

# Optimisation de dépôts de LIPON par pulvérisation magnétron RadioFréquence pour la fabrication de micro-batteries. Modélisation de l'interaction plasma-surface

Steven Arbeltier

## ▶ To cite this version:

Steven Arbeltier. Optimisation de dépôts de LIPON par pulvérisation magnétron RadioFréquence pour la fabrication de micro-batteries. Modélisation de l'interaction plasma-surface. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT: 2018SACLS170. tel-01879753

# HAL Id: tel-01879753 https://theses.hal.science/tel-01879753

Submitted on 24 Sep 2018

**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.



Optimisation de dépôts de LIPON par pulvérisation magnétron RadioFréquence pour la fabrication de micro-batteries. Modélisation de l'interaction plasma-surface

> Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 : Ondes et Matières (EDOM) Spécialité de doctorat : physique des plasmas

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 5 juin 2018, par

# **Steven Arbeltier**

Composition du Jury :

Jean Dijon Directeur de Recherche CEA, CEA Grenoble	Président
Thierry Belmonte Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine (IJL)	Rapporteur
Ana Lacoste Professeur des Universités, Université Grenoble-Alpes (LPSC)	Rapporteur
Sylvain Franger Professeur des Universités, Université Paris-Sud (ICMMO)	Examinateur
Christophe Secouard Ingénieur, CEA Grenoble (LETI)	Examinateur
Frédéric Sabary Ingénieur-chercheur - HDR, CEA Le Ripault	Directeur de thèse
Tiberiu Minea Professeur des Universités, Université Paris-Sud (LPGP)	Co-Directeur de thèse
Marina Proust Ingénieur, STMicroelectronics	Invitée

# Remerciements

C'est après un long chemin parcouru que je tape ces derniers paragraphes de mon manuscrit, marquant la fin de dix années d'études. Cinq années en ingénierie et cinq années dans les plasmas, deux cursus ô combien semés d'embûches et que je peux à présent observer avec un peu de recul et une certaine sérénité. La finalisation de cette thèse est, pour moi, l'aboutissement de cette décennie de travail et d'apprentissage, plus d'un tiers de ma vie. Comment se serait déroulée ma thèse sans le parcours atypique que j'ai poursuivi ? Probablement bien différemment.

Mes premiers remerciements vont vers les personnes qui m'ont encadré durant ce doctorat, Frédéric Sabary, Tiberiu Minea et Christophe Secouard, qui m'ont beaucoup appris et m'ont poussé à aller jusqu'au bout de cette thèse, au travers des hauts et des bas rencontrés. Merci pour votre temps, pour votre patience et pour votre appui durant ces années. Les réunions téléphoniques n'auront plus de secret pour moi !

Je remercie particulièrement ceux qui ont participé aux recherches menées : Lise Caillault lors de la découverte du projet durant mon stage, Jean Bretagne, Adrien Revel et Daniel Lundin pour les différents modèles numériques, Charles Ballage pour sa longue préparation de la sonde hairpin et Jean-Marc Boissel pour la mise en place des campagnes de mesures expérimentales. Merci aussi aux équipes du LETI au CEA Grenoble et à STMicroelectronics de Tours pour leur accueil et leur présence, malgré les distances géographiques qui nous séparaient (mais cela fait voir du pays !)

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury pour leur participation à cette aventure et pour leurs appréciations durant la soutenance. Merci spécialement à mes rapporteurs, Thierry Belmonte et Ana Lacoste, pour leur lecture chronophage de cette thèse (que je n'aurai pas le courage de relire moi-même) et à Jean Dijon pour avoir accepté la présidence du jury.

Que serait une série de remerciements en omettant mes camarades de couloir ? Il est toujours difficile de faire une liste, entre ceux qui sont partis, ceux qui sont arrivés, et ceux que j'ai dû supporter durant des années ! Je m'attaque donc à cette fameuse liste nonexhaustive des personnes avec qui j'ai pu passer du temps au LPGP et qui ont égayé ces années : Benjamin, Adrien, Martin, TJ, Patrick, Thomas, Felipe, Sophie, Katell, Pascal, Blandine, Thierry, Nicolas, Joël,... Trop nombreux pour être cités, les stagiaires n'auront pas leur heure de gloire ici et se contenteront de l'honneur de nettoyer la vaisselle après les pots (mais votre présence était appréciable et appréciée !).

Aussi bête que cela puisse paraître, je souhaite remercier les enseignants et tuteurs qui m'ont suivi et poussé durant des années. Je pense en particulier à mes professeurs à l'ISAT

de Nevers qui ont cru en moi et à Ane Aanesland qui m'a offert mon premier contact avec les plasmas et m'a aidé à me lancer dans cette voie.

Et enfin, les proches. Toute cette parcelle de ma vie n'aurait pas pu se dérouler sans le soutien important de mes parents sur tous les plans (sauf sur le plan scientifique, mais on ne peut pas tout faire non plus !). Merci à ma sœur pour son écoute et pour m'avoir fait rire en tombant inlassablement sur des projets d'étude dans les plasmas, et à mon cousin Christopher pour sa présence et ses passages réguliers (à vrai dire, vous deviez être les deux seuls proches à vraiment comprendre mon sujet de thèse !). Merci à Pauline qui partage ma vie pour le soutien direct et quotidien dont elle a fait preuve, ce qui était probablement aussi difficile que le travail mené durant la thèse. Enfin, merci à tous mes amis qui ont suivi cette aventure de près ou de loin, en particulier Eléonore, Thomas et Claire. Nous y voilà, vous n'aurez plus à supporter mes jérémiades sur mes études (maintenant, ça sera sur mon travail !).

Merci à tous pour votre soutien et votre présence !

# Table des matières

Introduction	7
0.1. Les microbatteries	7
0.2. Les décharges luminescentes	8
0.3. Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	11
0.4. Le dépôt de LiPON et l'alimentation RF	14
0.5. L'étude des phénomènes intervenant dans le dépôt du LiPON	15
Chapitre 1 : Mesures expérimentales de spectres d'émission optique et de densité électronique	19
1.1. Spectroscopie d'émission optique	19
1.1.1. Principe de l'expérience	19
1.1.2. Argon pur à 400W	22
1.1.3. Azote pur à 400W	22
1.1.4. Evolution des intensités en fonction de la puissance	24
1.2. Sonde hairpin	26
1.2.1. Mesure de la densité électronique dans la région d'ionisation	
1.2.2. Principe de la sonde hairpin	
1.2.3. Conception et installation du matériel expérimental	
1.2.4. Résultats expérimentaux	34
1.3. Conclusion sur les mesures expérimentales	40
Chapitre 2 : Modèle 0D Collisionnel Radiatif	43
2.1. Modèle Collisionnel Radiatif – Les fondamentaux	44
2.1.1. Traitement de la fonction de distribution en énergie des électrons	44
2.1.2. Equations cinétiques	50
2.1.3. Résolution couplée de Boltzmann et des équations cinétiques	53
2.2. Obtention des données nécessaires pour le modèle	54
2.2.1. Azote moléculaire et atomique	54
2.2.2. Lithium	65
2.2.3. Oxygène	69
2.2.4. Coefficients de diffusion	73
2.2.5. Section efficace de collision élastique électron-N <sub>2</sub>	73
2.2.6. Coefficients de pulvérisation	74

2.3. Résultats obtenus à -200V	75
2.3.1. Densité d'espèces neutres	76
2.3.2. Densité des espèces ioniques	80
2.3.3. Fonction de distribution en énergie des électrons	80
2.3.4. Transitions radiatives	81
2.3.5. Importance des réactions	
2.4. Comparaison de résultats pour différentes polarisations de la cible (-100V	à -200V).88
2.4.1. Densités	88
2.4.2. Fonction de distribution en énergie des électrons	91
2.4.3. Transitions radiatives	92
2.4.4. Flux des espèces aux parois	94
2.5. Discussions	97
Chapitre 3 : Modèle 2D Particle-In-Cell	
3.1. Fondements du modèle 2D	102
3.1.1. Principe de base du nouveau modèle	
3.1.2. Particle-In-Cell	103
3.1.3. Conditions de stabilité	109
3.1.4. Données géométriques et atomiques	
3.1.5. Polarisation radiofréquence	116
3.2. Résultats préliminaires en courant continu	117
3.2.1. Densité électronique et ionique	117
3.2.2. Potentiel plasma	
3.2.3. Fonction de distribution en énergie des électrons et température élect	ronique
3.2.4. Maillage optimisé	
3.3. Résultats avec alimentation radiofréquence	
3.3.1. Tension d'auto-polarisation	
3.3.2. Evolution des densités et du potentiel plasma	
3.3.3. Pulvérisation de la cible	130
3.4. Discussions	
Chapitre 4 : Modèle 3D sur le transport des atomes pulvérisés	139
4.1. Etapes du modèle	139

4.1.1. Spécification des caractéristiques initiales pour l'atome pulvérisé140
4.1.2. Temps de vol libre entre deux collisions et déplacement de la particule141
4.1.3. Collision élastique142
4.1.4. Collision inélastique144
4.1.5. Condition d'arrêt de trajectoire145
4.2. Données d'entrée146
4.2.1. Fonctions de distribution en énergie et d'angle d'éjection des atomes pulvérisés
4.2.2. Section efficace de collision élastique150
4.3. Résultats
4.3.1. Courte distance, basse pression154
4.3.2. Courte distance, haute pression156
4.3.3. Grande distance, basse pression157
4.3.4. Grande distance et haute pression158
4.3.5. Voies de pertes des atomes159
4.4. Comparaison avec les mesures expérimentales161
4.5. Discussions
Conclusion générale
Bibliographie

# Introduction

## 0.1. Les microbatteries

Les batteries sont, aujourd'hui, un élément incontournable dans la plupart des technologies portables. Des piles boutons aux batteries d'accumulateurs des véhicules électriques, leur emploi est devenu systématique lorsqu'il est nécessaire d'utiliser des appareils électriques sans être branché au secteur. Si certaines industries visent à augmenter la capacité des batteries, d'autres se concentrent davantage sur la miniaturisation et l'intégration de celles-ci. Les microbatteries, comme leur nom l'indique, sont des accumulateurs d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, pour une surface allant du mm<sup>2</sup> au cm<sup>2</sup> [1, 2]. L'avantage principal de ce type de dispositif est qu'il permet de s'affranchir de piles boutons massives dans des circuits électriques. Les microbatteries sont conçues de façon à être soudées directement sur les cartes électroniques et à être rechargeables (jusqu'à 10 000 cycles de charge/décharge). Leur faible puissance (nW, μW) est justifiée par leur volume réduit (de l'ordre du millimètre cube ou moins) et compensée par leur compatibilité microélectronique. Les microbatteries « tout solide » sont aussi moins sujettes à l'autodécharge que les batteries standards en raison de leur électrolyte. Parmi les applications, on peut compter les cartes intelligentes, les appareils médicaux implantés dans le corps ou encore les capteurs autoalimentés (récupération d'énergie + stockage) ou non (stockage + recharge) qui s'adressent principalement au marché des objets connectés [3].

De la même manière qu'une batterie, une microbatterie est principalement constituée de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte, accompagnés de collecteurs de courants pour connecter la microbatterie à un circuit. La microbatterie est encapsulée afin de la protéger de l'environnement. La fine épaisseur de la microbatterie est permise grâce à sa méthode de réalisation : chaque élément est déposé en couche mince, suivant un empilement spécifique (figure 0.1) sur un substrat. Dans le cas des microbatteries au lithium qui nous intéresse ici, la cathode consiste en un matériau hôte pouvant insérer ou désinsérer de façon réversible des ions lithium. En décharge, ceux-ci migrent de la cathode vers l'anode, fournissant du courant, et inversement dans les phases de recharge.



Le choix de l'électrolyte se fait suivant divers critères : celui-ci doit avoir une forte conductivité ionique pour une faible conductivité électronique afin de permettre le passage

des ions Li<sup>+</sup>, et de forcer les électrons à emprunter le circuit extérieur pour rétablir l'équilibre des charges aux électrodes. L'électrolyte doit également présenter une fenêtre de stabilité électrochimique étendue, compatible avec les potentiels de travail des matériaux d'électrodes. Enfin, ses propriétés électrochimiques doivent être stables dans le temps et en fonction du nombre charges/décharges de manière à assurer la durabilité de la batterie. Ce travail s'intéresse en particulier au LiPON, nommé ainsi pour sa composition chimique (Lithium, Phosphore, Oxygène et Azote) et utilisé dans les batteries développées au CEA/LETI. Cet électrolyte a démontré une bonne stabilité électrochimique, une bonne conductivité ionique (>1 x 10<sup>-6</sup> S/cm) et une fenêtre de stabilité entre 0 et 5.5 V [4, 5].

Une des méthodes pour déposer une couche mince de LiPON est d'employer un plasma magnétron d'azote alimenté en Radiofréquence et pulvérisant une cible de  $Li_3PO_4$  (pulvérisation cathodique magnétron) [1, 6]. Cette méthode est celle étudiée dans le cadre de cette thèse et est décrite dans la partie 0.3.

#### 0.2. Les décharges luminescentes

Les décharges dans les gaz sont générées par l'application d'un champ électrique intense entre deux électrodes, à basse pression (de l'ordre du Pascal). Ce champ électrique permet d'accélérer les électrons libres présents dans l'enceinte et de créer via des interactions ionisantes avec le gaz neutre un nombre suffisant de charges libres (paires électron-ion) en phase gazeuse qui rendent le gaz conducteur. La faible pression permet aux électrons d'avoir un libre parcours moyen suffisamment important pour gagner assez d'énergie entre deux collisions et statistiquement produire les ionisations. Ce phénomène mène à la formation d'un plasma froid dit de décharge électrique, avec un gaz neutre majoritaire et contenant une fraction des espèces chargées électriquement (représentant jusqu'à 1% du gaz). Les ions demeurent à la température ambiante du gaz (ou proche, d'où le nom de plasma « froid »), alors que les électrons, légers et donc plus mobiles, peuvent facilement suivre le champ électrique et y gagner de l'énergie. Leur température peut ainsi dépasser les 20 000K. Pour plus de simplicité, on emploie l'électronvolt comme unité (1 eV = 11605 K). Les espèces neutres du plasma gardent quant à elles une température également proche de l'ambiante. Elles subissent les interactions avec les électrons libres du plasma et particulièrement les électrons énergétiques. Suite à ces interactions, communément appelées « collisions », une fraction de l'énergie de ces électrons va être transférée aux neutres, sous différentes formes (énergie interne, énergie cinétique, énergie chimique, etc.).

Les électrons liés au sein des espèces gazeuses sont placés sur des couches électroniques (orbitales) et peuvent gagner de l'énergie lors des interactions avec les électrons libres du plasma, ils sont alors positionnés sur un niveau d'énergie plus élevée. L'atome ou la molécule se trouve alors dans un nouvel état, dit « excité », tout en restant

neutre (sans perdre l'électron qui reste lié autour du noyau). Les états excités peuvent, par la suite, être davantage excités vers des niveaux énergétiquement supérieurs, voire même conduire à une ionisation (l'électron gagne suffisamment d'énergie pour échapper à l'attraction des protons du noyau), produisant une paire électron (libre) - ion positif. Certains de ces états excités peuvent avoir des durées de vie importantes, allant jusqu'à plusieurs minutes, et de ce fait ils sont appelés métastables. Ils stockent ainsi de l'énergie interne correspondant à l'écart en énergie entre l'état fondamental et le niveau excité occupé par un électron et qui ne peut pas revenir vers son état fondamental par émission de photon. Toutefois, ces états trouvent d'autres voies pour revenir à un état plus stable, mais à travers d'autres processus collisionnels (ionisation à partir du métastable, transfert d'excitation, ionisation Penning, etc.) en phase gazeuse ou à l'aide de l'interaction avec les surfaces. Lors de la destruction de métastables, il n'y a donc pas d'émission de photon. Pour les autres niveaux excités, le phénomène de retour vers des états liés énergétiquement inférieurs se fait par émission de photons appelée transition radiative. Le photon émis a exactement l'énergie correspondant à la différence entre l'énergie des états excité (niveau de départ ou niveau supérieur) et final (excité inférieur ou fondamental). Cette différence d'énergie se traduit donc par une longueur d'onde précise de chaque photon émis par le plasma et qui renseigne sur l'origine des espèces émettrices existant dans le plasma. De ce fait, des techniques de diagnostic des plasmas exploitent l'émission lumineuse, telle la spectroscopie optique, la fluorescence induite par laser, etc. [7]

Le plasma se présente, dans sa globalité, comme un gaz quasi-neutre, la densité d'électrons libres et d'ions (positifs) étant similaire en son cœur. Cependant, le plasma de laboratoire est entouré de parois (enceinte ou réacteur qui permet d'abaisser la pression, mais aussi de modifier l'atmosphère de travail en injectant des gaz autres que l'air dans le volume de l'enceinte). L'accommodation du plasma avec la paroi conduit à l'apparition d'une couche limite, phénomène appelé gaine. La gaine correspond à la zone entre le plasma et la paroi où la quasi-neutralité n'est plus respectée. La densité d'électrons est plus faible que la densité d'ions, en général. En effet, les électrons sont plus légers et diffusent plus vite que les ions hors du plasma et vers la paroi. Cependant, les électrons étant chargés négativement et les ions positivement, il n'est pas possible de maintenir un flux d'électrons plus important que le flux d'ions (ceci conduirait après un certain temps à une perte de la neutralité de charge au cœur du plasma). Les flux des deux espèces chargées doivent donc s'équilibrer, et de fait le plasma développe un potentiel légèrement plus élevé que celui de la paroi (le potentiel plasma est typiquement 5-10 V au-dessus). Cette différence de potentiel permet de ralentir les électrons et d'accélérer les ions vers la paroi, égalisant ainsi les flux de charges (figure 0.2).



Figure 0.2 : Evolution spatiale des densités (n), de la vitesse des ions (v) et du potentiel ( $\phi$ ) [8]

Le plasma se place à un potentiel de quelques Volts au-dessus du potentiel le plus haut qu'il perçoit. Ainsi, avec des parois à la masse, on peut estimer que le plasma aura un potentiel de 5 à 10 V. Cependant, si une des parois a une tension négative (une électrode polarisée négativement, dite cathode), le plasma sera d'un potentiel bien supérieur à cette électrode et les ions seront accélérés vers celle-ci. L'énergie gagnée par les ions dans la gaine, en supposant qu'aucune collision ne leur fasse perdre d'énergie (condition respectée à basse pression), correspond à leur énergie initiale (température ambiante) à laquelle s'ajoute l'énergie potentielle égale à la différence entre le potentiel plasma et celui de la cathode multipliée par la charge élémentaire portée par les ions (cas d'une gaine noncollisionnelle). Un ion doublement chargé positivement gagnera deux fois plus d'énergie qu'un ion simple. Plus la différence de potentiel cathode-plasma est importante, plus l'énergie cinétique des ions lors de l'impact sur la cathode est forte. Deux phénomènes sont ainsi induits par les ions énergétiques à la cathode. D'abord, l'émission d'électrons secondaires du solide est possible, alimentant ainsi le plasma avec des électrons « germes » (dits aussi électrons primaires pour le plasma). Ces électrons sont accélérés par le champ de gaine, mais dans la direction opposée aux ions, donc vers le plasma, et ils contribuent à l'entretien de la décharge. D'autre part, les ions énergétiques (typiquement > 50 eV) qui arrivent à la cathode peuvent briser des liaisons atomiques du solide, en surface, conduisant à la libération des atomes du solide vers la phase gazeuse. Ce phénomène appelé pulvérisation (« sputtering » en anglais) est hors équilibre thermodynamique et a lieu à des températures de cathode bien inférieures à la température de fusion du métal. Ainsi l'électrode reste, dans son ensemble, à l'état solide.

C'est ce phénomène qui est employé dans les réacteurs de dépôts par pulvérisation cathodique en général, et ceux de pulvérisation cathodique magnétron en particulier pour le

dépôt de films minces. Dans le cadre de cette thèse, c'est la configuration magnétron qui a été utilisée pour le dépôt de LIPON, l'électrolyte solide utilisé dans les microbatteries.

### 0.3. Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Une chambre de pulvérisation comporte une cible bombardée par les ions (cathode) et un substrat qui se font face (figure 0.3). Le substrat est destiné à supporter la couche mince et la cible correspond au matériau qui contient les précurseurs du film que l'on désire déposer. La cible est polarisée négativement par une tension continue (direct current ou DC en anglais) (typiquement polarisée à quelques -100V minimum pour permettre la pulvérisation) ou alternative (par exemple radiofréquence ou RF), tandis que le substrat peut être à la masse ou recevoir une faible polarisation (typiquement quelques -10V afin de contrôler le procédé et d'éviter justement la pulvérisation du dépôt). Les réacteurs de pulvérisation fonctionnent la plupart du temps en basse pression (quelques Pa) afin de limiter l'énergie nécessaire à injecter pour obtenir un plasma, de limiter la présence de défauts dans la couche mince à cause d'impuretés présentes dans l'enceinte et d'augmenter le libre parcours moyen des espèces, particulièrement celui des précurseurs du dépôt. La basse pression permet de réduire les collisions des ions avec d'autres espèces dans la chute cathodique (gaine non-collisionnelle) d'une part, et d'autre part des atomes pulvérisés avec le gaz pour garder leur directionnalité et limiter leur perte d'énergie (paramètre important si on désire des dépôts de densité élevée).

L'argon est le gaz le plus utilisé pour les dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique. Cependant, différents gaz ou mélanges de gaz peuvent être employés dont certains peuvent être réactifs vis-à-vis de la cible ou du film à déposer. Cela permet d'obtenir des films minces aux propriétés différentes du matériau d'origine de la cathode (par exemple des oxydes métalliques : cible métallique pulvérisée sous mélange Ar/O<sub>2</sub> [9]. Les ions formés dans le plasma pulvérisent la cible et ses atomes sont transportés avant de se déposer sur le substrat à travers le plasma. Une partie de cette vapeur pulvérisée de la cathode peut être elle aussi ionisée par le plasma qu'elle traverse dans son chemin vers le substrat. Dans les procédés magnétron conventionnel (DC ou RF), la fraction de matière pulvérisée qui est ionisée par le plasma reste négligeable [9] alors que dans les procédés impulsionnels haute puissance (HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering) cette fraction est importante pouvant aller jusqu'à 90% de la matière ionisée [10].



Figure 0.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique, avec cible circulaire

Le magnétron est un dispositif de pulvérisation cathodique avec une configuration particulière de la cathode (figure 0.4). La cathode dite « magnétron » a un champ magnétique additionnel généralement créé par l'ajout d'aimants permanents derrière l'électrode, permettant d'augmenter l'ionisation au voisinage de la cible et de fait sa pulvérisation, tout en diminuant la pression de travail de la décharge. Dans le cas d'une cathode plane circulaire en forme de disque elle consiste en au moins deux aimants disposés pour l'un tout autour de la cathode et pour l'autre dans la région centrale de celle-ci, de manière à créer devant l'électrode un piège magnétique fermé. Ainsi, il existe une zone devant l'électrode où le champ magnétique est parallèle à la cible et donc perpendiculaire au champ électrique. Cette zone, appelée « zone de champs croisés » ou « lueur négative », piège les électrons et augmente donc la densité électronique localement (typiquement 10<sup>-4</sup> en degré d'ionisation contre 10<sup>-6</sup> dans le reste du plasma [9]). Ceci augmente localement la quantité d'ions, d'états excités et aussi de photons émis, rendant le phénomène bien visible. Cette zone est appelé aussi « région d'ionisation ». Le plasma est donc plus dense dans cette zone formant une couronne au-dessus de la cible (figure 0.5). En raison de cette géométrie, les flux d'ions vers la cible seront différents le long du rayon. Le centre et le bord de la cible sont moins pulvérisés que le reste de la cible. Le maximum de pulvérisation a lieu au-dessous de la zone où les lignes de champ magnétique sont parallèles à la surface, zone appelée « piste d'érosion » (aussi appelé « race track » en anglais).



Figure 0.4 : Disposition des aimants et du champ magnétique dans un magnétron. La zone bleutée correspond à la zone de piègeage des électrons.



Figure 0.5 : Simulation numérique des densités d'électrons (n<sub>e</sub>) et d'ions O<sup>-</sup> d'un plasma d'argon-oxygène [11], vue en coupe du magnétron, avec symétrie axiale en r=0.

L'intérêt du procédé magnétron est d'augmenter localement le degré d'ionisation, ce qui permet d'avoir un flux d'ions globalement plus important sur la cible. Bien que le rendement d'utilisation de la cible soit diminué par rapport à un emploi sans champ magnétique (pulvérisation de toute la cible), la vitesse de dépôt est accrue. Ceci permet de réduire les temps de fabrication, élément crucial dans l'industrie.

#### 0.4. Le dépôt de LiPON et l'alimentation RF

Afin de déposer du LiPON, on utilise un plasma d'azote pur, sans autre ajout ou mélange de gaz, qui pulvérise une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ce matériau cible a la particularité d'être diélectrique. La cible accumule donc les charges lorsque celles-ci s'y déposent. Or, si un flux d'ions continu vient pulvériser la cathode isolante alimentée en DC, celle-ci se charge positivement jusqu'à compenser la tension négative appliquée. La pulvérisation cesse. Si l'accumulation de charges est trop importante, un arc électrique peut se produire entre la cible et les parois de la chambre. Ce phénomène d'arcage est susceptible d'entrainer des dommages matériels importants. Pour pallier à cette situation, la cathode est alimentée en radiofréquence. En appliquant une puissance RF à la cible, la tension suit un signal sinusoïdal, ici avec une fréquence de 13,56 MHz (soit une période d'environ 73 ns). Ainsi périodiquement la cible sera polarisée positivement et négativement sur une même période, donc régulièrement neutralisée et l'accumulation de charge évitée. Toutefois, la sinusoïde appliquée n'est symétrique que si les surfaces des deux électrodes (cathode et anode) ont la même taille. Dans la plupart des décharges magnétron la cible à pulvériser (nommée cathode) est plus petite que l'autre électrode, souvent à la masse, qui constitue la paroi de la chambre à vide. Ainsi, afin d'égaliser les courants qui s'écoulent sur chacune des électrodes, durant une période, il est nécessaire de drainer plus d'ions à la cathode qui a une surface réduite. Plus le rapport des surfaces est en faveur de la paroi, plus la sinusoïde trouve sa moyenne décalée par rapport à la tension nulle. Ainsi, pour des temps très longs, une composante de tension continue négative s'établie à la cible (moyenne de la RF) qui est appelée tension d'autopolarisation (« self-bias » en anglais). [12].



Figure 0.6 : Evolution temporelle de la tension établie sur une cible diélectrique, en RF, avec V<sub>aut</sub> la tension d'autopolarisation [12]

Comme les ions du plasma ne peuvent pas suivre la RF (le temps de l'inversion du champ étant trop rapide vis-à-vis de l'inertie des ions), ils observent un champ moyen dans la gaine induit par cette tension d'autopolarisation. Le processus de pulvérisation se déroule donc comme en courant continu (DC), mais la tension à la cathode est, dans ce cas, celle d'autopolarisation (mesurable sur le système d'alimentation RF de la cathode).

Dans le cadre d'applications industrielles de fabrication de microbatteries, il est nécessaire de pouvoir effectuer des dépôts homogènes sur des substrats de grande taille (de l'ordre du m<sup>2</sup>) pouvant recevoir une grande quantité de microbatteries. Dans le cas du dépôt de l'électrolyte LiPON, cette étape se fait sur un substrat comportant déjà les collecteurs de courant et l'électrode positive de la future batterie, *i.e.* une demi-pile. De plus, du fait de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, cette batterie sur laquelle est en train de croître un électrolyte est exposée à un environnement polarisé et un flux d'espèces neutres ou chargées (Li, P, O et leurs ions en provenance de la cible, azote du gaz, électrons). Ces conditions peuvent avoir un impact sur l'intégrité et les performances des produits finaux : migration de Li depuis ou vers l'électrode positive, stœchiométrie de l'électrolyte... Il est donc crucial de connaître le comportement du plasma et des espèces pulvérisées de la cible. Ceci constitue la finalité de cette thèse.

# 0.5. L'étude des phénomènes intervenant dans le dépôt du LiPON

Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu dans le dépôt de LiPON, le comportement du plasma et des atomes pulvérisés ont été étudiés via des simulations numériques, associées à des manipulations expérimentales qui permettent à la fois de vérifier la fiabilité des résultats obtenus et d'obtenir des données d'entrées pour les simulations. Les expérimentations ont été effectuées au sein du CEA/LETI à Grenoble et les simulations numériques ont été développées au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) de l'Université Paris-Saclay.

Trois approches numériques différentes ont été employées pour modéliser les phénomènes ayant lieu dans le plasma :

- Approche 0D Collisionnel Radiatif sur la cinétique réactionnelle du plasma ;
- Approche 2D Particle-In-Cell Monte-Carlo Collisionnel sur l'évolution spatiale du plasma;
- Approche 3D sur les trajectoires des atomes pulvérisés.

Pour l'approche OD, le plasma est considéré homogène. Le modèle numérique employé s'attache à la résolution conjointe de l'équation de Boltzmann (fonction de distribution en énergie des électrons) et des équations bilans (les différentes réactions se produisant dans le plasma – excitation, ionisation, transition radiative – ainsi que les diffusions des atomes et ions aux parois et à la cible). Ce modèle permet de quantifier les densités des différentes espèces (neutres, états excités et ions) dans le plasma. Il n'est cependant pas autoconsistant et nécessite plusieurs paramètres d'entrée, tel que les rayons intérieurs et extérieurs de la piste d'érosion et le volume du plasma. Ces paramètres ne peuvent pas être

connus et, pour combler ce manque d'informations, une campagne expérimentale est décrite dans le premier chapitre. Cette campagne expérimentale se consacre à la mesure de la densité électronique dans le plasma ainsi que des relevés de spectres d'émission optique, pouvant être comparés avec les résultats du modèle. L'objectif de la campagne expérimentale présentée en chapitre 1 est donc double : obtenir un plasma de densité électronique similaire à celui d'un réacteur de référence aux paramètres expérimentaux souhaités et valider les résultats du modèle via des comparaisons des intensités des raies d'émission pour les principales espèces. Malgré la nécessité d'employer des données complémentaires pour obtenir les résultats voulus, le modèle OD a l'avantage de résoudre temporellement la fonction de distribution en énergie des électrons, à l'instar des approches type modèle global (« global models » en anglais) qui considèrent une distribution constante et à l'équilibre pour les électrons, la méthode retenue ici peut être ou ne pas être Maxwellienne, car elle est obtenue en même temps que les densités des espèces par la résolution de l'équation de Boltzmann [13]. De plus, la cinétique très détaillée de ce modèle rend possible la comparaison avec des spectres d'émission optique. Ce modèle a pour objectif de déterminer les espèces qui sont importantes dans la cinétique du plasma et dans la charge d'espace.

Via l'approche 2D, le plasma n'est plus considéré homogène et les densités des électrons et des ions sont étudiées spatialement et temporellement. Le modèle numérique consacré à cette étude se focalise sur l'évolution du plasma, sans prise en compte des atomes pulvérisés de la cible. L'intérêt de ce modèle est d'obtenir des cartes de densités d'électrons et de champ électrique, ainsi que la fonction de distribution en énergie locale des électrons et la zone de pulvérisation des ions sur la cible. Ce modèle a aussi la particularité de pouvoir fonctionner en radio-fréquence et de rendre compte des phénomènes plasmas associés. Cependant, ce modèle emploie une méthode numérique coûteuse en temps de calcul – dite particulaire – et nécessite plusieurs semaines pour trouver une solution.

Enfin, l'approche 3D se concentre sur le transport des atomes pulvérisés depuis la cible dans le volume du réacteur. Le modèle employé pour ce travail traite de manière statistique un grand nombre d'atomes, un à un par une approche Monte Carlo, en prenant en compte les probabilités de collision avec les atomes/molécules du gaz mais aussi avec les électrons du plasma. On considère les collisions élastiques (changement de direction) et les ionisations. Les collisions des atomes pulvérisés de la cible entre eux sont négligées. Ce modèle exploite les cartes de densité électronique et de température électronique (obtenues via le modèle précédent) afin de déterminer l'éventuelle ionisation des espèces pulvérisées. Cette approche permet de déterminer les zones de dépôt du lithium, l'objectif majeur de l'étude numérique complexe développée dans cette thèse. Son choix a été effectué tardivement dans la thèse car il était nécessaire de vérifier si les ions de lithium étaient bien négligeables dans les charges d'espace impliquées dans le réacteur, que ce soit au cœur de la lueur négative (donné par le code OD) ou proche du substrat (supposé d'après les résultats du code 2D).

Le contenu du manuscrit de thèse s'articule selon le plan suivant : le premier chapitre est consacré aux deux campagnes expérimentales pour la mesure des densités électroniques et des spectres d'émission optique dans le réacteur. Le chapitre 2 décrit le fonctionnement du modèle OD, l'obtention des différentes données d'entrée nécessaires et la présentation des résultats, avec comparaison aux données expérimentales. Le chapitre 3 décrit le modèle 2D et détaille les résultats obtenus, tout comme le chapitre 4 qui traite le modèle 3D. Enfin, une conclusion vient clore l'ensemble des résultats obtenus et leurs perspectives.

Par commodité, certaines figures présentées dans cette thèse sont légendées en anglais.

# Chapitre 1 : Mesures expérimentales de spectres d'émission optique et de densité électronique

Ce chapitre a pour objectif de présenter les deux campagnes expérimentales effectuées au CEA/LETI avec un réacteur équipé de cathodes magnétron. Ce réacteur sert de référence dans le cadre de cette thèse.

La première campagne présentée correspond à des mesures de spectres d'émission optique. Ces mesures peuvent être comparées avec les résultats du modèle OD et donc valider celuici. La seconde campagne s'attache aux mesures de densités électroniques locales, à l'aide d'une sonde hairpin conçue au sein du LPGP.

## 1.1. Spectroscopie d'émission optique

#### 1.1.1. Principe de l'expérience

Parallèlement au développement du Modèle Collisionnel Radiatif OD pour la zone de plasma en champs croisés (voir chapitre 2), une campagne de mesures a été réalisée sur une installation magnétron du CEA/LETI à Grenoble. Cette installation est employée à des fins d'études et a servi à la réalisation de microbatteries, avant industrialisation. Elle dispose de quatre supports de cible, de plusieurs rampes de gaz et de moyens d'accès au plasma (hublots) (figure 1.1 et 1.2). Lors de cette campagne de mesure, les conditions de dépôt de LiPON par pulvérisation magnétron ont été reproduites : utilisation d'une cible composée de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 6'' ( $\approx$  15 cm de diamètre) et d'azote pur. Tous les résultats lors de cette campagne ont été obtenus avec une pression partielle de 2 Pa.

La nature diélectrique de la cible nécessite une alimentation RF de la cathode magnétron pour amorcer et maintenir le plasma en permanence pendant le temps de dépôt, comme expliqué dans le chapitre précédent. L'alimentation RF a été utilisée en mode régulation de puissance et elle permet une mesure de la tension d'autopolarisation (« self-bias » en anglais) présente à la cathode au cours d'un dépôt. Ces mesures, accompagnées de la valeur de commande en puissance, permettent un diagnostic de type courant-tension, qui intègre dans le temps les éventuelles oscillations de la densité d'électrons dans le plasma.



Figure 1.1 : Vue de dessus de l'intérieur du magnétron, avec trois cibles positionnées. La cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est en bas à gauche.



Figure 1.2 : Vue extérieure du réacteur, avec le porte-substrat visible

Pour sonder la zone de plasma en champs croisés, qui correspond à celle traitée dans le modèle 0D, un diagnostic par spectroscopie d'émission optique (SEO) a été mis en place. Ce diagnostic utilise un spectromètre de type Princeton Instruments ACTON SP 2750 muni d'une caméra CCD intensifiée et d'une fibre optique en quartz, permettant la transmission des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) de l'ultra-violet (UV,  $\lambda$  > 200 nm) au proche infra-rouge (IR,  $\lambda$  < 1060 nm). Celle-ci a été introduite dans l'enceinte par l'intermédiaire d'une traversée optique sous vide. La fibre optique, munie d'un collimateur pour maximiser l'intensité lumineuse récoltée, a été fixée proche de la cathode, de façon légèrement excentrée pour limiter le dépôt à son extrémité (figure 1.3)

Le collimateur est aligné le long d'un diamètre de la cathode plane et circulaire à une distance verticale de la surface de la cible correspondant au maximum de lumière reçue (~1 cm). Ainsi, le chemin optique de la lumière recueillie passe par le cœur du plasma toroïdal de lueur négative et correspond bien à la zone du plasma la plus dense qui est aussi la région modélisée par notre modèle OD (voir chapitre 2).



Figure 1.3 : Cible Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vue de dessus avec le collimateur fixé

Pour obtenir les spectres d'émission du plasma, deux réseaux de diffraction ont été utilisés :

- un réseau à 2400 traits/mm blazé à 240 nm pour couvrir la partie UV et bleu dans la gamme visible du spectre entre 360 et 480 nm
- un réseau à 1200 traits/mm blazé à 500 nm pour observer la plage de longueurs d'onde comprise entre 460 et 920 nm.

Les caractéristiques de ces réseaux convoluées avec la fonction d'appareil due aux fentes d'entrée et de sortie du spectromètre permettent d'obtenir au mieux une largeur à mihauteur de 0.066 nm pour les intensités des raies mesurées avec le réseau à 2400 traits/mm (360-480nm) et 0.1 nm pour celles avec le réseau à 1200 traits/mm (460-920nm), ce qui définit ainsi les résolutions spectrales du système de mesure à 0.066 nm pour les mesures sous 480 nm et à 0.1 nm pour les mesures au-dessus de 480 nm.

Cette section présente les résultats obtenus dans le cas du plasma d'argon pur et d'azote pur, ainsi que l'évolution du spectre d'émission en fonction de la puissance RF injectée par le générateur. Le cas de l'argon pur est exposé exclusivement pour mettre en avant les raies visibles dans le cas d'un plasma atomique et afin de comparer les observations faites avec l'émission en azote pur.

#### 1.1.2. Argon pur à 400W

Bien que le dépôt étudié emploie un gaz composé d'azote, l'étude spectroscopique avec un gaz d'argon permet de mettre en avant la présence des espèces pulvérisées, minimisant les effets chimiques en volume qui peuvent apparaitre en atmosphère de gaz moléculaire et réactif, comme l'azote. A la différence d'un spectre d'émission d'atomes composé de raies, le spectre d'émission de molécules présente des bandes ro-vibrationnelles qui rendent plus difficile le traitement des données (cf. section 1.1.3).



Figure 1.4 : Spectre d'émission du plasma magnétron RF fonctionnant en argon pur avec une cible Li₃PO₄en excitation RF à 400W. (a) région visible et proche IR du spectre ; (b) détail de la région autour de 777nm et signature spectrale du triplet de l'oxygène.

Sur la figure 1.4, on observe, à titre d'exemple, un spectre de raies en argon pur enregistré pour une cible de  $Li_3PO_4$  excitée en RF à 400 W. Au-delà de 700 nm les raies observées proviennent de l'argon et la raie de lithium à 610.36 nm est bien visible. Le triplet caractéristique de l'oxygène atomique est perceptible entre 777 et 778 nm, confirmant la présence de cet élément dans le plasma, bien que les raies soient de très faibles intensités (800 u.a.) en comparaison aux intensités des raies de lithium et d'argon (> 10<sup>6</sup> u.a.).

#### 1.1.3. Azote pur à 400W

Le spectre obtenu, présenté en figure 1.5, est dominé entre 360 et 460 nm (panel a) par les bandes vibrationnelles de N<sub>2</sub> (C-B, second système positif) et N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B-X, premier système négatif), et par N<sub>2</sub> (B-A, premier système positif) au-dessus de 500 nm (panel b). Les bandes vibrationnelles d'azote moléculaire sont bien visibles.



Figure 1.5 : Spectre d'émission du plasma magnétron RF fonctionnant en azote pur avec une cible Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en excitation RF à 400W. (a) région UV-visible du spectre ; (b) région visible-proche IR du spectre.

L'abondance des bandes vibrationnelles rend difficile la détection des raies atomiques. On cherche principalement les raies d'azote atomique et de lithium. Toutefois, d'autres élements composent la cible, notamment le phosphore et l'oxygène. Aucune raie de phosphore n'avait été détectée dans le cas de l'argon et les raies du triplet de l'oxygène à ~777 nm étaient peu intenses (Fig. 1.4(b)). En azote, ni les raies du phosphore ni celles de l'oxygène ne sont détectables, soit qu'elles sont trop peu intenses, soit qu'elles sont couvertes par des bandes ro-vibrationnelles d'azote. Les raies de lithium et d'azote atomique sont indiquées par des flèches sur la figure 1.5 et sont résumées dans le tableau 1.1.

ID	Transition radiative	Longueur d'onde	$A_{ki}$ (10 <sup>7</sup> sec <sup>-1</sup> )	I.R par SEO (%)
		(nm)		
R <sub>SEO_Li1</sub>	Li(2p) => Li(2s)	670.78	3.72	65.78
R <sub>seo_n1</sub>	N(3p- <sup>4</sup> D0) => N(3s- <sup>4</sup> P)	871.1	1.01	21.61
$R_{SEO_{Li2}}$	Li(3s) => Li(2p)	812.64	3.49	7.39
$R_{SEO_{Li3}}$	Li(3d) => Li(2p)	610.36	7.16	2.28
$R_{SEO_N2}$	N(3p- <sup>4</sup> P0) => N(3s- <sup>4</sup> P)	822.2	2.02	2.21
$R_{SEO_N3}$	N(3p- <sup>2</sup> P0) => N(3s- <sup>2</sup> P)	862.1	2.38	0.55
$R_{SEO_{Li4}}$	Li(4d) => Li(2p)	460.29	2.30	0.15

Tableau 1.1 : Transitions atomiques de forte intensité détectées en plasma d'azote (fig. 1.5). ID correspond à l'identifiantque nous avons donné à cette transition, la seconde colonne présente les niveaux de départ et d'arrivé, avec la longueurd'onde associée, le coefficient d'Einstein (Aki) et l'intensité relative (I.R.) mesurée en %.

Pour une comparaison avec les résultats du modèle OD (Chapitre 3), on se concentre principalement sur les raies atomiques les plus importantes entre 450 et 900 nm. Le tableau 1.1 recense les intensités relatives de chaque transition radiative considérée dans le spectre en indiquant les principales données spectrales relatives à chaque transition (longueur d'onde et coefficient d'Einstein). Ces intensités relatives sont calculées en divisant chaque intensité par la somme des intensités des raies indiquées dans le tableau. On constate que

les deux transitions les plus importantes sont  $R_{SEO_{Li1}}$  et  $R_{SEO_{N1}}$ , provenant du Li et de l'azote les deux à l'état atomique et excités dans le plasma.

### 1.1.4. Evolution des intensités en fonction de la puissance

L'augmentation de la puissance RF accroît la densité électronique et donc l'excitation des espèces présentes dans le plasma. De fait, les intensités des bandes vibrationnelles d'azote moléculaire et les raies d'azote atomiques vont forcément augmenter avec la puissance.

Concernant les espèces pulvérisées, un changement de puissance mène à un changement de tension d'autopolarisation à la cathode. Celle-ci est considérée directement proportionnelle à l'énergie d'impact des ions sur la cible. Le coefficient de pulvérisation varie de manière non-linéaire, étant croissant puis décroissant, avec l'énergie de l'ion incident. La dérivée nulle de cette courbe (autrement dit le maximum de pulvérisation) peut se situer à 200V comme à 2000V. Ainsi, augmenter la puissance peut revenir à augmenter ou à réduire la quantité d'espèces pulvérisées par ion incident. Le nombre d'ions incidents augmente, en général, avec la puissance injectée dans la décharge (degré d'ionisation plus important). On ne peut donc pas prévoir à priori le comportement des intensités des raies atomiques de lithium en fonction de la puissance.

Toutefois, on peut émettre les hypothèses suivantes :

- L'évolution des intensités diverge selon la densité de la population d'états excités provoquant cette émission (donc d'azote atomique excité, d'azote moléculaire excité et de lithium excité);
- La quantité des espèces atomiques excitées dépend de l'énergie d'excitation nécessaire, de la fonction de distribution en énergie des électrons et de la quantité de l'espèce dans l'état fondamental présente dans le plasma ;
- La quantité d'azote atomique dépend de la dissociation de l'azote moléculaire, celle du lithium dépend de la pulvérisation et celle de l'azote moléculaire reste pratiquement constante car la pression ne change pas. Notons que la fraction de N dû à la dissociation est bien inférieure à 1% de la densité de N<sub>2</sub> (cf. partie 2.3.1), et donc l'approximation selon laquelle la quantité de N<sub>2</sub> est constante paraît raisonnable.

Sur la Figure 1.6, on peut tracer les intensités des raies normalisées à l'intensité mesurée à puissance maximale ( $I/I_{Pmax}$ ). Dans le cas de l'azote moléculaire, les intensités employées correspondent aux têtes de bandes ro-vibrationnelles de N<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub><sup>+</sup>, respectivement. On suppose que l'intensité globale émise dans une bande d'émission est proportionnelles à l'intensité de la tête de bande. Les raies de lithium et d'azote atomique observées sont choisies de manière à ce qu'elles n'interfèrent pas avec les bandes ro-vibrationnelles. La pente de la courbe obtenue pour une espèce traduit l'augmentation de la quantité d'états excités de cette espèce.



