Étude des processus physico-chimiques dans un plasma produit par ablation laser pour la croissance de couches minces

C. Dutouquet et J. Hermann¹

GREMI, UMR 6606 du CNRS, Université d'Orléans, BP. 6744, 45067 Orléans cedex 2, France

¹ *LP3, FRE 2165 du CNRS, Faculté des Sciences de Luminy, Case 917, 13288 Marseille cedex 9, France*

Résumé: Un diagnostic d'imagerie de fluorescence induite par laser (LIF) a été employé pour mesurer des densités d'atomes et de molécules dans leur état fondamental lors de l'ablation de cibles de Ti et Al par un faisceau laser en présence d'un gaz réactif de N₂ ou O₂ à une pression de quelques dizaines de pascals. Une cartographie de densité en échelle absolue du panache plasma a ainsi été obtenue à l'aide de mesures complémentaires de spectroscopie d'absorption. De plus, des calculs basés sur un modèle d'équilibre thermodynamique local (ETL) ont été effectués afin de prédire la formation des molécules diatomiques par réactions chimiques dans un plasma de mélange vapeur-gaz dans des conditions similaires à celles du processus d'ablation laser. L'ensemble des résultats met en évidence le rôle des réactions chimiques en phase plasma dans la synthèse de couches minces par ablation laser réactive.

1. INTRODUCTION

La RPLD (Reactive Pulsed Laser Deposition) semble être une technique prometteuse pour la synthèse de composés sous forme de couches minces [1]. Le principe consiste à irradier à l'aide d'un faisceau laser une cible placée dans une enceinte à vide dans laquelle un gaz réactif est introduit. Le faisceau focalisé sur la cible crée ainsi un plasma constitué du matériau cible. Celui-ci va réagir avec le gaz pour former un nouveau composé qui sera déposé sur un substrat placé à quelques centimètres en face de la cible. Cependant, ce nouveau composé n'est pas toujours déposé avec succès sous forme de couches minces. Cette étude a pour but de mettre en évidence les mécanismes impliqués lors de l'interaction entre la vapeur et le gaz à l'aide des diagnostics de fluorescence induite par laser et de spectroscopie d'absorption afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués lors de cette étape importante.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 1. L'ablation de la cible est réalisée à l'aide d'un laser Nd:YAG (Quantel Brilliant) quadruplé en fréquence délivrant des impulsions d'une durée de 5 ns avec une énergie de 15 mJ à une longueur d'onde de 266 nm. Le faisceau laser est focalisé sur la cible avec une fluence de 20 J cm⁻². La cible est placée à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle est introduit l'oxygène ou l'azote à des pressions variant de 1 à 100 Pa. Le laser sonde utilisé pour les diagnostics de fluorescence induite par laser et d'absorption est constitué d'un laser à colorant (LambdaPhysik, model FL 3002) pompé par un laser XeCl (Questek, model 2520 Vβ). En utilisant le colorant coumarin 307, le système génère des impulsions de 20 ns avec une énergie d'environ 10 mJ autour de 500 nm. Le faisceau laser sonde cylindrique est transformé par un système de lentille en une nappe laser de dimensions 0.2 × 40 mm².

focalisée sur l'axe de symétrie du plasma. La lumière de fluorescence est recueillie par une caméra CCD (Princeton Instruments, model 576/RB-E) surmontée d'un objectif (Nikkon, UV-Nikkor 105 mm). La synchronisation entre le laser d'ablation, le laser sonde et la caméra CCD est assurée par le signal Q-switch trigger output du laser Nd:YAG. Pour les mesures de spectroscopie d'absorption, le faisceau laser sonde est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Sopra model F 2000) à l'aide d'un système optique constitué de deux miroirs et de deux lentilles.

Figure 1. Schéma du montage

3. RESULTATS

3.1 Enregistrement et Calibration du signal LIF

Avec une densité spectrale d'énergie $U_v = 10^{-9} \text{ Jm}^{-3}$ pour le laser sonde, les images LIF sont enregistrées en régime de saturation. Dans ces conditions, à la fin de l'impulsion du laser sonde, l'intensité de fluorescence induite par laser ne dépend plus de l'énergie du faisceau. L'intensité LIF collectée est ainsi proportionnelle à la densité des espèces sondées dans leur état fondamental. Afin d'obtenir une cartographie en densité absolue des images LIF, celles-ci sont calibrées à l'aide de la spectroscopie d'absorption. Les mesures de spectroscopie d'absorption sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures de fluorescence induite par laser à l'exception de l'énergie du faisceau laser sonde qui est diminué d'un facteur 10^{-6} . L'enregistrement du profil spectral du faisceau laser sonde avec et sans plasma permet de déterminer l'épaisseur optique intégrée spectralement τ_{raie} à partir de l'équation de Beer-Lambert. Cette épaisseur optique peut également s'écrire en fonction de la longueur d'onde λ de la transition étudiée, de sa force d'oscillateur f_{lu} et de la densité d'espèces dans l'état fondamental n_0 selon l'équation :

