l'intérieur de l'enceinte par le côté et par le dessus. Un dernier hublot permet au faisceau laser d'atteindre la cible (figure 1.1). Le vide est obtenu par une pompe turbo-moléculaire de 550 L/s elle-même pompée par une pompe primaire sèche. Une jauge PENNING (gamme de 10^{-7} à 10^{-2} mbar) est située à l'entrée de la pompe turbo-moléculaire. Deux jauges supplémentaires permettent la mesure de la pression dans l'enceinte: une jauge capacitive ayant une gamme de 10^{-4} mbar à 1 mbar et une jauge magnétique ayant une gamme de 10^{-2} à 10^{-8} mbar. De l'argon peut être introduit dans le réacteur au travers d'une vanne micrométrique pour le fonctionnement du canon à électrons. En conditions normales d'utilisation et à température ambiante, un vide résiduel inférieur à 10^{-6} mbar est obtenu après une heure de pompage.

1.1.2 Ablation laser

Le laser utilisé dans cette étude est un laser UV à gaz excimère (fluorure de krypton: KrF). Les principales caractéristiques de la source sont résumées dans le tableau 1.1.

Mélange gazeux	Kr+F+He+Ne
Longueur d'onde	248 nm
Pression	3.3 bar
Energie maximale par impulsion	600 mJ
Puissance moyenne	25 W
Section du faisceau en sortie	$10 \times 24 \text{ mm}^2$
Divergence	$1 \times 3 \text{ mrad}$
Durée d'impulsion	25 ns
Fréquence maximale de répétition des tirs	50 Hz

Table 1.1 Principales caractéristiques du laser KrF.

Le faisceau laser est tout d'abord diaphragmé pour en garder la partie la plus homogène puis guidé par trois miroirs vers deux lentilles cylindriques (traitées anti-reflet pour $\lambda = 248 \text{ nm}$) de focales 50 cm et 40 cm. Il traverse enfin un hublot en Suprasil puis atteint la cible. De cette manière, la tache focale sur la cible peut être ramenée à un carré de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Le trajet optique complet du faisceau jusqu'à l'enceinte est reporté sur la figure 1.1. Sur cette figure, les valeurs des transmissions optiques de chaque élément sont indiquées entre crochets et la transmission totale est également indiquée pour une énergie incidente de 200 mJ à titre d'exemple. La transmission totale est de 35%.

La quantité d'énergie déposée sur la cible à chaque tir laser est un paramètre important du dépôt de couches minces en PLD: c'est la fluence laser, exprimée en J/cm^2 . L'énergie disponible après les pertes engendrées par tous les éléments optiques situés sur le trajet du faisceau est mesurée directement dans l'enceinte grâce à un joulemètre. Une fois cette énergie utile connue, un impact laser sur du silicium est réalisé à l'endroit où se situe la cible. La taille de cet impact est ensuite mesurée au microscope optique. La valeur de l'énergie rapportée à la surface précédemment évaluée donne la valeur de la fluence. Les gammes typiques de fluences utilisées dans cette étude varient de 1 à $4 \text{ J}/\text{cm}^2$, soit 40 à $160 \text{ MW}/\text{cm}^2$.

1.1.3 Ablation par faisceau d'électrons pulsés

Le dispositif PED a été conçu au laboratoire GREMI et est directement adapté sur une enceinte d'ablation laser existante. Ce point est important car il nécessite des adaptations particulières sur la géométrie du canon, comme un diamètre réduit pour pouvoir introduire le système dans l'enceinte, un câblage optimisé et un système de déclenchement générant le moins de bruit électro-magnétique possible pour pouvoir utiliser des instruments de mesure sensibles et proches de la source d'électrons.

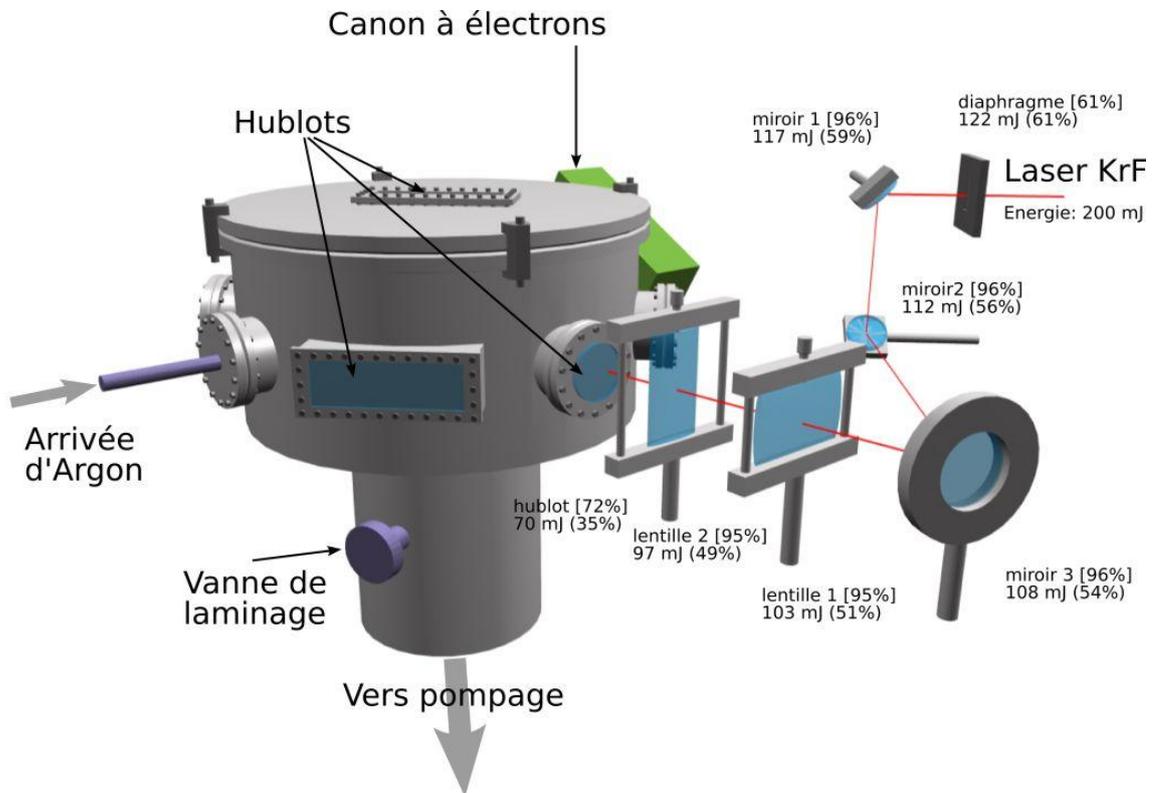


Figure 1.1 Schéma du chemin optique emprunté par le faisceau laser avant d'atteindre la cible. La valeur de la transmission mesurée pour chaque élément est indiquée en pourcentage entre crochets et la transmission résultante cumulée par rapport à l'énergie source est indiquée entre parenthèses.

Le schéma de la figure 1.2 présente une vue de dessus de l'enceinte d'ablation avec le canon à électrons. Le chapitre suivant donne une description complète de la source et de son principe de fonctionnement. Le faisceau d'électrons parvient sur la cible par un tube diélectrique. Cette partie est amovible pour pouvoir passer en mode PLD.

1.1.3.1 Mode opératoire

Les substrats utilisés pour les dépôts de films minces sont des substrats de silicium (100) type N dopé au phosphore ou du saphir (001) poli simple ou double face. Leur taille peut aller de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ jusqu'à $1 \times 4 \text{ cm}^2$. Ils sont nettoyés dans un bain d'acétone avant utilisation. Les substrats de saphir subissent également un traitement aux ultra sons pendant 10 minutes dans de l'acétone. Les substrats sont ensuite rincés à l'éthanol puis séchés à l'air sec avant d'être introduits dans l'enceinte

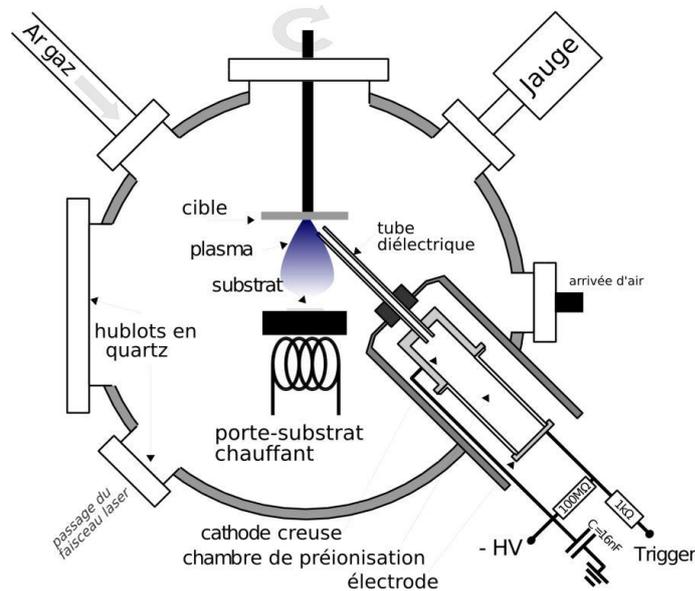


Figure 1.2 Schéma de l'enceinte d'ablation en mode PED. Le faisceau d'électrons parvient à la cible par le tube diélectrique. Pour fonctionner en mode PLD, ce tube est amovible et le laser atteint la cible par le hublot de gauche.

à vide. Ils sont fixés sur le four grâce à de la colle d'argent qui assure un bon maintien du substrat et une bonne répartition de la température pendant toute la durée du procédé.

Une fois les échantillons fixés sur le four, la chambre d'ablation est refermée puis le pompage primaire évacue l'enceinte jusqu'à environ 5×10^{-2} mbar. Le pompage secondaire (turbo-moléculaire) est alors déclenché et la pression chute jusqu'à 6×10^{-7} mbar après environ une heure de pompage. Le four est allumé et la température monte lentement jusqu'à la valeur de consigne (jusqu'à 700°C). La cible est mise en rotation (entre 30 et 50 tours/min mais pas un multiple de la fréquence de répétition des tirs) et une petite plaque en inox (le « cache ») est placée à environ 1 cm du substrat pour le masquer. A partir de cet instant, les opérations changent suivant que l'on utilise la PLD ou la PED.

En PLD, le laser est mis en marche et l'énergie de chaque tir est enregistrée en consigne (150 mJ par exemple). L'énergie de chaque tir est contrôlée par le laser en sortie de cavité et le laser gère lui-même les paramètres pour maintenir cette valeur constante. Les tirs s'enchaînent au rythme de 10 Hz. La cible est pré-ablatée pendant 10 minutes, puis le cache est relevé pour laisser les espèces du plasma se condenser à la surface du substrat. Le dépôt se poursuit pendant 1 à 2 heures en général pour des épaisseurs de films de 150 à 350 nm.

En PED, l'argon est introduit via une vanne micrométrique jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte s'établisse à 10^{-4} mbar. La vanne de laminage (figure 1.1) est alors lentement refermée afin de faire monter la pression dans l'enceinte jusqu'à 1.4×10^{-2} mbar. Une fois cette valeur stabilisée, les condensateurs du canon sont chargés et portés au potentiel désiré (de -13 à -16 kV) par un courant d'environ 3 mA (à augmenter en fonction de la fréquence de répétition des tirs). Les tirs sont déclenchés par un éclateur à gaz (type *spark gap*) qui polarise l'électrode par impulsions de tension. La fréquence de répétition des tirs est fixée entre 1 et 2 Hz. Le flux d'argon est ensuite ajusté par la vanne micrométrique pour obtenir le plasma le plus lumineux au niveau de la cible, signe que la pression est parfaitement optimisée pour la focalisation. Ce point de fonctionnement se trouve expérimentalement à la pression limite de fonctionnement du dispositif (autour de 1.4×10^{-2} mbar). De même qu'en PLD, la cible est pré-ablatée pendant une dizaine de minutes, puis le cache est relevé et le dépôt se poursuit pendant 30 minutes à 2 heures. A la fin de la croissance, le cache est remis en position devant le substrat, puis la haute tension est progressivement remise à zéro: l'alimentation du canon est stoppée. L'arrivée d'argon est coupée et la vanne de laminage est ouverte à nouveau pour purger l'argon.

Le chauffage du substrat est alors coupé et quand la température du four est inférieure à 100 °C, la vanne de laminage est complètement refermée, isolant ainsi l'enceinte à vide de son système de pompage. L'enceinte est progressivement remise à la pression atmosphérique en introduisant un filet d'air.

1.2 Caractérisation du plasma d'ablation

Le plasma d'ablation a été étudié par deux méthodes optiques non intrusives: l'imagerie rapide et la spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement.

1.2.1 Imagerie rapide du panache

L'expansion de la plume plasma est suivie en la photographiant à différents délais après le tir laser ou bien après le bombardement de la cible par le faisceau d'électrons. Les images sont obtenues grâce à une caméra CCD intensifiée (ICCD). Le détecteur est une matrice CCD de 576×384 pixels de $22.5 \mu\text{m}$ de côté. La surface de détection est donc de $12.96 \text{ mm} \times 8.64 \text{ mm}$. Le détecteur est refroidi par effet PELTIER à -35 °C et par une circulation d'eau à 12 °C pour diminuer au maximum le bruit électronique. Le capteur est continuellement purgé par un flux d'azote à 0.5 l/min pour éviter la formation de condensation à sa surface. Le déclenchement de la caméra est assuré par un générateur d'impulsions programmable. L'appareil permet de déclencher la

caméra pendant une durée variant de 5 ns à 80 ms: c'est la porte d'intégration. Le générateur d'impulsions est synchronisé au laser ou au canon à électrons et permet de retarder le déclenchement de la caméra pendant une durée programmable de 2 ns à 80 ms. La figure 1.3 illustre schématiquement les différents signaux utilisés pour déclencher la caméra et la figure 1.4 schématise le montage utilisé pour l'expérience. L'image du panache d'ablation est formée sur le détecteur grâce à un objectif UV de 105 mm de focale et de 50 mm de diamètre. Le miroir et l'objectif assurent une transmission $> 90\%$ dans l'intervalle de longueur d'onde [200–900 nm]. La sensibilité du détecteur CCD est reportée sur la figure 1.5. En faisant varier le délai (ou retard) de déclenchement de la caméra, il devient possible d'avoir une séquence temporelle de la propagation du plasma [30–31].

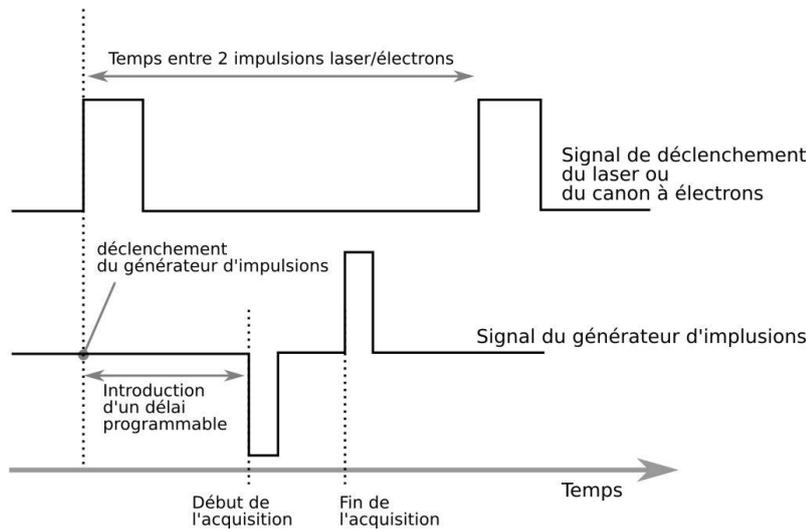


Figure 1.3 Signaux de synchronisation temporelle des différents éléments.

Afin de réaliser une mise au point correcte de l'image du panache, une mire graduée au millimètre est placée dans un premier temps à l'endroit où la plume apparaîtra et permet également de définir l'échelle spatiale de l'image en pixels/cm.

L'imagerie rapide permet d'obtenir des informations sur la propagation du panache dans deux dimensions de l'espace et d'avoir accès à la distribution angulaire des espèces excitées ainsi qu'à la vitesse de propagation de la plume pour des délais élevés après l'irradiation de la cible par le faisceau laser ou par le bombardement électronique. En revanche, la technique ne permet pas de discriminer les espèces présentes dans la plume; on observe un comportement global des espèces excitées. L'étude du plasma est complétée par la spectroscopie d'émission optique en couplant la caméra ICCD avec un spectromètre.

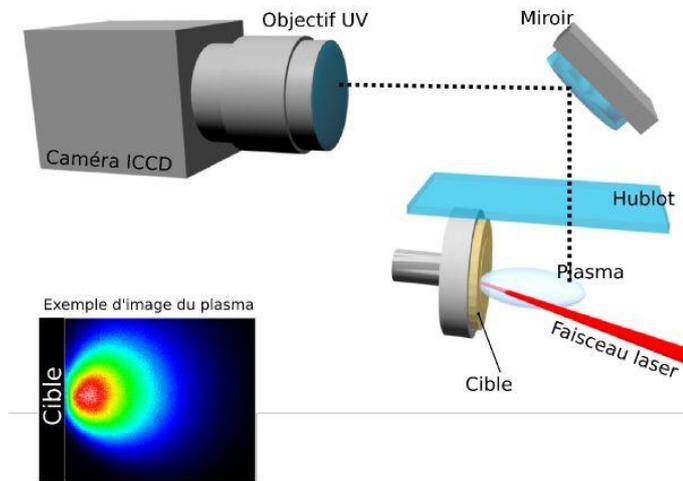


Figure 1.4 Schéma du montage utilisé pour l'imagerie rapide du panache.

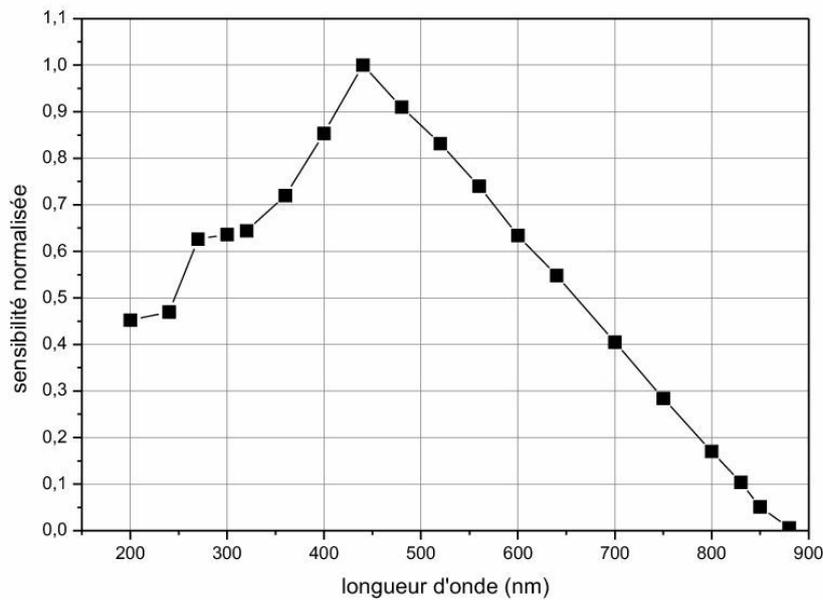


Figure 1.5 Sensibilité de la caméra ICCD en fonction de la longueur d'onde d'après les données du constructeur.

1.2.2 Spectroscopie optique d'émission

Comme les atomes diffèrent par leur nombre d'électrons et la position de leurs orbitales par rapport à leur noyau, il correspond un ensemble de transitions radiatives propres à chaque atome ou ion (raies spectrales). En décomposant la lumière émise par le plasma d'ablation, il est donc possible d'identifier les espèces présentes dans le panache, tout au moins celles qui sont dans un état excité.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à réseaux de diffraction de 750 mm de focale en montage CZERNY-TURNER. La fente d'entrée est réglable par pas de $10\ \mu\text{m}$ jusqu'à 3 mm. L'appareil est équipé d'une tourelle comportant trois réseaux de diffraction: un réseau de 150 traits/mm blazé à 500 nm, un réseau de 1200 traits/mm blazé à 500 nm et un dernier réseau de 1200 traits/mm blazé à 300 nm. L'image de la fente d'entrée à différentes longueurs d'onde est formée en sortie du spectromètre sur la matrice CCD de la caméra intensifiée.

Deux montages optiques différents ont été utilisés pour collecter la lumière provenant de la plume et la focaliser sur la fente d'entrée du spectromètre: un montage utilisant une fibre optique (figure 1.6) [32–33] et un montage utilisant un miroir et un objectif UV (figure 1.7) [34] pour une meilleure résolution spatiale.

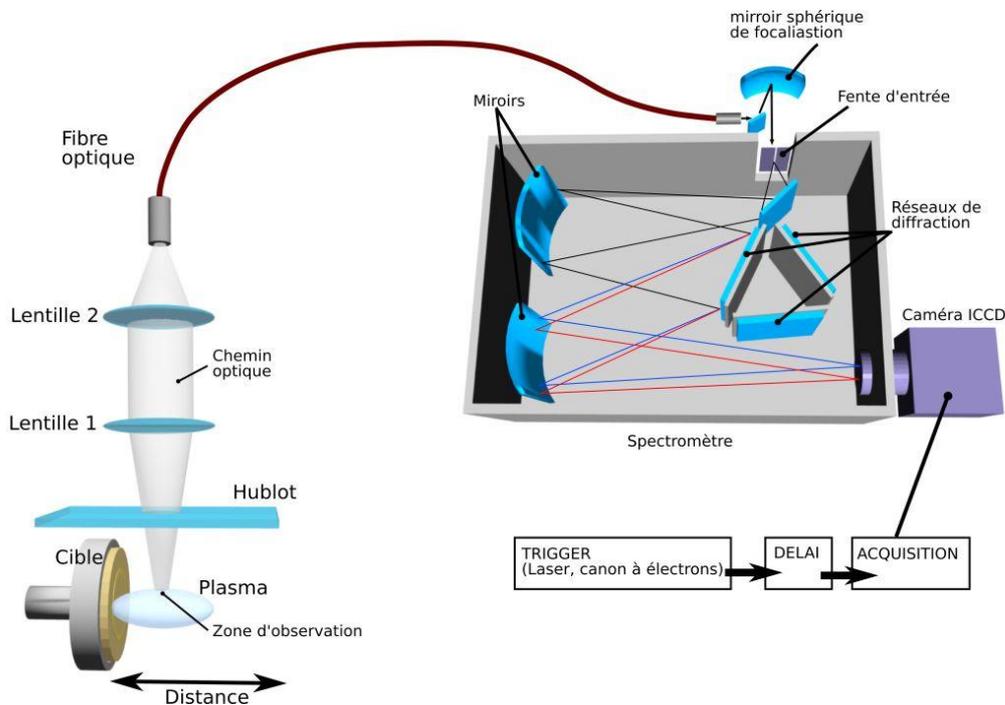


Figure 1.6 Schéma du montage utilisé pour la spectroscopie optique d'émission en utilisant une fibre optique.

Dans le montage avec la fibre optique, la lumière d'une zone ponctuelle d'environ 2 mm de diamètre est collectée via deux lentilles UV par une fibre optique. En sortie de fibre, la lumière est focalisée par un miroir sphérique sur la fente d'entrée du spectromètre. Ce montage présente l'avantage de la simplicité de la mise en œuvre, des réglages et de transmettre un signal lumineux important. En réalisant des acquisitions à différents délais entre le début du plasma et l'ouverture de la

caméra, les spectres sont résolus temporellement. De plus, en déplaçant le système optique fibre+lentilles, les spectres sont résolus spatialement.

Dans le second montage, la plume est directement imagée sur la fente d'entrée du spectromètre grâce à un objectif photographique UV. De cette façon, la répartition spatiale de l'intensité dans une zone rectangulaire suivant l'axe de propagation de la plume peut être mesurée en une seule fois pour un délai donné. Le schéma de la figure 1.7 illustre le montage. En ouvrant la fente à son maximum et en utilisant le réseau de diffraction à l'ordre 0 (comme un miroir), on obtient l'image de la mire (figure 1.8) ainsi que la correspondance pixel \leftrightarrow distance. Avec ces réglages, la résolution spatiale obtenue est de $70 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

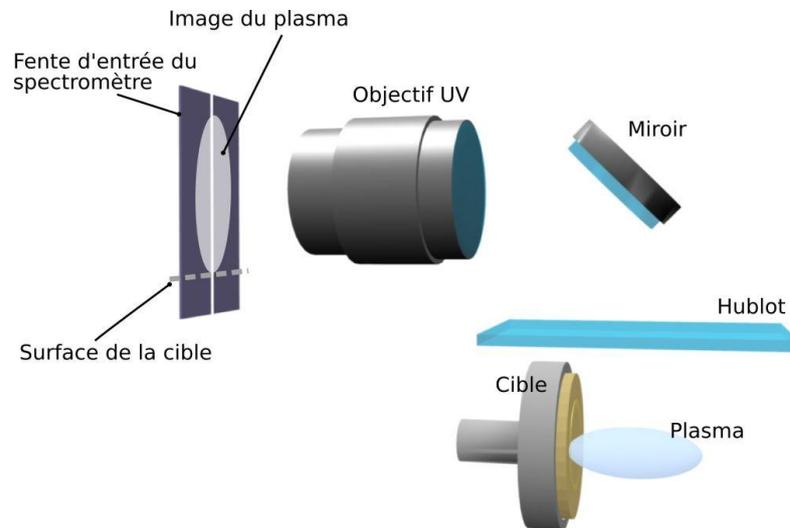


Figure 1.7 Schéma du montage utilisé pour la spectroscopie optique d'émission en utilisant un objectif UV.

Pour compenser la perte de signal engendrée par l'utilisation d'un objectif à plusieurs lentilles plus absorbant et par la surface d'observation plus réduite, la fente d'entrée du spectromètre est fixée à $50 \mu\text{m}$. Ceci permet d'obtenir un bon rapport signal/bruit même pour des délais importants. De plus, la résolution spectrale n'est pas améliorée quand la largeur de la fente d'entrée est inférieure à la taille de deux pixels du détecteur, soit $22.5 \times 2 = 45 \mu\text{m}$ dans notre cas. Le temps d'intégration est fixé à 100 ns. Ce temps d'exposition est choisi pour être proche de la durée d'une impulsion du faisceau d'électrons ($\sim 100 \text{ ns}$) et assez long par rapports aux probabilités de transitions des raies étudiées ($\propto 10 \text{ ns}^{-1}$).

Pour améliorer la précision du déclenchement, le générateur d'impulsions qui gère les délais et le temps de déclenchement de la caméra, ainsi que le contrôleur de la caméra sont tous deux placés dans une cage de FARADAY. En effet, le champ

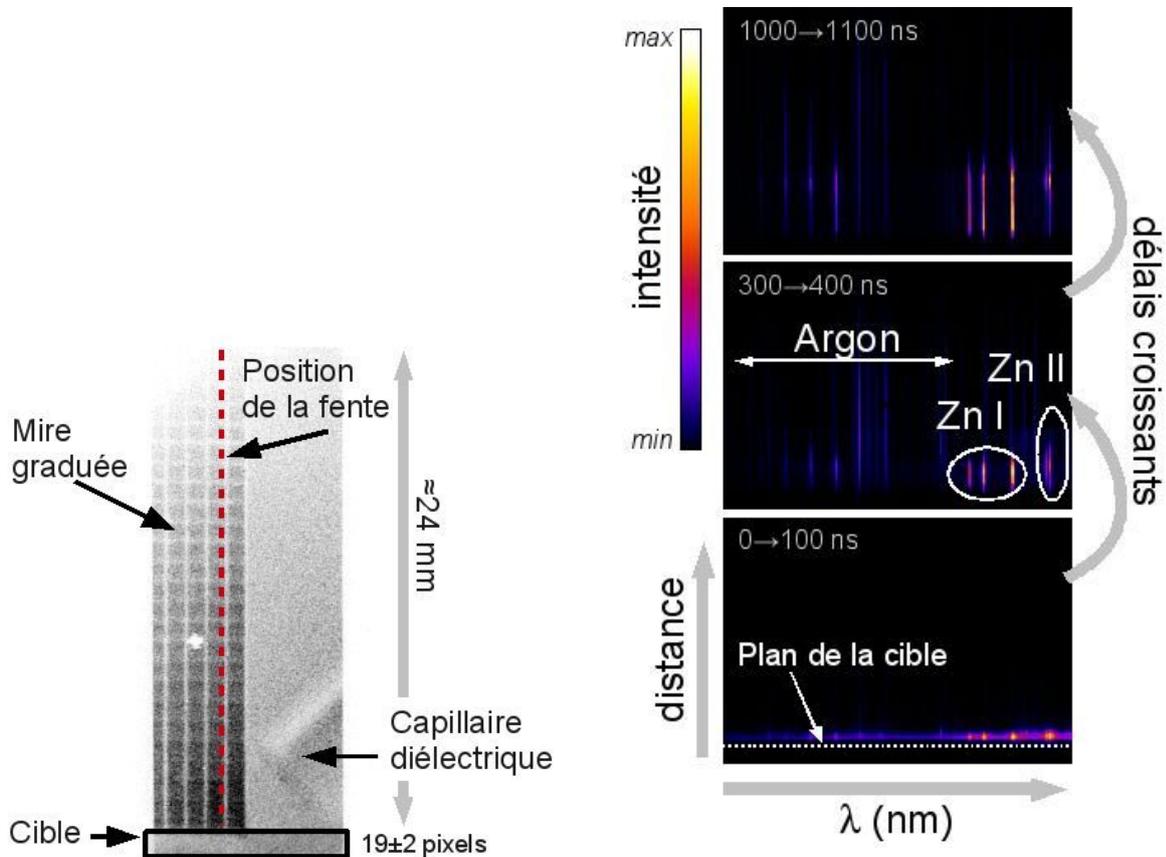


Figure 1.8 À gauche, image de la mire pour la callibration spatiale. À droite, exemple typique d'acquisition.

électromagnétique généré par le faisceau est puissant et peut déclencher de lui-même toute la chaîne de mesure en introduisant des retards variables. La précision du déclenchement des mesures sur la chute de tension aux bornes des condensateurs du canon est totalement maîtrisée. La figure 1.9 donne un exemple de déclenchement d'une acquisition pendant 100 ns, avec un délai de 300 ns après le début de la formation du plasma. Le signal de la photodiode représente l'émission globale du panache.

1.3 Caractérisation des couches minces

La finalité de la PED et de la PLD étant la croissance de films minces – et notre objectif étant de mieux comprendre leur mécanismes de croissance – la caractérisation des couches minces a été entreprise par différents moyens complémentaires. Les informations sur la morphologie de surface des films ont principalement été obtenues en observant la surface ou la section transverse du dépôt par microscopie

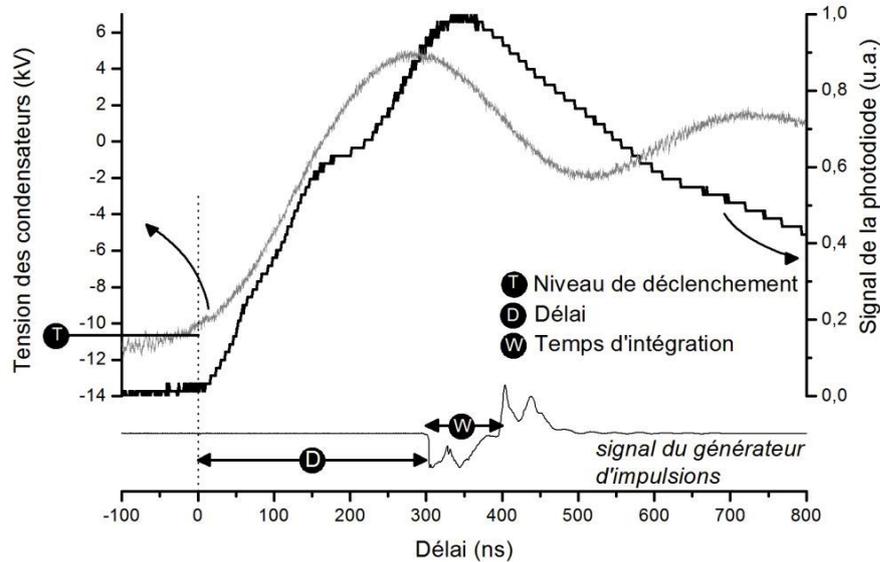


Figure 1.9 Exemple de déclenchement de la caméra. L'acquisition est réalisée pendant 100 ns après un délai de 300 ns.

électronique à balayage. Ce diagnostic rapide nous permet de savoir si la surface présente une rugosité importante ; ou si elle est parsemée de gouttelettes ou encore de défauts comme des fissures ; et ce sur des échelles allant de plusieurs micromètres à quelques dizaines de nanomètres.

La composition des films a été déterminée par spectroscopie des ions rétrodiffusés de RUTHERFORD (RBS). La composition des films peut influencer sur leur propriétés physiques. Il est donc essentiel de connaître la composition précise des couches minces.

Enfin, la structure des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La technique permet d'identifier les phases cristallines en présence ainsi que la texture. Des caractérisations des propriétés physiques des films permettent aussi de compléter l'étude, avec notamment des expériences donnant accès à la résistivité des films et leur transparence. Ces deux techniques de caractérisation sont importantes dans le cas de matériaux comme le ZnO pour déterminer le gap optique et ses propriétés de conduction.

1.3.1 Microscopie électronique à balayage

Toutes les analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées au centre de microscopie électronique d'Orléans (CME). L'appareil est équipé d'un canon à émission de champ permettant l'utilisation d'une faible tension d'accélération pour

les électrons. De cette manière, la profondeur scannée est moins importante, augmentant ainsi la résolution en surface. De plus, les électrons du faisceau induisent moins d'électrons rétrodiffusés et génèrent moins de photons X, améliorant ainsi le rapport signal sur bruit. Les échantillons étudiés étant des semiconducteurs à large bande interdite, les effets de charge dus à l'accumulation des électrons dans l'échantillon sont le facteur limitant l'utilisation des grossissements les plus forts. La majorité des images a été obtenue avec une tension de 5 kV et des grossissements allant de $\times 15k$ à $\times 100k$.

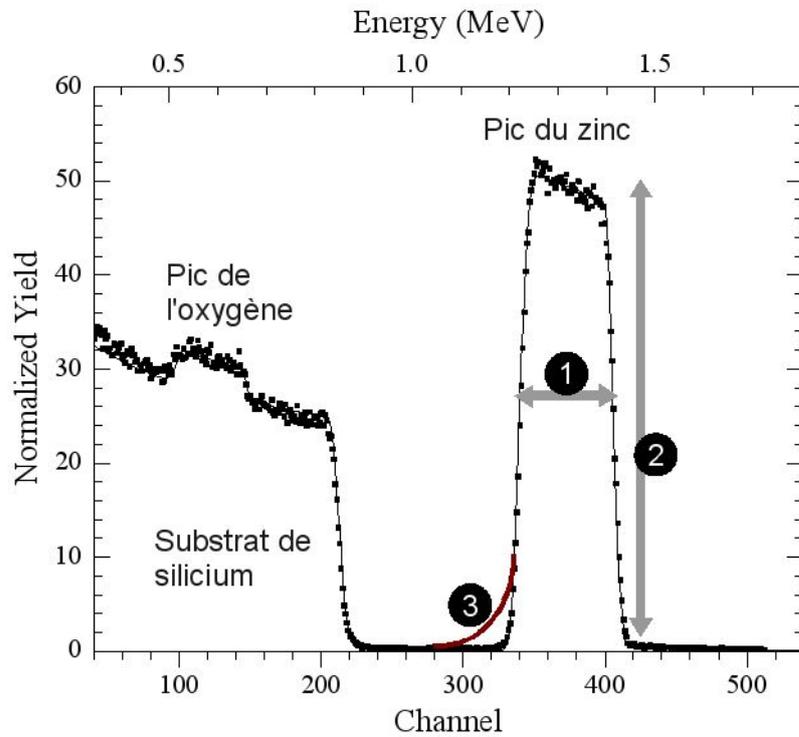
1.3.2 Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

En RBS, un faisceau monoénergétique de particules (He^{2+}) interagit avec l'échantillon à analyser. Lors de l'interaction d'un des ions du faisceau avec un des atomes de l'échantillon, il y a diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors un peu de son énergie et peut être rétrodiffusé à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. C'est l'énergie de ces particules rétrodiffusées qui nous renseigne sur l'échantillon.

La figure 1.10 représente un spectre RBS typique. Les différents pics permettent d'identifier les éléments contenus dans le film mince. Les éléments sont discriminés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de queue indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée soit par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat. Des informations complémentaires à propos de l'analyse RBS sont reportées en annexe.

1.3.3 Diffraction des rayons X

La caractérisation de la structure cristallographique des films a été réalisée en diffraction asymétrique des rayons X (géométrie $\theta/2\theta$). La technique permet d'identifier la texture du film, ie l'orientation préférentielle des cristallites. Un tel diagramme est présenté à titre d'exemple sur la figure 1.11 pour une couche mince de ZnO sur silicium dans deux conditions de croissance différentes A et B. En normalisant l'intensité des rayons X diffractés à l'épaisseur du film il est possible de comparer directement les deux diagrammes. Les conditions de croissance B donnent des intensités plus importantes que dans le cas A signe d'une meilleure qualité cristalline. De plus, le pic (002) du ZnO est beaucoup plus intense que les deux autres orientations



- 1 – Relié à l'épaisseur de la couche (ici 360 nm)
- 2 – Relié à la composition du film (ici $Zn_{1.0}O_{0.85}$)
- 3 – Aspect du front de descente si rugosité importante ou interdiffusion.

Figure 1.10 Exemple d'un spectre RBS d'une couche mince de ZnO/Silicium. Les points sont les données expérimentales et le trait plein est la simulation du spectre permettant d'obtenir les données quantitatives (par le programme RUMP).

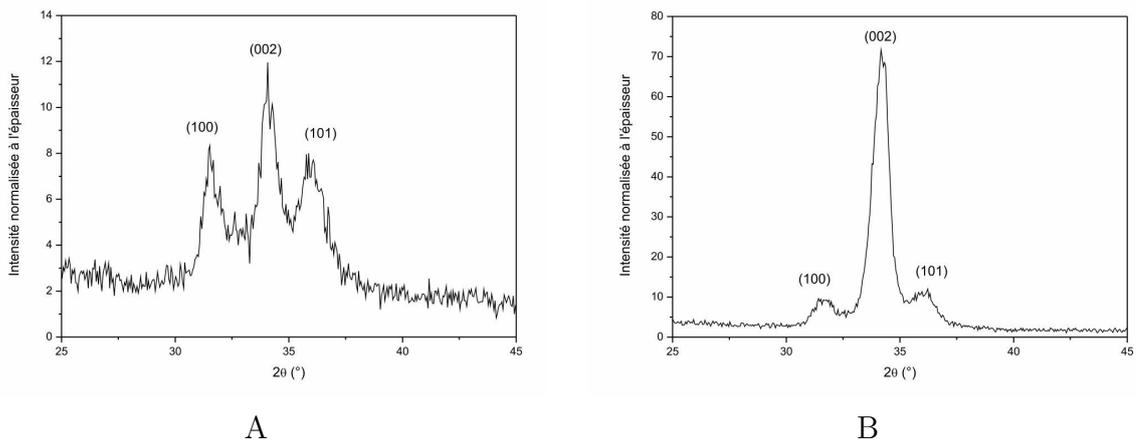


Figure 1.11 Exemples de diagrammes de diffraction X d'une couche mince de ZnO/Silicium.

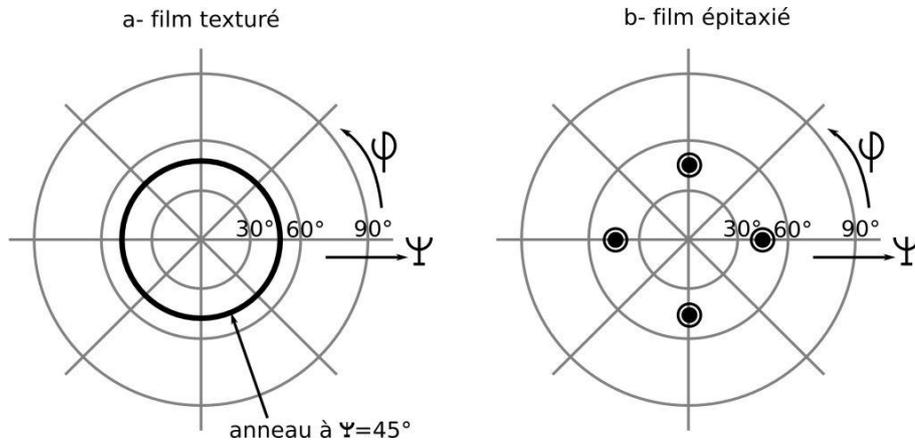


Figure 1.12 Schémas des figures de pôles dans le cas d'un film texturé (a) et épitaxié(b).

par rapport aux conditions de croissance A , ce qui veut dire que le film est mieux texturé.

Si le film présente une seule orientation préférentielle, il se peut que les axes des cristallites soient alignés de façon précise sur les axes du substrat. De telles relations sont vérifiées en réalisant des figures de pôles. Il s'agit de mesurer l'intensité diffractée pour tous les angles Ψ de basculement et ϕ de rotation autour d'une position 2θ donnée. Un exemple de ce genre de mesures est schématiquement représenté sur la figures 1.12 pour un film mince texturé (a) et épitaxié (b).

Enfin, des informations plus quantitatives sur la qualité de la structure cristalline peuvent être déterminées grâce à la largeur des pics de diffraction. En effet, la largeur à mi-hauteur varie comme l'inverse de la taille des cristallites. La formule de SHERRER permet d'en déduire la taille. De plus amples détails concernant les éléments de théorie de diffraction des rayons X utiles pour cette étude sont donnés en annexe de ce manuscrit.

1.3.4 Transmission UV-visible

Des mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées sur les films minces sur substrat de saphir (poli 2 faces). Le principe de cette technique de caractérisation consiste à mesurer l'intensité I transmise à travers la couche mince pour tout une gamme de longueurs d'onde λ . Le montage est représenté sur la figure 1.13 (a). Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV, le visible et le proche IR sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. À la sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et $I(\lambda)$ est mesurée après l'échantillon. Un exemple de ce genre de

mesure est reporté sur la figure 1.13 (b). Les valeurs sont corrigées de l'absorption du substrat. La technique permet de quantifier la transparence des échantillons dans le visible et la forte décroissance de la transmission aux courtes longueurs d'onde est associée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction dans les semiconducteurs. Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont d'une part la valeur du *gap* pour un semiconducteur et d'autre part de savoir si le bas de la bande de conduction est en coïncidence avec le haut de la bande de valence (*gap* direct) ou non (*gap* indirect). Par ailleurs, les oscillations présentes dans le visible et proche IR sont reliées à l'épaisseur du film, mais ne se voient que lorsque le film est relativement épais (plusieurs centaines de nanomètres).

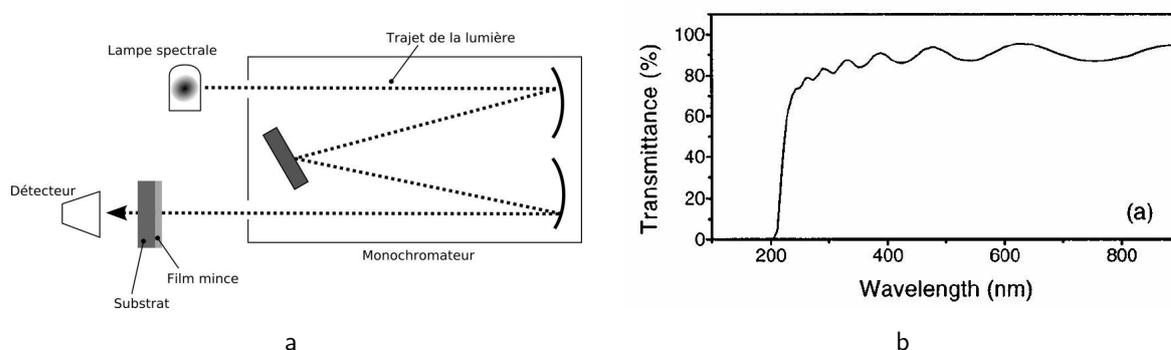


Figure 1.13 (a) Principe des mesures de transmission UV-visible. (b) exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince d' Y_2O_3 sur substrat de BaF_2 par PLD [35]

1.3.5 Mesures de résistivité

La résistivité des couches minces est mesurée en fonction de la température par la méthode des quatre points. Quatre pistes en or réalisées par évaporation sous vide permettent d'injecter un courant constant ($I=1 \mu A$) entre les électrodes extérieures. La différence de potentiel est mesurée entre les électrodes intérieures (schéma figure 1.14). La descente en température de l'échantillon est obtenue en l'immergeant dans une bouteille d'hélium liquide ($4.2 K < T < 300 K$). Le montage est schématisé sur la figure 1.14(a) et un exemple de mesure pour une couche mince est donné sur la figure 1.14(b)

Conclusion

Les différentes techniques d'analyse présentées dans ce chapitre ont permis de caractériser le plasma d'ablation et les films minces de manière complète. Le chapitre

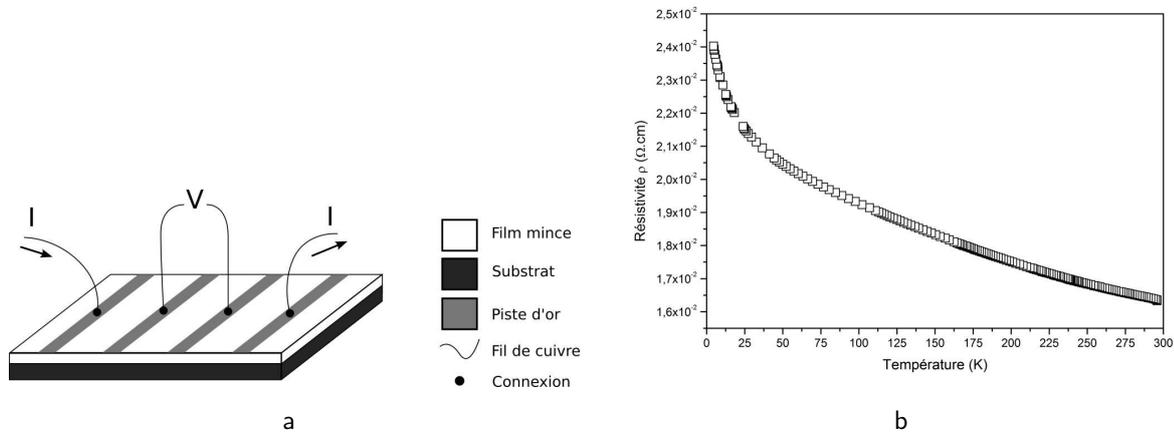


Figure 1.14 (a) Principe de la mesure quatre points. (b) exemple de mesure de résistance en fonction de la température d'une couche de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

suivant présente de façon plus détaillée le dispositif PED tel qu'il a été conçu au laboratoire GREMI et donne aussi des précisions sur le principe de fonctionnement de la source. Les résultats de cette thèse sont présentés dans les chapitres 3 et 4. Le chapitre 3 présente dans un premier temps les résultats des simulations concernant l'évolution de la température de la cible soumise au bombardement du faisceau d'électrons, puis l'étude des plasmas d'ablation PLD et PED par spectroscopie d'émission optique. Enfin, les résultats d'imagerie rapide ICCD des plumes font l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Les résultats concernant la croissance de couches minces sont présentés dans le chapitre 4. Dans ce chapitre, une première partie concerne l'optimisation de la morphologie de surface et de la composition des films grâce aux résultats de microscopie électronique et de RBS. Une seconde partie s'intéresse tout particulièrement aux résultats obtenus sur les films de ZnO par PED sur leur structure (résultats DRX) et sur leurs propriétés optiques (mesures de transparence UV-visible) et électriques (mesures de résistivité).