Figure 1.6 : Variation en fonction de la tension d'autopolarisation des intensités d'émission des principales raies du spectre d'émission, normalisées à l'intensité obtenue pour la plus grande puissance RF. Gauche : émission en provenance de l'azote. Droite : émission des atomes de Li pulvérisé et excité dans le plasma.

Pour toutes les raies et têtes de bande, l'intensité augmente avec la puissance, comme attendu. L'intensité émise étant proportionnelle à la densité d'états excités, on observe que la densité d'états excités d'azote moléculaire augmente moins que celles d'azote atomique et de lithium. Les intensités étant normalisées, cette augmentation des états excités a deux origines possibles : plus d'excitation à partir de l'état fondamental *via* un accroissement de la densité électronique et accroissement de la quantité d'espèces issues de la cible, ici Li, à l'état fondamental dans le plasma, provenant d'une augmentation de la pulvérisation.

Concernant l'azote atomique, l'augmentation des états excités provient de l'augmentation de l'azote atomique fondamental (via dissociation de N<sub>2</sub>) et de l'augmentation de la puissance qui induit généralement en couplage RF capacitif une augmentation linéaire de la densité électronique (cf. section 1.2.4). A partir de ces résultats expérimentaux, il est difficile d'exprimer l'impact de chaque paramètre impliqué dans l'excitation électronique et l'émission de photons qui s'en suit, la fonction de distribution en énergie des électrons n'étant pas connue. Cependant, celle-ci sera étudiée dans un premier temps à l'aide du modèle colisionnel radiatif (chapitre 2), via la cinétique réactionnelle.

Les intensités des raies du lithium présentent elles aussi une variation linéaire avec la puissance. Ceci est certainement dû à la pulvérisation de lithium qui, proportionnelle à la tension, accroît la quantité de lithium dans le plasma. Cette augmentation est causée par l'effet conjoint d'un plus haut degré d'ionisation et d'un plus fort rendement de pulvérisation par des ions plus énergétiques, avec la tension d'autopolarisation croissante.

Les résultats présentés ici ne permettent pas de faire la part des choses entre l'ajout de nouvelles espèces dans en phase gazeuse (par exemple azote atomique dans son état fondamental créé par dissociation ou le lithium créé par pulvérisation) et l'accroissement de l'excitation de ces états fondamentaux. Afin de pouvoir trancher entre ces différentes hypothèses, une étude numérique sur la cinétique réactionnelle du plasma est menée au

sein du chapitre 2. Celle-ci calcule les différentes densités des niveaux fondamentaux et excités des atomes, ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons.

# 1.2. Sonde hairpin

### 1.2.1. Mesure de la densité électronique dans la région d'ionisation

La densité électronique d'un plasma est une donnée cruciale dans la cinétique des espèces en phase gazeuse d'un plasma. Celle-ci, dans le cas du magnétron, est encore plus difficile à quantifier car la région dominée par les interactions entre les ions est également celle où le champ magnétique est le plus fort. Celui-ci présente aussi une courbure et est sujet à de forts gradients. Toutefois, pouvoir accéder à la densité électronique dans cette région permet, en utilisant l'hypothèse de la quasi-neutralité du plasma, de connaître la quantité d'ions faisant face à la cible. Connaître le nombre d'électrons dans le plasma et leur énergie permet également d'estimer les taux de réaction dans le volume du plasma pour l'ensemble des processus (élastiques et inélastiques impliquant les électrons et les différentes espèces lourdes). La comparaison de la densité électronique entre modèle et expérience permet d'assurer une légitimité aux résultats obtenus. De plus, dans le cadre du modèle OD développé, la densité électronique dépend des paramètres d'entrée, il est donc nécessaire de connaître cette donnée afin d'effectuer des calculs correspondant aux conditions expérimentales voulues.

La mesure de la densité électronique est communément faite à l'aide d'une sonde de Langmuir. Cette sonde est polarisée en courant continu à diverses tensions autour du potentiel plasma et mesure les courants perçus avec deux branches (une électronique quand le potentiel de la sonde est positif et une ionique quand le potentiel appliqué sur la sonde est négatif). La courbe courant-tension obtenue permet de caractériser la densité électronique et la température électronique du plasma. Cependant, en raison de la présence du champ magnétique près de la cible, les mesures à l'aide d'une telle sonde sont sujettes à des fortes erreurs et souvent sont inexploitables à cause du dépôt en provenance de la cible qui se fait sur la sonde, ou alors sont réalisables seulement loin de la cible – autrement dit, loin de la zone d'intérêt pour notre étude. En effet, dans la région d'ionisation, les courants recueillis par une sonde de Languir conventionnelle sont perturbés par le mouvement cyclotronique des électrons autour des lignes de champ magnétique, et cette erreur est difficilement quantifiable ou exige le développement d'un modèle spécifique pour déconvoluer la caractéristique mesurée. Un tel modèle est nécessairement numérique et sort de l'objectif de cette thèse.

En revanche, un autre type de sonde peut être employée pour cette situation : la sonde dite « hairpin », option qui a été retenue pour cette étude.

#### **1.2.2.** Principe de la sonde hairpin

La sonde hairpin a pour principe de mesurer la fréquence de résonance dans le milieu dans lequel elle se trouve [14]. Il s'agit d'une sonde à résonance micro-onde dont la fréquence est balayée sur un certain intervalle jusqu'à ce qu'une résonance soit enregistrée. En

enregistrant cette fréquence pour l'enceinte sans plasma et la fréquence de résonance mesurée en présence de plasma, on obtient un déplacement de cette fréquence de résonance. Ce déplacement en fréquence ne dépend pas des trajectoires des particules chargées, mais seulement de la permittivité électrique du milieu dans lequel les micro-ondes se propagent.

Pour un plasma magnétisé on distingue deux cas. Si la sonde est parallèle aux lignes de champ, l'effet du champ magnétique est négligeable. En revanche, si la sonde hairpin est perpendiculaire aux lignes de champs, l'effet du champ magnétique, bien que non négligeable, peut être calculé [15]. Ainsi, il est possible d'utiliser cette sonde pour la plupart des plasmas de laboratoire, incluant les plasmas magnétron, et de faire des mesures proche de la cathode, dans la zone d'intérêt pour la pulvérisation.

La sonde hairpin est composée de deux parties (figure 1.7) : une boucle fermée dans laquelle circule le courant de l'alimentation (orange sur la figure) et une boucle ouverte à côté de la première (noir sur la figure 1.7). C'est cette seconde partie ouverte, en forme d'épingle à cheveux qui a été choisie par des anglo-saxons pour nommer cette sonde (« hairpin » signifiant épingle en cheveux en anglais).

La sonde hairpin est alimentée par une source micro-onde, donc de très haute fréquence (> 2 GHz) sur une plage de fréquences pouvant aller jusqu'à 20 GHz. Le signal envoyé par l'oscillateur augmente en fréquence avec le temps. Notre système conçu au LPGP fonctionne entre 2 et 4 GHz. Cette oscillation génère, un champ électromagnétique permettant le couplage entre la boucle fermée et de la boucle ouverte, à travers un courant induit. La sonde hairpin avec son alimentation est donc équivalente à une source de courant.

Le signal haute fréquence reçu par la sonde hairpin est redirigé en sortie de la sonde par un coupleur directif en direction d'un oscilloscope (figure 1.8). L'oscilloscope mesure le signal reçu en fonction du temps. On obtient ainsi une détection de l'onde réfléchie par la sonde hairpin en fonction de la fréquence du signal de départ.

Une fréquence de résonance est mesurable ici, par l'apparition sur l'oscilloscope d'un pic dans le signal. Cette fréquence tire son origine de la réflexion de l'onde dans la ligne de transmission. L'espace entre les deux points de la boucle ouverte est inclus dans cette ligne de transmission, via la permittivité du milieu. Il a été démontré que cette fréquence de résonance f<sub>r</sub> suit une loi :  $f_r = \frac{c}{4L\sqrt{\epsilon}}$ , avec c la célérité de la lumière dans le vide, *L* la longueur de la ligne de transmission et  $\varepsilon$  la permittivité du milieu. Ainsi, pour une même ligne de transmission (un même matériel expérimental donc), la fréquence de résonance évoluera avec le milieu dans lequel se trouve la sonde.



Figure 1.7 : Schéma de principe d'une sonde hairpin



Figure 1.8 : Schéma du boitier de commande, d'acquisition et d'alimentation de la sonde hairpin

Or, il a été démontré que [14]:

$$f_r^2 = f_0^2 + f_{pe}^2 \tag{1.1}$$

Avec  $f_r$  la fréquence de résonance en présence du plasma,  $f_0$  la fréquence de résonance sans plasma et  $f_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$  la fréquence plasma, avec e la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $m_e$  la masse d'un électron.

Et donc :

$$n_e = \frac{f_r^2 - f_0^2}{0.81} \tag{1.2}$$

Avec  $n_e$  la densité électronique en  $10^{16}m^{-3}$  et les fréquences en GHz. Ainsi, avec une mesure de la fréquence de résonance dans le vide, suivie d'une mesure de la fréquence de résonance avec le plasma, il est possible de calculer la densité électronique locale du plasma présent entre les deux branches de la boucle hairpin.

La formule 1.2 concerne un plasma non-magnétisé. Dans le cas d'un plasma magnétisé, l'orientation de la sonde par rapport aux lignes de champ magnétique modifie l'équation. Si la sonde est parallèle aux lignes de champs, l'équation demeure inchangée (les électrons et ions ne sont pas affectés sur cette composante). En revanche, avec une sonde non parallèle, l'effet induit par la présence de champ magnétique modifie la mesure de la fréquence de résonance. Dans le cas extrême d'une sonde perpendiculaire aux lignes de champs magnétique, nous avons l'équation suivante (avec les fréquences en GHz) [14]:

$$n_e = \frac{f_r^2 - f_0^2}{0.81} \left( 1 - \frac{f_{ce}}{f_r} \right) \tag{1.3}$$

f<sub>ce</sub> est la fréquence cyclotron des électrons et peut être calculée avec la formule :

$$f_{ce} = \frac{eB}{2\pi m_e c} \tag{1.4}$$

Avec *e* la charge électronique,  $m_e$  la masse d'un électron, *c* la célérité de la lumière dans le vide et *B* le champ magnétique (en Gauss). Dans le cas d'un champ magnétique à 300 G,  $f_{ce}$  = 8,4 x 10<sup>8</sup> Hz.  $f_r$  étant aux alentours des 3 GHz, la prise en compte du champ magnétique dans la formule apporterait une modification de 28 % dans le calcul de la densité électronique. Bien sûr, ce cas de figure ne se produit que si la sonde est perpendiculaire aux lignes de champ magnétique.

Un autre élément doit être pris en compte dans l'équation qui décrit le déplacement en fréquence : l'apparition d'une gaine autour de la sonde. La formation des gaines autour des deux branches de la boucle ouverte agit comme deux capacités en série dans le circuit haute fréquence qui se ferme entre le générateur (oscillateur) et le plasma, entraînant une erreur dans la mesure de la fréquence de résonance du milieu avec plasma et une sous-estimation de la densité électronique. Un facteur de correction doit être pris en compte, dépendant de la géométrie de la sonde. Ce facteur de correction est ici appliqué à l'équation 1.2, en supposant que la sonde hairpin est parallèle aux lignes de champ magnétique [16]:

$$n_e = \frac{f_r^2 - f_0^2}{0.81 \left(1 - \frac{f_0^2}{f_r^2} \wedge\right)}$$
(1.5)

Avec  $\Lambda = \ln \left(\frac{b}{a}\right) / \ln \left(\frac{2h}{a}\right)$ , considérant *a* le diamètre du câble de la boucle ouverte, *b* le rayon de la gaine entourant ce câble et 2*h* la distance entre les deux extrémités de la boucle ouverte (figure 1.6).

Si la sonde était perpendiculaire aux lignes de champ magnétique, la formule suivante serait employée :

$$n_e = \frac{\left(f_r^2/GHz\right)^2 - \left(f_0^2/GHz\right)^2}{0.81 \left(1 - \frac{f_0^2}{f_r^2}\Lambda\right)} \left(1 - \frac{f_{ce}}{f_r}\right)$$
(1.6)

Cependant, afin de simplifier l'étude, la sonde hairpin est alignée avec les lignes de champ magnétique (qui ont été mesurées, cf. chapitre 3). La formule 1.5 est donc celle employée.


Figure 1.9 : Schéma en coupe transverse des branches d'une sonde hairpin, avec la gaine en pointillé

Enfin, une dernière problématique est soulevée par la formule 1.5 : le facteur de correction à appliquer  $\Lambda$  nécessite de connaître la longueur de la gaine. Or, la longueur de gaine dépend de la densité électronique. Piejak et al. [14] ont lié le rapport b/a du facteur de correction avec la longueur de Debye, qui est résumé par Curley [16] dans la formule 1.7.

$$\frac{b}{a} = 1 + 1.757 \left(\frac{a}{\lambda_D}\right)^{-0.63}$$
(1.7)

Avec la longueur de Debye  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2}}$ , considérant  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T_e$  la température électronique.

On se retrouve ainsi dans une situation où  $n_e$  est calculable si  $n_e$  est connu. Afin de résoudre ce problème, la densité électronique  $n_e$  est calculée une première fois via la formule 1.2, sans facteur de correction. La formule 1.5 est ensuite employée, avec la formule 1.7 et la densité électronique obtenue précédemment. Le calcul de la densité électronique via la formule 1.5 est effectué en boucle, avec le résultat précédent, jusqu'à obtenir un écart de résultat inférieur à 1%.

L'étude de l'impact du facteur de correction sur la gaine est présentée dans la partie 1.2.4.

#### 1.2.3. Conception et installation du matériel expérimental

L'équipement nécessaire à la réalisation et l'enregistrement de mesures avec une sonde hairpin a été réalisé en collaboration avec le service électronique et informatique du LPGP (figure 1.8). Le boitier électronique utilise un oscillateur microondes qui fournit un signal à fréquence variable entre 1 et 4 GHz et mesure les puissances réfléchies et incidentes de ce signal. Il est présenté en figure 1.10.



Figure 1.10 : Boitier électronique de la sonde hairpin

La sonde hairpin a d'abord été testée dans une enceinte fermée, à pression atmosphérique. Une boucle flottante a été réalisée à partir d'un câble dénudé de RG405 de façon à pouvoir percevoir la fréquence de résonance dans l'air (environ 3 GHz). La géométrie de cette boucle est déterminée avec la formule  $L = \frac{c}{4f_r\sqrt{\epsilon}}$ , avec c la célérité de la lumière et  $\epsilon$  la permittivité du milieu. En prenant une permittivité de l'air de 1,0005 et une fréquence de résonance théorique de 3 GHz, on trouve une longueur de boucle d'environ 2,5 cm. L'écart entre les deux branches est fixé à 0,3 cm (figure 1.11).



Figure 1.11 : Photographie de la sonde hairpin après des mesures.

La sonde hairpin étant à l'intérieur du réacteur, il a été nécessaire de rajouter un système pour déplacer la sonde sans ouvrir l'enceinte, évitant ainsi les remises à l'air répétées et permettant la reproductibilité des mesures.

Afin de déplacer la sonde, une table de translation motorisée compatible avec le vide a été achetée (Standa, 8MT30V-50, figure 1.12).



Figure 1.12 : Table de translation suivant un axe. La zone encadrée en vert se déplace linéairement.

Pour placer la sonde de manière optimale, le réacteur a été modélisé en 3D. Une étude a été menée en vue de l'intégration du système de déplacement linéaire dans la région près de la cathode magnétron (figure 1.13)



Figure 1.13 : Modélisation 3D du magnétron et de la table de translation étudiée

La table de translation permet un déplacement sur une dizaine de centimètres au sein du réacteur, sous vide. Un système de crémaillère a été ajouté pour que la table de translation placée horizontalement fournisse une translation suivant un second axe vertical, perpendiculaire à la sonde hairpin et au plan de la cathode. Le rapport de transmission de ½ (2 cm sur la table horizontalement = 1 cm sur la sonde verticalement) permet l'étude du

plasma depuis une distance de quelques millimètres par rapport à la cible jusqu'à 5 cm. La zone d'intérêt étant la lueur négative (proche de la cible), les caractéristiques du matériel expérimental sont suffisantes pour l'étude. La sonde hairpin, fixée sur son support permettant une translation verticale, est reliée au boîtier d'alimentation par un câble coaxial semi-rigide via un passage sous vide.

Le système a été installé au sein du réacteur Alcatel du CEA/LETI (figure 1.14). La sonde hairpin a été placée entre 4 cm et 4.5 cm de rayon, les mesures de champ magnétique ayant montré que les lignes de champ étaient parallèles à la cible dans cette zone (cf. chapitre 3). Ceci permet de maintenir la sonde hairpin dans l'axe des lignes de champ magnétique, et d'employer la formule (1.5) pour le calcul des densités électroniques.



Figure 1.14 : Photographie de la table de translation accueillant la sonde hairpin installée dans le réacteur, avant la remise sous vide.

Les mesures ont été effectuées avec divers paramètres de dépôt :

- Pression : 0.5Pa, 1Pa et 2Pa ;
- Puissance : 200W, 250W, 300W, 350W, 400W ;
- Hauteur par rapport à la cible : 5 mm, 7.5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm.

Pour chaque condition, deux mesures sont faites, une sans plasma, puis une avec le plasma allumé. La mesure sans plasma est effectuée systématiquement avant chaque mesure avec plasma car la fréquence de résonance obtenue dépend de la permittivité du milieu. Comme on mesure un plasma de dépôt, la capacité de l'enceinte à vide peut changer par le dépôt d'un film diélectrique, ce qui peut conduire à une petite dérive de la fréquence de résonance à vide. L'action du plasma modifie par ailleurs l'état de surface de ces branches, par dépôt (espèces à basse vitesse) comme par érosion (ions venant éventuellement pulvériser la sonde). Ainsi, il est nécessaire de refaire les mesures à vide systématiquement pour assurer une meilleure qualité de résultats.

## 1.2.4. Résultats expérimentaux

La fréquence de résonance à vide est facilement repérable (figure 1.15). Cependant, pour la fréquence de résonance avec plasma, le signal est perturbé, et une oscillation périodique est présente tout le long de la courbe. Il n'y a par ailleurs pas de pic de résonance marqué. Le signal avec plasma est divisé par le signal à vide afin d'éliminer le rapport signal/bruit. Cependant, on remarque que des oscillations périodiques sont toujours présentes sur la courbe obtenue (en bleu sur la figure 1.15). Ces oscillations sont dues à un léger déphasage entre le signal à vide et le signal avec plasma, probablement à cause du trigger qui ne se déclenchait pas exactement au même moment dans chaque mesure. De plus, les perturbations du plasma demeurent importantes et il est nécessaire de lisser la courbe pour un meilleur rendu. Le protocole suivant est employé pour obtenir les résultats :

- Une valeur approchée du déphasage est recherchée à l'aide d'un programme informatique
- Le signal avec plasma est divisé par le signal à vide, en prenant en compte le déphasage (courbe orange). Après traitement, la zone de résonance apparaît plus nettement, sous la forme d'une gaussienne.
- une moyenne glissante est appliquée afin de lisser la courbe (courbe verte). En prenant la largeur à mi-hauteur de la gaussienne, on peut obtenir la fréquence de résonance, avec une erreur entre f<sub>min</sub> et f<sub>max</sub>.

Cette méthode est présentée sur la figure 1.16, qui correspond aux paramètres expérimentaux conduisant au maximum de perturbations mesurées.



Figure 1.15 : Exemple de signal reçu lors d'une mesure à vide. Le pic de résonance est signalé par une flèche.



Figure 1.15 : Présentation d'un exemple de résultat après avoir divisé le signal avec plasma par le signal à vide. Bleu : aucun traitement. Orange : prise en compte du déphasage. Vert : prise en compte du déphasage et moyenne glissante.

Le signal autour de la résonance est approximé par une gaussienne qui est plus large et moins haute lorsque la sonde est près de la cible, la puissance augmente ou la pression diminue. Ceci est dû à la plus grande quantité d'espèces chargées présentes qui perturbent le signal. Les barres d'erreur sont plus significatives dans ces situations. La figure 1.17 présente deux signaux obtenus par division du signal avec plasma par le signal à vide, avec la prise en compte du déphasage (cf. courbe orange dans la figure 1.16). La courbe a)

correspond à un point de mesure à 5 mm et 350 W et la courbe b) à un point de mesure à 15 mm et 250 W. Les deux mesures ont été réalisées à 1 Pa.

Comme les résultats le montrent (figures 1.18 à 1.21), la densité électronique à 5 mm et 350 W est supérieure à celle à 15 mm et 250 W. Cette différence de densité électronique, rend les signaux obtenus très différents. Le signal loin de la cible et à basse puissance montre clairement la présence d'un pic, en forme de gaussienne. Par contre, dans le cas à 5 mm, cette gaussienne est de faible intensité et il est plus difficile d'obtenir avec exactitude la densité électronique.



Figure 1.16 : Comparaison de deux signaux obtenus à 1Pa après traitement. a) 5mm et 350W. b) 15mm et 250W.

Une fois les fréquences de résonance à vide et avec plasma connues, nous pouvons employer l'équation 1.7 pour calculer la densité électronique, avec B = 300 G, a = 0.5 mm (rayon d'une branche de la boucle hairpin) et 2 h = 3 mm (distance entre les branches).

Tout d'abord, on s'intéresse à l'impact du facteur de correction A. Aussi, les résultats de densité électronique obtenus avec la formule 1.2 et la formule 1.7 sont comparés dans la figure 1.18. On constate que la prise en compte du facteur de correction augmente légèrement la densité électronique entre 4 et 8%. Bien que plus précis, cette contrainte dans le traitement des données pourrait être négligée, d'autant plus que cette augmentation est à peu près équivalente pour chaque courbe. Cependant, ce facteur de correction reste considéré dans les figures suivantes.

Les figures 1.19, 1.20 et 1.21 présentent des courbes d'évolution de la densité électronique en fonction de la puissance et de la hauteur de la sonde. Chaque figure correspond à une pression donnée. Les barres d'erreur indiquées sont calculées à partir de la largeur à mihauteur des gaussiennes obtenues après traitement des données.



Figure 1.17 : Evolution de la densité électronique en fonction de la hauteur, à 1Pa. Croix : calcul sans facteur de correction. Rond : calcul avec facteur de correction.



Figure 1.18 : Evolution de la densité électronique à 0.5Pa, à gauche en fonction de la hauteur de mesure pour différentes puissances, à droite en fonction de la puissance pour différentes hauteurs de mesure.



Figure 1.19 : Evolution de la densité électronique à 1Pa, à gauche en fonction de la hauteur de mesure pour différentes puissances, à droite en fonction de la puissance pour différentes hauteurs de mesure.



Figure 1.20 : Evolution de la densité électronique à 2Pa, à gauche en fonction de la hauteur de mesure pour différentes puissances, à droite en fonction de la puissance pour différentes hauteurs de mesure.

La tendance globale des courbes est conforme à notre attente. En effet, la densité électronique augmente avec la puissance appliquée et les courbes gardent des évolutions similaires. La densité électronique dans le plasma entre 5 et 20 mm de hauteur est mesurée entre 1 et  $8 \times 10^{16}$  m<sup>-3</sup>.

Les résultats semblent montrer que la densité électronique maximale se situe entre 5 et 10 mm de hauteur. Ce maximum semble être aux alentours de 7.5 mm de hauteur pour la majorité des cas. Toutefois, il est à noter que les résultats à 2 Pa et haute puissance (> 300 W) montrent que la densité électronique à 5 mm est plus forte qu'à 7.5 mm, ou alors que le maximum de densité se rapproche de la cible. Cependant, ces résultats ne donnent pas la position exacte du maximum de densité électronique, puisque les mesures sont effectuées avec un pas de 2.5 mm de hauteur dans cette région. On peut cependant constater que, en augmentant la puissance et la pression, la variation de la densité électronique avec la hauteur peut évoluer légèrement. Plusieurs éléments peuvent être à l'origine de ce phénomène, que ce soit l'accroissement du volume plasma avec la puissance ou encore la plus grande quantité d'ions allant à la cible (si la puissance augmente,  $n_e$  augmente et par conséquent le nombre d'ions créés) qui mène à une augmentation de l'émission d'électrons secondaires.

On constate par ailleurs que la densité électronique évolue différemment avec la pression selon la distance à la cible. Près de la cible, lorsque la pression augmente, la densité électronique croît. A l'inverse, en s'éloignant de la cible, la densité électronique diminue avec la pression.

On observe une augmentation de la densité électronique quasi-linéaire avec la puissance. Ceci est typique d'un couplage capacitif de la radiofréquence, ce qui est le cas pour la cathode magnétron. Enfin, on note que la densité électronique maximale se situe aux alentours de 7.5 mm. Ces courbes traduisent bien l'existence d'une zone avec une plus forte densité électronique. L'évolution de la densité électronique en fonction de la hauteur et de la pression correspond globalement à ce qu'on attend théoriquement.

Dans la zone de champs croisés, la densité électronique est maximale. Celle-ci dépend de la quantité d'atomes disponibles (pression) ainsi que de la puissance injectée et du champ magnétique. Avec une pression plus grande ou une plus grande puissance, la quantité d'atomes ionisés s'accroît en valeur absolue dans la région d'ionisation. Davantage d'ions vont alors pulvériser la cible, conduisant à un plus grand nombre d'électrons secondaires émis et injectés dans le plasma. Toutefois, ces électrons secondaires, très énergétiques, peuvent aussi transiter jusqu'au substrat (particulièrement dans le cas d'un magnétion avec un champ magnétique non équilibré), mais en distribuant une partie de leur énergie aux espèces présentes dans la zone de champ croisés via les collisions. De plus, les électrons sont piégés dans cette zone par le champ magnétique, ce qui maintient un fort degré d'ionisation près de la cible.

Loin de la cible, les effets de la pression sont plus importants sur les pertes en énergie. Une pression plus forte implique davantage de collisions entre les particules. Une fois en dehors de la zone de champs croisés, les électrons ont subi de nombreuses collisions et deviennent moins efficaces pour exciter ou ioniser le gaz. D'autre part, les collisions entre espèces lourdes limitent aussi la diffusion des ions de la région d'ionisation vers le substrat. Or, la quasi-neutralité doit être respectée. Pour ces deux raisons, la densité électronique diminue loin de la cible avec la pression.

Concernant l'évolution en fonction de la puissance, on remarque une augmentation quasi linéaire de la densité électronique, quelle que soit la hauteur de mesure. C'est vers les hautes pressions (2Pa) que la densité électronique n'évolue plus linéairement. On peut affirmer que, dans des conditions expérimentales proches de celles étudiées, la densité électronique est directement proportionnelle à la puissance injectée.

Les résultats obtenus avec la sonde hairpin estiment une densité électronique qui se situe entre 1 et 8x10<sup>-16</sup> m<sup>-3</sup>, selon les paramètres de pression et de puissance. Ces données seront employées pour le modèle 0D (OBELIX) et les profils axiaux de densité comparés avec ceux calculé par le modèle 2D (OMAPIC).

# **1.3. Conclusion sur les mesures expérimentales**

Les deux campagnes expérimentales réalisées sur le réacteur magnétron du CEA/LETI portaient sur des mesures de spectres d'émission optique et sur des mesures de densité électronique via une sonde hairpin.

Les mesures de spectre d'émission optique ont permis de mettre en évidence que les raies d'émission de l'oxygène et du phosphore sont absentes. Ceci proviendrait du fait que les états excités radiatifs sont en faibles densité, comparés à ceux de l'azote moléculaire et atomique, et ceux du lithium. Une explication serait due à leur grande réactivité impliquant la formation de composés en phases gazeuse qui devrait avoir une signature type bande.

Le lithium est source de raies intenses, tout comme l'azote atomique. L'étude a permis de relever les raies les plus importantes dans les grandes longueurs d'onde (460-920nm), avec leurs intensités respectives. De plus, une étude selon la puissance a permis de mettre en avant les tendances des intensités de certaines raies et têtes de bande vibrationnelle. Ainsi, une comparaison avec des résultats de modèles sera possible, prenant en compte de façon détaillée les émissions de photons. Dans le cadre de cette thèse, il s'agit du modèle OD collisionnel radiatif (chapitre 2).

Les mesures ont montré que les émissions de photons provenant de l'azote moléculaire avaient une augmentation plus faible avec la puissance que les émissions provenant du lithium et de l'azote atomique. Cette tendance a deux origines possibles : augmentation des excitations en raison d'une plus grande énergie moyenne des électrons (augmentation de la température électronique) et augmentation de la quantité d'atomes (azote atomique par la dissociation du N<sub>2</sub> et lithium via pulvérisation de la cible).

D'autre part, les mesures effectuées avec la sonde hairpin mettent en avant que la densité électronique croît avec la puissance, induisant davantage de collisions inélastiques et donc d'excitations. Cependant, l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) n'est pas connue et il n'est pas possible d'étayer les hypothèses formulées à ce sujet. Le modèle 0D présenté au chapitre 2 fournit la FDEE et permet de répondre à ce genre de problématique.

L'étude de l'évolution de la densité électronique avec la pression, la puissance et la distance à la cible a révélé plusieurs points intéressants. D'une part, la densité électronique est maintenant connue pour différentes caractéristiques du magnétron et peut servir de point d'appui et de comparaison pour les modèles 0D et 2D présentés dans cette thèse (chapitre 2 et 3). D'autre part, l'évolution de la densité électronique révèle un maximum autour de 7.5mm et que la densité électronique n'a pas la même évolution avec la pression proche de la cible et loin de la cible. La densité électronique augmente près de la cible avec la pression, à l'inverse des zones loin de la cible. Ceci s'expliquerait dans le premier cas par le piégeage des électrons et l'augmentation de la quantité de gaz disponible, et dans l'autre cas par l'accroissement des collisions avec la pression et la perte d'énergie accrue.

Les données obtenues dans ces deux campagnes expérimentales ont eu pour objectif de valider les modèles qui constitue le cœur de cette thèse et qui sont présentés dans la suite du manuscrit. Aussi, certaines valeurs (densité électronique) vont servir de données d'entrées notamment pour le modèle OD. Le détail de ce travail est décrit dans le chapitre qui suit.

# Chapitre 2 : Modèle 0D Collisionnel Radiatif

L'étude et la modélisation des phénomènes menant au dépôt de LiPON sont présentées en trois étapes. Ce chapitre présente la première étape, qui correspond à l'étude de la cinétique réactionnelle du plasma. Pour cela, le code OBELIX (Orsay Boltzmann equation for ELectrons coupled with Ionization and eXcited states kinetics) est employé. Il s'appuie sur un modèle 0D qui a été développé au LPGP par Jean Bretagne [17, 18] et enrichi de plusieurs ajouts par Fabien Debal [19]. Il permet de traiter la riche cinétique réactionnelle d'un plasma magnétron DC ainsi que les flux globaux d'espèces. Le terme source est le courant d'électrons secondaires émis de la cathode (cible) sous l'effet du bombardement ionique. La matière pulvérisée de la cible est également prise en compte. Ce modèle couple la résolution de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution en énergie des électrons avec les équations de bilan des différentes espèces mises en jeu. Pour obtenir la convergence, un jeu cohérent de niveaux excités et de niveaux ionisés des espèces en phase gazeuse est nécessaire. D'abord pour le mélange plasmagène, puis pour les espèces en provenance de la cible ou les produits de réaction de la phase gazeuse (par exemple l'azote atomique produit à partir de N<sub>2</sub>).

Chaque espèce est caractérisée par un état électronique, atomique ou moléculaire, bien défini. Pour les niveaux supérieurs en énergie, certains niveaux effectifs sont définis comme correspondant à des « paquets » (ensembles) de niveaux réels, prenant en compte les voies de peuplement et de dépeuplement de ces niveaux de manière globale. Ceci permet d'obtenir des termes significatifs dans les réactions de bilan, notamment des cascades radiatives vers les niveaux inférieurs (décrits en détail), des pertes d'énergie des électrons lors de l'excitation directe de ces niveaux, mais aussi de l'ionisation à partir de ces niveaux effectifs (processus en deux étapes), qui devient possible à l'aide des électrons de faible énergie, pour la seconde interaction. Ce Modèle Collisionnel-Radiatif (MCR) fonctionnait initialement avec une atmosphère d'argon et une cible en cuivre. Pour répondre à l'objectif de cette thèse, il a fallu le modifier et l'adapter à un plasma d'azote et une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La simulation numérique ne prend pas en compte le transport des espèces, mais elle s'intéresse à une zone précise du plasma : la région de forte densité plasma – dite zone d'ionisation – ou encore lueur négative, en supposant que les différentes caractéristiques de cette zone sont homogènes (d'où le modèle OD). Grâce au couplage entre l'équation de Boltzmann et les équations bilans résolus ensemble de façon implicite, nous pouvons calculer l'évolution temporelle des fonctions de distributions, des densités et des flux et courants à la cathode. Ce chapitre présente dans un premier temps le modèle utilisé, puis les travaux réalisés pour modifier et adapter ce modèle à la problématique de la thèse : remplacement de l'argon par l'azote et de la cible en cuivre par une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Enfin nous verrons et discuterons les résultats obtenus avec le modèle modifié.

# 2.1. Modèle Collisionnel Radiatif – Les fondamentaux

Le modèle fonctionne deux en parties distinctes mais résolues simultanément, qui sont décrites dans les parties suivantes : la fonction de distribution en énergie des électrons et les équations cinétiques. La résolution couplée de ces deux éléments fait l'objet d'une troisième section.

## 2.1.1. Traitement de la fonction de distribution en énergie des électrons

Une des forces du modèle OBELIX est de calculer de manière auto-cohérente la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et de décrire son évolution temporelle, de pouvoir prendre en compte les différentes réactions cinétiques avec l'équation de Boltzmann qui décrit la FDEE dans les conditions de simulation spécifiées. Concrètement, il s'agit de résoudre un système fortement non-linéaire dont 150 inconnues correspondent au maillage en énergie de la FDEE et 96 inconnues aux espèces lourdes en phase gazeuse prises en compte dans le modèle.

La fonction de distribution en énergie des électrons est considérée comme Maxwellienne au début de la simulation. Le pas en énergie pour la définition de l'espace des énergies est croissant, de sorte à limiter le maillage, et donc les calculs, tout en maintenant une bonne précision des résultats dans le domaine des fortes énergies d'électrons [17]. L'évolution de la FDEE dépend des réactions engendrées à chaque itération temporelle. La prise en compte des collisions est faite à travers l'équation de Boltzmann, donc les interactions sont toutes supposées binaires – hypothèse valide à faible pression, comme c'est le cas pour le plasma magnétron.

L'équation de Boltzmann (2.1) décrit l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons f selon différents paramètres : les vecteurs position  $\vec{r}$ , vitesse  $\vec{v}$ , accélération  $\vec{\gamma}$ , le temps t et les termes de collisions provoquant des changements d'énergie, des pertes ou gains d'électrons, regroupés dans  $\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{coll}$ .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nu} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{\gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{\nu}} = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{coll}$$
(2.1)

Le modèle utilisé ici est sans dimensions (0D). Cette particularité du modèle est importante pour la simplification de l'équation de Boltzmann. Ainsi, le plasma est considéré homogène spatialement et dans l'espace des vitesses, autour du point où on résout l'Eq. (2.1). On peut alors négliger la dépendance de l'équation de Boltzmann selon  $\vec{r}$  et  $\vec{v}$ . De fait, il ne reste que le premier terme de gauche dans l'équation. En développant le terme de droite à la manière de Debal [19], on obtient l'équation (2.2).

$$\frac{\partial f(\varepsilon,t)}{\partial t} = \frac{\partial J_{e-n}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial J_{e-e}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + K_{ion} + K_{exc} + S(\varepsilon) + P(\varepsilon)$$
(2.2)

Avec :

- $\varepsilon$  l'énergie des électrons ;
- $J_{e-n}$  le flux d'énergie des électrons dû aux collisions élastiques électron-neutre ;
- $J_{e-e}$  le flux d'énergie des électrons dû aux collisions coulombiennes électron-électron;
- Kion le terme d'évolution de la FDEE dû aux ionisations ;
- *K<sub>exc</sub>* le terme d'évolution de la FDEE dû aux excitations-;
- $S(\epsilon)$  le terme de source pour les électrons (majoritairement des électrons secondaires en provenance de la cathode) ;
- $P(\epsilon)$  le terme de perte pour les électrons quittant la zone magnétisée par diffusion vers les parois ou se recombinant.

Ces différents termes sont décrits dans les parties suivantes. Les notations présentées cidessus sont valables pour toutes les formules suivantes.

## a) Terme de collision électron-neutre

Les collisions entre les électrons et les neutres entraînent des transferts d'énergie, changeant ainsi la fonction de distribution (Eq. 2.3). Ces échanges dépendent des masses relatives des électrons et des ions ( $m_e$  et  $m_i$ ), de la densité de gaz dans le milieu [ $N_0$ ], de la section efficace de collision entre les électrons et le gaz  $\sigma_{e-n}$  (on néglige les espèces autres que le gaz majoritaire), de la constante de Boltzmann k, de la température du gaz  $T_g$  et de la densité d'électrons n à l'énergie  $\varepsilon$  considérée [20].

$$J_{e-n}(\varepsilon) = 2\frac{m_e}{m_i} [N_0] \sigma_{e-n}(\varepsilon) v \left[ \left( \frac{1}{2} k T_g - \varepsilon \right) n(\varepsilon, t) - k T_g \varepsilon \frac{\partial n(\varepsilon, t)}{\partial \varepsilon} \right]$$
(2.3)

#### b) Terme de collision électron-électron

Les électrons subissent eux aussi des collisions entre eux et s'échangent de l'énergie. Ces collisions, dites Coulombiennes, dépendent de la fonction de distribution en énergie des électrons et de la température électronique suivant l'équation 2.4 [21], avec *e* la charge élémentaire.

$$J_{e-e}(\varepsilon) = \frac{2}{3}\pi e^4 \sqrt{\frac{2}{m_e}} \ln \Lambda \left[ P(\varepsilon, t) \left( \frac{n(\varepsilon, t)}{2\varepsilon} - \frac{\partial n(\varepsilon, t)}{\partial \varepsilon} \right) - Q(\varepsilon, t) n(\varepsilon, t) \right]$$
(2.4)

Avec :

$$\Lambda = \left(\frac{kT_{e}}{4\pi e^{2}n_{e}}\right)^{1/2} \frac{\varepsilon_{m}}{e^{2}}$$
(2.5)

$$T_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m}{k} \tag{2.6}$$

$$\varepsilon_m = \frac{\int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty n(\varepsilon) d\varepsilon}$$
(2.7)

$$P(\varepsilon,t) = \frac{2}{\sqrt{\varepsilon}} \int_0^\varepsilon x n(x,t) dx + \varepsilon \int_0^\infty x^{-1/2} n(x,t) dx$$
(2.8)

$$Q(\varepsilon,t) = \frac{3}{\sqrt{\varepsilon}} \int_0^{\varepsilon} n(x,t) dx$$
(2.9)

#### c) Terme d'ionisation

Le terme d'ionisation de l'équation de Boltzmann implique plusieurs seuils d'énergie pour les électrons, chacun correspondant à une espèce existante en phase gazeuse. Lors d'une ionisation, un électron incident avec une énergie initiale  $\varepsilon_0$  interagit avec un atome (ou un ion conduisant à un ion doublement chargé). Deux électrons ressortent de cette interaction : un électron éjecté d'énergie  $\varepsilon'$  et un électron diffusé d'énergie  $\varepsilon''$ ;  $\varepsilon_0 = \varepsilon' + \varepsilon'' + I_{ij}$ , avec  $I_{ij}$  l'énergie minimale nécessaire à l'ionisation (ou énergie de seuil). Par convention, on suppose que l'électron diffusé a une énergie plus grande que l'électron éjecté. On peut donc écrire une réaction d'ionisation sous la forme :

$$A + e(\varepsilon_0) \Longrightarrow A^+ + e(\varepsilon') + e(\varepsilon'') \tag{2.10}$$

L'évolution de la densité d'électrons à une certaine énergie  $\varepsilon$  est donc affectée par ces interactions et est présentée dans la formule 2.14. Ce qui nous intéresse en effet dans cette partie est la quantité d'électrons d'énergie  $\varepsilon$ , au sein de l'espace des énergies. Cette quantité augmente dans le cas des réactions 2.11 et 2.12, où un électron de cette tranche d'énergie est créé (électron diffusé ou éjecté) et diminue lors de la réaction 2.11, quand l'électron incident a une énergie  $\varepsilon$  et va être détruit. La présence de ces trois possibilités pour l'apparition ou disparition d'un électron d'énergie  $\varepsilon$  engendre l'emploi de trois intégrales différentes dans l'équation 2.14. Concernant le contenu des intégrales, on calcule ainsi le nombre d'ionisations menant à l'obtention d'électrons diffusés d'énergie  $\varepsilon$ , via la section efficace différentielle d'ionisation et la vitesse et densité de l'électron incident. On doit intégrer les résultats par rapport aux différentes énergies d'électron incident menant à l'obtention de cet électron diffusé.

Le premier terme de  $K_{ion}$  (K<sub>1</sub>) correspond à l'ajout d'électrons diffusés d'énergie  $\varepsilon$ . On considère une ionisation par un électron incident d'énergie  $\varepsilon_0$ , soit :

$$A + e(\varepsilon_0) \Longrightarrow A^+ + e(\varepsilon) + e(\varepsilon_0 - \varepsilon - I_{ij})$$
(2.11)

Le second terme de  $K_{ion}$  (K<sub>2</sub>) correspond à l'ajout d'électrons éjectés d'énergie  $\varepsilon$ , soit :

$$A + e(\varepsilon_0) \Longrightarrow A^+ + e(\varepsilon_0 - \varepsilon - I_{ij}) + e(\varepsilon)$$
(2.12)

Le dernier terme ( $K_3$ ) correspond à la perte d'électrons incidents, permettant l'ionisation, soit :

$$A + e(\varepsilon) \Longrightarrow A^{+} + e(\varepsilon') + e(\varepsilon' - \varepsilon - I_{ij})$$
(2.13)

$$K_{ion}(\varepsilon) = \sum_{i} \sum_{j} [N_{i}] \left[ \int_{\varepsilon+I_{ij}}^{2\varepsilon+I_{ij}} v(\varepsilon_{0}) \sigma_{ij}^{ion}(\varepsilon_{0}, \varepsilon_{0} - I_{ij} - \varepsilon) n(\varepsilon_{0}, t) d\varepsilon_{0} \right. \\ \left. + \int_{2\varepsilon+I_{ij}}^{\varepsilon_{max}} v(\varepsilon_{0}) \sigma_{ij}^{ion}(\varepsilon_{0}, \varepsilon) n(\varepsilon_{0}, t) d\varepsilon_{0} - v(\varepsilon) \int_{0}^{(\varepsilon-I_{ij})/2} \sigma_{ij}^{ion}(\varepsilon, \varepsilon') n(\varepsilon, t) d\varepsilon' \right]$$

(2.14)

Notation :  $\sigma_{ij}^{ion}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ , section efficace différentielle d'ionisation avec un électron incident d'énergie  $\varepsilon_1$  et un électron éjecté d'énergie  $\varepsilon_2$ .

Concernant les bornes d'intégration sur les termes  $K_{1}$ ,  $K_{2}$  et  $K_{3}$ , deux principes doivent être considérés : l'électron diffusé  $\varepsilon''$  a une énergie plus grande que l'électron incident  $\varepsilon'$ , soit  $\varepsilon' \leq \varepsilon''$ , et  $\varepsilon_{0} = \varepsilon' + \varepsilon'' + I_{ij}$ .

**K1** (électron diffusé d'énergie  $\varepsilon$ ) : On sait que  $\varepsilon_0 \ge \varepsilon + I_{ij}$  pour permettre l'ionisation et que l'électron éjecté a pour énergie  $\varepsilon_0 - \varepsilon - I_{ij}$ , qui doit être inférieure à  $\varepsilon$  (énergie de l'électron diffusé) :  $\varepsilon_0 - \varepsilon - I_{ij} \le \varepsilon$ , soit  $\varepsilon_0 \le 2\varepsilon + I_{ij}$ . Les bornes d'intégration sont donc  $\varepsilon + I_{ij} \le \varepsilon_0 \le 2\varepsilon + I_{ij}$ .

**K2** (électron éjecté d'énergie  $\varepsilon$ ) : Le même principe est appliqué en considérant que les électrons diffusés et éjectés sont échangés. Les bornes d'intégrations nécessitent alors de considérer  $\varepsilon \leq \varepsilon_0 - \varepsilon - I_{ij}$ , soit  $\varepsilon_0 \geq 2\varepsilon + I_{ij}$ . L'énergie des électrons est ensuite bornée à l'énergie maximale  $\varepsilon_{max} = eV_d$ , avec  $V_d$  la tension appliquée à la cathode.

**K3** (électron incident d'énergie  $\varepsilon$ ) : L'intégration s'effectue sur l'électron éjecté. Pour les bornes d'intégration, l'énergie de cet électron se situe entre 0 et  $(\varepsilon - I_{ij})/2$  (comme son énergie est forcément plus faible que l'électron diffusé).