$$\tau_{raie} \cong \pi r_0 \lambda^2 f_{lu} \int n_0(x) dx \quad (1)$$

d'où l'on déduit $\int n_0(x) dx$ où x est la direction de propagation du faisceau laser sonde (voir figure 2). On obtient le coefficient de proportionnalité f_0^{Ti} entre l'intensité du signal de fluorescence induite S_{lif} en unités arbitraires et la densité de population dans l'état fondamental par :

$$\int n_0(x) dx = f_0^{Ti} \int S_{lif}(x) dx \quad (2)$$

3.2 Evolution des densités de Ti dans l'état fondamental

L'évolution des densités de titane dans l'état fondamental est représentée sur la figure 2. La transition étudiée de l'atome de Ti est $^3F - z^3D^o$ émettant à la longueur d'onde 501.417 nm. Sur chaque image est indiqué le maximum de densité en 10^{13} cm^{-3} . Ces images mettent en évidence des modes d'expansion différents. Les images de l'ablation du titane dans l'azote (a) puis dans l'oxygène (b) à une pression de 70 Pa mettent en évidence la présence d'un front de choc connu sous le nom d'effet chasse neige. Le maximum de densité est localisé dans le front de la plume plasma. En revanche, le mode de propagation est différent lors de l'ablation du titane dans l'oxygène à une pression de 13 Pa avec un processus d'expansion de diffusion. Avec une pression de 70 Pa, le maximum de densité décroît plus rapidement lors de l'ablation du titane dans l'oxygène

(b) que dans l'azote (a). Ce résultat suggère que la vapeur de titane en expansion réagit avec l'oxygène pour former la molécule de TiO [2].

3.3 Evolution du nombre total d'atomes de titane

Pour déterminer le nombre total d'atomes de titane, il est nécessaire de calculer le nombre total d'atomes de titane dans l'état fondamental à partir des cartographies en densité de la figure 2 en supposant une symétrie cylindrique. Le nombre total d'atomes de titane est obtenu à partir de n_0 en faisant l'hypothèse d'une distribution des densités de population suivant la loi de Maxwell-Boltzman. La température du plasma est évaluée grâce à des études spectroscopiques antérieures effectuées lors de l'ablation de cibles de titane. L'évolution du nombre total d'atomes de titane est représentée sur la figure 3. Lors de l'ablation du titane dans l'oxygène pour les pressions 7, 13, et 70 Pa, le nombre total d'atomes de titane augmentent à cause du phénomène de recombinaison pour $t \leq 2 \mu\text{s}$. Puis le nombre total d'atomes de titane décroît pour ces trois pressions pour $t > 2 \mu\text{s}$. Cette décroissance est imputable aux réactions chimiques entre le titane et l'oxygène. Le nombre total d'atomes de titane est d'autant plus petit que la pression est élevée montrant ainsi que les réactions chimiques sont favorisées lorsque la pression est plus élevée. Pour une pression de 1.3 Pa, le nombre total d'atomes de titane augmente jusqu'à $2 \mu\text{s}$ puis reste constant pour $t > 2 \mu\text{s}$. A cette pression, la recombinaison des atomes s'achève plus tardivement. De plus, une partie de la plume dont l'expansion est très rapide, est en dehors de l'image et tous les atomes de titane ne peuvent être comptabilisés. Lors de l'ablation du titane dans l'azote à 70 Pa, le nombre total d'atomes de titane croît pour $t \leq 2 \mu\text{s}$ en raison de la recombinaison. Pour $t > 2 \mu\text{s}$, le nombre total d'atomes de titane reste constant car il n'y a pas de réaction entre la vapeur de titane en expansion et l'azote. Ces résultats confirment les mesures de spectroscopie d'émission où les nitrures AlN et TiN n'ont pas été observés [3].

