Diagnostic du plasma d'ablation laser pour la croissance de couches minces

A. Basillais, R. Benzerga, E. Le Menn, J. Mathias,
C. Boulmer-Leborgne et J. Perrière¹

GREMI, Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, BP. 6744, 45067 Orléans cedex 2, France

¹ *GPS, Universités Paris VI – Paris VII, Tour 23, 2 place Jussieu, 75251 Paris cedex 05, France*

Résumé. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la croissance de films de nitrure d'aluminium par ablation laser d'une cible d'aluminium assistée par un plasma d'azote créé par une décharge RF. Parallèlement, la spectroscopie d'émission a été largement utilisée pour le diagnostic de la plume plasma et du plasma de décharge RF afin de trouver des informations permettant de suivre le phénomène de croissance et qui seraient la signature d'un film de bonne stoechiométrie et qualité cristalline ou son contraire. Ainsi, l'étude de l'émission de la raie d'oxygène à 777 nm dans le plasma d'ablation laser a permis d'expliquer le mécanisme de contamination des films par l'oxygène. De la même façon, nous nous sommes intéressés à l'émission de l'azote atomique dans la plume plasma et proche du substrat, dans la zone sombre où ces espèces participent directement à la croissance du film. Ainsi l'étude parallèle de l'influence des paramètres expérimentaux sur la qualité des films et sur la composition du plasma nous a permis d'optimiser le dispositif expérimental.

1. INTRODUCTION

La méthode de croissance de couche mince par ablation laser a été très largement utilisée pour la croissance de films d'oxydes de composition complexe et de propriétés très variées : ferroélectriques (BaTiO_3 , PbTiO_3 , ...), supraconductrices (YBaCuO , BiSrCaCuO), piézoélectriques (LiNbO_3), ... La croissance des films peut être réalisée soit sous vide soit en atmosphère réactive (gaz ambiant ou plasma). La technique de croissance de films minces par ablation laser assistée par plasma a plus particulièrement été utilisée pour la synthèse de films de nitrures. En effet, les nitrures sont généralement de bonnes barrières de diffusion, et par conséquent la stoechiométrie correcte en azote devra être obtenue directement lors de la croissance. La réactivité de l'azote étant beaucoup plus faible que celle de l'oxygène vis à vis des métaux, il est nécessaire d'augmenter la concentration en azote atomique (espèce réactive pour la formation du nitrure) dans le réacteur afin de faciliter son incorporation. Pour cela, différentes sources sont utilisées pour dissocier l'azote (plasmas RF ou ECR, faisceau d'ions). La plupart des travaux sur l'ablation laser concernent l'étude de la structure et des propriétés des films ou le diagnostic de la plume plasma par spectroscopie d'émission. Cependant, généralement, le lien entre les caractéristiques du plasma et la composition des films est difficilement mis en évidence.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la croissance de nitrure d'aluminium par ablation laser réactive, et plus particulièrement à l'influence des différents paramètres expérimentaux à la fois sur la composition des films et sur les caractéristiques du plasma.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 1. L'enceinte à vide utilisée pour la croissance des films est reliée à un système de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire de 10^{-7} mbar. Le laser utilisé est un laser KrF Lambda Physik Compex 205 (248 nm, durée d'impulsion 28 ns). Le faisceau laser est focalisé sur la cible d'aluminium. Le substrat est fixé sur un porte substrat chauffant où la température peut être réglée jusqu'à 800°C. Une source plasma RF est couplée à l'enceinte d'ablation laser. Les films sont réalisés sous flux d'azote. A l'entrée, le débit est maintenu constant grâce à une vanne microfuite et la pression dans l'enceinte est fixée en modifiant l'ouverture de la vanne plateau entre l'enceinte et le système de pompage. Les films obtenus sont caractérisés par

analyses nucléaires (Rutherford Backscattering Spectroscopy et Nuclear Reaction Analysis) pour déterminer la composition chimique et par diffraction de rayons X pour la structure cristalline.

Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental

Le diagnostic de la plume plasma est effectué à différentes distances par rapport à la cible en fonction du temps et il est aussi effectué dans le tube de la décharge pour caractériser le plasma RF. L'image du plasma est formée sur les fentes d'entrée d'un spectromètre haute résolution via un système optique (fibre + lentilles). Le spectromètre est couplé à une caméra CCD. L'évolution de l'intensité des raies d'émission de Al, Al⁺, N, O, N₂ et N₂⁺ a ainsi été étudiée en fonction des différents paramètres expérimentaux.

3. RESULTATS

Typiquement, par ablation laser d'une cible d'aluminium dans une atmosphère d'azote, les films obtenus présentent une sous stœchiométrie en azote et une contamination des films par l'oxygène. Le diagnostic de la plume plasma nous a permis de comprendre les mécanismes d'incorporation de l'oxygène [1]. Le paramètre déterminant est la qualité du vide dans le réacteur avant la croissance. En optimisant le vide avant la croissance, les films ne sont pas contaminés en oxygène mais présentent toujours une sous stœchiométrie en azote. Pour améliorer l'incorporation de l'azote dans les films, un plasma d'azote créé par une décharge RF est ajouté au dispositif de croissance. Les films sont donc réalisés en post décharge d'azote en écoulement. Le diagnostic par spectroscopie d'émission du plasma de décharge montre une nette augmentation de la dissociation du N₂ pour une puissance supérieure à 150 W (Figure 2 (a)). L'étude de la composition des films en fonction de la puissance RF met en évidence une puissance optimale à 150 W pour laquelle le film obtenu présente la bonne stœchiométrie sans contamination en oxygène (Figure 2 (b)).