#### d) Terme d'excitation

Le terme d'excitation peut déjà être séparé en deux parties : les excitations inélastiques et les interactions superélastiques :  $K_{exc}(\varepsilon) = K_{exc\_inel}(\varepsilon) + K_{exc\_sup}(\varepsilon)$ . Les interactions

superélastiques sont des à des collisions atome-électron menant à la perte d'énergie de l'atome (à l'inverse des excitations).

Chaque excitation conduit à une perte d'électron pour la tranche d'énergie initiale (électron avant réaction) et au gain pour la tranche d'énergie finale de l'électron (électron après réaction). L'objectif du terme d'excitation est de comptabiliser, pour une énergie  $\varepsilon$ , le nombre d'électrons gagnés et perdus via les collisions inélastiques et superélastiques.

Soit  $E_{ij}$  le seuil d'énergie de l'excitation considérée. Les réactions 2.15 à 2.18 listent les quatre réactions possibles. En effet, deux réactions différentes sont possibles mais nous nous intéressons ici à l'évolution de la densité d'électrons dans une tranche d'énergie donnée. Ainsi, les excitations inélastiques (Exc. Inel.) peuvent mener à l'augmentation ou la diminution de la densité d'électrons dans cette tranche d'énergie, tout comme les collisions superélastiques (Exc. Sup.). Les électrons perdus par la tranche d'énergie  $\varepsilon$  sont les électrons ayant pour énergie initiale  $\varepsilon$ . Les électrons gagnés par la tranche d'énergie  $\varepsilon$  sont les électrons ayant pour énergie finale  $\varepsilon$ .

Exc. Inel. et perte d'électron : $N_i + e(\varepsilon) => N_j + e(\varepsilon - E_{ij})$	(2.15)
Even line of gain d'électron $N_1 \perp \rho(\mathbf{s} \perp F_{11}) \rightarrow N_1 \perp \rho(\mathbf{s})$	(2.16)

exc. mei. et gain d electron	$N_i + e(\varepsilon + E_{ij}) = N_j + e(\varepsilon)$	(2.10)
Exc. Sup. et perte d'électron	$: N_i + \boldsymbol{e}(\boldsymbol{\varepsilon}) => N_i + \boldsymbol{e}(\boldsymbol{\varepsilon} + E_{ii})$	(2.17)

Exc. Sup. et gain d'électron : 
$$N_i + e(\varepsilon - E_{ij}) => N_j + e(\varepsilon)$$
 (2.18)

Ainsi, pour connaître les gains et pertes d'électrons dans une tranche d'énergie  $\varepsilon$ , il est nécessaire de considérer ces quatre termes, pour toutes les réactions cinétiques prises en compte (Eq. 2.19). Le terme d'excitation prend en compte la densité de l'état initial de la réaction [N], la vitesse des électrons v, la section efficace de collision inélastique ou superélastique  $\sigma_{ij}^{inel/sup}$  et la densité électronique dans la tranche d'énergie  $\varepsilon$  à l'instant t.

$$K_{exc}(\varepsilon) = \sum_{i} \sum_{j>i} [N_i] \left[ v(\varepsilon + E_{ij}) \sigma_{ij}^{inel}(\varepsilon + E_{ij}) n(\varepsilon + E_{ij}, t) - v(\varepsilon) \sigma_{ij}^{inel}(\varepsilon) n(\varepsilon, t) \right] + \sum_{j} \sum_{i(2.19)$$

Les sections efficaces superélastiques employées ici sont calculées via les sections efficaces inélastiques, sur la base du principe de microréversibilité [19]:

$$\sigma_{ji}^{sup}(\varepsilon) = \frac{g_i}{g_j} \frac{\varepsilon + E_{ij}}{\varepsilon} \sigma_{ij}^{inel} (\varepsilon + E_{ij})$$
(2.20)

Avec  $g_i$  et  $g_j$  les poids statistiques des niveaux N<sub>i</sub> et N<sub>j</sub>.

## e) Terme de perte

Les électrons ne restent pas forcément piégés dans la zone de champs croisés, ils peuvent s'échapper hors de celle-ci et ne sont plus considérés dans la fonction de distribution, qui rappelons, décrit uniquement la zone d'ionisation. Ce phénomène est décrit par un terme qui considère les électrons déjà piégés et qui, à la suite d'une collision élastique, inélastique

ou coulombienne, quittent volume de plasma dense décrit par le MCR. Ce phénomène de dé-piégeage suite à une collision peut se produire si l'électron se trouve à moins d'un rayon de Larmor de l'extérieur du plasma. Il est donc nécessaire de calculer la proportion d'électrons se situant dans cette zone de frontière.

La zone modélisée est caractérisée par des champs croisés ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ ) et est définie comme étant un demi-tore au-dessus de la cible (figure 2.1). Les rayons intérieur  $R_i$  et extérieur  $R_e$  de celui-ci correspondent à ceux de la surface d'érosion de la cible. La hauteur peut être définie en paramètre dans le code mais est en général fixée à  $(R_e - R_i)/2$ . Le volume de ce demi-tore est appelé volume plasma,  $V_p$ . En prenant la surface de ce demi-tore (sans la surface à la cathode), on peut approximer que le volume dans lequel les électrons peuvent être éjectés correspond au produit de cette surface ( $S_P$ ) par le rayon de Larmor ( $R_i$ ). La proportion d'électrons pouvant quitter la zone d'ionisation correspond donc au rapport de ce volume par la surface délimitant le plasma.



Figure 2.1 : Représentation du volume plasma en demi-tore, avec V<sub>p</sub> le volume plasma, S<sub>p</sub> la surface plasma, S<sub>sput</sub> la surface de pulvérisation (piste d'érosion grisée), R<sub>e</sub> le rayon extérieur et R<sub>th</sub> le rayon du demi-tore [19].

Ainsi, en considérant les fréquences de collision élastiques électron-neutre  $v_{\acute{e}las}$ , inélastiques électron-neutre  $v_{in\acute{e}l}$  et Coulombiennes  $v_{coul}$ , on obtient :

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{4} (v_{\acute{e}las} + v_{in\acute{e}l} + v_{coul}) \frac{S_p R_l}{V_p} n(\varepsilon, t)$$
(2.21)

### f) Terme source

Les électrons injectés dans le plasma proviennent des émissions d'électrons secondaires à la cible, créés en même temps que la pulvérisation – les deux processus étant induits par les

ions énergétiques qui bombardent la cible. Avec  $I_e$  le courant d'électrons secondaires, calculé à l'aide de la quantité d'ions allant à la cible et d'un coefficient d'émission secondaire, on peut remonter à la quantité d'électrons via  $I_e/e$ . Cette source d'électrons est ramenée à une source équivalente en volume (le volume plasma  $V_p$ ). Enfin, ces électrons sont répartis dans la fonction de distribution comme un faisceau d'électrons entre 0.9 V<sub>d</sub> et V<sub>d</sub> sous forme de Gaussienne centrée en 0.95 V<sub>d</sub> [19].

$$S(\varepsilon) = \frac{I_e}{eV_p} G(\varepsilon)$$
(2.22)

avec  $G(\varepsilon) = C \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon - 0.95V_d}{0.1V_d}\right)^2\right]$ , avec C un paramètre de normalisation tel que  $\int_0^{\varepsilon_{max}} G(\varepsilon)d\varepsilon = 1$ .

#### 2.1.2. Equations cinétiques

Parallèlement à l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), les densités des niveaux des espèces considérées vont évoluer, jusqu'à atteindre un état stationnaire. Chaque espèce (N<sub>2</sub>, N, Li, O) est représentée dans le modèle par différents niveaux d'énergie : son état fondamental, plusieurs états excités, l'état fondamental de son ion et éventuellement des états excités de celui-ci, voire des états plusieurs fois ionisés. Le calcul de l'évolution de ces densités se fait à l'aide d'équations cinétiques, prenant en compte les voies de création et de perte pour chaque espèce. Par exemple, l'excitation d'une espèce représente le terme source pour une espèce excitée tout comme les transitions radiatives des niveaux excités supérieurs vers ce niveau, alors que l'ionisation à partir de ce niveau excité, l'émission de photons à partir de ce niveau (ou des collisions superélastiques) ou encore la diffusion aux parois sont les termes de perte.

#### a) Excitations et ionisations par collision électronique

Les excitations des atomes se font d'un niveau bas vers un niveau d'énergie plus élevé, par collisions inélastiques avec les électrons énergétiques (énergie supérieure au seuil), et inversement pour les collisions superélastiques. Comme toute réaction, la densité d'états excités créés dépend de la densité d'états du niveau initial (fondamental ou même excités), de la section efficace d'excitation et de la FDEE.

Ainsi, la création d'état excités j depuis un état i (et donc la perte d'un état i pour un état j) s'écrit :

$$\frac{d[N_j]}{dt} = -\frac{d[N_i]}{dt} = [N_i] \int_0^\infty v(\varepsilon) \,\sigma^{inel/sup}(\varepsilon) \,n(\varepsilon,t) \,d\varepsilon \tag{2.23}$$

Le traitement des ionisations est très similaire à celui des excitations, hormis que la section efficace employée n'est pas la section efficace de collision inélastique/superélastique  $\sigma^{inel/sup}$  mais la section efficace totale d'ionisation  $Q^{ion}$  qui correspond à l'intégrale des

sections efficaces différentielles d'ionisation selon l'énergie de l'électron éjecté :  $Q^{ion} = \int_0^\infty \sigma_{ij}^{ion}(\varepsilon',\varepsilon)d\varepsilon$ . On n'emploie pas les sections efficaces différentielles d'ionisation dans le cas des équations cinétiques car le partage de l'énergie entre les électrons diffusés et éjectés n'a aucun impact sur l'état de la particule lourde qui est décrite ici. Bien entendu, la section efficace différentielle d'ionisation trouve son utilité au niveau de l'équation de Boltzmann.

#### b) Transitions radiatives

Les transitions radiatives ( $N_i => N_j + hv$ ) se font spontanément (durée de vie d'un niveau excité typiquement d'environ quelques ns) pour les états radiatifs (non métastables). Au vu du grand nombre de particules étudiées, on peut dire que statistiquement le temps de vie radiatif des états excités peut être directement employé pour décrire les transitions radiatives se produisant dans le plasma. Pour cela, on emploie le coefficient d'Einstein A<sub>ij</sub>, qui correspond à l'inverse du temps de vie radiatif :

$$\frac{d[N_j]}{dt} = -\frac{d[N_i]}{dt} = A_{ij}[N_i]$$
(2.24)

On peut ainsi calculer la quantité d'émission de photons pour chaque transition, permettant des comparaisons avec des spectres d'émission optiques de plasma, moyennant la prise en compte de l'énergie des photons hv (équation 2.48).

#### c) Diffusion

Les états métastables, contrairement aux autres états excités radiatifs, ont une durée de vie suffisamment longue pour avoir le temps de s'échapper de la zone de champs croisés. Le libre parcours moyen des neutres dans le plasma est inférieur au centimètre pour une pression supérieure à 1 Pa, donc plus petit que la taille de la zone plasma (une dizaine de centimètres). On peut, dans ce cas, considérer un régime de diffusion pour les espèces métastables, soit une évolution temporelle selon l'équation :

$$\frac{d[N_i^*]}{dt} = \frac{D_i}{L_D^2} [N_i^*]$$
(2.25)

Avec  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le gaz et  $L_D$  la longueur de diffusion. Pour cette dernière, on considère une géométrie cylindrique, avec la hauteur du demi-tore  $R_{th}$  étant la hauteur du cylindre et le rayon extérieur du demi-tore  $R_e$  étant le rayon du cylindre (figure 2.1). On obtient la longueur de diffusion suivante :

$$L_D = \sqrt{\left(\frac{\pi}{R_{th}}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R_e}\right)^2}$$
(2.26)

Le coefficient de diffusion de l'espèce i au travers du gaz considéré (espèce j) est calculable via la formule suivante :

$$D_{i} = \frac{3}{16n} \sqrt{\frac{2\pi k T_{g}}{\mu_{ij}}} \frac{1}{\pi \rho_{ij}^{2}}$$
(2.27)

Avec la densité du gaz *n*, la masse réduite  $\mu_{ij} = \frac{1}{\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}}$  et  $\rho_{ij}$  la moyenne des diamètres des

particules.

On note que ce régime de diffusion s'applique aux états fondamentaux présents (plus généralement aux états à longue durée de vie), à l'exception des espèces du gaz plasmagène. En effet, si des molécules d'azote s'échappent du plasma, elles sont aussitôt remplacées par d'autres molécules d'azote afin de garder la pression constante. On ne considère donc pas cette diffusion dans le calcul de l'azote diatomique.

Les ions subissent une diffusion aux parois avec des coefficients similaires à ceux des neutres.

#### d) Flux d'ions à la cathode

Le champ électrique causé par la différence de potentiel se retrouve sur la gaine, la région qui s'étale entre le plasma et la cathode. Ainsi les ions sont accélérés vers la cible et en supposant la gaine non-collisionnelle, ils arrivent avec une énergie cinétique égale à la chute de potentiel. Le critère de Bohm permet de déterminer le flux d'ions correspondant, toujours dans l'hypothèse que la gaine est non-collisionnelle.

$$v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \tag{2.28}$$

$$\Gamma_{i^+} = [N_{i^+}] \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}$$
(2.29)

Pour les besoins du modèle, on considère que le flux d'ions vaut le produit de la densité d'ions par la vitesse de Bohm ( $v_B$ ). En toute rigueur cette densité est celle à la lisière de la gaine. Pour une distribution d'équilibre, un coefficient 0.6 apparait à la lisière de la gaine par rapport à la densité de particules chargée dans le plasma. Avec  $S_{pul}$  la surface de pulvérisation (et donc par laquelle transitent les ions) et en rapportant notre résultat au volume, on obtient l'évolution temporelle de la densité d'ions dans le plasma :

$$\frac{d[N_i^+]}{dt} = -\frac{\Gamma_i + S_{\text{pul}}}{V_{\text{p}}} = -[N_i^+] \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \frac{S_{\text{pul}}}{V_{\text{p}}}$$
(2.30)

## e) Ajout des espèces pulvérisées

Les atomes de la cible sont pris en compte dans les espèces composant le plasma, suite à la pulvérisation par les ions qui bombardent la cathode. L'énergie considérée pour les ions correspond à celle fournie par la chute cathodique. L'énergie de l'ion est importante car elle affecte la quantité d'atomes éjectés de la cible, via les coefficients de pulvérisation. Ces coefficients de pulvérisations ont une valeur, en général, entre 0.1 et 1 atome pulvérisé par ion incident. Le nombre d'ions parvenant à la cathode est alors multiplié par ce coefficient de pulvérisation, à l'énergie voulue, pour connaître le nombre d'atomes éjectés de la cible. Le modèle étant en 0D, l'énergie de ces atomes et leur angle de pulvérisation n'a pas besoin d'être connu. Le calcul de ces coefficients est détaillé dans la section 2.2.6.

## 2.1.3. Résolution couplée de Boltzmann et des équations cinétiques

Les deux sections précédentes ont présentés les différents termes régissant la FDEE et l'évolution temporelle des densités des niveaux des espèces. La force d'OBELIX réside dans le fait que celui-ci résout simultanément l'équation de Boltzmann et les équations cinétiques. En effet, on peut remarquer que l'évolution temporelle de la densité d'électrons en fonction de l'énergie nécessite le calcul des densités des espèces en fonction du temps, et inversement.

On trouve ainsi un système d'équations fortement non-linéaire, qui ne peut cependant pas être résolu comme un système de Cramer (système à n équations pour n inconnues):

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \cdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \cdots \\ b_n \end{pmatrix} \Leftrightarrow A_{nn} X_n = B_n \Leftrightarrow X_n = A_{nn}^{-1} B_n$$
(2.31)

En effet, nous considérons ici non pas des densités mais des évolutions temporelles de densités. Il s'agit donc de résoudre un système d'équations différentielles de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = f(x,t) \tag{2.32}$$

Pour résoudre ce système, on emploie une fonction permettant de résoudre ce type d'équation : LSODE (Livermore Solver for Ordinary Differential Equation) [22]. Pour cela, on doit mettre notre matrice sous forme jacobienne, c'est-à-dire la matrice des dérivées partielles de notre matrice  $X_n$ :

$$Jac = \begin{pmatrix} \frac{df_1}{dx_1} & \cdots & \frac{df_1}{dx_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{df_n}{dx_1} & \cdots & \frac{df_n}{dx_n} \end{pmatrix}$$
(2.33)

La routine LSODE est introduite dans le code numérique comme une fonction qui va résoudre cette matrice de manière automatique, suivant son propre algorithme [22]. A partir des paramètres donnés en entrée, le programme va évoluer suivant un pas de temps non-

constant. Ce dernier dépendra de la stabilité du système et de l'évolution des variables. La convergence est trouvée lorsque l'ensemble des quantités deviennent stationnaires ou que le temps maximal de simulation est dépassé. Par cette méthode, selon les paramètres de simulation, le temps de calcul peut durer de quinze minutes à deux heures. On cherche à obtenir la stationnarité pour l'ensemble de la FDEE et des niveaux des espèces.

# 2.2. Obtention des données nécessaires pour le modèle

Diverses données atomiques sont nécessaires pour le fonctionnement du modèle. Tout d'abord, les espèces choisies pour être intégrées dans le modèle sont l'azote moléculaire, l'azote atomique, le lithium et l'oxygène. Le phosphore n'est pas considéré ici pour deux raisons : cet élément est peu présent dans la cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et il n'est pas visible dans les spectres d'émission optique, comme nous l'avons remarqué au chapitre précédent. On suppose donc qu'il n'a pas d'impact sur l'évolution du plasma. Au contraire, le lithium est léger et s'ionise facilement. L'oxygène, lui, n'est pas visible dans les spectres d'émission optique, mais a un taux de pulvérisation élevé (présenté partie 1.5.6). Il sera donc intégré dans le modèle.

Les sections efficaces d'excitation et d'ionisation, et transitions radiatives employées sont décrites ci-après, suivies de données caractéristiques pour les espèces prises en compte (coefficient de diffusion, collision élastique électron-N<sub>2</sub>, coefficient de pulvérisation).

# 2.2.1. Azote moléculaire et atomique

L'azote moléculaire étant le gaz majoritaire du plasma, il est l'acteur principal de la cinétique réactionnelle. Celle-ci doit donc être la plus complète possible afin d'obtenir une fonction de distribution en énergie des électrons la plus réaliste possible.

Par ailleurs, l'azote atomique dérive de l'azote moléculaire par dissociation de celui-ci. Sa présence est donc importante dans le plasma, d'autant plus que l'azote atomique est très réactif et va se combiner aux atomes provenant de la cible afin de former le LiPON sur le substrat, la couche recherché pour ses propriétés d'électrolyte solide.

# a) Niveaux excités de l'azote

De nombreux niveaux sont sélectionnés pour décrire la cinétique de l'azote, extraits des travaux de Fabian Debal [19] et présentés dans le tableau 2.1. Huit états vibrationnels sont pris en compte en plus de l'azote moléculaire. Comme F. Debal [19], nous nous limitons à huit états vibrationnels car les calculs montrent que la densité des niveaux supérieurs à huit diminue avec le niveau vibrationnel et que, à titre d'exemple, la densité de l'état vibrationnel v=7 vaut 10% de l'état v=1 et 1% de v=0. Les états vibrationnels supérieurs à huit peuvent donc être négligés du fait de leur faible densité relative aux autres niveaux. Le diagramme d'énergie de l'azote moléculaire est présenté en figure 2.2.

Nom	Energie	Poids	Temps de vie
	(eV)	Statistique	radiatif (s)
$N_{2} (X^{1} \Sigma_{g}^{+})$	0.000	1	1
N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ; v=1)	0.291	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=2)$	0.59	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=3)$	0.88	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=4)$	1.17	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=5)$	1.47	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=6)$	1.76	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=7)$	2.06	1	1
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=8)$	2.35	1	1
$N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$	6.17	1	1
N <sub>2</sub> (Β <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	7.35	1	8.00E-06
$N_2 (W^3 \Delta_u)$	7.36	1	1
N <sub>2</sub> (Β΄ <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	8.16	1	3.85E-05
N <sub>2</sub> (a' <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	8.4	1	1
N <sub>2</sub> (а <sup>1</sup> П <sub>g</sub> )	8.55	1	1.15E-04
N <sub>2</sub> (W <sup>1</sup> $\Delta_{u}$ )	8.89	1	2.50E-04
N <sub>2</sub> (C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> )	11.03	1	3.66E-08
$N_2 (E^3 \Sigma_g^{+})$	11.88	1	1.90E-04
N <sub>2</sub> (a <sup>"<sup>1</sup></sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	12.25	1	1.53E-03
N <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> )	12.4	1	6.00E-08
$N_2 (c'^1 \Sigma_u^+)$	12.6	1	9.00E-10
$N_2 (b^1 \Sigma_u^+)$	12.7	1	5.09E-08
$N_2^{+}(X^2 \Sigma_g^{+})$	15.6	1	1
$N_2^+ (A^2 \Pi_g)$	16.7	1	1.39E-05
$N_2^{+} (B^2 \Sigma_u^{+})$	18.71	1	6.25E-08

Tableau 2.1 : Liste des niveaux de l'azote moléculaire considérés dans le modèle OBELIX.



Figure 2.2 : Diagramme d'énergie en fonction de la distance interatomique de l'azote moléculaire

Les poids statistiques fournis par l'étude de Fabian Debal [19] sont fixés arbitrairement à 1. Cette simplification a fait l'objet de comparaison expérimentale dans sa thèse et a montré des résultats corrects. De plus, cela signifie que les sections efficaces des collisions superélastiques diffèrent de celles des collisions inélastiques uniquement par la différence d'énergie entre les deux états,  $E_{ij}$ :

$$\sigma_{ji}^{sup}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon + E_{ij}}{\varepsilon} \sigma_{ij}^{inel}(\varepsilon + E_{ij})$$
(2.34)

L'état fondamental, ses états vibrationnels et les états métastables ont un temps de vie radiatif fixé arbitrairement à 1s, bien supérieur au temps nécessaire pour obtenir la stabilité dans le plasma magnétron (moins de 500 µs).

Pour ce qui est de l'azote atomique, celui-ci est caractérisé par deux états métastables en plus de son état fondamental, auxquels s'ajoutent, dans le modèle, dix-huit états excités radiatifs et un ion (tableau 2.2).

Nom	Energie	Poids	Temps de vie
	(eV)	Statistique	radiatif (s)
N (2p <sup>3</sup> - <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )	0	4	1
N $(2p^{3}-2D^{0})$	2.38	10	1
N (2p <sup>3</sup> - <sup>2</sup> P <sup>0</sup> )	3.58	6	1
N (3s- <sup>4</sup> P)	10.33	12	1.85E-09
N (3s- <sup>2</sup> P)	10.68	6	1.81E-09
N (2p <sup>4</sup> - <sup>4</sup> P)	10.92	12	4.35E-09
N (3p- <sup>4</sup> D <sup>0</sup> )	11.75	20	5.26E-08
N (3p- <sup>4</sup> P <sup>0</sup> )	11.84	12	4.39E-08
N (3p- <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )	11.99	4	3.14E-08
N (3p- <sup>2</sup> D <sup>0</sup> )	12.00	10	4.61E-08
N (3p- <sup>2</sup> P <sup>0</sup> )	12.12	6	3.50E-08
N (3s*- <sup>2</sup> D)	12.36	10	2.17E-09
N (4s- <sup>2</sup> P)	12.91	6	9.09E-09
N (3d- <sup>2</sup> P)	12.97	6	7.69E-09
N (3d- <sup>4</sup> F)	12.98	8	2.97E-08
N (3d- <sup>2</sup> F)	12.99	14	8.33E-09
N (3d- <sup>4</sup> P)	13.00	12	7.94E-08
N (3d- <sup>4</sup> D)	13.01	20	1.45E-08
N (3d- <sup>2</sup> D)	13.03	10	7.69E-09
N (4p- <sup>4</sup> D <sup>0</sup> )	13.24	20	5.00E-07
N $(3p^{*}-{}^{2}F^{0})$	13.73	14	3.68E-08
N <sup>+</sup>	14.53	1	1

## Tableau 2.2 : Liste des niveaux de l'azote atomique considérés dans le modèle OBELIX.

## b) Sections efficaces d'excitation

Les sections efficaces d'excitation du  $N_2$  utilisées dans le modèle proviennent de sources diverses qui sont listées ci-après.

Les sections efficaces d'excitation à partir de l'état fondamental vers les états vibrationnels excités utilisées ont été extraites de Phelps [23] et Chutjian [24]. Quelques exemples de sections efficaces sont données figure 2.3.

Les sections efficaces entre niveaux vibrationnels sont calculées à l'aide des sections efficaces d'excitation de l'azote fondamental (v=0) vers les niveaux vibrationnellement excités (v=n) (noté  $\sigma(0 \rightarrow n)$ , avec n le niveau vibrationnel) via la formule proposée par Gordiets [25].

$$\sigma(v \to v + n) = \sigma(0 \to n) \frac{1}{1 + 0.05v}$$
 (2.35)

Avec v et v+n les niveaux vibrationnels inférieurs et supérieurs de la réaction. Ex : excitation du niveau 3 vers le niveau 5.

$$\sigma(3 \to 5) = \sigma(3 \to 3 + 2) = \sigma(0 \to 2) \frac{1}{1 + 0.05 \times 3}$$
(2.36)

Cette méthode fonctionne dans l'hypothèse où les sections efficaces des niveaux vibrationnels vers les états excités sont supposées être de même amplitude et de même forme que les sections efficaces partant de l'état fondamental (nommées  $\sigma_{v=0}^{exc}$ ). Ainsi, seul un décalage en énergie E(v) est pris en compte, correspondant à l'énergie du niveau vibrationnel.

$$\sigma_{\nu>0}^{exc}(\varepsilon) = \sigma_{\nu=0}^{exc}(\varepsilon + E(\nu))$$
(2.37)

Enfin, on prend en compte deux excitations vers les niveaux métastables, de N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>  $\Sigma_u^+$ ) vers N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>  $\Pi_g$ ) et N<sub>2</sub>(E<sup>3</sup>  $\Sigma_g^+$ ), respectivement, avec les forces d'oscillateur  $f_{ij}$  = 1.65600E-8 et 7.53780E-10 [26], via la relation semi-empirique donnée par Drawin [27] :

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 f_{ij} \left(\frac{\varepsilon - E_{ij}}{\varepsilon^2}\right) \left(\frac{13.6^2}{E_{ij}}\right) ln \left(1.25 \frac{\varepsilon}{E_{ij}}\right)$$
(2.38)

Avec  $E_{ij}$  la différence d'énergie entre les deux états et  $a_0$  = 5.2917721E-9 cm le rayon de Bohr, en fonction de l'énergie de l'électron incident  $\varepsilon$ .

Concernant l'azote atomique, les sections efficaces utilisées proviennent de plusieurs sources.

Les sections efficaces d'excitation entre l'état fondamental et les deux premiers niveaux métastables proviennent de la thèse de Fabian Debal (figure 2.4), qui emploie les travaux de Henry [28] pour les basses énergies (< 40eV) et des expressions asymptotiques pour les hautes énergies.



Figure 2.3 : Exemples de section efficaces d'excitation d'azote moléculaire [23] [24]



Figure 2.4 : Sections efficaces d'excitation des premiers niveaux d'azote atomique [19]

Les excitations à partir de l'état fondamental vers les autres états excités emploient des relations fournies par Taylor [29]. On peut séparer les excitations en deux catégories, suivant les probabilités de desexcitation de ces niveaux, transitions optiquement permises et les transitions dipolaires interdites.

$$\sigma^{exc\_perm}(\varepsilon) = A f_{ij} \frac{4\pi a_0^2 R^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{\varepsilon}{E^*} - 1\right) ln\left(\frac{4C\varepsilon}{E^*}\right)$$
(2.39)

$$\sigma^{exc\_interd}(\varepsilon) = c_i f_{ij} \frac{4\pi a_0^2 R^2}{E^{*2}} \left(1 - \frac{E^*}{\varepsilon}\right)^c \left(\frac{E^*}{\varepsilon}\right)^a$$
(2.40)

Avec A = 1, C = 0.3125, E\* l'énergie d'excitation,  $f_{ij}$  la force d'oscillateur et a, c et  $c_i$  des paramètres de la transition considérée. Les paramètres considérés sont donnés dans le tableau 2.3.

Туре	Réaction	Ci	а	С	f <sub>ij</sub>
Permise	$N(2p^{3-4}S^{0}) + e => N(2p^{4-4}P) + e$	Х	Х	Х	0.13
Permise	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3s-4P) + e$	Х	Х	Х	0.35
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3s^{2}P) + e$	0.40	2	1	0.15
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3p-4D^{0}) + e$	0.10	1	1	0.13
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3p-4P^{0}) + e$	1.50	0.7	2.5	0.13
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3p-4S^{0}) + e$	0.07	0.7	0.5	0.15
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3p-2D^{0}) + e$	0.14	2	1	0.14
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3p-2P^{0}) + e$	0.40	2	1	0.15
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d-2P) + e$	0.40	2	1	0.15
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d-F) + e$	0.14	2	1	0.14
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d^{-2}D) + e$	0.14	2	1	0.14
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d-4F) + e$	0.10	1	1	0.13
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d^{4}P) + e$	1.50	0.7	2.5	0.13
Interdite	$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N(3d-4D) + e$	0.10	1	1	0.13

 Tableau 2.3 : Coefficients et force d'oscillateur pour différentes réactions d'excitation d'azote atomique. Les réactions de type « permise » emploient l'équation 2.39. Celles de type « interdite » l'équation 2.40.

Enfin, pour les sections efficaces d'excitation avec transition optiquement permises non considérées dans les paragraphes précédents et pour les excitations à partir des deux premiers métastables, on emploie la formule de Drawin (2.38) avec les forces d'oscillateur du tableau 2.4.

Réaction	$f_{ij}$
$N(2p^{3-2}D^{0}) + e => N(3d^{-2}D) + e$	0.0095
$N(2p^{3}-2D^{0}) + e => N(4s-2P) + e$	0.014
$N(2p^{3}-2D^{0}) + e => N(3s^{*}-2D) + e$	0.11
$N(2p^{3-2}D^{0}) + e => N(3s^{-2}P) + e$	0.11
$N(2p^{3}-P^{2}) + e => N(3s^{-2}P) + e$	0.091
$N(2p^{3}-P^{0}) + e => N(3s^{*}-D) + e$	0.026
$N(2p^{3}-P^{2}) + e => N(4s^{-2}P) + e$	0.0053
$N(2p^{3-2}P^{0}) + e => N(3d^{-2}P) + e$	0.034
$N(2p^{3}-P^{0}) + e => N(3d-D) + e$	0.056
$N(2p^{3}-P^{0}) + e => N(3d-F) + e$	0.00096
$N(2p^{3-2}D^{0}) + e => N(3d^{-2}F) + e$	0.034

Tableau 2.4 : Force d'oscillateur pour différentes excitation d'azote atomique

#### Dissociation et ionisation dissociative de l'azote moléculaire

Les sections efficaces employées pour la dissociation de  $N_2$  en N+N et l'ionisation dissociative de  $N_2$  en N+N<sup>+</sup> proviennent de diverses sources [23, 24, 30, 31]. Leur emploi est détaillé dans la thèse de Fabian Debal [19].

### c) Sections efficaces différentielles d'ionisation

Les sections efficaces totales d'ionisation du N<sub>2</sub> fondamental vers N<sub>2</sub><sup>+</sup>(A<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>) (Q<sup>2</sup>) et vers N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) (Q<sup>3</sup>), la section efficace d'ionisation dissociative  $N_2 + e => N^+ + N + 2e$  (Q<sup>4</sup>) et la section efficace totale d'ionisation Q<sup>T</sup> (incluant toutes les ionisations) sont extraits du travail de Itikawa [31] (figures 2.5). On peut déduire la section efficace totale d'ionisation du N<sub>2</sub> fondamental vers N<sub>2</sub><sup>+</sup>(X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) en effectuant : Q<sup>1</sup> = Q<sup>T</sup> - Q<sup>2</sup> - Q<sup>3</sup> - Q<sup>4</sup>.



Cependant, les sections efficaces différentielles d'ionisation sont nécessaires pour connaître la répartition d'énergie entre l'électron éjecté et diffusé après la réaction. L'étude a été effectuée par Fabian Debal [19] à partir des travaux d'Itikawa [31] et a permis de déduire la relation suivante :

$$\sigma^{j}(\varepsilon,\varepsilon') = \frac{EQ^{j}(\varepsilon)}{\tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon-I_{kj}}{2E}\right)[(\varepsilon')^{2}+E^{2}]}$$
(2.41)

Avec j entre 1 et 4 pour la section efficace concernée (selon le paragraphe en début de section),  $\varepsilon$  l'énergie de l'électron incident,  $\varepsilon'$  l'énergie de l'électron éjecté,  $I_{kj}$  le seuil d'ionisation de la réaction j et la constante E = 11.4 eV.

L'ionisation des niveaux excités de N<sub>2</sub> a aussi été considérée. Pour cela, on suppose que la section efficace totale d'ionisation de N<sub>2</sub><sup>\*</sup> est similaire en amplitude et forme à celle de N<sub>2</sub> fondamentale. On prend donc en compte un décalage en énergie  $E_i$ , correspondant à l'énergie du niveau excité i :

$$\sigma^{ij}(\varepsilon,\varepsilon') = \frac{EQ^{j}(\varepsilon+E_{i})}{\tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon-(I_{kj}-E_{i})}{2E}\right)[(\varepsilon')^{2}+E^{2}]}$$
(2.42)

On applique ceci pour les niveaux  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(W^3\Delta_u)$ ,  $N_2(B'^3\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(B'^3\Sigma_u^-)$ , N

#### Azote atomique

L'ionisation de l'azote atomique est considérée seulement à partir de son état fondamental et les deux premiers métastables. Seuls ces niveaux sont considérés au vu de l'écart de densité important entre ces niveaux et les autres états excités (cf. figure 2.11). On emploie une relation fournie par Taylor [29], avec *I* l'énergie d'ionisation,  $b(\varepsilon)$  un paramètre constant si  $\varepsilon < 1000 \ eV$ , soit  $b(\varepsilon) = 15 eV$ , A =2.2 et C = 0.25.

$$\sigma(\varepsilon,\varepsilon') = \frac{\sigma^{tot}(\varepsilon)}{tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon-I}{2b(\varepsilon)}\right)} \frac{b(\varepsilon)}{b(\varepsilon)^2 + \varepsilon'^2}$$
(2.43)

Avec :

$$\sigma^{tot}(\varepsilon) = A \frac{4\pi a_0^2 R^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{\varepsilon}{I} - 1\right) ln\left(\frac{4C\varepsilon}{I}\right)$$
(2.44)

#### d) Transitions radiatives

On considère diverses transitions radiatives pour l'azote moléculaire, en employant les coefficients d'Einstein fournis par Lofthus [26]. Pour les transitions radiatives d'un état excité vers le fondamental, on considère aussi les transitions radiatives vers les huit niveaux vibrationnels considérés. Les transitions radiatives sont supposées équiprobables entre les niveaux vibrationnels (de 0 à 8) et le coefficient d'Einstein de chacune est A<sub>ij</sub>(fond.)/9, où A<sub>ij</sub>(fond.) est le coefficient d'Einstein de l'état excité vers le fondamental. Les transitions considérées sont répertoriées dans le tableau 2.5.

Transition	A <sub>ij</sub> (s <sup>-1</sup> )
$N_2 (B^3 \Pi_g) => N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$	1.2500E5
$N_2 (C^3 \Pi_u) => N_2 (B^3 \Pi_g)$	2.7322E7
$N_2 (B'^3 \Sigma_u) => N_2 (B^3 \Pi_g)$	2.5974E4
$N_2 (a^1 \Pi_g) => N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v=0-8)$	9.6619E2
$N_2 (W^1 \Delta_u) => N_2 (a^1 \Pi_g)$	4.0000E3
$N_2 (E^3 \Sigma_g^+) \implies N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$	5.2632E3
$N_2 (a''^1 \Sigma_g^+) => N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v=0-8)$	7.2643E1
$N_2 (b^1 \Pi_u) \implies N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v=0-8)$	1.8518E6
$N_2 (c'^1 \Sigma_u^+) => N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v=0-8)$	1.2346E8
$N_2 (b^1 \Sigma_u^+) \implies N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v=0-8)$	2.1847E6
$N_2^+(A^2 \Pi_g) \implies N_2^+(X^2 \Sigma_g^+)$	7.1942E4
$N_2^+(B^2 \Sigma_u^+) => N_2^+(X^2 \Sigma_g^+)$	1.6000E7

Tableau 2.5 : Transitions radiatives d'azote moléculaire considérées, avec leur coefficient d'Einstein associé

## Azote atomique

Les transitions radiatives d'azote atomique ont été répertoriées depuis le recueil de données de Wiese [32] (tableau 2.6).

Tableau 2.6 : Transitions radiatives d'azote moléculaire considé	rées, avec leur coefficient d'Einstein et longueur d'onde
--	---

Transition	A <sub>ij</sub> (s⁻¹)	λ (nm)	Transition	A <sub>ij</sub> (s⁻¹)	λ (nm)
$N(2p^{4}-P) => N(2p^{3}-S)$	2.30E+08	113.6	N(3d- <sup>4</sup> F) => N(3p- <sup>4</sup> D)	3.73E+07	1012.3
$N(3d^{-2}D) => N(2p^{3}-^{2}D)$	4.70E+07	116.6	$N(3d^{-2}P) => N(2p^{3}-^{2}P)$	1.30E+08	132.1
$N(4s^{-2}P) => N(2p^{3}-2D)$	1.10E+08	117.9	$N(4s^{-2}P) => N(2p^{3}-^{2}P)$	0.20E+08	132.9
$N(3s^{-4}P) => N(2p^{3}-4S)$	5.40E+08	120.2	$N(3d^{-2}D) => N(2p^{3}-^{2}P)$	1.30E+08	131.3
$N(3s^{*}-^{2}D) => N(2p^{3}-^{2}D)$	4.60E+08	124.5	$N(3d^{-2}F) => N(2p^{3}-^{2}P)$	0.25E+07	131.8
$N(3s^{-2}P) => N(2p^{3}-2D)$	5.50E+08	149.6	$N(3d^{-2}F) => N(2p^{3-2}D)$	1.20E+08	117.0
$N(3s^{-2}P) => N(2p^{3}-^{2}P)$	2.00E+08	174.6	$N(4p^{-4}D^{0}) => N(3s^{-4}P)$	0.02E+08	426.5
N(3p- <sup>4</sup> S) => N(3s- <sup>4</sup> P)	3.18E+07	745.7	$N(3p-{}^{4}S^{0}) => N(2p^{4}-{}^{4}P)$	4.05E+06	1164.0
N(3p- <sup>4</sup> P) => N(3s- <sup>4</sup> P)	2.28E+07	822.2	$N(4p^{-4}D^{0}) => N(2p^{4}-^{4}P)$	2.52E+05	536.8
N(3p- <sup>2</sup> P) => N(3s- <sup>2</sup> P)	2.86E+07	862.1	N(3d- <sup>4</sup> F) => N(3p- <sup>4</sup> P)	1.50E+05	1087.6
N(3p- <sup>4</sup> D) => N(3s- <sup>4</sup> P)	1.90E+07	871.1	N(3d- <sup>2</sup> F) => N(3p- <sup>2</sup> D)	2.16E+07	1249.4
N(3p*- <sup>2</sup> F) => N(3s*- <sup>2</sup> D)	2.72E+07	906.1	$N(3d^{-2}D) => N(3p^{-2}D)$	0.06E+08	1205.7
$N(3s^{*}-^{2}D) => N(2p^{3}-^{2}P)$	5.20E+07	141.4	N(3d- <sup>4</sup> P) => N(3p- <sup>4</sup> P)	1.26E+07	1071.7
$N(3p^{-2}D) => N(3s^{-2}P)$	2.17E+07	940.3	N(3d- <sup>4</sup> D) => N(3p- <sup>4</sup> P)	6.88E+07	1053.5

## 2.2.2. Lithium

## a) Niveaux

Les diverses sections efficaces pour le lithium sont moins documentées que celles précédemment décrites pour l'azote (un des composants de l'air, très étudié par ailleurs). De plus, cet élément est issu de la pulvérisation, il impacte donc moins la FDEE que l'azote. Ainsi, le nombre d'états considérés pour le lithium est moindre en comparaison de l'azote moléculaire et atomique (tableau 2.7). Cependant, cela est suffisant pour décrire la cinétique comme le montreront les résultats *a posteriori*. L'état fondamental et l'ion de lithium ont un temps de vie radiatif de 1, considéré comme infini dans le modèle.

			1
Nom	Energie	Poids	Temps de vie
	(eV)	Statistique	radiatif (s)
Li (2s)	0	2	1
Li (2p)	1.85	6	2.69E-08
Li (3s)	3.37	2	2.87E-08
Li (3p)	3.83	6	2.65E-08
Li (3d)	3.88	10	1.40E-08
Li (4s)	4.34	2	9.90E-08
Li (4p)	4.52	6	7.04E-08
Li (4d)	4.54	10	4.35E-08
Li <sup>+</sup>	5.39	1	1

Tableau 2.7 : Niveaux de lithium considérés, avec énergie, poids statistique et temps de vie radiatif

# b) Sections efficaces d'excitations

Les données pour les sections efficaces d'excitation du lithium ont été extraites d'un rapport de Janev [33], permettant d'implémenter les vingt-huit réactions d'excitation suivantes (et les vingt-huit collisions superélastiques associées) référencées dans le tableau 2.8. Contrairement au cas de l'azote atomique, toutes les sections efficaces sont directement obtenues, sans besoin d'employer de force d'oscillateur et/ou d'équation semi-empirique.

Réaction	Réaction
Li(2s) + e => Li(2p) + e	Li(3s) + e => Li(3d) + e
Li(2s) + e => Li(3p) + e	Li(3s) + e => Li(4p) + e
Li(2s) + e => Li(3s) + e	Li(3s) + e => Li(4s) + e
Li(2s) + e => Li(3d) + e	Li(3s) + e => Li(4d) + e
Li(2s) + e => Li(4p) + e	Li(3p) + e => Li(3d) + e
Li(2s) + e => Li(4s) + e	Li(3p) + e => Li(4s) + e
Li(2s) + e => Li(4d) + e	Li(3p) + e => Li(4d) + e

Tableau 2.8 : Réactions d'excitation de lithium considérées dans le modèle
Li(2p) + e => Li(3s) + e	Li(3p) + e => Li(4p) + e
Li(2p) + e => Li(3d) + e	Li(3d) + e => Li(4p) + e
Li(2p) + e => Li(3p) + e	Li(3d) + e => Li(4s) + e
Li(2p) + e => Li(4s) + e	Li(3d) + e => Li(4d) + e
Li(2p) + e => Li(4d) + e	Li(4s) + e => Li(4p) + e
Li(2p) + e => Li(4p) + e	Li(4s) + e => Li(4d) + e
Li(3s) + e => Li(3p) + e	Li(4p) + e => Li(4d) + e

Quelques exemples de section efficace d'excitation du lithium sont présentés figure **2.6**. On constate que ces sections efficaces sont plus importantes que celles présentées pour l'azote moléculaire et atomiques.



#### c) Sections efficaces différentielles d'ionisation

Certaines sections efficaces différentielles d'ionisation du niveau fondamental de lithium à l'ion Li<sup>+</sup> ont été trouvées dans la littérature (15, 20 et 25.4eV [34], figure 2.7), ainsi que la section efficace totale d'ionisation associée [35] (figure 2.8). Cependant, pour les besoins du modèle, les sections efficaces différentielles d'ionisation doivent être connues pour un grand nombre d'énergies de l'électron incident. Ceci est possible par le biais de nombreuses

sections efficaces ou via, préférentiellement, une équation semi-empirique traduisant le comportement de ces sections efficaces.

Une étude similaire a été effectuée par J. Bretagne [18], qui a utilisé l'équation 2.16, avec  $\varepsilon$  l'énergie de l'électron incident,  $\varepsilon'$  l'énergie de l'électron diffusé,  $\sigma_0 = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $E_H = 13.6$  eV et  $E_{Li} = 5.39 \text{ eV}$ :

$$\sigma_{l}(\varepsilon,\varepsilon') = \sigma_{0} K \left(\frac{E_{H}}{E_{Li}+\varepsilon'}\right)^{\alpha} \left(\frac{E_{Li}}{\varepsilon}\right)^{\beta} \left[1 - \left(\frac{E_{Li}+\varepsilon'}{\varepsilon}\right)^{\gamma}\right]$$
(2.45)

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et K ne sont pas connus et ont nécessité une procédure d'ajustement avec une méthode des moindres carrés par rapport aux trois sections efficaces différentielles connues et à la section efficace totale d'ionisation. Pour cette dernière, on intègre  $\sigma_l$  avec l'équation suivante :

$$\sigma_{total}(\varepsilon) = \int_0^{\frac{\varepsilon - E_{Li}}{2}} \sigma_l(\varepsilon, \varepsilon') d\varepsilon'$$
(2.46)

Le groupe de paramètre ajustant au mieux la courbe de l'équation semi-empirique aux sections efficaces connues est :  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 5.3$  et K = 0.6. Le résultat obtenu est présenté sur les figures 2.7 et 2.8.