2

Dispositif d'ablation par faisceau pulsé d'électrons

2.1	Génération du faisceau d'électrons	35
2.2	Propagation du faisceau d'électrons	40

LA DÉCOUVERTE des décharges de type pseudospark en 1979 par J. CHRISTIANSEN et C. SCHULTHEISS [36] a ouvert la voie à de nombreux travaux sur les faisceaux d’électrons pulsés et leurs possibles applications dans des domaines comme le traitement de surface, l’élaboration de couches minces, la lithographie ou en tant que sources X compactes.

Les faisceaux pulsés d’électrons sont générés dans des décharges transitoires à cathode creuse, à des pressions de gaz entre 10^{-3} et 10^{-1} mbar et pour des tensions appliquées à la cathode de quelques kV à plusieurs dizaines de kV. La tension de claquage de ce type de décharge intervient sur la partie gauche de la courbe de PASCHEN. Ce type de décharge rassemble les décharges pseudospark [36], les décharges channel-spark [14] et les décharges à cathode creuse ouverte contrôlées par préionisation [37–38]. Ces configurations de décharges diffèrent les unes des autres principalement par leur géométrie et leur pression de fonctionnement [39]. Les paramètres typiques des faisceaux d’électrons pulsés générés par ces décharges sont: des courants de quelques dizaines à quelques centaines d’A, des impulsions de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanosecondes et des énergies d’électrons pouvant atteindre eU , où e est la charge élémentaire et U la tension appliquée. Par exemple 15 keV pour une tension de -15 kV.

Après l’apparition de ces décharges pseudospark, quelques études ont été menées sur leur application pour la croissance du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en couche mince en réalisant l’ablation d’une cible solide par le faisceau pulsé d’électrons [40–43] dans le but de trouver une alternative moins coûteuse à la PLD. La propagation d’un intense faisceau d’électrons collimaté dans un gaz sur une distance de plusieurs centimètres entre l’anode et la cible est affectée par des effets de charge d’espace, même si l’ionisation du gaz ambiant par le faisceau d’électrons neutralise partiellement la charge d’espace. La configuration channel-spark donne alors de meilleurs résultats concernant la croissance de couches minces grâce à la présence d’un tube diélectrique dans lequel le faisceau d’électrons est produit et efficacement guidé vers la cible et grâce aussi à une plus grande énergie délivrée à chaque impulsion. C’est à partir de ces résultats que la technique d’ablation par faisceau pulsé d’électrons a pris son essor.

Il est possible d’ablater un matériau si la densité de puissance par unité de volume est suffisante. Un fort courant (plusieurs centaines d’ampères) d’électrons ayant des énergies distribuées entre quelques centaines d’eV et quelques dizaines de keV, dirigé pendant quelques dizaines de nanosecondes sur une surface de l’ordre de quelques mm^2 , permet d’atteindre des densités de puissance instantanée de quelques dizaines de MW/cm^2 typiques de la PLD. Pour répondre aux exigences de la croissance de couches minces, le faisceau doit être stable et reproductible.

Afin de maîtriser tous les paramètres du dispositif et de le comparer à la PLD, la source pulsée d’électrons a été conçue sur place, au laboratoire GREMI, spécialement pour s’adapter sur une enceinte d’ablation laser. Ceci permet de maîtriser plus de paramètres qu’un dispositif PED disponible à l’achat dont le seul objectif est la croissance de couches minces.

2.1 Génération du faisceau d’électrons

La particularité des décharges en cathode creuse est d’avoir un courant considérablement plus important que celui qui existe entre deux électrodes planes pour une même différence de potentiel. Les électrons oscillent dans la cathode et gagnent de l’énergie à chaque aller-retour: c’est l’effet cathode creuse [44]. Plusieurs mécanismes participent à ce phénomène. Ils sont schématisés sur la figure 2.1 [45–46]. Les électrons émis à la surface de la cathode creuse sont accélérés dans la chute de potentiel vers la lueur négative. Ce sont les électrons *primaires*. Ils perdent leur énergie via des collisions avec les atomes du gaz et contribuent à l’ionisation du milieu (création d’électrons *secondaires*). Certains électrons primaires conservent néanmoins assez d’énergie et parviennent à traverser la lueur négative. Ils sont alors réfléchis sur la surface opposée et augmentent ainsi le taux d’ionisation. Ce sont les électrons *pendulaires* [47]. Au fur et à mesure que l’excitation augmente, de plus en plus d’électrons secondaires et de photons issus de la désexcitation radiative des atomes du gaz sont créés. Les électrons secondaires ont toutes les chances d’avoir une énergie faible (de l’ordre de 20 eV) juste après l’ionisation. Ils ne pourront gagner en énergie que ce que la chute de potentiel dans la zone cathodique pourra leur donner. Mais cette énergie peut être suffisante pour obtenir l’ionisation du gaz par collisions inélastiques

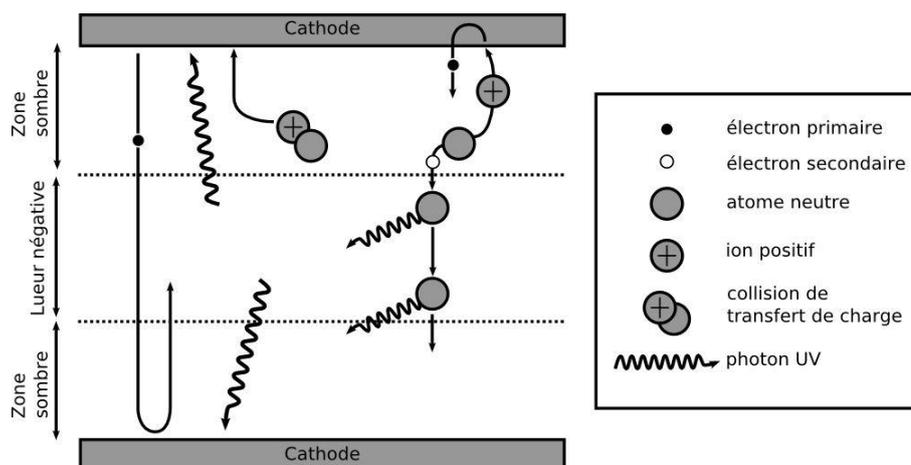


Figure 2.1 Illustration des différents mécanismes rencontrés dans une décharge en cathode creuse.

et créer à nouveau des électrons secondaires, cette fois très peu énergétiques, que l'on appelle alors les électrons *ultimes* [48].

Quant aux ions, ils sont accélérés vers les parois cathodiques. La probabilité pour eux de créer un nouvel électron primaire par recombinaison à la cathode dépend des collisions subies sur le chemin vers la cathode. Dans le cas des collisions ions-atomes avec transfert de charge, l'atome cède un électron à l'ion qui se retrouve neutralisé. Ce type de collisions se produit principalement en lisière de zone sombre - leur négative, où le champ électrique est faible. Dans certaines conditions de forte densité de courant, la zone sombre peut être significativement réduite, diminuant ainsi la probabilité pour un ion de subir une collision de transfert de charge [49]. La vitesse des ions à la surface de la cathode augmente et la production d'électrons primaires également. Enfin, du fait de la géométrie confinée de la cathode, les ions et les photons ont une probabilité accrue d'interagir avec la surface de la cathode et ainsi de créer de nouveaux électrons primaires.

Dans notre cas, la géométrie de la cathode creuse est légèrement modifiée. C'est un tube métallique mais l'ouverture d'une des extrémités est considérablement réduite (4 mm). Pendant la phase de claquage, la tension chute rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) et le courant de décharge peut atteindre quelques kA. C'est

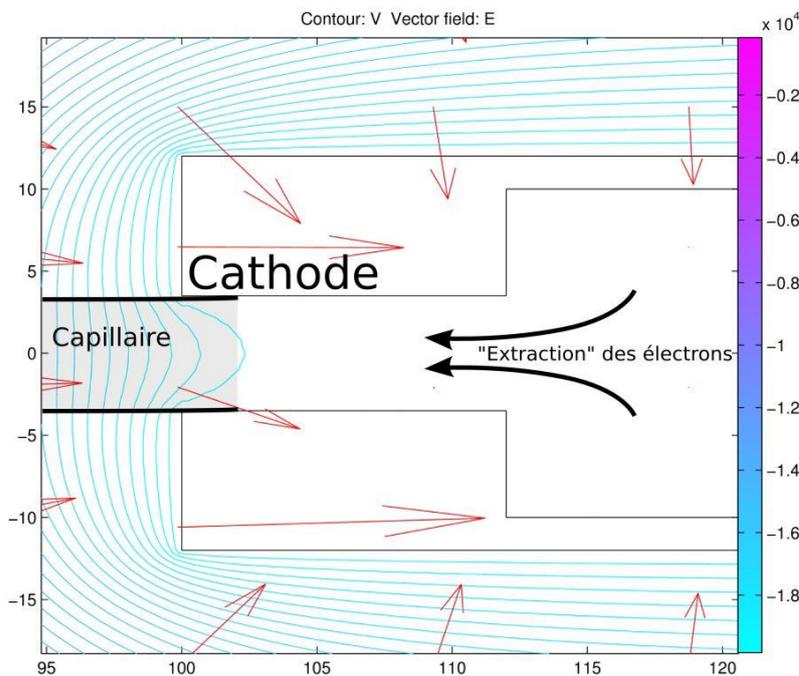


Figure 2.2 Lignes équipotentielles et champ électrique (flèches) simulés pour la géométrie de la cathode creuse utilisée.

à ce moment qu’est généré un faisceau d’électrons avec les caractéristiques suivantes [14]:

- I. Un courant du faisceau de 50 à 1000 A (10 à 30% du courant maximum de décharge)
- II. les électrons sont polyénergétiques avec pour une part des électrons ayant une énergie comparable à la tension de claquage [21]
- III. une densité d’énergie jusqu’à 10^9 W/cm²
- IV. un diamètre de faisceau de ~ 3 mm

Les électrons ainsi générés quittent la cathode, sous l’effet du champ électrique, par le petit orifice de sortie. En effet, une simulation du potentiel électrostatique qui règne autour de la cathode (figure 2.2) permet de voir que le champs électrique pénètre à l’intérieur de la cathode et permet de capturer les électrons. Les électrons sont accélérés vers l’anode et la cible via le *capillaire diélectrique*. Il s’agit d’un tube en quartz de 7 mm de diamètre extérieur et 4 mm de diamètre intérieur (figure 2.3).

La relation entre la tension U de claquage entre deux électrodes planes séparées par une distance d dans un gaz à la pression p est donnée par la loi de PASCHEN [50]:

$$U \times p \times d = \text{constante} \quad (2.1)$$

Ce qui veut dire que le claquage n’est pas atteint et que les électrons sont donc efficacement accélérés tant que le produit Upd ne dépasse pas une certaine valeur. Pour des électrons de 20 keV dans 10^{-2} mbar d’argon (ordre de grandeur de la pression de fonctionnement en PED), la distance d est évaluée à seulement quelques millimètres, au-delà de laquelle le claquage se produit et met fin à toute propagation du faisceau. Une telle distance est trop courte pour une section d’accélération [51]. Ce problème est contourné grâce à la géométrie adoptée pour la cathode.

Quand le claquage s’amorce entre deux électrodes, un flux de particules chargées s’étend entre la cathode et l’anode. La diffusion de ces particules par des collisions avec les atomes du gaz étend latéralement la décharge. C’est le cas décrit par la loi de PASCHEN. Si l’expansion latérale de la décharge est limitée, alors une partie des particules est absorbée par les parois. Ne pouvant plus s’étendre latéralement, ces particules ne participent plus au processus de multiplication, ce qui équivaut à une augmentation de la tension à laquelle s’amorce le claquage. C’est une décharge *contrainte* (figure 2.4) [14, 51]. Par analogie avec la loi de PASCHEN, c’est le diamètre ($2r$) du passage entre les électrodes qui détermine la tension de claquage [14]: plus il est petit et plus la tension de claquage est élevée à pression constante.

C’est pourquoi les électrons produits dans la cathode creuse sont collectés par le tube diélectrique en quartz. La longueur du tube (120 mm) peut être beaucoup plus

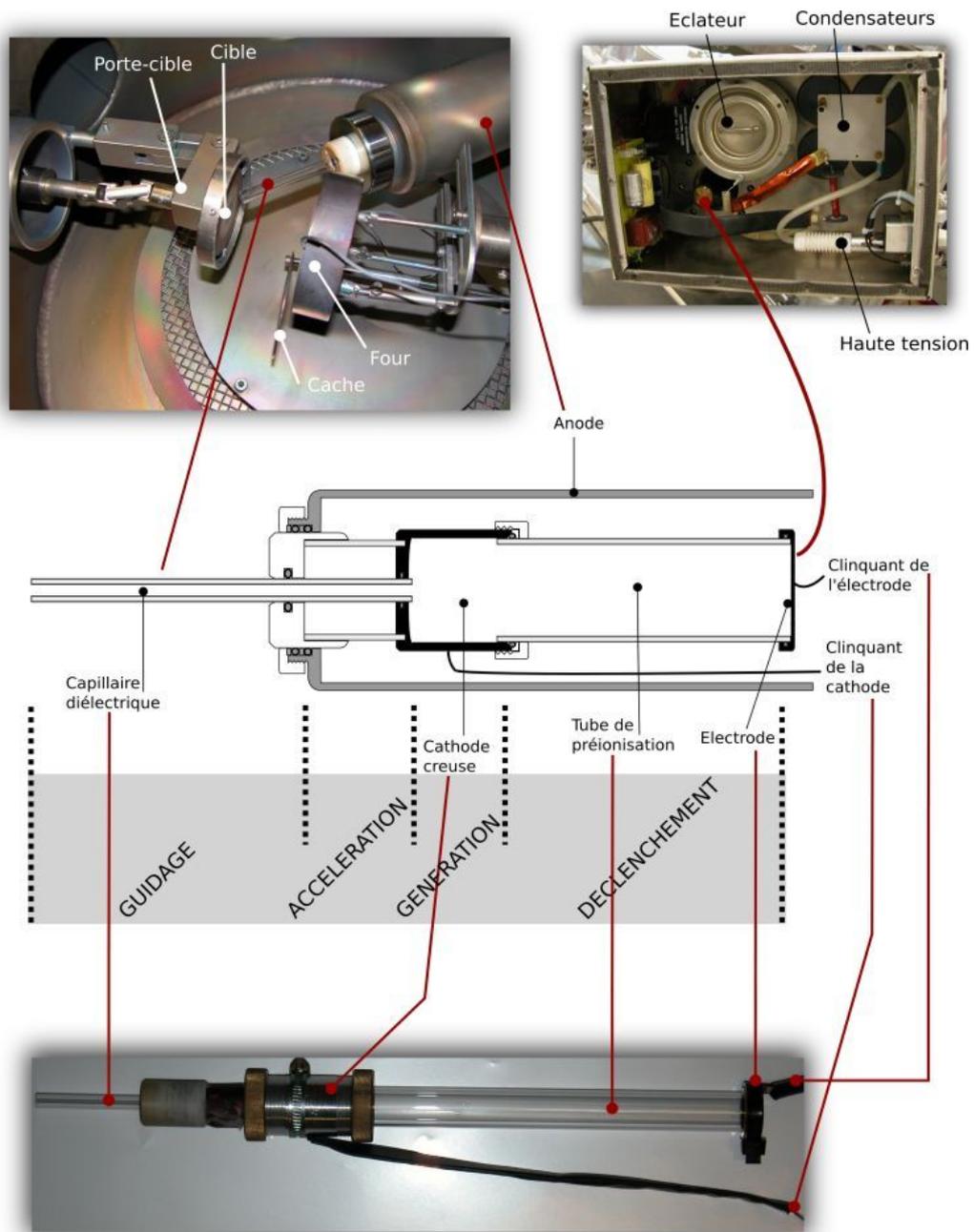


Figure 2.3 Schéma du canon à électrons (au centre) et photographie des divers éléments correspondants: vue générale de l'enceinte d'ablation (en haut à gauche), circuit électronique du canon (en haut à droite) et « cœur » du canon (en bas).

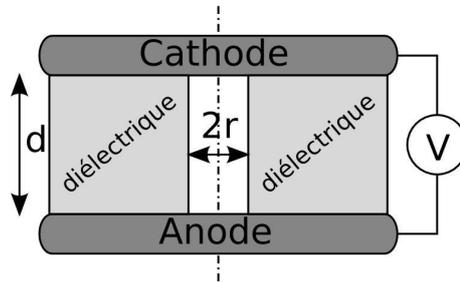


Figure 2.4 Loi de Paschen pour la décharge contrainte $Up(2r) = \text{constante}$.

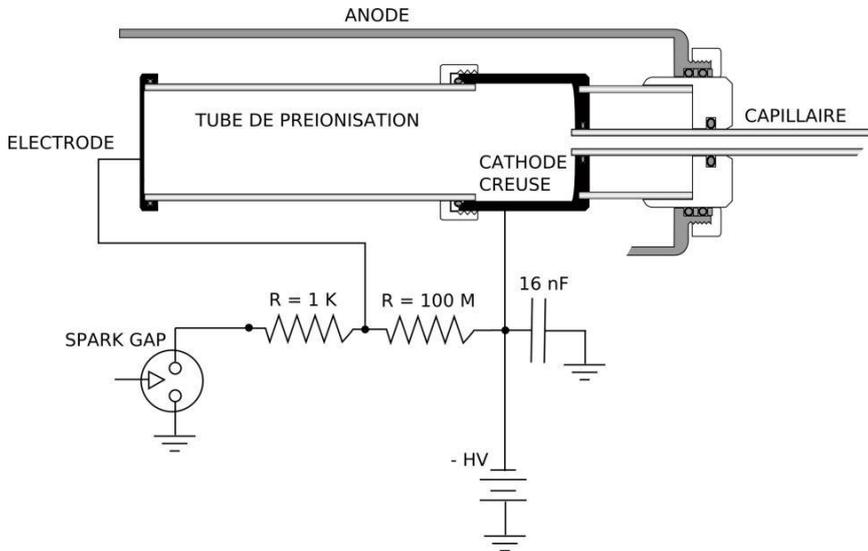


Figure 2.5 Schéma de la source d'électrons et de son circuit électrique de déclenchement.

grande que son diamètre. Le quartz est choisi simplement pour être résistant à la haute tension appliquée, c'est-à-dire de l'ordre de 10 à 20 kV.

La figure 2.5 est un schéma de la source d'électrons et de son système de déclenchement. Pour déclencher le faisceau d'électrons, il faut décharger les condensateurs reliés à la cathode pour initier l'effet cathode creuse. Ceci est assuré par une décharge auxiliaire que l'on appelle *décharge de préionisation*. Cette décharge s'établit dans le tube de préionisation (figure 2.3) et la cathode creuse entre une électrode plane portée à un potentiel positif (par impulsion de tension) et la cathode creuse elle-même. Le faisceau d'électrons est produit pendant la chute de potentiel aux bornes des condensateurs [52]. Le schéma de la figure 2.6 représente l'évolution temporelle du courant et de la tension de la décharge.

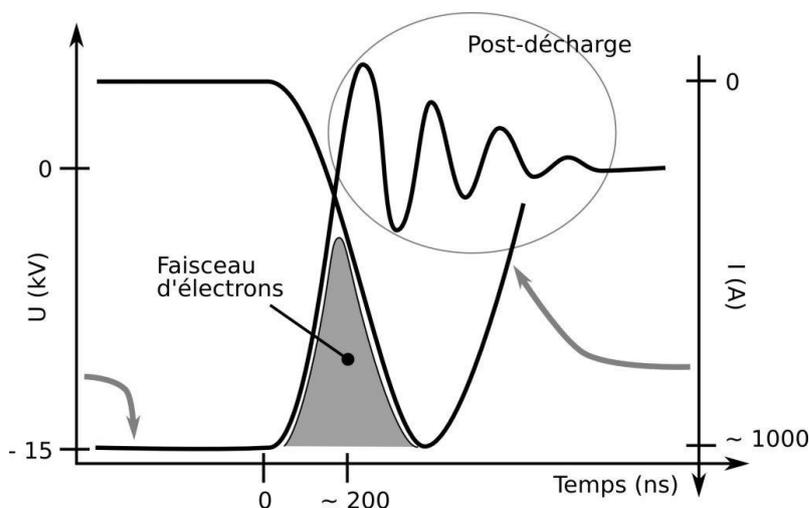


Figure 2.6 Evolution de la tension et du courant aux bornes des condensateurs. La zone grisée correspond au courant du faisceau d’électrons.

2.2 Propagation du faisceau d’électrons

Dès que le faisceau d’électrons quitte le tube diélectrique, il doit être focalisé, et ce jusqu’à ce qu’il atteigne la cible. Deux phénomènes contribuent à focaliser le faisceau d’électrons [53–54]:

- I. La neutralisation de la charge d’espace du faisceau par le gaz ambiant
- II. Le champ magnétique généré par le courant du faisceau

Si le faisceau se propageait dans le vide, la répulsion coulombienne qui existe entre les électrons ferait très rapidement diverger le faisceau. En revanche, en injectant le faisceau dans un gaz neutre (l’argon dans notre dispositif), les électrons du faisceau vont ioniser les atomes d’argon. Les électrons secondaires ainsi créés (électrons lents) seront très vite repoussés par le potentiel très négatif du faisceau alors que les ions positifs seront quasiment immobiles par rapport aux électrons du fait de leur faible mobilité. Ainsi, pour des impulsions courtes, la charge d’espace du faisceau peut être partiellement voire totalement neutralisée, permettant au faisceau de rester focalisé. On définit le degré de neutralisation de la charge d’espace par l’expression [55]:

$$f_e = \frac{(n_i - n_e)}{n_b} \quad (2.2)$$

où n_i , n_e et n_b sont respectivement les densités d’ions, d’électrons secondaires et d’électrons du faisceau. Comme les électrons secondaires sont rapidement repoussés par les électrons du faisceau, on peut négliger n_e dans la région proche du faisceau.

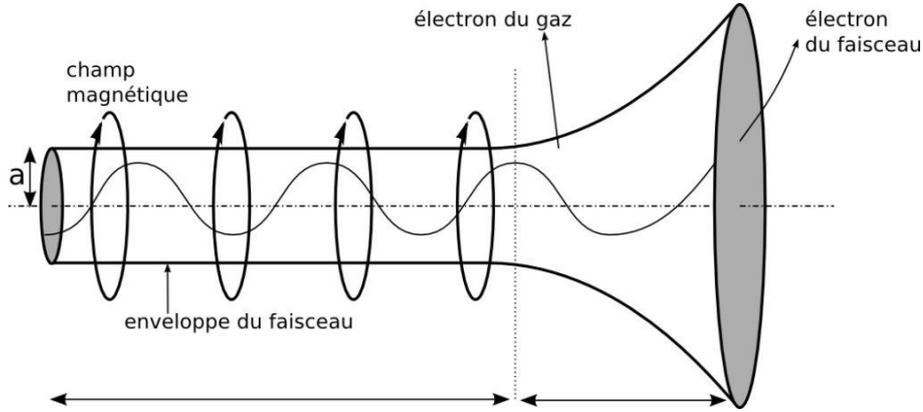


Figure 2.7 Propagation du faisceau d'électrons par neutralisation de la charge d'espace.

Pour un électron situé en périphérie du faisceau ($r = a$, figure 2.7), deux cas se présentent. Soit $f_e < 1 - \beta^2$, avec $\beta = v/c$, et la force de LORENTZ, plus grande que la répulsion coulombienne, oblige les électrons à se resserrer sur l'axe de propagation.

Au contraire, pour $f_e > 1 - \beta^2$, la force électrostatique l'emporte sur le champ magnétique et les électrons se repoussent les uns les autres conduisant à une expansion radiale du faisceau (figure 2.7) [55]. Comme le faisceau d'électrons est polyénergétique [21], la première condition n'est que partiellement satisfaite.

Il existe donc des paramètres de fonctionnement bien précis qui conditionnent la bonne propagation du faisceau d'électrons. Ainsi, pour une bonne neutralisation de la charge d'espace du faisceau, la densité d'argon n_g doit être de l'ordre de la densité d'électrons dans le faisceau n_b . En effet, si $n_g < n_b$ alors la charge d'espace n'est que partiellement neutralisée et la répulsion entre électrons fait diverger le faisceau. Par contre, si $n_g > n_b$ il se crée des instabilités dans le faisceau qui empêchent sa propagation [55]. Il faut également noter que ce processus de neutralisation ne sera efficace que si la durée d'ionisation du gaz est suffisamment faible devant la durée d'une impulsion, sinon les électrons du faisceau ressentiront le champ électrique radial et le faisceau divergera. Ceci se traduit une nouvelle fois par une condition sur n_g mais aussi sur la vitesse (énergie) des électrons, par [53, 56]:

$$\tau = \frac{1}{\sigma n_g v_e} \quad (2.3)$$

où σ est la section efficace d'ionisation du gaz par collision avec un électron et v_e est la vitesse d'un électron.

En pratique, pour notre dispositif fonctionnant sous argon, la gamme de pression est réduite à l'intervalle de 1.4×10^{-2} mbar à 2.4×10^{-2} mbar.

A chaque tir du canon à électrons, la pression d’argon varie à l’intérieur du capillaire, de la cathode et du tube de préionisation. Il faut attendre que le flux d’argon introduit dans l’enceinte et le pompage rétablissent les conditions de pression initiales d’avant le tir. L’équilibre est très vite retrouvé au point de pouvoir utiliser le canon à raison d’un ou deux tirs par seconde sans problème. Cependant, il se crée une dérive de la pression au fur et à mesure du nombre de tirs (dégazage) qui peut empêcher le canon de se déclencher. Pour remédier à ce problème, il faut stabiliser la pression dans le canon. En augmentant la longueur du tube de préionisation, son volume est plus grand et les écarts de pression sont limités. Un volume trop petit empêchera la pression de se stabiliser facilement et le canon sera instable. Un volume trop grand procurera trop d’inertie au système: une modification du flux d’argon dans l’enceinte n’aura d’effets qu’après plusieurs dizaines de tirs, ce qui rendrait les réglages particulièrement difficiles. Il s’agit d’un compromis à trouver expérimentalement entre le volume de l’enceinte, le flux d’argon injecté, la vitesse de pompage, la perte de charge dans le capillaire et le canon, le dégazage des éléments du canon et le volume de gaz contenu dans le tube de préionisation et la cathode. Dans notre cas, le tube de préionisation mesure 14 cm de longueur pour un diamètre de 2 cm. Avec ces dimensions et une pression d’argon de 1.4×10^{-2} mbar, le canon peut tirer à 1 ou 2 Hz pendant environ 1500 à 2000 tirs (30 min) sans arrêt ni auto-claquage et sans modification du flux d’argon.

Conclusion

Les paramètres de fonctionnement de la source d’électrons sont donc:

- I. une haute tension de décharge réglable entre -12 kV et -20 kV. La tension standard se situe autour de -15 kV.
- II. un courant total du faisceau de l’ordre de 800 A.
- III. une fréquence de répétition des tirs réglable de 1 à 5 Hz. Le taux de répétition privilégié est entre 1 et 2 Hz.
- IV. un fonctionnement idéal pour une pression d’argon entre 1×10^{-2} et 2×10^{-2} mbar.
- V. une stabilité de l’ordre de 1500 tirs dans ces conditions.

Parmi ces paramètres, les plus déterminants sont la haute tension et la pression d’argon. Le faisceau est le plus stable pour une gamme de tension de -13 à -16 kV et une pression de 1.4×10^{-2} mbar à 2.4×10^{-2} mbar.

3

Formation et dynamique du plasma d'ablation

3.1	L'interaction électron-matière	44
3.1.1	Les processus de perte d'énergie des électrons	45
3.1.2	Simulation de l'interaction électron-matière	46
3.1.2.1	Stratégie classique	46
3.1.2.2	Approximation du ralentissement continu	48
3.1.3	Résultats de la simulation CASINO	49
3.1.3.1	Influence du diamètre du faisceau	49
3.1.3.2	Influence de l'énergie des électrons	50
3.1.3.3	Influence de l'angle d'incidence	52
3.1.4	Simulation de la température de la cible	53
3.2	Propagation du panache	59
3.2.1	Étude spectroscopique de la plume d'ablation	60
3.2.1.1	Les espèces présentes dans la plume	60
3.2.1.2	Temps de vol et énergie cinétique des atomes et des ions du panache	64
3.2.1.3	Température et densité électronique	75
3.3	Imagerie rapide des plumes	82

DEPUIS MAINTENANT plus de dix ans, de nombreuses études ont été conduites afin d’améliorer la compréhension du processus d’ablation dans le cas de la PLD. En étudiant le plasma d’ablation, des données importantes telles que la mesure d’impureté, l’énergie des espèces de la plume, les processus de recombinaison ou encore la présence de gouttelettes ont pu être mis en évidence et corrélés avec la qualité des films minces obtenus. Parallèlement, l’interaction photon-matière fait l’objet de nombreux travaux de simulation afin de comprendre l’évolution de la température dans la cible pendant et après son irradiation par le faisceau laser et les changements de phase qui en découlent jusqu’à la formation d’un panache plasma [57].

Nous avons vu dans les chapitres précédents les aspects communs entre la PLD et la PED d’un point de vue technique. Mais les sources d’énergie sont très différentes et ce chapitre a pour objectif d’examiner en détail les points communs et les différences entre les processus d’ablation par PLD et par PED.

Dans un premier temps, les processus d’interaction des électrons avec la matière seront rappelés, puis les résultats de simulation du bombardement électronique d’un matériau cible (le ZnO, comme dans notre étude expérimentale) seront présentés. Cette première étape permettra de comprendre comment les électrons perdent leur énergie dans la cible et quels sont les effets des paramètres expérimentaux (comme l’énergie des électrons, l’angle d’incidence et le diamètre du faisceau) sur ce *dépôt d’énergie* dans la cible. Grâce à ces résultats, l’évolution de la température de la cible a pu être simulée.

Dans un second temps, les paramètres des plasmas PLD et PED seront présentés et discutés. Ces paramètres incluent par exemple la vitesse des espèces, la température du plasma et des aspects plus dynamiques comme l’étude de la propagation de la plume par imagerie rapide.

3.1 L’interaction électron-matière

Beaucoup de techniques d’analyse de surfaces font appel à des faisceaux d’électrons comme la microscopie électronique à transmission, la microscopie électronique à balayage, la micro-analyse par faisceau d’électrons, la spectroscopie d’électrons AUGER, la spectroscopie de photo-électrons X ou encore la spectroscopie de perte d’énergie des électrons [58]. Tous ces domaines ont besoin d’une connaissance précise de l’interaction des électrons avec la matière pour aboutir à une analyse quantitative. Dans notre cas, il est important de savoir comment se répartit la perte d’énergie des électrons dans le solide, quels sont les paramètres qui influent sur cette répartition et dans quelle mesure.

3.1.1 Les processus de perte d'énergie des électrons

On distingue deux types de collisions lorsqu'un électron se déplace dans un solide [59]:

- I. les collisions élastiques
- II. les collisions inélastiques.

Dans le premier cas, l'électron interagit avec un noyau atomique écranté par son cortège électronique. Dans ce genre de collision, la masse de l'atome est si grande devant celle de l'électron qu'il n'y a pratiquement pas de transfert d'énergie de l'un à l'autre. Pour un électron incident de masse m et d'énergie E_0 diffusant sur un atome de masse M initialement immobile, l'énergie E transférée de l'électron vers l'atome est au maximum

$$E = \frac{4mM}{(m + M)^2} \times E_0, \quad (3.1)$$

comme $m \ll M$, la formule ci-dessus devient

$$E = 4 \frac{m}{M} E_0 \quad (3.2)$$

Ainsi, un électron de 10 keV interagissant avec un atome de zinc de manière élastique ne lui transmet que 0.34 eV. En revanche, la direction de l'électron après le choc peut être très différente de sa direction initiale avant la collision.

Les collisions inélastiques quant à elles ont majoritairement lieu quand l'électron incident interagit directement avec un électron du solide. Les particules en présence étant de masse identique, le transfert d'énergie peut être important. Suivant l'énergie cédée, l'électron du solide peut passer sur une orbite atomique d'énergie plus élevée, l'atome est alors dans un état excité, ou – si l'énergie est suffisante – l'électron peut être arraché de l'atome qui est alors ionisé. Ces collisions sont inélastiques, elles conduisent à une perte d'énergie significative de l'électron incident avec des angles de diffusion petits.

Dans le cas d'une collision inélastique conduisant à l'excitation d'un atome, celui-ci peut retrouver son état fondamental de plusieurs manières. Soit l'électron retombe sur son orbite et un photon est émis, son énergie correspond alors à la différence d'énergie entre les deux orbites. Soit un autre électron de l'atome prend la place laissée par l'électron excité et l'atome choisit alors d'abaisser son énergie en émettant un photon X (rayons X caractéristiques), ou bien en éjectant un électron périphérique (électron AUGER).

Enfin, si l’électron incident passe très près du noyau d’un atome, alors il est dévié (accélééré) par le champ coulombien de celui-ci. En ralentissant, un photon X est émis: c’est le rayonnement de freinage. La figure 3.1 montre l’énergie perdue par un électron par unité de longueur parcourue dans la cible en fonction de son énergie. D’après cette figure, la perte d’énergie par radiation est négligeable dans la gamme d’énergie des électrons incidents considérée (< 20 keV); elle ne devient prépondérante qu’au delà de quelques dizaines de MeV.

Durant son trajet dans la matière, un électron peut donc subir un nombre variable de collisions élastiques et/ou de collisions inélastiques. L’électron perd son énergie au fur et à mesure des chocs et comme la probabilité pour qu’un certain type de collision se produise dépend de l’énergie de l’électron incident, le problème devient très rapidement complexe pour un seul électron et le faisceau compte environ 10^{15} électrons à chaque tir. Pourtant, être en mesure de connaître comment les électrons convertissent leur énergie à la cible est une donnée essentielle pour pouvoir estimer la température atteinte dans la cible et ainsi évaluer l’efficacité du transfert d’énergie pour le procédé PED en lui-même et pour le comparer à la PLD. Pour résoudre ce type de problème il existe des simulations numériques. À l’heure actuelle, l’approche Monte-Carlo est la plus précise en comparaison d’autres modèles théoriques [60–62]. La section suivante explicite cette technique Monte-Carlo et présente les résultats obtenus avec le logiciel Casino [63] qui utilise cette approche.

3.1.2 Simulation de l’interaction électron-matière

La technique Monte Carlo est basée sur une approche statistique. Dans le cas du transport d’un électron dans la matière, on associe une probabilité et un coût énergétique à chaque événement auquel l’électron peut être confronté. Quand sa course dans le matériau est terminée, le processus reprend pour un second électron. C’est la répétition de ce processus un grand nombre de fois qui donne une réponse statistique au problème. Deux stratégies typiques sont généralement utilisées: la stratégie classique et l’approximation du ralentissement continu.

3.1.2.1 Stratégie classique

Le nombre moyen de collisions effectuées par l’électron par unité de distance parcourue dans le solide est noté ν . Cette valeur est reliée au libre parcours moyen de l’électron entre deux collisions inélastiques λ_{in} ou élastiques λ_e . Ces deux processus sont indépendants de telle sorte que le nombre moyen total d’évènements par unité de distance est donné par:

$$\nu_t = \nu_{in} + \nu_e \quad (3.3)$$

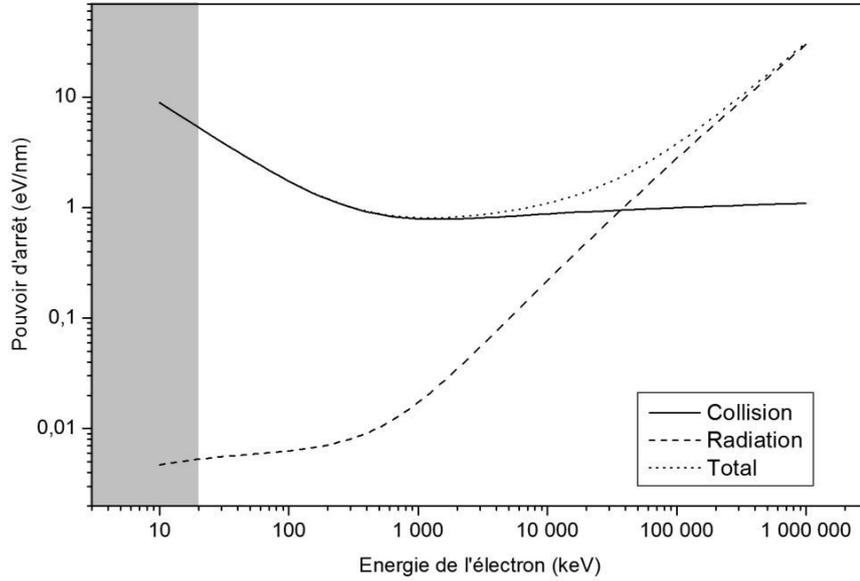


Figure 3.1 Contributions des pertes d'énergie par collision et par radiation au pouvoir d'arrêt des électrons dans une cible de ZnO de 5.6 g/cm^3 en fonction de l'énergie. La zone grisée est le domaine d'intérêt en PED. Données du NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

et que le libre parcours moyen total est donc:

$$\lambda_t = \frac{1}{\nu_t} = (1/\lambda_{in} + 1/\lambda_e)^{-1} \quad (3.4)$$

Les interactions sont considérées comme des événements discrets et comme obéissant à la loi de POISSON. Dans ce cas, les distances s entre deux événements sont distribuées suivant une loi exponentielle [64]:

$$G(s) = \frac{1}{\lambda_t} \exp\left(-\frac{s}{\lambda_t}\right) \quad (3.5)$$

Après une collision élastique, l'angle θ de la direction prise par l'électron dépend de la section efficace différentielle de diffusion élastique $d\sigma_e/d\Omega$ (Ω est l'angle solide) ainsi que de la section efficace totale de diffusion élastique σ_e . Cet angle θ suit la distribution

$$F(\theta) = 2\pi \frac{d\sigma_e/d\Omega}{\sigma_e} \sin \theta \quad (3.6)$$

En pratique, la trajectoire de l'électron est simulée de la façon suivante:

- I. la distance λ_t jusqu'au prochain évènement est déterminée grâce à la distribution $G(s)$
- II. le programme décide si la collision est de type élastique ou inélastique grâce aux sections efficaces totales de chaque type d'évènement.
- III. si la collision est élastique, alors l'angle de la trajectoire est recalculé suivant la distribution $F(\theta)$ et l'énergie de l'électron reste la même.
- IV. si la collision est inélastique, alors la direction de la trajectoire de l'électron est inchangée, mais son énergie est diminuée.

Le processus ci-dessus est répété tant que l'électron a une énergie supérieure à un seuil fixé au départ ou bien s'arrête si l'électron sort de la cible (électron rétrodiffusé).

Ce genre de stratégie se comprend aisément mais reste difficile à mettre en place car il faut connaître précisément les sections efficaces différentielles/totales pour les collisions élastiques et inélastiques. Il existe une technique qui permet de s'affranchir de ce problème.

3.1.2.2 Approximation du ralentissement continu¹

Avec cette approximation, on imagine que l'électron est ralenti de manière continue au fur et à mesure qu'il pénètre dans le solide. L'angle de sa trajectoire est réévalué après chaque collision élastique. Pour cette méthode, il faut connaître le pouvoir d'arrêt $S = -\frac{dE}{dx}$ du matériau cible, c'est-à-dire la fraction d'énergie que perd l'électron par unité de distance parcourue dans la cible.

En pratique, le calcul détermine la distance jusqu'au prochain évènement élastique s d'un électron d'énergie E_n . L'énergie de l'électron après la collision E_{n+1} est déterminée grâce à:

$$s = \int_{E_n}^{E_{n+1}} \frac{dE}{S(E)} \quad (3.7)$$

Le programme CASINO (monte-CARlo SIMulation of electroNs in sOLids) [63] a été utilisé pour simuler le dépôt d'énergie des électrons dans la cible.

Dans les simulations, la section efficace différentielle utilisée est celle de MOTT et le pouvoir d'arrêt a été défini par Joy & Luo [65] par:

$$S(E) = 785 \frac{Z\rho}{AE} \ln \left(\frac{1.166(E + kJ)}{J} \right) \quad (3.8)$$

¹ de l'anglais *continuous slowing down approximation - CSDA*

Le pouvoir d’arrêt est en $\text{eV}/\text{\AA}$, Z et A sont respectivement le nombre d’électrons de l’atome cible et son numéro atomique. ρ est la densité de la cible et J est la valeur moyenne de l’énergie d’excitation pondérée par le paramètre k .

3.1.3 Résultats de la simulation CASINO

3.1.3.1 Influence du diamètre du faisceau

La figure 3.2 rassemble les résultats d’une simulation qui illustre l’effet du diamètre de l’impact du faisceau d’électrons sur la cible. De gauche à droite, les images indiquent la répartition de l’énergie en profondeur et latéralement grâce à l’échelle de couleurs. La surface de la cible coïncide avec le bord haut de chaque image et les données sont normalisées. L’énergie des électrons incidents est fixée à 10 keV et le diamètre du faisceau augmente de 10 nm à 1 mm. Pour le diamètre le plus petit, on reconnaît très nettement la forme de la poire d’interaction des électrons avec la matière dans la forme du dépôt d’énergie. À proximité de la surface, les électrons ont encore peu subi de collisions, leur énergie est encore importante et la section efficace de collision élastique est faible. Ceci limite les diffusions aux grands angles et les électrons diffusent rectilignement dans le solide. Puis ils perdent de plus en plus d’énergie en subissant de plus en plus de chocs élastiques qui changent notablement leur direction initiale: le volume d’interaction s’élargit. Toujours lorsque le diamètre de l’impact est de 10 nm, la partie la plus large (L) de ce volume s’étend sur près de 430 nm. Par ailleurs, on note que les électrons atteignent au maximum une profondeur (z) d’environ 650 nm. Le dépôt d’énergie dans ces conditions est fortement bi-dimensionnel. En augmentant le diamètre d du faisceau de telle sorte que $d/L \gg 1$, alors la diffusion latérale des électrons devient négligeable et le dépôt d’énergie est cette fois seulement dépendant de la profondeur.

Le contour de la zone englobant 95% du dépôt d’énergie des électrons sur chaque image de la figure 3.2 s’apparente à une sorte d’ellipse dont la largeur augmente avec le diamètre du faisceau. Le rapport entre cette largeur L et le diamètre d du faisceau est une mesure de l’importance de la diffusion des électrons. Ce rapport L/d est tracé sur le graphique de la figure 3.2. $L/d \rightarrow 1$ quand le diamètre du faisceau est supérieur à 1 μm . Cette valeur correspond environ à la profondeur maximale que peut atteindre un électron de 10 keV dans la cible. Cela signifie surtout qu’au delà de ce diamètre, la répartition de l’énergie perdue par les électrons dans le solide ne dépend que de la profondeur z . C’est le cas de notre source d’électrons qui produit des faisceaux dont le diamètre est de 2 à 3 mm. Il s’agit d’un paramètre important du procédé qui assure que la zone affectée correspond bien à la zone bombardée.

Par la suite, nous représenterons donc l'énergie déposée uniquement en fonction de la profondeur z .

La valeur de l'énergie moyenne perdue par les électrons dans le volume d'interaction est également indiquée sur la figure 3.2. À partir d'un diamètre d'impact du faisceau de $1 \mu\text{m}$, cette énergie moyenne atteint sa valeur limite. Dans ces conditions, l'énergie cédée par les électrons à la cible est en moyenne de 35% de leur énergie initiale dans tout le volume d'interaction.

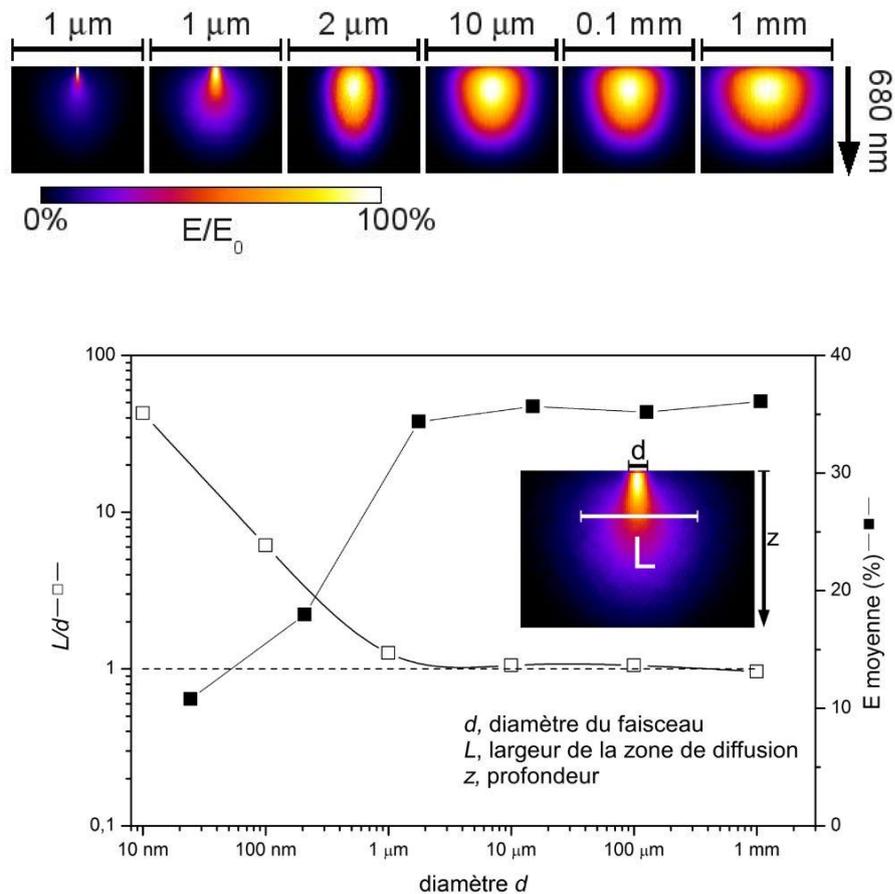


Figure 3.2 Effet du diamètre du faisceau d'électrons sur le dépôt d'énergie. L est la dimension latérale du dépôt d'énergie, d est le diamètre du faisceau d'électrons incidents.

3.1.3.2 Influence de l'énergie des électrons

Les sections efficaces d'interaction des électrons avec des éléments de la cible dépendent de différents paramètres dont l'énergie des électrons. Cette énergie est également une variable expérimentale, puisque les électrons du faisceau gagnent leur

énergie dans le tube d'accélération dont le champ électrique est contrôlé par la haute tension appliquée. La figure 3.3 présente l'énergie cédée par les électrons dans la cible en fonction de la profondeur z et de l'énergie des électrons. Plus les électrons sont énergétiques, plus la répartition de l'énergie cédée s'étend en profondeur, simplement dû au fait qu'il faut plus de collisions pour thermaliser ces électrons qui pénètrent donc plus profondément dans le solide. En revanche, deux points particuliers attirent notre attention et sont très différents de ce que l'on rencontre en interaction photon-matière:

- I. Une profondeur z importante de plusieurs centaines de nanomètres.
- II. Le maximum d'énergie n'est pas situé en surface, mais environ au 1/3 de la profondeur maximale atteinte par les électrons.