Figure 2. Images LIF de titane en couleurs pour Ti dans N_2 à 70 Pa (a), Ti dans O_2 à 70 Pa (b), et Ti dans O_2 à 13 Pa (c)

Figure 3. Evolution du nombre total d'atomes de titane lors de l'ablation du titane dans l'oxygène à 70, 13, 7 et 1.3 Pa et dans l'azote à 70 Pa (carrés pleins gris).

Des mesures de fluorescence induite par laser ont été également effectuées lors de l'ablation d'une cible d'aluminium en présence d'oxygène à différentes pressions. Ces mesures ont mis en évidence la formation de la molécule d'AlO par interaction de la vapeur métallique avec le gaz.

3.4 Comparaison des résultats avec un modèle ETL

Le plasma d'ablation laser est un milieu où siègent des mécanismes fort complexes. Il n'existe pas de modèles satisfaisants traitant des réactions en phase gazeuse et décrivant l'interaction de la vapeur avec le gaz. Un modèle ETL peut aider à mieux appréhender les réactions en phase gazeuse

et à prédire la formation des molécules diatomiques. Ce modèle prend en compte leur formation à partir d'un mélange vapeur-gaz en utilisant les équations de conservation de la masse et de la charge et l'équation de Saha. Une équation supplémentaire (3) de type Saha est utilisée pour déterminer la densité de molécules diatomiques formées n_{AB} :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}} \exp\left(-\frac{D^0}{kT}\right) \quad (3)$$

Dans cette équation, n_A et n_B sont respectivement les densités de matériaux cible et de gaz, μ la masse réduite, Q les fonctions de partition, T la température et D^0 l'énergie de dissociation de la molécule diatomique formée. Le choix des paramètres de calcul se base sur les connaissances acquises lors des processus d'ablation laser. Ainsi, typiquement, une impulsion laser UV de 10^{-1} J provoque l'expulsion de 10^{16} atomes de la surface. La vapeur métallique occupe un volume de 1 cm^3 1 μs après le tir ce qui conduit à une densité initiale de vapeur métallique de 10^{16} cm^{-3} . La densité de gaz est choisie légèrement supérieure avec une valeur de $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Sur la figure 4 sont présentées les évolutions des densités d'espèces calculées pour un mélange titane-oxygène (a) et titane-azote (b). Le maximum de densité est normalisé à 100 % et correspond à une densité de $2.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Le modèle montre que pour le mélange titane-oxygène, la molécule de TiO domine le plasma pour des températures inférieures à 3500 K. La molécule de TiO ne se forme pas si la température du plasma est trop élevée et disparaît pour $T > 7000 \text{ K}$. Les résultats en densité obtenus lors de l'ablation du titane dans l'azote (b) sont très différents des précédents. Dans une région de températures s'échelonnant de 3000 K à 4800 K, le TiN est formé en très petite quantité. La très faible densité de TiN formée, moins de $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, s'explique par la différence d'énergie de dissociation entre N_2 (9.76 eV) et TiN (4.9 eV). L'énergie de dissociation de TiN étant très inférieure à celle de N_2 , le TiN n'existe que pour les basses températures et en très petite quantité. Au contraire, l'énergie de dissociation du TiO (6.9 eV) est supérieure à celle de O_2 (5.12 eV) et la formation de la molécule de TiO est ainsi favorisée.

4. CONCLUSION

Les résultats issus du modèle ETL sont conformes aux observations expérimentales effectuées avec le diagnostic LIF. Ces résultats montrent que le nitrure de titane ne se forme pas par réaction en phase gazeuse contrairement à l'oxyde de titane. Les réactions en phase gazeuse ne jouent pas un rôle majeur dans le dépôt de couches minces des nitrures dont l'élaboration se fait essentiellement sur le substrat.

Références

- [1] Mihailescu I.N. and György E., « *Pulsed laser deposition : An overview, International Trends in Optics and Photonics* » ICO IV, Toshimitsu Asakura (Ed.), Springer (1999)
- [2] Nakata Y., Soumagne G., Okada T., Maeda M., *Applied Surface Science* **127-129** (1998) 650-654
- [3] Hermann J. and Dutouquet C., *Journal of Physics D : Applied Physics* **32** (1999) 2707-2713

Figure 4. Densités relatives des espèces d'un plasma de titane-oxygène (a) et titane-azote (b) calculées à l'ETL en fonction de la température