Figure 2.7 : Sections efficaces différentielles d'ionisation pour le Li. a) 15eV. b) 20eV. c) 25eV. La courbe bleue correspond aux données de Colgan [34] et la courbe rouge aux données par l'équation 2.45.



Figure 2.8 : Section efficace totale d'ionisation pour le Li, données de Bray [35] (en bleu) comparée à la courbe obtenue via l'équation 2.46 (en rouge). Les points jaunes indiquent l'intégrale des sections efficaces différentielles d'ionisation de Colgan [34]

Les sections efficaces différentielles d'ionisation de la littérature et calculées (fig. 2.7) montrent un très bon accord. Bien que ces comparaisons se fassent à trois énergies précises, la section efficace totale d'ionisation obtenue est très proche de celle disponible dans la littérature. Ce résultat montre que l'équation 2.45 décrit de façon satisfaisante l'évolution des sections efficaces différentielles d'ionisation et peut être retenue pour le modèle.

#### d) Transitions radiatives

Les transitions radiatives considérées pour le lithium ont été répertoriées à partir de des données de Wiese [32] et sont présentées dans le tableau ci-dessous. On remarque que les coefficients d'Einstein sont plus faibles que ceux de l'azote atomique (pour les niveaux considérés), soit un temps de vie radiatif plus élevé pour le lithium. Cette données, couplée avec le fait que le lithium a des sections efficaces d'excitation plus grandes que l'azote atomique, tendrait à montrer que les densités relatives des états excités de lithium par rapport au lithium fondamental seraient plus fortes que les densités relatives pour l'azote atomique.

Tableau 2.9 : Liste des transitions radiatives considérées pour le lithium, avec leur coefficient d'Einstein et leur longueur d'onde

Transition	A <sub>ij</sub> (s⁻¹)	λ (nm)	(nm) Transition		λ (nm)
Li(2p) => Li(2s)	3.72E+07	670.78	Li(4d) => Li(2p)	2.30E+07	460.29
Li(3p) => Li(2s)	1.17E+06	323.26	Li(3p) => Li(3s)	3.77E+06	2687.78
Li(4p) => Li(2s)	1.42E+06	274.12	Li(4s) => Li(3p)	7.46E+06	24464.7
Li(3s) => Li(2p)	3.49E+07	812.64	Li(4d) => Li(3p)	6.85E+06	1754.61
Li(4s) => Li(2p)	1.01E+07	497.17	Li(4p) => Li(3d)	5.51E+05	1927.48
Li(3d) => Li(2p)	7.16E+07	610.36	Li(4p) => Li(4s)	7.72E+05	6859.2

#### 2.2.3. Oxygène

#### a) Niveaux

Les différents niveaux d'oxygène considérés, avec leur énergie, poids statistique et temps de vie radiatif, sont tirés de Wiese [32], en accord avec les niveaux employés par Trennepohl dans un modèle similaire en mélange  $Ar/O_2$  [9]. Un temps de vie radiatif de 1 est considéré comme infini dans le modèle et est employé arbitrairement pour l'état fondamental et les métastables.

Nom	Energie	Poids	Temps de
	(eV)	Statistique	vie radiatif
			(s)
O ( <sup>3</sup> P)	0.01	9	1.0
O ( <sup>1</sup> D)	1.97	5	1.0
O ( <sup>1</sup> S)	4.19	1	1.0
O (3s-⁵S)	9.14	5	1.0
O (3s- <sup>3</sup> S)	9.52	3	2.63E-09
O (3p-⁵P)	10.7	15	2.94E-08
O(3p- <sup>3</sup> P)	11.0	9	3.57E-08
O(4s-⁵S)	11.8	5	3.68E-08
O(4s- <sup>3</sup> S)	11.9	3	5.32E-08
O(3d-⁵D)	12.1	25	2.39E-08
O(3d- <sup>3</sup> D)	12.1	15	2.56E-08
O(4p- <sup>5</sup> P)	12.3	15	3.07E-06
O(4p- <sup>3</sup> P)	12.4	9	1.52E-06
O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	12.5	15	4.35E-09
O(3s <sup>1</sup> - <sup>1</sup> D)	12.7	5	2.22E-09
O(ns-⁵S)	12.8	10	1.97E-07
O(4d-⁵D)	12.8	25	1.43E-07

#### Tableau 2.10 : Niveaux d'oxygène considérés dans le modèle OBELIX, avec énergie, poids statistique et temps de vie radiatif

O(4d- <sup>3</sup> D)	12.8	15	3.08E-07
O(ns- <sup>3</sup> S)	12.9	6	2.34E-07
O(nd-⁵D)	13.1	25	5.08E-07
O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	14.0	15	3.10E-08
O(3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> P)	14.0	3	4.65E-08
O(3p <sup>1</sup> -3F)	14.1	21	2.68E-08
O(3s2- <sup>3</sup> P)	14.1	9	3.13E-09
O(3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F)	14.1	7	3.83E-08
O(3s <sup>2</sup> - <sup>1</sup> P)	14.4	3	2.56E-09
O(3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> D)	14.5	5	2.11E-08
O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P)	14.5	9	1.37E-08
O(3d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P)	15.3	9	1.28E-08
O(3d <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F)	15.4	7	1.20E-08
O(3p <sup>2</sup> - <sup>3</sup> D)	15.8	15	2.45E-08
O(3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> P)	15.8	3	3.46E-08
O(3p <sup>2</sup> - <sup>3</sup> P)	15.8	9	2.09E-08
O(3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> D)	15.9	5	2.70E-08
O(4d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F)	16.1	21	2.17E-07
O(3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> S)	16.2	1	1.67E-08
0+	13.6	1	1.67E-08

Les niveaux avec une notation n (O(ns-<sup>5</sup>S) , O(ns-<sup>3</sup>S), O(nd-<sup>5</sup>D)) sont des niveaux correspondant à une moyenne des niveaux n tel que n $\ge$ 5, tant au niveau des sections efficaces que des probabilités de transition. L'énergie employée est celle du niveau n=5.

## b) Section efficace d'excitation

Un grand nombre de sections efficaces a été implémenté pour la cinétique de l'oxygène atomique, bien connue comme celle de l'azote. Plusieurs courbes de section efficace d'excitation proviennent de Laher [36]: les excitations à partir de l'état fondamental vers les trente-cinq états excités considérés et l'excitation du premier métastable  $O(^{1}D)$  vers le second métastable  $O(^{1}S)$ . Certaines de ces sections efficaces sont présentées figure 2.9.

Pour les autres sections efficaces d'excitation, on considère la relation fournie par Drawin (Eq. 2.38) à l'aide des forces d'oscillateur fournie par Wiese [32]. Les sections efficaces implémentées de cette manière sont présentées dans le tableau 2.11.



Tableau 2.11 : Réaction d'excitation e	l'oxygène nécessitant la formule de Drawin,	avec la force d'oscillateur associée
--	---	--------------------------------------

Réaction	f <sub>ij</sub>	Réaction	$f_{ij}$
$O(^{1}D) + e => O(3s^{1}-^{1}D) + e$	0.09	$O(3p^{-3}P) + e => O(4d^{-3}D) + e$	0.0398
$O(^{1}D) + e => O(3s^{2}-^{1}P) + e$	0.035	O(3p- <sup>3</sup> P) + e => O(ns- <sup>3</sup> S) + e	0.01858
$O(^{1}D) + e => O(3d^{1}-^{1}F) + e$	0.015	$O(3s^{1-3}D) + e => O(3p^{1-3}D) + e$	0.327
O( <sup>1</sup> S) + e => O(3s2- <sup>1</sup> P) + e	0.13	$O(3s^{1-3}D) + e => O(3p^{1-3}F) + e$	0.495
O(3s- <sup>5</sup> S) + e => O(3p- <sup>5</sup> P) + e	0.922	$O(3s^{1-3}D) + e => O(3p^{1-3}P) + e$	0.257
O(3s- <sup>5</sup> S) + e => O(4p- <sup>5</sup> P) + e	0.00229	$O(3s^{1-1}D) + e => O(3p^{1-1}P) + e$	0.171
$O(3s^{-3}S) + e => O(3p^{-3}P) + e$	0.898	$O(3s^{1-1}D) + e => O(3p^{1-1}F) + e$	0.426
O(3s- <sup>3</sup> S) + e => O(4p- <sup>3</sup> P) + e	0.00056	$O(3s^{1-1}D) + e => O(3p^{1-1}D) + e$	0.363
O(3p- <sup>5</sup> P) + e => O(4s- <sup>5</sup> S) + e	0.173	O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D) + e => O(4d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F) + e	0.036
O(3p- <sup>5</sup> P) + e => O(3d- <sup>5</sup> D) + e	0.9	$O(3p^{1}-F) + e => O(4d^{1}-F) + e$	0.0117
O(3p- <sup>5</sup> P) + e => O(ns- <sup>5</sup> S) + e	0.017683	$O(3s^{2-3}P) + e => O(3p^{2-3}D) + e$	0.57
O(3p- <sup>5</sup> P) + e => O(4d- <sup>5</sup> D) + e	0.0664	$O(3s^{2-3}P) + e => O(3p^{2-3}P) + e$	0.371
O(3p- <sup>5</sup> P) + e => O(nd- <sup>5</sup> D) + e	0.014	$O(3s^{2-1}P) + e => O(3p^{2-1}P) + e$	0.314
O(3p- <sup>3</sup> P) + e => O(4s- <sup>3</sup> S) + e	0.163	$O(3s^{2-1}P) + e => O(3p^{2-1}D) + e$	0.575
$O(3p-^{3}P) + e => O(3d-^{3}D) + e$	0.75	$O(3s^{2-1}P) + e => O(3p^{2-1}S) + e$	0.133
$O(3p^{-3}P) + e => O(3s^{1-3}D) + e$	0.46		

#### c) Section efficace différentielle d'ionisation

Trois réactions d'ionisation sont considérées : l'ionisation à partir du fondamental et des deux premiers métastables,  $O(^{1}D)$  et  $O(^{1}S)$ . Ces réactions emploient une autre relation de Drawin [27] (Eq. 2.47).

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 C_i \left(\frac{13.6}{E_{ij}}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon - E_{ij}}{\varepsilon^2}\right) ln\left(1.25\frac{\varepsilon}{E_{ij}}\right)$$
(2.47)

Avec  $E_{ij}$  la différence d'énergie entre les deux états,  $a_0 = 5.2917721E-9$  cm le rayon de Bohr, l'énergie de l'électron incident  $\varepsilon$  et  $C_i$  le nombre d'électrons liés dans la couche considérées pour l'ionisation (6 dans le cas de l'oxygène ici). La principale différence entre ces sections efficaces gît dans la différence d'énergie entre les deux états.

#### d) Transitions radiatives

Les coefficients d'Einstein des transitions radiatives de l'oxygène sont issus des données de Wiese [32] et permettent d'avoir une cinétique très complète à ce niveau avec trente-sept transitions considérées.

Transition	A <sub>ij</sub> (s⁻¹)	λ (nm)	Transition	A <sub>ij</sub> (s⁻¹)	λ (nm)
$O(3s^{-5}S) => O(^{3}P)$	1.68E+03	135.66	O(4s- <sup>3</sup> S) => O(3p- <sup>3</sup> P)	1.88E+07	1316.20
$O(3s^{-3}S) => O(^{3}P)$	3.80E+08	130.31	O(3d- <sup>3</sup> D) => O(3p- <sup>3</sup> P)	2.35E+07	1128.70
$O(3d^{-3}D) => O(^{3}P)$	3.90E+07	102.63	O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D) => O(3p- <sup>3</sup> P)	2.90E+07	798.97
$O(3s^{1}-3D) => O(^{3}P)$	2.30E+08	98.916	O(4d- <sup>3</sup> D) => O(3p- <sup>3</sup> P)	3.25E+06	700.20
$O(3s^2-P) => O(^3P)$	3.20E+08	87.818	$O(ns^{-3}S) => O(3p^{-3}P)$	4.27E+06	659.52
O(3d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P) => O( <sup>3</sup> P)	7.80E+07	81.112	O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D) => O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	3.23E+07	822.65
$O(3s^{1}-D) => O(D)$	4.50E+08	115.18	$O(3p^{1-3}F) => O(3s^{1-3}D)$	3.73E+07	794.90
$O(3s^{2}-P) => O(D)$	3.90E+08	99.919	O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P) => O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	7.30E+07	624.22
O(3d <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F) => O( <sup>1</sup> D)	8.30E+07	92.173	$O(3p^{1}-P) => O(3s^{1}-D)$	2.15E+07	939.12
$O(3s^2-P) => O(S)$	2.00E+08	121.73	O(3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F) => O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	2.61E+07	882.03
O(3p- <sup>5</sup> P) => O(3s- <sup>5</sup> S)	3.40E+07	777.34	$O(3p^{1}-D) => O(3s^{1}-D)$	4.73E+07	715.65
O(4p- <sup>5</sup> P) => O(3s- <sup>5</sup> S)	3.26E+05	394.72	O(4d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F) => O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	4.60E+06	610.62
O(3p- <sup>5</sup> P) => O(3s- <sup>3</sup> S)	2.80E+07	844.65	O(4d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F) => O(3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F)	1.98E+06	626.96
O(4p- <sup>5</sup> P) => O(3s- <sup>3</sup> S)	6.60E+05	436.83	O(3p <sup>2</sup> - <sup>3</sup> D) => O(3s <sup>2</sup> - <sup>3</sup> P)	4.08E+07	747.70
O(4s- <sup>5</sup> S) => O(3p- <sup>5</sup> P)	2.72E+07	1129.90	$O(3p^2-P) => O(3s^2-P)$	4.78E+07	719.44
O(3d- <sup>5</sup> D) => O(3p- <sup>5</sup> P)	4.19E+07	926.36	$O(3p^{2}-P) => O(3s^{2}-P)$	2.89E+07	850.80
O(ns- <sup>5</sup> S) => O(3p- <sup>5</sup> P)	5.08E+06	590.17	O(3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> D) => O(3s <sup>2</sup> - <sup>1</sup> P)	3.70E+07	788.59
O(4d- <sup>5</sup> D) => O(3p- <sup>5</sup> P)	7.01E+06	615.71	$O(3p^{2}-S) => O(3s^{2}-P)$	6.00E+07	665.35
O(nd- <sup>5</sup> D) => O(3p- <sup>5</sup> P)	1.97E+06	532.99			

Tableau 2.12 : Liste des transitions radiatives considérées pour le lithium, avec leur coefficient d'Einstein et leur longueur
d'onde

#### 2.2.4. Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de chaque espèce, au travers le gaz majoritaire, l'azote moléculaire, sont présentés dans le tableau 2.13, calculés via l'équation 2.27, avec n la densité du gaz (cm<sup>-3</sup>) qui dépend de la pression de travail et de la température.

Espèce i	Coefficient de diffusion D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)
N <sub>2</sub>	3.74E+19 / n
N	8.14E+19 / n
Li	5.30E+19 / n
0	8.20E+19 / n

On observe que le lithium, bien que de faible masse, n'est pas l'espèce qui diffuse le plus vite dans une atmosphère de N<sub>2</sub>. Ceci est dû au rayon de l'atome de lithium (1.45 Å), plus important que le rayon d'oxygène (0.9 Å) et d'azote atomique (0.85 Å). Sans surprise, l'azote moléculaire étant l'espèce la plus lourde et au plus grand rayon, elle est celle qui diffuse le moins bien dans le gaz.

#### 2.2.5. Section efficace de collision élastique électron-N<sub>2</sub>

L'azote moléculaire est considéré comme l'espèce principale subissant des collisions avec les électrons. Ceci sera démontré dans les résultats de densité des différentes espèces, la densité de N<sub>2</sub> surpassant de loin les autres densités. La section efficace de collision élastique électron-neutre employée dans notre cas est donc celle d'une collision électron-N<sub>2</sub>. La section efficace est fournie par Phelps [23] (figure 2.10).



Figure 2.10 : Section efficace de collision élastique entre les électrons et l'azote moléculaire [23]

Cette section efficace est bien plus importante que les sections efficaces d'excitation et d'ionisation (figures 2.3 et 2.5). Ceci montre que, l'azote moléculaire étant l'espèce majoritaire du plasma, les électrons vont principalement subir des collisions élastiques avec le gaz.

## 2.2.6. Coefficients de pulvérisation

La pulvérisation de la cible conduit à la libération en phase vapeur des éléments constitutifs de la cible et par conséquent l'intégration de lithium, d'oxygène et de phosphore dans le plasma, et suite au transport, *in fine* dans le film. Pour cela, il est important de connaître les coefficients de pulvérisation (nombre d'atomes relâchés du solide par ion incident) en fonction de l'énergie des ions. Dans nos conditions expérimentales, les ions ont une énergie allant de 100eV à 400eV.

La cible considérée est une cible de  $Li_3PO_4$ , pulvérisée majoritairement par des ions  $N_2^+$ . (comme nous allons le voir dans la section suivante de ce chapitre qui montre les résultats). On néglige les pulvérisations par  $N^+$  et par les ions des espèces de la cible. Les résultats valident cette hypothèse. En l'absence de données sur les coefficients de pulvérisation du  $Li_3PO_4$  par  $N_2^+$ , nous avons utilisé le logiciel SRIM,

Le logiciel SRIM, développé par F. Ziegler [37] modélise l'arrêt des particules énergétiques par des cibles (solides, liquides et gazeuses). Les derniers développements de ce logiciel ont permis de décrire de manière adéquate la pulvérisation [38, 39]. Des simulations numériques SRIM ont été exécutées pour la pulvérisation de la cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par des ions de N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sup>+</sup>. Les énergies de liaison de surface choisies sont de : 1.76eV pour Li, 3.27eV pour P et 2eV pour O [40]. L'énergie de déplacement et l'énergie de réseau sont paramétrées à 0.1eV. Ces valeurs ont été sélectionnées suite à de nombreux calculs car celles-ci permettent un accord convenable entre résultats numériques et expérimentaux. Le composé Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est majoritairement formé d'oxygène et de phosphore et seulement en partie par Li. Ceci lui confère une faible dureté et le déplacement d'un atome nécessite des énergies très faibles, par rapport aux autres oxydes métalliques. Par exemple l'énergie d'activation des verres lithiés est environ 0.5 eV [41].

Le fait que la cible soit composées d'éléments distincts et que les liaisons entre les atomes soient diverses rendent, en effet, difficile de spécifier les différentes énergies impliquées dans le matériau. Avec d'autres valeurs d'énergie de déplacement, d'énergie de réseau et d'énergie de liaison de surface, les coefficients de pulvérisation obtenus donnaient des résultats numériques qui s'éloignent des données expérimentales lors de la comparaison des intensités relatives des émissions de photons (relatives par rapport à la quantité totale des intensités parmi les raies sélectionnées).

Les coefficients de pulvérisation obtenus, prenant en compte la stœchiométrie de la cible sont les suivants :

Atome	Lith	ium	Oxygène		Phosphore	
lon	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$N^{+}$	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$N^{+}$	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>
100eV	0.261	0.480	0.311	0.577	0.029	0.078
200eV	0.490	0.772	0.572	0.874	0.068	0.116
300eV	0.676	0.861	0.781	1.02	0.096	0.139
400eV	0.777	0.940	0.938	1.13	0.117	0.160

Tableau 2.14 : Liste des coefficients de pulvérisation obtenus, selon l'ion incident, son énergie et l'atome éjecté.

Les résultats montrent que l'injection de phosphore dans le plasma est négligeable en comparaison des deux autres espèces, surtout pour des faibles énergies de pulvérisation, ce qui justifie le fait que cette espèce n'est pas considérée dans le modèle.

# 2.3. Résultats obtenus à -200V

Cette partie présente des résultats obtenus lors de calculs effectués avec une cathode polarisée à -200 V en continu et une pression de 2 Pa (soit 15 mTorr). Cette valeur correspond à la tension d'autopolarisation mesurée régulièrement sur le dispositif présenté chapitre 2. L'objectif étant de modéliser la cinétique réactionnelle au sein de la lueur négative dans le réacteur magnétron employé au CEA/LETI, il est nécessaire d'adapter les paramètres d'entrées à la situation expérimentale étudiée.

Le champ magnétique a été mesuré à l'aide d'un Gaussmètre (présenté en détail section 3.1.4.a, figure 3.3) et est d'environ 150 Gauss dans la lueur négative. La température du gaz a été mesurée dans un réacteur similaire par Vitelaru par absorption résonnante laser [42] et est fixée à 800 K.

Enfin, les rayons intérieurs et extérieurs délimitant la surface de la cible directement exposée au courant ionique, sont inconnus, tout comme la hauteur du plasma et donc le volume de la zone d'ionisation. Il est difficile de mesurer de façon précise la zone érodée d'une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> car, peut-être à cause de l'évolution de la surface de la cible après la mise en contact avec l'air, la zone érodée des cibles usagée n'est pas visuellement bien délimitée. Or, numériquement, des écarts de rayons de quelques millimètres engendrent des fortes variations de la densité électronique sur plus d'un ordre de grandeur.

Afin de fixer la surface de pulvérisation et le volume du plasma, on utilise deux grandeurs mesurées expérimentalement : le courant recueilli à la cathode et la densité électronique dans la zone d'ionisation (voir section 1.2 pour la mesure de la densité électronique par sonde hairpin). Pour les conditions considérées, le courant vaut 2A et la densité électronique entre 2 et  $8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Les rayons intérieurs  $R_l$  et extérieurs  $R_E$  et la hauteur du plasma  $R_{th}$ 

sont adaptés de façon à se rapprocher de ces résultats expérimentaux. Après plusieurs essais, ces paramètres ont été fixé à :  $R_I = 2$  cm,  $R_E = 6$  cm,  $R_{th} = 1.1$  cm.

Les résultats du modèle sont présentés dans les sections suivantes. Il s'agit de :

(1°) l'évolution temporelle des densités des états considérés et de la fonction de distribution en énergie des électrons – solution de l'équation de Boltzmann ;

(2°) l'importance relative de chaque équation de bilan dans les pertes et gains lors de la convergence vers un état stationnaire ;

(3°) l'émission de photons par les transitions radiatives incluses dans le modèle.

#### 2.3.1. Densité d'espèces neutres

On dénombre dans le modèle quatre différentes espèces lourdes neutres composant l'atmosphère du plasma :  $N_2$ , N, Li et O. En tout, sans les ions, 91 niveaux différents sont considérés. Seule l'évolution temporelle des niveaux les plus denses de chaque espèce est représentée graphiquement, figure 2.11. Les densités obtenues à l'état stationnaire sont notées sur le tableau 2.15.

Espàca	Donsitá	Espàce	Donsitá	Espàca	Donsitó
Espece	Densite	Espece	Densite	Espece	Densite
	(cm <sup>-3)</sup>		(cm <sup>-3)</sup>		(cm <sup>-s)</sup>
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+)$	0.1728E+15	N (3p- <sup>4</sup> P <sup>0</sup> )	0.6877E+06	O (4s-⁵S)	0.5956E+04
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=1)$	0.9700E+11	N (3p- <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )	0.2779E+05	O (4s- <sup>3</sup> S)	0.3091E+05
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=2)$	0.6137E+11	N (3p- <sup>2</sup> D <sup>0</sup> )	0.1145E+07	O (3d-⁵D)	0.7833E+03
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=3)$	0.3406E+11	N (3p- <sup>2</sup> P <sup>0</sup> )	0.5738E+06	O (3d- <sup>3</sup> D)	0.2038E+05
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=4)$	0.1251E+11	N (3s*- <sup>2</sup> D)	0.1919E+06	O (4p-⁵P)	0.5414E+06
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=5)$	0.2673E+11	N (4s- <sup>2</sup> P)	0.1448E+06	O (4p- <sup>3</sup> P)	0.8416E+06
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=6)$	0.4044E+11	N (3d- <sup>2</sup> P)	0.3508E+05	O (3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	0.3984E+05
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=7)$	0.8844E+10	N (3d- <sup>4</sup> F)	0.4905E+06	O (3s <sup>1</sup> - <sup>1</sup> D)	0.2665E+03
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+; v=8)$	0.1341E+11	N (3d- <sup>2</sup> F)	0.8338E+04	O (ns-⁵S)	0.2545E+05
$N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$	0.1169E+12	N (3d- <sup>2</sup> D)	0.1962E+06	O (4d-⁵D)	0.1264E+04
N <sub>2</sub> (Β <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	0.3739E+13	N (4p- <sup>4</sup> D <sup>0</sup> )	0.2338E+06	O (4d- <sup>3</sup> D)	0.3507E+05
$N_2 (W^3 \Delta_u)$	0.4259E+11	N (3p*- <sup>2</sup> F <sup>0</sup> )	0.2421E+06	O (ns- <sup>3</sup> S)	0.1042E+06
$N_2 (B'^3 \Sigma_u)$	0.1569E+13	N (3d- <sup>4</sup> D)	0.1477E+06	O (nd-⁵D)	0.5860E+04
N <sub>2</sub> (a' <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	0.1270E+11	N (3d- <sup>4</sup> P)	0.8578E+05	O (3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D)	0.1900E+04
N <sub>2</sub> (а <sup>1</sup> П <sub>g</sub> )	0.1876E+12	Li (2s)	0.4443E+11	O (3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> P)	0.4139E+03
$N_2$ ( $W^1 \Delta_u$ )	0.1497E+13	Li (2p)	0.1115E+10	O (3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F)	0.1541E+04
N <sub>2</sub> (C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> )	0.8383E+11	Li (3s)	0.4371E+07	O (3s2- <sup>3</sup> P)	0.4194E+05
$N_{2} (E^{3} \Sigma_{g}^{+})$	0.1752E+12	Li (3p)	0.9755E+07	O (3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F)	0.3696E+03
N <sub>2</sub> (a <sup>''1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	0.2210E+12	Li (3d)	0.4724E+07	O (3s <sup>2</sup> - <sup>1</sup> P)	0.1274E+03
N <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> )	0.4320E+07	Li (4s)	0.8834E+06	O (3p <sup>1</sup> - <sup>1</sup> D)	0.1909E+03

Tableau 2.15 : Détail des densités de chaque niveau considéré, à l'état stationnaire pour -200V et 2Pa.

N <sub>2</sub> (c' <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )	0.8724E+06	Li (4p)	0.1834E+07	O (3p <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P)	0.7345E+03
$N_{2} (b^{1} \Sigma_{u}^{+})$	0.1302E+08	Li (4d)	0.1348E+07	O (3d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> P)	0.3917E+05
N (2p <sup>3</sup> - <sup>4</sup> S <sup>0</sup> )	0.6305E+11	O ( <sup>3</sup> P)	0.6980E+11	O (3d <sup>1</sup> - <sup>1</sup> F)	0.2357E+02
N $(2p^{3}-2D^{0})$	0.2624E+11	O ( <sup>1</sup> D)	0.2418E+08	O (3p <sup>2</sup> - <sup>3</sup> D)	0.1360E+04
N (2p <sup>3</sup> - <sup>2</sup> P <sup>0</sup> )	0.1247E+11	O ( <sup>1</sup> S)	0.3009E+07	O (3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> P)	0.2026E+03
N (3s- <sup>4</sup> P)	0.5040E+07	O (3s- <sup>5</sup> S)	0.3976E+07	O (3p <sup>2</sup> - <sup>3</sup> P)	0.1150E+04
N (3s- <sup>2</sup> P)	0.8499E+06	O (3s- <sup>3</sup> S)	0.3562E+06	O (3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> D)	0.1567E+03
N (2p <sup>4</sup> - <sup>4</sup> P)	0.1473E+07	O (3p-⁵P)	0.8789E+05	O (4d <sup>1</sup> - <sup>3</sup> F)	0.1686E+04
N (3p- <sup>4</sup> D <sup>0</sup> )	0.9537E+07	O(3p- <sup>3</sup> P)	0.1711E+06	O (3p <sup>2</sup> - <sup>1</sup> S)	0.9526E+02

Tout d'abord, on remarque que la majorité des espèces parvient à l'état stationnaire autour de 200 µs (Fig. 2.12).

On constate que la densité de  $N_2$  fondamental, le gaz neutre, ne change pas significativement, restant l'espèce dominante dans l'atmosphère plasma, malgré sa dissociation et la pulvérisation de la cible. Les états excités sont tous minoritaires par rapport à celui-ci. Quant à l'azote atomique, au lithium et à l'oxygène, ceux-ci sont tout autant négligeable si on les compare à la densité d'azote moléculaire. Cette forte densité d'azote moléculaire fondamental justifie notre choix de considérer que cette espèce soit la seule impliquée dans les collisions élastiques avec les électrons et dans la diffusion des espèces hors du plasma.

Les densités d'azote atomique, de lithium et d'oxygène sont comparables (respectivement  $6.3 \times 10^{10}$ ,  $4.4 \times 10^{10}$  et  $7.0 \times 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>). Pour ces deux derniers éléments, cela était prévisible au vu des coefficients de pulvérisation de la cible par N<sub>2</sub><sup>+</sup> qui étaient proches : 0.49 pour Li et 0.57 pour O (ce qui justifie la densité d'oxygène légèrement plus forte).

Les densités d'azote atomique montrent que les trois premiers niveaux (le fondamental et les deux premiers niveaux excités) ont des densités bien plus importantes que les autres états excités.

Concernant l'oxygène atomique, ses métastables sont également les états excités les plus denses mais ceux-ci sont, à la différence de l'azote atomique, à des densités négligeables en comparaison de l'oxygène fondamental.

Le premier état excité de lithium est plus dense que tous les états excités d'oxygène, métastables inclus. Ceci est principalement dû au fait que la section efficace d'excitation du lithium fondamental vers le premier état excité est bien plus grande que les diverses sections efficaces d'excitation de l'oxygène.





Figure 2.11 : Evolution temporelle des densités des principaux neutres du plasma, à -200V et 2Pa

Les densités des ions considérés dans le modèle sont présentées dans la figure 2.13.



#### 2.3.2. Densité des espèces ioniques

On constate que les ions  $N_2^+$  sont majoritaires dans le plasma, résultat attendu et provenant de la densité dominante de  $N_2$ . Les ions  $N^+$  ont une densité très proche de la densité de  $N_2^+$ ( $B^2\Sigma$ ). Malgré les densités similaires entre N, Li et O, l'ion  $N^+$  est bien plus dense que l'ion Li<sup>+</sup>. L'ion  $O^+$  est, quant à lui, négligeable dans le plasma. De forts écarts sont observés entre les densités d'ions  $N^+$ , Li<sup>+</sup> et  $O^+$ , alors que les états fondamentaux présentent des densités similaires. Ce résultat a plusieurs origines :

- Les sections efficaces d'ionisation sont très différentes, tout comme les énergies d'ionisation (Li<sup>+</sup>: 5.39eV, O<sup>+</sup>: 13.6eV, N<sup>+</sup>: 19.42eV) faisant intervenir dans le processus d'ionisation des électrons d'énergies différentes dans la FDEE (Fig. 2.13);
- L'ion N<sup>+</sup> est aussi formé par ionisation dissociative du N<sub>2</sub>.

## 2.3.3. Fonction de distribution en énergie des électrons

La fonction de distribution en énergie des électrons obtenue comme solution du modèle est présentée figure 2.13. Cette fonction de distribution n'est pas maxwellienne, elle présente de nombreuses pertes sous 20eV et un pic en queue de fonction de distribution, signature des électrons secondaires en provenance de la cible et produits par bombardement ionique et accélérés dans la chute cathodique. Ainsi ils pénètrent la lueur négative avec l'énergie de gaine, proche de la tension de décharge. La majorité des électrons composant la FDEE ont une énergie inférieure à 40 eV et la température électronique issue du calcul de l'énergie moyenne est  $T_e$  = 5.4 eV.



Figure 2.13 : Fonction de distribution en énergie des électrons à l'état stationnaire, à -200V et 2Pa

#### 2.3.4. Transitions radiatives

Les résultats fournissent un rapport détaillé de la quantité de transitions radiatives s'étant produites au cœur du plasma (c'est-à-dire le nombre de photons émis pour chaque longueur d'onde). En prenant en compte l'énergie hv de ces photons (formule 2.48) on peut remonter à une intensité.

$$I_{ij} = h\nu \left[M_i\right] A_{ij} = h\nu \times Q_{photons}$$
(2.48)

Avec  $h\nu$  l'énergie d'un photon,  $[M_i]$  la densité de l'état i,  $A_{ij}$  le coefficient d'Einstein de la transition i -> j et  $Q_{photons}$  le nombre de photons émis, donné par les résultats du modèle.

Les diverses intensités recensées ne peuvent pas être directement comparées à des résultats de spectroscopie d'émission optique car l'intensité donnée par le modèle ne prend pas en compte l'accumulation de photons sur un volume du plasma et l'intensité expérimentale dépend du chemin optique, de la largeur de fente du spectromètre, de l'ouverture numérique de la fibre optique utilisée, de la sensibilité du détecteur, etc. Tous ces

paramètres sont regroupés sous la forme d'une constante de proportionnalité – purement expérimentale.

On peut cependant comparer les intensités dîtes « relatives ». Deux méthodes sont possibles pour cela :

- les intensités peuvent être comparées par rapport à la somme de celles-ci, fournissant un pourcentage de l'intensité totale émise.
- les intensités peuvent être comparées à l'intensité la plus forte uniquement : celle-ci étant fixée arbitrairement à 1 et les autres correspondant à une fraction de celle-ci.

L'intérêt étant d'effectuer des comparaisons avec les résultats obtenus en spectroscopie d'émission optique, on décide d'employer la première méthode, celle utilisée pour les résultats expérimentaux (voir section 1.1.3).

Afin de faciliter la comparaison entre les résultats du modèle et les mesures, on s'intéresse particulièrement aux raies atomiques. En effet, les niveaux d'énergie considérés pour les transitions de l'azote N<sub>2</sub> sont de nature moléculaire et se traduise par l'émission de bandes à plusieurs longueurs d'onde, *via* les transitions radiatives impliquant les niveaux vibrationnels et rotationnels des mêmes deux niveaux électroniques. De plus, les longueurs d'onde qui n'ont pas été étudiées en spectroscopie (car hors du domaine spectral 360-920 nm) ne sont pas reportées dans notre étude. Le tableau 2.16 présente donc les intensités relatives des émissions entre 360 et 920 nm obtenues avec le modèle, sans les transitions radiatives de N<sub>2</sub>.

Transition	A <sub>ij</sub>	Q <sub>photon</sub>	lambda	Intens.
	(s <sup>-1</sup> )		(nm)	Relative (%)
Li(2p) => Li(2s)	1.71E+06	2.11E+15	670.78	76.2
$N(3p^{-4}D^{0}) => N(3s^{-4}P)$	1.90E+07	2.12E+14	871.1	9.97
Li(3s) => Li(2p)	2.57E+07	1.20E+14	812.64	5.28
Li(3d) => Li(2p)	3.12E+07	1.57E+14	610.36	5.18
$N(3p^{-2}P^{0}) => N(3s^{-2}P)$	2.86E+07	1.91E+13	862.1	0.889
$N(3p^{-4}P^{0}) => N(3s^{-4}P)$	2.28E+07	1.82E+13	822.2	0.807
Li(4d) => Li(2p)	1.35E+07	1.96E+13	460.29	0.488
$N(3p^{*}-{}^{2}F^{0}) => N(3s^{*}-{}^{2}D)$	2.72E+07	7.69E+12	906.1	0.376
Li(4s) => Li(2p)	1.01E+07	9.89E+12	497.17	0.265
$O(3p^{-3}P) => O(3s^{-3}S)$	2.80E+07	5.36E+12	844.65	0.245
O(3p- <sup>5</sup> P) => O(3s- <sup>5</sup> S)	1.45E+07	1.38E+12	777.34	0.0579
$O(3s^{-3}D) => O(3p^{-3}P)$	2.90E+07	1.29E+12	798.97	0.0556
$N(3p^{-4}S^{0}) => N(3s^{-4}P)$	3.18E+07	1.01E+12	745.7	0.0406
O(ns- <sup>3</sup> S) => O(3p- <sup>3</sup> P)	4.27E+06	4.98E+11	659.52	0.0178

Tableau 2.16 : Classement des	transitions radiatives atomiques	elon leur intensité relative

$O(4p^{-3}P => O(3s^{-3}S)$	6.60E+05	6.22E+11	436.83	0.0147
$N(4p-^{4}D^{0}) => N(3s-^{4}P)$	2.00E+06	5.46E+11	426.5	0.0126
$O(4d^{-3}D) => O(3p^{-3}P)$	3.25E+06	1.28E+11	700.2	0.0048
$O(ns^{-5}S) => O(3p^{-5}P)$	5.08E+06	1.45E+11	590.17	0.0046
$O(4p^{-5}P) => O(3s^{-5}S)$	3.26E+05	1.98E+11	394.72	0.0042
$O(3p^{1-3}D) => O(3s^{1-3}D)$	3.23E+07	6.87E+10	822.65	0.0031
$O(3p^{1-3}F) => O(3s^{1-3}D)$	3.73E+07	6.44E+10	794.9	0.0028
$O(3p^{2}-^{3}D) => O(3s2-^{3}P)$	4.08E+07	6.21E+10	747.7	0.0025
$O(3p^{2}-{}^{3}P) => O(3s^{2}-{}^{3}P)$	4.78E+07	6.16E+10	719.44	0.0024
$O(3p^{1-3}P) \implies O(3s^{1-3}D)$	7.30E+07	6.01E+10	624.22	0.0020
$N(4p^{-4}D^{0}) => N(2p^{4}-^{4}P)$	2.52E+05	6.88E+10	536.8	0.0020
$O(3p^{1}-F) => O(3s^{1}-D)$	2.61E+07	1.08E+10	882.03	0.0005
$O(3p^{1-1}D) => O(3s^{1-1}D)$	4.73E+07	1.01E+10	715.65	0.0004
O(nd- <sup>5</sup> D) => O(3p- <sup>5</sup> P)	1.97E+06	1.29E+10	532.99	0.0004
O(4d- <sup>5</sup> D) => O(3p- <sup>5</sup> P)	7.01E+06	9.91E+09	615.71	0.0003
$O(3p^{2}-P) => O(3s^{2}-P)$	2.89E+07	6.56E+09	850.8	0.0003
$O(4d^{1-3}F) => O(3p^{1-3}D)$	4.60E+06	8.69E+09	610.62	0.0003
$O(3p2^{-1}D) => O(3s^{2}-^{1}P)$	3.70E+07	6.49E+09	788.59	0.0003
$O(3p^{2}-1S) => O(3s^{2}-1P)$	6.00E+07	6.40E+09	665.35	0.0002
$O(4d^{1}-F) => O(3p^{1}-F)$	1.98E+06	3.74E+09	626.96	0.0001

Les intensités les plus importantes dans le domaine spectral étudié sont celles venant de l'azote atomique et du lithium. Les intensités des transitions radiatives de l'oxygène sont très faibles en comparaison.

L'intérêt principal de ces résultats est la possibilité d'estimer des intensités théoriques d'émission comparables directement avec les données expérimentales de spectroscopie d'émission optique. Pour cette comparaison, on reprend les réactions mentionnées dans le tableau 1.1, fournissant les transitions radiatives les plus importantes entre 450 et 900 nm. On remarque que les sept réactions mentionnées expérimentalement sont aussi les plus importantes dans le cas des résultats du modèle numérique.

On peut analyser leur importance relative les unes par rapport aux autres (intensité de la réaction divisée par la somme des sept intensités considérées). Le tableau 2.17 compare les intensités relatives obtenues expérimentalement (SEO) et numériquement (OD).

Tableau 2.17 : Comparaison entre les intensités relatives expérimentales et numériques de certaines raies

ID	Transition radiative	I.R par SEO(%)	I.R par 0D (%)
R <sub>Li1</sub>	Li(2p) => Li(2s)	65.78	77.14
R <sub>N1</sub>	$N(3p-^{4}D^{0}) => N(3s-^{4}P)$	21.61	10.08
R <sub>Li2</sub>	Li(3s) => Li(2p)	7.39	5.34
R <sub>Li3</sub>	Li(3d) => Li(2p)	2.28	5.23
R <sub>N2</sub>	N(3p- <sup>4</sup> P <sup>0</sup> ) => N(3s- <sup>4</sup> P)	2.21	0.90

R <sub>N3</sub>	$N(3p^{-2}P^{0}) => N(3s^{-2}P)$	0.55	0.82
R <sub>Li4</sub>	Li(4d) => Li(2p)	0.15	0.49

La première constatation est que l'ordre des intensités relatives est la même dans les deux cas. De plus, les ordres de grandeurs sont respectés. La transition radiative de plus forte intensité est celle de Li(2p), le premier état excité de lithium avec un seuil d'énergie de seulement 1.85 eV, vers l'état fondamental. Dans les résultats, qu'ils soient du modèle ou de l'expérience, l'intensité de cette raie ( $R_{Li1}$ ) représente plus de la moitié du total des intensités répertoriées dans le tableau.

On peut imputer les écarts entre les intensités relatives expérimentales et théoriques à la cinétique réduite du lithium prise en compte dans le modèle, comprenant seulement 12 transitions radiatives et 8 différents états excités. Certaines cascades radiatives négligées dans le modèle peuvent être à l'origine de ce désaccord. De plus, les coefficients de pulvérisations employés n'ont pas été obtenu expérimentalement mais estimés à l'aide de SRIM et moyennant d'autres hypothèses sur les énergies de cohésion du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (mal connues), pouvant contribuer à des erreurs sur la densité de lithium fondamental dans le plasma, et donc aux intensités des transitions radiatives de lithium.

Malgré ces erreurs, les résultats numériques sont globalement en bon accord avec les résultats de spectroscopie d'émission optique et conforte la fiabilité du modèle.

# 2.3.5. Importance des réactions

Chaque niveau a une densité qui évolue temporellement, selon la fonction de distribution en énergie des électrons et les équations bilans qui régissent son évolution. Les voies de créations et de pertes d'un niveau sont recensées et leur importance relative est quantifiée. Il est possible de déterminer, pour un niveau donné, quels processus vont le peupler et lesquels vont le dépeupler. Il est ainsi possible d'étudier en profondeur la cinétique réactionnelle et de déterminer les réactions majeures dans le plasma pour tous les niveaux.

Cependant, toute la cinétique réactionnelle ne va pas être étudiée, étant donné le très grand nombre de niveaux mis en jeu. Les éléments listés ci-après sont ceux ayant un intérêt dans le cadre de cette thèse :

- Voie de création de N<sup>+</sup>
- Voie de perte de Li(2s) (lithium fondamental)
- Voie de perte de O(<sup>3</sup>P) (oxygène fondamental)
- Comparaison des pertes de neutres et d'ions aux parois

Dans cette partie, tous les résultats sont présentés à l'état stationnaire.

#### Voie de création de N<sup>+</sup>

L'ion d'azote atomique est un ion non-négligeable dans le plasma, au contraire des ions de lithium et d'oxygène qui ont des densités réduites. Cet ion a un impact sur la charge d'espace et, en prévision du modèle 2D (cf. chapitre 3), il est utile de connaître son origine. L'ion  $N^+$  peut être créé par deux voies :

- Ionisation directe :  $N^* + e = N^+ + 2e$
- Ionisation dissociative :  $N_2^* + e => N^* + N^+ + 2e$

Les notations N\* et N<sub>2</sub>\* incluent les états excités et fondamentaux des espèces.

Le N<sup>+</sup> peut donc provenir directement de l'azote moléculaire ou de l'azote atomique (issu de la dissociation moléculaire  $N_2^* + e => N^{*1} + N^{*2} + e$ , où N<sup>\*1</sup> et N<sup>\*2</sup> sont deux niveaux pouvant être distincts, fondamental et niveaux excités inclus).

Le tableau 2.18 montre les réactions les plus importantes conduisant à la formation de N<sup>+</sup>, et le pourcentage impliqué dans la création d'azote, soit l'importance relative.

Réaction	Type d'ionisation	Importance (%)
$N_2 (X^1 \Sigma_g^+) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	89.8
$N_2 (B^3 \Pi_g) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	3.84
$N_2 (W^1 \Delta_u) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	1.33
$N_2 (B'^3 \Sigma_u) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	1.29
$N(2p^{3}-4S^{0}) + e => N^{+} + N + 2e$	Directe	0.902
$N(2p^{3}-D^{2}) + e => N^{+} + N + 2e$	Directe	0.867
$N (2p^{3}-2P^{0}) + e => N^{+} + N + 2e$	Directe	0.648
$N_2 (a''^1 \Sigma_g^+) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	0.404
$N_2 (E^3 \Sigma_g^+) + e => N^+ + N + 2e$	Dissociative	0.301

Tableau 2.18 : Liste des principales réactions source de N<sup>+</sup> et leur importance dans sa formation

On rappelle que les trois ionisations directes présentées sont les seules considérées dans le modèle. Toutefois, l'ionisation directe ne représente qu'environ 2,4% de la production totale de N<sup>+</sup>, donc les 97,6% des processus menant à la création de N<sup>+</sup> sont des ionisations dissociatives. Autrement dit, on peut considérer que les ions N<sup>+</sup> sont formés uniquement par l'azote moléculaire, négligeant ainsi l'ionisation directe de l'azote atomique, ce qui entraine une erreur inférieure à 3%.