Ce dernier point est complètement différent de la PLD où l'absorption est exponentiellement décroissante avec la profondeur. Dans l'interaction électrons-matière, il se peut donc que des zones situées plusieurs dizaines de nanomètres sous la surface s'échauffent plus vite que la surface elle-même au point de changer d'état (se liquéfier puis s'évaporer) alors que la surface reste à l'état solide. Ce genre d'effet peut produire une poche de gaz dont la détente ferait exploser la surface solide en fragments. Ces fragments se retrouveraient ensuite sur la surface du film en croissance et conduiraient à des morphologies de surface très perturbées. Cependant, comme le montre la figure 3.3, pour des électrons peu énergétiques, le maximum de pénétration se situe à seulement quelques nanomètres sous la surface. Le faisceau de notre

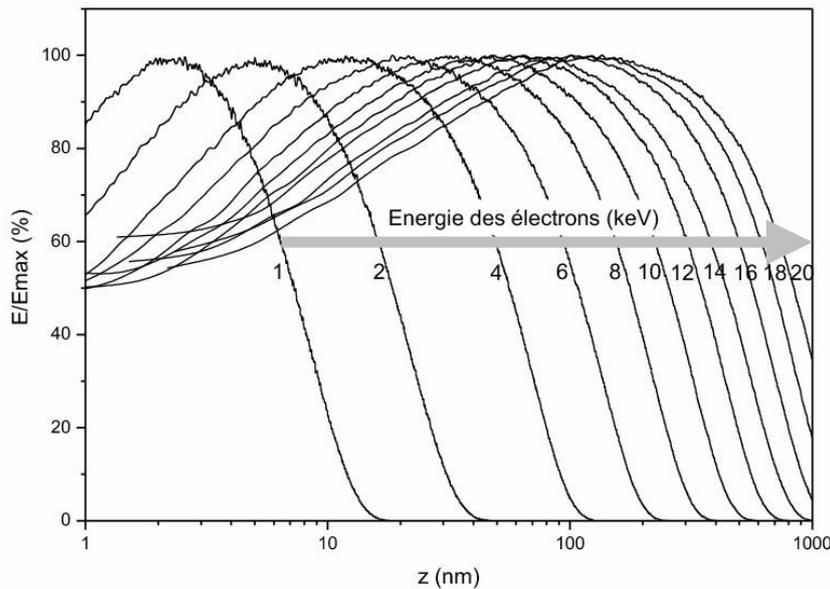


Figure 3.3 Répartition du dépôt d'énergie en fonction de l'énergie des électrons.

source d’électrons est polyénergétique et une part significative d’électrons composant le faisceau est assez peu énergétique, ce qui laisse supposer qu’un gradient de pénétration peut se créer et limiter ou même proscrire dans le meilleur des cas cet effet de changement de phase sous la surface. Ceci doit être vérifié en simulant la répartition de la température de la cible en fonction de la profondeur.

3.1.3.3 Influence de l’angle d’incidence

L’angle d’incidence des électrons modifie la répartition en profondeur de l’énergie. Plus cet angle est important, ie plus le faisceau est rasant, et plus le volume d’interaction est réduit. À l’inverse, plus l’orientation du faisceau se rapproche de la normale à la cible et plus le volume d’interaction est grand, la densité volumique d’énergie diminue donc quand l’angle d’incidence du faisceau se rapproche de la normale.

Cette affirmation doit cependant être nuancée par deux aspects. Le premier vient du fait que l’angle d’incidence du faisceau n’est réglable expérimentalement qu’entre 30° et 50° environ. Deux simulations réalisées pour des angles de 45° et 35° montrent que le volume d’interaction change très peu car la profondeur maximale atteinte est du même ordre de grandeur (≈ 400 nm pour des électrons de 10 keV).

Le second aspect à prendre en compte concerne le nombre d’électrons rétrodiffusés. Ils sont 47% à être rétrodiffusés quand l’angle d’incidence est de 50° contre 35% quand l’angle du d’incidence du faisceau est de 30° . La majorité de ces électrons de 10 keV ressortent de la cible avec 8 keV; ils n’ont laissé que 2 keV pour participer à l’ablation, mais cette énergie est déjà importante et participe à chauffer la cible. L’angle d’incidence du faisceau doit être suffisamment faible pour limiter le coefficient de rétrodiffusion mais cependant suffisamment large pour limiter la profondeur d’interaction et augmenter la densité volumique d’énergie. En pratique on devra s’accomoder de facteurs géométriques expérimentaux car les espèces du plasma doivent pouvoir se propager librement vers le substrat sans être gênées par l’extrémité du capillaire. Nous aborderons cet aspect plus en détail grâce à l’imagerie rapide du panache.

Conclusion

Ces simulations sur la pénétration des électrons dans la cible permettent de soulever quelques interrogations. La première concerne la possibilité en PED qu’un échauffement inhomogène de la cible localisé sous la surface (*subsurface boiling effect* en anglais) se produise entraînant des conséquences néfastes pour la morphologie de

surface des films. Un second point concerne la profondeur de pénétration des électrons très importante dans la cible. Par exemple, pour une population d'électrons de 10 keV bombardant la cible, il faut environ $2 \mu\text{m}$ pour en absorber 90%. À titre de comparaison, en PLD, avec une source laser UV ($\lambda=248 \text{ nm}$) et pour une cible d'oxyde de zinc dont le coefficient d'absorption α est d'environ $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à cette longueur d'onde, 90% des photons sont absorbés sur 380 nm. Cette estimation se base sur une absorption de type BEER-LAMBERT en négligeant la réflectivité, mais néanmoins permet de se donner des ordres de grandeur et montre que le volume d'interaction est bien différent en PLD et en PED. Ceci a deux conséquences importantes sur le procédé:

- I. Un volume d'interaction aussi grand peut engendrer une quantité de matière évaporée importante et donc des taux de dépôts élevés en PED si la densité volumique de puissance est importante.
- II. La congruence d'une méthode d'ablation pulsée n'est obtenue que si la longueur de diffusion thermique (l_T) est inférieure à la profondeur d'absorption de l'énergie [10]. Typiquement pour le ZnO, $l_t \approx 2 \mu\text{m}$ compte tenu de la durée assez longue de l'impulsion en PED. l_T est donc similaire à la profondeur typique de pénétration en PED; la question de la congruence de la technique PED se pose alors.

Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, une simulation de l'évolution de la température de la cible soumise au bombardement électronique a été entreprise.

3.1.4 Simulation de la température de la cible

Afin de déterminer l'évolution de la température de la cible pendant et après le bombardement, il faut une connaissance assez précise du faisceau d'électrons en termes d'énergie, de courant et de durée d'impulsion. Ces données ont été mesurées pour un canon à électrons totalement similaire à celui de notre étude [66] par une coupe de FARADAY directement en lieu et place de la cible. La distribution en énergie du faisceau est complexe et, pour les besoins de la simulation, un modèle simplifié basé sur ces mesures a été développé. Une impulsion du faisceau est décomposée en trois populations d'électrons:

- I. Un premier groupe d'électrons (population A) dont l'énergie moyenne est 10.5 keV (entre 5 et 16 keV). Ce groupe totalise un courant de 180 A.
- II. Le second groupe d'électrons (population B) est moins énergétique, avec en moyenne 3.4 keV (entre 1.8 keV et 5 keV) mais totalise un courant un peu plus fort de 220 A.
- III. Enfin, le dernier groupe d'électrons (population C) est le moins énergétique avec des énergies inférieures à 1.8 keV, mais en contre partie ces électrons totalisent le plus fort courant avec 400 A.

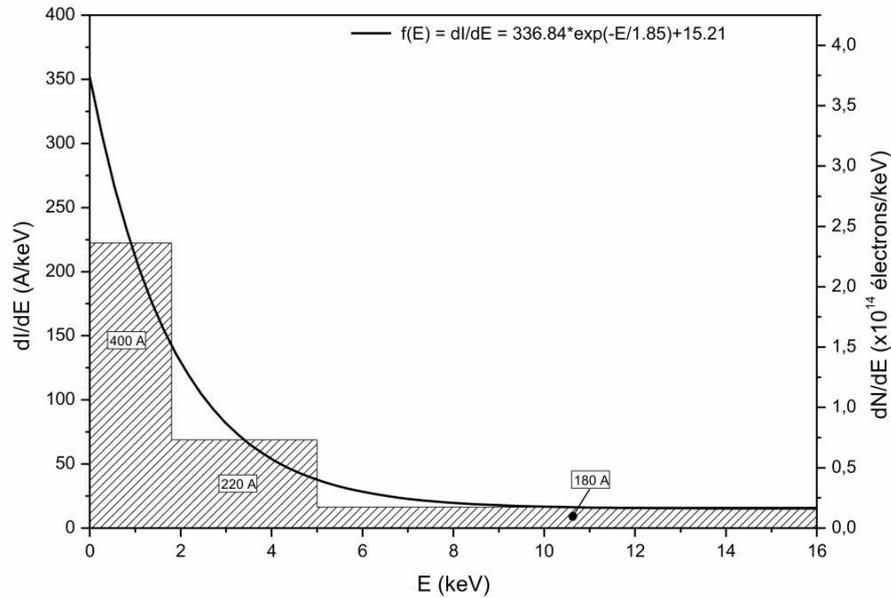


Figure 3.4 Distribution en énergie des électrons composant le faisceau.

Capacité calorifique à l'état solide et à pression constante	C_{ps}	522.3 J/K/kg
Capacité calorifique à l'état vapeur et à pression constante	C_{ps}	20.78 J/K/kg
Masse volumique à l'état solide	ρ_s	5630 kg/m ³
Masse volumique à l'état vapeur	ρ_v	3.64 kg/m ³
Conductivité thermique à l'état solide	K_s	15 W/m/K
Conductivité thermique à l'état vapeur	K_v	2 W/m/K
Température de fusion	T_f	2250 K
Température de vaporisation	T_v	2310 K
Enthalpie de sublimation	L_s	8630×10^3 J/Kg

Table 3.1 Caractéristiques thermo-physiques de la cible de ZnO utilisée dans cette étude.

Pendant la durée totale de l'impulsion, ces 3 populations se succèdent dans cet ordre. La durée de l'impulsion est de 180 ns, c'est environ la durée de la chute de potentiel à la cathode. Les électrons rapides (A) apparaissent les premiers de 0 à 60 ns, puis viennent les électrons moyens (B) de 60 à 120 ns, enfin, les électrons lents (C) de 120 à 180 ns. Ainsi, les électrons les plus énergétiques sont les premiers et les moins nombreux, et les électrons les plus lents sont les derniers et les plus nombreux.

L'évolution de la température de la cible a été calculée numériquement en résolvant l'équation de propagation de la chaleur dans le matériau (dont les caractéristiques

sont reportées dans le tableau 3.1) en fonction de la profondeur z et du temps t [67–68]:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} \right) = P(z,t) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K(T) \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right) \quad (3.9)$$

C_p , ρ et K sont respectivement la chaleur spécifique, la densité et la conductivité thermique du matériau. Le terme source de chaleur, noté $P(z,t)$, est donc composé des trois parties reliées aux populations A, B et C. Pour évaluer ce terme source, il faut déterminer la densité de puissance volumique $P_{A,B,C}$ que chaque groupe A, B et C apporte à la cible.

$$P_{A,B,C} = \frac{I_{A,B,C} \times E_{A,B,C}}{\pi r^2 h_{A,B,C}} \quad (3.10)$$

Dans cette formule, $I_{A,B,C}$ représente le courant de chaque population (en A), $E_{A,B,C}$ est l'énergie en keV de chaque électron appartenant au groupe A, B ou C, r est le rayon de la zone d'impact du faisceau sur la cible ($r = 1$ mm) et enfin $h_{A,B,C}$ est la profondeur la plus probable atteinte par les électrons de chaque population. Nous connaissons déjà $I_{A,B,C}$ et $E_{A,B,C}$, le logiciel Casino permet de connaître $h_{A,B,C}$. La figure 3.5 présente le nombre d'électrons en fonction de la profondeur où ils se thermalisent pour les 3 groupes A, B, C. Le maximum de chaque distribution nous indique la valeur de la profondeur la plus probable où s'arrêtent les électrons, ie

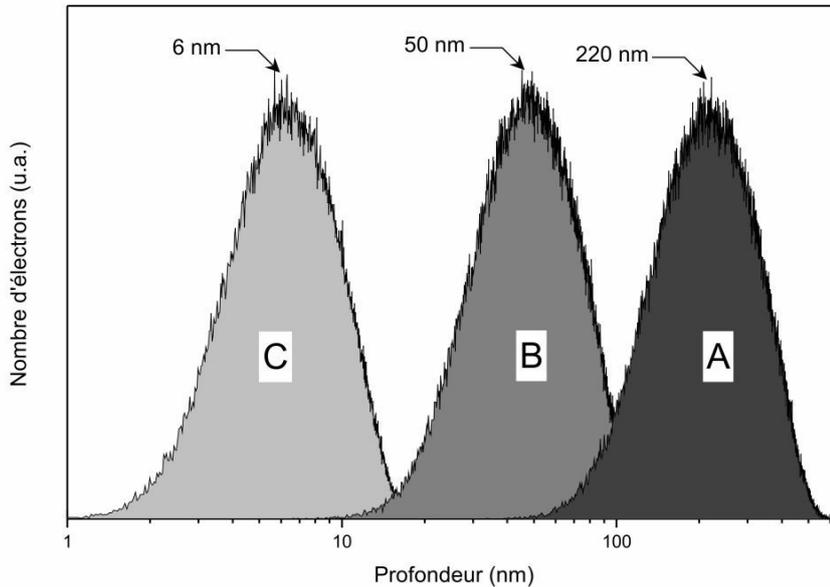


Figure 3.5 Distribution du nombre d'électrons en fonction de la profondeur pour les 3 populations considérées.

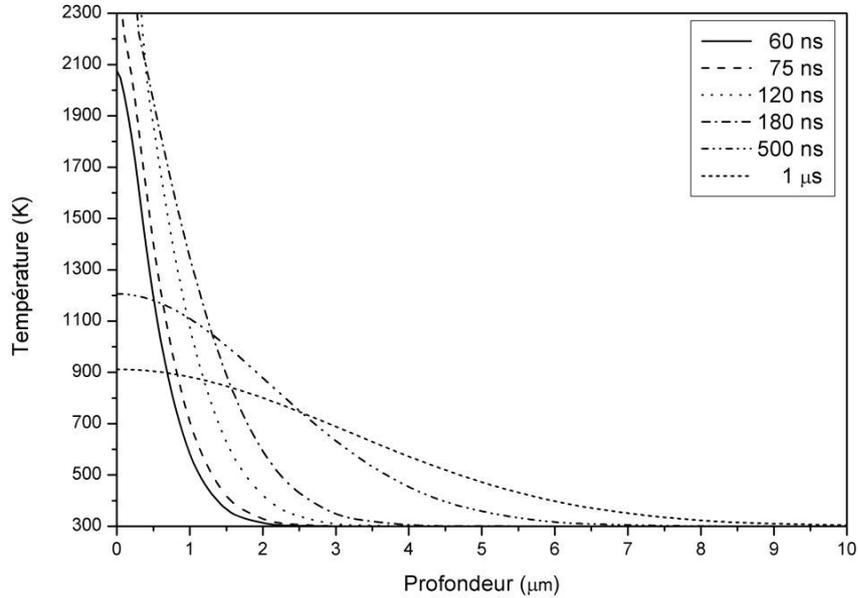


Figure 3.6 Température de la cible en fonction de la profondeur pour différents délais après le début du bombardement. (60 ns: fin du groupe A, 75 ns: début de l'évaporation, 120 ns: fin du groupe B, 180 ns: fin du groupe C).

$h_{A,B,C}$. Cette profondeur est donc de 220 nm, 50 nm et 6 nm respectivement pour les électrons des groupes A, B et C.

La puissance P est donc maintenant connue et la répartition des électrons en profondeur également grâce aux données de la figure 3.3. L'équation 3.9 n'a pas de solution analytique; nous avons utilisé le logiciel ComSol pour la résoudre par une méthode d'éléments finis. La résolution nous donne la température de la cible en fonction du temps et de la profondeur. Ces résultats sont rassemblés sur la figure 3.6. On constate que le point le plus chaud se situe à la surface et que la température décroît avec la profondeur. 1 μ s après le bombardement, la zone affectée thermiquement s'étend sur près de 10 μ m. Le résultat présenté sur cette figure permet en outre de confirmer le fait qu'il n'y a pas d'échauffement plus important sous la surface et que le phénomène d'explosion n'est pas à craindre. Ceci s'explique par les densités volumique de puissance des 3 groupes. En effet, le groupe A contient les électrons les plus rapides, avec ses 180 A, sa puissance est de 1.9×10^6 W, alors que les électrons C n'apportent que 3.6×10^5 W. Cependant, le volume dans lequel se répartit la puissance du groupe A est bien plus grand que celui du groupe C car $h_A \gg h_C$ et aussi dû au phénomène d'élargissement de la distribution en profondeur des électrons (*range straggling*), ce qui explique l'efficacité des électrons C: moins énergétiques, mais beaucoup plus nombreux dans un volume plus petit.

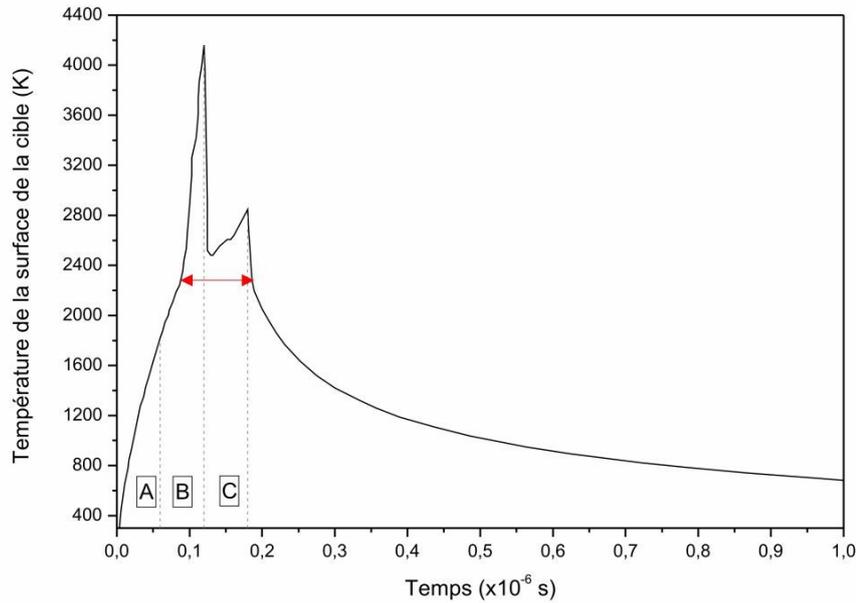


Figure 3.7 Température à la surface de la cible en fonction du temps.

L'évolution de la température de la surface en fonction du temps est présentée sur la figure 3.7. On distingue clairement le rôle de chaque groupe. Les électrons *A* permettent à la cible d'atteindre son point de fusion puis de vaporisation pendant les 60 premières nanosecondes. La population *B* entretient cette phase vapeur pendant laquelle a lieu l'ablation. Lorsque la population *C* intervient, la température chute brusquement du fait de la plus faible énergie apportée par ces électrons, mais se maintient au-dessus du point de vaporisation jusqu'à la fin de l'impulsion. La durée de la phase vapeur est d'environ 100 ns (flèche sur le graphique 3.7). Les électrons du groupe *C* ont leur importance dans le processus d'ablation comme le montre la figure 3.8. Ce graphique présente l'évolution de la température à la surface de la cible si le faisceau ne comprenait que les groupes *A* et *B*. Dans ce cas, la durée de la phase vapeur est réduite à 74 ns. Durant la première phase du bombardement électronique, la cible est chauffée à une vitesse de 25 K/ns. L'évolution de la température au cours du temps et en fonction de la distance sous la surface indique qu'une zone d'une profondeur de 300 nm environ dépasse la température de vaporisation pendant une impulsion du faisceau d'électrons.

Dans le cas PLD, des simulations du même type ont montré que dans le cas d'un laser KrF, pour des fluences comprises entre 1.5 et 2.5 J/cm², les profondeurs fondues sont de 30 à 55 nm [13]. Pour des fluences inférieures à 0.7 J/cm², le comportement est plus du type évaporation qu'ablation, alors qu'au-dessus de 3 J/cm², des effets de surchauffement ont été constatés dans les simulations et observés expérimentalement par imagerie sur la surface de la cible. Ces effets ont été reliés au fait que la

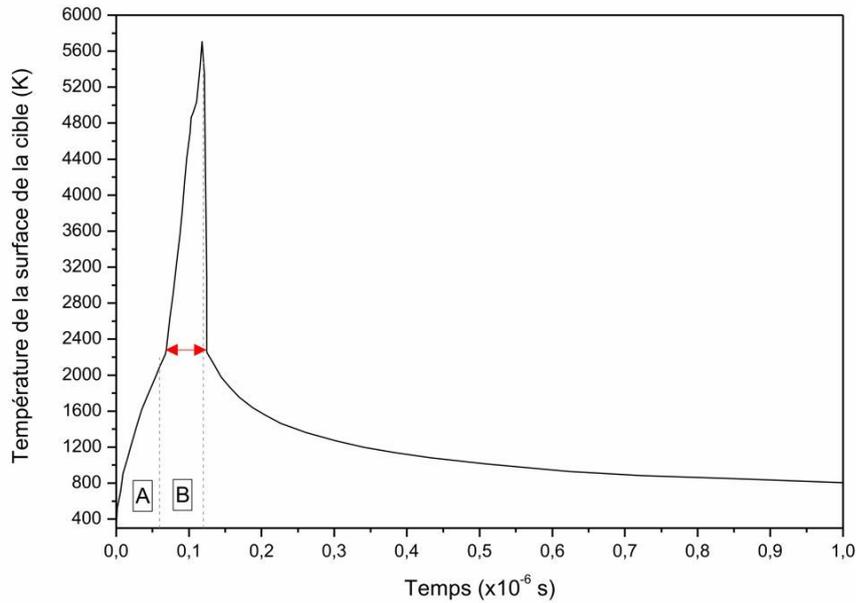


Figure 3.8 Température à la surface de la cible en fonction du temps sans la contribution des électrons lents.

qualité de la structure cristalline des films minces de ZnO se dégrade à partir de ces fluences [13].

Conclusion

La simulation de l'évolution de la température de la cible en fonction de la profondeur et du temps a permis de montrer, à partir d'un modèle simplifié de la distribution énergétique du faisceau d'électrons, que les phénomènes de type suréchauffement local sous la surface ne sont a priori pas à craindre en PED. Ceci est dû aux électrons peu énergétiques de l'impulsion qui sont absorbés sur une faible profondeur et permettent de chauffer la surface de la cible. Ces résultats sont à confirmer lors de l'étude des films minces par PED. De plus, la simulation montre que la profondeur de la zone fondue en PED (300 nm) est beaucoup plus importante qu'en PLD (55 nm) [13] très certainement à cause de la grande profondeur de pénétration et de la durée de l'impulsion 6 fois plus longue en PED. D'ores et déjà, des mesures d'épaisseur de films minces (PED) par RBS indiquent que les taux de dépôt sont de 0.5 Å/impulsion en moyenne contre 0.1 Å/impulsion en PLD pour des conditions de distance cible-substrat, pression de gaz ambiant et fluences du même ordre de grandeur. Mais les considérations ci-dessus ne tiennent pas compte de la distribution angulaire des espèces dans la plume qui peut être différente en PLD et PED. Ce n'est qu'une tendance.

En revanche, ces calculs ne permettent pas de conclure sur l’aspect congruence de la technique PED car le modèle ne prend pas en compte un possible effet d’écrantage du plasma par absorption du faisceau d’électrons comme c’est le cas en PLD. Un tel écrantage réduit de manière significative la durée efficace de l’impulsion et donc la longueur de diffusion thermique l_T , en faveur de la condition $l_T < \delta$ pour une évaporation congruente (δ est la longueur caractéristique d’absorption de l’énergie du faisceau). Une étude spectroscopique du plasma d’ablation permettra d’en apprendre davantage.

3.2 Propagation du panache

En ablation laser, l’évaporation du matériau cible se produit pour une très large gamme de densité de puissance instantanée allant de 10^3 à 10^{21} W/cm² [9]. Il y a plusieurs régimes physiques dans cet intervalle. Pour les densités de puissance relativement faibles ($< 10^6$ W/cm²), la vapeur produite à la surface de la cible est ténue et globalement transparente. Quand la fluence augmente, la vapeur est de plus en plus dense. Entre 10^7 et 10^{10} W/cm² (suivant la longueur d’onde du laser), la vapeur devient partiellement ionisée et absorbe une partie de l’énergie du faisceau laser incident. C’est la formation du plasma. L’énergie absorbée est convertie en énergie interne du plasma qui – à son tour – consomme cette énergie en rayonnant (ces radiations thermiques peuvent également chauffer la cible [69]) et en énergie hydrodynamique: l’expansion du plasma se produit perpendiculairement à la surface de la cible.

En comparaison d’autres méthodes de dépôts par voie physique comme l’évaporation ou la pulvérisation cathodique, l’ablation par faisceau laser pulsé produit des plasma dont les espèces sont énergétiques (plusieurs dizaines d’eV) [11]. Cela confère aux espèces une grande mobilité quand elles atteignent le substrat et permet d’obtenir des couches minces avec d’excellentes propriétés cristallines.

En PED, il y a également formation d’un panache au cours du bombardement. À l’œil nu, le panache apparaît comme une zone très brillante située entre la surface de la cible et l’extrémité du capillaire diélectrique (environ 70 mm³). Le type d’espèces dans le plasma (molécules, atomes, ions) et leur niveau d’excitation, leur énergie, ont des conséquences sur la morpho-structure et la composition des films minces. C’est pourquoi les plumes d’ablation PLD et PED ont fait l’objet d’une étude détaillée par spectroscopie optique d’émission et par imagerie rapide.

3.2.1 Étude spectroscopique de la plume d'ablation

3.2.1.1 Les espèces présentes dans la plume

Dans les conditions de dépôt de couches minces, que ce soit par ablation laser ou par ablation par faisceau pulsé d'électrons, la cible est en constante rotation pour éviter toute formation d'un cratère trop profond qui nuirait à la propagation du plasma. C'est pourquoi, dans toutes les expériences de spectroscopie d'émission optique, les spectres recueillis sont le résultat de plusieurs accumulations de mesures dans les mêmes conditions afin non seulement d'améliorer le rapport signal sur bruit mais aussi d'obtenir une représentation statistique du processus d'ablation.

Les espèces du plasma produit par laser

La figure 3.9 présente les spectres d'émission optique du panache d'ablation dans le cas de l'ablation par faisceau laser pulsé d'une cible de ZnO. La lumière a été collectée par une fibre optique placée à 2.5 mm de la cible. La fluence laser est ajustée à 2.8 J/cm^2 avec une tache focale d'environ $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Il s'agit de valeurs classiques et optimisées pour ces paramètres d'après la littérature [29, 70] conduisant à des couches minces avec très peu de gouttelettes.

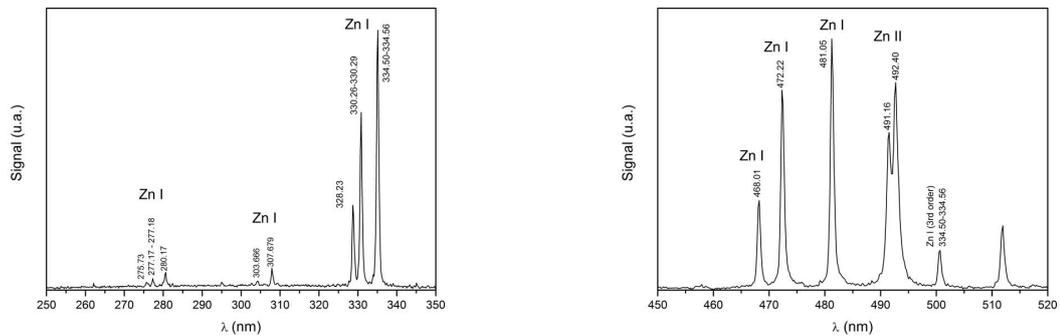


Figure 3.9 Spectres d'émission optique d'un plasma d'ablation de ZnO en PLD.

On constate la présence de raies d'émissions attribuées à des atomes de zinc (Zn^*), ainsi qu'à des ions zinc (Zn^{+*}) excités. En revanche, aucune raie relative à l'oxygène ni de bandes moléculaires du ZnO n'ont été observées dans ces conditions. La figure 3.10 représente le diagramme de GROTRIAN partiel du zinc [71]. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a déjà été publié sur la spectroscopie d'émission optique

d'un plasma de ZnO produit par laser [72–76]. Cependant, certains auteurs rapportent la présence de raies atomiques de l'oxygène [72] en utilisant des fluences laser très élevées (20 J/cm^2).

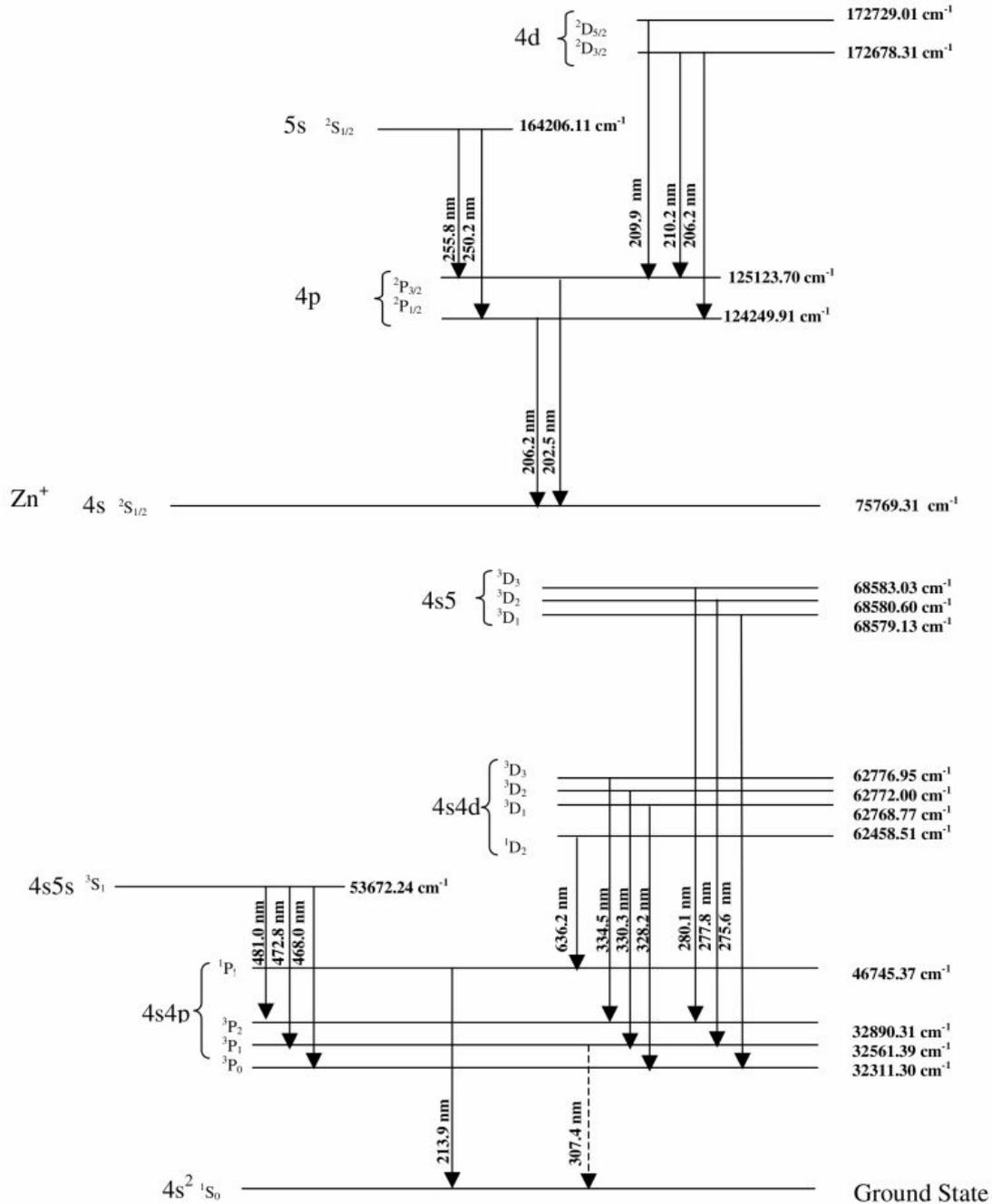


Figure 3.10 Niveaux d'énergie du zinc neutre et ionisé et les transitions radiatives observées [71].

Les espèces du plasma d'ablation produit par le faisceau d'électrons

La figure 3.11 présente les spectres d'émission optique du panache d'ablation dans le cas de l'ablation par faisceau pulsé d'électrons d'une cible de ZnO. La lumière a été collectée par une fibre optique placée à 2 mm de la cible.

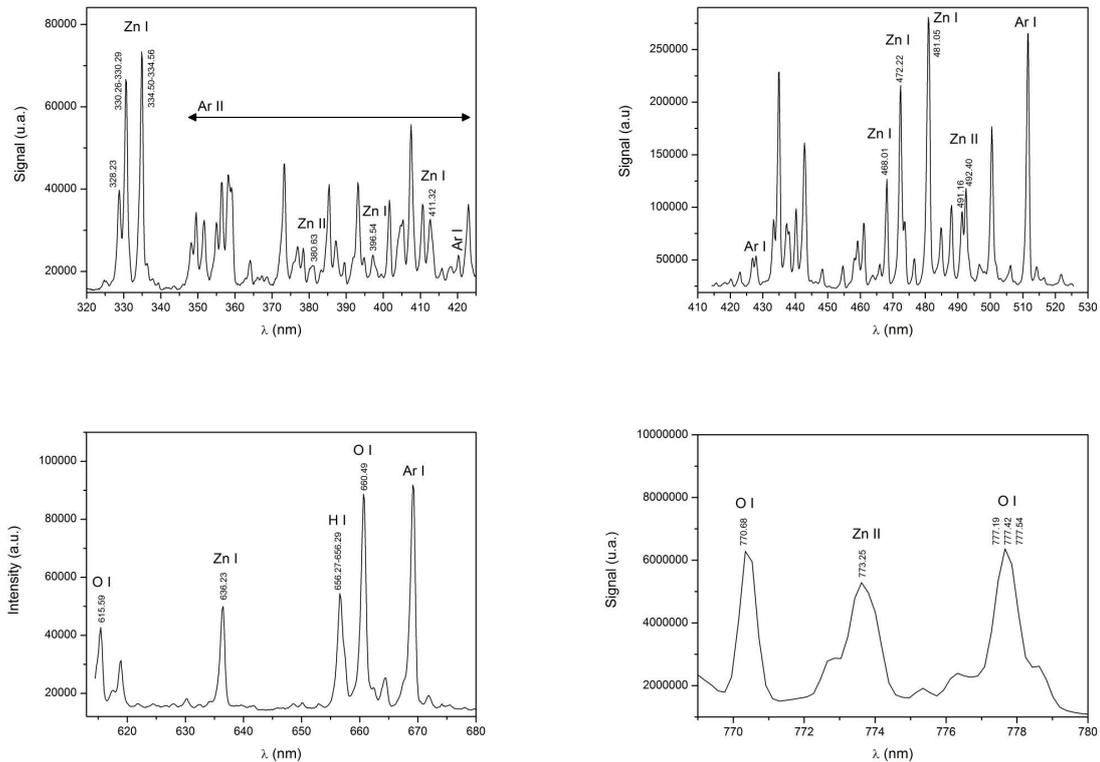


Figure 3.11 Spectres d'émission optique du plasma d'ablation PED d'une cible de ZnO.

Des raies d'émissions attribuées à des atomes de zinc et d'oxygène excités (Zn^* et O^*), ainsi qu'à des ions zinc Zn^{+*} sont visibles. L'excitation du gaz ambiant est aussi très visible avec énormément de raies d'émission des ions argon (Ar^+) ainsi que quelques raies dues aux Ar^{2+} et Ar^* . En revanche, on ne note pas la présence d'ions oxygène ni de bandes moléculaires du ZnO. Certaines études menées sur une cible de fer avec une décharge de type channelspark dans l'argon indiquent même des raies associées à des ions Ar^{3+} [22]. Pour les canons à électrons fonctionnant dans un autre gaz que l'argon, comme l'azote par exemple, des raies de N^+ , N^{2+} sont visibles [77]. La propagation du faisceau d'électrons implique l'ionisation du gaz ambiant

pour maintenir la focalisation, c'est pourquoi les raies d'argon sont si visibles dans le spectre d'émission de la plume d'ablation. En terme d'intensité, l'argon domine même pendant les 300 premières nanosecondes après le début du plasma [21, 78]. Sur la figure 3.12, deux spectres – l'un acquis 100 ns après le bombardement de la cible par les électrons et l'autre 2 μ s après – montrent également que certaines raies d'argon sont encore visibles bien après la fin de l'impulsion. À priori, ces atomes d'argon ne doivent leur excitation qu'aux collisions avec les espèces de la plume qui se propagent vers le substrat [31].

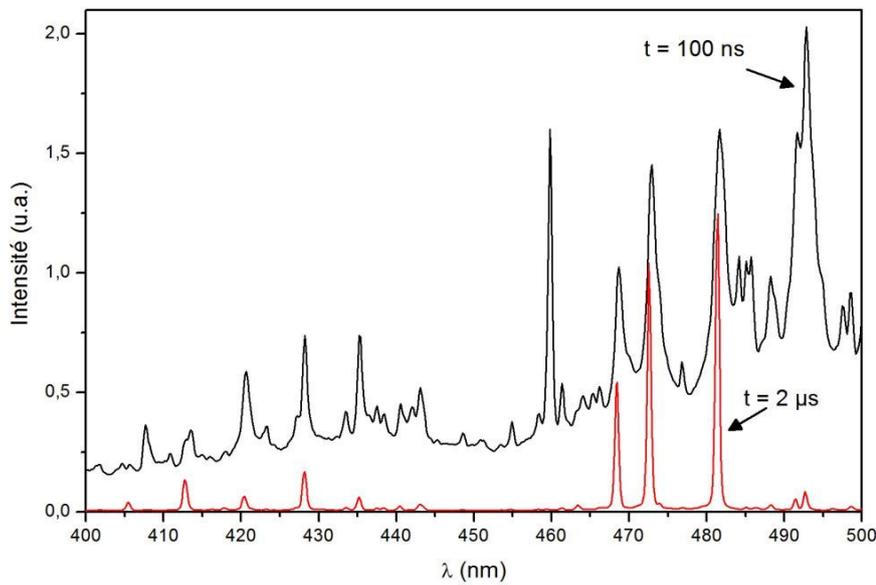


Figure 3.12 Deux spectres d'émission acquis au début de l'expansion du plasma (100 ns) et après un délai de 2 μ s en PED.

Conclusion

Les espèces présentes dans les plasmas d'ablation induits par bombardement électronique ou par irradiation avec un faisceau laser peuvent donc se résumer en quelques points [79]:

- I. les ions observés sont des ions Zn^+ dans les deux cas
- II. pas de bandes moléculaires liées à la présence de molécules ZnO excitées
- III. le multiplet de l'oxygène à 777 nm n'est visible qu'en PED
- IV. émission importante de l'argon dans le cas PED et absente en PLD.

À part l’émission importante de l’argon simplement liée à la propagation du faisceau d’électrons en PED, les plasmas d’ablation PLD et PED ont des niveaux d’excitation similaires. Si l’on se base sur la puissance du faisceau d’électrons évaluée à la section 3.1.4, la fluence de chaque tir du canon à électrons est estimée à environ 2.6 J/cm^2 . Cette valeur est très proche de la fluence utilisée dans nos expériences en PLD ($\sim 2.8 \text{ J/cm}^2$). Il semble donc que la nature du faisceau d’énergie (photons ou électrons) n’influe pas drastiquement sur le niveau d’excitation du plasma, pourvu que les densités d’énergie apportées soient comparables. On peut s’attendre à des propriétés similaires pour les espèces des plumes PLD et PED, notamment au niveau de leur énergie. Cependant, on remarque que le multiplet de l’oxygène – visible en PED – ne s’observe en PLD que pour des fluences élevées, de l’ordre de 20 J/cm^2 [72]. Cette émission des atomes d’oxygène excités a été expliquée comme la conséquence d’une recombinaison ion-électron à 3 corps. Dans ce type de recombinaison, un ion est neutralisé par un électron durant une collision avec un troisième corps et conduit à un atome neutre dans un état excité [72, 80].

3.2.1.2 Temps de vol et énergie cinétique des atomes et des ions du panache

Cinétique des espèces du plasma en PLD

Étant donnée la différence de mobilité entre les ions et les électrons présents dans le panache d’ablation, l’évolution des espèces chargées dans l’espace au cours du temps peut être grandement influencée par les champs électriques auto-générés dans le plasma. Il s’avère nécessaire de connaître comment se comportent les espèces de la plume, notamment leur vitesse. Des études récentes mettent en évidence le lien direct qui existe entre l’énergie cinétique des espèces de la plume et la qualité cristalline des couches minces obtenues [81–83].

La spectroscopie d’émission optique résolue temporellement et spatialement permet d’évaluer la vitesse des espèces présentes dans la plume. La méthode consiste à collecter la lumière issue du plasma à différentes positions le long de l’axe de propagation de la plume. Pour chaque zone, l’intensité des raies spectrales associées à des états excités des atomes et des ions du plasma est relevée. Plusieurs acquisitions sont réalisées en augmentant le délai entre le tir laser et le déclenchement de la caméra. De cette manière, l’évolution temporelle de l’intensité d’une raie d’émission peut être obtenue pour une distance fixe entre la cible et le substrat.

Des expériences ont été menées lors de l'ablation d'une cible de ZnO à une fluence de 2.7 J/cm^2 sous un vide résiduel de $2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. La fente d'entrée du spectromètre est réglée à $20 \mu\text{m}$. Le temps d'intégration de la caméra est fixé à 50 ns et le délai entre le début du plasma et le déclenchement de l'acquisition varie de 0 ns à $2 \mu\text{s}$. Le « zéro » temporel indiqué sur les figures correspond au début de l'émission optique du plasma détectée grâce à une photodiode rapide.

La figure 3.13 présente l'évolution temporelle de l'intensité de la transition $4^3\text{P}_2-5^3\text{S}_1$ à 481.1 nm du zinc atomique (Zn I) pour des distances croissantes par rapport à la cible. Chaque jeu de données (à 2.5 mm , 4.5 mm , 6.5 mm et 8.5 mm) est normalisé à son propre maximum pour bien faire apparaître la position du pic d'intensité. D'après ces mesures, le temps qui sépare 2 maxima d'intensité aux positions 2.5 mm et 8.5 mm permet d'estimer la vitesse des atomes de zinc à $12.3 \times 10^3 \text{ m/s}$.

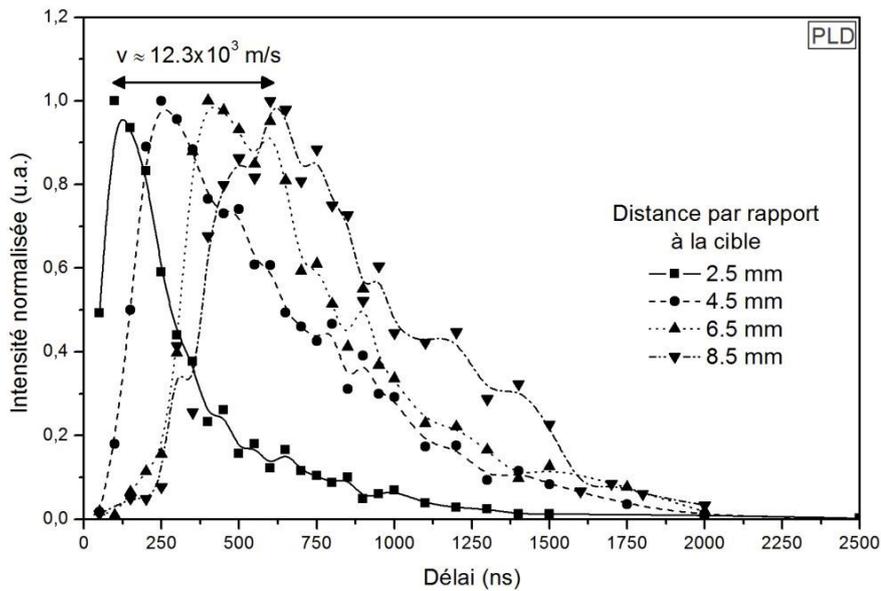


Figure 3.13 Temps de vol du Zn I pendant l'ablation d'une cible de ZnO par PLD sous vide.

De la même façon, un suivi de l'intensité de l'émission de la raie $4^2\text{D}_{3/2}-4^2\text{F}_{5/2}$ à 491.2 nm permet d'évaluer la vitesse des ions zinc (Zn II) à $24 \times 10^3 \text{ m/s}$. Ces données sont présentées sur le graphique de la figure 3.14. Ces valeurs sont très proches de ce que l'on retrouve dans la littérature que ce soit pour l'ablation de cibles métalliques ou isolantes [32, 84–85]

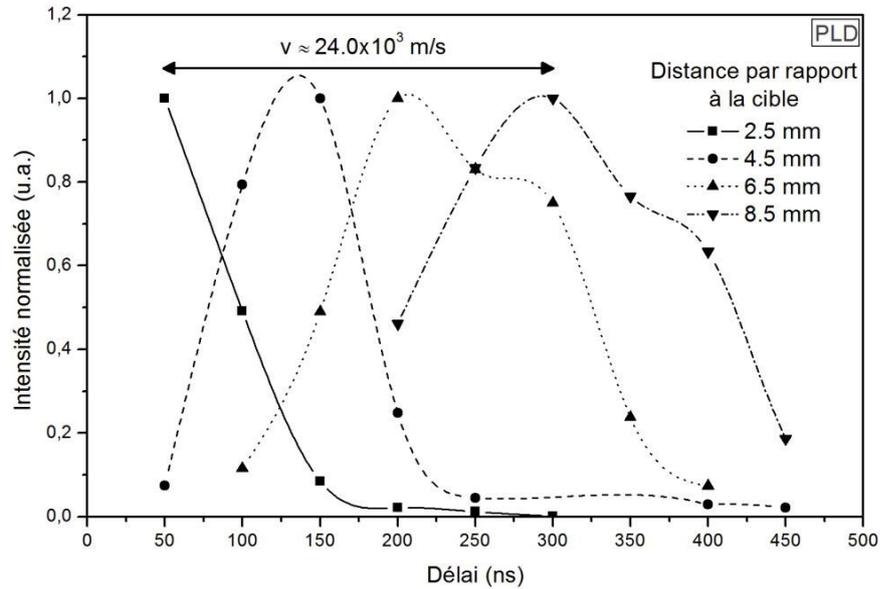


Figure 3.14 Temps de vol du Zn II pendant l'ablation d'une cible de ZnO par PLD sous vide.

Les ions voyagent environ deux fois plus vite que les atomes neutres. Cela s'explique en distinguant deux phases dans l'évolution d'un plasma créé par laser. Durant la première phase de l'ablation, le laser chauffe la cible et une vapeur très dense et ionisée se forme à proximité de la surface de la cible. La seconde phase est une phase de recombinaison du plasma qui se propage. Pendant la première phase (figure 3.15), les électrons s'éloignent rapidement de la cible en direction du substrat. Les atomes neutres et ionisés quant à eux se déplacent beaucoup plus lentement étant donné leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons ($m_{\text{Zn}} \approx 1 \times 10^5 m_{\text{electron}}$). Il se forme alors un champ électrique entre la surface de la cible et les électrons qui s'éloignent. Les ions sont attirés vers les électrons en même temps qu'ils subissent leur propre répulsion coulombienne. Ils quittent la surface de la cible plus rapidement que les neutres. Au fur et à mesure que les ions avancent, ils finissent par se recombiner avec les électrons en atomes neutres [73]. On peut le voir sur la figure 3.16 pour une zone d'observation située à 4.5 mm de la cible. Le signal associé aux ions zinc augmente et atteint son maximum vers 125 ns puis décroît alors que le signal associé aux zinc neutre augmente et atteint son maximum un peu après 250 ns.