(b)

P (W)	Composition
0	Al ₁ N _{0.8}
100 W	Al ₁ N _{0.9}
150 W	Al ₁ N ₁
200 W	Al ₁ N _{0.8} O _{0.1}
250 W	Al ₁ N _{0.6} O _{0.6}
300 W	Al ₁ N _{0.8} O _{0.5}
350 W	Al ₁ N _{0.8} O _{0.2}

Figure 2 : Diagnostic par spectroscopie d'émission de la plume plasma en fonction de la distance par rapport à la cible (figure a) et composition des films déterminée par RBS pour différentes puissances RF, pression d'azote 10⁻² mbar, fluence laser 6 J/cm², température du substrat 700°C.

Pour des puissances RF supérieures à 150 W, les films présentent un déficit en azote et une contamination par l'oxygène. Dans le réacteur, le plasma interagit avec les parois créant une multitude de petits arcs conduisant à une augmentation de la désorption des molécules d'oxygène et d'eau adsorbées sur les parois du réacteur. La quantité d'azote atomique disponible près du substrat semble suffisante à 150 W pour obtenir une bonne stœchiométrie dans le film. De plus, à forte puissance RF, la dissociation de la molécule N_2 est favorisée mais la quantité d'azote atomique disponible près du substrat pour la croissance du film est faible. En effet, la recombinaison de l'azote atomique en molécule est favorisée par les mécanismes de collision à trois corps et de collision aux parois [2]. Le diagnostic par spectroscopie d'émission de l'atome N réalisé soit dans la décharge RF soit dans la plume plasma proche de la cible n'est pas une garantie de la présence de ces atomes proches du substrat. Il est donc nécessaire de réaliser un diagnostic dans la zone sombre, au niveau du substrat là où les espèces issues de la recombinaison (atomes, molécules et radicaux) participent à la croissance du film. Différentes techniques peuvent être utilisées pour caractériser cette zone telle que la fluorescence induite par laser [3] et l'absorption [4]. Ces techniques sont difficiles à mettre en œuvre pour étudier l'atome N. Un dispositif expérimental basé sur la réexcitation des espèces non émettrices par l'utilisation d'une électrode remplaçant le substrat et connectée à une alimentation haute tension pulsée a été mis en place. Ce dispositif est schématisé sur la Figure 3. Les espèces excitées à la surface de l'électrode sont étudiées par spectroscopie d'émission. Ainsi l'émission des espèces Al, Al⁺, N₂ et N a pu être observée. Lorsque la décharge RF est ajoutée, l'émission de la raie de N est augmentée d'environ 20 % sans augmentation de l'intensité de la raie d'oxygène. L'émission de ces espèces proches du substrat est due à l'existence d'atomes métastables (de durée de vie > mn) présents dans la post décharge.

Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du plasma créé par la décharge auxiliaire proche du substrat

Dans les conditions optimales (puissance RF 150 W, pression d'azote 10^{-2} mbar et température du substrat 700°C), les films obtenus sont de bonne stœchiométrie Al_3N_2 et la diffraction de rayons de X met en évidence l'existence d'une seule phase AlN avec une orientation préférentielle telle que l'axe c soit perpendiculaire au substrat. Les films sont épitaxiés lorsque la croissance est réalisée sur Al_2O_3 (0001) à 800°C [1].

L'étude par microscopie électronique de la surface du film montre l'existence de gouttelettes à la surface des films qui sont un des inconvénients majeurs de la technique d'ablation laser. Afin d'améliorer la morphologie de surface, un dispositif expérimental de croissance de films par ablation laser à deux faisceaux croisés (Crossed Beam Pulsed Laser Deposition CBPLD) [5,6] est actuellement installé dans notre laboratoire et donne des résultats très positifs.

4. CONCLUSION

Des films de nitrure d'aluminium exempts d'oxygène et de bonne stœchiométrie ont pu être obtenus par ablation laser réactive assistée par plasma d'azote. L'ajout de la décharge permet d'obtenir des films contenant uniquement la phase de nitrure d'aluminium. Cette méthode permet donc de réaliser des films à partir de cibles et des gaz réactifs de grande pureté. Ceci permet d'éviter l'étape de préparation de cibles de composition complexes, cette étape conduisant parfois à l'incorporation d'impuretés venant des cibles préparées par voie chimique et qui seront transférées dans le film.

Références

- [1] Basillais A., Boulmer-Leborgne C., Mathias J. and Perrière J., *Applied Surface Science* **186** (2002) 416-422.
- [2] De Souza A.R., Digiacomio M. Muzart J.L.R, Nahorny J. and Ricard A. *European Physical Journal Applied Physics* **5** (1999) 185-189.
- [3] Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C., Dubreuil, B. and Mihailescu, I.N., *Journal of Applied Physics* **71** (1992) 5629-.
- [4] Geohegan, D.B., *Thin Solid Films* **220** (1992) 138.
- [5] Gorbunov A., Pompe W., Sewing A., Gaponov S., Akhsakhalyan A.D., Zabrodin I.G., Kas'kov I.A., Klyenkov E.B., Morozov A.P., Salaschenko N.N., Dietsch R., Mai H. and Völmar S., *Applied Surface Science* **96-98** (1996) 649-655.
- [6] Lambert L., Grangeon F. and Autric M., *Applied Surface Science* **138-139** (1999) 574-580.