#### Voie de perte de Li(2s)

Le lithium provient de la pulvérisation de la cible et il est intéressant de connaître l'impact du plasma sur cet atome. Injecté dans le plasma, celui-ci subit des excitations et des ionisations et peut diffuser hors du plasma dense. Tous ces processus conduisent à la disparition de l'état fondamental de Li en provenance de la cible. On s'intéresse à l'importance de chaque processus. Le tableau 2.19 liste les processus les plus importants, avec le pourcentage de réalisation de chacune des voies de réaction.

Réaction	Туре	Importance (%)
Diffusion hors du plasma	Diffusion	93.46
Li(2s) + e => Li(2p) + e	Excitation	4.27
Li(2s) + e => Li <sup>+</sup> + e + e	lonisation	1.66
Li(2s) + e => Li(3d) + e	Excitation	0.262
Li(2s) + e => Li(3s) + e	Excitation	0.165
Li(2s) + e => Li(3p) + e	Excitation	0.096

Tableau 2.19 : Liste des voies de pertes du lithium fondamental et leur importance

Les résultats montrent que la grande majorité du lithium ne participe pas à la cinétique réactionnelle et traverse le plasma, le quittant par diffusion vers les parois, et notamment vers le substrat où il se dépose. Sur les 6.5% restants : 1.6% sont ionisés et 4.9% excités. On constate qu'une part non négligeable du lithium est ionisée (en comparaison de l'oxygène ciaprès). Pour expliquer ce phénomène, il faut rappeler que le seuil d'énergie d'ionisation du lithium est très faible (5.39 eV), ce qui permet aux électrons de basses énergies, mais supérieures au seuil, d'y contribuer.

# Voie de perte de O(<sup>3</sup>P)

Une étude similaire est effectuée pour l'oxygène, dans le tableau 2.20.

Réaction	Туре	Importance (%)
Diffusion hors du plasma	Diffusion	99.92
$O(^{3}P) + e => O(^{1}D) + e$	Excitation	0.0332
$O(^{3}P) + e => O(3s-^{3}S) + e$	Excitation	0.0101
O( <sup>3</sup> P) + e => O(3p- <sup>3</sup> P) + e	Excitation	0.0054
O( <sup>3</sup> P) + e => O( <sup>1</sup> S) + e	Excitation	0.0041
O( <sup>3</sup> P) + e => O(3s <sup>1</sup> - <sup>3</sup> D) + e	Excitation	0.0035
$O(^{3}P) + e => O^{+} + e + e$	Ionisation	0.0034

Tableau 2.20 : Liste des voies de pertes de l'oxygène fondamental et leur importance

De la même façon que le lithium, l'oxygène provient de la pulvérisation de la cible. D'après les résultats numériques, il semble que la majorité de l'oxygène (99.9%) diffuse hors du plasma. Toutefois, ce résultat doit être pondéré, car il ne prend pas en compte les réactions

de l'oxygène avec d'autres espèces lourdes (N, P, etc.) pouvant conduire à des composés oxygénés. En négligeant ces dernières, il se retrouve, en partie, comme le Li dans le substrat pour former la couche de LIPON, mais étant plus réactif, il est sujet à plus de réaction soit en volume du plasma, soit avec les surfaces. En parallèle, l'excitation est la réaction dominante pour l'oxygène présent dans le plasma, au contraire de l'ionisation. On peut constater que l'excitation d'oxygène (0.071%) est environ 20 fois plus importante dans le dépeuplement du niveau fondamental d'oxygène que l'ionisation (0.0034%). Cette situation est très différente de celle du lithium, dont l'ionisation représente 1.7% du lithium fondamental. Ce résultat est visible dans la figure 2.12 où les ions d'oxygène ont une densité très faible par rapport à celles des ions de lithium.

# Comparaison des pertes de neutres et d'ions aux parois

Les résultats numériques fournissent en détail les voies de réaction que subit chaque espèce. Comme certaines espèces proviennent de la cathode et d'autres sont perdues aux parois, il est possible de comparer les flux d'ions et de neutres s'échappant du plasma. Deux comparaisons sont présentées ici : la comparaison entre les neutres et ions diffusant aux parois et la comparaison des divers ions accélérés vers la cible. La première comparaison a pour but de comprendre de quoi est formé le flux se dirigeant vers les parois (et donc vers le substrat). La seconde comparaison s'attache à estimer la quantité relative de chaque ion dans le cadre de la pulvérisation de la cible.

Pour la première comparaison, les flux de neutres et d'ions diffusant vers les parois sont extraits des résultats numériques et sommés pour chaque espèce. Pour les neutres, on prend en compte la diffusion de tous les états à longue durée de vie de l'espèce. Dans le modèle, les états excités radiatifs ne diffusent pas hors du plasma car ils vont se désexciter par transition radiative avant. On ne considère pas l'azote moléculaire ici, étant donné que les neutres de cette espèce sont présents dans toute l'enceinte (gaz plasmagène).

Espèce	Flux relatif de	Flux relatif d'ions
diffusée	neutres (%)	(%)
0	26.45	0.001
Li	25.46	0.45
Ν	41.33	6.30

Tableau 2.21 : Pourcentage relatif des flux de neutre et d'ion de chaque espèce vers les parois

Les résultats (tableau 2.21) montrent que 93% des espèces diffusant hors du plasma sont neutres. Sur les 7% restants, la majorité des ions sont des ions d'azote atomique. On remarque que le flux d'ion d'oxygène est très faible en comparaison de tous les autres flux, même négligeable. Un autre constat est possible : sur tout le lithium qui diffuse hors du plasma, seul environ 2% de celui-ci est ionisé. Quant à l'oxygène, la portion d'O<sup>+</sup> n'est présente que sous forme de trace. L'azote atomique diffuse, quant à lui, à 13% sous forme ionique.

Le flux d'ions vers la cible est lui aussi composé des différents ions dans le plasma. Le tableau 2.22 présente l'importance, en pourcentage, des flux d'ions allant à la cible.

Ecoèco ioniquo	NI <sup>+</sup>	NI <sup>+</sup>	1:+	O <sup>+</sup>
Espèce ionique	IN <sub>2</sub>	IN	LI	0
Importance (%)	98.3	1.6	0.1	0.0002

Tableau 2.22 : Pourcentage relatif des flux d'ions vers la cible

Ce tableau montre que l'azote moléculaire ionisé est l'élément principal provoquant la pulvérisation. L'azote atomique ionisé est lui aussi considéré dans le modèle au niveau de la pulvérisation mais son impact est négligeable. Les importances relatives de lithium et d'oxygène ionisés pour la pulvérisation de la cible sont négligeables, justifiant le choix de ne pas considérer l'auto-pulvérisation.

# 2.4. Comparaison de résultats pour différentes polarisations de la cible (-100 à -200V)

La tension appliquée à la cathode a un impact sur la densité électronique, sur le nombre d'ions venant pulvériser la cible ainsi que leur énergie et sur la quantité d'atomes éjectée de la cible. Des mesures de spectroscopie d'émission optique ont été effectuées à -100, -150 et -200V. La comparaison des intensités d'émission des raies théoriques avec celles mesurées, en fonction de la tension permet de rendre compte de la fiabilité du modèle.

Cette partie présente des résultats avec des tensions cathodiques de -100V, -150V et -200V à courant constant, dans les mêmes conditions que la partie précédente. Par soucis de simplicité, la tension de la cathode sera donnée en valeur absolue dans les courbes suivantes, soit de 100 à 200V.

# 2.4.1. Densités

Les densités obtenues par le code de calcul sont présentées dans les figures 2.14.en fonction de la tension appliquée, à l'état stationnaire.

Tout d'abord, toutes les densités augmentent avec la tension, ce qui était attendu étant donné que la densité électronique augmente avec la tension (conformément aux données

d'entrées fournies par la sonde hairpin, section 1.2.4). En effet, celle-ci, (mesurée à l'aide de la sonde hairpin, voir partie 1.2) est à  $4.2 \times 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> à 100 V et à  $5.7 \times 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> à 200 V.

Les densités des espèces provenant de la cible augmentent plus que celles de l'azote moléculaire et atomique. Cet écart laisse supposer que les quantités relatives de lithium, d'oxygène et d'azote allant du plasma aux parois (et donc au substrat) sont différentes. On peut supposer que les densités relatives étant différentes, les flux d'espèces seront différents et donc que la stœchiométrie de la couche déposée évoluera suivant la tension appliquée.

Concernant les ions, ceux de l'azote moléculaire et atomique restent largement majoritaires dans le plasma. Cependant, avec l'augmentation de l'énergie de ions qui bombardent la cible la quantité de Li pulvérisée augmente elle aussi et on observe que la pente de Li<sup>+</sup> augmente plus vite que celle des ions d'azote, bien que même à 200 V la densité de Li<sup>+</sup> est toujours inférieure à celle du N<sup>+</sup>.







Figure 2.14 : Evolution de la densité des neutres et ions à l'état stationnaire en fonction de la tension appliquée à la cible

#### 2.4.2. Fonction de distribution en énergie des électrons

La figure 2.15 présente les FDEE à l'état stationnaire pour les trois tensions considérées. Les formes des trois FDEE sont très similaires. Seule la densité et la queue haute énergie de la distribution sont différentes. La queue de distribution montre bien l'apport des émissions d'électrons secondaires par la cible. L'énergie moyenne des trois distributions est quasiconstante et vaut 5.4eV.



Figure 2.15 : Fonction de distribution en énergie des électrons à l'état stationnaire, à trois tensions différentes

#### 2.4.3. Transitions radiatives

L'étude par spectroscopie d'émission optique avait mis en avant l'évolution de trois raies d'azote et de cinq raies de lithium en fonction de la tension à la cathode. Le procédé peut être appliqué pour les résultats du modèle, avec une méthode identique : l'intensité d'une raie est normalisée par rapport à l'intensité maximale obtenue pour la même raie à la tension la plus élevée (donc à 200V). L'intensité à 200V vaut donc 1 et les autres des fractions de celle-ci.

Dans la figure 2.16, les résultats numériques (symboles creux et lignes) sont présentés avec les résultats expérimentaux (symboles pleins).

On constate que des écarts sont visibles entre les résultats théoriques et expérimentaux, en particulier dans le cas du lithium où l'augmentation d'intensité avec la tension est plus importante dans le cas du modèle (en particulier entre 150 et 200V). Pour l'azote moléculaire, l'effet de saturation visible expérimentalement n'est pas présent.

Malgré ces écarts, les tendances vues expérimentalement sont respectées. L'intensité des raies du lithium augmente plus vite avec la tension que celle des raies de l'azote. Au niveau du modèle, ceci se comprend par le fait que les densités de lithium (espèce pulvérisée) ont

une plus forte croissance avec la tension que l'azote atomique (provenant de la dissociation de l'azote moléculaire).



Figure 2.16 : Intensités relatives de certaines raies/tête de bande vibrationnelles en fonction de la tension à la cible. Symboles pleins : expérimental (SEO). Symboles creux et lignes : modèle.

### 2.4.4. Flux des espèces aux parois

Les derniers résultats du modèle OD présentés dans cette thèse s'intéressent à l'évolution possible de la stœchiométrie avec l'évolution de la tension. En effet, les résultats présentés précédemment montrent que les densités de lithium, d'oxygène et d'azote atomique n'évoluent pas de la même façon avec la tension.

Cette section s'attache à présenter la proportion de chaque espèce diffusant aux parois ainsi que son évolution avec la tension. La diffusion aux parois est supposée proportionnelle à la diffusion vers le substrat, donc au dépôt.

Les proportions d'espèces allant aux parois sont présentées dans les figures 2.18. Les flux d'oxygène neutre et ionique sont cumulés au vu de la faible population d'ions O<sup>+</sup> diffusé. On constate que la proportion d'azote atomique diminue fortement avec la tension, au profit du lithium et de l'oxygène. Etonnamment, la proportion d'ions N<sup>+</sup> est quasi constante, elle augmente même très légèrement.

Il est cependant important de préciser que cette distribution ne correspond pas à la stœchiométrie du substrat mais fournit plutôt une indication sur la quantité relative de chaque espèce allant vers le substrat. L'azote atomique est créé au sein du plasma à partir du N<sub>2</sub> et est donc à la vitesse thermique du gaz, avec une distribution de vitesse isotrope dans le plasma. Le lithium et l'oxygène sont éjectés de la cible, suivant une distribution angulaire (Chapitre 4, section 4.2.1). Bien qu'avec les collisions, leur distribution en vitesse puisse devenir isotrope (si la pression et/ou distance de parcours sont suffisants), l'énergie initiale des atomes à l'éjection de la cible est bien supérieure à la vitesse thermique (section Chapitre 4, 4.2.1). L'azote atomique est en effet à une énergie moyenne aux alentours de 0.1 eV, tandis que les espèces pulvérisées dépassent facilement les 1 eV (entre 1 et 20 eV). Même si le lithium et l'oxygène perdent de l'énergie par collisions avec l'azote moléculaire lors de la traversée du réacteur, on ne peut pas estimer de façon certaine qu'ils ont la même énergie cinétique que l'azote atomique. Cette distribution en énergie dépend fortement de la pression dans l'enceinte. Ceci a un impact sur la stœchiométrie du dépôt et n'est pas pris en compte dans le modèle OD. Ces considérations seront davantage discutées dans le cadre du chapitre 4.

De plus, la présence de  $N_2$  dans l'enceinte peut aussi avoir un impact sur la stœchiométrie de la couche déposée sur le substrat (d'un point de vue du dépôt de  $N_2$ , et non de la présence de molécules gazeuse provoquant des collisions), mais moindre car la dissociation du  $N_2$  à la surface est faible (à cause de la liaison triple). L'azote qui est intégré dans la couche de LiPON provient plus probablement de l'azote atomique créé dans le plasma.



Figure 2.17 : Répartition des flux de neutres et d'ions en fonction de la tension à la cible, à 2Pa

Ainsi, les résultats présentés dans la figure 2.17 montrent que la quantité d'azote atomique dans le dépôt diminue (par rapport au lithium et à l'oxygène) lorsque la tension de la cible augmente.

L'évolution de la quantité d'espèces diffusant aux parois est présentée figure 2.18. La courbe montre que cette quantité d'espèces augmente avec la tension. Comme attendu, ce résultat montre que la vitesse de dépôt est plus importante lorsque la tension à la cible croît.



Deux phénomènes peuvent être supposés comme étant à l'origine de cette croissance :

- La densité électronique augmente avec la tension, ce qui signifie aussi une augmentation de la quantité d'ions et donc davantage d'atomes pulvérisés au niveau de la cible. De plus, cela engendre davantage de dissociation d'azote moléculaire pour former de l'azote atomique qui va ensuite s'incorporer dans le film ;
- Les coefficients de pulvérisation sont croissants avec l'énergie des ions (donc avec la tension à la cible). Ainsi, il y a plus de lithium et d'oxygène injecté dans le plasma, qui diffusent ensuite aux parois.

# **2.5.** Discussions

L'étude du code OD avait plusieurs objectifs principaux :

- Obtenir des données atomiques et sur les réactions (niveaux, énergies, sections efficaces, coefficients de pulvérisation,...) pour les modèles utilisés dans la suite du travail de thèse (2D et 3D);
- Vérifier la fiabilité de certaines données (coefficient de pulvérisation,...) via une comparaison expérimentale;
- Emettre des hypothèses pour simplifier le modèle 2D (voie de création du N<sup>+</sup>, importance des différents ions dans les charges d'espace,...);
- Comprendre le rôle de chaque atome et l'importance relative des différentes voies réactionnelles.

En parallèle des données collectées dans la littérature, il a été nécessaire de déterminer les sections efficaces différentielles d'ionisation du lithium et, surtout, des coefficients de pulvérisation pour le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ces coefficients de pulvérisation ont un impact sur la quantité d'espèces de la cible injectée dans le plasma et peuvent être adaptés par comparaison expérimentale lorsque la tension de la cible évolue.

Les résultats montrent (tableau 2.17) un relativement bon accord, au moins quantitatif, entre les intensités relatives des raies d'azote atomique et de lithium entre le cas expérimental et le cas numérique. Des écarts subsistent, et plusieurs raisons pourraient en être l'origine. Par exemple la relativement pauvre cinétique du lithium insérée dans le code et d'autres voies de réaction impliquant les interactions entre les particules lourdes. Malgré cela, les résultats sont suffisamment fiables et permettent de valider, de manière indirecte, que les coefficients de pulvérisation obtenus sont proches de la réalité à 200V.

Cependant, lors de l'étude en fonction de la tension (figure 2.14), les transitions radiatives de lithium n'évoluaient pas de la même manière expérimentalement et numériquement. En effet, à basse tension, trop peu de transitions radiatives sont incluses dans le modèle par rapport à la réalité, comme le montrent les mesures de spectroscopie d'émission optique. Si les coefficients de pulvérisation calculés à 200eV semblent peu éloignés des coefficients réels, on peut supposer que ceux employés à plus basse tension (100 et 150 eV) sont probablement plus faibles que ce qu'ils devraient être.

Une autre explication du désaccord entre les mesures et les calculs peut provenir de la FDEE qui est moyennée dans le modèle sur tout le volume de la zone d'ionisation. Egalement, le manque de certains processus d'excitation (niveau plus élevés négligés) et la méconnaissance de certaines sections efficaces différentielles font que la variation de la FDEE avec la tension pourrait être aussi sujette à des erreurs. Cette comparaison modèle-expérience a par ailleurs mis en avant certaines limites du modèle : la saturation des intensités des raies de lithium, visible expérimentalement, n'est pas présente dans le modèle.

Les calculs des densités des différents ions montrent que les ions de lithium et d'oxygène sont négligeables par rapport aux ions d'azote. Ce résultat trouve son intérêt dans le fait que la charge d'espace du plasma est constituée uniquement par les électrons et les ions d'azote moléculaire et atomique. De plus, le flux d'ions impactant la cible est majoritairement composé d'azote moléculaire et atomique. Une modélisation prenant en compte le calcul 2D du champ électrique dans le réacteur n'aurait pas besoin de considérer les ions de lithium et d'oxygène.

L'ion d'azote atomique reste cependant important dans ce procédé. Il peut être généré par ionisation directe de l'azote atomique (ce qui nécessite de considérer la formation de l'azote atomique par dissociation moléculaire du  $N_2$ ) et l'ionisation dissociative du  $N_2$ . Les résultats numériques montrent que, à 200V et 2Pa, 97% des ionisations de  $N^+$  sont des ionisations dissociatives. Dans le cas d'une modélisation du champ électrique dans un modèle 2D, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte de l'azote atomique neutre. En effet, ceci nécessiterait de considérer la dissociation de  $N_2$ , puis de suivre la trajectoire des particules d'azote atomique conçues. Ceci engendrerait du temps de calcul supplémentaire. Les résultats présentés par le modèle OD permettent de formuler l'hypothèse que l'azote atomique n'est pas nécessaire à une telle modélisation.

L'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) montre que celle-ci garde une forme similaire malgré le changement de tension, surtout dans sa partie fortement peuplée de basse énergie. La densité d'électrons augmente et la queue de distribution est plus énergétique avec la tension à cause des émissions d'électrons secondaires qui viennent alimenter le plasma après avoir gagné de l'énergie dans la gaine cathodique. Le calcul des densités des états excités a montré que l'azote moléculaire est l'élément principal affectant la FDEE. Les autres éléments (azote atomique, lithium, oxygène) sont présents également, mais à des densités plus faibles. Le modèle OD présenté dans ce chapitre a la particularité de résoudre l'équation de Boltzmann et les équations de bilans de façon couplée. Les unes dépendent des autres et sont toutes résolues ensembles. Cependant, ceci nécessite un lourd travail de codage. La FDEE présentée ici peut être employé pour d'autres modèles de magnétron sous plasma d'azote. En effet, en connaissant la densité électronique et la tension à la cible, il est possible d'employer la forme générale de la fonction de distribution de type Maxwell et de l'adapter en densité et en queue de distribution. Ceci reste une approximation mais permet néanmoins de concevoir des modèles simples, sans résolution de l'équation de Boltzmann.

Les divers résultats montrent que l'azote atomique et les espèces pulvérisées n'évoluent pas de la même manière avec la tension. On observe une croissance plus forte pour le lithium et

l'oxygène que pour l'azote atomique, bien qu'à chaque dissociation deux atomes d'azote soient produit. Ceci impacte directement les flux d'espèces aux parois, et donc au substrat. En supposant que ces flux soient isotropes en raison des collisions qui se produisent, les flux au substrat sont directement proportionnels aux flux aux parois. Il apparaît qu'en augmentant la tension, la proportion d'azote atomique allant vers le substrat diminue, par rapport au lithium et à l'oxygène. Bien que les résultats présentés ne reflètent pas la stœchiométrie du substrat, ceci permet de mettre en avant qu'avec une tension plus élevée à la cathode (plus de puissance), le dépôt aura en proportion moins d'azote que de lithium, d'oxygène et, par extension, de phosphore.

Enfin, les résultats ont montré que le lithium ionisé et l'oxygène ionisé sont peu importants pour le dépôt. En effet, leur flux est faible en comparaison des flux de neutres. Seul le flux de l'ion d'azote atomique est assez important pour devoir être vraiment considéré. Ceci est intéressant dans le cas où le substrat est lui aussi polarisé (à basse tension, -20V par exemple, afin d'éviter de pulvériser le dépôt). En effet, ceci permet d'augmenter les flux des espèces ioniques sur le dépôt. Les ions d'azote sont plus importants dans le plasma que les ions de lithium et d'oxygène. On peut conjecturer que polariser le substrat permettrait d'augmenter la proportion d'azote allant vers le dépôt. Ceci est d'autant plus intéressant qu'il a été montré que la proportion d'azote atomique était moins importante lorsque la tension de la cible augmentait. Afin d'éviter cette diminution du flux d'azote avec l'augmentation de tension (donc de la puissance et de la vitesse de dépôt), il peut donc être possible de polariser le substrat.

# Chapitre 3 : Modèle 2D Particle-In-Cell

L'étude du transport des espèces dans l'enceinte de dépôt nécessite de comprendre le comportement spatio-temporel du plasma. En effet, le modèle OD présenté dans la partie précédente suppose un plasma homogène et les paramètres suivis ont été caractérisés par rapport à un état stationnaire (intégré dans le temps). Afin d'aller plus loin, un modèle 2D est exploité. Ce modèle, bien que plus complet au niveau spatial, utilise des hypothèses simplificatrices issues de l'approche OD et il s'attache à étudier l'évolution des flux des particules chargées, ions et électrons, dans le volume du plasma et vers les électrodes, suivant l'évolution temporelle. Ce modèle, appelé OMAPIC (Orsay MAgnetron Particle-In-Cell) emploie une méthode PIC-MCC (Particle-In-Cell Monte Carlo Collisions) et a été initialement développé par Adrien Revel au LPGP [43]. Il simule le plasma et particulièrement le comportement des ions et électrons dans un plasma magnétron, prenant en compte les interactions avec le gaz, notamment l'excitation et l'ionisation du gaz plasmagène, ainsi que les forces appliquées sur les particules chargées. Pour les besoins de notre étude, il a été adapté à un plasma azote et à une polarisation radiofréquence de la cible. Il fournit l'évolution 2D axisymétrique et temporelle du potentiel et du champ électrique, de la fonction de distribution en énergie des électrons et des distributions 2D des densités des particules chargées dans le réacteur magnétron. En effet, en supposant le plasma homogène suivant la direction azimutale (Fig. 3.1), cette réduction dimensionnelle est justifiée.



Figure 3.1: Schéma d'un magnétron. La zone encadrée (trait pointillés) en bleu correspond à la zone étudiée, considérant une symétrie axiale au centre.

La première partie de ce chapitre s'attache à décrire l'approche utilisée pour le modèle 2D. La seconde partie se concentre sur les résultats obtenus pour des paramètres précis.

Rappelons que les résultats obtenus au chapitre précédent ont démontré que la fraction d'ions de lithium est négligeable par rapport à celle d'ions d'azote, moléculaire ou atomique. Ainsi, pour le modèle 2D, il est préférable d'alléger le calcul statistique (traité par l'algorithme Monte Carlo, qui sera décrit dans la section ci-après) et de décrire les
distributions de particules chargées (électron et ions positifs majoritaires) ainsi que le champ électrique auto-cohérent issu du modèle OMAPIC lui-même, en fonction du temps.

# 3.1. Fondements du modèle 2D

# 3.1.1. Principe de base du nouveau modèle

Le modèle considère le gaz plasmagène comme étant homogène dans le volume, autrement dit l'écoulement ou les éventuels gradients de pression sont négligés. Le gaz injecté est le diazote. Notons que le paramètre important pour le modèle est la densité d'espèces. En supposant la température du gaz neutre constante (800 K), une pression constante revient à considérer la densité de neutres de N<sub>2</sub> constante.

Quant à l'azote atomique, comme la dissociation directe par les électrons reste faible, le processus dominant étant l'ionisation dissociative (Chapitre 2, Section 2.3.6), la densité d'azote atomique contribue très faiblement à la cinétique réactionnelle du plasma. Ainsi, les atomes neutres d'azote et leurs états excités ne sont pas modélisés dans le modèle OMAPIC. Leur présence est considérée d'un point de vue statistique, pour engendrer les collisions avec les électrons (menant à des pertes d'énergie). Les espèces chargées suivies sont : les électrons et les ions  $N_2^+$  et  $N^+$  (issus de  $e + N_2$ ). Si les états excités individuels ne sont pas considérés, le modèle prend tout de même en compte les excitations dans leur ensemble (de manière intégrale) afin de modifier l'énergie des électrons par un processus d'excitation effectif (la section efficace étant la somme de celles des niveaux excités – voir 3.1.4.b)). Du fait de la symétrie axiale du réacteur, seulement la moitié du réacteur est simulée. Cela

Du fait de la symétrie axiale du réacteur, seulement la moitié du réacteur est simulée. Cela permet de gagner un temps de calcul non-négligeable, les simulations numériques nécessitant deux semaines à un mois pour être effectuées.

La cible étant polarisée négativement, les ions la bombardent avec une grande énergie et vont la pulvériser. Cependant, les éléments de la cible ne sont pas introduits dans le plasma. En effet, les résultats obtenus dans le chapitre 2 (section 2.3.1) avec une description fine de la cinétique réactionnelle, mettent en avant que les espèces pulvérisées sont négligeables en comparaison du gaz, en tant que neutres, et encore plus en tant qu'ions. Les collisions entre électrons et atomes ont principalement lieu avec l'azote moléculaire et atomique. De plus, les ions  $N_2^+$  et  $N^+$  peuvent être considérés comme les seuls ions affectant la charge d'espace. Le lithium et l'oxygène seront traités par une approche différente, au chapitre 4. Les neutres n'étant pas influencés par les champs électriques et magnétiques, le transport de ces atomes depuis la cible sera traité par une méthode particulière, car les pressions de travail sont intermédiaires, se situant entre celles du régime balistique et du régime diffusif.

# 3.1.2. Particle-In-Cell

La méthode PIC simule le comportement du plasma via des macro-particules. La nécessité d'employer des macro-particules vient du fait que le nombre de particules serait bien trop élevé, augmentant le temps de calcul de manière non-exploitable sur les meilleures machines de calcul actuelles. Ce sont des « pseudo-particules » représentant un ensemble statistique de particules réelles telles que des électrons ou des ions. On considère que chaque macro-particule correspond à une population de particules réelles de même vitesse (et donc énergie) et dont la position est celle de la position de la macro-particule. On appelle *n* le poids d'une macro-particule, c'est-à-dire le nombre de particules réelles qu'elle représente. Ainsi, chaque macro-particule est considérée comme ayant la masse et la charge d'une seule particule, afin de décrire correctement sa trajectoire. Seulement, le poids intervient, quant à lui, dans le calcul de la charge d'espace, et donc du potentiel (champ électrique) plasma.

Les simulations PIC emploient des centaines de milliers de macro-particules, voire des millions, permettant de travailler sur une statistique d'un très grand nombre d'éléments et fournissant des résultats proches de la réalité. Afin d'être représentatif, chaque cellule de maillage doit contenir environ 50 macro-particules, et la taille de la maille doit être, quant à elle, ajustée par rapport à la longueur de Debye du plasma, pour assurer la conservation de l'énergie de l'ensemble et éviter le chauffage numérique [44].

La méthode PIC est bien adaptée aux plasmas à faible pression, tel le cas du plasma magnétron, contrairement aux méthodes fluides qui sont valides pour des densités plus élevées (nombreuses collisions entre les particules et l'établissement d'un régime diffusif).

La zone modélisée nécessite un maillage afin d'évaluer le champ électrique, le champ magnétique et les densités de particules chargées, reportées sur les nœuds de ce maillage.

La méthode PIC se décompose en quatre grandes étapes, répétées à chaque pas de temps :

- a) Projection des charges électriques sur les nœuds du maillage : densité de charges sur chaque nœud ;
- b) Résolution de l'équation de Poisson par rapport à ces densités de charges et aux conditions aux limites (tension cathode, parois,...) fournissant le potentiel plasma en chaque nœud suivi du calcul des composantes du champ électrique ;
- c) Calcul de la force de Lorentz par interpolation locale des champs électrique et magnétique et déplacement des macro-particules ;
- d) Traitement des collisions par l'approche Monte Carlo.

# a) Projection des charges

Les macro-particules (électrons ou ions) contribuent au potentiel local, puisqu'elles créent la charge d'espace du plasma et fournissent le terme source de l'équation de Poisson qui est résolue sur les nœuds des mailles. Seulement, les macro-particules sont généralement situées au cœur des mailles (Fig. 3.2). Il est nécessaire d'utiliser une méthode de projection de leur densité sur les nœuds avoisinants. Une macro-particule a une charge identique à

celle d'une seule particule (pour son déplacement avec la force de Lorentz) mais elle représente *n* particules. C'est cette grandeur qui doit être répartie sur les nœuds entourant la macro-particule de façon à bien redistribuer la densité réelle de charges.

La figure 3.2 montre une macro-particule située entre quatre nœuds de maillage, le nœud (i, j) étant en bas à gauche, positionné en  $(x_i, y_j)$ . Plus un nœud est proche de la macro-particule, plus celui-ci se verra allouer une part importante de sa charge.



Figure 3.2: Répartition de la charge en 2D. Positionnement d'une particule (en bleu) de coordonnées (x,y) entre quatre nœuds voisins. Ces nœuds ont une charge allouée proportionnelle à l'aire de la surface opposée (code couleurs).

Pour bien rendre compte de ce principe, on considère la position de la macro-particule (x, y). Il est alors possible de définir la charge C allouée à chaque nœud via les coefficients de pondération des formules 3.1 :

$$\begin{cases} C_{i,j} = \frac{(x_{i+1}-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})}{(x_{i+1}-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})} \\ C_{i+1,j} = \frac{(x-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})}{(x_{i+1}-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})} \\ C_{i,j+1} = \frac{(x_{i+1}-x_{i})(y-y_{j})}{(x_{i+1}-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})} \\ C_{i+1,j+1} = \frac{(x-x_{i})(y-y_{j})}{(x_{i+1}-x_{i})(y_{j+1}-y_{j})} \end{cases}$$
(3.1)

Les charges C de chaque macro-particule sont cumulées afin d'obtenir une densité de charge sur chaque nœud. Cependant, si le nombre de macro-particules par maille est trop faible, cela entraîne des fluctuations dans la densité de charges. La projection présentée ci-dessus est une projection au premier ordre (aux 4 nœuds les plus proches). Pour pallier au problème de fluctuation, la projection des charges peut se faire au second ordre (aux 16 nœuds les plus proches) [45].

#### b) Equation de Poisson et champ électrique

L'équation de Poisson permet de calculer le potentiel dans le volume de simulation (ici 2D) puis le champ électrique auto-cohérent, prenant en compte la charge d'espace (somme arithmétique des charges électriques) et les conditions aux limites (ex : tension de la cathode et potentiel sur les parois).

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{e(n_+ - n_-)}{\varepsilon_0}$$
(3.2)

Où  $\Delta V$  est le laplacien du potentiel électrique. En 2D, il se décompose en :  $\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$  est la permittivité du vide, n<sub>+</sub> et n<sub>-</sub> sont les densités de charges positives et négatives et  $e = 1.602 \times 10^{-19} C$  est la charge élémentaire.

L'équation 3.3 permet d'obtenir le champ électrique via la dérivée spatiale du potentiel.

$$\vec{E} = -\overline{grad} V, \tag{3.3}$$

De nombreuses techniques numériques existent afin de connaître la valeur du potentiel sur chaque nœud du maillage. Pour résoudre ce problème, nous employons la méthode des différences finies.

En 1D, si on se concentre sur un nœud en position i  $(V_i)$ , on peut faire le développement limité des deux nœuds environnants :

$$V_{i+1} = V_i + (x_{i+1} - x_i) \cdot V_i' + \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{(x_i - x_i)^2} V_i'' + o((x_{i+1} - x_i)^2)$$
(3.4)

$$V_{i-1} = V_i - (x_i - x_{i-1}) \cdot V_i' + \frac{(x_i - x_{i-1})^2}{2} V_i'' + o((x_i - x_{i-1})^2)$$
(3.4')

Avec  $V'_i = \frac{\partial V}{\partial x}$  et  $V''_i = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ ; et la fonction o(x) représentant l'erreur introduite.

Ainsi, divisant les deux équations par le terme devant  $V_i^{'}$  et en les sommant pour extraire ce terme :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 2\left(\frac{V_{i+1} - V_i}{(x_{i+1} - x_i).(x_{i+1} - x_{i-1})} + \frac{V_{i-1} - V_i}{(x_i - x_{i-1}).(x_{i+1} - x_{i-1})}\right)$$
(3.5)

En appliquant cette méthode en 2D sur un nœud en i,j :

$$\Delta V_{i,j} = 2 \left( \frac{V_{i+1,j} - V_{i,j}}{(x_{i+1} - x_{i}).(x_{i+1} - x_{i-1})} + \frac{V_{i-1,j} - V_{i,j}}{(x_i - x_{i-1}).(x_{i+1} - x_{i-1})} \right) + 2 \left( \frac{V_{i,j+1} - V_{i,j}}{(y_{j+1} - y_{j}).(y_{j+1} - y_{j-1})} + \frac{V_{i,j-1} - V_{i,j}}{(y_j - y_{j-1}).(y_{j+1} - y_{j-1})} \right)$$
(3.6)

Cependant, le modèle dispose d'une symétrie axiale, la cible étant, en effet, circulaire. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte la distribution des charges en fonction du rayon. Ceci implique de considérer l'opérateur laplacien non pas en coordonnées cartésiennes mais en coordonnées cylindriques, avec x le rayon, y la hauteur.

Le modèle étant en deux dimensions, la composante angulaire n'est pas considérée ici. L'opérateur laplacien employé est donc décrit par :

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$$
(3.7)

Les développements limités plus haut permettent de détailler le terme  $\frac{\partial V}{\partial x}$ :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = (V_{i+1} - V_i) \left( \frac{(x_i - x_{i-1})}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (2x_i - x_{i+1} - x_{i-1})} \right) + (V_i - V_{i-1}) \left( \frac{(x_{i+1} - x_i)}{(x_i - x_{i-1}) \cdot (2x_i - x_{i+1} - x_{i-1})} \right)$$
(3.8)

Ce terme est à rajouter dans l'équation du laplacien  $\Delta V_{i,j}$  avec la pondération en 1/x :

$$\Delta V_{i,j} = 2 \left( \frac{V_{i+1,j} - V_{i,j}}{(x_{i+1} - x_i).(x_{i+1} - x_{i-1})} + \frac{V_{i-1,j} - V_{i,j}}{(x_i - x_{i-1}).(x_{i+1} - x_{i-1})} \right) + 2 \left( \frac{V_{i,j+1} - V_{i,j}}{(y_{j+1} - y_j).(y_{j+1} - y_{j-1})} + \frac{V_{i,j-1} - V_{i,j}}{(y_j - y_{j-1}).(y_{j+1} - y_{j-1})} \right) + (V_{i+1} - V_i) \left( \frac{(x_i - x_{i-1})}{x_i(x_{i+1} - x_i).(2x_i - x_{i+1} - x_{i-1})} \right) + (V_i - V_{i-1}) \left( \frac{(x_i - x_{i-1})}{x_i(x_i - x_{i-1}).(2x_i - x_{i+1} - x_{i-1})} \right) \right)$$
(3.9)

L'équation (3.9) est relativement complexe et augmente légèrement le temps de calcul, mais elle présente la forme la plus générale qui n'est utile que lorsque le pas spatial du maillage n'est pas constant. Lorsque le pas est constant, on peut employer la version simplifiée de cette formule (avec  $\Delta x$  et  $\Delta y$  le pas selon x et y). Pour cela, tous les calculs sont effectués en considérant  $(x_{i+1} - x_i) = (x_i - x_{i-1}) = \Delta x$ .

$$\frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial \mathbf{x}^2} = \frac{V_{i+1} - 2V_i + V_{i-1}}{\Delta \mathbf{x}^2} \tag{3.10}$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{2\Delta \mathbf{x}} \tag{3.11}$$

$$\Delta V_{i,j} = \frac{V_{i+1,j} - 2V_{i,j} + V_{i-1,j}}{\Delta x^2} + \frac{V_{i,j+1} - 2V_{i,j} + V_{i,j-1}}{\Delta y^2} + \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{x_i \cdot 2\Delta x}$$
(3.12)

Le laplacien donné par l'Eq. 3.12 est celui utilisé dans le cas d'un maillage constant, le laplacien donné par l'Eq. 3.9 est celui correspondant au maillage à pas non-constant.

#### c) Déplacement des macro-particules

Par définition, la force appliquée sur une particule de charge q peut être décrite via :

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B} \tag{3.13}$$

Chaque macro-particule se situe dans une cellule de maille, soit entre quatre nœuds (comme montré Fig. 3.2). Les champs électrique et magnétique sont eux aussi connus sur les nœuds du maillage. Afin de connaître la valeur à la position réelle de chaque macro-particule, il faut interpoler les champs. La méthode la plus simple est de supposer en effet une évolution linéaire des champs électriques et magnétiques au sein d'une maille. L'équation 3.14 exprime la méthode de d'interpolation dans le cas du champ électrique, aussi utilisée dans le cas du champ magnétique.

$$\vec{E}_{(x,y)} = \left[\vec{E}_{(x_i,y_j)} \cdot (x_{i+1} - x)(y_{j+1} - y) + \vec{E}_{(x_{i+1},y_j)} \cdot (x - x_i)(y_{j+1} - y) + Exi, y_j + 1.x_i + 1 - x_i - y_j + Exi + 1, y_j + 1.x_j - x_i - y_j \times 1x_i + 1 - x_i + 1 - y_j \quad (3.14)$$

La méthode directe d'intégration s'écrit :

$$\vec{v}_{t+\Delta t} = \vec{v}_t + \Delta t \frac{q}{m} \left( \vec{E} + \vec{v}_t \wedge \vec{B} \right)$$

$$\vec{x}_{t+\Delta t} = \vec{x}_t + \Delta t \times \vec{v}_t$$
(3.15)
(3.15)

En présence du champ magnétique, la trajectoire des électrons est cyclotronique et un calcul par différences finies peut conduire à des erreurs numériques importantes [43]. La méthode d'intégration décrite par les Eqs. (3.15 et 3.15') ne convient pas à notre cas pour des raisons de conservation de l'énergie des particules. En effet, cette méthode ne tient pas compte des changements de champ électrique et magnétique lors du déplacement de la particule, menant à des erreurs de calcul significatives.

Afin de palier à ce problème, on emploie la méthode de Boris qui consiste à décaler l'un par rapport à l'autre d'un demi-pas de temps  $\frac{\Delta t}{2}$  les calculs des positions et vitesses des particules [44, 46] :

$$\vec{v}_{t+\frac{\Delta t}{2}} - \vec{v}_{t-\frac{\Delta t}{2}} = \Delta t \frac{q}{m} \left( \vec{E} + \frac{\vec{v}_{t+\frac{\Delta t}{2}} - \vec{v}_{t-\frac{\Delta t}{2}}}{2} \wedge \vec{B} \right)$$
(3.16)

$$\vec{x}_{t+\Delta t} = \vec{x}_t + \Delta t \times \vec{v}_{t+\frac{\Delta t}{2}}$$
(3.16')

Ceci permet de mieux prendre en compte le changement de vitesse pendant le changement de position (plutôt que juste la vitesse initiale) et conduit à une meilleure conservation de l'énergie totale de la particule, y compris pour les électrons relativistes (ce qui est possible dans notre simulation, voir section 3.1.3 - Critère CFL). Cependant, il faut noter que la vitesse et la position sont calculées avec un décalage d'un demi-pas de temps ( $\Delta t/2$ ).

#### d) Traitement des collisions

Pour les collisions, la technique de la collision nulle est décrite par exemple par Brennan [47]. Le libre parcours moyen des électrons est utilisé pour calculer un temps de vol libre moyen entre deux collisions. Chaque électron, lors de sa création ou après une collision, se trouve assigné un temps de vol propre :

$$t_{vol} = \frac{ln(r)}{v_{max}} \tag{3.17}$$

avec r un nombre aléatoire entre 0 et 1 et  $v_{max}$  la somme des fréquences maximales de collision de chaque processus considéré, telle que :

$$\nu_{max} = \sum_{k_{proc}} \nu_{max,k} = \sum_{k_{proc}} n_{max,k} \cdot \sigma_{max,k} \cdot \nu_{max,k}$$
(3.18)

 $n_{max,k}$ ,  $\sigma_{max,k}$  et  $v_{max,k}$  sont respectivement la densité d'électrons, la section efficace et la vitesse des électrons à l'énergie *E* telles que leur produit donne la fréquence de collision maximale pour le processus *k*.

Après chaque itération, le temps de vol de l'électron est réduit du pas de temps itératif du modèle  $\Delta t$ . Une fois le temps de vol à zéro, un autre nombre aléatoire r est généré et permet de sélectionner le processus de collision mis en jeu. Si  $r \in \left[\frac{\sum_{i=1}^{p-1} v_{max,i}}{v_{max}}; \frac{\sum_{i=1}^{p} v_{max,i}}{v_{max}}\right]$ , alors le processus p est le processus se produisant pour cette interaction. La statistique à grand nombre ainsi créée permet de bien représenter toutes les réactions considérées dans le modèle.

Cependant, il faut souligner que les processus caractérisés par des sections efficaces très faibles sont, de fait, très peu probables dans le modèle PIC-MCC. Par exemple, pour un rapport de 10<sup>-6</sup> sur les fréquences de réalisation, et pour un ensemble de 10<sup>6</sup> macroparticules au total représentant le plasma, le processus à faible fréquence apparaît 1 fois alors que celui majoritaire 1 million de fois. On comprend de suite que cette méthode est loin d'avoir la même efficacité à décrire la cinétique réactionnelle que le modèle collisionnel radiatif OBELIX décrit au chapitre 2. On comprend aussi pourquoi la cinétique réactionnelle a été simplifiée dans le modèle PIC 2D, qui considère uniquement les processus les plus importants, sélectionnés grâce à l'approche cinétique (Chapitre 2).

## 3.1.3. Conditions de stabilité

Les paramètres de la modélisation doivent répondre à plusieurs critères afin de représenter correctement le comportement des particules. Le premier critère permet de déterminer la taille de maillage optimale. D'autres critères permettent d'évaluer, *via* le maillage, le pas de temps maximum à employer pour la simulation. Si ces critères ne sont pas respectés, les résultats obtenus diffèrent alors de ce qui est attendu et un phénomène de chauffage numérique ou « d'emballement » peut se produire. Dans ce cas, les électrons gagnent davantage d'énergie que ce qu'ils devraient, ce qui implique un accroissement des processus d'ionisation et donc de la densité électronique.

Les sous-sections suivantes s'attachent à décrire les précautions à prendre afin de mener à bien la simulation, avant d'optimiser ces paramètres après les premiers résultats.

# a) Longueur de Debye

La longueur de Debye est un paramètre essentiel en physique des plasmas. En effet, cette longueur correspond au rayon au-delà duquel la charge d'une particule est écrantée. Ce paramètre est important puisqu'il implique que, si le maillage est plus grand que la longueur de Debye, le code ne peut pas bien modéliser les écarts de charge au sein d'une même maille. Le plasma est censé être neutre au-delà de la sphère de Debye (entourage d'une particule chargée d'un rayon d'une longueur de Debye).

Ainsi, la largeur des cellules du maillage doit être plus petite que :

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_b T_e}{n_e q_e^2}} \tag{3.19}$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T_e$  la température électronique,  $n_e$  la densité électronique et  $q_e$  la charge d'un électron. La principale problématique de ce critère vient de deux de ses termes : la température électronique et la densité électronique.

La densité électronique ne peut être connue qu'une fois la simulation effectuée, ou alors on peut s'appuyer sur des valeurs expérimentales si elles existent. Pour les premiers essais de simulation, il suffit d'employer une densité électronique supérieure à celle attendue ce qui minimise la longueur de Debye et permet d'assurer le respect de ce critère de stabilité. Dans le cas de cette étude, une densité électronique initiale de 10<sup>17</sup>m<sup>-3</sup> est employée. Les résultats obtenus avec la sonde hairpin (Chapitre 1) et avec le modèle 0D (chapitre 2) ont en effet montré que la densité plasma est inférieure à cette valeur.