Afin de comparer ce qui se passe en PLD à ce qui se passe en PED, les vitesses des ions et des neutres ont également été mesurées durant l'ablation d'une cible de ZnO par PLD sous une pression d'argon égale à 1.4×10^{-2} mbar. La présence de ce gaz peut

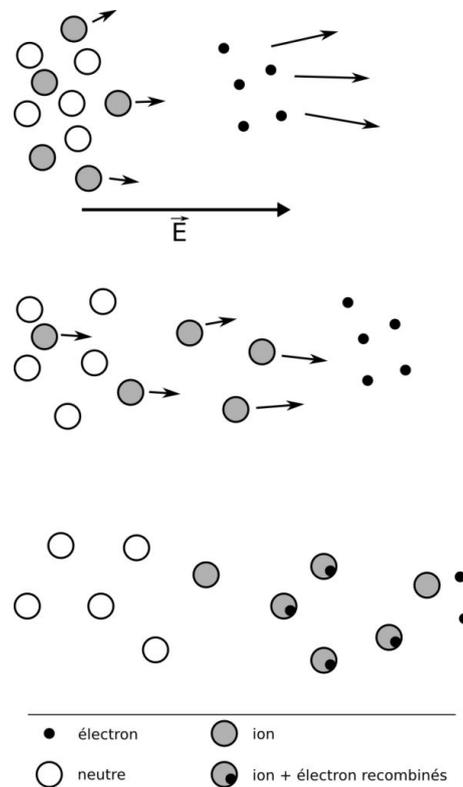


Figure 3.15 Représentation schématique du processus d'accélération des ions.

entraîner des collisions entre les espèces de la plume et les atomes de gaz ambiant. Ces collisions peuvent conduire à différents phénomènes:

- I. Le ralentissement des espèces du panache. Ceci induit une baisse de l'énergie cinétique des espèces. La mobilité des atomes qui arrivent alors à la surface du substrat est diminuée ce qui peut jouer sur la qualité cristalline des films [81–82].
- II. Les composants de la cible ont des sections efficaces d'interaction différentes avec les atomes du gaz ambiant. Pour des vitesses de propagation équivalentes au début de l'expansion de la plume, ces espèces peuvent subir un nombre différent de collisions. Les vitesses des espèces sont alors différentes ainsi que leur distribution angulaire, conduisant ainsi à des écarts de composition du film mince par rapport à la composition de la cible si celle-ci est constituée de plusieurs composants [86].
- III. Des phénomènes d'agrégation en phase gazeuse peuvent donner lieu à la formation de particules (diamètre de plusieurs dizaines de nanomètres) dans la plume. Ces particules se déposent alors à la surface du substrat et forment une couche mince rugueuse [87].

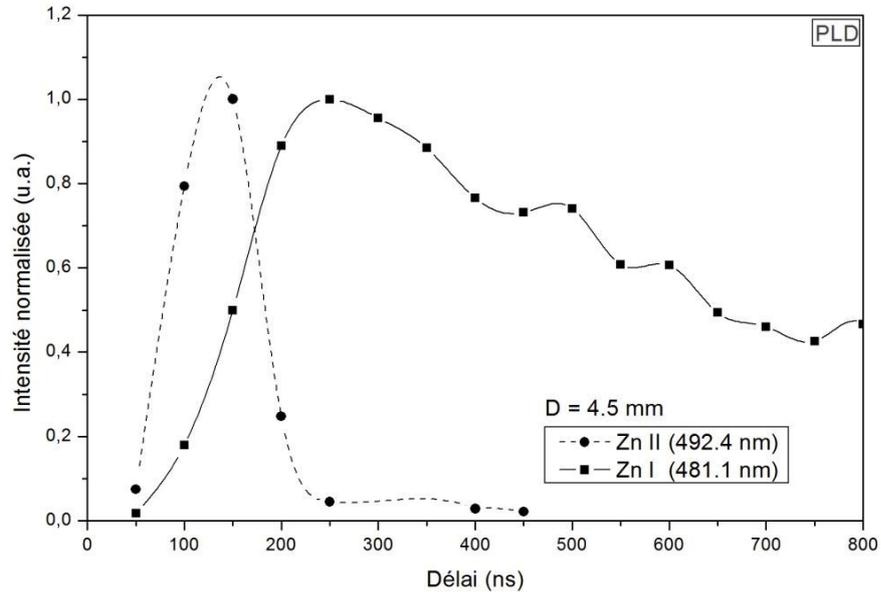


Figure 3.16 Évolution des intensités des raies Zn II et Zn I en fonction du temps à une distance de 4.5 mm de la cible en PLD.

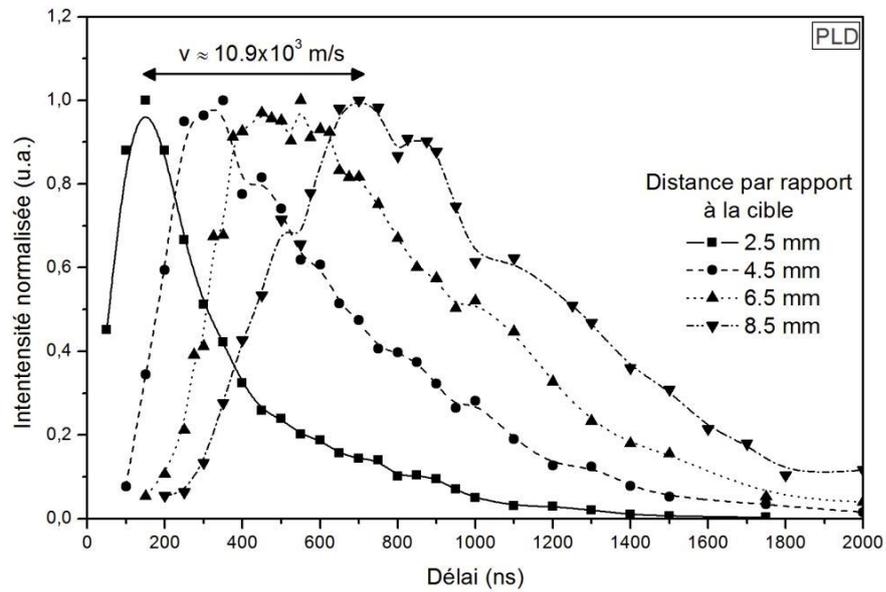


Figure 3.17 Temps de vol du Zn I pendant l'ablation d'une cible de ZnO par PLD sous 1.4×10^{-2} mbar d'argon.

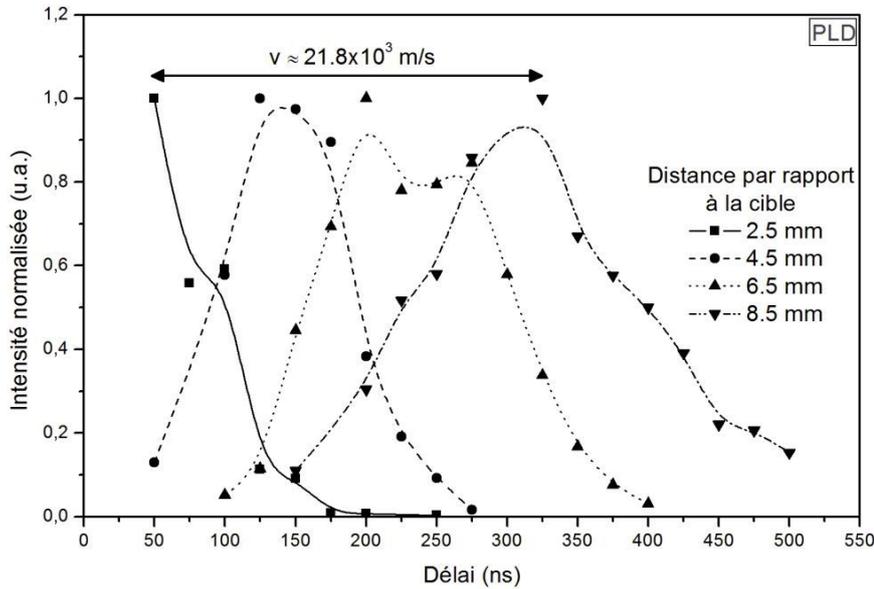


Figure 3.18 Temps de vol du Zn II pendant l'ablation d'une cible de ZnO par PLD sous 1.4×10^{-2} mbar d'argon.

Pour tous les points évoqués ci-dessus, la vitesse de propagation des espèces est un critère déterminant. Les figures 3.17 et 3.18 présentent les temps de vol pour les atomes de zinc et les ions zinc en PLD sous argon.

Les vitesses mesurées sont respectivement 10.9×10^3 m/s et 21.8×10^3 m/s. Ceci constitue une baisse d'environ 10% pour les neutres et les ions par rapport aux vitesses mesurées dans le vide. Le ralentissement est faible mais déjà visible à cette pression d'argon en PLD.

Cinétique des espèces du plasma en PED

La figure 3.19 présente l'évolution de l'intensité de la transition radiative associée au Zn I en fonction du temps et pour différentes positions de la fibre optique le long de l'axe de propagation. Les électrons du faisceau sont accélérés par une haute tension de -15 kV. Les paramètres de l'acquisition restent les mêmes que pour les expériences précédentes dans le cas PLD. Les résultats amènent plusieurs remarques. Tout d'abord au niveau de la vitesse des espèces déduite de ce graphique: 8×10^3 m/s pour les atomes de zinc. Il semble que les espèces neutres se propagent moins rapidement qu'en PLD. D'autre part, le maximum d'intensité d'émission – quand la fibre est placée à 3 mm de la cible – apparaît pour un délai de 1500 ns. Dans le cas PLD (figure 3.17), le maximum d'intensité intervient à 150 ns quand la fibre est à 2.5 mm

de la cible. En tenant compte de leur vitesse, cela veut dire que les espèces en PLD sont à 3 mm de la cible en seulement 600 ns. Il y aurait donc 900 ns d'écart entre PLD et PED alors que la différence entre les vitesses (10.9×10^3 et 8×10^3 m/s respectivement) n'impliquerait qu'un écart de 100 ns entre les maxima d'intensité PLD et PED à 3 mm de la cible. De plus, malgré des spectres peu bruités, avec des raies intenses et bien définies, l'évolution de l'intensité de la raie Zn I semble assez discontinue. La courbe à $z_0 + 6$ mm de la figure 3.19 présente deux maxima par exemple à 1440 et 2000 ns. Afin de mieux déterminer la dynamique du panache produit en PED, il faut donc utiliser le dispositif expérimental spécialement conçu pour avoir une meilleure résolution spatiale et un parfait contrôle temporel du déclenchement des acquisitions.

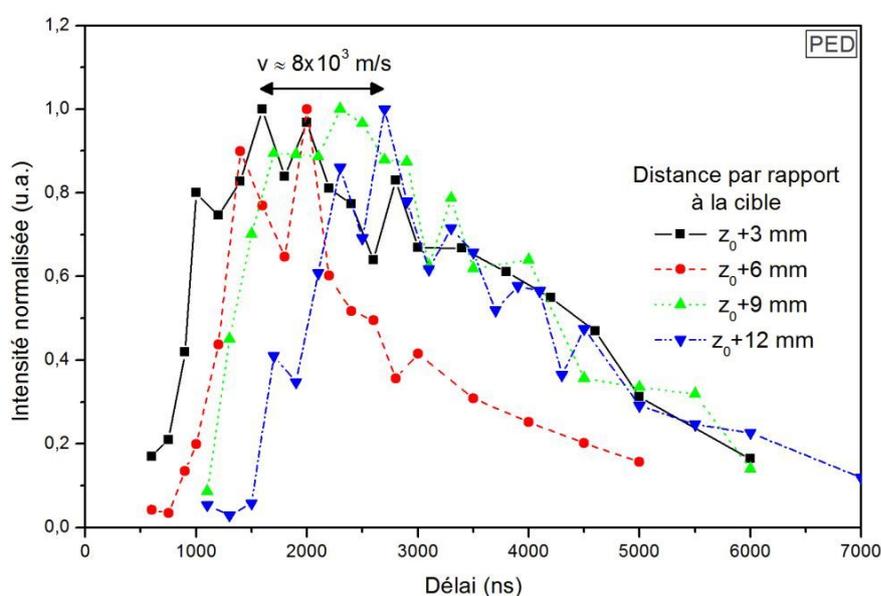


Figure 3.19 Temps de vol du Zn I pendant l'ablation d'une cible de ZnO par PED.

Les transitions ($4^3P_2-5^3S_1$) à 481.1 nm, ($4^2D_{3/2}-4^2F_{5/2}$) à 491.2 nm et ($5S_0-5P$) à 777.4 nm ont été choisies pour suivre l'évolution temporelle respective de Zn I, Zn II et O I. Chaque image permet d'avoir la répartition spatiale de l'intensité le long de l'axe de propagation entre la cible et le substrat. En faisant varier le délai avant de déclencher la caméra, il est possible d'obtenir l'évolution d'une transition radiative spécifique résolue en temps et dans l'espace. À cet égard, la figure 3.20 présente l'intensité en fonction de la distance à la cible, pour différents délais après le bombardement électronique et pour les trois espèces relevées dans la plume: les ions zinc, le zinc atomique et l'oxygène atomique. La zone d'observation est également schématisée au bas de la figure. La surface de la cible correspond à la distance 0 mm.

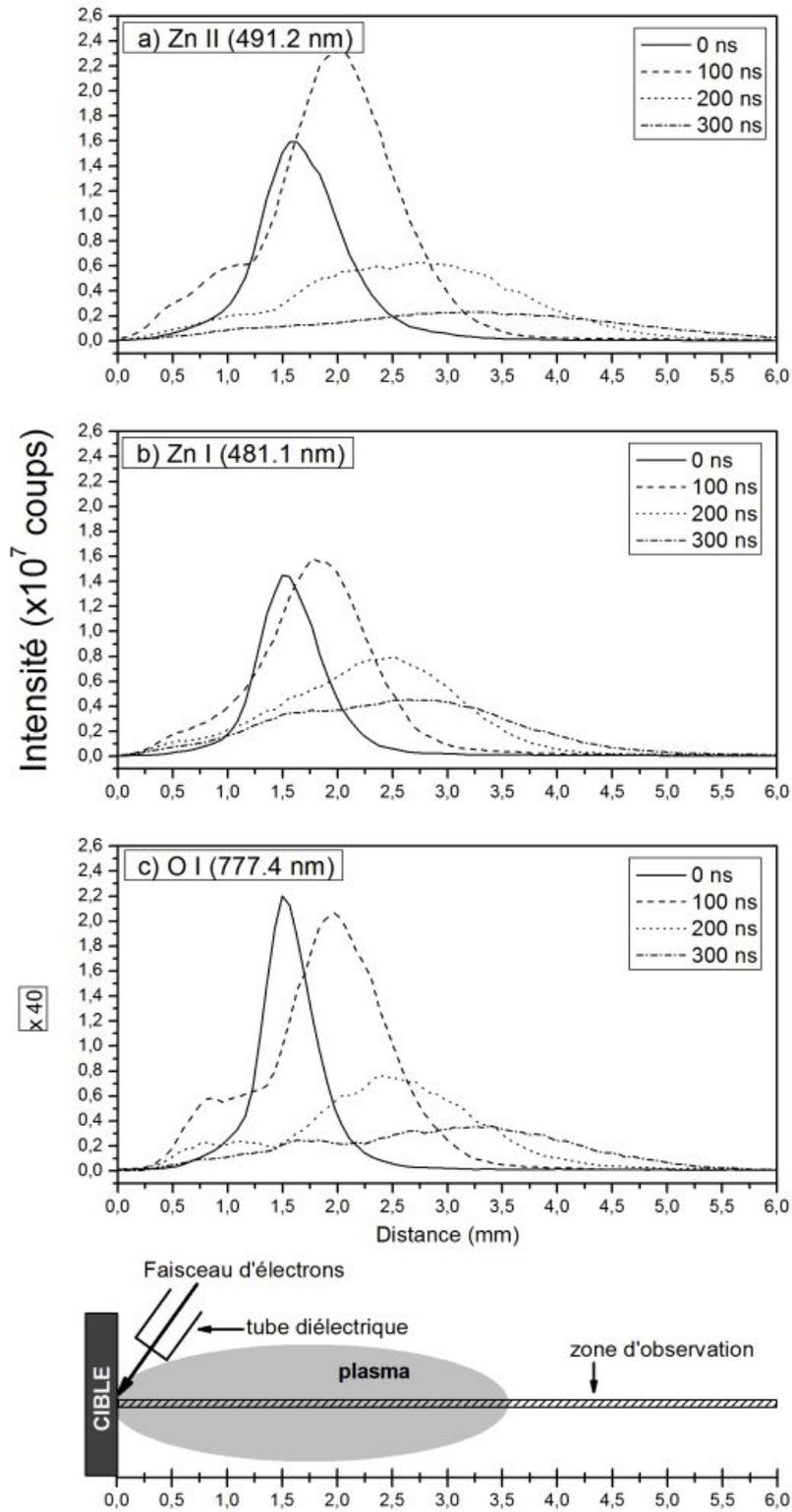


Figure 3.20 Intensités des raies d'émission du Zn II, Zn I et O I en fonction de la distance et pour des délais de 0 à 300 ns après le début du plasma.

Pour toutes les espèces, le front de l'intensité d'émission avance vers le substrat quand le délai augmente et l'intensité globale de l'émission atteint son maximum pour le délai 100 ns puis diminue petit à petit pour des délais plus longs.

Le maximum du signal d'émission correspond à la position la plus probable pour les atomes et les ions de la plume à un instant donné. La vitesse des ions et des atomes est donc évaluée en suivant la position de l'intensité maximum en fonction du délai imposé avant le déclenchement de la caméra (figure 3.21). Pour l'intervalle de vitesses considéré, les incertitudes dépendent principalement de la précision du déclenchement et par conséquent, la précision est d'autant meilleure que le délai est long. D'après les données de la figure 3.21, il est clair que les distance de propagation en fonction du délai pour les espèces atomiques (zinc et oxygène) sont très proches. Une régression linéaire sur ces points de données permet d'obtenir la vitesse des espèces. Les neutres se déplacent à la vitesse de $(4.7 \pm 0.2) \times 10^3$ m/s et $(5.7 \pm 0.2)^3$ m/s pour le zinc et l'oxygène respectivement. Les ions zinc quant à eux se déplacent à une vitesse de $(8.1 \pm 0.3) \times 10^3$ m/s soit 1.7 fois plus rapidement que les atomes de zinc et 1.4 fois plus rapidement que les atomes d'oxygène.

Pour des délais plus longs que 400 ns, on observe la naissance d'un second pic d'émission pour l'intensité des transitions radiatives associées aux zinc atomique et

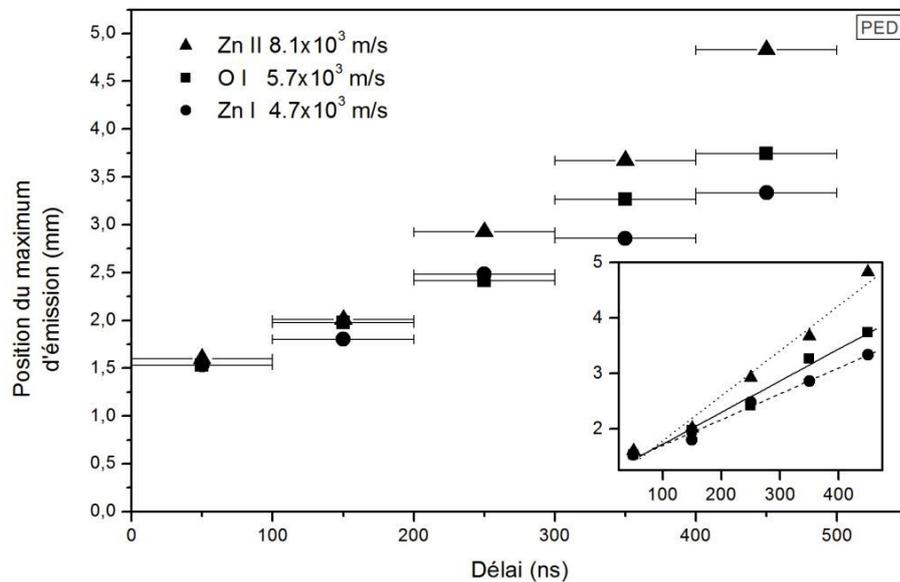


Figure 3.21 Position du maximum de l'intensité d'émission des raies d'émission en fonction du temps. La régression linéaire (en encart) permet d'obtenir les valeurs de vitesses.

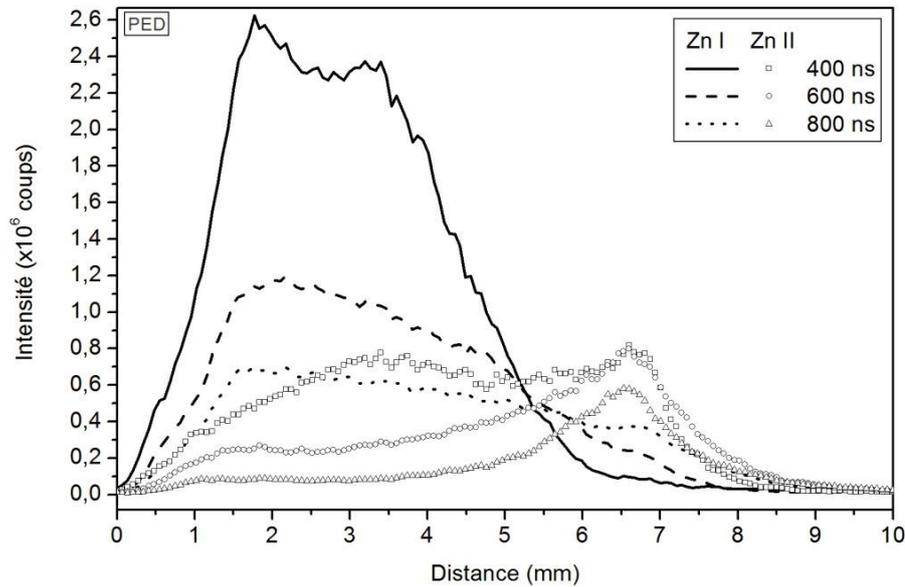


Figure 3.22 Réexcitation du Zn et du Zn⁺ à 6.5 millimètres de la cible.

aux ions zinc. Ce pic est situé à 6.5 mm de la surface de la cible (figure 3.22). C'est à cet endroit que se situe l'extrémité du capillaire diélectrique.

Alors que les électrons énergétiques qui composent le faisceau apparaissent durant les premières 180 ns [21], des électrons beaucoup plus lents, ayant des énergies trop faibles pour contribuer au processus d'ablation, continuent d'être issus de la cathode pendant des centaines de nanosecondes. Ceci intervient durant la phase de post-décharge indiquée sur l'oscillogramme typique (figure 2.6, page 40). À cet instant, il n'y a plus de faisceau. Durant cet intervalle de temps, le plasma en expansion, issu de la cible, arrive à la hauteur de l'extrémité du capillaire. Les espèces du panache rencontrent les électrons de la post-décharge et leurs collisions donnent lieu à une augmentation de l'intensité du signal de Zn II. L'intensité lumineuse du plasma augmente jusqu'au délai de 500 ns puis diminue. Un comportement similaire est également observé pour l'intensité de la raie du Zn I dû aussi aux collisions avec les électrons lents de la post-décharge, mais aussi partiellement dû à la recombinaison des ions avec les électrons.

Il s'agit là d'une différence essentielle entre la PED et la PLD puisque la réexcitation des espèces de la plume aux premiers instants de leur propagation ne peut être observée en PLD.

Conclusion

L’étude par spectroscopie optique d’émission résolue dans le temps et l’espace a permis d’évaluer la vitesse des espèces présentes dans le panache d’ablation en PLD et en PED. Les énergies des espèces des plumes PLD et PED sont du même ordre de grandeur (10^3 m/s). Néanmoins, les ions et les neutres du plasma PED se propagent un peu moins vite que dans le cas PLD. Les valeurs des vitesses sont reportées dans le tableau 3.2.

Techniques de dépôt	Vitesse des espèces ($\times 10^3$ m/s)		
	Zn	Zn ⁺	O
PED	4.7	8.1	5.7
PLD (1.4×10^{-2} mbar d’Ar)	10.9	21.8	-
PLD (sous vide)	12.3	24.0	-

Table 3.2 Synthèse des mesures de vitesses des espèces en PLD et PED pour l’ablation d’une cible de ZnO.

Nous avons montré en PLD que les espèces étaient légèrement ralenties quand l’expansion du plasma se tenait sous une pression d’argon équivalente à celle nécessaire en PED par rapport à une propagation sous vide. Comme le faisceau d’électrons ne peut pas se propager sous vide, il est impossible de savoir dans quelle mesure la pression d’argon influe sur la vitesse d’expansion des espèces de la plume. Cependant, compte tenu des similitudes observées avec le panache PLD, on ne peut pas exclure l’idée que les espèces de la plume PED interagissent avec l’argon ambiant au point d’être ralenties comme en PLD. Il se trouve que la pression de fonctionnement du canon à électrons est d’environ 1.4×10^{-2} mbar, ce qui correspond à un libre parcours moyen de l’ordre de 5 mm. Des études sur la propagation du plasma d’ablation PLD dans un gaz ambiant en fonction de la pression montrent que la vitesse des espèces est pratiquement constante tant que la pression est inférieure à $\sim 10^{-2}$ mbar, puis cette vitesse diminue drastiquement quand la pression augmente [88–89]. De ce point de vue, on peut considérer que la propagation des espèces dans 10^{-2} mbar d’argon est équivalente à une propagation sous vide. Malgré tout, ce qu’il faut retenir c’est que la vitesse – donc l’énergie – des espèces du panache produit en PED est du même ordre de grandeur que dans le cas de l’ablation par faisceau laser.

En revanche, nous avons mis en évidence un aspect original de la propagation du panache en PED: le phénomène de réexcitation des espèces de la plume par les électrons lents de la post-décharge à quelques millimètres de la cible [79]. Si, lors de cette nouvelle excitation, les collisions entre les espèces et les électrons produisent des ions, alors les mêmes phénomènes décrits plus haut (figure 3.15) peuvent se

produire et accélérer les ions vers le substrat. De telles espèces énergétiques auraient des conséquences sur la croissance du film. En effet, nous avons déjà évoqué le fait que des espèces énergétiques avaient la possibilité de migrer à la surface du substrat afin de trouver un site minimisant l'énergie de surface et améliorant ainsi la structure cristalline du film par rapport à des espèces moins énergétiques. De plus, pour des énergies plus grandes encore, l'arrivée de telles espèces à la surface du substrat s'apparenterait à un bombardement et pourrait au contraire introduire plus de défauts dans la couche mince, ce qui est à éviter. Pour savoir ce qu'il en est, une étude plus fine des paramètres du plasma peut apporter quelques éléments de réponse.

3.2.1.3 Température et densité électronique

Le cas PED

Nous allons présenter ici les résultats sur les calculs de la température du plasma et la densité électronique en fonction de la position le long de l'axe de propagation de la plume et en fonction du temps à partir des mesures de spectroscopie d'émission. La validité de ces calculs repose sur l'hypothèse de l'*équilibre thermodynamique local* (ETL). Pour cela, on considère que la densité électronique du plasma résultant de l'ablation d'une cible par faisceau pulsé d'électrons est assez élevée pour que l'hypothèse soit valide [33]. La température est déduite de la loi de BOLTZMANN.

Un plasma est à l'*équilibre thermodynamique complet* (ETC) quand toutes les espèces qui le composent sont à la même température T . La distribution des vitesses des espèces est maxwellienne. Trois lois importantes sont alors vérifiées:

I. la loi de Boltzmann

$$\frac{N_j}{N_k} = \frac{g_j}{g_k} \exp\left(-\frac{E_j - E_k}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

où N_j et N_k sont les populations des niveaux j et k correspondant aux énergies E_j et E_k et ayant des poids statistiques g_j et g_k . k_B est la constante de BOLTZMANN et T est la température du milieu.

II. la loi de Saha-Eggert

$$\frac{N_+ n_e}{N_j} = 2 \frac{g_+}{g_j} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - E_j}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

où N_+ , N_j et n_e sont respectivement les densités de population des ions, des atomes dans le niveau j d'énergie E_j et des électrons. g_+ est la fonction de

partition des ions et g_j est le poids statistique de l'atome. m est la masse de l'électron et E_∞ est l'énergie d'ionisation de l'atome.

III. la loi de Planck

$$I_0(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \times \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (3.13)$$

où I_0 est l'intensité spectrale, ν est la fréquence du rayonnement et c est la vitesse de la lumière.

À l'équilibre thermodynamique complet, la microréversibilité des processus entraîne l'autoabsorption du rayonnement; le milieu est optiquement épais.

Mais dans le cas des plasmas d'ablation comme ici en PED ou PLD, l'ETC n'est pas atteint car la densité et la température varient dans le volume. Toutefois, l'équilibre peut être atteint localement (ETL). Les lois de BOLTZMANN et de SAHA-EGGERT restent valides à l'ETL, à l'exception de la loi de PLANCK car le plasma est en général optiquement mince sur un domaine assez étendu de longueurs d'onde (sauf au tout début de la propagation, dans les premières dizaines de nanosecondes). Dans ces plasmas, les électrons assurent l'équilibre entre les températures d'excitation et d'ionisation avec leur température cinétique via des processus collisionnels. C'est pourquoi le critère de validité de l'ETL est fonction de la densité électronique n_e . Le critère de MCWHIRTER stipule que la densité électronique doit satisfaire à la condition suivante [90]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T_e} (\Delta E)^3 \quad (3.14)$$

T_e est la température en Kelvin et ΔE est la différence entre les niveaux d'énergie en eV. Typiquement, $n_e \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

L'intensité d'une transition radiative entre deux niveaux j et k est donnée par

$$I_{jk} = N_j A_{jk} \frac{hc}{\lambda} \quad (3.15)$$

avec N_j le nombre d'atomes dans l'état j , A_{jk} la probabilité de transition entre les deux niveaux (coefficient d'EINSTEIN) et λ la longueur d'onde de la transition. En introduisant l'expression 3.14 dans l'équation 3.11, il est possible de déduire la température T_e du plasma grâce au rapport des intensités de deux raies spectrales (indices 1 et 2):

$$T_e = \frac{E_2 - E_1}{k \ln \left(\frac{g_2 A_2 \lambda_1 I_1}{g_1 A_1 \lambda_2 I_2} \right)} \quad (3.16)$$

Pour calculer la température, les transitions radiatives à 334.5 nm ($4^3P_2-4^3D_3$) et à 481.1 nm ($4^3P_2-5^3S_1$) ont été choisies car la différence d'énergie entre leur niveaux excités est une des plus grandes parmi les raies observées expérimentalement (figure 3.10), ce qui limite l'incertitude sur le calcul de T_e . De plus, ces raies sont intenses et permettent de suivre l'évolution de la température pendant plusieurs centaines de nanosecondes et aucun phénomène d'auto-absorption n'affecte l'intensité de ces raies (d'après les spectres mesurés).

La figure 3.23 présente la variation de la température en fonction du temps pour des positions croissantes le long de l'axe de propagation de la plume (de 0.8 mm à 4.0 mm). D'après ce graphique, on constate que la température à proximité de la surface de la cible au tout début de l'expansion du panache est de 0.75 eV. Cette température décroît au cours du temps jusqu'à 0.45 eV après 900 ns. Un peu plus loin de la cible, à 1.6 mm, la température atteint son maximum de 1.05 eV à 100 ns. Puis, toujours au même endroit, la température chute jusqu'à 0.65 eV à 300 ns et stagne pendant 200 ns jusqu'au délai 500 ns. À partir de 500 ns, la température augmente à nouveau jusqu'à 0.9 eV quand le délai est de 900 ns. Pour des zones d'observation encore plus éloignées de la cible (2.4, 3.2 et 4.0 mm), la température augmente régulièrement de 0.75 eV à 1.05 eV.

Ces variations de T_e sont la conséquence du phénomène de réexcitation évoqué à la section 3.2.1.2. Les atomes et les ions éjectés de la cible se propagent librement pendant environ 400 ns, puis ils sont excités à nouveau par les électrons lents de la post-décharge quand ils se rapprochent de l'extrémité du tube diélectrique. La réexcitation est telle que la valeur de la température atteint le même niveau qu'au tout début de la propagation, ie dans la phase la plus dense et la plus chaude du plasma.

La densité électronique a alors été évaluée localement aux mêmes instants et positions que les températures de la figure 3.23 afin de savoir si cette nouvelle excitation des espèces conduisait aussi à une ionisation. Comme c'est souvent le cas pour les plasmas à l'ETL, on suppose que l'élargissement des raies spectrales est dominée par l'élargissement STARK. Dans ce cas, la largeur à mi-hauteur des raies est donnée par [91]:

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \times 11.37 \times \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/6} C_4^{2/3} n_e \quad (3.17)$$

où T_e , m_e et n_e sont respectivement la température, la masse d'un électron et la densité électronique. La constante C_4 vaut $4.48 \times 10^{-21} \text{ m}^4\text{s}^{-1}$ pour la transition radiative à 481.1 nm [91]. La figure 3.24 présente l'évolution de la densité électronique en fonction du temps (de 0 à 900 ns) pour trois positions le long de l'axe de

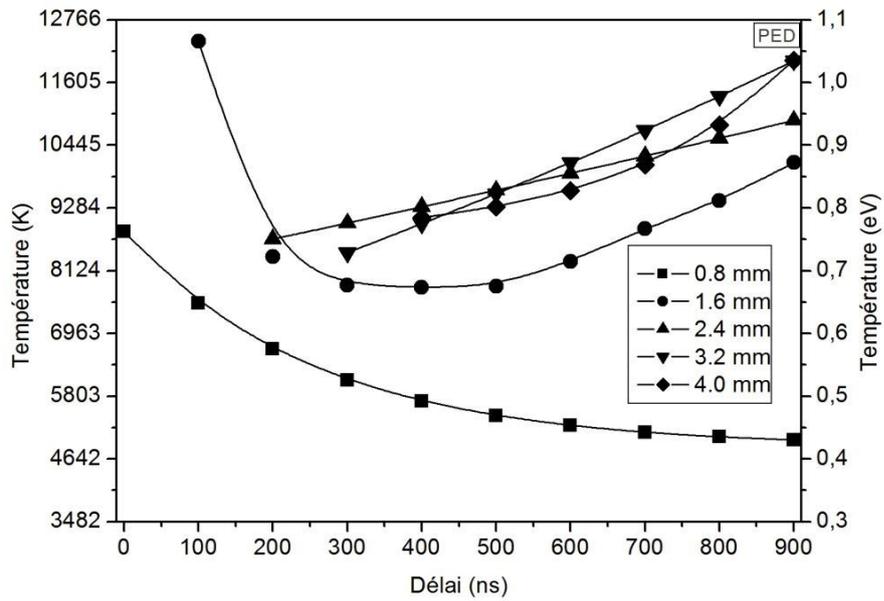


Figure 3.23 Température du panache en fonction du temps pour différentes positions le long de l'axe de propagation de la plume.

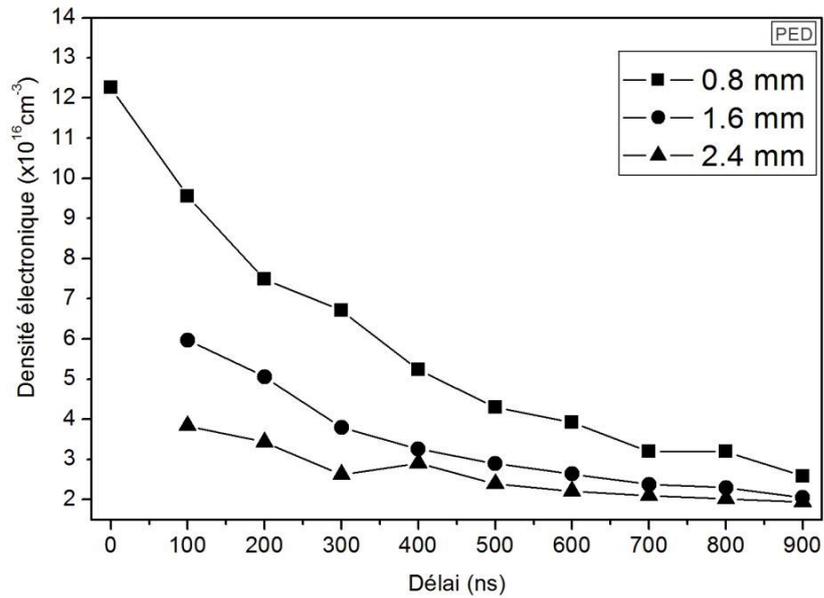


Figure 3.24 Évolution de la densité électronique en fonction du temps pour différentes distances par rapport à la surface de la cible.

propagation du panache (0.8, 1.6 et 2.4 mm). On constate que la densité électronique est au maximum au tout début de l'expansion du panache et à proximité de la surface de la cible avec une valeur de $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La densité décroît en fonction du temps et sa valeur est de moins en moins élevée en s'éloignant de la cible. Il n'y a pas d'augmentation de n_e ni vers 300 ns (quand les espèces de la plume atteignent le bout du capillaire) ni au delà de quelques millimètres (là où se situe le capillaire). D'après ces mesures, on peut donc conclure que la réexcitation des espèces de la plume due aux électrons lents de la post-décharge ne conduit pas à une nouvelle ionisation du milieu.

Après 900 ns, n_e est encore supérieure à 10^{16} cm^{-3} . Sachant que la température maximale mesurée est d'environ 12200 K (figure 3.23), le critère de l'équation 3.14 stipule que la densité électronique ne doit pas être inférieure à $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'hypothèse de l'ETL est donc justifiée.

Le cas PLD

En PLD, le plasma produit juste après l'irradiation de la cible n'est pas réexcité par la suite pendant sa propagation car il n'y a plus d'afflux de photons. La température est maximale au tout début de l'ablation puis décroît avec le temps. À proximité immédiate de la surface de la cible, et à des délais très courts après le début de l'impulsion laser, la température du plasma peut atteindre plusieurs eV. Le plasma est très dense et optiquement épais. Il y a un phénomène d'auto-absorption qui empêche d'obtenir une valeur fiable de l'intensité des raies. On peut voir sur la figure 3.25 que ce phénomène dure pendant les 200 ns qui suivent le début du plasma. Néanmoins, certains auteurs ont pu évaluer la température à près de 5 eV au tout début de l'ablation et à proximité de la cible [73–74]. Le plasma est donc plus chaud en PLD qu'en PED au tout début de l'ablation. Cependant, en s'éloignant de la surface de la cible, la température du panache PLD chute. Sur le graphique de la figure 3.26, la température a été relevée à 4.5 mm de la surface de la cible (en PLD). La température descend jusqu'à 0.4 eV après 400 ns et continue de baisser pour des délais plus longs. Un comportement inverse est observé en PED pour une distance similaire par rapport à la cible (4 mm) et le même délai: la température est de 0.8 eV et augmente pour des délais supérieurs.

Conclusion

L'étude des paramètres du panache en PED nous permet donc d'affirmer que la réexcitation des espèces de la plume au cours de leur propagation conduit à une

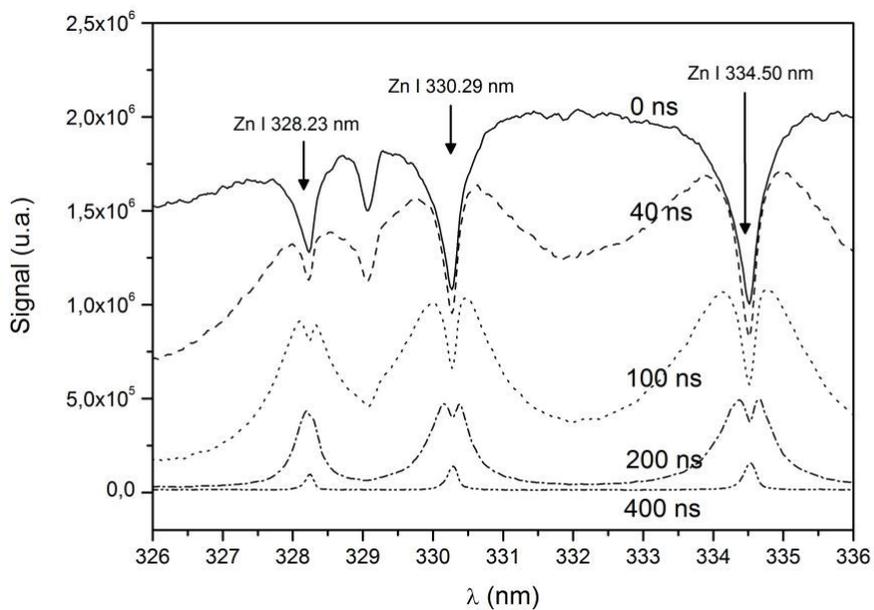


Figure 3.25 Auto-absorption des raies du zinc dans la phase dense du plasma en PLD.

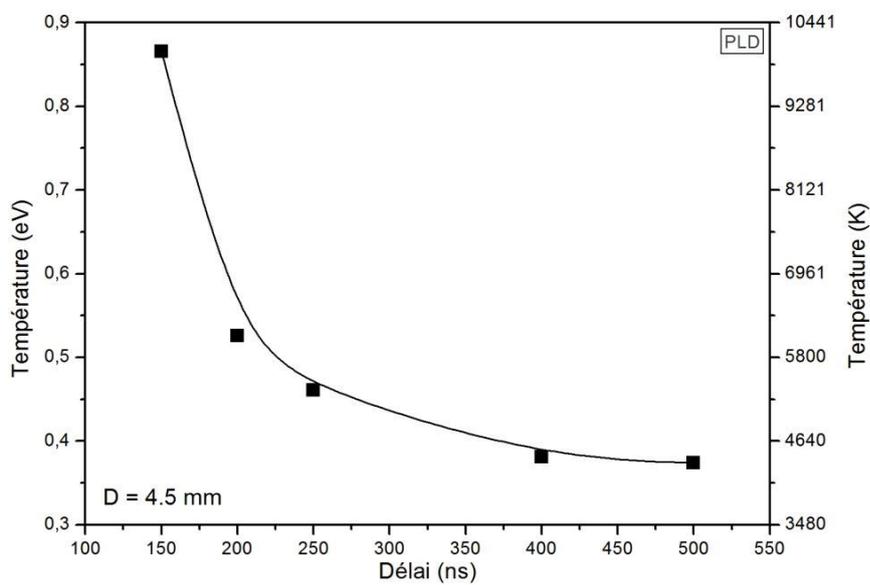


Figure 3.26 Température du panache en fonction du temps en PLD.

nouvelle augmentation de la température du plasma sans toutefois produire des ions. La température des espèces atteint quasiment 1 eV à une distance de propagation de 4 mm et continue d’augmenter au-delà. Au même instant et au même endroit, la température du plasma PLD n’est que de 0.3 eV et décroît. Cependant, alors que la température initiale mesurée en PED est de l’ordre de 1.1 eV, elle est bien supérieure en PLD [73]. Les différences entre l’interaction du faisceau d’électrons avec le plasma en expansion et l’interaction du faisceau laser avec le plasma peuvent expliquer les écarts de température observés. En effet, en PLD, deux phénomènes importants ont lieu quand le faisceau laser interagit avec la plume en expansion: le Bremsstrahlung inverse et la photoionisation. Le Bremsstrahlung inverse (ou rayonnement de freinage inverse) conduit à l’absorption d’un photon par un électron lorsqu’il est accéléré par le champ coulombien d’un atome ou d’un ion. Ce processus est supposé augmenter la température de la plume par l’excitation globale des espèces via des collisions électroniques. Le second phénomène, la photoionisation, implique l’ionisation d’un atome (qui peut être dans un état excité) suite à l’absorption d’un photon. Ce processus est efficace pour des lasers ultra-violet [84], avec une section efficace d’interaction typique de 10^{-17} cm² alors que la section efficace du Bremsstrahlung inverse est inférieure et de l’ordre de 10^{-19} cm² dans le cas le plus favorable d’un laser infra-rouge [84]. Voilà pourquoi le plasma est si dense et l’autoabsorption si visible en PLD (figure 3.25). Ces deux phénomènes ne se produisent pas ou peu en comparaison dans le cas de l’interaction du faisceau d’électrons avec la plume. Seules l’excitation et/ou l’ionisation des espèces du panache par impact électronique sont susceptibles de se produire. L’ionisation d’un atome par collision avec un électron a le maximum de chances de se produire si l’énergie de l’électron incident est dans la gamme 10-100 eV [92]. Le faisceau d’électrons contient de tels électrons lents seulement à la fin de l’impulsion. Autrement dit, la plume est quasiment transparente pour tous les électrons du faisceau. En conséquence, les électrons du faisceau peuvent déposer efficacement leur énergie dans la cible [93]. Ce dernier point est un argument en faveur d’un taux de dépôt élevé pour la PED, mais un faible effet d’écrantage du faisceau par le plasma implique également une impulsion efficace sur toute sa durée et donc une longueur de diffusion thermique maximale en défaveur pour la condition d’évaporation congruente.

Il devient difficile d’avoir du signal en spectroscopie d’émission optique pour des distances supérieures à 10 ou 20 mm et des délais de plusieurs μ s. L’imagerie rapide des plumes a donc été entreprise pour compléter les informations obtenues par spectroscopie.

3.3 Imagerie rapide des plumes

Sur la figure 3.27, une série d’images présente le développement de la plume durant la PLD d’une cible de ZnO en fonction du temps. La cible est située exactement sur le bord gauche de chaque image et le substrat coïncide avec le bord droit. La distance cible-substrat est fixée à 30 mm et la fluence est de 2.7 J/cm^2 pour une tache focale de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. La propagation s’effectue sous $1.4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ d’argon pour pouvoir comparer avec la PED. Chaque image est normalisée à son propre maximum. D’après cette première série d’images, la propagation de la plume s’étend très vite latéralement. L’arrivée des espèces les plus rapides au niveau du substrat intervient vers $2 \mu\text{s}$. En faisant le rapport à la distance qui sépare la cible et le substrat, on obtient une approximation de la vitesse de ces espèces de l’ordre de $1.5 \times 10^4 \text{ m/s}$ en accord avec les observations en spectroscopie d’émission optique.

La propagation du panache PED est présentée sur les images de la figure 3.28. La pression d’argon est similaire à l’expérience PLD précédente. La distance cible-substrat est également de 30 mm. La forme de la plume est beaucoup plus directive que sur les images de la figure 3.27. Il s’agit là simplement d’un effet du diamètre de l’impact qui est plus grand en PED (environ 2 mm) qu’en PLD (1 mm). Un modèle simple proposé par DAWSON et al. [94] prédit l’évolution de la plume plasma dans les 3 dimensions de l’espace (x , y et z) en fonction des conditions initiales d’irradiation laser. Dans ce modèle, la zone irradiée par les impulsions laser est vue comme un gaz chauffé à la température T_0 , confiné dans un volume très faible $x_0 y_0 z_0$ par une pression P_0 due au faisceau laser (x_0 et y_0 sont dans le plan de la cible et z_0 est suivant la normale). Après l’irradiation, l’expansion est supposée adiabatique et l’évolution du plasma est décrite par [94]:

$$x\ddot{x} = y\ddot{y} = z\ddot{z} = \frac{kT_0}{M} \left(\frac{x_0 y_0 z_0}{xyz} \right)^{\gamma-1} \quad (3.18)$$

où \ddot{x} , \ddot{y} et \ddot{z} sont les accélérations des espèces dans les 3 directions de l’espace, k est la constante de BOLTZMANN, M la masse atomique du matériau ablaté et γ le rapport des chaleurs spécifique de la vapeur (entre 1.3 et 1.6). Cette équation explique pourquoi la plume tend à se propager vers le substrat car le gradient de pression est plus fort suivant la normale. L’ouverture angulaire ne sera alors fonction que des dimensions de la zone d’impact. La directivité de la plume n’est donc qu’un effet géométrique de la taille de l’impact et non une spécificité de la PED. Des formes de plume similaires à la PED ont d’ailleurs été observées en PLD [95] pour des taches focales d’un diamètre supérieur à 3 mm.

Pour comparer avec la PED – le diamètre du faisceau d’électrons étant fixe – des essais ont été effectués en PLD à fluence constante mais avec une tache focale de

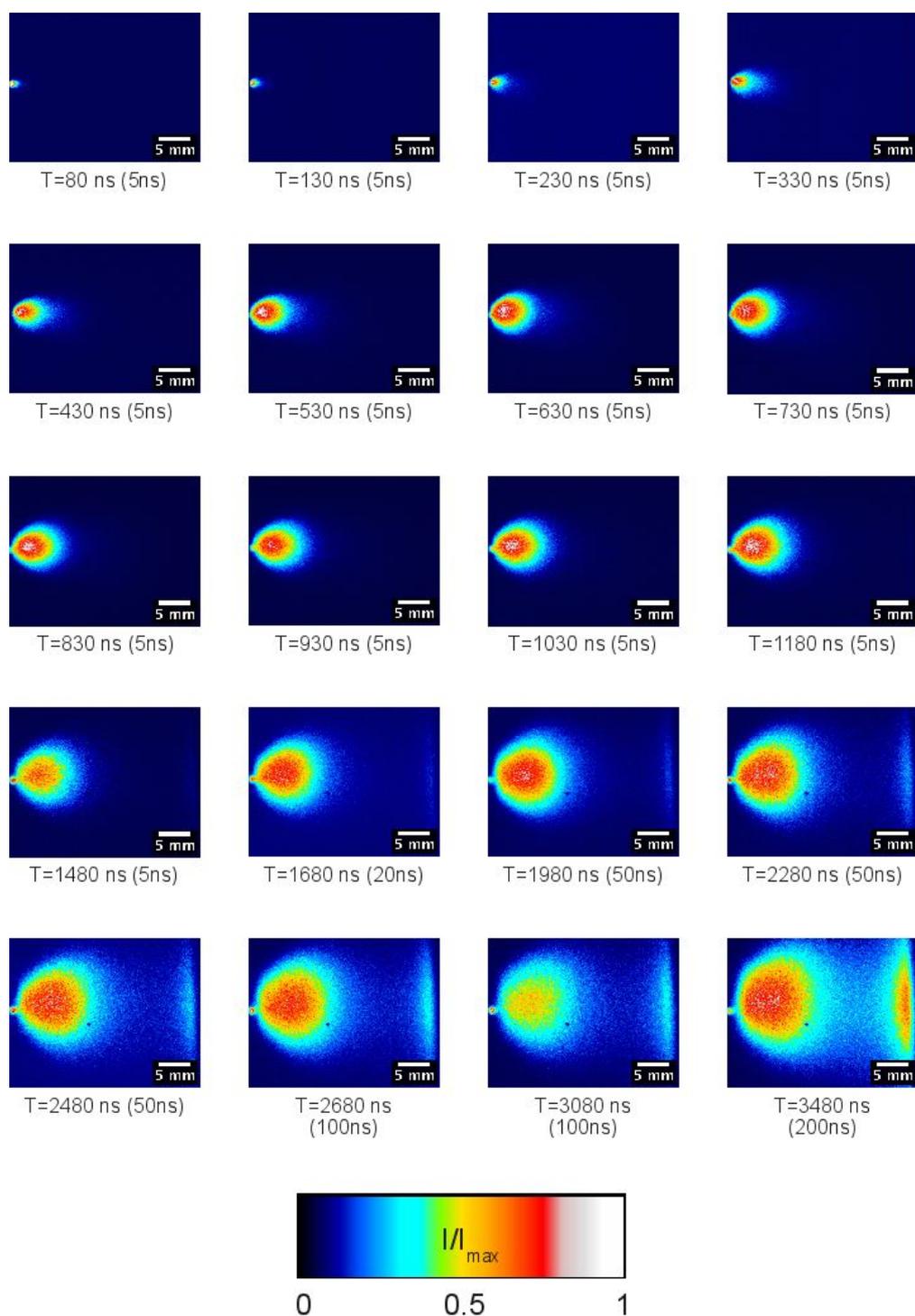


Figure 3.27 Série d'images ICCD de la plume PLD de 80 ns à 3480 ns après le début du plasma. Le délai T est indiqué sous chaque image et la porte d'intégration est précisée entre parenthèses. Distance cible-substrat de 30 mm, impact de 1 mm^2 , fluence de 2.7 J/cm^2 et pression d'argon de $1.4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

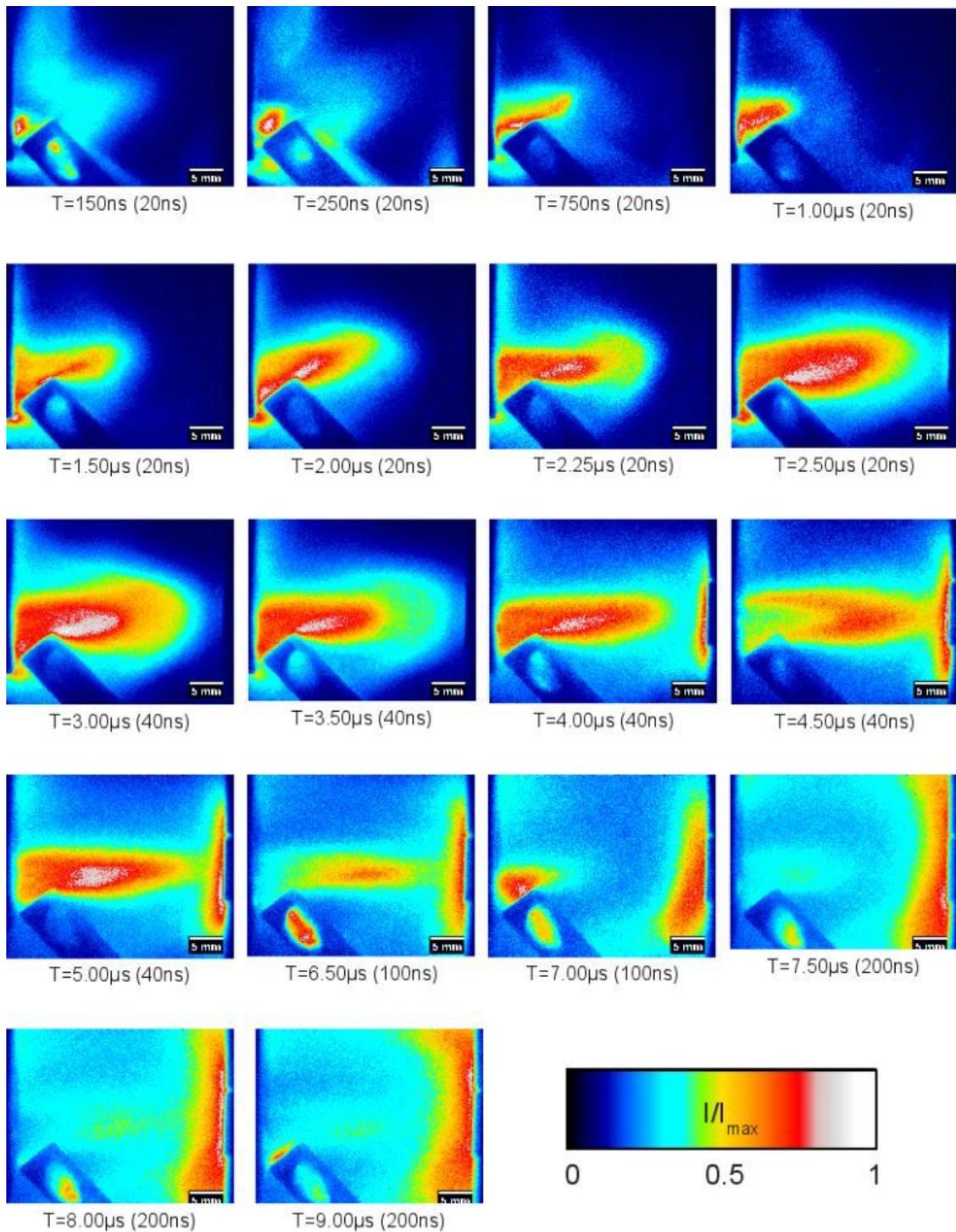


Figure 3.28 Série d'images ICCD de la plume PED de 150 ns à 9 μ s après le début du plasma. Le délai T est indiqué sous chaque image et la porte d'intégration est précisée entre parenthèses. Distance cible-substrat de 30 mm, impact de ~ 4 mm², tension de -14 kV à la cathode et pression d'argon de 1.4×10^{-2} mbar.

3 mm², plus similaire à la surface bombardée en PED. Les dépôts de ZnO réalisés dans ces conditions sont très peu transparents à la lumière visible et très conducteurs (figure 3.29). Il y a donc un fort manque d'oxygène dans ces films. Ces conditions d'irradiation ne donnent pas satisfaction quant à la qualité des couches minces.

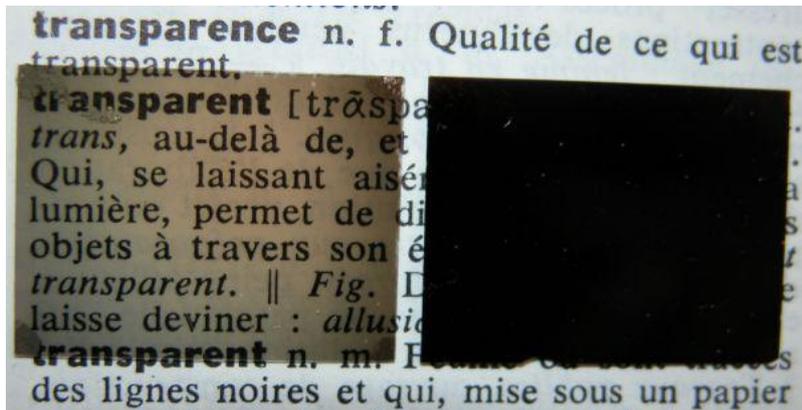


Figure 3.29 Photographies d'échantillons de ZnO sur verre préparés par PLD à une fluence de 2.5 J/cm². À gauche, impact de 1 mm². À droite, impact de 3 mm².

Sur les premières images de la figure 3.28, outre le plasma d'ablation que l'on voit se développer à partir de la surface de la cible, on distingue nettement autour une zone au contour irrégulier ici en bleu cyan. Cette zone disparaît au fur et à mesure que le délai augmente. Il s'agit de l'émission de l'argon. L'excitation du gaz n'est donc pas confinée à la région proche de la sortie du capillaire, mais couvre une large zone entre la cible et le substrat. On remarque également que le panache est très influencé par la présence du capillaire au début de son expansion. Ces images montrent l'importance de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. Sur la figure 3.30, deux images de la plume à un délai de 3.5 μs sont présentées. L'une pour un angle d'incidence du faisceau d'électrons de 35° (à gauche) et l'autre quand ce même angle vaut 45°. Le plasma est clairement divisé en deux parties quand l'angle vaut 35°. Une partie se propage bien vers le substrat, alors que la seconde se développe *derrière* le capillaire et cette partie des espèces n'atteindra jamais le substrat, minimisant l'efficacité du procédé.

En observant plus attentivement les panaches PLD de la figure 3.27 et PED de la figure 3.28, on remarque une différence importante quand les plumes atteignent le substrat. Cela est bien visible sur la dernière image en PLD, vers 3.5 μs et à 4.5 μs en PED. En PLD, le panache *semble* ne jamais atteindre le substrat. Deux zones intenses sont visibles: la plume et les espèces à proximité du substrat. Entre les deux, il y a un espace sombre. Cet espace n'est pas visible sur les images en PED. En réalité, il y a bien des espèces dans cette zone sombre, mais l'intensité lumineuse est faible en comparaison de la plume elle-même et des espèces au niveau du substrat. Les

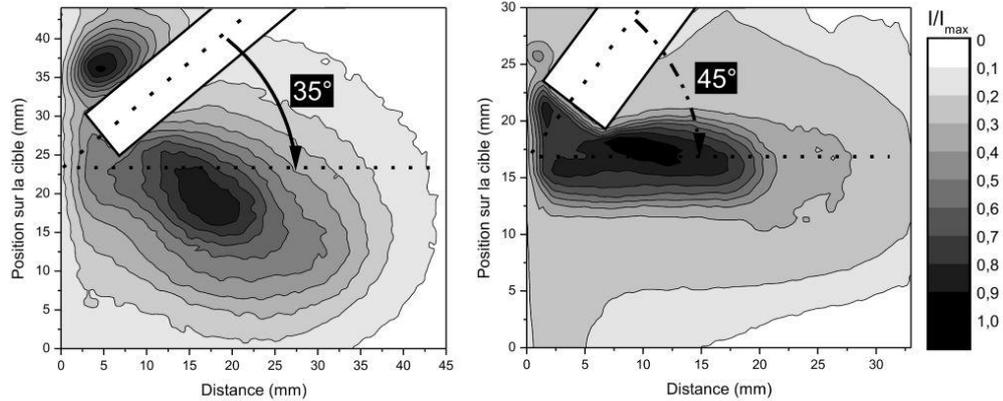


Figure 3.30 Effet de l'angle du capillaire sur la propagation du plasma en PED (Délai de $3.5 \mu\text{s}$).

images sont normalisées à leur maximum et donnent le sentiment que cet espace est vide. Le scénario est le suivant en PLD. La plume se développe pendant les 2 à $3 \mu\text{s}$ qui suivent l'irradiation de la cible par le laser. A cet instant, les espèces les plus énergétiques atteignent le substrat, mais les espèces de la plume voyagent à des vitesses relativement proches. En conséquence, un flux important d'atomes se condensent à la surface du substrat pendant un temps très court ($\sim 1 \mu\text{s}$). Sous l'effet d'une telle affluence, la densité augmente et le nombre de collisions entre les espèces à proximité du substrat excite les atomes ce qui provoque l'émission lumineuse. Des espèces peuvent même être réfléchies par le substrat et repartir vers la plume. En recontraant la plume, les chocs entretiennent l'excitation et l'émission lumineuse de la plume. Il y a donc deux zones très lumineuses (la plume et à la surface du substrat) et un espace plus sombre entre les deux. Le phénomène sera d'autant plus visible que le flux d'espèces atteignant le substrat sera important dans un intervalle de temps réduit.

Le fait que ce comportement soit beaucoup moins visible (voire totalement absent) sur les images PED signifie que les différences entre les pressions locales de la plume, de la zone sombre et à proximité du substrat ne sont pas aussi importantes qu'en PLD. Le flot d'espèces atteignant le substrat n'est pas aussi dense qu'en PLD. Comme les taux de dépôt en PED sont plus importants qu'en PLD, ce n'est pas le nombre d'espèces dans le flux qui est moins grand qu'en PLD, mais c'est le temps pendant lequel ces espèces arrivent sur le substrat qui est beaucoup plus long. Grâce aux images de la figure 3.28, ce temps peut être évalué à environ $15 \mu\text{s}$. La distribution de vitesses des espèces en PED est donc très étendue. Ceci se comprend dans le cadre de la distribution temporelle de l'énergie des électrons du faisceau. Les électrons les plus énergétiques au début du faisceau engendrent des espèces plus rapides dans

le plasma d'ablation que les électrons lents de la fin de l'impulsion. Compte-tenu également que la durée de l'impulsion est six fois plus longue en PED qu'en PLD, on aboutit à un temps de dépôt instantané beaucoup plus long en PED [66, 79].

Conclusion

Outre l'aspect fortement directionnel de la forme de la plume en PED, lié au diamètre important de la zone d'impact du faisceau d'électrons, l'imagerie ICCD a permis de révéler une différence fondamentale dans la dynamique des panaches PLD et PED. La durée d'émission de la plume est beaucoup plus longue en PED qu'en PLD, mais ceci peut se comprendre par rapport aux différences entre les durées d'impulsion. Les espèces en PED atteignent le substrat pendant un intervalle de temps bien plus grand qu'en PLD car la distribution de vitesse est très étalée. Ceci conduit à des temps de dépôt instantanés beaucoup plus longs en PED et peut donc entraîner des effets sur la qualité cristalline des films. En effet, lorsque les espèces atteignent le substrat, elles diffusent à la surface du film. Cette diffusion ne s'arrête que lorsque les espèces atteignent un site minimisant l'énergie de surface, ou si elles n'ont plus d'énergie cinétique, ou encore si d'autres espèces de la plume arrivent et les *bloquent* dans leur position. Si les espèces arrivent sur le substrat pendant un temps assez long, la probabilité pour qu'elles trouvent un site minimisant leur énergie de surface augmente. Cet aspect de la PED peut donc favoriser une bonne cristallisation des films.

4

Croissance de couches minces

4.1	Morphologie de surface des films PED	91
4.2	La composition chimique des films minces	98
4.2.1	Composition Cationique des Films	98
4.2.2	Composition en Oxygène des films	103
4.3	Films minces de ZnO	107
4.3.1	Morphologie et composition des films	107
4.3.2	Structure des films	110
4.3.3	Propriétés optiques	120
4.3.4	Propriétés électriques	126

CERTAINS PARAMÈTRES comme la durée de l'impulsion, le caractère polyénergétique du faisceau et la nécessité d'opérer en atmosphère d'argon en PED diffèrent de la PLD et sont inhérents à la technique. L'étude par imagerie rapide et spectroscopie d'émission optique du chapitre précédent a mis en évidence quelques différences notables entre les panaches d'ablation PLD et PED. Cependant, il est apparu que des paramètres classiquement déterminants en PLD pour la qualité des couches minces (vitesse des espèces de la plume, niveau d'excitation du plasma) sont relativement proches.

L'évaluation d'un procédé de dépôt passe par une étude détaillée des caractéristiques des couches minces obtenues. À cet égard, deux notions essentielles seront à l'étude: la qualité de la surface du film mince et la composition de la couche.

L'état de surface est un critère essentiel déterminant le champ d'application d'un composé en film mince. Par exemple, une rugosité importante avec une grande surface spécifique est un atout pour la conception de capteurs de gaz, mais un handicap sérieux pour l'optoélectronique, les assemblages multi-couches ou encore les super réseaux où les surfaces doivent être lisses. La composition chimique du film est quant à elle déterminante pour la structure et les propriétés physiques.

Une technique d'ablation congruente comme la PLD est un critère essentiel pour le contrôle des propriétés des films déposés. Par conséquent, les matériaux choisis pour cette étude sont tous des composés complexes: $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ (BST), $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ (ZST), $LiNbO_3$ (LN) et $Ca_3(PO_4)_2$ (apatite), ceci afin de vérifier si la méthode PED est congruente. De plus, la largeur de la bande interdite de tous ces matériaux est supérieure à 3 eV les plaçant dans la catégorie des oxydes à grand gap et donc particulièrement intéressants du point de vue de la PED. Le ZnO – fil conducteur de ce travail – est bien sûr analysé plus en détail avec notamment ses propriétés de structure, mais également ses propriétés électriques et optiques étant donné son domaine d'application d'oxyde transparent conducteur [26, 96]. ZST et BST sont des composés ayant une constante diélectrique élevée. Cela confère au ZST notamment des applications en télécommunication comme antenne, filtre mais surtout comme barrière diélectrique dans la conception des transistors MOS en tant que remplaçant du SiO_2 [97]. En effet, avec la miniaturisation des transistors, la couche d'oxyde de silicium séparant la grille du canal s'est tellement amincie (13 Å) que le courant tunnel qui s'établit entre canal et grille produit une consommation trop importante. L'utilisation de matériaux à forte constante diélectrique permet d'augmenter l'épaisseur de la couche isolante tout en conservant le même couplage capacitif et donc de limiter ce courant de fuite. Le BST présente des propriétés assez équivalentes et des applications en tant que condensateur pour des mémoires de type DRAM sont visées par exemple pour un tel matériau [98]. Le $LiNbO_3$ est

principalement intéressant pour ses propriétés électro-optiques et trouve des applications en tant que guide d'onde optique par exemple [99]. Enfin, les apatites sont attrayants pour leur caractère bio-compatible, mais les propriétés mécaniques de ces matériaux sont assez médiocres à l'état massif ce qui a généré un effort de recherche pour produire ce genre de composé en couche mince bio-compatible sur des prothèses médicales par exemple. Tous ces matériaux présentent des propriétés et des applications variées dépendant pour beaucoup de leur composition.

4.1 Morphologie de surface des films PED

Quelque soit le type de matériau cible, sa composition ou bien ses propriétés, des particules sont présentes sur la surface des films préparés par PED. Les images MEB de la figure 4.1 illustrent ce constat de base.

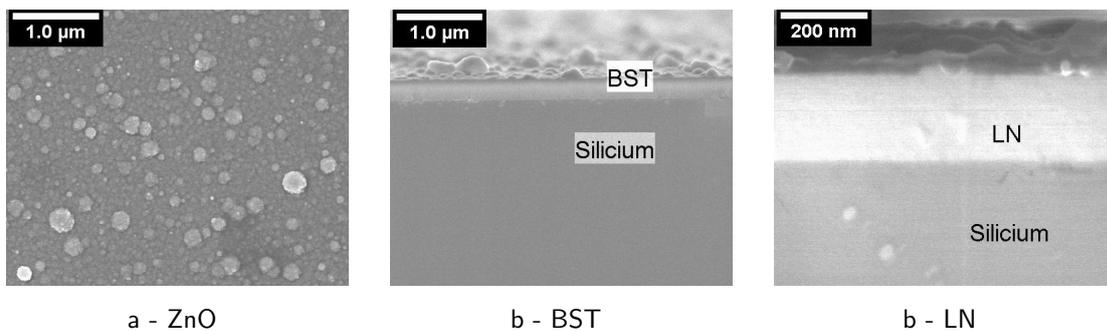


Figure 4.1 Images MEB de films minces de différents matériaux par PED dans des conditions non optimisées.

Le diamètre des particules présentes à la surface des films se situe majoritairement dans une gamme allant de 10 à 100 nm. Il ne s'agit pas ici de gouttelettes comme on peut les rencontrer en PLD nanoseconde dont le diamètre peut atteindre plusieurs micromètres. Dans le cas PED, la taille de la plupart des particules se situe au moins deux ordres de grandeur sous la taille des gouttelettes de la PLD nanoseconde [100]. Pour les différencier, nous les appellerons donc *particules* et non *gouttelettes*. La taille et la forme de ces particules sont plutôt similaires à ce que l'on rencontre en PLD femtoseconde [101].

La présence de telles particules à la surface des films PED soulève deux questions majeures:

- I. Quelle est l'origine de ces particules ?
- II. Quels sont les paramètres expérimentaux accessibles qui nous permettent d'éliminer ou de limiter leur présence ?

Concernant l'origine des particules, il y a plusieurs possibilités. En effet, ces particules peuvent directement être formées à la surface du film en croissance via un phénomène de croissance en îlot. Une autre possibilité serait que ces particules se forment pendant la phase de transport par un phénomène d'agrégation en phase gazeuse et la dernière hypothèse est que ces particules soient directement issues de la cible.

Au tout début de la croissance du film, les espèces du plasma arrivent sur le substrat et diffusent à la surface. Certains défauts de la surface du substrat entraînent des sites de nucléation favorables et la formation de clusters. Impulsions après impulsions, les espèces qui arrivent sur le substrat font croître ces clusters. Ce type de croissance tri-dimensionnelle donne lieu à des morphologies de surface de type bosse/creux qui ne sont pas observées dans le cas PED. L'image MEB de la figure 4.2 montre d'ailleurs que ces particules auraient plus tendance à s'être incorporées pendant la croissance.

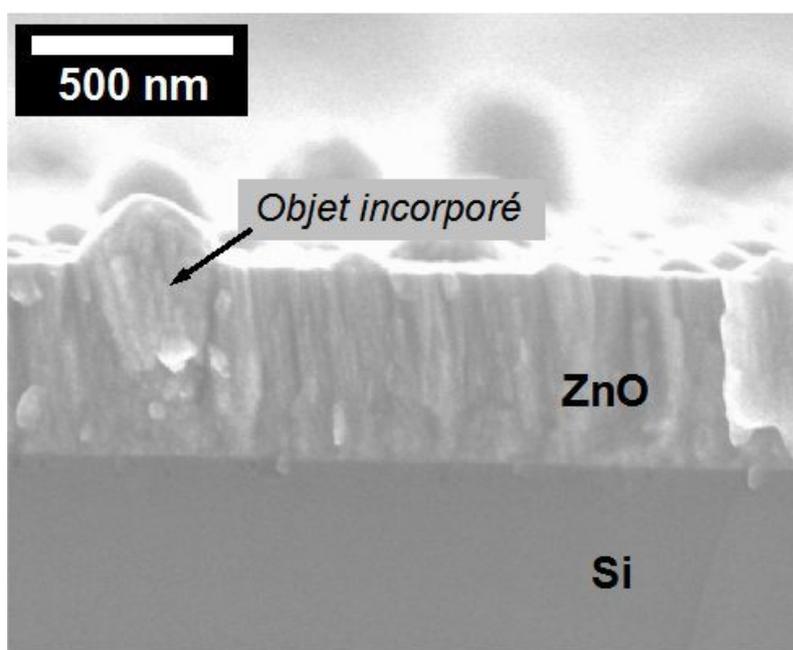


Figure 4.2 Image MEB de la coupe d'un film de ZnO sur silicium formé par PED.

Classiquement, en PLD nanoseconde, des nanoparticules sont synthétisées en phase gazeuse quand la pression du gaz ambiant est de l'ordre du mbar [102], soit deux ordres de grandeur au-dessus la pression de travail en PED. D'après l'étude du plasma d'ablation PED, les similitudes dans la cinétique des espèces avec le plasma d'ablation PLD laissent supposer que la pression d'argon ne doit pas être suffisante *a priori* pour engendrer un tel phénomène de synthèse en phase gazeuse.

Ces particules peuvent également provenir directement de la cible via des phénomènes classiquement décrits par l'évolution de la température et de la pression de la zone bombardée par le faisceau d'électrons. Ces mécanismes peuvent se comprendre grâce au schéma de la figure 4.3 [12].

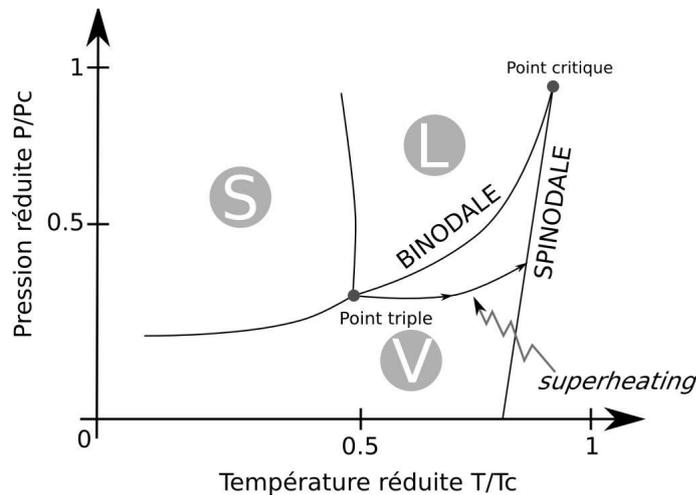


Figure 4.3 Diagramme de phases typique d'un corps homogène. Les courbes d'équilibre délimitent les domaines des phases solide (S), liquide (L) et vapeur (V).

La courbe d'équilibre liquide-gaz (binodale) est limitée par le point critique et le point triple. Pour des températures supérieures à la température critique (T_c) et des pressions supérieures à la pression critique (P_c), il n'y a pas de phases distinctes et le corps est homogène [12, 103]. D'un autre côté, si la température de la cible augmente très rapidement, alors une couche métastable de liquide surchauffé (*superheating*) peut se former et une explosion de phase peut avoir lieu. L'explosion de phase correspond à la transition du liquide surfondu vers un mélange de vapeur et de gouttes liquides à l'origine de particules sur la surface des films. Cependant, il faut noter que ce phénomène de *superheating* dépend de la vitesse à laquelle la cible est chauffée. Dans le cas du ZnO, un tel effet a été observé pour des fluences supérieures à 3 J/cm^2 pour un laser UV. Dans ce cas, la montée en température de la cible est de 192 K/ns [13], alors qu'elle n'est que de 25 K/ns d'après nos simulations du chapitre précédent, ce qui laisse supposer que l'effet n'existe pas en PED.

Finalement, l'origine la plus probable de ces particules est peut être due aux effets de confinement des espèces en phase de transport. Deux situations sont envisageables, soit un confinement lié à un flux d'espèces trop important au niveau du substrat, soit un confinement lié à une phase trop dense au tout début de la propagation du panache.

En ce qui concerne la première possibilité, la position du substrat par rapport à la cible permet de diminuer le flux d'espèces atteignant le substrat. La figure 4.4 présente des images ICCD de la plume d'ablation en PED. Les images de la colonne de gauche sont réalisées pour une distance cible-substrat de 30 mm, celles de la colonne de droite correspondent à un substrat placé à 50 mm de la cible. La propagation de la plume semble beaucoup moins gênée par la présence du substrat dans ce dernier cas, ce qui suggère un confinement moins important.

Concernant la seconde éventualité, il est possible de réduire un effet de confinement au tout début de la propagation du panache en diminuant la quantité de matière arrachée à la cible. En PLD, la puissance de l'irradiation par unité de surface se contrôle facilement au niveau du laser et permet de contrôler la quantité de matière arrachée à la cible à chaque impulsion. En PED, il existe deux moyens différents pour agir sur la puissance du faisceau d'électrons. Soit on modifie le courant du faisceau, soit on modifie l'énergie des électrons (ou encore toutes combinaisons des deux).

L'énergie des électrons se contrôle en modifiant la haute tension appliquée à la cathode. De cette manière, le champ électrique qui règne dans la section d'accélération est plus ou moins important et les électrons sont accélérés en conséquence.

En suivant l'évolution du panache d'ablation par imagerie rapide, on peut constater que la plume se propage moins vite vers le substrat quand la tension d'accélération des électrons diminue. Ces résultats sont reportés sur la figure 4.5. À partir des images de la figure 3.28, on sélectionne une région d'intérêt identique sur chaque image comme indiqué sur l'image de la plume de la figure 4.5 en haut. On obtient la répartition de l'intensité lumineuse (intégrée sur tout le spectre de 200 à 800 nm) en fonction de l'espace entre la cible et le substrat. La position du front de la plume est prise à la position où l'intensité chute de moitié (graphique du milieu de la figure 4.5). En repérant ce point pour différents délais et tensions, on obtient le graphique du bas de la figure 4.5. On remarque que plus la tension est élevée (16 kV), plus la plume est rapide. Grâce à ce graphique, on peut même estimer une vitesse d'ensemble des espèces les plus rapides: 7.2×10^3 m/s pour 16 kV, 4.7×10^3 m/s pour 14 kV et 3.8×10^3 m/s pour 12 kV.

Les variations de la tension appliquée à la cathode permettent à la fois d'agir sur la profondeur d'absorption des électrons et donc sur la quantité de matière ablatée, mais aussi sur la dynamique des espèces qui seront moins énergétiques si la tension est faible.

Un autre moyen pour diminuer le taux de dépôt en PED est de modifier le courant du faisceau. C'est possible en augmentant ou en diminuant la capacité des condensateurs. Ceux-ci agissent comme une sorte de réserve d'énergie. Pour une différence de potentiel V donnée, l'énergie E stockée dans les condensateurs est

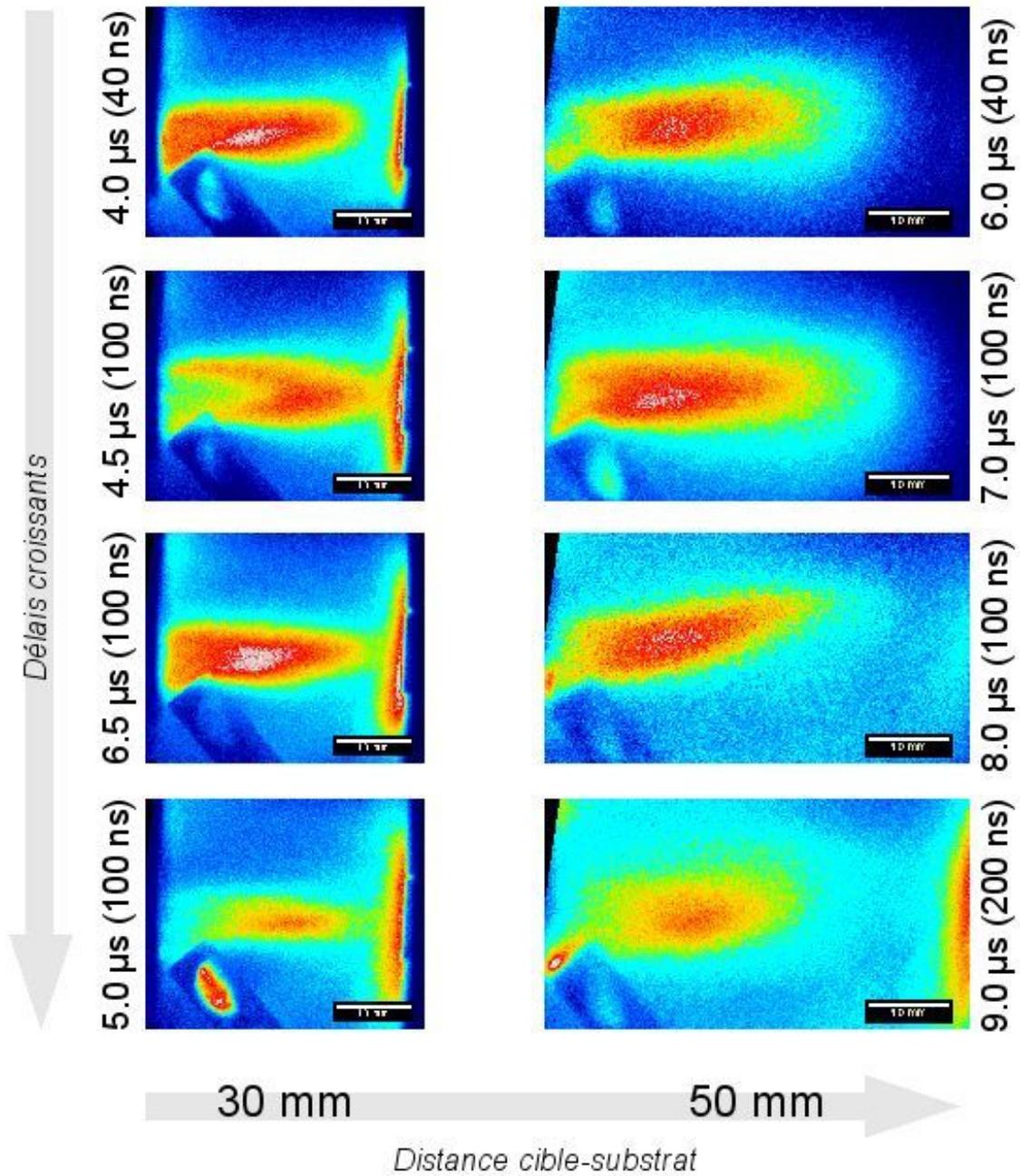


Figure 4.4 Images ICCD de la plume PED pour deux distances cibles-substrat.

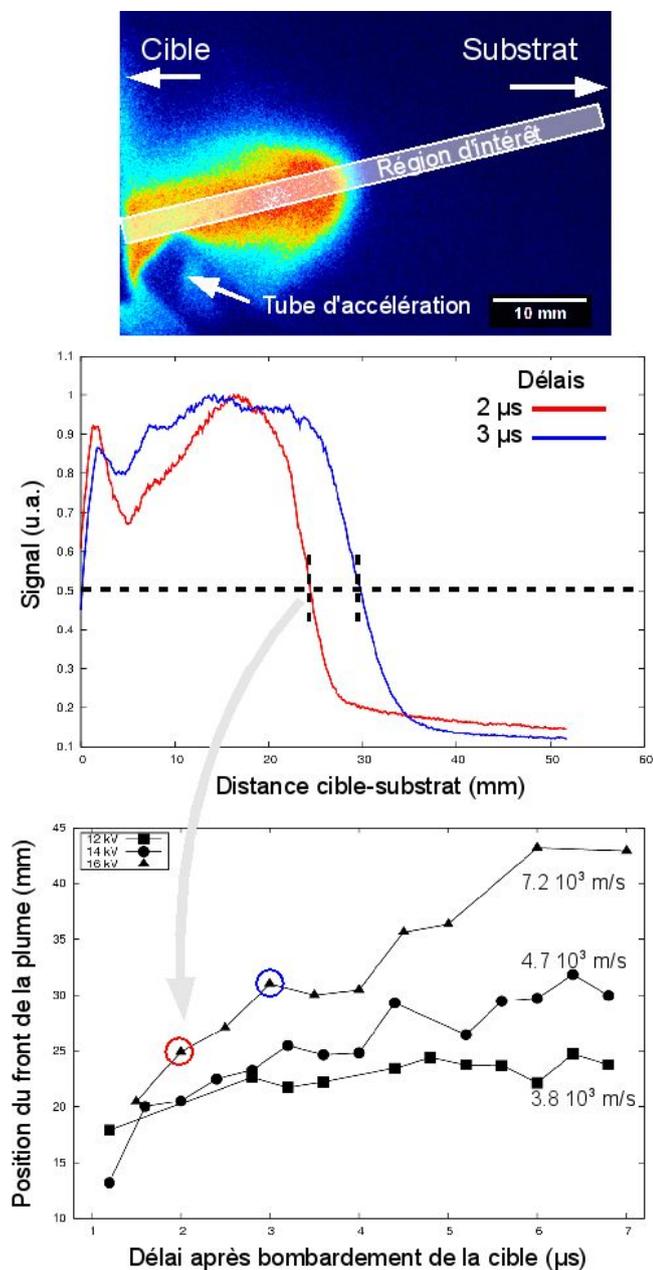


Figure 4.5 Effet de la tension d'accélération des électrons sur la dynamique de la plume. En haut, image de la plume PED pour illustrer la région d'intérêt (ROI). Au milieu, intensité de la ROI en fonction de la distance pour 2 délais différents. En bas, position du front de la plume en fonction du temps pour 3 tensions d'accélération différentes appliquées à la cathode.

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (4.1)$$

En réduisant la valeur de la capacité, les effets à la surface de films sont également bénéfiques puisque le nombre de particules à la surface des films a également diminué [66] en passant de 26 nF à 16 nF. Mais modifier C , c'est aussi modifier la constante de temps de la décharge des condensateurs. De cette manière, la durée du faisceau est diminuée et la phase d'ablation aussi, ce qui conduit à des taux de dépôt plus faibles et qui explique pour une part l'amélioration de l'état de surface.

Compte tenu de ces considérations, la morphologie de surface des films a été améliorée en choisissant une capacité de 16 nF, en baissant la tension d'accélération de -16 à -14 kV et en plaçant le substrat à 45-50 mm de la cible. L'image MEB de la figure 4.6 montre que la surface du film de ZnO est relativement lisse et quasiment vierge de particules et la vue en coupe montre que la couche est dense.

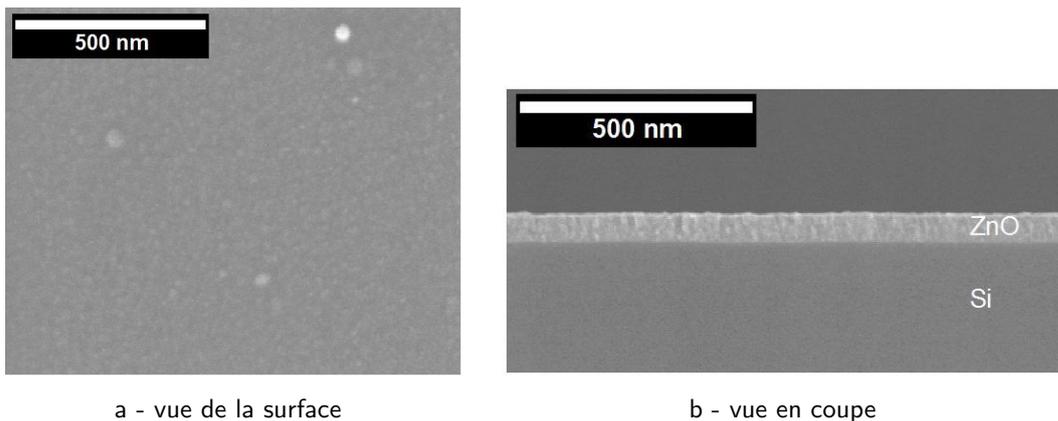


Figure 4.6 Film mince de ZnO formé par PED à température ambiante sur substrat de silicium. La tension est de -14 kV et la distance cible-substrat est de 45 mm.

Conclusion

Dans des conditions de croissance non optimisées, des particules dont le diamètre est < 100 nm sont présentes sur la surface des films formés par PED. L'hypothèse retenue quant à l'origine de ces particules est un phénomène lié au confinement des espèces du plasma soit dans la phase naissante de la plume ou par confinement lié à la présence du substrat trop proche. Ces deux considérations impliquent une diminution du taux de dépôt instantané pour améliorer la morphologie de surface des films. Ceci est possible en réduisant la capacité des condensateurs, en diminuant

la tension à la cathode et en éloignant le substrat par rapport à la cible. Dans le cas spécifique du ZnO, une tension de -14 kV et une distance cible-substrat de 45 mm permettent de s'affranchir de la quasi totalité des particules.

4.2 La composition chimique des films minces

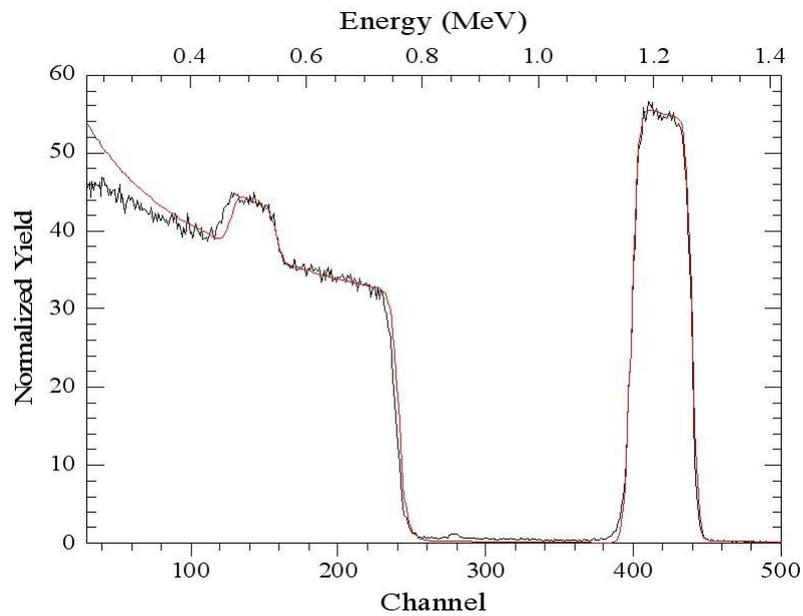
4.2.1 Composition Cationique des Films

Quelle que soit la méthode de croissance adoptée, la composition des films minces est un point très important. En effet, des écarts de composition entraînent généralement la formation de films multiphasés, souvent mal cristallisés et par conséquent de propriétés physiques médiocres. La congruence d'une méthode de croissance est donc un point essentiel, qui a été étudiée dans le cas de la PED.

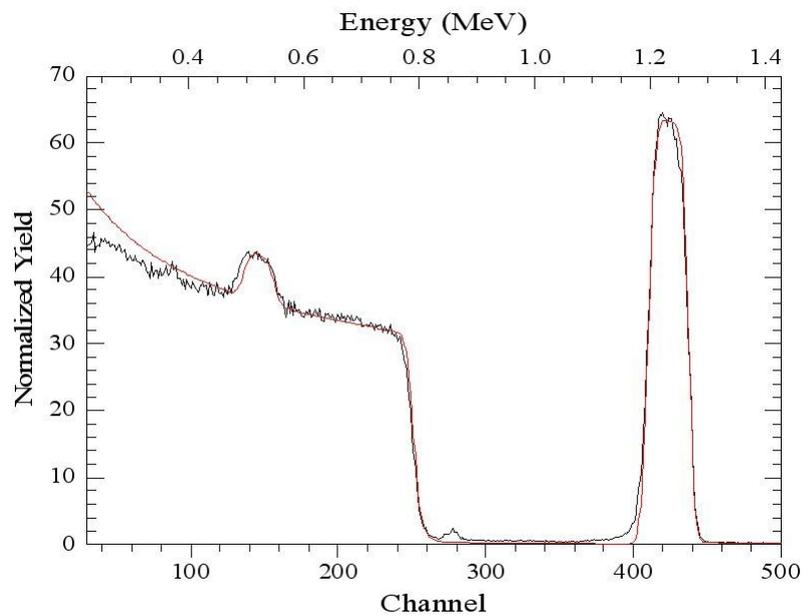
Des écarts de composition dans les films minces formés par PED peuvent être dus soit au matériau cible lui même, via certaines de ses caractéristiques physico-chimiques, soit à la méthode de croissance, via certains phénomènes spécifiques liés à la méthode. Le premier cas est relié à la présence dans le matériau d'un élément très volatile comme Li, Bi, Pb... , qu'il est très difficile d'incorporer dans les films, en particulier lorsque la température de croissance est relativement élevée (> 300 °C) [104]. Des déficiences en cet élément sont alors observées quelle que soit la méthode de croissance, et nous avons rencontré ce cas lors de la formation de films minces de niobate de lithium.

Les figures 4.7(a) et (b) présentent les spectres RBS de films de LiNbO_3 réalisés par PED à partir d'une cible de niobate de lithium monocristalline. L'échantillon de la figure 4.7(a) a été réalisé à température ambiante alors que l'échantillon de la figure 4.7(b) a été déposé en chauffant le substrat à 400 °C, les autres paramètres étant identiques ($\text{distance}_{\text{cible,substrat}} = 62$ mm, $P_{\text{Ar}} = 1.3 \times 10^{-2}$ mbar et une tension de -16 kV). Les deux couches minces sont déposées sur un substrat de silicium et résultent de 4800 tirs (1 heure de dépôt).

Le spectre RBS de la figure 4.7(a) peut être correctement ajusté avec le spectre calculé par le programme RUMP avec un film de niobate de lithium stœchiométrique LiNbO_3 . En revanche, le spectre du film formé à 400 °C correspond à une composition proche d'un oxyde de niobium de stœchiométrie ($\text{Nb}_2\text{O}_{4.9}$), traduisant une perte presque totale du Li dans le film. Un tel phénomène est similaire à celui observé en PLD [105]. La volatilité du Li sous basse pression d'oxygène dès que la température est assez élevée l'empêche de s'incorporer dans le film. Pour s'affranchir de ce problème en PLD, la solution consiste à travailler sous pression partielle d'oxygène



a - température ambiante.



b - substrat chauffé à 400 °C.