Concernant la température électronique, celle-ci est aussi inconnue *a priori* alors qu'après simulation elle peut être estimée. La définition de la température électronique est liée à celle de la fonction de distribution en énergie des électrons lorsque celle-ci est Maxwellienne. La formulation d'une fonction de distribution des vitesses Maxwellienne est :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T_e}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_b T_e}}$$
(3.20)

Avec v la vitesse des particules et m leur masse. Plus simplement, on peut calculer la température électronique *via* l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  de la fonction de distribution Maxwellienne :

$$T_e = \frac{2\langle E \rangle}{3k_b} \tag{3.21}$$

Cependant, une distribution Maxwellienne correspond à une répartition des vitesses de particules à l'équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas pour un plasma magnétron, comme le montre par exemple la figure 3.15. On emploie donc une température électronique équivalente, qui représente la fonction de distribution Maxwellienne correspondant à l'énergie moyenne de la fonction de distribution obtenue dans le plasma magnétron.

Pour les premiers essais de simulation, une température électronique plus faible que celle attendue est employée. Celle-ci est fixée à 3 eV dans un premier temps.

Avec la température électronique et la densité électronique sélectionnées, on obtient une longueur de Debye, et donc taille de maille initiale de l'ordre de 40  $\mu$ m.

#### b) Critère CFL

La formulation du critère CFL (Courant Friedrichs Lewy [48]) est exprimé par une forme mathématique très simple mais néanmoins importante : lors d'un pas de temps  $\Delta t$ , une particule ne doit pas parcourir plus d'une maille de taille  $\Delta x$  sur un déplacement :

$$\frac{v\Delta t}{\Delta x} < 1 \tag{3.22}$$

Avec v la vitesse de déplacement de la particule. Une équation équivalente doit être respectée suivant l'autre direction, y.

La taille du maillage  $\Delta x$  étant fixée par la longueur de Debye, le pas de temps et la vitesse sont les deux inconnues de l'équation. La vitesse considérée ici est la vitesse maximale de l'électron, afin d'établir le critère pour les électrons les plus rapides, ceux qui se trouvent en queue de distribution. Ils correspondent aux électrons secondaires émis à la cathode et qui sont accélérés, sans collisions, par le champ électrique de la chute cathodique, récupérant ainsi la totalité de la tension appliquée sur la décharge. Dans le cas d'une cible polarisée en RF, on prend en compte la tension la plus élevée de la cible (en valeur absolue). Si cette tension est de 500 V, on considère une énergie de 500 eV pour les électrons, soit 8.01x10<sup>-17</sup>

J. Utilisant la formulation de l'énergie cinétique  $E_c = \frac{mv^2}{2}$ , on peut remonter à la vitesse maximale d'un électron (masse 9.109 x 10<sup>-31</sup> kg) :  $\approx$  1.325 x 10<sup>7</sup> m/s. Ceci correspond à des électrons relativistes, bien que les tensions soient inférieures à 1 kV. Avec la longueur de Debye obtenue précédemment, on calcule un pas de temps maximum de 3 ps, qui sera utilisé dans les simulations.

#### c) Fréquence plasma et fréquence cyclotronique

Deux autres critères sont à respecter, afin de suivre correctement les trajectoires et de traiter de façon adéquate le plasma en considérant ses oscillations.

Tout d'abord, la fréquence plasma électronique  $f_{pe}$  (formule 3.23) permet de rendre compte des fluctuations temporelles de la charge d'espace.

$$f_{pe} = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{m_e \varepsilon_0}} \tag{3.23}$$

Afin de respecter ce critère, il est nécessaire d'avoir un pas de temps limité :

$$\Delta t < \frac{2}{f_{pe}} \tag{3.24}$$

Le rapport 2 entre les termes vient du théorème d'échantillonnage de Nyquist-Shannon. En effet, il est nécessaire de pouvoir effectuer au moins deux échantillonnages d'un signal de fréquence *F* lors d'une période 1/*F* afin de décrire celui-ci.

Dans le cas d'un plasma de densité  $1 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$ , on obtient  $\Delta t < 71 \text{ps}$ . On remarque dans le cas du plasma magnétron que nous étudions que le critère CFL est plus restrictif que celui-ci. Toutefois, il est conseillé de refaire cette analyse pour chaque type de plasma afin d'éviter des artefacts.

L'autre critère de fréquence correspond à l'impact du champ magnétique sur les trajectoires des particules chargées. Celles-ci vont tourner autour des lignes de champ, en fonction de leur charge, du champ magnétique B et de leur masse. La période d'une rotation est décrite par :

$$t_{cycl} = \frac{2\pi m}{qB} \tag{3.25}$$

La masse des électrons étant plus faible que celle des ions, c'est toujours la fréquence cyclotronique électronique qui est la plus élevée et qui dicte le critère de stabilité. Comme ci-dessus, il est nécessaire d'avoir :

$$\Delta t < 2t_{cycl}.\tag{3.26}$$

Considérant un champ magnétique maximal de 0.05T, mesurée à la surface de la cible (section 3.1.4.a), on obtient  $\Delta t < 1.4$  ns, ce qui est aussi respecté par le critère CFL, dans notre cas.

#### d) Optimisation du maillage

Une fois les premiers calculs effectués, la carte 2D de la densité électronique est spatialement connue, comme donnée de sortie du modèle OMAPIC. Celle-ci n'est pas homogène dans le plasma. Ainsi, le maillage peut être adapté localement afin de réduire le temps de calcul, tout en respectant les critères de stabilité. Un maillage plus raffiné est nécessaire pour les zones où la densité électronique est forte, comme la zone de piégeage magnétique, tandis qu'un maillage moins resserré suffira pour les zones où la densité électronique décroît, comme la zone non-magnétisée dite aussi de diffusion.

#### 3.1.4. Données géométriques et atomiques

# a) Géométrie et champ magnétique

Le modèle 2D simule la moitié d'un plan de coupe d'un plasma magnétron avec une cible circulaire de 7.2 cm de rayon. Par défaut pour le reste du chapitre, l'axe des abscisses des figures correspondra au rayon de la cible et l'axe des ordonnées à la hauteur par rapport à la cible (figure 3.1).

Une distance de 5 cm entre la cible et le substrat est considérée (alors que cette distance est de 10 cm dans le réacteur expérimental décrit dans le chapitre 1). Ceci permet de réduire le temps de calcul et n'impacte pas les résultats du calcul près de la cible qui nous intéressent ici plus spécifiquement.

Le champ électrique est calculé par dérivation du potentiel plasma obtenu comme solution de l'équation de Poisson (section 3.I.2.b). Le champ magnétique est introduit initialement comme donnée d'entrée du modèle et il est supposé stationnaire, autrement dit les

courants dans le plasma affectent peu ce champ magnétique externe produit par des aimants permanents placés derrière la cible. Celui-ci a été mesuré sur le réacteur du CEA/LETI, employé pour les mesures expérimentales de spectroscopie d'émission optique et de la densité électronique par sonde hairpin (chapitre 1). Le champ magnétique obtenu est présenté en figure 3.3.a.



Figure 3.3 : Champ magnétique dans le réacteur magnétron du CEA/LETI. (a) Champ mesuré avec le point de départ du vecteur indiquant le point de mesure. (b) Champ calculé numériquement et employé dans le modèle 2D. La mesure (a) et le calcul (b) valent à l'origine (coordonnée (0,0)) 0.053T.

Cependant, les données obtenues ne sont pas assez affinées, il est alors nécessaire de déterminer un champ magnétique avec un maillage plus fin. Pour cela, un programme du LPGP est employé (pas de description présente dans ce manuscrit). Celui-ci permet de

simuler le champ magnétique à partir de la géométrie des aimants et de leur rapport d'aimantation. La géométrie existante des aimants du réacteur magnétron n'étant pas connue, plusieurs essais furent menés jusqu'à obtenir un champ magnétique proche de celui mesuré. L'aimant central a un rayon de 2 cm (aimant S sur la figure 3.2), l'aimant extérieur a pour rayon intérieur 6.5 cm et extérieur 6.9 cm (aimant N sur la figure 3.2). Enfin, l'aimant intérieur est 10% plus puissant que l'aimant extérieur, soit un magnétron très légèrement déséquilibré (unbalanced en anglais). Les résultats obtenus sont présentés figures 3.3.b).

Cette méthode permet d'obtenir un champ magnétique similaire à celui mesuré expérimentalement. Cependant, des écarts peuvent subsister entre les mesures expérimentales et les résultats numériques. Le champ magnétique présenté ici est donc une approximation du champ magnétique du réacteur de référence.

## b) Gaz et réactions cinétique

Le modèle d'origine d'OMAPIC employait un gaz d'argon. La cinétique réactionnelle était décrite par trois réactions :

Collision élastique	=>	$Ar + e(\vec{v}, E) => Ar + e(\vec{v'}, E)$	(R 3.1)
Excitation	=>	$Ar + e(\vec{v}, E) => Ar^* + e\left(\overrightarrow{v'}, E'\right)$	(R 3.2)
		avec E' = E-E <sub>seuil_excitation</sub>	
Ionisation	=>	$Ar + e(\vec{v}, E) \Longrightarrow Ar^+ + e\left(\vec{v'}, E'_1\right) + e\left(\vec{v'}, E'_2\right)$	(R 3.3)
		avec $E_1 + E_2 = E - E_{seuil_ionisation}$	

L'argon a été remplacé par de l'azote moléculaire pour mener cette étude. Les processus pris en compte sont identiques, excepté qu'on remplace l'argon par le N<sub>2</sub>, dans les réactions R 3.1 à R 3.3. La section efficace de collision élastique est reprise du modèle OD (chapitre 2, section 2.2.5). La section efficace d'ionisation correspond à la section efficace totale d'ionisation, à laquelle on soustrait la section efficace d'ionisation dissociative, qui sera traitée séparément.

La réaction d'excitation est traitée de manière globale, prenant en compte toutes les processus collisionnels induits par les électrons du plasma menant à la formation d'états excités de N<sub>2</sub>. Cette section efficace vaut la somme de toutes les sections efficaces d'excitation considérées (chapitre 2, section 2.2.1.b) Le seuil d'excitation correspond à celui du plus petit seuil d'excitation de toutes ces réactions. Dans le cas de l'excitation d'un gaz moléculaire, le seuil le plus bas correspond au premier niveau vibrationnel excité, qui est très bas (~0.3 eV), donc pratiquement l'ensemble des électrons est concerné par l'excitation. L'hypothèse que toutes les réactions d'excitation peuvent être réduites à une seule n'est valable que si les seuils d'excitation sont similaires. Dans le cas contraire, la fonction de distribution en énergie des électrons serait alors différente de la réalité. Le choix fait pour le modèle 2D sera discuté ci-dessous.

Concernant les processus d'excitation, on peut remarquer en figure 3.4 que les sections efficaces sont séparables en deux parties : une partie basses énergies (< 5 eV) et une partie hautes énergies (> 5 eV). La dernière correspond aux excitations des électrons périphériques sur les couches électroniques de la molécule de N<sub>2</sub>, similaires à celles de l'argon. Les excitations à basses énergies viennent de la propriété « moléculaire » du gaz et correspondent à l'intégrale des niveaux ro-vibrationnels du niveau électronique fondamental.



Figure 3.4 : Section efficace intégrale d'excitation électronique (bleu) et ro-vibrationnelle (rouge) de N2 [7, 8]

Les seuils d'énergie étant très différents pour les excitations électroniques et vibrationnelles, il est nécessaire de séparer ces deux cas, avec chacun son propre seuil d'énergie. Il a été donc choisi d'implémenter dans le modèle deux processus d'excitation, chacun correspondant à un type d'excitation (Fig. 3.4).

Pour les ions, les résultats du modèle OD ont montré l'importance des ions  $N^+$  dans la cinétique réactionnelle, il ne suffit donc pas d'ajouter seulement les ions  $N_2^+$ . Or, ces mêmes résultats ont montré que la formation de  $N^+$  est majoritairement due à l'ionisation dissociative du  $N_2$ . Autrement dit, on peut poser l'hypothèse que les réactions avec  $N_2$  suffisent à décrire avec suffisamment de précision la formation de  $N^+$ . Comme le degré d'ionisation de l'azote est de  $10^{-4}$  et que l'azote atomique représente quelques pourcents dans la quantité totale d'atomes, il vient que la production de N atomique par l'ionisation dissociative est <  $10^{-5}$ . Ainsi, il n'est pas nécessaire de prendre en compte l'azote atomique neutre dans la modélisation, car il ne modifie pas la densité totale de gaz neutre, ce qui simplifie la cinétique réactionnelle.

L'ion  $Ar^{+}$  du modèle initial a donc été remplacé par l'ion  $N_{2}^{+}$  et l'ionisation dissociative à l'origine de la création de l'ion  $N^{+}$  a été rajoutée dans le modèle. Ainsi, il est possible de suivre les trajectoires des électrons, des ions  $N_{2}^{+}$  et des ions  $N^{+}$ . Enfin, on rappelle que les

espèces pulvérisées sont négligées (chapitre 2, section 2.4.1). Les réactions finalement employées pour le modèle OMAPIC sont :

 $=> N_2 + e(\vec{v}, E) => N_2 + e(\vec{v'}, E)$ Collision élastique (R 3.4)  $=> N_2 + e(\vec{v}, E) => N_2^* + e(\vec{v'}, E')$ Excit. vibrationnelle (R 3.5) avec E' = E - 0.29 eV =>  $N_2 + e(\vec{v}, E) => N_2^* + e(\vec{v'}, E')$ avec E' = E - 6.16 eV Excit. électronique (R 3.6)  $N_{2} + e(\vec{v}, E) => N_{2}^{+} + e(\vec{v'}, E_{1}') + e(\vec{v'}, E_{2}')$ avec  $E_{1} + E_{2}' = E - 15.6 \text{ eV}$  $N_{2} + e(\vec{v}, E) => N^{+} + N + e(\vec{v'}, E_{1}') + e(\vec{v'}, E_{2}')$ (R 3.7) Ionisation Ionisation dissociat. (R 3.8) avec  $E_1 + E_2 = E - 24.3 \text{ eV}$ 

L'ensemble des sections efficaces utilisées dans le modèle OMAPIC sont présentées figure 3.5.



Figure 3.5 : Comparaison des différentes sections efficaces employées pour le modèle 2D.

#### 3.1.5. Polarisation radiofréquence

La cible étant diélectrique, il est nécessaire de lui appliquer une tension radiofréquence à 13.56 MHz (fréquence employée couramment dans l'industrie), ainsi qu'expliqué dans le chapitre I. Ainsi la tension appliquée à la cible obéit à une fonction sinus. La tension pic-à-pic est une donnée d'entrée du code. En revanche, le phénomène d'autopolarisation est traité

ici de manière auto-cohérente, autrement dit, cette tension est une donnée de sortie du modèle, une fois la convergence obtenue.

La condition posée concerne le courant total à la cathode qui doit être nul, sur une période. Il correspond à la somme arithmétique des courants d'ions, d'électrons et d'électrons secondaires (émis par la cathode) :

$$\int_{0}^{T_{RF}} I_{ion} + I_{\acute{e}lectrons\_secondaires} - I_{\acute{e}lectrons} = 0$$
(3.27)

Or, les électrons étant plus rapides que les ions, le flux d'électrons et le flux d'ions à la cathode ne sont pas égaux si la moyenne de la tension RF appliquée est nulle. Il faut que cette tension soit négative de façon à augmenter le courant ionique et diminuer le courant électronique.

Afin d'introduire la polarisation RF dans le modèle, il a été décidé de procéder en plusieurs étapes.

Tout d'abord, dans la partie 3.2, des calculs en DC ont été effectués de façon à adapter le maillage à nos conditions. Le champ magnétique ayant dû être modifié par rapport au code initial développé par A. Revel, le plasma a un profil de densité différent et donc un maillage différent. Les résultats DC permettent d'obtenir en donnée d'entrée la position des ions et électrons avec le champ magnétique voulu. Ceci a permis un gain dans le temps de convergence en radiofréquence.

Une fois les résultats DC obtenus, le modèle a été modifié pour introduire la polarisation RF et l'obtention de la tension d'autopolarisation.

# 3.2. Résultats préliminaires en courant continu

Cette section montre les premiers résultats obtenus avec le modèle 2D. La tension d'autopolarisation n'est pas présente dans le modèle et la cible est polarisée en DC, à -200 V. La densité du gaz neutre (N<sub>2</sub>) est fixée à  $10^{20}$  m<sup>-3</sup> (1 Pa). Les figures suivantes représentent toutes un plan de coupe d'un demi-magnétron, avec le centre du magnétron (l'axe de symétrie, x=0) à gauche de la figure, et la cible correspondant à l'axe des abscisses (y=0).

#### 3.2.1. Densité électronique et ionique

Les premiers résultats ont permis d'optimiser le maillage pour les calculs ultérieurs. En effet, la taille des mailles est déterminée par la longueur de Debye (cf section 3.1.3.a) et celle-ci dépend de la densité électronique et de la température électronique (Eq. 3.19).

La figure 3.6 présente la densité électronique et ionique dans le réacteur, une fois la convergence atteinte.



Figure 3.6 : Distribution 2D de la densité des électrons (a) et des ions (b) avec V<sub>cible</sub> = -200V, obtenues par le modèle 2D pour une situation correspondant au fonctionnement en courant continu.

On constate que les densités d'électrons et d'ions sont très proches, respectant la quasineutralité du plasma. Le plasma est très dense dans une zone bien précise, correspondant à la zone où le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique. Cette zone, appelée zone de champs croisés, correspond à celle qui a été étudiée dans le modèle OD, dite également région d'ionisation (RI). En suivant une symétrie de révolution autour de l'axe vertical on retrouve la forme de demi-tore visible dans les plasmas magnétron. C'est cette forte densité locale de plasma qui est à l'origine de l'érosion non-uniforme de la cible et qui génère le profil d'érosion (« race track », en anglais). D'après ces résultats, cette piste d'érosion doit se situer entre 3 et 5.5 cm de rayon. Dans le cas du modèle OD, la piste d'érosion a été estimée entre 2 et 6 cm de rayon (chapitre 2, section 2.3) de façon à être cohérent avec la densité électronique mesurée expérimentalement (chapitre 1 §1.2). Les résultats restent globalement proches.

De plus, la gaine est bien visible sur la figure 3.6 (~2 mm d'épaisseur). En effet, sur la figure 3-6 (a), la densité d'électrons est nulle près de la cible. Une barrière nette se forme entre la zone vide d'électrons et la zone fortement ionisée (RI). Au contraire, pour les ions (figure 3.6 (b)), un flux d'ions est visible dans cette zone sans électrons. Ceci correspond aux ions qui sont accélérés par la chute cathodique et qui vont pulvériser la cible conduisant à son érosion.



Figure 3.7 : Distribution 2D de la densité ionique (a) moléculaire et atomique (b) avec les mêmes conditions que la figure 3.6.

La figure 3.7 présente les densités d'ions  $N_2^+$  et  $N^+$ . Les échelles des barres de couleur sont différentes : de 0 à  $3.10^{16}$  m<sup>-3</sup> pour la figure 3-7 (a), contre 0 à  $4.10^{15}$  m<sup>-3</sup> pour la figure 3-7 (b), soit un peu moins d'une décade d'écart. L'écart d'échelle est déterminé de façon à ce que les deux figures soient similaires sur l'échelle de couleurs, de façon à mettre en avant la proximité dans la répartition spatiale des deux espèces. Comme attendu, la densité de N<sup>+</sup> est bien plus faible que celle de  $N_2^+$  mais sa répartition dans le plasma est similaire. Pour faire un parallèle avec les résultats du modèle OD, où le rapport de densité entre  $N_2^+$  et N<sup>+</sup> est de 19, ce résultat-ci montre un rapport de densité d'environ 9 (en effectuant la somme des particules de  $N_2^+$  et de N<sup>+</sup> dans la zone de forte ionisation, qui correspond à la zone d'étude du modèle OD). Les résultats ne sont pas identiques mais le modèle OD est basé sur l'hypothèse que le plasma est homogène, ce qui n'est pas représentatif des résultats présentés ici. Sous réserve de cet écart, les deux résultats sont proches et satisfaisants.

#### 3.2.2. Potentiel plasma

Le potentiel du plasma est présenté figure 3.8, et il avoisine 10 V dans la région de diffusion (RD), à l'extérieur du piège magnétique. La région fortement ionisée (RI) n'est pas au même potentiel que le cœur du plasma (caractérisé par un gradient de potentiel nul), celle-ci se situe à environ -20 V. Le fait qu'il y a une chute de potentiel sur la zone d'ionisation traduit bien la présence d'un champ électrique axial qui est à l'origine des ionisations. Il traduit un chauffage ohmique des électrons. Ce champ peut s'expliquer également par la résistance introduite par la barrière magnétique au transport des électrons de la RI vers l'anode (substrat). Plus le champ magnétique est fort, plus la résistance est grande et plus la chute de tension est importante. Dans un magnétron conventionnel et équilibré (balanced en anglais) la majeure partie de la tension se retrouve sur la gaine et environ 10% sur la zone d'ionisation, ce qui semble être le cas pour la situation simulée ici.



Figure 3.8 : Distribution 2D calculé du potentiel plasma dans le réacteur avec les mêmes conditions que pour la Fig. 3.6.

# **3.2.3.** Fonction de distribution en énergie des électrons et température électronique

La figure 3.9 présente la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) situés entre 3 mm et 1 cm de hauteur, les FDEE étant calculées par tranche de hauteur. Cette tranche de hauteur correspond à la zone fortement ionisée. La FDEE présente des caractéristiques similaires à celle obtenue avec le modèle OD (chapitre 2 § xx). La queue de distribution présente un pic, dû aux électrons secondaires qui n'ont pas subi de collisions et ont acquis toute l'énergie potentielle disponible. Les pertes d'énergie sur les seuils d'excitation et d'ionisation sont peu visibles.

La prise en compte de sections efficaces intégrales et non des processus d'interaction discrets conduit à un lissage de la FDEE, visible sur la Fig. 3.9, qui diffère de celle obtenue par le modèle collisionnel radiatif (Fig. 2.13).

Cette FDEE nous permet de calculer une température électronique équivalente, en calculant la moyenne de cette distribution *via* l'équation (3.21), soit  $T_e = 4.9 \text{ eV}$ .



Figure 3.9 : Fonction de distribution en énergie des électrons sur l'ensemble du volume simulé avec les mêmes conditions que pour la Fig. 3.6.

#### 3.2.4. Maillage optimisé

La longueur de Debye locale peut être calculée *via* la température électronique obtenue et la densité électronique locale. Etant donné que les densités dans le plasma peuvent évoluer lorsque la cible est alimentée en RF, un facteur 1.5 est rajouté à la densité électronique obtenue afin d'assurer une marge pour la condition de stabilité du modèle (section 3.1.3.a).



Figure 3.10 : (a) Distribution 2D de la longueur de Debye avec la taille des mailles indiquée selon la zone (en noir). Conditions identiques à la Fig. 3.7. (b) Aperçu du maillage optimisé utilisé par la suite pour le modèle 2D.

La figure 3.10(a) présente la distribution 2D de la longueur de Debye calculée dans le réacteur, avec la cible polarisée à -200 V correspondant à une excitation en courant continu du plasma. Le nombre de couleurs employées sur l'échelle de la légende (Fig. 3.10(a)) est drastiquement réduit afin de mieux rendre compte des différentes zones. La longueur de Debye maximale est fixée à 300  $\mu$ m par souci de simplicité. Les pas de maillage  $\Delta x$  ( $\Delta y$ ) sont choisis en fonction des longueurs de Debye maximales correspondant aux différentes régions observées. Autrement dit, pour  $\Delta x$ , on regarde les valeurs de longueur de Debye pour des valeurs fixes de x, de même pour  $\Delta y$  selon y. Ainsi, le pas  $\Delta x$  sera plus faible sous la

zone de champs croisés (entre 3 et 5.5 cm) tandis que le pas  $\Delta y$  sera plus faible pour les basses valeurs de hauteur (proche cible). Le détail des dimensions de maille choisies pour chaque tranche est indiqué sur cette figure (texte en noir). La figure 3.10(b) présente le maillage obtenu. Par souci de clarté, tous les nœuds ne sont pas représentés.

# 3.3. Résultats avec alimentation radiofréquence

La modélisation en considérant l'excitation en radiofréquence doit permettre, en plus de la description spatio-temporelle du plasma, d'obtenir la tension d'autopolarisation. Les résultats obtenus en DC (direct current en anglais) dans la partie précédente sont employés comme condition initiale, au démarrage de la simulation RF. Ceci permet de commencer la simulation avec un plasma déjà adapté au champ magnétique présent. On impose une tension pic-à-pic de 400V (200V d'amplitude) et on choisit d'imposer au démarrage une tension d'auto-polarisation initiale de -100 V, soit une oscillation entre -300 V et +100 V du potentiel sur la cible. Lors de l'évolution temporelle du plasma et des courants calculés par le modèle, la tension continue s'auto-ajuste de façon à égaliser les courants à la cathode, conforme à l'Eq. (3.27).

## 3.3.1. Tension d'auto-polarisation

La tension d'auto-polarisation est recalculée après chaque période du signal. Durant une période, les quantités d'ions et d'électrons arrivant à la cible sont sommées, incluant les émissions d'électrons secondaires, *via* la formule :

$$\sum_{T_{RF}} Q = Q_{ion} + Q_{\acute{e}lectrons\_secondaires} - Q_{\acute{e}lectrons}$$
(3.27)

Si  $\sum_{T_{RF}} Q > 0$ , alors il y a trop d'ions allant à la cible et la tension d'autopolarisation est augmentée. Dans le cas où la somme est négative, le potentiel est réduit (tension encore plus négative) pour attirer davantage d'ions et freiner les électrons. La stabilisation est considérée lorsque la tension d'autopolarisation n'évolue plus que de 2 V après une période de signal (soit 1% de la tension pic-à-pic). Cependant, le plasma n'est pas encore forcément adapté au changement de tension d'autopolarisation et une dizaine de périodes sont attendues avant d'affirmer avoir obtenu la stationnarité. Notons qu'une condition stationnaire en RF consiste à obtenir une suite de variations des paramètres plasma, en 2D, qui se répète à l'identique, si on décale le temps d'une période RF (soit 73 ns environ).

L'évolution de la tension d'autopolarisation en fonction de l'itération est présentée dans la figure 3.11. La simulation se stabilise à une tension d'autopolarisation de -188V, soit des

tensions pics de -388V et 12V. Comme attendu, la cible est polarisée négativement la majeure partie de la période RF.



Figure 3.11 : Evolution de la tension d'auto-polarisation en fonction du nombre d'itérations dans le modèle 2D.

#### 3.3.2. Evolution des densités et du potentiel plasma

#### a) Densité électronique

La figure 3.12 présente l'évolution de la densité des électrons en fonction du temps et de la tension, sur une période, sur 1 cm de hauteur par rapport à la cible. Rappelons que cette région correspond à la zone d'ionisation où l'effet magnétron est le plus fort. Par souci de clarté, la tension de la cible est précisée, ainsi que le moment de la période RF.

L'évolution de la frontière abrupte de la densité électronique côté cible montre une oscillation de la gaine avec la tension. Cette oscillation est liée à la variation de la différence de potentiel entre le plasma et la cible durant une période RF.

La loi de Child-Langmuir permet d'expliquer ce phénomène [49]. Considérons un écoulement d'ions allant d'un point A au potentiel  $V_A$  à un point B au potentiel  $V_B$ , issu d'un plasma quasi-neutre. Cet écoulement respecte plusieurs équations : équation de Poisson, conservation de la charge, de l'énergie et de l'entropie. On observe ainsi deux tendances :

- Une tendance à l'écoulement suivant la chute de potentiel entre les deux électrodes ;
- Une tendance opposée à l'écoulement à cause de la charge d'espace créée par les particules extraites.



Figure 3.12 : Distribution 2D détaillée sur la région d'ionisation (1 cm de hauteur) de la densité électronique (en m<sup>-3</sup>) à différents instants d'une période RF.

Ces deux tendances conjuguées admettent une densité de courant maximale. La loi du courant limite de Child-Langmuir définit la densité de courant maximale d'ions pouvant s'écouler entre A et B :

$$J_{CL} = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2q}{m_i}} \frac{V^{3/2}}{d_{CL}^2}$$
(3.28)

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide, q la charge élémentaire,  $m_i$  la masse de l'ion, V et  $d_{CL}$  respectivement la différence de potentiel et la distance entre A et B. Pour notre problème, V correspond à la tension de la cathode et  $d_{CL}$  à l'épaisseur de la gaine.

Par ailleurs, la densité de courant d'ions peut aussi être définie par le critère de Bohm :

$$J_i = q n_e \sqrt{\frac{k_b T_e}{m_i}} \tag{3.29}$$

Avec  $n_e$  la densité d'électrons à la bordure de la gaine,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T_e$  la température électronique.

En combinant ces deux équations et en isolant la longueur de gaine, on obtient :

$$d_{CL}^{2} = \frac{4}{9} \varepsilon_{0} \sqrt{\frac{2q}{k_{b} T_{e}}} \frac{V^{3/2}}{q n_{e}}$$
(3.30)

$$d_{CL}^{2} = \frac{4}{9} \frac{\varepsilon_{0} k_{b} T_{e}}{q^{2} n_{e}} \sqrt{\frac{2q^{3} V^{3}}{(k_{b} T_{e})^{3}}}$$
(3.31)

$$d_{CL} = \frac{2}{3} \lambda_d \left(\frac{2qV}{k_b T_e}\right)^{3/4}$$
(3.32)

L'épaisseur de la gaine est donc proportionnelle à la longueur de Debye et à la différence de potentiel entre le plasma et la paroi. Ici, la cible a un potentiel oscillant durant la période RF, ce qui entraîne un changement périodique dans l'épaisseur de la gaine.

Enfin, des électrons sont chassés de la gaine lorsque le potentiel est très négatif.

#### b) Densité ionique

La figure 3.13 montre l'évolution temporelle des distributions 2D de la densité ionique près de la cible (sur 1 cm de hauteur), toujours dans la région d'ionisation. Sur une même période radiofréquence, on distingue peu d'évolution. Contrairement aux électrons où la densité oscille en bordure du plasma et où le flux d'électrons dépend de la tension, les ions ne sont pas affectés par le changement de tension à cause de leur forte inertie. Le flux d'ions vers la cible est constant.

En effet, la réponse des ions et des électrons à une perturbation électromagnétique est traduite par la fréquence plasma (équation 3.23). Avec une densité électronique de  $2x10^{16} \text{ m}^{-3}$ , d'après les résultats obtenus ci-dessus, on obtient  $f_{pe} = 1.3 \text{ GHz}$  et  $f_{pi} = 5 \text{ MHz}$ . La fréquence plasma ionique est proche de la fréquence employée pour le signal RF (13.56MHz) mais demeure inférieure. Aussi, les ions ne « perçoivent » pas l'oscillation du potentiel ; mais suivent un signal moyen, correspondant à la moyenne du signal RF émis, autrement dit : la tension d'autopolarisation. Les ions pulvérisent alors la cible avec une énergie correspondant à la différence de potentiel entre le plasma et la tension d'autopolarisation. Ce fait est montré dans la partie 3.3.3.a. Au contraire, les électrons peuvent suivre cette oscillation sans entrave car leur fréquence propre est bien supérieure à celle d'excitation du plasma.

# c) Potentiel dans le plasma et FDEE

Le suivi du potentiel en fonction de la tension à la cathode est présenté figure 3.14. Le potentiel au cœur du plasma semble peu évoluer tandis que le potentiel de la cible oscille fortement. Ce résultat est la représentation de l'efficacité de l'écrantage du plasma de la variation du potentiel ou plus précisément du champ électrique proche de la cathode (champ de gaine). On parle alors d'un couplage capacitif, caractéristique du fonctionnement des magnétrons en RF.

Enfin, la différence de potentiel entre la cible et le plasma change constamment. Le flux d'ions n'étant pas affecté par la fluctuation RF, ceux-ci pulvérisent en continu la cible, provoquant aussi l'émission d'électrons secondaires. Selon le moment où ces électrons secondaires sont émis, ils peuvent gagner beaucoup d'énergie, affectant ainsi la queue de distribution (figure 3.15). On note, toutefois, que la majorité d'électrons de la RI gardent une distribution en énergie presque équivalente, entre le moment où la cible est très négative (fig. gauche) et celui où la cible devient positive (fig. droite).



Figure 3.13 : Distribution 2D détaillée sur la région d'ionisation (1 cm de hauteur) de la densité ionique (en m<sup>-3</sup>) à différents instants d'une période RF.



Figure 3.14 : Distribution 2D détaillée du potentiel plasma (en V) à différents instants d'une période RF.



Figure 3.15 : Fonction de distribution en énergie des électrons à deux instants de période RF différents. Gauche : V<sub>cath</sub> = -377 V. Droite : V<sub>cath</sub> = 2 V.

#### 3.3.3. Pulvérisation de la cible

Le modèle 2D suit les trajectoires des ions depuis leur création, jusqu'à leur impact sur la cible, pour la majeure partie d'entre eux, où ils induisent la pulvérisation de celle-ci. Il est possible d'extraire du modèle des détails concernant la statistique de pulvérisation, tant au niveau de l'énergie des ions que de la zone de pulvérisation de la cible.

## a) Energie et angle de pulvérisation des ions incidents

En DC, les ions viennent pulvériser la cible avec une énergie avoisinant la tension DC appliquée à la cathode. Dans le cas de la RF, les ions ne sont pas affectés par le signal RF et suivent la tension d'auto-polarisation, comme expliqué dans la section 3.3.1. La figure 3.16 présente la quantité d'ions atteignant la cible, en fonction de leur énergie et de leur position radiale, issue du modèle 2D.



Figure 3.16 : Quantité d'ions en fonction de leur énergie et de leur position radiale sur la cible au moment de l'impact.

La majorité des ions est regroupée en un faisceau d'énergie avoisinant la différence de potentiel entre le plasma et la tension d'auto-polarisation et est situé sous la zone fortement ionisée du plasma (entre 3 et 6 cm de rayon). Les ions parvenant à la cible avec une énergie plus faible sont ceux créés dans la chute cathodique par es électrons secondaires.

Les quelques ions avec une énergie bien supérieure à la tension d'autopolarisation ont pour origine un mauvais traitement des données et ne doivent pas être considérés.

On peut aussi observer les ions incidents en fonction de leur vitesse sur les deux axes x et y, figure 3.17. Les mêmes constatations que dans la figure 3.16 sont faisables, hormis la présence de deux faisceaux distincts. Cette nouveauté provient du fait que deux types d'ions viennent pulvériser la cible :  $N_2^+$  et  $N^+$ . Les deux ions n'ont pas la même masse et n'ont donc pas la même vitesse pour la même énergie. On observe aussi des écarts en vitesse radiale, montrant que les ions n'arrivent pas tous suivant une direction normale à la cible.



Figure 3.17 : Histogramme des ions en fonction de leur vitesse radiale (parallèle à la cible) et axiale (perpendiculaire à la cible)

Ces résultats permettent d'étudier l'angle d'incidence des ions sur la cible en fonction du rayon (figure 3.18). L'incidence nulle correspond à la normale à la cible. Incidence positive signifie que l'ion arrive depuis une position plus proche du centre (r = 0) et incidence négative d'une position plus proche du bord de la cible. La majorité des ions forment un faisceau sous la zone de forte ionisation et arrivent sur la cible avec une incidence normale. Cependant, hormis quelques divergences sous la zone de champs croisés, on remarque surtout que les ions arrivent avec des incidences non-nulles lorsqu'ils pulvérisent le centre et le bord de la cible. L'angle d'incidence, positif pour les ions impactant le bord de cible, et négatif pour ceux qui viennent pulvériser le centre, semble montrer que ces ions ont pour origine la zone périphérique de la région d'ionisation où la composante radiale du champ

électrique commence à être significative. Ceci est perceptible sur la figure 3.14 où un gradient de potentiel est présent sur l'axe radial, dans la zone de forte densité. Néanmoins, on peut simplifier l'analyse en considérant que la majorité des ions arrivent avec une incidence quasi-nulle sur la cible.



Figure 3.18 : Quantité d'ions en fonction de leur angle d'incidence et de leur position d'impact sur la cible

#### b) Fonction de distribution de pulvérisation

En recensant le rayon auquel les ions arrivent sur la cible, on peut obtenir une distribution du nombre d'ions pour chaque rayon de la cible par unité de temps (figure 3.19). On constate que cette distribution a une forme proche d'une gaussienne, centrée sous la zone de forte ionisation du plasma.

En employant SRIM [37] pour calculer les taux de pulvérisation de la cible (chapitre 2, 2.2.6) et en considérant une énergie correspondant à la tension d'auto-polarisation (soit 188 eV), il est possible de remonter à une distribution radiale des espèces pulvérisées (figure 3.20). L'énergie des ions étant globalement focalisée en un faisceau dans l'espace des énergies, les profils d'ions incidents et d'atomes éjectés sont très similaires.

Cette courbe trouve directement son intérêt dans le modèle 3D présenté ultérieurement (chapitre 4) car celui-ci nécessite la distribution radiale des espèces pulvérisées en donnée d'entrée.



Figure 3.19 : Distribution radiale de la position des ions incidents sur la cible



Figure 3.20 : Distribution radiale de la matière pulvérisée depuis la cible

Cette distribution permet de tracer une carte d'érosion de la cible. En effet, on peut assimiler la quantité de matière éjectée de la cible à l'érosion de la cible. L'érosion est ici quantifiée, en normalisant cette fonction de distribution entre 0 et 1, et est représentée sur la figure 3.21. Une piste d'érosion est clairement visible, montrant la problématique des cibles des magnétrons dans des configurations similaires à celle présentée. En effet, on constate bien la présence d'une piste d'érosion, et donc d'une zone peu pulvérisée, signifiant que le rendement de pulvérisation de la cible est affecté par la présence du champ magnétique. On peut évaluer ce rendement de pulvérisation de la cible (efficacité

d'utilisation de la matière) en considérant la proportion de la surface de la cible avec une érosion supérieure à la mi-hauteur de la courbe (Fig. 3.20). Ceci correspond à une zone située entre 31 mm et 56 mm, soit une surface de 42% de la surface totale de la cible. Ce résultat met en avant la perte en matière lors de l'emploi d'un tel champ magnétique. De manière générale, si la vitesse de dépôt augmente avec la présence d'un champ magnétique (par augmentation de la densité électronique et donc de la pulvérisation), le rendement d'utilisation de la cible est contraint par la forme du champ magnétique.



Figure 3.21 : Carte de l'érosion de la cathode, selon la distribution spatiale des espèces éjectées de la cible, issue de la distribution ionique modélisée.

# 3.4. Discussions

Le modèle 2D permet de simuler le déplacement des ions et des électrons au sein du réacteur de dépôt et fournit le potentiel du plasma à chaque instant de la période RF ainsi que la variation de la fonction de distribution en énergie des électrons avec une excellente résolution spatiale et temporelle. En revanche, seulement cinq réactions sont prises en compte, à travers une cinétique simplifiée. Il s'agit des collisions : élastiques électron-azote, excitations ro-vibrationnelles et électroniques, l'ionisation en N<sub>2</sub><sup>+</sup> et l'ionisation dissociative en N<sup>+</sup>. Les résultats du modèle 0D (chapitre 2) ont montré que l'ion N<sup>+</sup> est en grande majorité formé par l'ionisation dissociative d'azote moléculaire, ce qui a permis de négliger l'ajout d'azote atomique dans le modèle, comme composante du gaz neutre. En revanche, deux espèces ioniques sont considérées dans le plasma, N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sup>+</sup>.

Deux conditions ont été étudiées : à -200 V DC et en RF à  $V_{pp}$  = 400 V. La première étude a eu pour intérêt de tester le modèle et d'optimiser le maillage. Les résultats ont montré que le

degré d'ionisation est plus important dans une zone située entre 30 et 60 mm de rayon, à moins d'un centimètre de hauteur de la cathode. Cette zone est représentative d'un tore de plasma tel qu'il a été évoqué dans le cadre du modèle 0D. Le degré d'ionisation étant plus important, la densité d'électrons est plus élevée dans cette zone, entraînant un grand nombre d'excitations et donc d'émissions de photons par transition radiative. Cette région correspond à la « zone de champs croisés », conformément à ce qui était attendu.

Il est possible de comparer la densité électronique obtenue numériquement avec les mesures de densité électronique effectuées avec la sonde hairpin (chapitre 1, section 1.2.4). L'évolution de la densité électronique en fonction de la hauteur, à 45 mm de rayon sur la cible (comme pour les mesures expérimentales), est confrontée aux mesures par sonde hairpin dans le cas 1 Pa (figure 3.22). On constate que la densité électronique obtenue est plus faible que celles mesurées mais demeure néanmoins du même ordre de grandeur. Son maximum est à 2x10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup>, contre 4 à 8x10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup> pour les résultats expérimentaux. De plus, la hauteur de la zone la plus dense est à 4 mm numériquement, et comprise entre 5 et 10 mm expérimentalement. On peut formuler cependant une remarque sur ces différences. Le champ magnétique employé dans le code est une approximation de celui du réacteur expérimental. Or, la zone de forte densité électronique se situe dans la zone de champs croisés, ce qui implique que le champ magnétique est fortement impliqué dans la position de la zone de densité électronique maximale dans le réacteur. Par ailleurs, la sonde hairpin est relativement longue ce qui peut être la source de possibles erreurs.

Malgré ces écarts, les ordres de grandeur sont similaires. De plus, l'étude numérique permet de rendre compte de la décroissance de densité électronique dans la gaine entre le plasma et la cible, zone non accessible à la mesure expérimentale.



Figure 3.22 : Comparaison de la densité électronique à 4.5cm de rayon (au dessus de la piste d'érosion) et 1 Pa entre le résultat numérique du modèle OMAPIC (courbe noire) et les mesures effectuées avec la sonde hairpin.

Le rapport des densités des ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sup>+</sup> obtenu par modélisation 2D est  $n_{N_2^+}/n_{N^+} \approx 10$ . Les résultats du modèle 0D ont présenté un rapport de 19. La simplification de la cinétique réactionnelle dans le modèle 2D a un impact sur la fonction de distribution en énergie des électrons. En effet, on considère seulement certains seuils d'énergie et non toute une gamme de seuils d'énergie. Ceci implique que la FDEE diffère dans les deux modèles, comme on peut le voir en comparant les figures 2.15 et 3.15, où la première figure présente une courbe moins lisse sur les basses énergies.

Les fonctions de distribution en énergie des électrons montrent une température électronique équivalente autour de 5 eV. La queue de distribution montre des caractéristiques très différentes dans les cas DC et RF. En DC, un pic est visible à l'énergie correspondant à la tension de décharge (soit environ la tension de la cible). En RF, ce pic n'est pas stable. Il est explicable par le fait que lors de la polarisation très négative de la cible durant une période RF, une population très énergétique d'électrons pénètre le plasma et par la suite, dans la seconde partie de la période, cette population ionise et perd son énergie par collisions inélastiques, mais garde un aspect de faisceau décalé vers les énergies plus basses (de 200 eV environ). Ainsi, la queue de distribution dépend du signal RF appliqué.

Les résultats du modèle en condition radiofréquence présentent une tension d'autopolarisation de -188V pour une tension pic-à-pic de 400V et mettent en avant un comportement différent entre les densités d'ions et d'électrons. Les ions, ayant une fréquence plasma inférieure à la fréquence du signal RF (13.56MHz) ne perçoivent pas les changements de champ électrique et sont continuellement accélérés vers la cible, essentiellement, par le champ moyen. Ces ions arrivent à la cible, pour leur grande majorité, avec une énergie correspondant à la différence de potentiel entre le plasma et la tension d'autopolarisation. Les électrons ont une fréquence plasma bien plus grande que celle du signal RF et peuvent donc suivre les oscillations du champ électrique. La longueur de la gaine est impactée et le flux d'électrons vers la cible n'est pas constant. Ces phénomènes sont bien connus théoriquement [50] et simulés correctement par le modèle.

La dernière partie de l'étude du modèle 2D est consacrée à la pulvérisation de la cible par les ions. Il s'avère que la grande majorité des ions arrive sur la cible directement depuis la zone de champs croisés. Si la plupart des ions pulvérise la cible sous cette zone, avec une incidence normale, on dénombre aussi de la pulvérisation plus près du centre et du bord de la cible, avec des angles d'incidence non-nulle. Ces angles révèlent que ces ions proviennent plus particulièrement de la périphérie de la zone de champs croisés. Cependant, on peut émettre l'hypothèse que les ions arrivent majoritairement sous la zone de champs croisés, avec une incidence nulle. De plus, les ions arrivent majoritairement sous la forme d'un flux compact (faisceau) d'énergie 188 eV.

On peut donc approximer les résultats en faisant l'hypothèse que les ions arrivent à la cible avec une incidence nulle et une énergie constante de 188 eV. Ce résultat est important dans

le cadre du choix des données d'entrées pour le modèle 3D concernant le transport des espèces pulvérisées, développé au chapitre suivant (chapitre 4).

Enfin, le modèle 2D permet de calculer l'érosion de la cible. La position de la piste d'érosion est liée à celle de la zone où le plasma est le plus dense. Or, celle-ci est dépendante du champ magnétique, et située à l'aplomb de la zone de champs croisés. Le modèle est capable de fournir la largeur de la piste d'érosion en fonction du champ magnétique employé.