Figure 4.7 Spectres RBS de films de niobate de lithium par PED à 2 températures de croissance différentes.

qui facilite la formation de molécules d'oxydes (LiO, BiO, PbO...) qui sont alors directement incorporables dans le film en croissance. Une solution similaire peut être envisagée pour la PED.

Les écarts de composition dans les films peuvent aussi être imputés à la méthode de croissance PED elle-même. On peut distinguer deux processus pouvant être à l'origine de ces déviations de composition: soit pendant l'interaction du faisceau d'électrons avec la cible, soit pendant le transport des espèces de la cible vers le substrat. Dans le premier cas, si des phénomènes de ségrégation se produisent dans la cible durant le bombardement, des changements de composition dans la région superficielle de la cible en résulteront, entraînant des écarts de composition dans les films. Dans le cas de la PED, nous avons montré que la température de la cible croît extrêmement rapidement pendant l'interaction du faisceau d'électrons avec la cible (voir figure 3.7, page 57). L'échelle temporelle des phénomènes est extrêmement courte (25 K/ns) et ne permet pas aux éléments de diffuser dans la cible pendant cette phase. La rapidité des phénomènes dans les méthodes de croissance pulsées (comme la PLD) permet de s'affranchir de ce phénomène de ségrégation [10].

La seconde origine possible des écarts de composition est liée à la présence d'un gaz dans l'enceinte d'ablation. Pendant l'expansion du plasma, les espèces émises par la cible vont subir des collisions avec les molécules du gaz ambiant, entraînant un élargissement de la distribution angulaire de ces espèces. Dans le cas d'une cible polycationique, cet élargissement des distributions peut être différent selon les espèces, induisant des écarts de composition dans les films. Un tel processus sera véritablement actif lorsque la distance cible-substrat sera supérieure au libre parcours moyen des espèces dans le gaz ambiant. Dans les conditions typiques de croissance en PED, la pression d'Ar est comprise entre 1 et 2×10^{-2} mbar, ce qui conduit à un libre parcours moyen d'environ 4 à 5 mm. La distance cible-substrat est le plus souvent autour de 45 mm. Dans ces conditions, les espèces peuvent subir près d'une dizaine de collisions avec les atomes du gaz ambiant avant d'atteindre le substrat, et des écarts de composition entre film et cible pourraient être observés.

Cependant les analyses RBS des films des différents oxydes polycationiques étudiés dans ce travail ne montrent que des différences minimales de composition ($< 5\%$). Des exemples typiques sont présentés sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10 avec les spectres RBS de films de BST ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$), ZST ($\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$) et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par PED. La composition de ces films déduites de la simulation par RUMP est très proche de celles des cibles utilisées, seules de faibles écarts ($< 5\%$) sont observées comme le montre le tableau 4.1, et sont également observés dans les films formés par PLD. Ces différences peuvent être facilement expliquées par de faibles différences dans les coefficients de collage des différentes espèces.

Dans le cadre du schéma de collisions exposé ci dessus, la distribution angulaire des espèces est reliée au nombre de collisions subies durant le transport cible substrat. L'absence d'effet observé sur la composition implique que dans les conditions de croissance, le nombre de collisions n'est pas suffisant pour induire des différences de

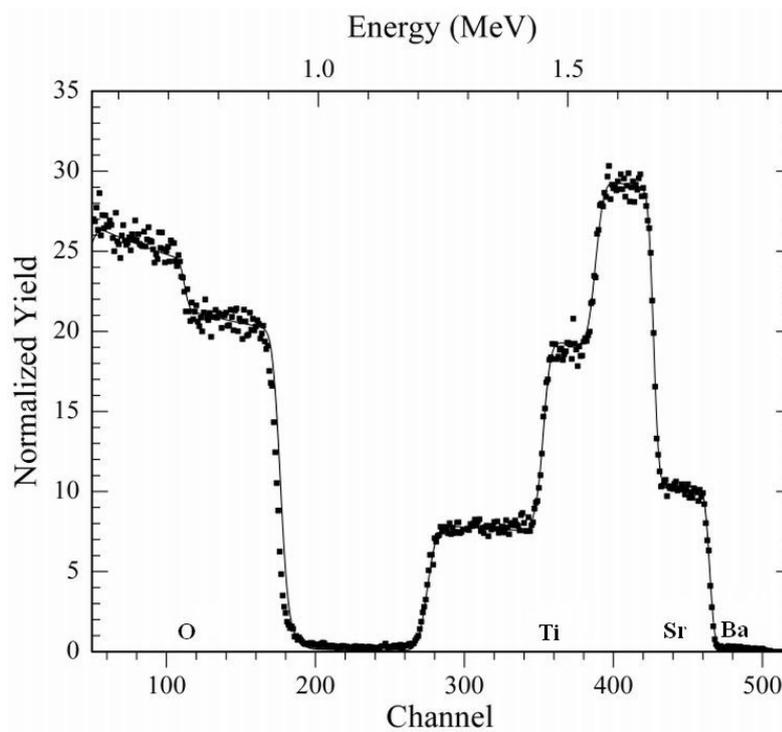


Figure 4.8 Spectre RBS d'un film de $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ par PED.

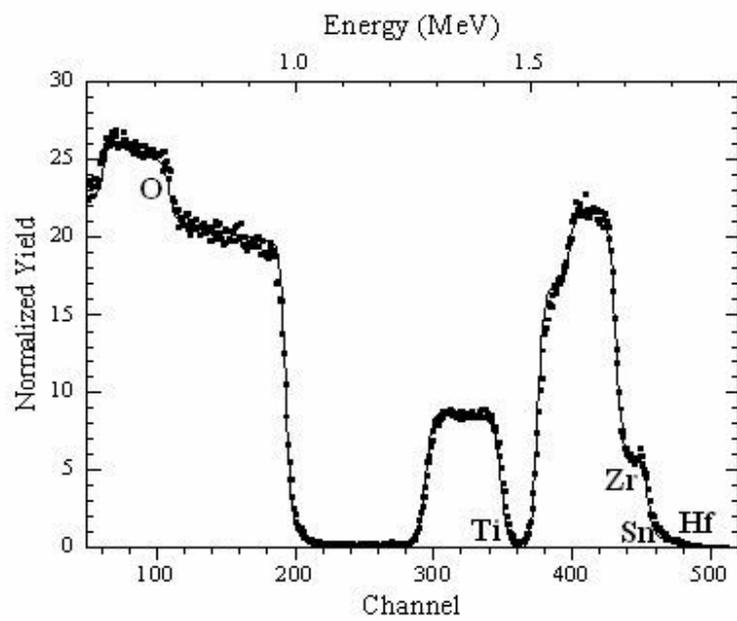


Figure 4.9 Spectre RBS d'un film de $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ par PED.

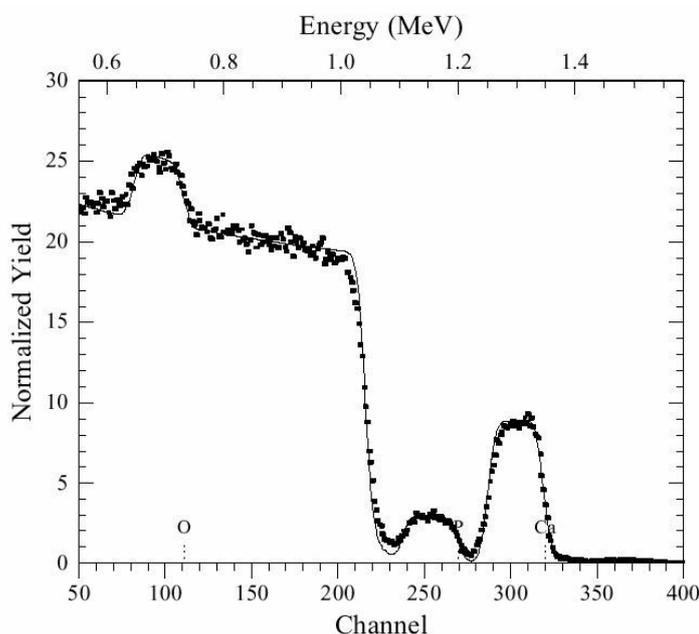


Figure 4.10 Spectre RBS d'un film de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par PED.

	composition	
	cible	film
BST	$\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_1\text{O}_3$	$\text{Ba}_{0.21}\text{Sr}_{0.85}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$
BST	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_1\text{O}_3$	$\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_3$
ZST	$\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_1\text{O}_4$	$\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$
Apatite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

Table 4.1 Comparaison de la composition de différents films par rapport à la composition de la cible.

distribution angulaire notable. Cette conclusion peut être vérifiée sur la figure 4.11(a) qui représente les variations de concentration des différentes espèces en fonction de l'angle par rapport à la normale pour un film de BST. Les différents points de mesure sont obtenus en variant la position du faisceau d'analyse RBS par rapport à la zone la plus épaisse du dépôt qui correspond à l'angle 0° . Aucune variation systématique dans les concentrations en fonction de l'angle n'est observée sur cette courbe, pas plus que sur les courbes similaires déterminées pour d'autres composés complexes.

La légère variation en composition observée sur cette figure, pour des angles de -15° à -20° est peut être reliée aux phénomènes se produisant lors de l'interaction entre la plume et le capillaire comme indiqué sur le schéma de la figure 4.11(b). Lors de la propagation du panache, le capillaire peut induire un effet d'ombrage qui

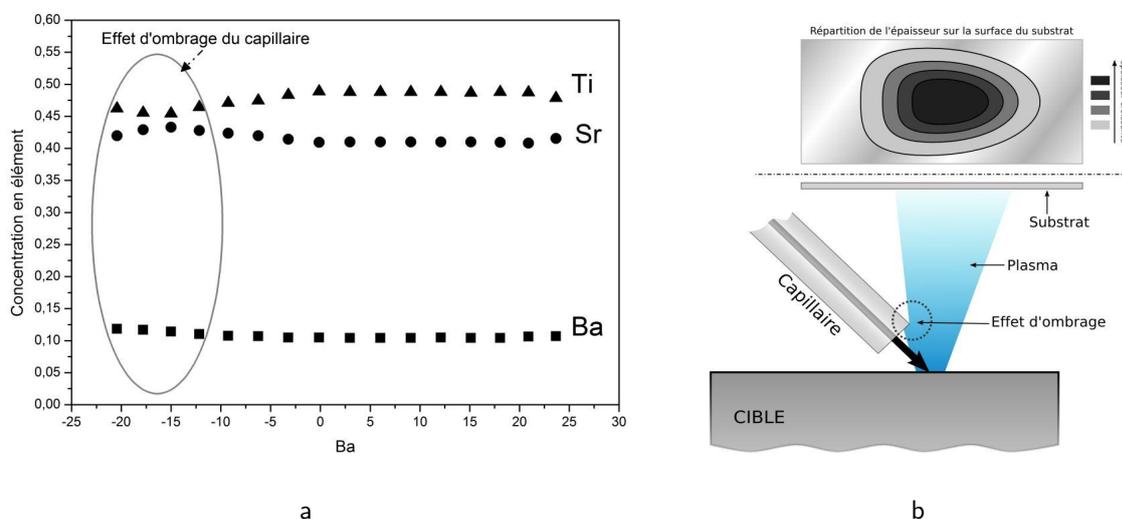


Figure 4.11 (a) Composition d'un film de BST en fonction de l'angle par rapport à la normale. (b) Représentation schématique de l'effet d'ombrage du capillaire.

modifie la distribution angulaire des espèces à la surface du substrat. Le dépôt n'est pas symétrique. Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, cet effet est d'autant plus marqué que l'angle d'incidence du faisceau d'électrons avec la normale à la cible est petit: dans ce cas, c'est une part non négligeable des espèces ablatées qui est perdue derrière le capillaire (voir figure 3.30, page 86). On peut imaginer réduire encore cet effet en biaisant l'extrémité du capillaire pour laisser le plasma *s'échapper* plus facilement.

Le gaz ambiant n'a donc aucun effet sur la composition des couches minces. Cette absence d'effet est bien sûr très positive pour la PED qui est donc une méthode de croissance congruente comme la PLD.

4.2.2 Composition en Oxygène des films

Un aspect important de la composition des films d'oxydes concerne bien sur la stœchiométrie en oxygène. De manière assez similaire à la PLD, la PED permet un certain contrôle de la stœchiométrie en oxygène des films d'oxyde formés. En effet, en jouant sur la pression partielle d'oxygène il est possible de contrôler l'incorporation d'oxygène dans les films, et en jouant sur l'énergie des électrons du faisceau il est possible de contrôler le flux des espèces émises par la cible. Ainsi le rapport des flux de cations (provenant de la cible) et d'oxygène venant de la pression résiduelle peut être modifié et par conséquent la composition en oxygène des films également. Pour comparer les flux de cations (issus de la cible) et d'oxygène provenant de la pression partielle en oxygène, il est nécessaire d'estimer le temps pendant lequel les

espèces issues de la cible viennent se condenser sur le substrat. En effet, en PED la croissance n'est pas continue, elle ne se produit que pendant l'intervalle de temps Δt correspondant à chaque impulsion d'électrons. Ce temps Δt peut être estimé à partir de la distribution des vitesses des espèces déduites des mesures ICCD de l'expansion de la plume plasma.

D'après les images ICCD de la figure 3.28, les espèces les plus rapides de la plume atteignent le substrat $2.5 \mu s$ après le début du plasma. Cela correspond à une vitesse de l'ordre de 10^4 m/s en accord avec les mesures de vitesse des ions déduites de la spectroscopie d'émission optique. Par ailleurs, il y a toujours une émission lumineuse de la plume pour un délai de $7 \mu s$ après le début de l'ablation. Si on suppose une vitesse de l'ordre de 5×10^3 m/s pour ces espèces, celles-ci mettront $10 \mu s$ pour atteindre le substrat. Le temps de dépôt instantané peut donc être estimé à

$$\Delta t = 7 - 2.5 + 10 = 14.5 \mu s \quad (4.2)$$

Le flux d'oxygène provenant du vide résiduel (le gaz ambiant étant l'argon) peut être estimé grâce à la relation suivante:

$$N = \frac{n}{2}v \quad (4.3)$$

Dans cette formule, N est le nombre d'atomes d'oxygène par seconde et par unité de surface, n est la densité d'atomes d'oxygène dans l'enceinte et v leur vitesse quadratique moyenne déduite de la théorie cinétique des gaz parfaits:

$$v = \sqrt{3 \frac{RT}{M}} \quad (4.4)$$

où $R = 8.314$ J/mol/K est la constante des gaz parfaits, T la température du gaz (en Kelvin) et M sa masse molaire (kg/mol). En supposant donc que le gaz est parfait, le nombre N d'atomes d'oxygène pour une pression P , atteignant la surface pendant le temps Δt , est donc

$$N = N_{\text{Avogadro}} \times \frac{P}{2RT} \times \sqrt{3 \frac{RT}{M}} \times \Delta t \quad (4.5)$$

La figure 4.12 représente la comparaison des flux respectifs de cations (supposé constant avec la pression) et d'oxygène atteignant la surface du film en croissance en fonction de la pression. Dans les conditions typiques de fonctionnement de la PED, la pression résiduelle d'oxygène est estimée à 10^{-5} mbar. Cette valeur de la pression résiduelle en oxygène est évaluée en mesurant la pression dans l'enceinte après un dépôt: l'arrivée d'argon est coupée et la vanne de laminage est maintenue dans sa position. La valeur de la pression se stabilise autour de 10^{-5} mbar au bout d'une heure de pompage. L'oxygène provient du dégazage des divers éléments de

l'enceinte mais aussi de la dissociation des molécules H_2O provenant également du dégazage comme en témoigne la présence de la raie H_α dans les spectres d'émission optique en PED (figure 3.11, page 62).

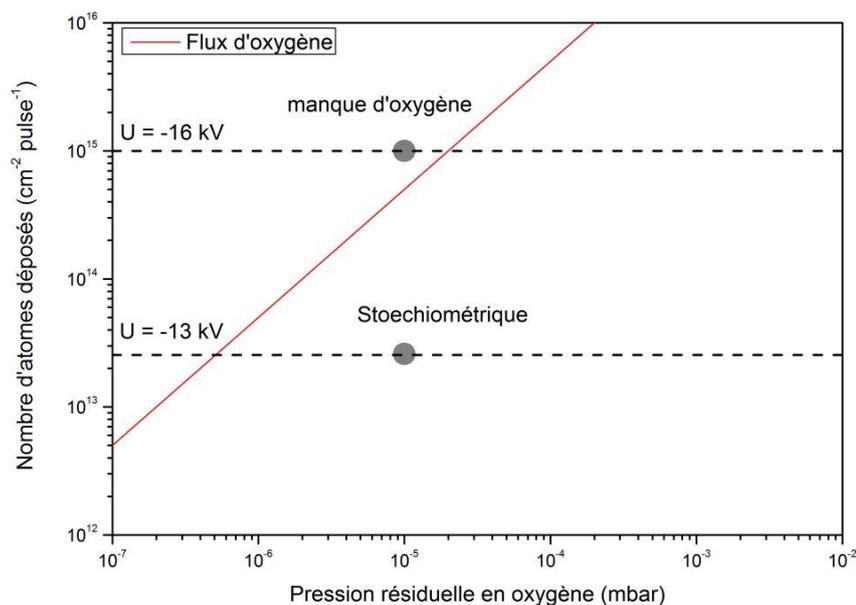


Figure 4.12 Evolution du flux d'atomes d'oxygène à la surface du substrat (en pointillés) en fonction de la pression résiduelle.

Cette figure permet de mettre en évidence deux domaines distincts, l'un à « haute pression » pour lequel le flux d'oxygène est supérieur au flux de cations, conduisant à des films a priori stœchiométriques, et l'autre à « basse pression » pour lequel le flux de cations est supérieur au flux d'oxygène, conduisant alors à des films déficients en oxygène. Cette figure n'est en fait qu'indicative de l'existence de ces deux régimes, puisque la pression limite entre ces deux régimes n'est pas exactement définie. En effet, cette figure ne tient pas compte des différences qui peuvent exister dans les coefficients de collage des cations et de l'oxygène. La fluence des impulsions d'électrons va jouer un grand rôle, puisque le flux de cations émis par la cible sera une fonction croissante de la fluence. Ainsi pour une pression partielle d'oxygène fixée (par exemple égale à la pression résiduelle lors d'un travail sous argon), il sera possible avec la fluence du faisceau d'électrons de contrôler la stœchiométrie des films formés. Un exemple typique est montré sur la figure 4.13, via le rapport des concentrations en oxygène et en zinc en fonction du flux de zinc, mesurées lors de la PED d'une cible de ZnO à conditions de croissance fixes (pression d'oxygène et température du substrat), mais avec des fluences différentes.

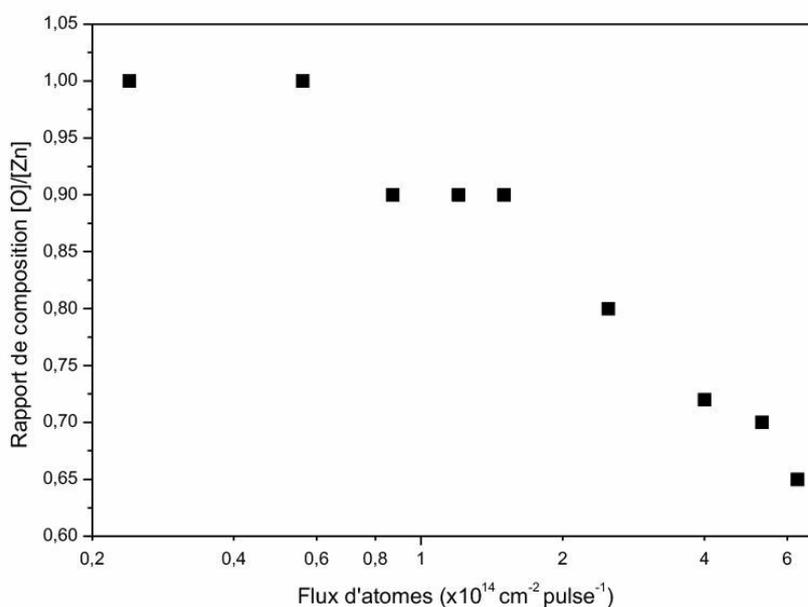


Figure 4.13 Fraction d'oxygène contenu dans des films de ZnO préparés par PED en fonction du flux d'atomes ($\text{cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$).

Il est à noter que cette possibilité de contrôler la composition en oxygène des films d'oxydes, permet d'envisager la formation de nouvelles phases d'oxydes ou de nouvelles formes de matériaux (films nanocomposites) présentant des propriétés physiques totalement originales. En effet, lorsque l'oxyde considéré contient un cation ayant plusieurs états de valence, comme par exemple TiO_2 ou SrTiO_3 , la déficience en oxygène est équilibrée par le changement de valence des cations. Dans le cas de TiO_2 ou SrTiO_3 , la déficience en oxygène conduisant à des films de composition TiO_2 ou SrTiO_3 s'accompagne du passage des cations Ti de l'état de valence Ti^{4+} (oxyde stœchiométrique) à l'état de valence Ti^{3+} (sous-oxyde). Les propriétés physiques de ces films déficients en oxygène sont très différentes des films stœchiométriques [106], les sous oxydes étant absorbants et conducteurs (ou semi-conducteurs), alors que les films stœchiométriques sont transparents et isolants.

Lorsque l'oxyde considéré ne présente pas de sous oxydes stables (cations ne présentant alors qu'un état de valence), des résultats très différents sont attendus. En effet, une forte déficience en oxygène dans les films va induire une réaction de dismutation telle que:



avec synthèse de clusters métalliques (M) dans une matrice d'oxyde stœchiométrique (MO). Un tel phénomène a déjà été observé dans le cas de films d'ITO (oxyde d'étain

dopé à l'indium) sous stœchiométriques formés par PED [107]. Il est donc probable que dans le cas des films d'oxyde de zinc fortement déficients en oxygène obtenus dans ce travail, ce type de réaction de dismutation ait eu lieu durant la croissance des films. L'aspect très absorbant de ces films, et leur très haute conductivité pourraient donc être reliés à la présence de clusters de zinc dans une matrice de ZnO.

Conclusion

La croissance de différents oxydes complexes par PED et l'analyse de la composition de ces films a permis de montrer que la PED est une méthode de croissance congruente. Finalement, le faible écrantage du faisceau d'électrons par la plume mis en évidence au chapitre précédent qui permet l'absorption de l'énergie des électrons pendant toute la durée de l'impulsion, de surcroît beaucoup plus longue qu'en PLD sont deux phénomènes qui – dans une méthode d'ablation pulsée – peuvent mettre en jeu la congruence. Malgré cela, nous avons montré que la technique PED permet d'obtenir des films dont la composition est similaire à la composition de la cible. Toutefois, comme en PLD, lorsque le matériau contient un élément naturellement volatile, la PED n'est pas congruente mais des solutions impliquant un apport d'oxygène pendant la croissance sont envisageables. Enfin, nous avons montré qu'il était possible de contrôler la quantité d'oxygène incorporée dans les films, en modifiant le flux d'espèces arrivant sur le substrat par rapport au flux d'oxygène dans l'enceinte. Contrairement à la PLD, l'intervalle de pression est très limité en PED, mais nous avons montré qu'il est néanmoins possible de contrôler l'incorporation d'oxygène.

4.3 Films minces de ZnO

4.3.1 Morphologie et composition des films

Les résultats présentés à la section 4.1 nous ont permis d'optimiser les paramètres du faisceau d'électrons afin d'obtenir la croissance de films d'oxyde de zinc à la fois denses, lisses et adhérents au substrat. En particulier, l'obtention de films présentant la plus faible densité de particules a été privilégiée. Les conditions les plus favorables impliquent une tension d'accélération de -14 kV, une pression d'argon de 1.4×10^{-2} mbar et une distance cible-substrat de 45 mm dans le cas du ZnO.

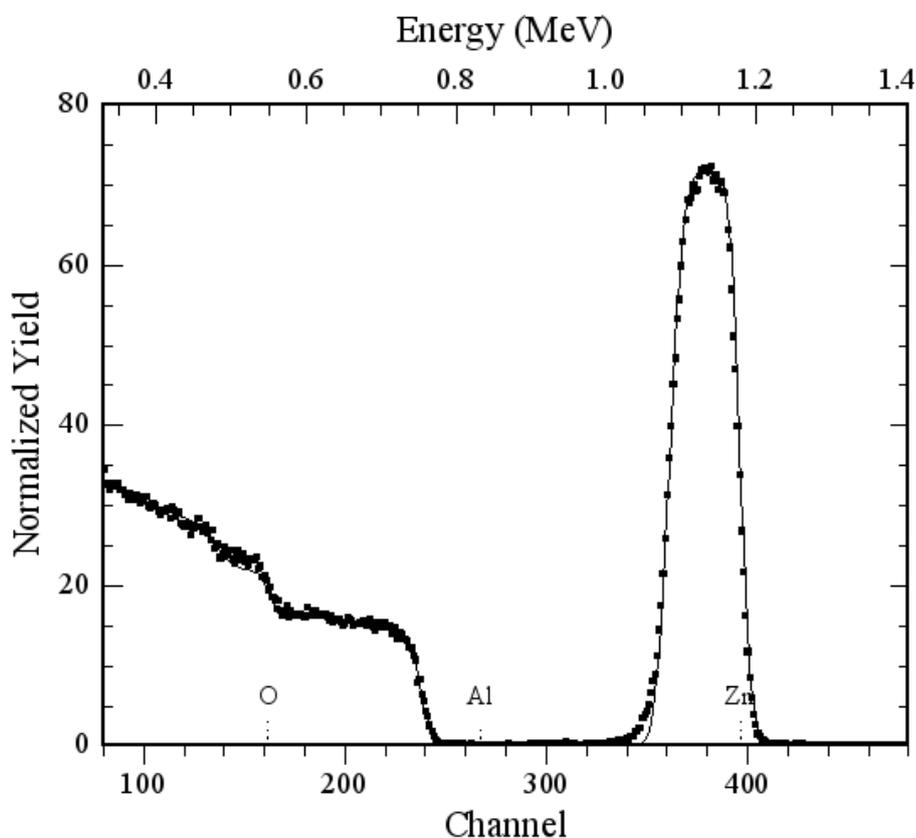


Figure 4.14 Spectres RBS d'un film de ZnO/Al₂O₃ par PED. Substrat chauffé à 600 °C.

A titre d'exemple, la figure 4.14 représente un spectre RBS typique obtenu sur un film d'oxyde de zinc formé sur un substrat de saphir (orienté (00*l*)). L'allure générale de ces spectres – le front de montée abrupte de la contribution Al du saphir ainsi que le front de descente abrupte du Zn – indique l'absence d'une rugosité de surface importante et de tout phénomène d'interdiffusion entre le film et le substrat. La faible rugosité de surface est d'ailleurs confirmée par des expériences AFM (microscopie à force atomique) complémentaires dont les images sont présentées sur la figure 4.15. La rugosité moyenne est de 4.93 nm (valeur rms=7.96 nm).

Les résultats RBS sont ajustés par le logiciel de simulation RUMP. Les spectres calculés sont également présentés sur la figure 4.14 (en traits pleins). Grâce à ce programme, la distribution en profondeur dans ces films en Zn et en O a été obtenue. Des couches minces homogènes en épaisseur et de composition stœchiométrique ont été préparés dans ces conditions de croissances optimisées. Cependant, tenant compte de la précision des analyses RBS, il n'est pas possible a priori d'exclure une faible déficience en oxygène dans ces films (dans la limite de 3 à 4 %).

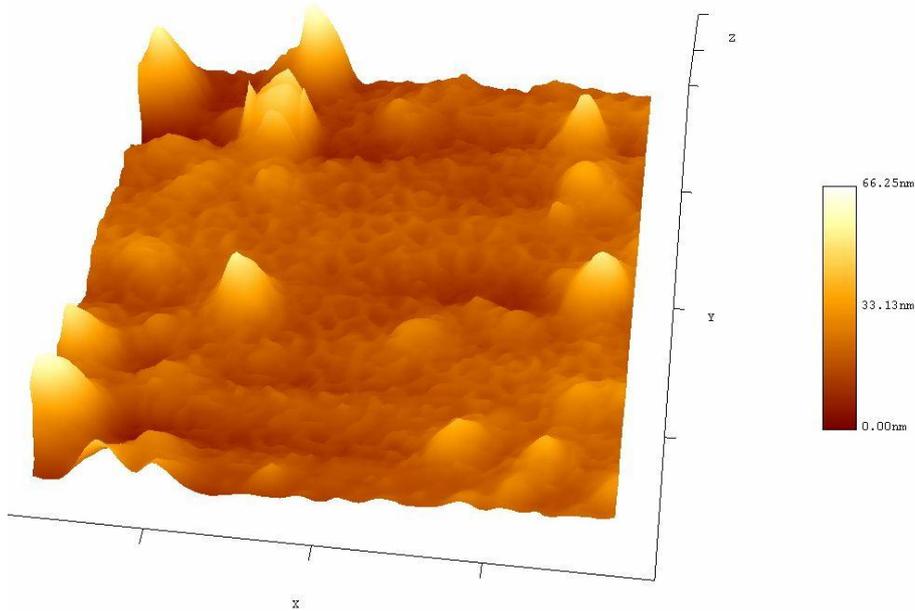


Figure 4.15 Images AFM de la surface d'un film de ZnO/Al₂O₃ par PED.

De plus, aucune incorporation significative en argon n'est mise en évidence sur ces spectres RBS. Ce point apparaît comme une spécificité de la PED par rapport aux autres méthodes de croissance comme la pulvérisation cathodique qui peuvent conduire à des incorporations mesurables d'argon dans les films formés en présence d'une pression similaire d'argon (1 à 2×10^{-2} mbar) [108]. La croissance de films par PED se produit en présence d'un plasma d'argon. Bien que ce plasma n'existe que pour la focalisation du faisceau, nous avons vu que l'émission lumineuse de l'argon pouvait perdurer plusieurs centaines de nanosecondes après la fin du bombardement. La spectroscopie met en évidence la présence d'argon, mais n'indique pas s'il est présent dans la plume ou autour. Compte tenu de la force exercée par la plume qui se propage, il y a toutes les chances pour que l'argon soit en majorité autour de la plume et pas à l'intérieur. L'étude par imagerie rapide du panache a montré que la forme de la plume reste cylindrique même pour de longs délais après le tir. Cela suggère qu'il n'y a pas ou peu d'interaction entre la plume d'ablation et l'argon. Les espèces du plasma d'argon peuvent donc être physisorbées à la surface ou dans la région proche de la surface du film en croissance. De manière simultanée, les espèces émises par la cible pendant le bombardement par le faisceau d'électrons ont une énergie cinétique importante (de l'ordre de 50 eV). Le bombardement du film en croissance par ces espèces énergétiques pourra induire la désorption de tous les atomes du film faiblement liés comme les atomes d'argon. Dans ces conditions, l'incorporation d'atomes d'argon dans les films de PED sera très limitée si elle existe.

4.3.2 Structure des films

La structure cristalline des films de ZnO formés sur substrats de silicium et de saphir orientés (00*l*) a été étudiée pour les conditions expérimentales conduisant à la croissance de films denses, lisses et stœchiométriques. La figure 4.16 (a) représente un diagramme de diffraction pour un film de ZnO/Silicium formé à température ambiante et les figures 4.16 (b) à (d) représentent les diagrammes de diffraction en géométrie de Bragg-Brentano pour des films de ZnO formés à diverses températures (T_{ambiante} , 500, 600 et 700 °C) sur saphir. Dans ces différents diagrammes, les intensités de diffraction ont été normalisées à l'épaisseur des films correspondants de manière à permettre une comparaison directe.

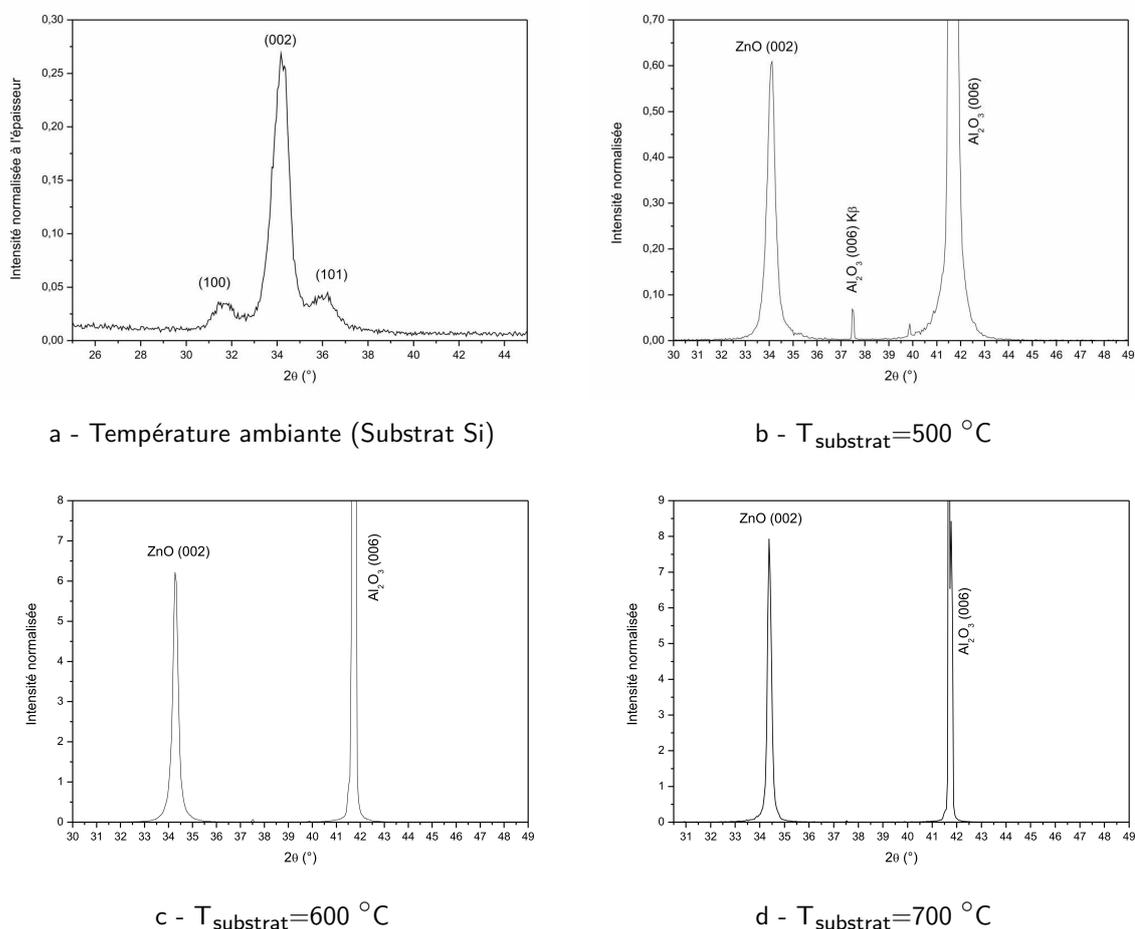


Figure 4.16 Diagrammes de diffraction X de films de ZnO formés par PED sur substrat de silicium à température ambiante (a) et sur saphir (b,c et d) à différentes températures de croissance.

À température ambiante (figure 4.16 (a)), plusieurs pics sont observés et identifiés avec les raies de diffraction de la structure rhomboédrale du ZnO: (100), (002) et (101). En revanche, pour des températures de croissance supérieures à 200 °C, un seul pic est observé dans les diagrammes de diffraction. Ce pic correspond à la famille de plans (00.2) du ZnO. Des films de ZnO de structure rhomboédrale sont donc formés par PED avec leur axe c normal au plan basal (00. l) du saphir. L'intensité normalisée de ce pic est une fonction croissante de la température de croissance, indiquant que la qualité cristalline globale des films de ZnO formés par PED croît avec la température du substrat.

Les films minces de ZnO fabriqués par PLD sont généralement amorphes ou très peu cristallins quand ils sont réalisés à température ambiante. Les diagrammes de diffraction X ne présentent que de larges pics attribués à des structures de type verre ou des cristallites de très petite taille. En augmentant la température du substrat (supérieure à 200 °C), des pics de mieux en mieux définis apparaissent dans les diagrammes. On observe le plus souvent les pics (00.2) et (00.4) indiquant une croissance texturée du ZnO selon l'axe c avec le plan hexagonal de la structure parallèle au substrat. De la même façon qu'en PED, plus la température du substrat augmente (de 300 °C à 750 °C) et plus la hauteur des pics de diffraction augmente tandis que leur largeur diminue indiquant une amélioration de la cristallinité du film [109]. La figure 4.17 présente un résultat de la littérature où l'on voit l'amélioration de la qualité cristalline du film à la fois sur l'intensité des pics de diffraction et sur leur largeur. À titre de comparaison, la figure 4.18 est un diagramme de diffraction d'une couche de ZnO/saphir que nous avons réalisé par PLD. Les paramètres utilisés pour le dépôt sont une fluence de 3 J/cm², une distance cible-substrat de 40 mm, une pression de 10⁻² mbar d'O₂ et une température de croissance fixée à 600 °C. Le seul pic de diffraction présent (pour $2\theta < 40^\circ$) est le pic (00.2) du ZnO. Sa largeur à mi-hauteur est de 0.3°.

Très généralement, la croissance de films texturés est obtenue lorsque le plan de texture parallèle au substrat présente la densité d'énergie libre de surface la plus faible (généralement le plan atomique le plus dense de la structure). Cependant dans le cas de ZnO, le plan basal (00.2) n'est pas le plan de plus faible densité d'énergie de surface. En effet, l'oxyde de zinc est un cristal polaire pour lequel les plans (00.2) sont alternativement des plans Zn (cationiques) et oxygène (anioniques), qui induisent un moment dipolaire dans ce plan basal. Les calculs de la densité d'énergie de surface montrent que celle-ci diverge [110], alors que par comparaison les plans prismatiques du ZnO ont une énergie libre de surface faible. Ce point conduit à une très grande vitesse de croissance selon l'axe c , et donc à une croissance colonnaire des films de ZnO selon la direction [00.2], de manière à minimiser l'énergie de surface, et ceci pratiquement quel que soit le type de substrat [70]. Une telle croissance colonnaire est observée durant la croissance de ZnO (quelle que soit la méthode de croissance),

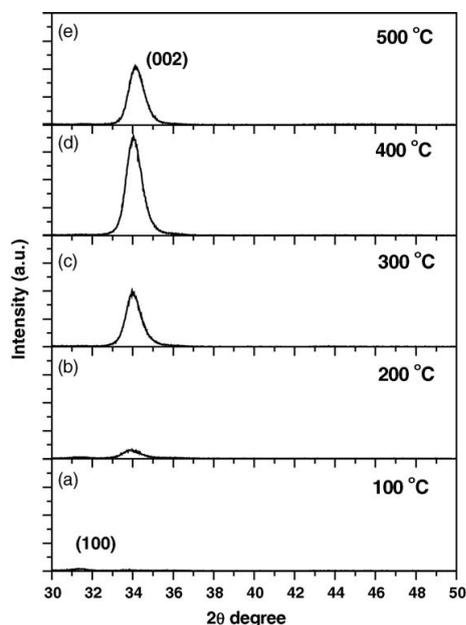


Figure 4.17 Diagrammes de diffraction des rayons X de films de ZnO/saphir par PLD en fonction de la température du substrat pendant la croissance [109].

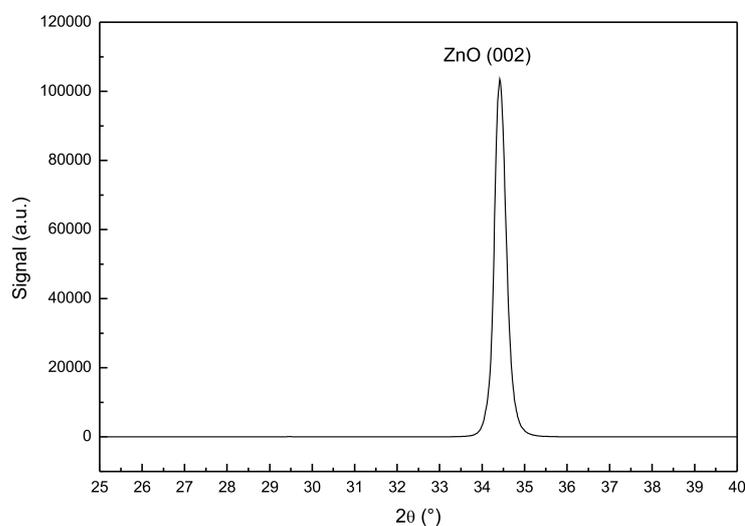


Figure 4.18 Diagramme de diffraction X d'un film de ZnO/saphir préparé par PLD à 600 °C sous 10^{-2} mbar d' O_2 .

et a été observée dans le cas des films formés par PED, comme le montre la figure 4.19, par l'image obtenue par microscopie électronique de la tranche d'un échantillon de ZnO sur Si après clivage. Une croissance colonnaire qui est constatée quelque soit la température de croissance depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C.

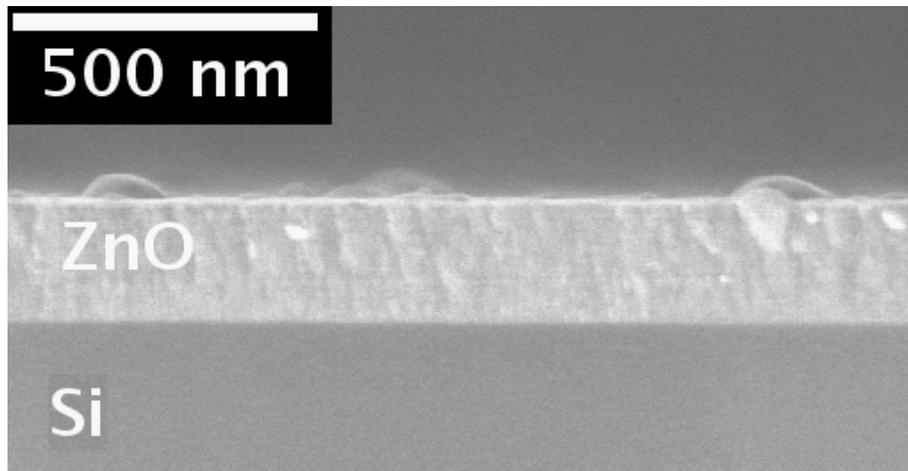


Figure 4.19 Vue en coupe au MEB d'une couche mince de ZnO/Si par PED réalisée à température ambiante.

Les valeurs du paramètre de maille c des films de ZnO déduites des diagrammes de diffraction présentés sur la figure 4.16 sont données dans le tableau 4.2 en fonction de la température de croissance. Les valeurs du paramètre a de la structure rhomboédrique (déduites du paramètre c) sont également données, et de même dans un but comparatif, les valeurs de c et a pour le matériau massif sont présentées. Ce tableau 4.2 met en évidence une augmentation significative du paramètre c pour les températures décroissantes, tandis que la valeur obtenue pour 700°C est très proche de celle du matériau massif.

	300 °C	500 °C	600 °C	700 °C	<i>bulk</i>
c (Å)	5.2976	5.2526	5.2262	5.2125	5.2066
a (Å)	3.1088	3.1730	3.2133	3.2351	3.2498
$\Delta(2\theta)$	0.39°	0.37°	0.25°	0.19°	-
$\Delta\omega$	17°	2.89°	0.42°	0.65°	-

Table 4.2 Valeurs des paramètres de maille de la structure ZnO pour les films formés sur saphir par PED à différentes températures de croissance.

Une augmentation du paramètre de l'axe c telle qu'elle est rapportée dans le tableau 4.2 peut avoir diverses origines. Tout d'abord, cette augmentation pourrait être due à une incorporation notable d'un élément dans le réseau ZnO en position de substitution ou en interstitiel, qui amènerait une sorte de dilatation de la maille de ZnO. Ceci n'est pas le cas ici, puisque la cible utilisée est du ZnO pur, et de plus aucune incorporation notable en argon n'a été mise en évidence par les analyses RBS. D'un autre côté, l'augmentation du paramètre c pourrait être liée aux contraintes dans le film causées par la différence de coefficient d'expansion thermique entre

le film de ZnO ($7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) et le substrat de saphir ($8.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$). Cependant, dans ce cas, l'augmentation du paramètre c est beaucoup trop importante pour être expliquée par l'effet de contrainte.

L'augmentation du paramètre c pourrait aussi être reliée à une déficience en oxygène dans les films de ZnO. Ceci a été très clairement mis en évidence dans le cas de films de titanate de strontium [106], dans lesquels des variations similaires dans le paramètre cristallin ont été observées pour des déficiences en oxygène importantes (25% de lacunes d'oxygène dans les films sous stœchiométriques). Un tel effet relié à une déficience en oxygène ne peut a priori être exclu, cependant, suivant nos analyses RBS, une possible déficience en oxygène serait beaucoup trop faible pour expliquer les variations importantes du paramètre c dans les films de ZnO.

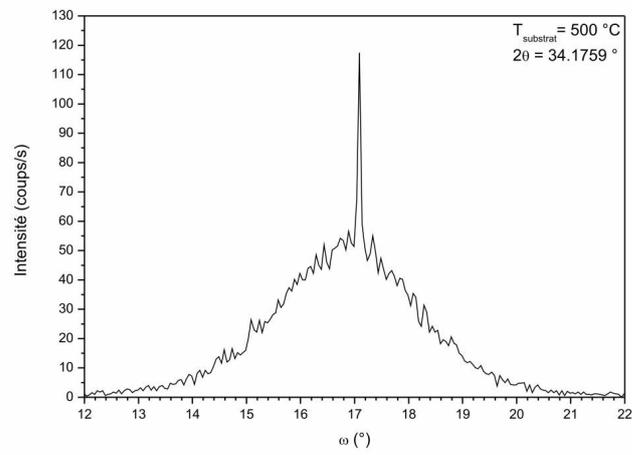
Finalement, la variation du paramètre c est plus probablement reliée à l'amélioration de la qualité cristalline des films de ZnO lorsque la température augmente. En effet, en plus de l'augmentation de l'intensité du pic (00.2) avec les températures croissantes, la largeur de ce pic est une fonction décroissante de la température (voir tableau 4.2). À partir de ces valeurs, l'estimation de la taille (D) des cristallites de ZnO via la formule de SCHERRER

$$D = 0.9 \times \frac{\lambda}{\text{FWHM} \times \cos \theta}, \quad (4.6)$$

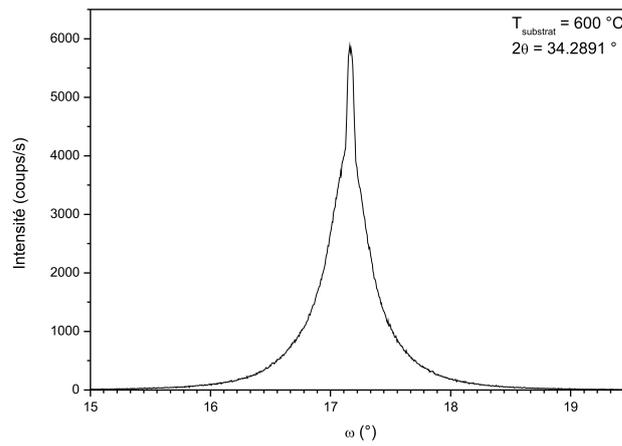
conduit à des valeurs allant de 21 jusqu'à 44 nm lorsque la température du substrat passe de 300 à 700 °C. L'augmentation de la taille des cristallites avec la température croissante indique l'établissement d'un ordre à plus longue distance dans ces conditions, accompagné d'une diminution de la concentration en défauts structuraux.

De plus, les films de ZnO formés par PED à $T > 200$ °C présentent une orientation préférentielle, et la mosaïcité de cette texture a été étudiée via des mesures de « rocking curves ». La figure 4.20 représente de telles courbes obtenues pour des films formés à 500, 600 et 700 °C.

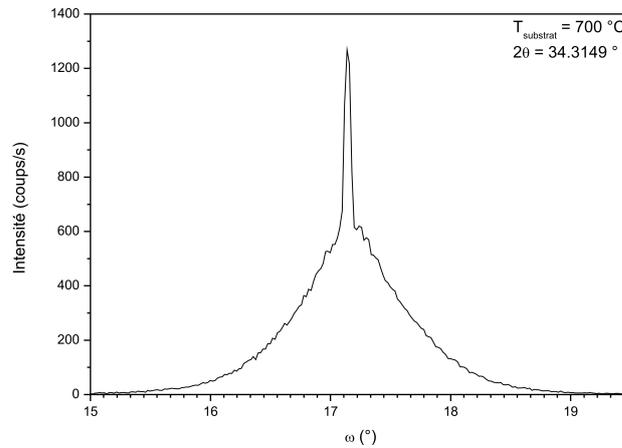
Un point important à noter sur ces trois courbes est qu'elles se présentent comme la superposition de deux courbes, l'une de largeur relativement importante et l'autre d'une largeur très faible. De telles courbes ont déjà été rapportées dans la littérature pour des films de ZnO formés par PLD [111]. Une interprétation de ces courbes est maintenant généralement admise. Elle est basée sur l'existence de deux couches dans les films de ZnO. D'une part une couche très mince (environ 10 nm) à la surface du substrat de saphir dont la croissance est supposée être de type bidimensionnelle, cristallographiquement « parfaite » et épitaxiée sur le substrat de saphir. Cette couche, d'abord formée sur le substrat, est ensuite suivie de la formation d'une couche de



a - $T_{\text{substrat}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$



b - $T_{\text{substrat}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$



c - $T_{\text{substrat}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure 4.20 Rocking curves de films de ZnO formés sur saphir à différentes températures de croissance.

qualité cristallographique moindre (mosaïcité importante), dont la croissance est de type colonnaire.

Cette interprétation soulève cependant une question importante : comment expliquer la transition brutale d'une couche à l'autre, quel est l'élément moteur de cette transition? De plus un examen attentif des *rocking curves* présentées figure 4.20 soulève également d'autres questions. Tout d'abord, la largeur très faible du pic en principe correspondant à la couche mince bien cristallisée a été mesurée précisément et comparée aux valeurs trouvées pour les *rocking curves* de la raie (00.5) du substrat monocristallin de saphir, et des valeurs rigoureusement identiques ont été trouvées. Le pic correspond donc à un monocristal. De plus, en comparant la position du pic très fin et celle du maximum de la courbe en cloche correspondant au reste du film, on s'aperçoit que les positions du maximum de la courbe en cloche changent avec la température, son maximum passe progressivement de 16.8° à 17.2° quand la température de croissance augmente de 500°C à 700°C , tandis que celle du pic ne change pas. La variation de position du maximum de la courbe en cloche s'explique facilement par le fait que la valeur 2θ de la raie (00.2) du ZnO est fonction de la température. L'absence de variation de position du pic très fin indique donc que, quelle que soit la température (entre 500 et 700°C), la couche de départ sur le substrat est monocristalline et de paramètre de maille fixe.

Tous ces points nous ont amenés à envisager une autre interprétation de ce pic très fin. En particulier, la position 2θ de ce pic (déduite de la valeur θ dans la *rocking curve*) correspond à la raie interdite (00.5) du saphir. Du fait de la symétrie de la structure du saphir, et des répartitions atomiques, les règles d'extinction sont telles que cette raie ne doit pas être observée, ce qui est le cas pour des analyses de substrats de saphir nus. Dans notre cas, le saphir est recouvert d'une couche mince de ZnO, et pendant la formation de ce film par PEDle substrat de saphir est soumis au bombardement par des espèces énergétiques (50 eV) issues de la cible. Un tel bombardement peut induire la création de défauts structuraux (déplacements atomiques, lacunes) dans la région proche de la surface du substrat. Ces défauts peuvent alors lever les règles d'extinction du saphir et permettre d'observer la raie (00.5). De manière très similaire, un tel phénomène est observé avec des monocristaux de silicium recouvert de films minces. En effet la raie (002) du silicium ($2\theta = 32.4^\circ$) est une raie interdite de ce monocristal qui n'est pas observée avec des substrats de Si nus, mais qui est très fréquemment observée quand le substrat de Si est recouvert d'un film mince d'un matériau quelconque [112]. Le pic fin observé sur les *rocking curves* dans ce travail pourrait donc n'être dû qu'au substrat de saphir et pas à la couche mince de ZnO.

Quelle que soit l'origine de ce pic présent dans la figure 4.20, la mosaïcité des films de ZnO doit être mesurée à partir de la largeur de la courbe en cloche représentative

du film mince. Comme rapporté dans le tableau 4.2, les largeurs de ces courbes décroissent nettement entre 300 et 700 °C, mettant donc en évidence là encore une amélioration de la qualité cristalline des films lorsque la température augmente.

Le tableau 4.2 montre donc que la qualité cristalline des films de ZnO formés par PED est une fonction croissante de la température. Ceci est classiquement observé sur des films de ZnO obtenus par d'autres méthodes. La raison est qu'à basse température ($T < 200$ °C), la mobilité des espèces à la surface du substrat est relativement faible par comparaison à haute température. L'augmentation de la température permet donc la formation de films cristallisés avec des tailles de cristallites plus importantes, une plus faible concentration en défauts structuraux et une meilleure orientation par rapport au substrat.

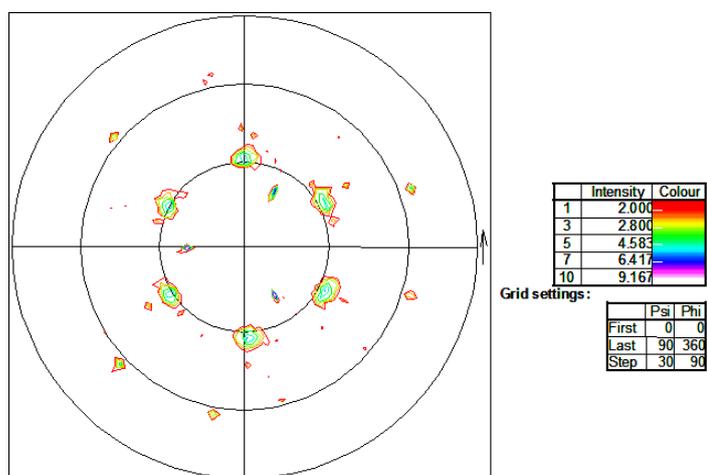
La texture (00.2) observée dans les films de ZnO formés à $T > 300$ °C suggère une possibilité de croissance épitaxiale de ces films. Des mesures de figures de pôles ont donc été réalisées afin de déterminer les relations d'épitaxie entre film et substrat, et les figures 4.21 (a) à (c) représentent les figures de pôles enregistrées pour la famille de plans (10.3) du ZnO ($2\theta = 62.86^\circ$) pour des températures de croissance de 300, 600 et 700 °C.

Sur toutes ces figures de pôles, 6 pôles bien définis apparaissent à un angle de déclinaison Ψ de 32.5° qui est attendu pour les plans (10.3) du ZnO, et ces pôles indiquent l'existence de relations d'épitaxie bien définies entre le film et le substrat. De plus, 3 pôles sont également observés et correspondent aux plans (01.8) du substrat de saphir ($2\theta = 61.3^\circ$). Il faut noter qu'en tenant compte de la symétrie du substrat de saphir, trois pôles seulement devraient être observés pour la famille (10.3) du ZnO, au lieu de six. Ceci a déjà été observé et expliqué [113] par le fait que la surface (00.*l*) du saphir présente généralement des marches qui induisent le nombre non conventionnel de pôles (six séparés de 60°), et une symétrie d'ordre six au lieu de trois.

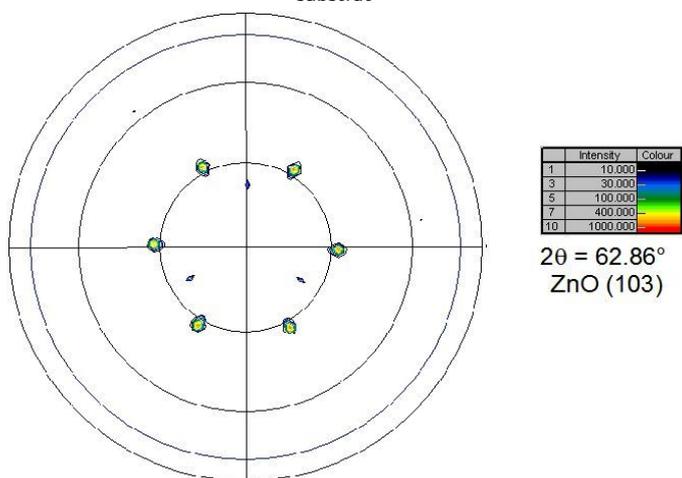
Pour les températures croissantes, les pôles (10.3) du ZnO deviennent mieux définis et plus intenses, caractéristiques d'une meilleure qualité cristalline des films. La comparaison de la position des six pôles de la famille (10.3) du ZnO avec les pôles de la famille (01.8) du saphir met en évidence une rotation dans le plan de 30° des axes du ZnO par rapport aux axes du substrat de saphir. La relation d'épitaxie qui s'en déduit est la suivante:

$$\text{ZnO (00.1) } [1\bar{1}00] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (00.1) } [1\bar{2}10]$$

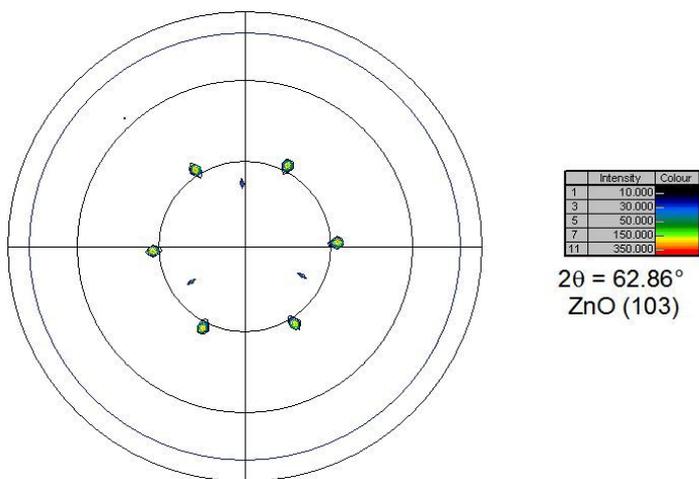
Une telle relation d'épitaxie est classiquement observée pour la croissance de films de ZnO sur substrat de saphir orienté (00.*l*). Elle correspond à une répartition des



a - $T_{\text{substrat}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$



b - $T_{\text{substrat}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$



c - $T_{\text{substrat}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure 4.21 Figures de pôles de films de ZnO formés sur saphir à différentes températures de croissance.

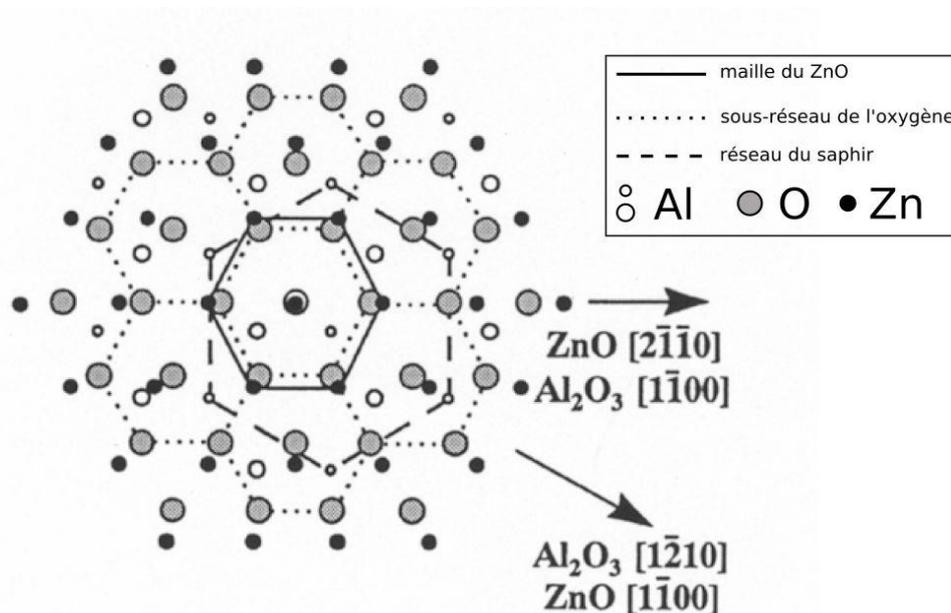


Figure 4.22 Schéma de l'interface entre le substrat de saphir et la couche de ZnO (00.1) (d'après [114]).

atomes du film et du substrat dans le plan de l'interface qui est schématisée dans la figure 4.22.

Comme les plans de l'oxygène dans ZnO sont identiques aux plans du zinc, la relation d'orientation dans le plan assure la continuité du sous réseau oxygène du saphir au film de ZnO. La comparaison des distances interatomiques dans le film (a_f) et le substrat (a_s) dans la direction d'orientation commune fait apparaître un désaccord de paramètre de maille important, plus de 18%. Cependant, dans le cas d'un tel désaccord paramétrique il est utile de raisonner en considérant un ensemble de mailles [115], dans lequel on ne considère plus l'accord entre une maille du film et une maille du substrat, mais un domaine beaucoup plus grand dans lequel m mailles du film sont en coincidence avec p mailles du substrat, où m et p sont tels que $m/p \approx a_f/a_s$. Dans notre cas, il apparaît qu'aux six distances interatomiques le long de l'axe $[1\bar{1}00]$ du ZnO (0.2814 nm) correspondent sept distances interatomiques le long de l'axe $[1\bar{2}10]$ du saphir (0.2379 nm), conduisant alors à un désaccord réduit de 1.38%. Il faut noter qu'une croissance hétéroépitaxiale avec un désaccord de maille aussi grand entraîne souvent beaucoup de défauts à l'interface entre le film et le substrat du type dislocations ou défauts d'empilement.

Finalement, il faut remarquer que même à basse température de croissance (300 °C), dans des conditions pour lesquelles la qualité cristalline des films est limitée, les

couches de ZnO formées par PED ne présentent pas l'orientation « parasite » suivante qui a été rapportée [115]:

$$\text{ZnO (00.1) [010] || Al}_2\text{O}_3 \text{ (00.1) [010]}$$

La présence de cette orientation spécifique dépend de la température de croissance et de la vitesse de croissance.

Conclusion

La qualité de la structure cristalline du ZnO influe énormément sur ses propriétés électriques et optiques. Pour améliorer l'épitanaxie du ZnO sur saphir, différents groupes travaillant avec la PLD ont mis au point des procédés très élaborés. Ces approches utilisent par exemple des croissances en plusieurs étapes, comme une faible pression d'oxygène en début de croissance (10^{-4} mbar), puis une pression plus élevée en fin de croissance (10^{-2} mbar) [116]. Dans le même esprit, l'utilisation d'une couche tampon de ZnO dont la croissance se fait à relativement basse température (500 °C) suivie de la croissance de la couche mince proprement dite a permis d'améliorer grandement la qualité cristalline et les propriétés physiques des films de ZnO [117–118]. De même, d'autres couches tampon ont été utilisées comme le GaN [119] ou le MgO [120] et engendrent également une amélioration de la structure cristalline du ZnO en réduisant les contraintes dans le film. Mais mis à part tous ces procédés de croissance très optimisés conduisant à d'excellentes qualités structurales (très faible mosaïcité, grande taille de grains, contraintes minimales à l'interface...), les résultats présentés ci-dessus concernant l'épitanaxie de ZnO/saphir par PED sont tout-à-fait similaires à ce qui se fait en PLD nanoseconde simple, non optimisée [121]. PLD et PED produisent des résultats comparables à ce niveau. Il sera donc envisageable d'améliorer encore la qualité cristalline des films PED en optimisant la croissance par des procédures similaires à celles décrites plus haut.

4.3.3 Propriétés optiques

L'énergie de gap des films minces de ZnO a été obtenue grâce à des mesures d'absorption UV-visible. La figure 4.23 présente la variation de l'absorption de couches minces de ZnO formées par PED sur un substrat de saphir (c-cut) poli deux faces pour différentes températures de croissance.

Cette figure met en évidence la forte transparence des films dans le domaine visible, proche de 90% de l'intensité transmise pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. À partir de ces données, il est possible d'extraire le coefficient d'absorption

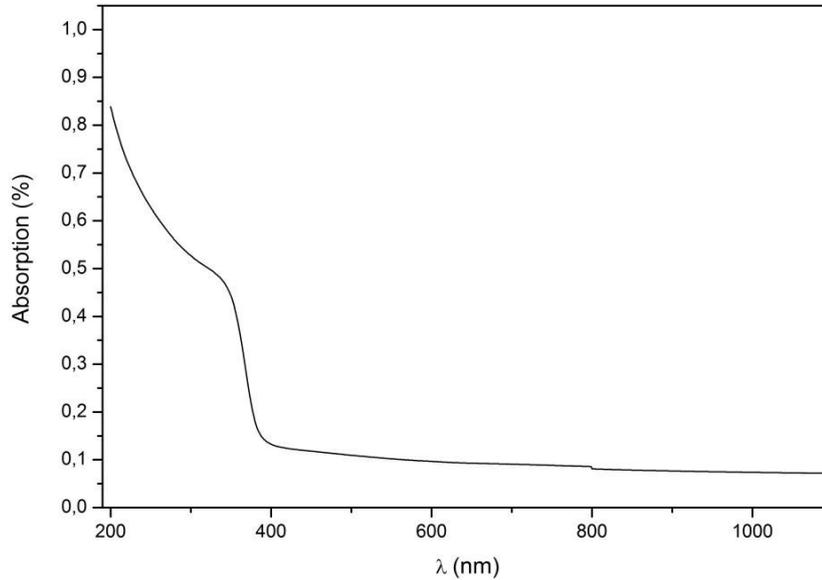


Figure 4.23 Absorption UV-visible-proche IR pour un film de ZnO/saphir formé par PED à une température de croissance de 700 °C.

α et, d'après le modèle de TAUC, la variation du coefficient d'absorption peut se diviser en trois régions distinctes:

- I. Une région de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda=375 \text{ nm}$.
- II. Une région dans laquelle la variation de l'absorption est due aux états dans la queue de bande, pour $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$.
- III. Une région de faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation

$$\alpha = B \times \frac{(hc/\lambda - E_g)^m}{E} \quad (4.7)$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont $1/2$ pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée, $3/2$ pour une transition directe interdite et 3 pour une transition indirecte interdite. D'après les calculs de structure électronique, le ZnO possède un gap direct de 3.2 eV [122], donc $m = 1/2$. En traçant $(\alpha E)^2$ en fonction de E ,

la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette section de droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau. La figure 4.24 présente de telles courbes pour des films de ZnO formés par PED à différentes températures de croissance. Le gap varie de 3.44 eV pour le film formé à température ambiante à 3.28 eV quand la température de croissance est de 700 °C.

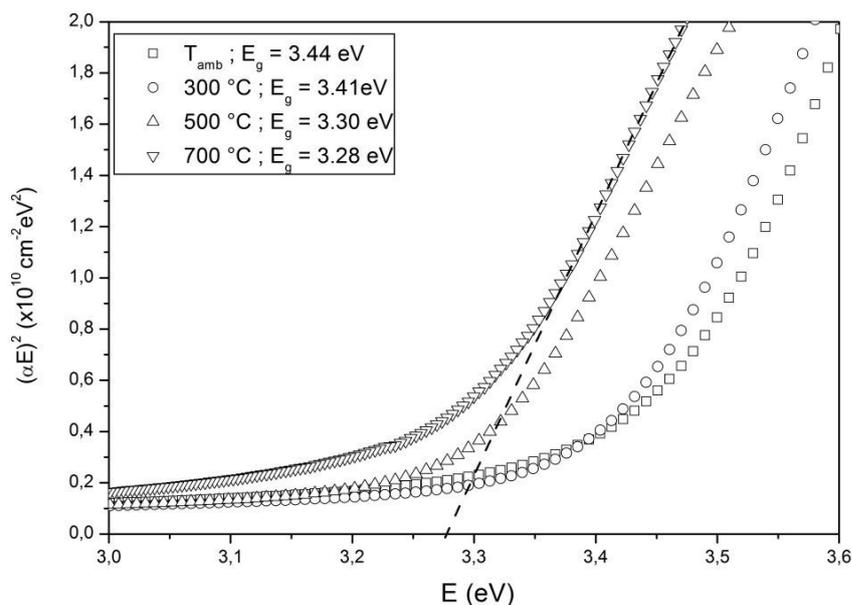


Figure 4.24 Graphique de Tauc pour des films de ZnO/saphir formés par PED à des températures de croissance de la température ambiante à 700 °C.

Une telle variation du gap ne s'explique pas nécessairement par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons. Les électrons transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction. Cet effet est d'autant plus prononcé qu'il y a d'électrons dans le bas de la bande de conduction, donc que le nombre de porteurs de charge est important. Si tel est le cas, le film de ZnO dont le gap est le plus petit aura le moins de porteurs de charges et sera donc plus transparent aux longueurs d'onde infra-rouge (excitation de plasmons moins importante) que le film de ZnO ayant le plus grand gap. Ce comportement est vérifié sur la figure 4.25 d'après les mesures d'absorption dans le proche infra-rouge pour les trois films préparés à température ambiante, 300 et 500 °C.

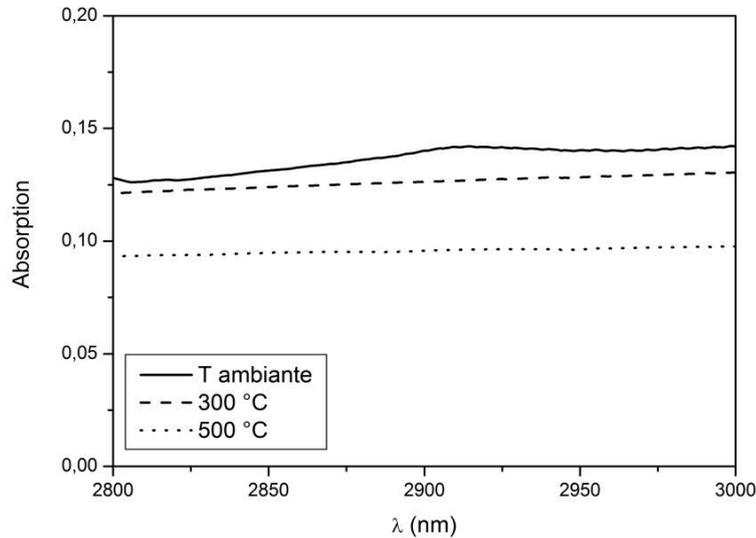


Figure 4.25 Absorption dans la région proche infra-rouge pour les films ZnO/saphir par PED et pour différentes températures de croissance.

Il faut cependant noter que nous avons déterminé les valeurs du gap en partant de l'hypothèse que la structure de bandes de nos films est parfaitement définie, comme celle du ZnO massif. Si des transitions inter-bandes d'autres types ont lieu, alors la variation de $(\alpha E)^m$ doit donc également présenter une partie linéaire pour des valeurs de m différentes de $1/2$. La figure 4.26 présente des graphiques de TAUC pour un film de ZnO/saphir à 500 °C pour toutes les valeurs de m possibles, et toutes les courbes présentent une partie linéaire dont il est possible d'extraire une valeur de E_g différente. Il faut remarquer néanmoins que l'ajustement linéaire qui rassemble le plus de points est obtenu pour $m = 1/2$, ce qui suggère que l'hypothèse d'un gap direct est la plus probable.

Dans ces conditions, il est préférable d'utiliser une méthode indépendante de la valeur de m permettant de déduire la valeur du gap sans faire d'hypothèse sur le type de transitions. CHAKRABARTI *et al.* [123] ont remarqué qu'en traçant $\frac{d(\ln(\alpha E))}{dE}$ en fonction de E , la courbe doit présenter une discontinuité pour $E = E_g$, et ceci indépendamment de m . Ces courbes sont présentées sur la figure 4.27. Les énergies de gap déterminées par cette méthode sont un peu plus élevées qu'auparavant, mais la tendance est la même. Par ailleurs, les pics étant relativement larges, la position du maximum est délicate à obtenir.

Finalement, pour obtenir une valeur du gap optique, il apparaît peut-être plus judicieux de ne faire d'hypothèse ni sur le type de transition, ni sur la forme des

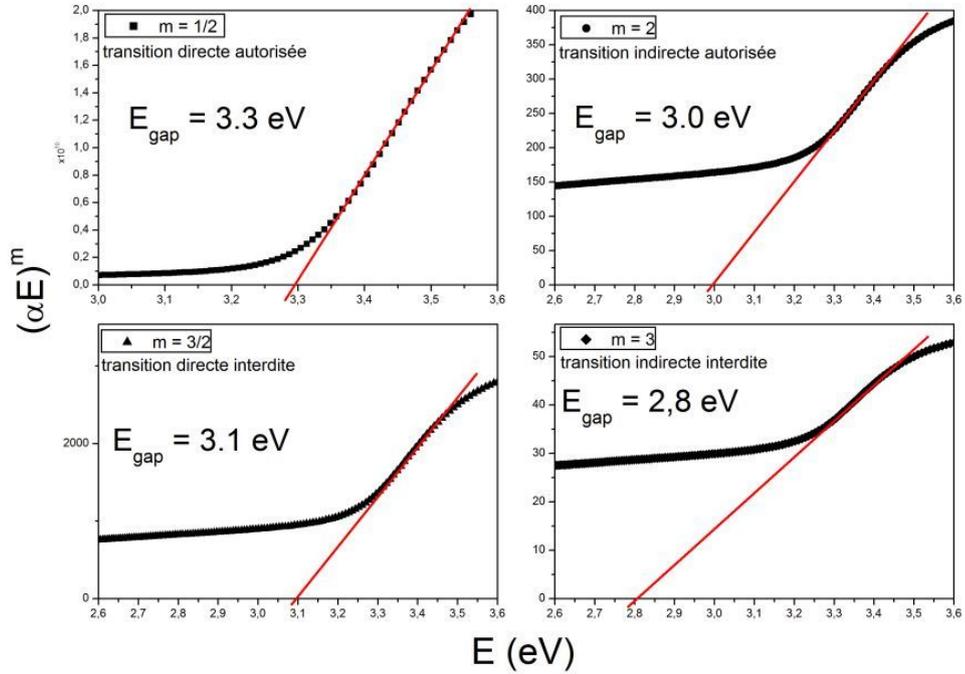


Figure 4.26 Graphique de Tauc pour un film de ZnO/saphir par PED à 500°C. Chaque graphique correspond à une valeur de m différente.

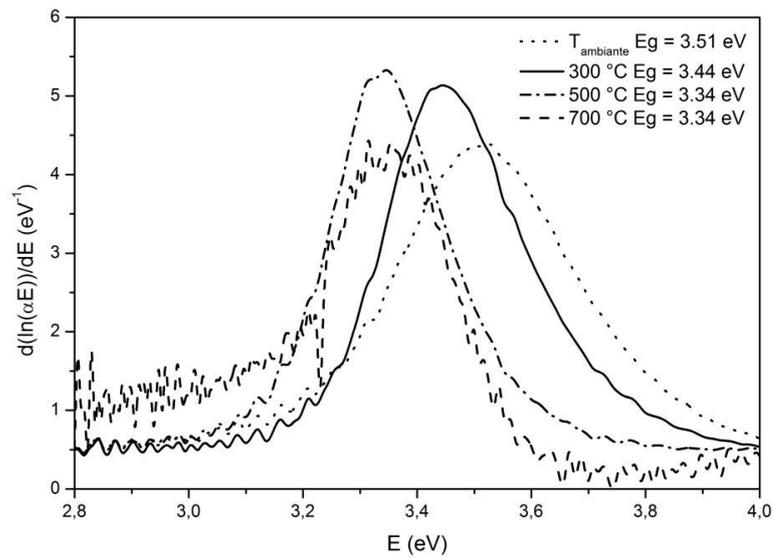


Figure 4.27 Détermination du gap par une méthode indépendante du type de transition inter-bandes.

variations de α due aux transitions inter-bandes. Dans ce cas, il est nécessaire de redéfinir la notion de gap comme étant simplement la valeur de l'énergie pour laquelle l'absorption devient forte à cause des transitions entre bandes de valence et de conduction. Cette valeur limite de α peut être arbitrairement fixée à 10^4 cm^{-1} . Le tableau 4.3 rassemble les valeurs de E_g (noté E_{04}) déterminées grâce à cette définition du gap.

Température (°C)	T_{ambiante}	300	500	700
E_{04} (eV)	3.3	3.26	3.20	3.00

Table 4.3 Valeurs de E_{04} en fonction de la température de croissance pour des films de ZnO sur saphir par PED.

Conclusion

Les valeurs de E_g sont similaires à celles rapportées dans la littérature pour des couches minces de ZnO, qu'elles soient préparées par CVD [124], pulvérisation cathodique [125], spin coating [126] ou encore PLD [121]. À titre de comparaison, la figure 4.28(a) présente l'absorption UV-visible d'une couche de ZnO par PLD sous vide. La fluence est de 1.8 J/cm^2 et la température de croissance est de 600 °C . Le gap a été évalué à 3.25 eV grâce au graphique de TAUC de la figure 4.28(b) et

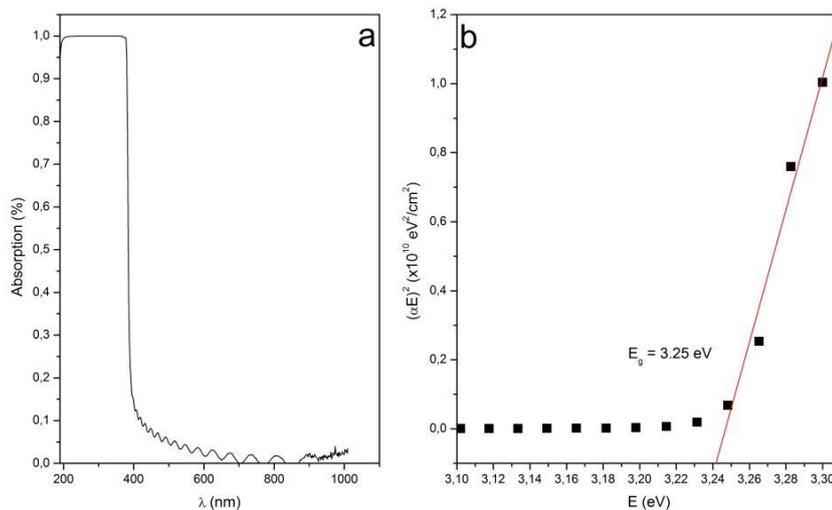


Figure 4.28 (a) Absorption d'un film de ZnO sur saphir par PLD (croissance à 600 °C) et son graphique de Tauc (b).

les oscillations présentes dans la région de faible absorption sont dues aux interférences liées à la forte épaisseur de la couche ($\sim 2 \mu\text{m}$). Compte tenu de la discussion précédente, le gap du ZnO en couche mince par PED se situe environ à 3.3 eV avec une incertitude de 0.2 eV liée à la façon d'extraire une valeur du gap. Toutefois, peu importe la méthode, E_g diminue quand la température de croissance augmente et l'explication d'une densité de porteurs plus grande dans les films formés à basse température doit être vérifiée en caractérisant les propriétés électriques des films.

4.3.4 Propriétés électriques

Le ZnO est naturellement un semiconducteur de type N. La présence d'électrons dans la bande de conduction du ZnO est généralement attribuée à la présence de défauts tels que des lacunes d'oxygène ou la présence de zinc en position intersitielle. Ces défauts produisent des niveaux d'énergies donneurs d'électrons dans la bande d'énergie interdite du cristal à quelques dizaines de meV sous le bas de la bande de conduction [127]. Afin de vérifier les propriétés de conduction des films de ZnO préparés par PED, des mesures de résistivité ont été effectuées. La figure 4.29 présente la variation de la résistivité d'une couche mince de ZnO sur saphir (température de croissance de 700 °C) en fonction de la température. La résistivité décroît alors que la température augmente ce qui est le comportement normal d'un semiconducteur.

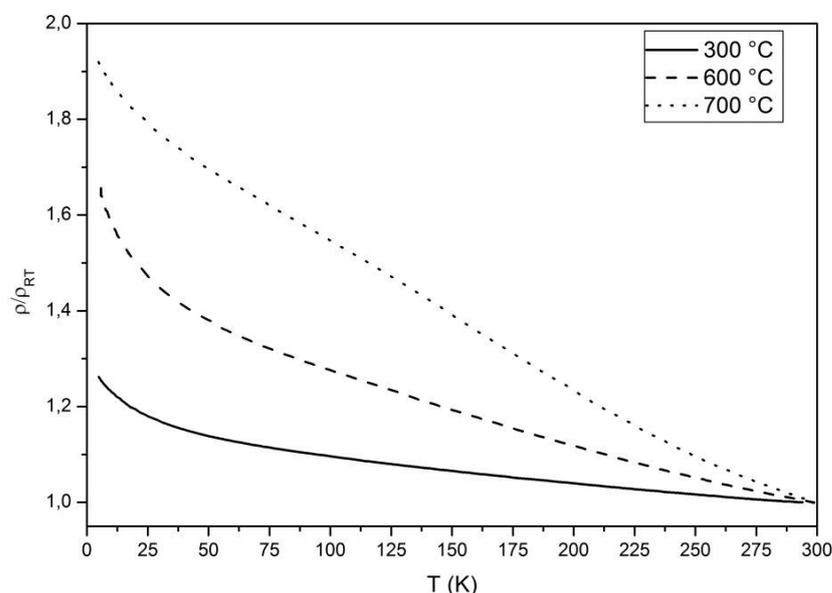


Figure 4.29 Variations de la résistivité en fonction de la température pour des films de ZnO/saphir formés par PED à des températures de croissance de 300, 600 et 700 °C.

Les valeurs de la résistivité à température ambiante sont reportées dans le tableau 4.4 pour des films de ZnO sur saphir formés à des températures de croissance de 300, 500 et 700°C. Le tableau 4.4 montre que ρ_{RT} augmente quand la température de croissance pour former ces films augmente. La conduction du ZnO étant assurée par les électrons, la résistivité dépend à la fois de la concentration en électrons n dans la bande de conduction et de leur mobilité μ selon l'expression:

$$1/\rho = ne\mu \quad (4.8)$$

Des mesures Hall ont permis de déterminer n et μ en fonction de la température de croissance et sont également présentées dans le tableau 4.4. Ces mesures montrent que la densité de porteurs de charges diminue. Ce résultat s'explique en considérant que la structure cristalline du film mince s'améliore pour des température de substrat croissantes comme nous l'avons vu précédemment grâce aux mesures de diffraction X. L'amélioration de la structure cristalline par des cristallites de taille plus importante et une mosaïcité réduite conduit à une meilleure définition des bandes d'énergie permises pour les porteurs qui deviennent à leur tour plus mobiles. La présence d'un nombre décroissant de défauts dans le film entraîne également un nombre moins grand de niveaux donneurs d'électrons, ce qui explique la baisse de n quand la température de croissance augmente. L'amélioration de la mobilité n'est pas significative et ne compense pas la baisse de n , ce qui entraîne finalement une hausse de la résistivité quand la température de croissance augmente.

Température (°C)	T _{amb}	300	500	600	700
ρ_{RT} ($\Omega \cdot \text{cm}$)		0.004	0.011		0.016
E_a (meV)	3.8	2.3	5.4	6.2	11.7
ΔT	270–300	218–300	190–300	248–300	209–300
n_{RT} (cm^{-3})		1.43×10^{20}	6.18×10^{19}		3.40×10^{19}
μ_{RT} (cm^2/Vs)		10.82	9.40		11.53

Table 4.4 Propriétés électriques des films de ZnO formés par PED à différentes températures de croissance.

Dans un semiconducteur, la conduction électrique dépend de la température à laquelle elle est mesurée. L'énergie apportée par l'agitation thermique provoque l'ionisation des impuretés et permet de faire passer les électrons d'un niveau donneur situé dans la bande d'énergie interdite vers la bande de conduction du semiconducteur. Dans ce cas, la résistivité est décrite par la loi d'ARRHENIUS

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.9)$$

où E_a est l'énergie d'activation, T est la température, k la constante de BOLTZMANN et ρ_0 une constante. Ainsi, la variation de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente est reliée à E_a . La figure 4.30 présente un tel graphique pour un film de ZnO/saphir préparé par PED à 700 °C. Cette figure montre que la résistivité ne suit pas le comportement d'une simple activation thermique puisque la courbe d'ARRHENIUS s'écarte largement d'une droite, particulièrement pour des températures < 200 K. Il existe cependant un intervalle de température (entre 200 K et 300 K) où le comportement est linéaire. La conduction est bien activée thermiquement sur cette gamme de température et l'énergie d'activation E_a peut en être déduite. Le tableau 4.4 présente ces valeurs ainsi que la plage de température ΔT sur laquelle ce type de conduction est vérifié.

L'énergie d'activation augmente de 2.3 meV à 11.7 meV quand la température de croissance augmente. Cette évolution s'explique par rapport aux mesures de densité de porteurs de charges dans la bande de conduction. En effet, plus n est grand, plus le dopage du semiconducteur est important. Par conséquent son niveau de FERMIE se rapproche du bas de la bande de conduction, ce qui entraîne la baisse de l'énergie d'activation constatée [126].

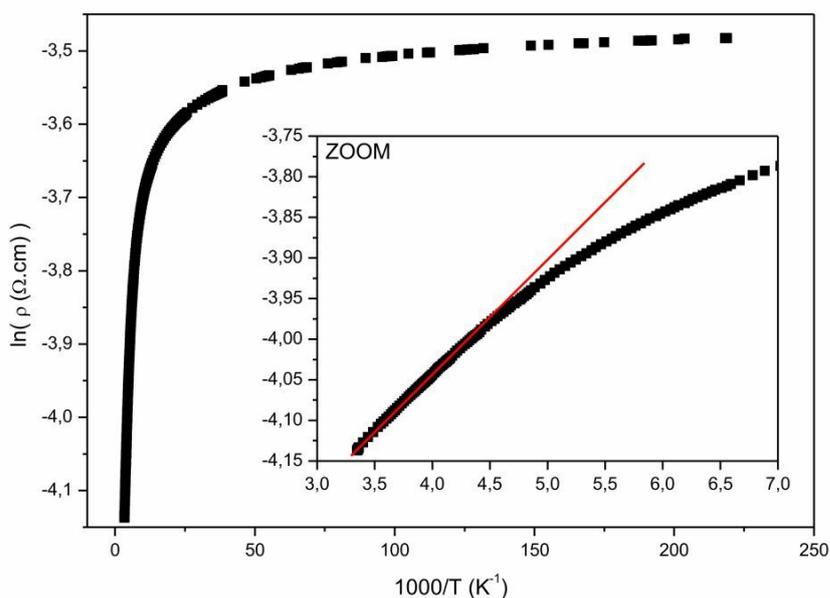


Figure 4.30 Graphique d'Arrhenius pour la résistivité d'un film de ZnO sur saphir préparé par PED à une température de croissance de 700 °C.

Quand la température est inférieure à 200 K environ, la conduction ne peut plus être décrite dans le cadre du modèle évoqué ci-dessus. Les déviations de $\ln(\rho)$ par rapport à une droite sont trop importantes. A basse température, la plupart des

électrons libres de la bande de conduction sont recapturés par les donneurs et n'ont pas assez d'énergie pour passer de leur niveau d'énergie donneur vers la bande de conduction. Ce comportement peut en revanche s'expliquer dans le cadre du modèle de conduction par sautillement (*hopping conduction* en anglais). Dans ce modèle, la conduction est assurée par les électrons qui passent de niveaux d'énergie en niveaux d'énergie dans la bande d'impuretés. Ces niveaux sont très proches les uns des autres, par conséquent les électrons ont assez d'énergie pour les franchir même à basse température. La conduction créée par les électrons libres de la bande de conduction devient négligeable dans la conduction totale du film mince. Deux cas sont envisageables pour expliquer la résistivité à basse température des films de ZnO de notre étude. Soit les électrons sautillent vers l'impureté la plus proche, c'est une conduction de type NNH [128] (de l'anglais *nearest neighbor hopping*), soit la conduction est de type VRH (de l'anglais *variable range hopping*). Dans ce dernier cas, la longueur du saut de l'électron est variable (et peut être grande), de manière à minimiser et la distance du bond et l'écart entre les niveaux d'énergie [129].

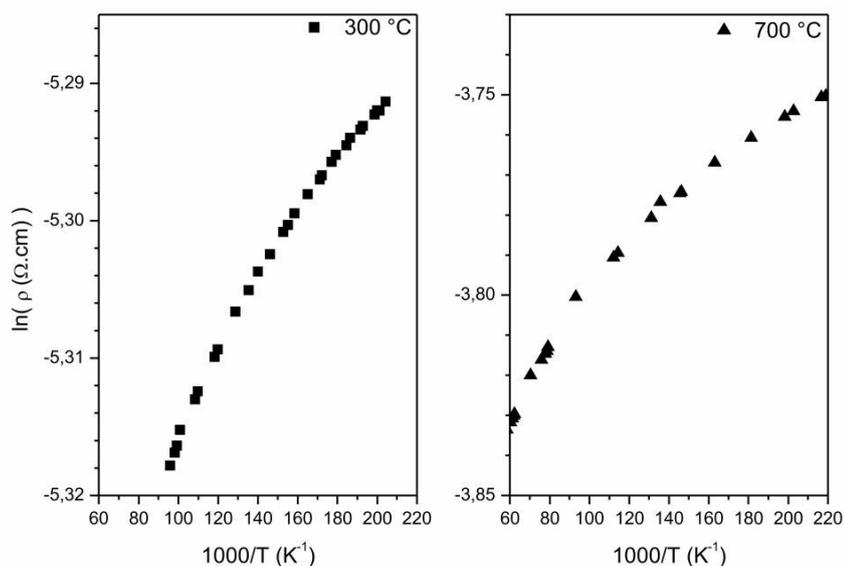


Figure 4.31 Partie basse température du graphique d'Arrhenius de films de ZnO sur saphir préparés par PED à une température de croissance de 300 et 700 °C.

Dans le modèle de conduction NNH, les électrons sautent vers le site voisin vide le plus proche. Ce genre de mécanisme nécessite une énergie d'activation, certes beaucoup plus faible que si la conduction est activée thermiquement vers la bande de conduction. Mais en regardant le graphique d'ARRHENIUS dans la partie basse température (figure 4.31), aucune droite ne peut correctement ajuster ces données.

Cela suggère que ce mécanisme n'est pas prépondérant pour la conduction du ZnO à basse température. L'explication est que les impuretés du film sont trop espacées les unes des autres rendant le saut de l'électron trop coûteux en énergie.

Finalement, la conduction à basse température est plus certainement de type VRH. Ce modèle initialement développé par MOTT [129] pour les semiconducteurs amorphes a été néanmoins appliqué pour décrire la conduction à basse température de nombreux semiconducteurs cristallins ou polycristallins. La résistivité est décrite par l'expression

$$\rho_{\text{VRH}} = \rho_0 \times \exp \left[\frac{T_0}{T} \right]^{1/4} \quad (4.10)$$

où le facteur ρ_0 et T_0 sont des constantes. La figure 4.32 représente l'évolution de $\ln(\rho T^{-1/2})$ en fonction de $(\frac{1}{T})^{1/4}$ pour les films de ZnO formés par PED à des températures de croissance de 300, 500 et 700 °C. Les données peuvent être correctement ajustées par une droite aux basses températures, ce qui confirme la conduction de type VRH à basse température dans les films sur la plage 210–170 K pour le film à 300 °C et sur la gamme 210–140 K pour le film à 700 °C.

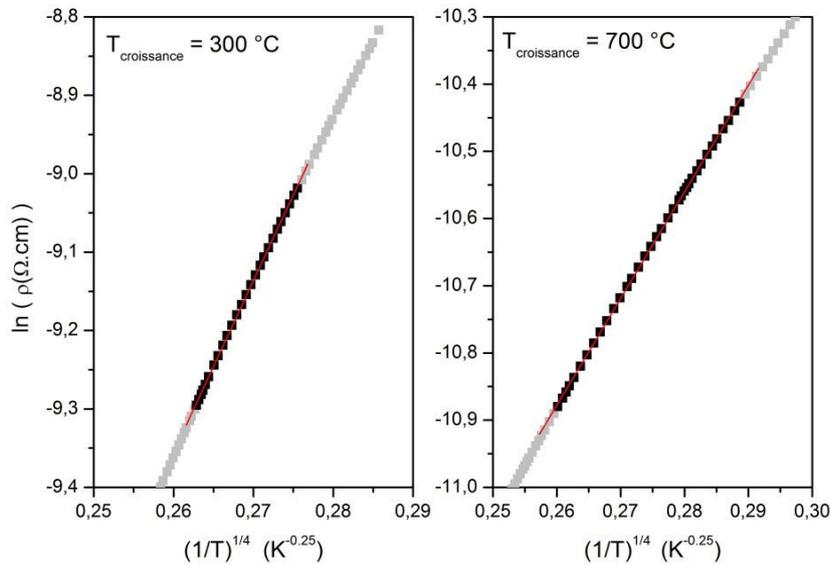


Figure 4.32 Vérification du modèle de conduction VRH. Variation de $\ln(\rho T^{-1/2})$ en fonction de $(\frac{1}{T})^{1/4}$ de films de ZnO/saphir par PED formés à 300 et 700 °C.

Conclusion

Les valeurs de résistivité de couches minces de ZnO rapportées dans la littérature s'étendent sur une très large gamme, de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ (film isolant) à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (conductivité équivalente à un métal). Plus spécifiquement pour la PLD, la plus basse résistivité obtenue est de $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [130]. Si la qualité cristalline contrôle pour une part la conductivité du film, l'apport d'oxygène pendant la croissance en PLD influe tout autant sur la résistivité de la couche. Récemment, il a été montré que même à basse température de croissance ($200 \text{ }^\circ\text{C}$), où la qualité cristalline de la couche mince est limitée, des films de ZnO déposés sur verre ou sur silicium recouvert d'une couche de Si_3N_4 peuvent être soit résistants avec une faible densité de porteurs ($n = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), soit conducteurs ($= 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) si la pression d'oxygène pendant la croissance est respectivement de 0.04 mbar ou de 2×10^{-5} mbar [131]. La forte densité de porteurs mesurée dans le cas des films de ZnO préparés à température ambiante par PED est tout-à-fait comparable. Il s'agit là de valeurs parmi les plus importantes pour n dans le cas du ZnO non dopé. Par ailleurs, le dopage du ZnO par des éléments tels que Al, B, Ga, In et Sn peut permettre d'augmenter n d'un ordre de grandeur mais au prix d'une baisse importante de la mobilité (quelques $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). C'est d'ailleurs sur ce dernier point que les films PED diffèrent des films PLD. En effet, des mobilités de porteurs bien supérieures ($155 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à température ambiante) ont été rapportées pour des films de ZnO par PLD [118] dans des conditions de croissance optimisées. Cependant, de telles mobilités vont de paires avec une très bonne qualité cristalline et donc une présence réduite de défauts entraînant une densité de porteurs plus faible ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Conclusion

SI LA LITTÉRATURE fait état de la réalisation de films minces de divers matériaux (oxydes principalement) par la technique d'ablation par faisceau pulsé d'électrons (PED), ces travaux publiés jusqu'à présent ne démontrent pas clairement la pertinence du développement important de cette méthode. En effet, ces études contiennent trop peu de détails concernant les éventuelles déviations de composition des films par rapport à la cible; la morphologie de surface des couches et l'influence des paramètres du dispositif sur la formation du plasma, sa dynamique et la croissance des films. L'objectif de ce travail de thèse était donc d'étudier la PED par une approche complète, permettant de lier les différents domaines impliqués dans ce procédé: l'interaction électron-matière, la formation et la dynamique du plasma d'ablation, la croissance de films minces et l'étude de leurs propriétés. Pour ce faire, l'oxyde de zinc (ZnO), dont les propriétés ont été largement étudiées sous forme de couches minces, a été choisi comme matériau d'étude.