Malgré ces résultats intéressants, on peut les considérer sous un angle critique. Tout d'abord, l'une des données d'entrée les plus importantes, le champ magnétique employé est représentatif de celui du réacteur de référence, mais n'est pas rigoureusement identique ce qui engendre des erreurs dans la position de la zone de champs croisés. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques est affectée par l'éventuel écart de champ magnétique.

Ensuite, la cible utilisée expérimentalement est diélectrique, ce qui explique l'emploi d'un générateur RF afin de neutraliser les charges déposées à sa surface lors d'une période. Or, le dépôt de charge sur la cible n'est pas considéré ici, par manque de temps pour développer cette approche numérique. Cet aspect peut avoir son importance car les flux d'ions et d'électrons sont compensés localement, sur une période RF, mais les charges ne se déposent pas nécessairement au même endroit sur la cible, et la distribution radiale de la charge surfacique rentre en ligne de compte. Les ions tendent initialement à impacter la cible directement sous la zone de champs croisés, tandis que les électrons auraient plutôt tendance à rester piégés le long des lignes de champ magnétique et à les suivre jusqu'à ce qu'elles croisent la cible (au centre et au bord). Le champ électrique s'en verrait affecté, avec des charges positives s'accumulant entre 3 et 6 cm de rayon et des charges négatives sur le reste de la cible. La zone d'érosion pourrait s'en trouver modifiée à la surface. Le dépôt de charge sur la cible pourrait donc modifier sa pulvérisation. Cet aspect serait une étude intéressante à mener afin de mieux comprendre l'impact de la nature diélectrique de la cible sur sa pulvérisation.

Le modèle 2D est cependant suffisamment fiable pour fournir des données utiles pour l'étude du transport des espèces pulvérisées dans le plasma (code 3D).
## Chapitre 4 : Modèle 3D sur le transport des atomes pulvérisés

Le dernier modèle employé dans le cadre de cette thèse décrit le transport des espèces pulvérisées. OMEGA (Orsay MEtal transport in GAses) est un modèle 3D développé par Daniel Lundin [51]. Il traite la trajectoire des espèces pulvérisées depuis la cible, prenant en compte les collisions élastiques entre les espèces pulvérisées et le gaz plasmagène. Les atomes en provenance de la cible sont éjectés aléatoirement (selon des fonctions de distributions prédéfinies) et traités un à un, par une approche Monte Carlo. Le modèle s'attache à suivre la trajectoire de la particule et à étudier le dépôt obtenu, d'un point de vu cinétique (position et vitesse).

Le modèle OMEGA fonctionne sur la statistique, la solution étant approchée et s'améliorant avec le tirage d'un grand nombre de particules (atome) test. Son intérêt est de pouvoir gérer un très grand nombre d'atomes, indépendamment les uns des autres. Ceci permet d'obtenir des résultats satisfaisants en peu de temps (quelques heures pour un grand nombre d'atomes, quelques minutes pour une faible statistique).

## 4.1. Etapes du modèle

Le modèle OMEGA exploite l'approche Monte Carlo dans l'espace réel (3D) et traite du transport des atomes pulvérisés. Il a été développé pour une décharge magnétron fonctionnant en courant continu et a permis la comparaison directe entre les résultats numériques et expérimentaux de la fonction de distribution en vitesses pour les atomes de titane [51].

Une des hypothèses est l'absence d'interaction des espèces pulvérisées entre elles, mais seulement avec le gaz plasmagène. Sur la base des résultats obtenus aux chapitres précédents, avec les autres modèles (OD, 2D), l'interaction des particules pulvérisées avec les ions du plasma peut être également négligée.

Par souci de simplicité, le gaz est supposé constitué de corpuscules indivisibles, comme les « atomes »<sup>1</sup>. Autrement dit, la dissociation des molécules d'azote (N<sub>2</sub>), le cas traité ici, est considéré impossible par interaction avec les atomes pulvérisés et, d'autre part ces molécules sont assimilées à des sphères, ayant un comportement similaire à celui d'atomes.

Dans notre cas, l'enceinte abritant la cathode magnétron est considérée comme un cylindre de hauteur  $Z_{max}$  = 10 cm (distance cible-substrat) et de rayon  $R_{max}$  = 12cm. Le rayon employé ici correspond à l'espace disponible entre le centre de la cible et les parois les plus proches

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le mot « atome » vient du grec "ATOMOS", qui signifie indivisible, insécable.

dans le réacteur Alcatel du CEA/LETI (figure 4.1), la croix de séparation étant distante de 12cm au plus court du centre de la cible. Ce rayon  $R_{max}$  est symbolisé sur la figure 4.1 par un cercle rouge.

Cette configuration géométrique de cylindre ne correspond pas exactement à celle du réacteur (plus proche d'un quart de cylindre) mais nous faisons l'hypothèse que les atomes diffusant en dehors d'un rayon de 12 cm par rapport à l'axe central sont perdus pour le dépôt. Enfin, la cible a un rayon de 7.5 cm.



Figure 4.1 : Vue de dessus d'un shémaschéma représentant la disposition des cibles dans le réacteur du CEA/LETI. R<sub>c</sub> représente la rayon de la cible et R<sub>max</sub> le rayon jusqu'aux parois considérée dans le modèle, représenté en rouge)

Dans le modèle, exploitant une approche Monte Carlo, chaque atome est éjecté individuellement de la cible et sa trajectoire est suivie jusqu'à sa disparition, avant de passer à l'atome suivant. L'atome subit des collisions avec le gaz neutre et les électrons du plasma (dont les caractéristiques sont celles obtenues par le modèle OMAPIC 2D – Chapitre 3) jusqu'à ce qu'il atteigne une paroi ou qu'il soit ionisé. Les différentes étapes détaillées cidessous sont répétées pour tous les atomes.

### 4.1.1. Spécification des caractéristiques initiales pour l'atome pulvérisé.

Cette section présente les choix d'une position de pulvérisation en coordonnées polaires (r,  $\theta$ ) – converti ensuite en coordonnées cartésiennes 3D pour les besoins du modèle, d'une énergie initiale lors de l'éjection de la cible induite par la pulvérisation ( $E_p$ ) et d'un angle de pulvérisation par rapport à la normale à la cible ( $\varphi$ ).

La position radiale (rayon r) est déterminée à partir du profil de pulvérisation obtenu numériquement, avec le modèle 2D étudié (chapitre 3, section 3.3.3.b), figure 3.20. Dans le

modèle OMEGA, le rayon de la cible ( $R_c$ ) est divisé en 27 points de maille. Chaque segment (entre deux nœuds de maillage) possède une probabilité d'être sélectionné *via* un nombre aléatoire, selon le profil de pulvérisation. Pour cela, on associe à chaque segment une valeur correspondante à la somme des quantités d'atomes pulvérisés sur ce segment (d'après le profil de pulvérisation) et sur les segments précédents. Les segments proches du centre et du bord de la cible ont ainsi des valeurs associées plus faibles que les segments intermédiaires. Ces valeurs sont ensuite divisées par l'intégrale du profil de pulvérisation, les normalisant entre 0 et 1. Un second nombre aléatoire permet de déterminer la position de l'atome dans ce segment, considérant égales les probabilités de positionnement au sein du segment. Ceci fournit la position radiale de l'atome sur la cible. L'angle  $\theta$  sur la cible est déterminé à l'aide d'un troisième nombre aléatoire entre 0 et  $2\pi$ , en considérant que la position azimutale est équiprobable, ou encore que le plasma est supposé homogène azimutalement (Fig. 3.21). Ces coordonnées polaires (r,  $\theta$ ) de la position de l'atome éjecté hors de la cible sont ensuite converties en coordonnées cartésiennes (x,y), permettant de traiter de manière plus aisée les collisions dans l'espace 3D.

L'énergie et l'angle de pulvérisation ( $E_p$  et  $\phi$ ) sont sélectionnés en considérant la fonction de distribution en énergie et la fonction de distribution angulaire des atomes composant la cible lors de leur pulvérisation. Le procédé employé est le même que pour la détermination du rayon r. Pour le cas précis traité dans cette thèse, les données sont discutées dans la section 4.2.

Ainsi, l'atome est éjecté à partir d'une position donnée (x,y), avec un angle à la normale de la cible  $\varphi$  et une énergie E<sub>p</sub>.

### 4.1.2. Temps de vol libre entre deux collisions et déplacement de la particule

Deux temps de vol non-collisionnels sont considérés : temps de vol libre entre deux collisions élastiques successives avec les « atomes » de gaz ( $t_{vol\_elas}$ , sous-section c) et temps de vol entre deux collisions inélastiques atome pulvérisé-électron ( $t_{vol\_inel}$ , sous-section d), processus prenant en compte le plasma. L'interaction avec le plasma est traitée par l'algorithme de collision nulle (*cf.* section 4.1.4). A la génération de la particule en provenance de la cible, ou après une collision, le temps de vol élastique est défini par la formule 4.1 ci-dessous :

$$t_{vol\_elas} = -ln(r) \frac{k_b T_g}{\sigma_{elas}(E_p) P \cdot \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}}} \times \frac{1}{V}$$

$$(4.1)$$

Avec *r* un nombre aléatoire entre 0 et 1,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du gaz,  $\sigma_{elas}(E_p)$  la section efficace de collision élastique entre l'atome à énergie  $E_p$  et le gaz, *P* la pression,  $M_1$  et  $M_2$  les masses respectives de l'atome pulvérisé et des particules du gaz et

*V* la vitesse de la particule (selon son énergie  $E_p$  et sa masse  $M_1$ ). L'obtention de la section efficace de collision élastique est décrite en partie 4.2.2. La formule 4.2 décrit le temps de vol inélastique :

$$t_{vol\_inel} = -\frac{ln(r)}{\nu_{max}} \tag{4.2}$$

avec *r* un nombre aléatoire entre 0 et 1 et  $v_{max}$  la fréquence maximale de collision électronatome pulvérisé, donnée par  $v_{max} = n_{max} \cdot \sigma_{max}(E) \cdot v_{max}(E)$ , où  $n_{max}$  représente la densité électronique maximale dans le plasma,  $\sigma_{max}$  la section efficace et  $v_{max}$  la vitesse de l'électron à l'énergie *E* à laquelle la fréquence de collision électron-atome pulvérisé est maximale. On ne considère ici que la section efficace d'ionisation de l'atome pulvérisé, la seule qui modifie sa nature. En effet, l'excitation n'a pas d'impact sur la trajectoire après collision ou le dépôt, contrairement à l'ionisation qui peut provoquer des changements dans la trajectoire de la particule (de balistique en déterministe guidée par le champ électromagnétique) et peut aussi modifier la réactivité de la particule vis-à-vis du dépôt.

A chaque pas de temps Monte Carlo  $\Delta t$  (généralement plus petit que les deux temps de collisions), la particule est déplacée en considérant sa position et son vecteur vitesse. Si lors du pas de temps il n'y a pas de collision, alors on soustrait  $\Delta t$  aux deux temps de vol non-collisionnels  $t_{vol\_elas}$  et  $t_{vol\_inel}$ . Quand la quantité restante est inférieure au pas Monte Carlo ( $\Delta t$ ), alors la particule est déplacée pendant cette fraction de temps et la routine de collision est interrogée. Puis, suivant le type de collision, un nouveau temps de vol non-collisionnel est tiré aléatoirement et la particule est déplacée jusqu'à la fin du pas de temps  $\Delta t$ . Le traitement des collisions est présenté ci-après (sous-sections c et d).

#### 4.1.3. Collision élastique

Les collisions élastiques entre les atomes pulvérisés et le gaz sont basées sur des sections efficaces différentielles de diffusion, correspondant à la probabilité de collision selon l'énergie de l'atome pulvérisé, et l'angle de déflexion après la collision.

L'angle de déflexion  $\chi$  (scattering angle) est décidé aléatoirement, entre 0 et  $\pi$  par rapport à l'axe du vecteur vitesse du centre de masse du système atome pulvérisé-atome de gaz. Cet angle correspond à la déviation angulaire du centre de masse par rapport à son axe de déplacement (figure 4.2). Le paramètre d'impact  $\rho$  est calculé à l'aide d'une courbe le reliant à l'angle  $\chi$ , décrite dans la partie V.2. Ce paramètre d'impact représente la distance entre les deux atomes en interaction. Elle est de l'ordre de grandeur de l'Angström et permet le calcul de la section efficace de collision donnée par la formule  $\sigma_{elas} = \pi \rho(\chi)^2$ . C'est cette section efficace qui permet de calculer précisément le temps de vol entre deux collisions élastiques successives, dans la formule 4.1.



Figure 4.2 : Représentation de l'angle de déflexion  $\chi$  et du paramètre d'impact  $\rho$  lors d'une collision élastique atome-atome.

La collision traite le transfert d'énergie cinétique entre les atomes. Le vecteur vitesse de l'atome pulvérisé est connu dès le départ de la cible, mais pas celui de l'espèce gazeuse. Ainsi, une méthode pratique pour générer une distribution des vitesses Maxwellienne utilise la vitesse thermique moyenne du gaz,  $v_{th}$  calculée en considérant la formule 4.3, avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du gaz et  $M_g$  la masse des atomes/molécules du gaz.

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3k_b T_g}{M_g}} \tag{4.3}$$

Quatre nombres aléatoires entre 0 et 1 sont tirés ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  et  $r_4$ ). Les composants du vecteur vitesse  $\overrightarrow{v_g}$  de l'atome de gaz sont obtenus *via* les formules suivantes :

$$v_{gx} = v_{th} \cdot \sqrt{-\ln(r_1)} \cdot \cos(2\pi r_2)$$
 (4.4-a)

$$v_{gy} = v_{th} \sqrt{-ln(r_1)} \sin(2\pi r_2)$$
 (4.4-b)

$$v_{gz} = v_{th} \cdot \sqrt{-ln(r_3)} \cdot cos(2\pi r_4)$$
 (4.4-c)

Ceci nous permet de calculer le vecteur vitesse relative  $\overrightarrow{v_{rel}} = \overrightarrow{v_g} - \overrightarrow{v_p}$ , avec  $\overrightarrow{v_p}$  le vecteur vitesse de l'atome pulvérisé. Le transfert d'énergie est effectué via les équations formulées par Vincenti et Kruger [52], qui sont décrites formules 4.5 à 4.10, avec  $M_1$  et  $M_2$  respectivement la masse de l'atome pulvérisé et de l'atome du gaz, r un nombre aléatoire entre 0 et 1, et  $\overrightarrow{v_{p_n new}}$  le vecteur vitesse de l'atome pulvérisé après la collision. On introduit le vecteur  $\vec{K}$  qui pour simplifier la formule finale de  $\overrightarrow{v_{p_n new}}$ . Ces formules ont été obtenues en considérant la conservation de la quantité de mouvement en 3D et de l'énergie cinétique lors de la collision. Par souci pratique, on note les vecteurs sous la forme  $\vec{A} = A_x \vec{x} + A_y \vec{y} + A_z \vec{z}$ , avec  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  les vecteurs unité suivant un système cartésien.

$$\varepsilon = 2\pi r$$
 (4.5)

$$v_{rel\_fact} = \|\overrightarrow{v_{rel}}\| \cdot \sqrt{\overrightarrow{v_{rel}}^2 - v_{relx}^2}$$
(4.6)

$$K_{\chi} = \cos(\chi/2) \cdot \cos(\varepsilon) \sqrt{1 - \frac{v_{relx}^2}{v_{rel}^2}}$$
(4.7)

$$K_{y} = -\cos(\chi/2) \cdot \frac{v_{rely} \cdot v_{relx} \cdot \cos(\varepsilon) + \|\overline{v_{rel}}\| \cdot v_{relz} \cdot \sin(\varepsilon)}{v_{rel_fact}}$$
(4.8)

$$K_{z} = -\cos(\chi/2) \cdot \frac{v_{relz} \cdot v_{relx} \cdot \cos(\varepsilon) - \|\overline{v_{rel}}\| \cdot v_{rely} \cdot \sin(\varepsilon)}{v_{rel_{fact}}}$$
(4.9)

$$\overrightarrow{v_{p\_new}} = \overrightarrow{v_p} + \sin(\chi/2) \cdot \frac{2M_2}{M_1 + M_2} \cdot \left(\overrightarrow{v_{rel}} \cdot \sin(\chi/2) + \|\overrightarrow{v_{rel}}\| \cdot \overrightarrow{K}\right)$$
(.10)

Ainsi, ces calculs permettent d'obtenir le vecteur vitesse de l'atome pulvérisé après la collision. Le gaz étant considéré homogène, il n'y a pas d'impact sur celui-ci lors de la collision. L'énergie du gaz demeure constante, autrement dit on néglige les éventuels effets de chauffage du gaz par la matière pulvérisée de la cible.

#### 4.1.4. Collision inélastique

Dans le cas des collisions inélastiques, on ne considère que l'ionisation simple de l'atome pulvérisé. Les ionisations multiples sont négligées. L'excitation de l'atome est également négligée puisqu'elle n'affecte pas le transport de celui-ci au travers du plasma. En effet, dans le cas de l'excitation l'atome acquiert de l'énergie interne en modifiant ses orbitales électroniques, mais ne change ni sa trajectoire, ni sa charge (restant neutre). Dans cette interaction inélastique, il est vrai que la fonction de distribution en énergie des électrons est affectée par l'interaction avec les espèces pulvérisées, mais on considère que la distribution en énergie des électrons reste inchangée. En effet, les espèces pulvérisées sont minoritaires en phase gazeuse, au vu des écarts conséquents de densité (comme l'ont montré les résultats du modèle 0D (chapitre 2, section 2.4.1). Les espèces pulvérisées représentent bien moins de 1% et donc cette hypothèse est parfaitement justifiée.

Lors d'une collision inélastique entre un atome pulvérisé et un électron, la méthode de collision nulle est employée afin de décider si l'atome est ionisé. Pour cela, un nombre aléatoire r entre 0 et 1 est généré et la relation 4.11 ci-dessous doit être vérifiée, avec  $v_{max}$  la fréquence maximale de collision calculée précédemment et  $v(E) = n_e \cdot \sigma(E) \cdot v(E)$  avec  $n_e$  la densité électronique locale, E l'énergie de l'électron obtenue aléatoirement selon la fonction de distribution en énergie des électrons,  $\sigma(E)$  et v(E) respectivement la section efficace d'ionisation et la vitesse d'électron associée à E.

$$r < \frac{\nu(E)}{\nu_{max}} \tag{4.11}$$

La vitesse de l'électron correspond, ici, à la vitesse relative entre l'électron et l'atome pulvérisé. Si la relation 4.11 est satisfaite, alors l'ionisation a lieu. Dans le cas contraire,

l'atome pulvérisé n'est pas ionisé et garde son vecteur vitesse et un nouveau temps de vol avant la prochaine collision inélastique est estimé, correspondant au temps de vol initial auquel on a retiré le pas de temps  $\Delta t$ .

Dans le cas d'une ionisation, l'ion n'est plus suivi et un nouvel atome est éjecté de la cible. Négliger les effets des ions en provenance de la matière pulvérisée de la cible à la formation du dépôt peut être justifiée au vu du faible taux d'ionisation de ces espèces, d'après les résultats du modèle OD (chapitre 2, section 2.4.1).

## 4.1.5. Condition d'arrêt de trajectoire

Comme dans le cas d'une ionisation, la particule n'est plus suivie lorsqu'elle atteint une paroi  $(r > R_{max}, z < 0 \text{ ou } z > Z_{max})$ . Dans ce cas, la position de la particule est enregistrée, ainsi que son vecteur vitesse.

Par ce biais, il est possible de voir la proportion d'atomes se déposant sur le substrat, et celle perdue sur les parois. De plus, les résultats permettent d'étudier l'épaisseur relative du dépôt, l'énergie et la distribution en vitesse des atomes à leur arrivée (en négligeant l'énergie interne) sur le substrat.

La figure 4.3 résume l'algorithme employé pour le déplacement des atomes pulvérisés.



Figure 4.3 : Schéma logique de l'algorithme employé pour le déplacement des atomes dans le modèle OMEGA

## 4.2. Données d'entrée

Ces données dépendent de la situation simulée (nature de la cible, gaz plasmagène, pression, volume, densité plasma, etc.). On considère ici la pulvérisation du lithium et de l'oxygène, tous deux issus de la cible, traversant un gaz d'azote moléculaire. La précédente partie a décrit les nombreuses données qui sont nécessaires au bon déroulement du programme. Il faut ainsi définir :

- Les différentes fonctions de distributions pour la position de pulvérisation, l'angle d'éjection et l'énergie d'éjection ;
- Les sections efficaces de collisions élastiques entre l'espèce pulvérisée et le gaz ;
- Une carte (au moins 2D à symétrie cylindrique notre cas) de température électronique ou des fonctions de distribution en énergie des électrons et une carte de densité électronique, pour pouvoir calculer l'ionisation de l'espèce pulvérisée ;
- Une section efficace d'ionisation pour l'espèce pulvérisée.
- La densité de gaz plasmagène, autrement dit la température et la pression du gaz.

Certaines données ont déjà été obtenues par le biais des deux modèles précédents.

La température du gaz est considérée égale à 800K, température employée dans le cadre de l'étude sur le modèle 0D OBELIX (section 2.3). Les sections efficaces d'ionisation du lithium et de l'oxygène ont aussi été présentées (sections 2.2.2 et 2.2.3)

La fonction de distribution en énergie des électrons est fournie par le modèle 2D (figure 3.15), tout comme la carte de densité électronique et la distribution de la position de pulvérisation. Ces données sont moyennées sur une période RF, étant donné que les atomes pulvérisés sont lents (comme les ions) vis-à-vis des électrons du plasma et ne sont pas influencés par les changements de champ électrique induits par l'excitation RF.

# 4.2.1. Fonctions de distribution en énergie et d'angle d'éjection des atomes pulvérisés

Les fonctions de distribution en énergie des atomes pulvérisés et leur angle d'éjection sont des données dépendant du matériau pulvérisé et de la nature de l'ion incident, de son énergie et de son angle d'impact. Les résultats présentés dans la partie 3.3.3.a sur le modèle 2D de cette thèse ont montré que, la majorité des ions arrivaient avec une énergie aux alentours de 180 eV et une incidence normale à la cible, dans le cas d'une pression de 1 Pa et d'une alimentation RF avec tension pic-à-pic de 400 V. Or, dans le cas du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, les distributions en énergie et d'angle d'éjection ne sont pas connues. Pour pallier à ce problème, il est possible d'employer le logiciel TRIM pour évaluer ces distributions, avec les mêmes paramètres que ceux employés dans le modèle 0D pour estimer les coefficients de pulvérisation de la cible (partie 2.2.6). Les énergies de liaison de surface sont donc fixées à 1.76 eV pour Li, 3.27 eV pour P et 2 eV pour O. Les autres énergies (énergies de déplacement, etc.) sont paramétrées à 0.1eV. On pose ici l'approximation que les fonctions de distribution évoluent peu entre 180 et 200 eV d'énergie pour l'ion incident.

On pourra cependant se questionner sur la fiabilité des résultats étant donné qu'il est difficile de rendre compte dans TRIM de la nature pluri-élémentaire de la cible avec les données d'entrées employées. En effet, les diverses liaisons atomiques possibles rendent plus délicates la modélisation de la brisure de celles-ci. Ces résultats sont obtenus, il faut le rappeler, à des faibles énergies (~200 eV), domaine où TRIM est bien moins performant, étant développé initialement pour simuler le pouvoir d'arrêt des rayonnements de particules énergétiques (~MeV). Par souci de rigueur, il est donc préférable d'utiliser plusieurs distributions pour chaque atome et de comparer les résultats obtenus. Ceci permettra d'évaluer l'influence de la fonction de distribution angulaire d'éjection des atomes de la cible sur l'épaisseur et la composition du dépôt.

Les figures 4.4 présentent les distributions en énergie et suivant l'angle d'éjection obtenues, avec TRIM, pour des ions incidents (de masse équivalente à la masse du  $N_2$ ) à 200 eV.



Figure 4.4 : Distributions en énergie et angulaire des atomes de lithium et d'oxygène pulvérisés par du N<sub>2</sub><sup>+</sup>, d'après les résultats de TRIM. L'énergie du N<sub>2</sub><sup>+</sup> est prise 200 eV sous incidence normale.

On constate que l'énergie maximale des atomes pulvérisés ne dépasse pas 20 eV. Au niveau des angles de pulvérisation, les atomes semblent majoritairement éjectés proche de la normale de la surface de la cible.

Concernant la distribution angulaire à l'éjection, pour les raisons évoquées ci-dessus, on emploie deux autres distributions typiques largement utilisées dans la littérature [53] pour effectuer nos comparaisons : distribution en cosinus et en forme de cœur (figure 4.5).



Figure 4.5 : Distributions angulaires de type cosinus et en cœur [53].

Pour la fonction de distribution en énergie des atomes éjectés, nous nous référons aux travaux de Thompson [54] et de Stepanova et Dew [55]. Thompson a fourni une formule spécifiant la distribution en énergie  $J_{\tau}(E)$  des atomes éjectés, selon l'énergie de liaison de l'atome U, avec *m* une constante (équation 4.12)

$$J_T(E) = E(E+U)^{-3+2m}$$
(4.12)

Stepanova et Dew apportent une correction à cette formule par l'introduction d'une énergie de seuil maximale  $E_{max}$  (équation 4.13)

$$J_{TC} = J_T(E) \left(1 - \frac{E+U}{E_{max}+U}\right)^n \tag{4.13}$$

En prenant n = 1, m = 0.2 (d'après les recommandations de Stepanova et Dew [55]),  $E_{max} = 20$ eV (d'après les résultats TRIM, considérant que la distribution en énergie devient nulle vers 20 eV et que ce résultat est représentatif), et les énergies de liaison de lithium et d'oxygène respectivement de 1.76 eV et 2 eV, les distributions en énergie pour les atomes de lithium et d'oxygène pulvérisés sont représentées dans la figure 4.6.



Figure 4.6 : Distribution en énergie des atomes de Li et O lors de leur éjection de la cible, d'après Stepanova et Dew [55]

Ceci permet ainsi d'avoir trois jeux de résultats pour les distributions en énergie et d'angle d'éjection, résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.23 : Couples de distributions angulaire et en énergie des atomes à l'éjection de la cible employées dans le modèle 3D.

Jeu de données	Distribution angulaire	Distribution en énergie
d'entrée	employée	employée
Distribution TRIM	TRIM	TRIM
Distribution cosinus	Cosinus	Stepanova
Distribution cœur	En cœur	Stepanova

### 4.2.2. Section efficace de collision élastique

La section efficace de collision élastique est calculée avec le paramètre d'impact  $\rho$ , via , via  $\sigma_{elas} = \pi \rho(\chi)^2$ , avec  $\chi$  l'angle de déflexion après collision. La relation entre  $\rho$  et  $\chi$  dépend de la nature des deux atomes et de la vitesse relative entre eux. Les cas de l'interaction Li-N<sub>2</sub> et O-N<sub>2</sub> n'ont pas fait l'objet d'études dans la littérature. Il est donc nécessaire de s'appuyer sur d'autres données pour obtenir cette relation entre  $\rho$  et  $\chi$ .

Landau a établi une formule prenant en compte cette interaction électromagnétique entre les atomes dans le référentiel du centre de masse, par le biais du potentiel d'interaction U(r) (avec r la distance interatomique), de la distance d'approche minimale  $r_{min}$  et par l'énergie relative entre les atomes E [56] (formule 4.14).

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{+\infty} \frac{(\rho/r^2) dr}{\left[1 - (\rho/r^2) - (U(r)/E)\right]^{\frac{1}{2}}}$$
(4.14)

Cette méthode a fait ses preuves et a déjà été employée dans d'autres études [57]. Or, dans notre situation, les potentiels d'interaction  $\text{Li-N}_2$  et  $\text{O-N}_2$  ne sont pas connus. Il n'existe par ailleurs, à l'heure actuelle, aucune donnée équation semi-empirique correspondant précisément à la situation que nous voulons traiter. Il est alors nécessaire d'évaluer la fonction liant le paramètre d'impact et l'angle de déflexion.

Tout d'abord, Hirschfelder a étudié théoriquement le lien entre le paramètre d'impact et l'angle de déflexion [58] et en a conclu que le paramètre d'impact est fonction de l'angle de déflexion suivant selon une décroissance quasi-linéaire. Autrement dit, en considérant un paramètre d'impact entre 0 et  $\pi$  :  $\rho \approx A(\pi - \chi)$ , avec A une constante. Ceci signifie que les courbes  $\rho - \chi$  ont une forme plus ou moins similaires et diffèrent principalement par leur amplitude, en fonction de l'énergie avant impact, dans le centre de masse.

Somekh a étudié les collisions élastiques entre divers atomes malgré sa méconnaissance des fonctions  $\rho(\chi)$  associées [59]. Pour cela, il se base sur les travaux de Robinson [60] sur les sections efficaces de collisions binaires d'argon, de krypton et de xénon. Somekh suppose

que les potentiels d'interaction sont de forme similaire et évalue la section efficace de collision d'un atome pulvérisé de numéro atomique  $Z_1$  avec un atome du gaz de numéro atomique  $Z_2$  dans la formule 4.15, avec E l'énergie relative entre les atomes,  $\sigma$  la section efficace de collision élastique voulue,  $\sigma_{Ar}$  et  $\sigma_{Kr}$  les sections efficaces de collision binaire Ar-Ar et Kr-Kr. Il précise par ailleurs que cette formule, employant l'argon ( $Z_{Ar} = 18$ ) et le krypton ( $Z_{Kr} = 36$ ) n'est censée être valide que si ( $Z_1 + Z_2$ )/2 est compris entre 18 et 36, pour l'interpolation linéaire. Dans nos situations, nous avons  $Z_{Li} = 3$ ,  $Z_0 = 8$  et  $Z_{N2} = 14$ . Nous ne nous trouvons pas du tout dans l'intervalle de validité de cette hypothèse pour l'interpolation linéaire. Il est cependant possible de s'inspirer de cette méthode et de l'appliquer à notre situation. Nous retenons particulièrement le dernier terme de la formule, une fraction de numéro atomique. Cette fraction nous servira plus loin.

$$\sigma(E) = \sigma_{Ar}(E) + \left(\sigma_{Kr}(E) - \sigma_{Ar}(E)\right) \frac{Z_1 - Z_2}{Z_{Kr} - Z_{Ar}}$$

$$(4.15)$$

Deux courbes  $\rho(\chi)$  sont disponibles dans la littérature (figure 4.7) :

- Une courbe de collision Ar-Ar, par Somekh [59], obtenue théoriquement avec les sections efficaces de Robinson [60];
- Une courbe de collision Ti-Ar, par Lundin [51], obtenue par simulation en comparaison avec des mesures expérimentales.

On souhaite employer ces deux courbes pour déduire, *via* les numéros et rayon atomiques, les courbes  $\rho(\chi)$  relatives à Li-N<sub>2</sub> et O-N<sub>2</sub>.

Le tableau 4.2 retranscrit les données importantes de chaque espèce envisagée dans la problématique. Dans le cas de l'azote moléculaire, on considère un atome qui aurait un numéro atomique correspondant au double de l'azote atomique, et un rayon atomique égal au rayon de la molécule N<sub>2</sub>.



Figure 4.7 : Paramètre d'impact en fonction de l'angle de déflexion. Lignes pleines : Ti-Ar d'après Lundin [51]. Lignes en pointillés : Ar-Ar d'après Somekh [59]

Tableau 4.24 : Résumé des caractéristiques des atomes/molécule étudiés

Espèce	Numéro atomique	Rayon atomique (Å)	Masse atomique (u)
Lithium	3	1.45	6.94
Oxygène	8	0.6	16.00
Azote moléculaire	14	1.57	28.01
Argon	18	0.7	39.95
Titane	22	1.4	47.87

On constate que l'oxygène et l'argon ont des rayons atomiques similaires. C'est également le cas pour le lithium, l'azote moléculaire et le titane. Les collisions Ar-Ar et Li- $N_2$  se font donc chacune entre des espèces ayant des rayons atomiques similaires. On notera cependant que les rayons atomiques de Li et  $N_2$  sont deux fois plus grands que celui de l'argon.

L'angle de déflexion se faisant selon le centre de masse des atomes, il est possible d'inverser les atomes lors de la collision. La section efficace demeure la même puisque c'est l'énergie relative qui est considérée. Dans ce cas, du point de vue des rayons atomiques, la collision O-N<sub>2</sub> est plus proche de la collision Ti-Ar (avec un atome environ deux fois plus gros que l'autre lors de la collision).

D'après ces dernières considérations nous appliquons l'hypothèse que les formules 4.16 et 4.17 ci-dessous permettent d'obtenir la fonction  $\rho(\chi)$  associée aux réactions souhaitées. On compare les numéros atomiques moyens de chaque collision. Ce choix est effectué afin de se rapprocher de la formule 4.15 de Somekh qui supposait des potentiels d'interaction de forme similaire et une linéarité dans leur évolution. Nous employons la fonction  $\rho(\chi)$  d'une collision Ar-Ar pour décrire les collisions Li-N<sub>2</sub>. Au vu de l'écart des rayons atomiques entre les espèces impliquées dans ces deux interactions, un rapport 4 est ajouté dans le calcul du nouveau paramètre d'impact.

$$\rho_{Li-N_2}(\chi) = 4 \frac{(Z_{Li}+Z_{N_2})}{(Z_{Ar}+Z_{Ar})} \rho_{Ar-Ar}(\chi) = 1.89 \rho_{Ar-Ar}(\chi)$$
(4.16)

$$\rho_{O-N_2}(\chi) = \frac{(Z_O + Z_{N_2})}{(Z_{T_i} + Z_{Ar})} \rho_{T_i - Ar}(\chi) = 0.55 \rho_{T_i - Ar}(\chi)$$
(4.17)

Les courbes  $\rho(\chi)$  obtenues sont présentées figure 4.8.

Ces résultats ont été implémentés dans le modèle comme données d'entrée et sont employés dans le calcul de la section efficace de collision élastique entre les atomes pulvérisés et le gaz, complétant les données nécessaires au lancement des calculs.



Figure 4.8 : Paramètre d'impact en fonction de l'angle de déflexion. Lignes pleines : O-N<sub>2</sub>. Lignes en pointillés : Li-N<sub>2</sub>

## 4.3. Résultats

Parmi les données d'entrées employées, nombreuses sont celles qui ont pour origine les résultats de calcul effectués avec le modèle 2D OMAPIC. Or, ceux-ci ont été effectués à une pression fixe et fournissent des cartes de densité limitées entre 0 et 5 cm de hauteur. Malgré cela, les résultats présentés dans cette partie correspondent à des calculs à différentes pressions (1 Pa et 2 Pa) et distances cible-substrat (5 cm et 10 cm). En effet, on néglige l'impact de la pression sur la densité électronique. De plus, la densité électronique est faible au-delà d'une distance axiale de 5 cm, on peut donc considérer que la densité électronique entre 5 et 10 cm est négligeable et que les ionisations sont inexistantes dans cette zone. Ceci permet de s'affranchir d'une carte de densité électronique dans cette région.

Les calculs présentés dans cette partie utilisent quatre jeux de paramètres d'entrée possibles, correspondant aux différentes configurations entre les deux pressions et les deux distances cible-substrat considérées.

Pour chaque configuration de paramètres d'entrée, les trois jeux de distributions en énergie et angulaire à l'éjection des atomes présentés ci-avant sont employés (tableau 4.1).

Les résultats s'attachent principalement à l'étude de la composition relative du dépôt en lithium et oxygène, et l'homogénéité du profil radial (l'épaisseur) de celui-ci. Le nombre d'atomes éjectés de la cible est le même dans chaque situation.

#### 4.3.1. Courte distance, basse pression

Ces paramètres (1 Pa et 5 cm) correspondent aux paramètres du modèle 2D. Le premier résultat qui nous intéresse est la quantité d'atomes déposés sur le substrat en fonction du rayon. Pour obtenir cette courbe, le dépôt (en 3D) a été étudié *via* des éléments de surface discrets en coordonnées cylindriques (figure 4.9). Le rayon du substrat a été maillé avec un pas dr = 2 mm. Il est alors possible de connaître le nombre d'atomes par élément de surface  $d^2S$  en sommant les atomes selon chaque cellule de maille (sur le tour complet du substrat, soit  $2\pi$ ). L'objet du calcul étant le dépôt local, et non sur une surface  $d^2S$ , les valeurs obtenues sur chaque maille sont divisées par *r*. Ceci permet de connaître la quantité d'atomes arrivant au substrat en fonction du rayon. Les résultats obtenus pour le lithium et l'oxygène sont présentés figure 4.10, selon les distributions employées.



Figure 4.9 : Représentation de plusieurs éléments discrets de surface du substrat.



Figure 4.10 : Nombre d'atomes déposés selon le rayon au substrat, à 5 cm de distance cible-substrat et 1 Pa. Gauche : Lithium. Droite : Oxygène.

On observe que les trois dépôts sont très différents selon la distribution angulaire employée. La distribution en forme de cœur entraîne un dépôt décroissant avec le rayon. Concernant les distributions en cosinus et celles obtenues avec TRIM, la zone entre 30 et 50 mm de rayon reçoit davantage d'atomes. Ceci peut être expliqué par le fait que les distributions angulaires de TRIM et, dans une moindre mesure, en cosinus ont une forte composante normale à la surface. Ceci est d'autant plus vrai que la distance cible-substrat est faible (5 cm), tout comme la pression (1 Pa). Les atomes subissent peu de collisions avant d'atteindre le dépôt et donc gardent la « mémoire » de la distribution angulaire initiale et du point d'éjection de la cible.

Ceci provient d'une absence d'isotropisation des vitesses parallèles au substrat. Plus précisément, la majorité des atomes se déposant sur le substrat ont une vitesse parallèle au substrat proche de 0. Ceci est présenté sur la figure 4.11, avec la distribution en vitesses, suivant chaque composante, des atomes lors de leur dépôt (plus exactement quand ils traversent le plan situé à z = 5 cm). On constate que les distributions en vitesse  $V_x$  et  $V_y$  ne sont pas encore complètement des gaussiennes, montrant que le déplacement des atomes parallèlement au substrat est en cours de devenir isotrope. La courte distance entre le substrat et la cible, et la distribution angulaire initiale (très normale à la surface), expliquent cette anisotropie au moment du dépôt au substrat. Enfin, la distribution de vitesse suivant l'axe z montre seulement que les atomes arrivent au substrat avec une vitesse positive (ce qui est nécessaire pour le dépôt, dans le modèle).

En comparaison, la figure 4.12 présente les distributions de vitesse au dépôt dans le cas de l'emploi de la distribution en cœur, beaucoup plus plate que la distribution TRIM. Les distributions de vitesse  $V_x$  et  $V_y$  sont plus proches de gaussiennes que dans le cas de l'emploi de la distribution TRIM. Ceci montre bien que le choix de la distribution angulaire à l'éjection des atomes de la cible a un impact sur le fait que les atomes soient ou non à l'équilibre thermodynamique.



Figure 4.11 : Distribution en vitesse des atomes au niveau du substrat, à 5 cm de distance cible-substrat et 1 Pa, avec la distribution angulaire donnée par TRIM.



Figure 4.12 : Distribution en vitesse des atomes au niveau du substrat, à 5 cm de distance cible-substrat et 1 Pa, avec la distribution angulaire en cœur.

Ces résultats montrent clairement que le régime de diffusion n'est pas encore installé et que le transport des espèces pulvérisées est hors-équilibre dans les plasmas magnétron.

#### 4.3.2. Courte distance, haute pression

Les données obtenues à 2 Pa et 5 cm de distance cible-substrat (figure 4.13) montrent des données très similaires à celles obtenues dans le cas 1 Pa/5 cm. La différence notable est que le nombre d'atomes parvenant au substrat est plus faible. Autrement dit, en augmentant la pression, on augmente la dispersion angulaire et donc les pertes aux parois. Cependant, on pourrait s'attendre que ce phénomène se traduise au niveau du dépôt par une épaisseur radiale plus homogène, ce qui n'est pas le cas.



Figure 4.13 : Nombre d'atomes déposés selon le rayon au substrat, à 5 cm de distance cible-substrat et 2 Pa. Gauche : Lithium. Droite : Oxygène.

L'augmentation de la pression d'un facteur 2 ne suffit pas à thermaliser les particules pulvérisées et donc les résultats gardent toujours la mémoire de la distribution angulaire initiale, à la cible. Ceci montre, une fois de plus, que le transport de la matière pulvérisée dans les plasmas magnétron est bien dans le régime intermédiaire de pression, entre le transport balistique (transport en chute libre) et celui diffusif (régit par les collisions et souvent par des gaz en équilibre thermodynamique).

#### 4.3.3. Grande distance, basse pression

Les résultats sur la figure 4.14 considèrent une basse pression de 1 Pa et une distance ciblesubstrat de 10 cm. Si des grands écarts entre chaque cas sont toujours visibles, on constate que les résultats employant les distributions TRIM et Cosinus présentent un dépôt bien plus homogène entre 0 et 40 mm de rayon. Au-delà de ce rayon, la quantité d'atomes se déposant sur le substrat diminue drastiquement. Le profil avec la distribution en cœur change très peu.



Figure 4.14 : Nombre d'atomes déposés selon le rayon au substrat, à 10 cm de distance cible-substrat et 1 Pa. Gauche : Lithium. Droite : Oxygène.

On observe un changement radical dans les profils, en comparaison des résultats obtenus avec une distance cible-substrat de 5 cm. Ce résultat montre que les atomes, avec la distance de parcours plus importante, ont pu se déposer de façon plus homogène. La figure 4.15 présente les distributions en vitesse des atomes au moment du dépôt, avec l'emploi de la distribution angulaire TRIM. En comparant les vitesses  $V_x$  et  $V_y$ , on constate que les vitesses ont peu évolué par rapport aux conditions basse pression courte distance et que les distributions ne sont toujours pas gaussiennes.



Figure 4.15 : Distribution en vitesse des atomes au niveau du substrat, à 10 cm de distance cible-substrat et 1 Pa, avec la distribution angulaire donnée par TRIM.

### 4.3.4. Grande distance et haute pression

Par rapport aux résultats précédents à 1 Pa, les résultats à 10 cm de distance cible-substrat avec une pression de 2 Pa (figure 4.16) ont des profils très similaires, bien que l'épaisseur soit plus faible. Ce changement d'épaisseur avec le changement de distance cible-substrat a aussi été retrouvé dans le cas 1 Pa.



Figure 4.16 : Nombre d'atomes déposés selon le rayon au substrat, à 10 cm de distance cible-substrat et 2 Pa. Gauche : Lithium. Droite : Oxygène.

Les conclusions issues de l'analyse de ces graphes sont les mêmes que dans le cas 10 cm/1 Pa, présentées en section précédente.

## 4.3.5. Voies de pertes des atomes

Les atomes peuvent être perdus de quatre manières possibles dans le modèle :

- (i) dépôt sur le substrat,
- (ii) dépôt/interaction aux parois,
- (iii) retour sur la cible
- (iv) ionisation (qui est considérée comme une perte de l'atome ici).

Il est possible de comparer l'importance de chaque processus dans chaque cas étudié. On décide de négliger les pertes par ionisation car la proportion d'ions est faible et ces ions sont ensuite redistribués sur les parois suivant le champ électrique dans le plasma. De plus, on désire comparer ici la perte des atomes en fonction de leurs trajectoires. Le tableau 4.3 résume l'importance de chaque processus de perte en fonction de la pression, de la distance cible-substrat, de la distribution angulaire employée et de l'atome concerné.

Pression	dcible-subs	Distrib. angulaire	Atome	Dépôt substrat (bleu)	Aux parois (orange)	Retour cible (vert)
			Li			
		TRIM	0			
	5 cm	Cosinus	Li			
			0			
		Cœur	Li			
1 Pa			0			
		TRIM	Li			
			0			
	10 cm	Cosinus	Li			
			0			
		Cœur	Li			
			0			
		TRIM	Li			
			0			
	5 cm	Cosinus	Li			
			0			
		Cœur	Li			
2 Pa			0			
		TRIM	Li			
			0			
	10 cm	Cosinus	Li			
			0			
		Cœur	Li	]		
			0			

Tableau 4.25 : Importance relative des différentes voies de perte des atomes pour chaque situation étudiée

Ce tableau révèle que la quantité d'atomes perdus aux parois augmente avec la distance cible-substrat et la pression, résultats attendus. En effet, l'augmentation de la pression et/ou de la distance cible/substrat engendre statistiquement un plus grand nombre de collisions avant que l'atome n'atteigne le substrat. Or, avec davantage de collisions, l'atome a davantage d'opportunité de changer de trajectoire et donc de se retrouver dévié vers le bord du réacteur et d'atteindre la paroi.