Contrairement à la PLD, les surfaces des films formés en PED sont vierges de particules macroscopiques (gouttelettes). Néanmoins, des particules d'un diamètre nettement plus petit (10 à 100 nm) sont présentes à la surface des films en PED. Une tension trop importante appliquée à la cathode (> 16 kV) produit des électrons très énergétiques dans le faisceau. Une quantité importante de matière est alors arrachée à la cible entraînant la présence de particules à la surface des films. Nous avons montré qu'il est possible de réduire le nombre de particules présentes sur la surface des films en limitant les effets de confinements des espèces de la plume dans la phase dense du plasma au début de l'ablation et au niveau du substrat. Ceci est possible en diminuant la haute tension et la capacité des condensateurs et en ajustant la distance entre la cible et le substrat. Dans le cas de la croissance de films de ZnO, une distance cible-substrat de 45 mm, une tension de -14 kV et une capacité de 16 nF conduisent à des films denses, adhérents au substrat et quasiment vierges de particules avec une rugosité de surface comprise entre 5 et 8 nm.

Des couches minces de différents oxydes complexes élaborées à partir de cibles multi-éléments ont permis de mettre en évidence la congruence de la méthode PED, et ce malgré deux phénomènes en défaveur d'une évaporation congruente: une durée d'impulsion assez longue, de 180 ns (par rapport à une impulsion laser classiquement

comprise entre 5 et 30 ns) et un faible écrantage du faisceau d'électrons par le plasma mis en évidence par la spectroscopie d'émission optique du panache en PED. Un faible écrantage, *ie* une faible absorption de l'énergie du faisceau d'électrons par le plasma d'ablation, produit une impulsion efficace sur toute sa durée et maximise la longueur de diffusion thermique à 2 μm (dans le cas du ZnO), très similaire à la profondeur de pénétration des électrons dans la cible selon nos simulations. En contre partie, un faible écrantage maximise l'efficacité de l'ablation et procure des taux de dépôt importants.

La structure de ces films de ZnO a été analysée en diffraction des rayons X. À température ambiante, les orientations (10.0), (10.1) et (00.2) du ZnO sont déjà visibles et les films sont préférentiellement texturés suivant l'axe (00.2) du ZnO. Lors de la croissance sur substrat de saphir (*c*-cut), la structure cristalline des films s'améliore par une mosaïcité réduite (FWHM de rocking curve de 0.65° pour une température de croissance de 700°C) et des tailles de cristallites de plus en plus grandes (de 21 nm à 300°C à 44 nm à 700°C). À partir de 300°C , les films sont uniquement texturés suivant l'axe *c* du ZnO et sont épitaxiés sur le substrat de saphir. La relation d'épitaxie qui s'établit n'est pas une croissance de type hexagone sur hexagone mais correspond à une rotation de 30° dans le plan basal du ZnO par rapport au substrat de saphir. La qualité cristalline de ces films est tout à fait similaire à celle de films formés en PLD utilisant des sources laser en régime nanoseconde. Un tel résultat se comprend sur la base de l'étude par spectroscopie d'émission optique des panaches PED et PLD. En effet, nous avons mis en évidence des fortes similitudes sur le niveau d'excitation des espèces et sur leur énergie dans les plumes PLD et PED. Dans les deux cas, les espèces les plus excitées sont des ions Zn^+ . Les mesures de vitesses des espèces dans les plumes montrent que les espèces sont moins rapides en PED qu'en PLD bien que du même ordre de grandeur (5×10^3 m/s en PED et 10×10^3 m/s en PLD pour les atomes de zinc). De telles énergies sont favorables à une bonne cristallisation des films minces. L'imagerie rapide des plumes a permis de mettre en évidence un temps de dépôt instantané plus long en PED (15 μs et de l'ordre de la microseconde en PLD) lié à une distribution de vitesse des espèces plus étendue qu'en PLD. Ce long temps de dépôt instantané est la conséquence d'une distribution polyénergétique d'électrons dans le faisceau. Les électrons les plus énergétiques de l'impulsion entraînent la production d'espèces rapides dans le panache d'ablation et les électrons lents de la fin de l'impulsion entraînent la formation d'espèces moins énergétiques dans la plume d'ablation. Ce temps de dépôt dit long en PED est bénéfique: la quantité de matière arrachée à la cible est importante et l'arrivée de ces espèces sur le substrat étant espacée dans le temps, les effets de confinement responsables de la présence de particules à la surface sont limités.

Les propriétés électriques et optiques des films de ZnO formés par PED ont été analysées. Ces mesures mettent en évidence la forte transparence dans le domaine visible des films réalisés ($> 90\%$) et ont permis d'évaluer la valeur du gap optique à 3.3 eV en moyenne, en accord avec les résultats de la littérature pour les films minces de ZnO formés par PLD notamment. D'autre part, les caractérisations électriques des films ont révélé la présence d'une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction (de 3.4×10^{19} à 1.4×10^{20} cm^{-3}). Cette densité de porteurs de charges donne lieu à des énergies d'activation faibles (2 à 10 meV) et est liée à la présence dans les films de défauts dus à des lacunes d'oxygène ou dus à des atomes de zinc en position interstitielle. Une augmentation de la température de croissance jusqu'à 700 °C permet d'améliorer la qualité cristalline et ainsi de réduire la densité de porteurs dans la bande de conduction, mais l'amélioration globale de la qualité cristalline n'améliore pas significativement la mobilité des porteurs qui s'établit entre 9.4 et 11.5 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En conséquence, les valeurs des résistivités à température ambiante varient de 0.4×10^{-2} à 1.6×10^{-2} $\Omega.\text{cm}$. De telles résistivités (sans dopage extrinsèque) sont compatibles pour des applications du ZnO en tant qu'oxyde transparent conducteur.

Étant donnés ces résultats encourageants, les points clés à développer autour du procédé PED s'articulent autour de trois grands axes: la synthèse et le contrôle de particules à la surface des films, l'utilisation de gaz réactifs et la possibilité d'intégrer ce dispositif PED dans l'industrie.

La présence de particules sur la surface des films est un inconvénient majeur des techniques basées sur l'interaction d'un faisceau énergétique pulsé sur une cible solide, comme la PLD nanoseconde, la PLD femtoseconde et bien entendu la PED. Nous avons montré qu'il était possible de s'affranchir très largement de la présence de telles particules à la surface des films. Toutefois l'obtention de films formés par l'empilement aléatoires de nanoparticules (de quelques dizaines de nanomètres) présente un intérêt évident dans certains domaines où de grandes surfaces spécifiques sont un atout (pour des applications en tant que capteurs ou comme surface catalytique par exemple), et car les propriétés des matériaux sous forme de nanoparticules sont différentes de celles à l'état massif [132].

Pour ces applications, la question est de savoir s'il est possible – en jouant sur les conditions de fonctionnement de la source pulsée d'électrons – d'obtenir des films composés essentiellement de nanoparticules. Augmenter la pression est une technique classiquement utilisée en PLD nanoseconde pour aboutir à la synthèse de nanoagrégats en phase gazeuse, mais les pressions nécessaires sont de l'ordre du mbar et sont incompatibles avec la PED. Cependant, de faibles écarts de pression semblent modifier assez fortement le faisceau d'électrons et des films préparés dans de telles

conditions (2.4×10^{-2} mbar d'argon au lieu de 1.4×10^{-2} mbar pour un fonctionnement optimal) se sont révélés entièrement recouverts de particules (diamètre de 10 à 150 nm). Augmenter la tension peut également être une voie possible.

Les analyses de la dynamique d'expansion du plasma en PED réalisées dans ce travail ont montré que l'énergie cinétique des espèces émises par la cible était de l'ordre de 10 à 50 eV. Ce domaine d'énergie est particulièrement intéressant, puisqu'il permet à la fois d'induire une grande mobilité de surface de ces espèces (très favorable pour la croissance de films de bonne qualité cristalline), tout en évitant les effets néfastes dus au bombardement d'espèces énergétiques (déplacements atomiques, créations de défauts, pulvérisation. . .). La PED apparaît donc tout à fait adaptée à la formation de films cristallisés à basse température, donc compatibles avec des substrats « sensibles » comme des matériaux plastiques. De tels substrats sont envisagés pour intégrer des systèmes électroniques (des écrans par exemple) sur des supports flexibles [96].

D'autre part, la présence d'une grande densité d'espèces excitées, ions ou atomes dans la plume en PED permet d'envisager d'étendre le domaine d'application de la PED à la formation de couches minces de composés variés, en réalisant la croissance des films en présence d'un gaz différent de l'argon. Par exemple, avec de l'oxygène, il serait possible d'obtenir des films congruents, même dans le cas d'oxydes polycationiques contenant un élément volatil comme Li, Bi, Pb. Même si la pression est assez faible (10^{-2} mbar), la présence d'oxygène atomique en concentration élevée facilitera la formation d'espèces moléculaires oxydées (LiO, BiO, PbO) directement incorporables dans le film en croissance. Le fonctionnement du canon dans d'autres gaz que l'argon, tels que l'oxygène, l'azote ou des mélanges oxygène/argon par exemple implique des adaptations au niveau du dispositif qui dépassent le cadre de cette thèse. Une telle étude technique permettra de savoir si ce type de développement est envisageable.

Le dernier aspect à considérer dans les perspectives possibles pour la PED est celui d'une éventuelle intégration de cette méthode en milieu industriel dans le domaine de la synthèse de films minces. Dans le cadre d'un tel développement, la question est de savoir si la PED peut permettre de former des couches minces d'épaisseur uniforme sur de grandes dimensions et s'il est possible d'obtenir des vitesses de dépôt élevées pour envisager la croissance de films épais. Ces problèmes sont tout à fait identiques à ceux rencontrés dans la PLD, et des solutions très similaires peuvent être proposées. Deux solutions sont par exemple envisageables pour agrandir la surface de dépôt: des mouvements de balayage réguliers du substrat pendant le dépôt ou l'utilisation de plusieurs faisceaux d'électrons. Cette possibilité a déjà été testée avec succès en PLD [133] et un montage similaire est envisageable pour la PED. La seconde possibilité implique de disposer de plusieurs sources d'électrons installées en parallèle comme

cela a déjà été réalisé avec plusieurs faisceaux laser et a déjà été testée par MÜLLER et ses collaborateurs [14]. De plus, dans le cas de la PED, une seule alimentation peut permettre de faire fonctionner plusieurs canons, ce qui diminue le coût d'une telle installation.

Afin d'augmenter les vitesses de croissance, il faudrait pouvoir augmenter la cadence de tirs, mais ceci n'est pas sans conséquence. En effet, deux limitations sont à considérer. Tout d'abord, une répétition élevée implique une grande stabilité de la pression à l'intérieur du canon et donc un dégazage limité des éléments du canon et un parfait contrôle du pompage à travers le capillaire. C'est un aspect technique qui n'est probablement pas insurmontable, mais qui mérite d'être souligné. Le second point à considérer est dû au bombardement électronique de la cible. À chaque tir, une quantité importante d'électrons ($\sim 10^{14}$) est injectée dans la cible. Dans des conditions où les cibles sont très isolantes, les effets de charges sont susceptibles de créer un potentiel répulsif qui diminuerait l'efficacité du bombardement si ces charges n'ont pas le temps de s'évacuer et s'accumulent au fur et à mesure des impulsions. Un mauvais couplage entre la cible et la masse peut être responsable d'une perte d'efficacité de l'ablation après plusieurs milliers de tirs [16].

La PED est donc une méthode de croissance bénéficiant réellement des grandes spécificités d'une technique pulsée, ie la congruence et des espèces excitées énergétiques favorables à la croissance de films minces bien cristallisés. C'est une alternative intéressante à la PLD pour les matériaux faiblement absorbants à la longueur d'onde du laser comme les oxydes à large bande interdite mais son application à des matériaux beaucoup plus isolants reste à étudier. En revanche, la simplicité de l'appareillage et son fonctionnement utilisant de la haute tension peuvent être des atouts par rapport à la PLD étant donné les normes de sécurité sévères accompagnant l'utilisation des lasers.

A

Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

En RBS, un faisceau monoénergétique de particules (He^{2+}) interagit avec l'échantillon à analyser. Lors de l'interaction d'un des ions du faisceau avec un des atomes de l'échantillon, il y a diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors un peu de son énergie et peut être rétrodiffusé à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. C'est l'énergie de ces particules rétrodiffusées qui nous renseigne sur l'échantillon. On appelle K le facteur cinématique d'un ion dont l'énergie passe de E_i à E_r après une collision avec un atome de l'échantillon: $K = E_r/E_i$. Ce facteur ne dépend que de la masse des ions incidents (M_i), de celle des atomes de l'échantillon (M_c) ainsi que de l'angle de rétrodiffusion (θ):

$$K = \frac{E_r}{E_i} = \left(\frac{\sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_i \cos \theta}{M_i + M_c} \right) \quad (\text{A.1})$$

L'analyse RBS permet donc de distinguer les éléments présents dans le film mince grâce à leurs masses atomiques. La technique permet également de déduire l'épaisseur d'un film, la répartition en profondeur des éléments le constituant ainsi que sa composition chimique. Voyons cela grâce à un exemple simple illustré sur la figure A.1. Imaginons un film mince composé de deux types d'atomes différents A et B . Les masses de ces deux éléments sont M_A et M_B et celle du substrat (composé monoatomique) est notée M_s de telle sorte que l'on a $M_A > M_B > M_s$. Les ions rétrodiffusés par des atomes A en surface ont une énergie notée E_{A1} alors que les ions rétrodiffusés par ces mêmes atomes A mais à une profondeur e (épaisseur de la couche) ont une énergie E_{A2} . La différence entre E_{A1} et E_{A2} est directement liée à e . Il se passe la même chose pour les atomes B , mais comme ceux-ci sont plus légers que les atomes A , l'énergie du front de montée $E_{B1} < E_{A1}$ (et même E_{A2} dans cet exemple). On voit également le front de montée correspondant au substrat mais pas

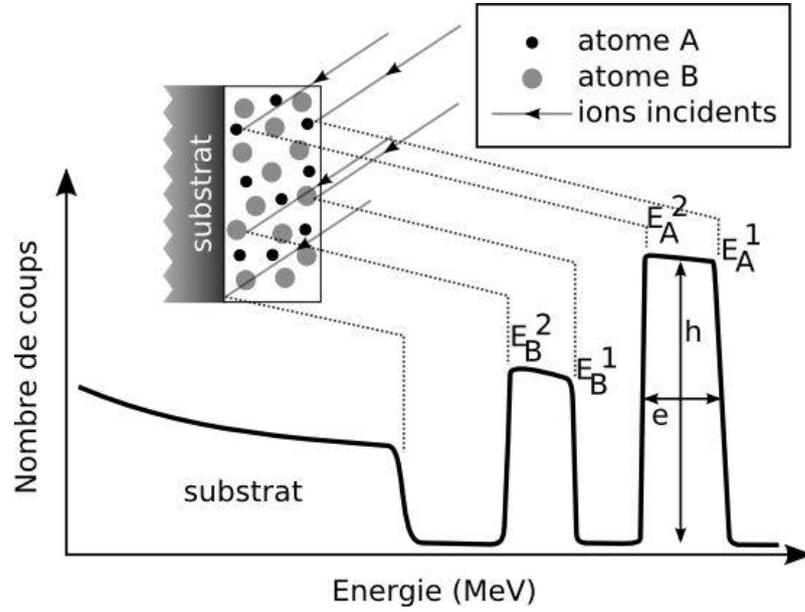


Figure A.1 Principe de l'analyse par RBS.

de front de descente étant donnée son épaisseur ($>200 \mu\text{m}$) très importante devant l'épaisseur des films (200 nm).

Le rapport des concentrations des différents éléments est lié à la hauteur des pics de rétrodiffusion. Cependant, il faut noter que le rendement de rétrodiffusion est proportionnel à la section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ des éléments. Il s'agit de la probabilité qu'une particule soit rétrodiffusée par un atome de la cible. Cette section efficace dépend directement du numéro atomique de l'atome cible:

$$\sigma(E_i, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_i} \right)^2 \times \left(\frac{4 \left(\sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_c \cos \theta \right)^2}{M_c \sin^4 \theta \sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta}} \right) \quad (\text{A.2})$$

Z_1 numéro atomique de la particule incidente

Z_2 numéro atomique des atomes de la cible

E_i énergie des particules incidentes

M_c masse de l'atome cible

M_i masse de la particule incidente

θ angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident

La RBS est donc plus sensible aux éléments lourds qu'aux éléments légers. En pratique, les données expérimentales sont ajustées par un programme de simulation de spectres RBS: RUMP [134]. Les éléments constitutifs de la couche analysée, sa

composition ainsi que l'épaisseur du film sont quelques uns des paramètres accessibles pour ajuster le spectre calculé au spectre expérimental et ainsi obtenir ces informations.

B

Diffraction des rayons X

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (l'angström). Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec la matière, les photons X sont diffusés élastiquement dans toutes les directions de l'espace. Si les atomes de l'échantillon soumis aux rayons X sont organisés, leur répartition est périodique, alors les ondes diffusées peuvent donner lieu à des interférences constructives quand elles sont en phase. La condition de diffraction s'exprime en fonction de l'angle d'incidence des rayons X par la loi de BRAGG:

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda \quad (\text{B.1})$$

Dans cette formule, d_{hkl} représente la distance entre deux plans inter-réticulaires d'indices de MILLER hkl , θ est l'angle d'incidence du faisceau comme indiqué sur le schéma de la figure B.1. λ est la longueur d'onde utilisée, il s'agit de la raie K_α du cuivre à 1.5418 Å et k est un nombre entier. Le relevé des intensités relatives des pics et de leur position angulaire permet de déterminer la nature des phases dans l'échantillon en les comparant aux valeurs issues d'une base de données de structure cristalline (fiches JCPDS).

Dans un échantillon polycristallin, les cristallites ne sont pas toutes orientées nécessairement de manière aléatoire. Comme c'est souvent le cas quand il s'agit de croissance sur des substrats monocristallins, les cristallites de la couche mince peuvent préférer une certaine orientation, on dit que la couche présente une texture (figure B.2(a)). De plus, lorsque les axes des cristallites sont parallèles dans le plan, alors le film est dit « épitaxié » sur le substrat (figure B.2(b)), il existe une relation dans le plan entre les axes de la structure de la couche mince et ceux du substrat.

L'identification de la texture d'un film mince est réalisée en diffraction asymétrique (géométrie BRAGG-BRENTANO). Dans cette configuration, l'angle incident du faisceau est l'angle θ et le détecteur est placé à l'angle 2θ (voir figure B.3). Si l'échantillon

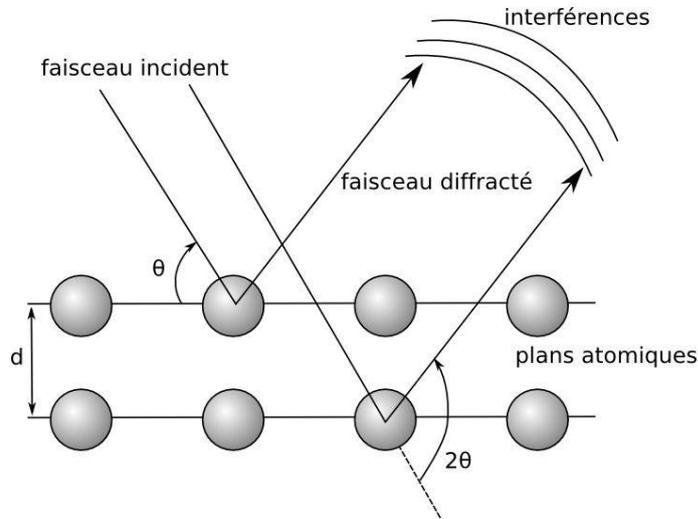


Figure B.1 Conditions de Bragg pour la diffraction des rayons X.

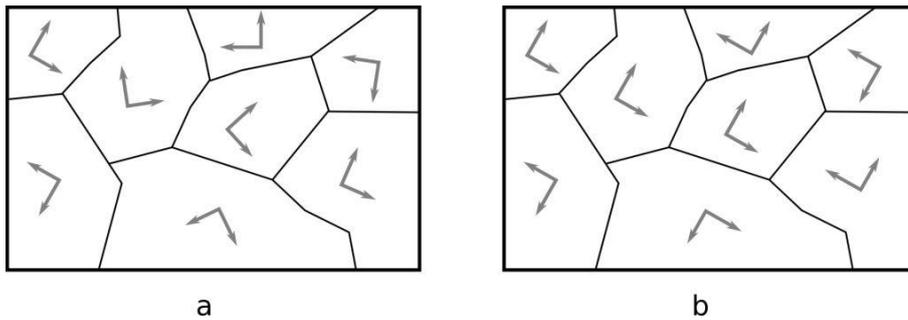


Figure B.2 Différentes croissances cristallines d'un film sur un substrat: film texturé (a) et épitaxié (b).

est épitaxié, on peut déterminer les relations d'épitaxie en réalisant des figures de pôles. La figure de pôles représente l'orientation des cristallites dans l'espace (ϕ, Ψ) pour un angle de diffraction θ donné. L'angle ϕ est l'angle de rotation autour de la normale à l'échantillon et l'angle Ψ est l'angle de basculement de l'échantillon. Si une famille de plans (hkl) est placée au centre O d'une sphère (figure B.4), alors la normale à cette famille de plans passant par O coupe la sphère au point P et la projection stéréographique de ce point sur le plan équatorial donne le point P' . Dans le cas d'un film texturé, il y a diffraction pour un angle Ψ donné quelque soit la valeur de ϕ puisque les cristallites sont orientées aléatoirement en ϕ (figure B.5(a)). La figure de pôles présente donc un anneau dont le rayon est l'angle Ψ . Dans le cas d'un film épitaxié, il y a diffraction pour un seul angle Ψ et pour des angles ϕ particuliers liés aux orientations des axes du films par rapport à ceux du substrat. Un exemple simple d'une situation d'épitaxie entre un film de structure cubique sur un substrat de structure cubique dans le cas où les axes du substrat et du film sont parallèles (croissance « cube sur cube ») est présenté sur la figure B.5(b).

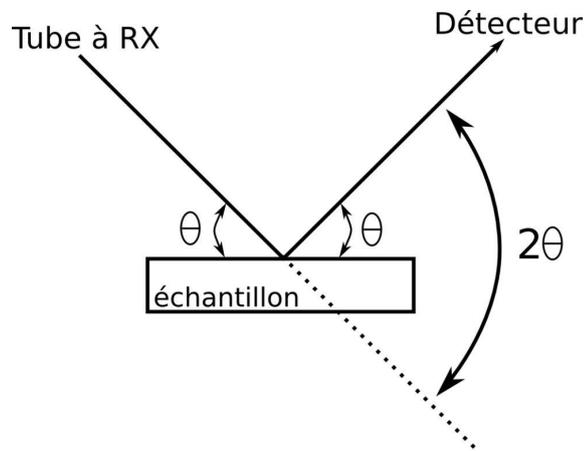


Figure B.3 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano dit $\theta/2\theta$.

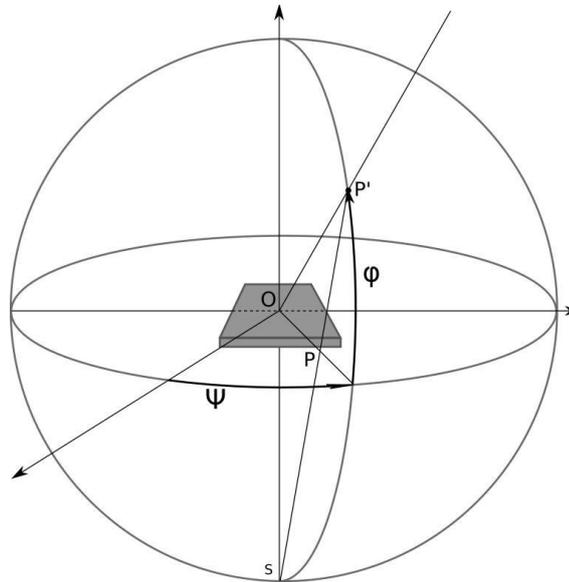


Figure B.4 Projection stéréographique utilisée pour la construction des figures de pôles.

D'autres mesures permettent de qualifier la qualité de la structure cristalline du film mince. Des mesures de *rocking curve* permettent d'avoir accès à la mosaïcité du film. En maintenant le faisceau de rayons X à un angle θ en position de diffraction, le détecteur lui-seul bouge autour de la position 2θ . Si les cristallites sont parfaitement parallèles les unes aux autres dans la direction perpendiculaire au plan de texture, alors la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* est faible: la mosaïcité est faible. En revanche, si les cristallites sont un peu désorientées autour de cet axe, alors la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve* s'élargit et la mosaïcité est plus importante.

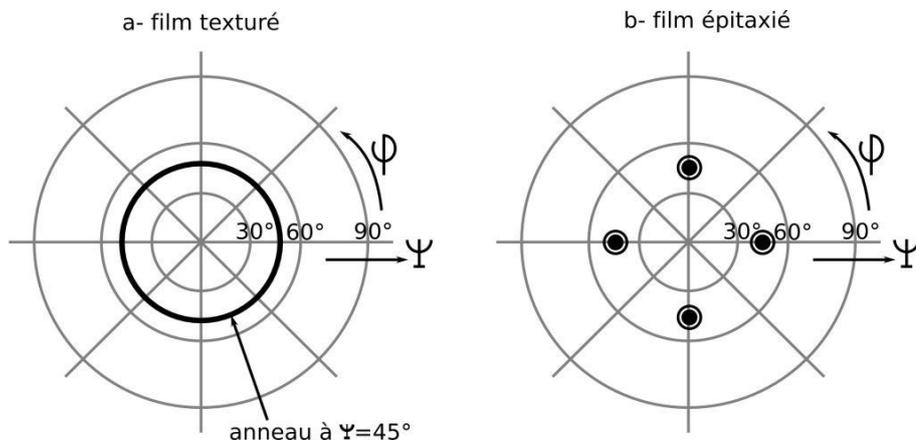


Figure B.5 Schémas des figures de pôles dans le cas d'un film texturé (a) et épitaxié (b).

Références

-
- [1] G. J. Exarhos & X. D. Zhou *Thin Solid Films* **515** p7025–7052 (2007)
 - [2] B. S. Li, Y. C. Liu, Z. S. Chu, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang & X. W. Fan *J. Appl. Phys.* **91**:1 p501–505 (2002)
 - [3] P. K. Chu, S. Qin, C. Chan, N. W. Cheung & L. A. Larson *Mater. Sci. Eng., R* **17** p207–280 (1996)
 - [4] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider & F. Milde *Surf. Coat. Technol.* **61**:1–3 p331–337 (1993)
 - [5] K. Yatsui *Phys. Plasmas* **1**:5 p1730–1737 (1994)
 - [6] F. Breech & L. Cross *Appl. Spectrosc.* **16** (1962)
 - [7] H. M. Smith & A. F. Turner *Appl. Opt.* **4** p147–148 (1965)
 - [8] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean & M. Croft *Appl. Phys. Lett.* **51**:8 p619–621 (1987)
 - [9] P. Schaaf *Prog. Mater Sci.* **47** p1–161 (2002)
 - [10] P. R. Willmott & J. R. Huber *Rev. Mod. Phys.* **72** p315–328 (2000)
 - [11] D B. Chrisey & K. G Hubler *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* John Wiley and sons, inc. (1994)
 - [12] Ratiba Benzerga, Thèse de doctorat, Université d’Orléans (2005)
 - [13] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers & I. W. Boyd *Appl. Surf. Sci.* **86** p99–106 (1995)
 - [14] G. Müller, M. Konijnenberg, G. Krafft & C. Schultheiss *Science and Technology of Thin Film* **89** (1995)
 - [15] D. Lee, H. Christen, F. List, L. Heatherly, K. Leonard, C. Rouleau, S. Cook, P. Martin, M. Paranthaman & A. Goyal *Physica C* **426-431**:Part 2 p878–886 (2005)
 - [16] H. M. Christen, D. F. Lee, F. A. List, S. W. Cook, K. J. Leonard, L. Heatherly, P. M. Martin, M. Paranthaman, A. Goyal & C. M. Rouleau *Supercond. Sci. Technol.* **18**:9 p1168–1175 (2005)
 - [17] V. A. Dediu, J. López, F. C. Matacotta, P. Nozar, G. Ruani, R. Zamboni & C. Taliani *Phys. Status Solidi B* **215**:1 p625–629 (1999)

- [18] R. J. Choudhary, S. B. Ogale, S. R. Shinde, V. N. Kulkarni, T. Venkatesan, K. S. Harshavardhan, M. Strikovski & B. Hannoyer *Appl. Phys. Lett.* **84**:9 p1483–1485 (2004)
- [19] H. Porter, C. Mion, A. Cai, X. Zhang & J. Muth *Mater. Sci. Eng., B* **119**:2 p210–212 (2005)
- [20] X. W. Wen, X. L. Jiang, L. J. Han & Y. P. Tan *Vacuum* **75**:2 p99–104 (2004)
- [21] M. Nistor & N. B. Mandache *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7** p1619–1622 (2005)
- [22] S. D. Kovaleski, R. M. Gilgenbach, L. K. Ang, Y. Y. Lau & J. S. Lash *Appl. Surf. Sci.* **127-129** p947–952 (1998b)
- [23] S. D. Kovaleski, R. M. Gilgenbach, L. K. Ang & Y. Y. Lau *Appl. Phys. Lett.* **73**:18 p2576–2578 (1998a)
- [24] T. Witke, A. Lenk, B. Schultrich & C. Schultheiss *Surf. Coat. Technol.* **74-75**:Part 1 p580–585 (1995)
- [25] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho & H. Morkoc *J. Appl. Phys.* **98**:4 p041301–103 (2005)
- [26] H. Hosono *Thin Solid Films* **515** p6000–6014 (2007)
- [27] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyoma, M. Y. Shen & T. Goto *Appl. Phys. Lett.* **70** p2230 (1997)
- [28] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, Y. Yoshida, H. Koinuma, P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong & Y. Segawa *Mater. Sci. Eng., B* **54**:1-2 p24–28 (1998)
- [29] J Perrière, E Million & V Craciun *ZnO and ZnO-Related Compounds in Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials* (2007b)
- [30] D. B. Geohegan *Appl. Phys. Lett.* **60** p2732 (1992)
- [31] D. B. Geohegan & A. A. Puretzky *Appl. Phys. Lett.* **67** p197 (1995)
- [32] J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. L. D. Giorgi, A. Perrone, A. Luches & I. N. Mihailescu *J. Appl. Phys.* **77**:7 p2928-2936 (1995)
- [33] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne & D. Hong *J. Appl. Phys.* **83**:2 p691-696 (1998)
- [34] J. Siegel, G. Epurescu, A. Perea, F. Gordillo-Vázquez, J. Gonzalo & C. Afonso *Spectrochim. Acta, Part B* **60**:7-8 p915–919 (2005)

- [35] S. Zhang & R. Xiao *J. Appl. Phys.* **83** p3842–3848 (1998)
- [36] J. Christiansen & C. Schultheiss *Z. Physik A* **290**:1 p35–41 (1979)
- [37] M. Ganciu, G. Modreanu, A. M. Pointu & I. I. Popescu *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**:1 p1370–1374 (1994)
- [38] M. Nistor, P. Charles, M. Ganciu, M. Lamoureux, N. B. Mandache & A. M. Pointu *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**:2 p183–189 (2002)
- [39] E. Dewald, K. Frank, D. H. H. Hoffmann & A. Tauschwitz *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**:5 p1820–1826 (2002a)
- [40] H. P. Schlotch, P. Fickenscher, T. Redel, M. Stetter & G. Saemann-Ischenko *Appl. Phys. A* **48** p397–400 (1989)
- [41] W. Benker, J. Christiansen, K. Frank, W. Hartmann, T. Redel & M. Stetter *IEEE Trans. Plasma Sci.* **17**:5 p754–757 (1989)
- [42] M. Hobel, J. Geerk, G. Linker & C. Schultheiss *Appl. Phys. Lett.* **56**:10 p973–975 (1990)
- [43] R. Stark, J. Christiansen, K. Frank, F. Mucke & M. Stetter *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**:3 p258–264 (1995)
- [44] P. F. Little & A. von Engel *Proc. R. Soc. A* **224** p209 (1954)
- [45] C. Boulmer-Leborgne, Thèse d'état, Université d'Orléans (1987)
- [46] R. R. Arslanbekov, A. A. Kudryavtsev & R. C. Tobin *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** p310–322 (1998)
- [47] A. Günterschulze *Z. Physik.* **19** p313 (1923)
- [48] E. I. Toader, W. G. Graham, C. M. O. Mahony & P. G. Steen *Rev. Sci. Instrum.* **73**:8 p2974–2980 (2002)
- [49] E. Badereu, I. I. Popescu & I. Iova *Ann. Physik* **7-5** p308–326 (1960)
- [50] F. Paschen *Ann. Phys., Lpz.* **50** p901 (1916)
- [51] F. Hoffmann, M. Konijnenberg, C. Schultheiss, M. Schwall, K. Mittag & G. Müller *KfK-Nachr, Jahrg.* **24** p254–263 (1992)
- [52] M. Nistor, Thèse de doctorat, Université Paris VI (2000)
- [53] E. Dewald, Thèse de doctorat, Universität Erlangen-Nürnberg (1999)
- [54] R. M. Gilgenbach, S. D. Kovaleski, J. S. Lash, L.-K. Ang & Y. Y. Lau *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27**:1 p150–158 (1999)

- [55] R. B. Miller *An introduction to the physics of intense charged particle beams* Plenum Press, New York (1982)
- [56] G. Mladenov & S. Sabchevski *Vacuum* **62** p113–122 (2001)
- [57] J. Martan, J. Kunes & N. Semmar *Appl. Surf. Sci.* **253** p3525–3532 (2007)
- [58] W. S. M. Werner *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **71** p115415 (2005)
- [59] I. S. Tilinin, A. Jablonski & W. S. M. Werner *Prog. Surf. Sci.* **52**:4 p193–335 (1996)
- [60] A. Dubus, A. Jablonski & S. Tougaard *Prog. Surf. Sci.* **63** p135 (2000)
- [61] A. Jablonski *Prog. Surf. Sci.* **74** p357 (2003)
- [62] A. Jablonski *Prog. Surf. Sci.* **79** p3–27 (2005)
- [63] P. Hovington, D. D. & R. Gauvin *Scanning* **19** p1–14 (1997)
- [64] A. Jablonski *Surf. Interf. Anal.* **14** p659 (1989)
- [65] D. C. Joy & S. Luo *Scanning* **11** p176 (1989)
- [66] M. Nistor, N. B. Mandache & J. Perrière *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**:16 p165205 (2008)
- [67] Y. Qin, C. Dong, X. Wang, S. Hao, A. Wu, J. Zou & Y. Liu *J. Vac. Sci. Technol., A* **21**:6 p1934–1938 (2003)
- [68] Y. Qin, J. Zou, C. Dong, X. Wang, A. Wu, Y. Liu, S. Hao & Q. Guan *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **225** p544–554 (2004)
- [69] M. von Allmen & A. Blatter *Laser-beam interactions with materials* Springer Series in Materials Sciences Berlin (1983)
- [70] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers & I. W. Boyd *Appl. Phys. Lett.* **65**:23 p2963–2965 (1994)
- [71] N. M. Shaikh, B. Rashid, S. Hafeez, Y. Jamil & M. A. Baig *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**:7 p1384–1391 (2006)
- [72] F. Claeysens, A. Cheesman, S. J. Henley & M. N. R. Ashfold *J. Appl. Phys.* **92**:11 p6886–6894 (2002)
- [73] S. Namba, R. Nozu, K. Takiyama & T. Oda *J. Appl. Phys.* **99**:7 p073302–9 (2006)
- [74] R. K. Thareja, H. Saxena & V. Narayanan *J. Appl. Phys.* **98**:3 p034908–10 (2005)

- [75] T. Ohshima, R. K. Thareja, Y. Yamagata, T. Ikegami, K. Ebihara & J. Narayan *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2**:3-4 p517–523 (2001)
- [76] T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara & R. K. Thareja *Electrical Engineering in Japan* **144**:3 p1–7 (2003)
- [77] T. Witke, A. Lenk & P. Siemroth *IEEE Trans. Plasma Sci.* **25**:4 p758–762 (1997)
- [78] M. Nistor, F. Gherendi, M. Magureanu, N. Mandache, A. Ioachim, M. Banciu, L. Nedelcu, M. Popescu, F. Sava & H. Alexandru *Appl. Surf. Sci.* **247**:1-4 p169–174 (2005a)
- [79] S. Tricot, C. Boulmer-Leborgne, M. Nistor, E. Millon & J. Perrière *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** p175205 (2008)
- [80] F. Claeysens, R. J. Lade, K. N. Rosser & M. N. R. Ashfold *J. Appl. Phys.* **89**:1 p697–709 (2001)
- [81] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker & D. Guay *Appl. Phys. Lett.* **80**:10 (2002)
- [82] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker & D. Guay *J. Appl. Phys.* **94**:8 (2003)
- [83] D. Riabinina, M. Chaker & F. Rosei *Appl. Phys. Lett.* **89** p131501 (2006)
- [84] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli & R. Velotta *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** pR131–R172 (1999)
- [85] A. De Giacomo *Spectrochim. Acta, Part B* **58**:1 p71–83 (2003)
- [86] J. Gonzalo, C. N. Afonso & J. M. Ballesteros *Appl. Surf. Sci.* **109–110** p606–610 (1997)
- [87] E. Millon, J. Perrière, R. M. Défourneau, D. Défourneau, O. Albert & J. Etchepare *Appl. Phys. A* **77**:1 p73–80 (2003)
- [88] C. Girault, D. Damiani, P. Champeaux, J. P. M. Marchet, J. Aubreton & A. Catherinot *Appl. Phys. Lett.* **56**:15 p1472–1474 (1990)
- [89] D. Bhattacharya *Pramana J. Phys.* **55**:5–6 p823–833 (2000)
- [90] L. St-Onge, M. Sabsabi & P. Cielo *J. Anal. At. Spectrom.* **12** p997–1004 (1997)
- [91] M. Born *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** p2492–2504 (1999)
- [92] H. Straub, P. Renault, B. Lindsay, K. Smith & R. Stebbings *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **52** p1115 (1995)
- [93] M. Strikovski & K. S. Harshavardhan *Appl. Phys. Lett.* **82**:6 p853–855 (2003)
- [94] J. Dawson, P. Kaw & B. Green *The Physics of Fluids* **12**:4 p875–882 (1969)

- [95] W. Whitty & J.-P. Mosnier *Appl. Surf. Sci.* **127-129** p1035–1040 (1998)
- [96] E. Fortunato, A. Pimentel, L. Pereira, A. Goncalves, G. Lavareda, H. Aguas, I. Ferreira, C. N. Carvalho & R. Martins *J. Non-Cryst. Solids* **338-340** p806–809 (2004)
- [97] M. Nistor, A. Ioachim, B. Gallas, D. Defourneau, J. Perrière & J. Seiler *J. Phys.: Condens. Matter* **19** p096006 (2007)
- [98] D. Y. Wang, C. L. Mak, K. H. Wong, H. L. W. Chan & C. L. Choy *Ceramics International* **30** p1745–1748 (2004)
- [99] S. Kilburger, R. Chety, E. Millon, P. Di Bin, C. Di Bin, A. Boulle & R. Guinebrière *Appl. Surf. Sci.* **253**:19 p8263–8267 (2007)
- [100] O. Guillot-Noel, R. G.-S. Roman, J. Perriere, J. Hermann, V. Craciun, C. Boulmer-Leborgne & P. Barboux *J. Appl. Phys.* **80**:3 p1803–1808 (1996)
- [101] J. Perrière, C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga & S. Tricot *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** p7069–7076 (2007a)
- [102] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine & S. Giorgio *J. Appl. Phys.* **87**:8 p3829–3837 (2000)
- [103] P. Lorazo, L. J. Lewis & M. Meunier *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **73** p134108 (2006)
- [104] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe & Z. Ogumi *J. Power Sources* **94**:2 p175–182 (2001)
- [105] W. S. Hu, Z. G. Liu, Z. C. Wu, J. M. Liu, X. Y. Chen & D. Feng *Appl. Surf. Sci.* **141** p197–200 (1999)
- [106] R. Perez-Casero, J. Perriere, A. Gutierrez-Llorente, D. Defourneau, E. Millon, W. Seiler & L. Soriano *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **75**:16 p165317 (2007)
- [107] *Travaux en cours*
- [108] D. S. Williams, F. A. Baiocchi, R. C. Beairsto, J. M. Brown, R. V. Knoell & S. P. Murarka *J. Vac. Sci. Technol., B* **5**:6 p1723–1729 (1987)
- [109] M. Liu, X. Q. Wei, Z. G. Zhang, G. Sun, C. S. Chen, C. S. Xue, H. Z. Zhuang & B. Man *Appl. Surf. Sci.* **252** p4321–4326 (2006)
- [110] P. W. Tasker *J. Phys. C: Solid State Phys.* **22** p4977 (1979)
- [111] C. Liu, S. H. Chang, T. W. T. W. Noh, M. Abouzaid, P. Ruterana, H. H. Lee, D. W. Kim & J. S. Chung *Appl. Phys. Lett.* **90** p011906 (2007)

- [112] K. F. McCarty, M. J. Mills, D. L. Medlin & T. A. Friedmann *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50**:12 p8907 (1994)
- [113] J. Guo, H. L. M. Chang & D. J. Lam *Appl. Phys. Lett.* **61**:26 p3116–3117 (1992)
- [114] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu & T. Yao *J. Appl. Phys.* **84**:7 p3912–3918 (1998)
- [115] R. Triboulet & J. Perriere *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **47**:2-3 p65–138 (2003)
- [116] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Lliadis & D. C. Lock *Appl. Phys. Lett.* **75** p3947 (1999)
- [117] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura & H. Muto *Thin Solid Films* **411** p60 (2002)
- [118] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Von Weackstern, A. Rahn, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth & M. Grundmann *Appl. Phys. Lett.* **82** p3901 (2003)
- [119] R. D. Vispute et al. *Appl. Phys. Lett.* **73**:3 p348–350 (1998)
- [120] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong & T. Yao *Appl. Phys. Lett.* **76**:5 p559–561 (2000)
- [121] X. W. Sun & H. S. Kwok *J. Appl. Phys.* **86**:1 p408–411 (1999)
- [122] U. Rössler *Phys. Rev.* **184**:3 p733 (1969)
- [123] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli & S. Chaudhuri *Thin Solid Films* **441**:1-2 p228–237 (2003)
- [124] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila & R. Gavrilă *Thin Solid Films* **403-404** p485–488 (2002)
- [125] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji & S. Takata *J. Appl. Phys.* **55**:4 p1029–1034 (1984)
- [126] Y. Natsume & H. Sakata *Thin Solid Films* **372**:1-2 p30–36 (2000)
- [127] S. B. Zhang, S.-H. Wei & A. Zunger *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **63**:7 p075205 (2001)
- [128] R. Kumar & N. Khare *Thin Solid Films* **516**:6 p1302–1307 (2008)
- [129] N. F. Mott *J. Non-Cryst. Solids* **1** p1 (1968)
- [130] K. Ellmer *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** p3097 (2001)

- [131] S. Heluani, G. Braunstein, M. Villafuerte, G. Simonelli & S. Duhalde *Thin Solid Films* **515**:4 p2379–2386 (2006)
- [132] S. Amoruso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang & L. Lanotte *Appl. Surf. Sci.* **247**:1-4 p71–75 (2005)
- [133] J. Lackner, W. Waldhauser & R. Ebner *Surf. Coat. Technol.* **188-189** p519–524 (2004)
- [134] L. R. Doolittle *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **9**:3 p344–351 (1985)

Sylvain TRICOT

Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces

Résumé

Les méthodes de croissance de couches minces dites « pulsées » présentent certaines spécificités, notamment la présence d'espèces très énergétiques venant se déposer à la surface du substrat. L'ablation laser (PLD) est à ce jour la technique pulsée la plus connue et permet de former des couches minces de composés complexes, et d'oxydes particulièrement. Mais la méthode atteint ses limites dans le cas de cibles de matériaux peu absorbants à la longueur d'onde laser comme les semi-conducteurs à large bande interdite. L'ablation par faisceau pulsé d'électrons (PED) est une technique de croissance encore peu connue et très similaire à la PLD. L'objectif de ce travail est de maîtriser les paramètres de la PED pour obtenir des couches minces présentant un intérêt pour des applications en microélectronique. Chaque étape du processus de dépôt a fait l'objet d'une étude et d'une comparaison avec la PLD. La modélisation de l'interaction électron-matière a permis d'obtenir l'évolution de la température de la cible soumise au bombardement par les électrons. Le plasma d'ablation a été étudié en détail grâce à la spectroscopie d'émission optique et à l'imagerie rapide afin notamment de connaître l'énergie des espèces du plasma. Le matériau choisi pour ce travail est l'oxyde de zinc (ZnO). Des films minces de ZnO ont été formés par PED et l'étude montre que ces couches sont de bonne composition chimique et que la qualité cristalline des couches est équivalente aux films formés par PLD nanoseconde. Ces couches sont transparentes à plus de 80% dans le visible et assez conductrices pour imaginer des applications en tant qu'oxyde transparent conducteurs par exemple.

Mots-clés: ablation laser; faisceau d'électrons; couches minces; oxyde de zinc; ZnO; spectroscopie d'émission optique

Comparison between pulsed laser deposition and pulsed electron beam deposition for thin film growth

Abstract

Pulsed techniques for thin film growth show some interesting characteristics over conventional deposition methods, in particular the presence of high energy species involved in the deposition process. Pulsed laser deposition (PLD) is the most well-known and widely used pulsed method and is able to grow thin films of very complex materials, especially oxides. But the technique is limited in the case of wide band gap semiconductors since the laser photon energy might be too weak against the gap of the material leading to thin films with a poor surface morphology. Pulsed electron beam deposition (PED) is a little known growth technique very similar to PLD. The aim of this work is to address and control PED parameters to grow thin films of interest for applications in microelectronics. Each step of the deposition process has been studied and compared to PLD. Electron-matter interaction has been modeled to get the target temperature evolution during the electronic bombardment. The ablation plume has been investigated by optical emission spectroscopy measurements and fast imaging to get species velocities. Zinc oxide (ZnO) has been chosen for this study and thin films of ZnO have been successfully grown by PED. This work shows that the film composition is stoichiometric and that their crystalline quality is as good as films grown by nanosecond PLD. The transparency of ZnO films exceeds 80% in the visible range and their conductivity is high enough to consider applications as transparent conducting oxides for example.

Keywords: pulsed laser deposition; electron beam; thin films; zinc oxide; ZnO; optical emission spectroscopy