Concernant le retour des atomes à la cible, l'augmentation de la pression accroît les chances que les atomes, suite aux collisions près de la cible, soient dirigés vers celle-ci. On constate que, généralement, les atomes d'oxygène ont légèrement plus tendance à revenir à la cible que les atomes de lithium. Une explication possible de ce phénomène est décrite ci-après : il faut rappeler que le temps de vol avant collision élastique (source de changement de trajectoire) est inversement proportionnel à la section efficace de collision élastique (formule 4.1) et que  $\sigma_{elas} = \pi \rho(\chi)^2$ . Si on considère que les atomes reviennent à la cible après un nombre très limité de collisions, on peut considérer que l'angle de déflexion  $\chi$ impactant ce retour est proche de  $\pi$  (ou au moins supérieur à  $\pi/2$ ). Pour rappel, cet angle est choisi aléatoirement (section V.1.c) et le paramètre d'impact  $\rho$  est lié à cet angle via les courbes obtenues figure 4.8. On constate que, pour les hautes valeurs de  $\chi$ , le paramètre d'impact est plus important dans le cas des collisions O-N<sub>2</sub> que des collisions Li-N<sub>2</sub> pour les faibles énergies (inférieures à 64 eV). Or, si on se réfère aux figures 4.4 et 4.6, la majorité des atomes ont une énergie d'éjection inférieure à 10 eV. Ceci entraîne un temps de vol statistiquement plus faible pour les atomes d'oxygène que pour ceux de lithium, dans le cas des collisions engendrant un angle de déflexion élevé. Ainsi, les atomes d'oxygène qui sont fortement déviés dans les premières collisions sont plus proches de la cible et ont donc plus de chance de revenir sur celle-ci, engendrant ces quelques pourcentages supplémentaires dans le tableau 4.3.

De plus, le choix de la distribution influence les pertes aux parois et à la cible. La distribution TRIM est majoritairement normale à la surface, ce qui limite les pertes aux parois et à la cible. A l'inverse, la distribution en cœur favorise les pertes aux parois et la rétrodiffusion vers la cible (ce qui induit une vitesse de dépôt plus faible, bien que plus uniforme).

Enfin, on peut constater que les dépôts dans le cas 5 cm/2 Pa et 10 cm/1 Pa sont très différents (figures 4.13 et 4.14). Ceci peut surprendre intuitivement puisque, statistiquement, on pourrait s'attendre à ce que le nombre de collisions nécessaires avant que les atomes n'atteignent le substrat soient similaires dans les deux cas. En effet, la formule du temps de vol élastique (formule 4.1) spécifie que celui-ci est inversement proportionnel à la pression. Une distance deux fois plus grande à parcourir engendre un nombre de collisions en moyenne deux fois plus important. Or, les résultats montrent des profils de dépôts différents et le tableau 4.3 que les pertes aux parois sont plus importantes dans le cas 10 cm/1 Pa. Il est à rappeler ici que les atomes ne se déplacent pas directement

de la cible au substrat. Leur trajectoire est davantage aléatoire. La figure 4.17 présente des exemples de quelques trajectoires d'atomes (peu importe les conditions, étant donné que l'objectif est de présenter ce que peuvent les atomes durant le calcul). On constate que certaines trajectoires ont de fortes dérives, augmentant la distance à parcourir. De plus, la trajectoire la plus à gauche (violet) présente un atome qui s'est approché à moins d'un millimètre du substrat, avant de changer de direction suite à une collision et à retourner au cœur du réacteur. Les trajectoires montrent globalement que la distance à parcourir peut être nettement plus grande que la distance cible-substrat. Doubler la distance cible-substrat peut donc signifier plus que doubler le trajet des atomes, ce qui explique les différences entre les profils obtenus dans les cas 5 cm/2 Pa et 10 cm/1 Pa.



Figure 4.17 : Exemples de trajectoires d'atomes au travers du réacteur.

## 4.4. Comparaison avec les mesures expérimentales

Deux types de mesures expérimentales ont été effectués au sein du CEA/LETI. Les premières mesures étudient la composition du dépôt de LiPON *via* une mesure de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et fournissent les rapports de quantité entre certaines espèces à environ 200 V, 1 Pa et une distance cible-substrat de 10 cm. L'autre type de mesure consiste en une mesure d'épaisseur du dépôt en fonction du rayon par ellipsométrie sur des dépôts effectués à 200 V, une distance cible-substrat de 10 cm, à 1 Pa et 2 Pa pendant une heure (figure 4.18).

Les mesures de composition par XPS montrent un rapport Li/O de 0.89. Les autres rapports ne sont pas présentés ici car non étudiés.

La mesure d'épaisseur montre que celle-ci n'est pas constante selon le rayon. L'épaisseur du dépôt est constante entre 0 et 30 mm à 1 Pa et entre 0 et 20 mm à 2 Pa. Au-delà, l'épaisseur du film diminue progressivement vers le bord. Le rapport d'épaisseur entre le centre et le bord est de 2 à 1 Pa et de 1.7 à 2 Pa. On peut par ailleurs constater que le dépôt à 1 Pa est plus épais que celui à 2 Pa.



Figure 4.18 : Mesures d'épaisseur du dépôt de LiPON à 1 Pa (orange) et à 2 Pa (bleu).

Pour les comparaisons suivantes, toutes les distributions en énergie et angulaire d'éjection des atomes de la cible ont été confrontées. Tout d'abord, les quantités d'atomes de lithium et d'oxygène déposées sur le substrat obtenues numériquement à 10 cm et 1 Pa peuvent être comparées au rapport Li/O fourni par les mesures XPS. La formule 4.18 sur le calcul du rapport Li/O issu du modèle permet de tracer la figure 4.19, avec *r* le rayon, *Q* la quantité d'atomes déposés (et *S* le coefficient de pulvérisation à la cible associé). La quantité d'atomes déposés dépend en effet de la quantité d'atomes éjectés, lié au coefficient de pulvérisation de chaque espèce atomique. Il est donc nécessaire de pondérer chacune des espèces déposées par la quantité de cette même espèce qui est éjectée de la cible. On rappelle que les rendements de pulvérisation calculés (chapitre 2, section 2.2.6) à 200 eV, sont 0.49 pour le lithium et 0.57 pour l'oxygène.

$$R_{Li/O}(r) = \frac{Q_{Li}(r) \times S_{N_2^+ \to Li}(200eV)}{Q_O(r) \times S_{N_2^+ \to O}(200eV)}$$
(4.18)

La distribution angulaire en forme de cœur donne le rapport Li/O le plus proche de 0.89 et semble constant sur le rayon. La distribution en cosinus présente un rapport légèrement plus important qui ne semble pas constant, avec un accroissement entre 30 et 50 mm de rayon. Concernant la distribution fournie par TRIM, celle-ci fournit un rapport Li/O autour de 1 (ce qui reste tout de même proche des mesures) mais présente une décroissance après 50 mm

de rayon. Ce résultat montre une légère déplétion du lithium par rapport à l'oxygène vers le bord du substrat. Ceci est aussi visible dans le cas de la distribution cosinus mais dans une moindre mesure, d'autant plus que le rapport Li/O entre les rayons 10-20mm et le bord du dépôt sont similaires.



Figure 4.19 : Evolution du rapport Li/O à 10 cm de distance cible-substrat et 1 Pa, selon le rayon et la distribution employée dans le modèle.

Pour comparer les résultats numériques à l'épaisseur mesurée par ellipsométrie, les quantités d'atomes déposées sont pondérées par leur coefficient de pulvérisation et sommées (*Epaisseur<sub>supposée</sub>* =  $Q_{Li}(r) \times S_{N_2^+ \to Li}(200eV) + Q_0(r) \times S_{N_2^+ \to 0}(200eV)$ ) à 1 Pa et 2 Pa, pour 10 cm de distance cible-substrat. Il est à noter l'absence d'azote atomique et de phosphore dans les résultats numériques. On suppose le dépôt de ces deux atomes similaire au dépôt cumulé d'oxygène et de lithium. Cette approximation est nécessaire. Les données de phosphore ne sont pas connues (hormis que le taux de pulvérisation de cet atome est très faible, *cf.* section 2.2.6) et l'azote atomique a la particularité d'être formé au sein du plasma, par dissociation d'azote moléculaire, ce qui rend son profil de dépôt difficile à prévoir. Les résultats sont présentés figure 4.20.



Figure 4.20 : Evolution de l'épaisseur estimée (en quantité d'atomes déposés) avec 10 cm de distance cible-substrat, selon le rayon et la distribution employée dans le modèle. Gauche : 1 Pa. Droite : 2Pa.

Le type de distribution affecte de manière significative l'épaisseur de la couche déposée. Hormis pour les résultats avec distribution en cœur, les dépôts sont homogènes en épaisseur entre 0 et 40 mm et décroissent ensuite. Le tableau 4.4 s'intéresse aux rapports d'épaisseur entre la zone homogène et le bord, expérimentalement comme numériquement. Il met en évidence le fait que l'emploi de la distribution TRIM engendre un rapport d'épaisseur plus grand que celui obtenu expérimentalement. Les distributions cosinus et en cœur permettent d'accéder à des résultats plus proches de l'expérimental. Cependant, les rapports calculés numériquement sont peu dépendants de la pression. Malgré ces différences, la proximité entre toutes ces valeurs fiabilisent les résultats du modèle.

Il est à noter ici que le modèle ne prend pas en compte la réactivité de l'azote atomique avec la cible (incorporation d'azote dans la cible) et la couche qui se dépose. . L'augmentation de la pression peut en effet avoir un impact sur la quantité d'azote atomique pouvant être incorporé dans le dépôt ou la cible. Ces phénomènes, non considérés, peuvent expliquer l'absence d'écarts significatifs lors du changement de pression dans le rapport d'épaisseur calculé numériquement.

Pression	Ellipsométrie	Distrib. TRIM	Distrib. Cosinus	Distrib. Cœur	
1 Pa	2	2.6	2.2	1.7	
2 Pa	1.7	2.4	2.1	1.7	

Tableau 4.26 : Rapport d'épaisseur entre la zone homogène (25mm) et le bord (73mm), expérimentalement et numériquement, selon la pression.

Enfin, le tableau 4.5 compare le rapport d'épaisseur entre 1 et 2 Pa, dans la zone d'épaisseur homogène (25 mm est le point de référence). Les valeurs sont très similaires les unes aux autres, montrant la bonne prise en compte par le modèle de la perte d'atomes avec la pression, et ce indépendamment de la distribution employée.

Tableau 4.27 : Rapp	ort d'épaisseur à 25mm entre 1	1Pa et 2Pa, expérimentalement	t et numériquement.

Ellipsométrie	Distrib. TRIM	Distrib. Cosinus	Distrib. Cœur
1.2	1.4	1.4	1.3

## 4.5. Discussions

Le modèle OMEGA nécessitait plusieurs données d'entrée dont la plupart sont le fruit des résultats obtenus dans cette thèse, à l'aide des modèles OD (OBELIX) et 2D (OMAPIC). Cependant, les données de pulvérisation de la cible ont dû être estimées et, par souci de rigueur, plusieurs distributions angulaires et en énergie à l'éjection des atomes de la cible ont été retenues :

Distribution angulaire et en énergie du logiciel TRIM, employant les données d'entrée qui ont été validées avec le modèle OBELIX ;

- Distributions angulaires en forme de cœur ou en cosinus, avec une distribution en énergie tirée de la formule émise par Stepanova et Dew [55].

De plus, les sections efficaces de collision Li-N<sub>2</sub> et O-N<sub>2</sub> n'ont pas fait l'objet de publication à ce jour et aucune formule semi-empirique ne permet de les déterminer ou les approcher. Cette donnée est intégrée dans le modèle *via* la relation entre le paramètre d'impact  $\rho$  (distance entre les atomes lors de la collision) et l'angle de déflexion du centre de masse du système  $\chi$ . Les études trouvées dans la littérature ont permis de déterminer que la relation entre ces deux variables suivait une loi linéaire décroissante. Deux fonctions  $\rho(\chi)$  étaient disponibles dans la littérature: collision Ar-Ar et collision Ti-Ar. A l'aide des rayons atomiques, il a été attribué la fonction de la collision Ar-Ar à Li-N<sub>2</sub> et la fonction de la collision Ti-Ar à O-N<sub>2</sub>, avec une pondération basée sur le numéro atomique moyen des atomes impliqués dans la collision. Cette méthode a été nécessaire pour pallier le manque d'informations à ce sujet et demeure une alternative viable, bien que perfectible. Elle fournit une bonne approximation des sections efficaces de collision élastique atome-atome.

L'emploi de la distribution en cœur engendre, dans tous les cas étudiés (1 / 2 Pa en pression et 5 / 10 cm de distance cible-substrat) une pente légèrement décroissante au niveau de la quantité d'atomes déposés en fonction du rayon. Les distributions en cosinus et TRIM ont un impact sur le dépôt qui diffère selon les cas. A 5 cm de distance entre la cible et le substrat, le dépôt est inhomogène et a son maximum au-dessus de la zone de pulvérisation de la cible, que ce soit à 1 Pa ou 2 Pa. Cependant, à 10 cm de distance, une partie du dépôt est homogène (entre 0 et 40 mm), suivi d'une diminution pour des rayons au-delà de 40 mm. Ce comportement est proche de celui observé expérimentalement sur l'épaisseur du dépôt mesurée par ellipsométrie.

La comparaison entre les mesures d'ellipsométrie et les résultats numériques montrent une similitude (Fig. 4.21), tant au niveau du rapport d'épaisseur entre la zone homogène et l'extrémité du substrat, qu'au niveau du rapport d'épaisseur entre 1 Pa et 2 Pa. Ceci permet de montrer la solidité et la fiabilité du modèle.

L'augmentation de pression engendre une réduction de la quantité d'atomes parvenant au substrat mais ne rend pas le dépôt plus homogène. Une homogénéisation plus forte a été visible lors de l'augmentation de la distance entre la cible et le substrat. Ceci est dû au fait que les trajectoires des atomes sont très aléatoires et que la distance parcourue par un atome jusqu'à la cible est, statistiquement, « exponentiellement » proportionnel à la distance cible-substrat.

Le rapport Li/O du dépôt a été mesuré expérimentalement, par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, et comparé à ceux obtenus avec le modèle OBELIX. Globalement, les rapports Li/O sont très similaires, 0.89 expérimentalement et entre 0.87 et

1.02 numériquement. On constate par ailleurs, dans le cas de la distribution TRIM, une réduction de ce rapport à grand rayon. Ceci mettrait en évidence que la quantité de lithium déposée peut diminuer au bord en comparaison à celle d'oxygène.

Les résultats semblent indiquer que la distribution en cœur est la distribution permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. La figure 4.21 présente les mesures d'épaisseur effectuées par ellipsométrie comparés aux calculs d'épaisseur de dépôt obtenus numériquement avec cette distribution angulaire. Les résultats numériques sont pondérés de façon à ce que les mesures numériques proche du centre (r = 0) à 1Pa coïncident à ceux expérimentaux à 1 Pa. Les courbes numériques et expérimentales à 1Pa ont des tendances très similaires. De plus, les courbes montrent que les résultats numériques à 2 Pa sont très proches, ce qui est très encourageant étant donné que les résultats numériques à 2 Pa ont été pondérés par le même coefficient qu'à 1 Pa. Ceci montre que, avec la distribution en cœur, la perte d'épaisseur au centre est la même expérimentalement que numériques et expérimentaux sont très proches et nous permettent de valider l'emploi de la distribution angulaire d'éjection en cœur pour le lithium et l'oxygène.



Figure 4.21 : Epaisseur de dépôt à 1 et 2 Pa selon les résultats expérimentaux ou numériques (avec une distribution en cœur), à 10 cm de distance cible-substrat.

## **Conclusion générale**

Parmi les recherches sur la miniaturisation des technologies, la réduction des tailles de batteries est en plein essor. Le fait que leur volume soit réduit, avec une épaisseur de quelques dizaines de micromètres, leur permet d'être intégrées dans des systèmes relativement fins ou petits. De plus, la fabrication avec des technologies compatibles microélectronique ouvre la voie vers des dispositifs « autonomes » avec une électronique bénéficiant de l'énergie pour ainsi dire *in-situ* (fournie par la micro-batterie) et de fait une nouvelle intégration des ensembles et fonctions électroniques.

Si l'efficacité des batteries conventionnelles n'est plus à prouver, le problème reste ouvert quant aux batteries en couches minces. Leur méthode de production nécessite encore des études plus approfondies pour certaines d'entre elles. Cette thèse s'est focalisée sur l'étude, principalement numérique, du dépôt d'un électrolyte possible pour la microbatterie : le LiPON. Cet électrolyte est déposé par pulvérisation magnétron d'une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par un gaz d'azote. La cible étant diélectrique, elle est alimentée par un signal radiofréquence (RF). La compréhension des mécanismes qui régissent l'étape de dépôt de l'électrolyte s'appuie sur les informations acquises en combinant l'expérience avec trois approches de modélisation :

- L'étape expérimentale a permis d'obtenir des données d'entrée et des résultats sur les caractéristiques plasma ouvrant la voie vers la comparaison directe avec les modèles, notamment par des mesures de spectroscopie d'émission optique et des mesures de densité électronique ;
- 2) Un premier modèle 0D sur la cinétique réactionnelle du plasma a permis d'identifier les principales réactions en jeu dans le plasma ;
- Un second modèle 2D auto-cohérent, centré sur la trajectoire des espèces chargées dans le plasma (hors espèces pulvérisées) a fourni les cartes de densité électronique et de champ électrique, les profils de pulvérisation de la cible,...;
- 4) Enfin, un troisième modèle 3D traite le transport des espèces pulvérisées dans le régime intermédiaire de pression (~2 Pa), dicté par quelques collisions, plus que dans le régime balistique, mais pas assez pour que le transport soit diffusif. Ceci permet d'estimer le profil de dépôt d'un point de vu statistique.

L'étude du plasma de dépôt a été effectuée par deux méthodes expérimentales. L'analyse des spectres d'émission optique enregistrés sur une gamme de conditions typiques pour le dépôt de LIPON a permis d'identifier sans ambiguïté les raies d'émission de l'azote et du lithium qui dominent le spectre, alors qu'a contrario celles de l'oxygène et du phosphore, deux des trois éléments pulvérisés de la cible, sont absentes. Ceci suppose que les états excités d'oxygène et de phosphore sont peu présents dans le réacteur. Cependant, comme l'excitation de l'oxygène et de l'azote atomiques impliquent des électrons de la même gamme d'énergie, on en conclut que ces espèces sont présentes en traces (non-détectables)

en phase gazeuse. Ce constat fournit un argument pour ne pas considérer le phosphore dans les modèles. Le phosphore est aussi peu présent dans la cible et les coefficients de pulvérisation calculés à l'aide du logiciel SRIM démontrent que cet élément est peu pulvérisé. L'oxygène est maintenu dans les modèles au vu de son importance dans la cible et de ses coefficients de pulvérisation non-négligeables. Les mesures effectuées peuvent être comparées aux résultats du modèle OD, qui fournit les intensités théoriques des émissions de raies.

Quant aux mesures de densité électronique, à l'aide d'une sonde hairpin conçue au LPGP, elles ont été possibles dans le plasma magnétisé, devant la cible, alors que le signal d'une sonde conventionnelle (dite de Langmuir) aurait été trop perturbé par la présence d'un fort champ magnétique près de la cible. Les sondes hairpin mesurent la densité électronique en s'appuyant sur le déplacement en fréquence de la résonance du milieu, avec et sans plasma. Une simple équation permet ensuite de remonter à la densité électronique. Cette étude a permis d'établir des profils de densité électronique à une distance radiale de 4 cm par rapport au centre de la cible (zone où les lignes de champ magnétique semblent parallèles à la cible, au-dessus de la piste d'érosion). Les profils de densité obtenus pour diverses puissances et pressions servent de comparaison pour les modèles OD et 2D. Le maximum de densité se trouve autour de 7.5 mm devant la cible. De plus, l'évolution du profil de densité avec la pression et la puissance montre la fiabilité de la sonde, étant en cohérence avec les résultats de la littérature.

Le modèle collisionnel radiatif 0D sur la cinétique réactionnelle employé a l'avantage de résoudre simultanément les équations de bilan pour différentes espèces considérées, atomes et molécules, chacune caractérisée par un niveau d'énergie, et l'équation de Boltzmann qui décrit la distribution en énergie des électrons du plasma. Cependant, le modèle est fortement dépendant de la surface de pulvérisation et du volume plasma, deux données d'entrées qui ne peuvent être déterminées expérimentalement. Ces paramètres affectent, en outre, la densité électronique, et donc la totalité des densités des espèces excités et ionisés, ainsi que le courant d'ions à la cathode. Les résultats fournis par la sonde hairpin permettent de fixer une densité électronique de référence pour les calculs et donc les dimensions du plasma (largeur de race track et volume du plasma) sont ajustées de façon à obtenir cette densité électronique par calcul. Le courant d'ions à la cible a été déterminé à partir des mesures expérimentales et il est également utilisé pour ajuster les paramètres du code, par exemple le coefficient d'émission secondaire du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, inconnu de la littérature. Le travail mené sur ce modèle, initialement conçu pour une pulvérisation d'une cible de cuivre par un plasma d'argon, a nécessité une ample étude bibliographique pour collecter les données nécessaires pour l'azote moléculaire et atomique, le lithium et l'oxygène et leurs principaux états excités, et de définir une cinétique réactionnelle cohérente. De plus, les recherches ont conduit à l'établissement d'une section efficace différentielle d'ionisation

pour le lithium fondamental, inexistante dans la littérature.

Une des problématiques du modèle a été la validation des coefficients de pulvérisation calculés avec TRIM. En effet, les paramètres de calcul pour lancer le logiciel TRIM étaient difficiles à déterminer. Le bon accord des résultats du modèle avec les mesures de spectroscopie d'émission optique a été choisi comme critère pour déterminer si ces paramètres étaient corrects. Ceci a permis de valider les coefficients de pulvérisation pour une énergie de 200 eV, même si quelques écarts sont visibles (probablement dû à la cinétique des états excités du lithium, relativement pauvre, et à des réactions entre particules lourdes non-considérées). La validation des coefficients de pulvérisation à plus basses énergie a été effectuée par le biais de l'étude de l'évolution des intensités de raies de certaines espèces avec la tension appliquée à la cible, comparant les résultats expérimentaux et numériques. Néanmoins, les résultats montrent que les coefficients de pulvérisation à basse énergie issus du modèle seraient plus faibles que les coefficients réels. Cependant, la majorité des études numériques suivantes ont été paramétrées pour avoir une énergie de pulvérisation de 200 eV, ce qui correspond aux coefficients de pulvérisation validés par nos soins.

Les calculs du modèle 0D ont montré que les ions de lithium et d'oxygène ont des densités négligeables en comparaison des ions d'azote. La charge d'espace est dominée par les électrons, les ions N<sup>+</sup> et les ions N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le flux d'ions impactant la cible est majoritairement composé d'ions d'azote moléculaire et atomique, ce qui satisfait l'hypothèse qu'une éventuelle auto-pulvérisation par les espèces pulvérisées est négligeable. De plus, le processus principal de formation de l'ion d'azote atomique a été identifié comme étant l'ionisation dissociative. L'ionisation d'azote atomique est minoritaire et ne participe qu'à hauteur de quelques pourcents à la formation d'ions N<sup>+</sup>. Ces deux résultats trouvent leur intérêt dans le modèle 2D pour la suite de la thèse : il n'est pas nécessaire de considérer les ions Li<sup>+</sup> et O<sup>+</sup> pour étudier la charge d'espace (ce qui permet d'éviter de modéliser la pulvérisation de lithium et oxygène) et la modélisation des ions N<sup>+</sup> ne nécessite pas de considérer la dissociation d'azote moléculaire au préalable, puisque ces ions sont majoritairement du N<sub>2</sub>.

Les résultats mettent aussi en avant que la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est principalement affectée par l'azote moléculaire. Cette fonction de distribution garde une forme similaire malgré le changement de puissance. On remarque que la partie haute énergie de la distribution, liée aux émissions d'électrons secondaires, est plus énergétique avec l'augmentation de la tension. Ceci se distingue d'autres modèles cinétiques globaux et similaires, avec d'autres matériaux cibles, mais qui supposent les électrons en équilibre (caractérisés par T<sub>e</sub>) et ne résolvant pas l'équation de Boltzmann en parallèle des équations bilans. Ainsi, ces modèles globaux simplifiés pour le plasma magnétron sous atmosphère d'azote peuvent s'inspirer de la FDEE fournie ici, en adaptant la partie haute énergie et la densité.

Le modèle OD permet aussi de rendre compte des flux d'espèces aux parois (et donc au substrat, en supposant une propagation isotrope). Bien que ne reflétant pas la composition du film au niveau du substrat, ceci permet de décrire au moins qualitativement l'évolution des flux en direction du substrat. Ces résultats sont cependant à prendre avec une certaine réserve puisque le modèle est OD et n'est pas représentatif du transport des espèces pulvérisées. En augmentant la tension, les flux de lithium et d'oxygène aux parois augmentent davantage que le flux d'azote. Ce qui signifierait que l'augmentation de la tension réduirait la quantité relative d'azote dans la stœchiométrie du dépôt. Ces résultats montrent aussi que les flux de lithium et d'oxygène ionisés vers le dépôt sont faibles en comparaison des flux de neutres. Au contraire, le flux d'ions d'azote est non négligeable. Ceci signifie qu'une éventuelle polarisation du substrat (-20 V) permettrait d'augmenter les flux d'espèces ioniques vers le dépôt, en particulier les ions d'azote atomique (qui ont un flux vers le dépôt plus important et qui sont en plus grande quantité dans le plasma que les ions de lithium et d'oxygène). La polarisation du substrat permettrait, en théorie et d'après ces résultats, de compenser la perte d'azote dans la stœchiométrie du film, due à l'augmentation de la tension de cible.

L'étude sur le modèle OD a permis de lever plusieurs hypothèses sur les espèces et réactions nécessaires au fonctionnement du modèle 2D sur les trajectoires des espèces chargées. Celui-ci se trouve ainsi simplifié au niveau de la cinétique réactionnelle, tout en préservant les composantes significatives du plasma, ce qui assure la justesse des résultats. Le modèle particulaire (Particle-in-Cell) tient compte de cinq réactions d'azote moléculaire : collision élastique e-N<sub>2</sub>, deux excitations globales (vibrationnelle et électronique), ionisation en N<sub>2</sub><sup>+</sup> et ionisation dissociative en N<sup>+</sup>. Ainsi, les densités et trajectoires des électrons et des deux ions sont calculées de manière auto-cohérente. L'étude du modèle a débuté en considérant une tension continue (-200 V) pour tester les implémentations des différents éléments dans le code (initialement conçu pour un seul type d'ion) et d'optimiser le maillage en fonction des conditions géométriques du magnétron (incluant le champ magnétique). Le passage en alimentation RF ( $V_{pp}$  = 400 V) entraîne une oscillation dans la tension appliquée à la cathode. Un algorithme implémenté dans le code a permis de déduire la tension d'autopolarisation (tension moyenne du signal), imposant l'égalité des flux de charges positives et négatives sur une période.

Ces premiers résultats 2D ont montré une zone dominée par les processus d'ionisation (dite zone d'ionisation), entre 30 et 60 mm de distance radiale. La carte de densité électronique permet d'extraire le profil axial de la densité plasma qui est proche de celui obtenus avec la sonde hairpin. Cependant les résultats numériques sont inférieurs aux résultats expérimentaux et le pic de densité électronique n'est pas situé à la même distance de la cible. Ces écarts peuvent être dû au champ magnétique calculé (qui impacte fortement la position des pics de densités ainsi que le piégeage des électrons) ou au fait que le modèle n'a pas eu le temps d'évoluer totalement jusqu'à l'état stationnaire, car la convergence est

bien plus longue en RF. Cependant, les écarts obtenus restent relatifs étant donné que l'ordre de grandeur est respecté (maximum autour de  $1 \times 10^{16}$  m<sup>-3</sup> numériquement, contre  $4 \times 10^{16}$  m<sup>-3</sup>).

Le modèle 2D fournit des renseignements précis sur la pulvérisation de la cible. En effet, les résultats prédisent le profil de pulvérisation de la cible par les ions du plasma, avec leur énergie et leur angle d'incidence. Ce modèle montre, comme attendu, que la majorité des ions arrivent de la zone de forte densité (zone de champs croisés). Atteignant la cible sous cette zone, ils ont une incidence nulle. Les ions bombardant le bord ou le centre de la cible sont légèrement déviés par la composante parallèle à la cible du champ électrique qui est plus importante hors de la région des champs croisés et qui induit un angle d'incidence des ions provenant de cette zone. Cependant, ces ions sont minoritaires et on peut émettre l'hypothèse que pratiquement tous les ions arrivent avec une incidence nulle. En outre, les ions impactent majoritairement la cible avec une énergie correspondant à la tension d'autopolarisation, gagnée dans la gaine qui est non-collisionnelle.

Le profil de pulvérisation de la cible permet de déterminer un profil d'érosion, directement proportionnel. Il en découle la présence d'une piste d'érosion située sous la zone de champs croisés et montre la dépendance de cette piste d'érosion avec le champ magnétique. Notons que dans le cas du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, il est très difficile de relever le profil d'érosion après l'utilisation d'une cible car elle évolue très vite au contact de l'oxygène et l'humidité de l'air et modifie complètement sa consistance. Donc la connaissance de ce profil d'érosion ne peut venir qu'à travers la modélisation.

Toutefois, le modèle 2D ne prend pas en compte le dépôt de charge à la surface de la cible. En effet, celle-ci est diélectrique et la durée de la thèse n'a pas permis de prendre ce phénomène en considération. En plus de cela, les charges pourraient être transportées au travers de la surface de la cible et modifier la pulvérisation en conséquence. Avec l'ajout de ces phénomènes dans le modèle, il serait possible d'obtenir un nouveau profil de pulvérisation, encore plus proche du réel.

Enfin, le dernier modèle étudié s'attachait à déterminer la trajectoire des espèces pulvérisées depuis la cible jusqu'au substrat, au travers du gaz et du plasma, dans le volume (3D) du réacteur. La principale information nécessaire afin de lancer ce modèle consistait à obtenir des distributions d'éjection angulaire et en énergie pour les atomes de la cible lors de leur pulvérisation. Plusieurs distributions ont été analysées et leurs résultats comparés à des mesures expérimentales du CEA/LETI. De plus, il était nécessaire d'établir des sections efficaces de collisions élastiques Li-N<sub>2</sub> et O-N<sub>2</sub>, représentées sous forme de fonction reliant le paramètre d'impact (distance d'interaction) à l'angle de déviation du centre de masse.

Sur les différentes distributions employées, la distribution angulaire dite en « cœur » est la plus représentative pour décrire la probabilité qu'une particule (lithium ou oxygène) quitte la cible sous un certain angle par rapport à la normale. L'emploi de cette distribution permet d'obtenir des profils radiaux de dépôt (sous l'hypothèse que l'azote et le phosphore se déposent de la même manière que le lithium et l'oxygène) et des rapports d'épaisseur comparables aux mesures expérimentales sur les couches du CEA/LETI. De plus, le rapport Li/O est quasiment identique entre les résultats numériques et expérimentaux.

Le très bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux semble valider l'hypothèse que le phosphore et l'azote se déposent de façon similaire au lithium et à l'oxygène. Le phosphore suit lui aussi une trajectoire balistique-collisionnelle, une distribution en cœur pourrait tout aussi bien être représentative de sa pulvérisation. Concernant l'azote atomique, celui-ci aurait plus tendance à se lier aux atomes déjà déposés, en formant des ponts avec le phosphore et l'oxygène, et donc à avoir un profil de dépôt similaire à ceux-ci.

Le modèle 3D étudié met évidence une diminution de l'épaisseur de dépôt avec le rayon pour une distance entre la cible et le substrat de 10 cm, que ce soit à 1 Pa ou 2 Pa. Cependant, le rapport Li/O semble constant sur tout le dépôt. Ce qui tend à montrer qu'il n'y a pas de déplétion particulière du lithium par rapport à l'oxygène avec le rayon, du moins en ce qui concerne le profil de dépôt par les particules neutres, issues directement de la pulvérisation. La migration au sein du dépôt n'est pas considérée et, si elle existait, celle-ci se produirait seulement après l'arrivée des atomes sur le profil. De plus, le modèle ne considère pas la formation de liaisons entre les atomes (environnement chimique) et étudie le dépôt purement d'un point de vue balistique, avec la position d'arrivée des atomes.

Les différents phénomènes décrits dans cette conclusion permettent de mieux comprendre le comportement du plasma et du dépôt dans le cas étudié. La similitude entre les résultats des modèles et les expérimentations montrent que les simulations numériques employées décrivent correctement la cinétique réactionnelle, la charge d'espace et le transport des espèces chargées de la cible au substrat. On peut cependant imaginer des améliorations et des poursuites à ce travail, en prenant en compte le phosphore, avec une cinétique détaillée et une étude du transport. Le modèle 2D néglige l'aspect diélectrique de la cible et ne prend pas en compte le dépôt de charge sur les surfaces (cible et substrat), ce qui pourrait influencer le profil de pulvérisation et le champ électrique proche de la cible, mais aussi affecter la concentration des différentes espèces le long du rayon du substrat. En plus de cela, les résultats du modèle 3D sur le transport des espèces pulvérisées pourraient être améliorés afin de prendre en compte le déplacement des ions. Ces ions seraient affectés par le champ électrique et leur impact pourrait modifier le profil de dépôt et la stœchiométrie du film. Cependant, cette amélioration impacterait peu notre profil de dépôt puisque les flux d'ions de lithium et d'oxygène sont minoritaires, comme l'ont montré les résultats de cette thèse.

## **Bibliographie**

- [1] J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda et C. Evans, «Thin-film lithium and lithiumion batteries,» *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 33-45, 2000.
- [2] N. Dudney, «Solid-state thin-film rechargeable batteries,» *Material Science and Engineering*, vol. 116, pp. 245-249, 2005.
- [3] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras et M. Martin, «Microbatteries Microsources d'énergie en couches minces,» *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie*, vol. TIB243DUO, p. d3342, 2009.
- [4] Y. G. Kim, «Plasma-Assisted Directed Vapor Deposition for Synthesizing Lithium Phosphorus,» University of Virginia, 2008.
- [5] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont et D. Guy-Bouyssou, «Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10289-10296, 2011.
- [6] X. Yu, J. Bates, J. J. Jellison et F. Hart, «A stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144(2), pp. 524-532, 1997.
- [7] N. Britun, T. Minea, S. Konstantinidis et R. Snyders, «Plasma diagnostics for understanding the plasma-surface interaction in HiPIMS discharges. A review.,» J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 47(22), p. 224001, 2014.
- [8] J.-M. Rax, Physique des Plasmas, Dunod, 2005.
- [9] W. Trennepohl, «Modélisation des décharges magnétron continues en mélange réactif argon-oxygène,» 1996.
- [10] T. Minea, C. Costin, A. Revel et D. Lundin, «Kinetics of plasma species and their ionization in short-HiPIMS by particle modelling,» *Surface & Coatings Technology*, n° %1255, pp. 52-61, 2014.
- [11] C. Costin, «Modélisation d'une décharge magnétron DC dans l'argon et en mélanges argon-oxygène, par un modèle fluide,» Université Paris-Sud, 2005.
- [12] D. Benzeggouta, «Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée,» Université Paris-Sud, 2008.
- [13] M. Lieberman et A. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing, Wiley-Interscience, 2005.
- [14] R. Piejak, V. Godyak, R. Garner et B. Alexandrovich, «The hairpin resonator: A plasma density measuring technique revisited,» *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 3785, 2004.
- [15] G. Gogna et S. Karkari, «Microwave resonances of a hairpin probe in a magnetized plasma,» *Applied Physics Letters,* vol. 96, p. 151503, 2010.
- [16] G. Curley, «Dynamique des espèces chargées dans un réacteur de gravure diélectrique à
couplage capacitif excité par deux fréquences,» Ecole Polytechnique, 2008.

- [17] J. Bretagne, G. Delouya et V. Puech, «High-energy electron distribution in electronbeam-generated argon plasma,» *J. Phys. D : Appl. Phys.,* vol. 14, p. 1225, 1981.
- [18] J. Bretagne, J. Godart et V. Puech, «Low-energy electron distribution in an electronbeam-generated argon plasma,» J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 15, p. 2205, 1982.
- [19] F. Debal, «Tomographie optique spectroscopique et modélisation de décharges de pulvérisation réactive "DC Magnétron". Cas des mélanges argon-azote,» Université de Mont-Hainaut, 1998.
- [20] S. Rockwood, «Elastic and Inelastic Cross Sections for Electron-Hg Scattering from Hg Transport Data,» Phys. Rev. A, vol. 8, p. 2348, 1973.
- [21] C. Elliot et A. Greene, «Electron energy distributions in e-beam generated Xe and Ar plasmas,» *Journal of Applied Physics,* vol. 47, p. 2946, 1976.
- [22] K. Radhakrishnan et A. Hindmarsh, «Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations,» LLNL report UCRL-ID-113855, 1993.
- [23] A. Phelps et L. Pitchford, «Anisotropic scattering of electrons by N2 and its effects on electron transport: Tabulation of cross section and results,» JILA Information Center Report n°26, 1985.
- [24] A. Chutjian, D. Cartwright et S. Trajmar, «Electron impact excitation of the electronic states of N2. III: Transitions in the 12.5-14.2-eV energy-loss region at incident energies of 40 and 60 eV,» *Physical Review A*, vol. 16, p. 1052, 1977.
- [25] B.F. Gordiets et al., «Kinetic model of a low-pressure N2-O2 flowing glow discharge,» *IEEE Transactions On Plasma Sciences*, vol. 24, pp. 750-768, 1995.
- [26] A. Lofthus et P. Krupenie, «The spectrum of molecular nitrogen,» *J. Physical and Chemical Reference data*, vol. 6, p. 113, 1977.
- [27] H. Drawin, «Collision and Transport Cross-Sections,» Rapport E.U.R.-C.E.A.-F.C. 383, Commissariat à l'Energie Atomique, 1967.
- [28] R. Henry, P. Burke et A.-L. Sinfailam, «Scattering of Electrons by C, N, O, N+, O+ and O++,» *Physical Review*, vol. 178, p. 218, 1969.
- [29] R. Taylor, S. Slinker et A. Ali, «Energy deposition in N and N+ by high-energy electron beams,» *Journal of Applied Physics*, vol. 64, p. 982, 1988.
- [30] P. Cosby, «Electron-impact dissociation of nitrogen,» *Journal of Chemical Physics,* vol. 98, p. 9544, 1993.
- [31] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto et K. Takayanagi, «Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Nitrogen Molecules,» *Journal of Physical and Chemical Reference data*, vol. 15, p. 985, 1986.
- [32] W. Wiese, M. Smith et B. Glennon, Atomic Transition Probabilities. Volume I: Hydrogen Through Neon, National Standard Reference Data Series, 1966.
- [33] R.K. Janev et al., «Atomic collision database for Li beam interaction with fusion

plasmas,» International Nuclear Data Committee, 1993.

- [34] J. Colgan, M. Pindzola, D. Mitnik et D. Griffin, «Total integral and ejected-energy differential cross sections for the electron-impact ionization of lithium,» *Physical Review A*, vol. 63, p. 062709, 2001.
- [35] I. Bray, «Calculation of electron-impact ionization of lithium-like targets,» J. Phys. B: At. Mol.Opt. Phys., vol. 28, pp. L247-L254, 1995.
- [36] R. Laher et F. Gilmore, «Updated excitation and ionization cross sections for electron impact on atomic oxygen,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, pp. 277-305, 1990.
- [37] J. Ziegler, SRIM shareware available on line. http://www.srim.org/ , accessed : June 2017.
- [38] J. Ziegler, M. Ziegler et J. Biersack, «The stopping and range of ions in matter,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* vol. 268, p. 1818, 2010.
- [39] W. Eckstein, R. Dohmen et A. Mutzke, «A monte-carlo code for calculating collision phenomena in randomized targets,» *IPP Report*, vol. 12, n° %13, p. 40, 2007.
- [40] H. Hofsässa, «Simulation of ion beam sputtering with SDTrimSP, TRIDYN and SRIM,» *Applied Surface Science*, vol. 310, pp. 134-141, 2014.
- [41] A. Trupkovic, «Etude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : corrélation conductivité ionique / propriétés thermomécaniques,» Univ. Bordeaux, 2012.
- [42] C. Vitelaru, «Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces,» Université Paris-Sud, 2011.
- [43] A. Revel, «Modélisation des plasmas magnétisés. Application à l'injection de neutres pour ITER et au magnétron en régime impulsionnel haute puissance.,» Université Paris-Sud, 2015.
- [44] A. B. Langdon et C. Birdsall, Plasma Physics via Computer Simulation, McGraw-Hill, 1985.
- [45] S. Mochalskyy, «Modeling of the negative ion extraction from a hydrogen plasma source,» Université Paris-Sud, 2011.
- [46] J. Boris, «Relativistic plasma simulation-optimization of a hybrid code,» chez *Proceedings of the 4th Conference on Numerical Simulation of Plasmas*, 1970.
- [47] M. Brennan, «Optimization of monte carlo code using null collision techniques for experimental simulations at low e/n,» *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, pp. 256-261, 1991.
- [48] R. Courant, K. Friedrichs et H. Lewy, «Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik,» Math. Ann., vol. 100, pp. 32-74, 1928.
- [49] J.-M. Rax, Physique des Plasmas, Dunod, 2005.
- [50] P. Chabert et N. Braithwaite, Physics of Radio-Frequency Plasmas, Cambridge University

Press, 2011.

- [51] D. Lundin, C. Vitelaru, L. de Poucques, N. Brenning et T. Minea, «Ti–Ar scattering cross sections by direct comparison of Monte Carlo simulations and laser-induced fluorescence spectroscopy in magnetron discharges,» J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 46, p. 175201, 2013.
- [52] W. G. Vincenti, Introduction to Physical Gas Dynamics, Krieger Pub Co, 1975.
- [53] D. Depla et S. Mahieu, Reactive Sputter Deposition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [54] M. W. Thompson, «The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold,» *Phil. Mag.*, vol. 18, p. 377, 1968.
- [55] M. Stepanova et S. Dew, «Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence,» *Nucl. Instrum. Methods B*, vol. 215, p. 357, 2004.
- [56] L. Landau et E. Lifshitz, Mechanics, Pergamon, 1976.
- [57] K. V. Aeken, S. Mahieu et D. Depla, «The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, p. 205307, 2008.
- [58] J. Hirschfelder, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, 1954.
- [59] J. Somekh, «The thermalization of energetic atoms during the sputtering process,» *J. Vac. Sci. Technol. A,* vol. 2, p. 1285, 1984.
- [60] R. Robinson, «Energetic binary collisions in rare gas plasmas,» 1979, vol. 16, p. 185, J. Vac. Sci. Technol..

UNIVERSITE PARIS-SACLAY

**Titre :** Optimisation de dépôts de LIPON par pulvérisation magnétron RadioFréquence pour la fabrication de micro-batteries. Modélisation de l'interaction plasma-surface

Mots clés : plasma, magnétron, micro-batteries, modélisation

**Résumé :** La miniaturisation des batteries est devenue un défi technologique pour certaines industries. Ces micro-batteries, d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, ont pour objectif d'alimenter des systèmes de taille réduite. Le LIPON est un des électrolytes envisagés pour leur fabrication. Il est déposé en couche-mince par pulvérisation magnétron radiofréquence de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sous plasma d'azote.

Cette thèse étudie le comportement des particules au sein du plasma et formant le dépôt. Des mesures expérimentales d'émission optique et de densité électronique ont été mises en place, afin de fournir des données d'entrée et de validation pour différents modèles numériques. Le premier modèle décrit la cinétique réactionnelle au coeur du plasma, en 0D, afin d'identifier les espèces chimiques majoritaires et les réactions dominantes. Ceci a permis de concevoir une cinétique simplifiée pour le second modèle, 2D, traitant le déplacement des espèces chargées dans le plasma et permettant de caractériser la pulvérisation de la cible par les ions, tant au niveau des zones de pulvérisation de leur énergie et angle d'incidence. Les résultats obtenus ont été employés dans un modèle 3D simulant les trajectoires des atomes pulvérisés, afin d'étudier la répartition atomique sur le substrat et de déduire la composition de la couche mince déposée. Des caractéristiques propres à la cible lors de la pulvérisation ont été mises en évidence et confirmées par la comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux.

**Title:** Optimization of LIPON deposit by RadioFrequency magnetron sputtering for micro-batteries production. Plasma-surface interaction modeling

Keywords : plasma, magnetron, micro-battery, modeling

**Abstract:** The scale reduction of batteries is a real technological challenge for the near future. These micro-batteries, about ten micrometers thick, are used to supply the power for small sized systems. LIPON is one of the most suitable electrolytes considered for industrial scale production. It is deposited in thin-film by radiofrequency magnetron sputtering of  $Li_3PO_4$  in nitrogen plasma.

This thesis is focused on particles behavior in plasma and during deposition. Optical emission spectroscopy and electron density measurements have been performed, to provide data used as input or validation for several numerical models. The first model describes plasma kinetics in the magnetron reactor, as 0D global model, and helps to identify the main chemical species and important reactions. This information has been useful to define a simplified kinetics for the second model, 2D, dealing with the charged species behavior in the plasma and describing target sputtering by ion bombardment. It provides the sputtered areas, ion energy and impinging angle onto the target. These obtained results have been employed in a 3D model that simulates sputtered atoms transport from the target to the substrate and predicting the thin-film features. Some characteristics of the target during sputtering have been highlighted and confirmed by the direct comparison between numerical and experimental results.