



HAL
open science

Étude par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de films minces d'hydrure d'oxoaluminium et d'oxoborate de gadolinium et de calcium

Rachel Chety-Gimondo

► **To cite this version:**

Rachel Chety-Gimondo. Étude par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de films minces d'hydrure d'oxoaluminium et d'oxoborate de gadolinium et de calcium. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2002. Français. NNT : 2002METZ034S . tel-01749622

HAL Id: tel-01749622

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749622>

Submitted on 29 Mar 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Rachel CHETY-GIMONDO

**Etude par ionisation laser couplée à la spectrométrie
de masse de films minces d'hydrure d'oxoaluminium
et d'oxoborate de gadolinium et de calcium.**

Soutenue le 10 Décembre 2002 devant la commission d'examen :

<i>Rapporteurs</i>	Pierre Albrecht , Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de géochimie bioorganiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg. Jean-Paul Thomas , Directeur de recherche CNRS, Institut de physique nucléaire, Université Claude Bernard, Lyon.
<i>Examineurs</i>	Franz Hillenkamp , Professeur de l'Université de Munster. Stephan Hüfner , Professeur de l'Université de Saarlandes, Saarbrücken.
<i>Membre invité</i>	Eric Millon , Professeur à l'Université de Metz.
<i>Directeurs de Thèse</i>	Jean-François Muller , Professeur de l'Université de Metz. Michel Veith , Professeur de l'Université de Saarlandes, Saarbrücken.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20021075
Cote	S/Mz 02/34
Loc	

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486200 0

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Rachel CHETY-GIMONDO

**Etude par ionisation laser couplée à la spectrométrie
de masse de films minces d'hydrure d'oxoaluminium
et d'oxoborate de gadolinium et de calcium.**

Soutenue le 10 Décembre 2002 devant la commission d'examen :

Rapporteurs

Pierre Albrecht, Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de géochimie bioorganiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Jean-Paul Thomas, Directeur de recherche CNRS, Institut de physique nucléaire, Université Claude Bernard, Lyon.

Examineurs

Franz Hillenkamp, Professeur de l'Université de Munster.

Stephan Hüfner, Professeur de l'Université de Saarlandes, Saarbrücken.

Membre invité

Eric Millon, Professeur à l'Université de Metz.

Directeurs de Thèse

Jean-François Muller, Professeur de l'Université de Metz.

Michel Veith, Professeur de l'Université de Saarlandes, Saarbrücken.

A mes parents Martine et André,
A mon frère Régis et ma sœur Guylaine

A Georges, mon époux

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz et à l'Institut für Anorganisches Chemie de l'Université de Saarlandes à Sarrebruck.

J'exprime à Monsieur le Professeur Jean-François Muller ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'il m'a placée en moi, pour ses conseils à la fois constructifs et pertinents et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées au cours de ces trois années de recherche. Enfin, je voudrais le remercier de l'opportunité qu'il m'a offerte de mener à bien une collaboration internationale fructueuse au sein d'un réseau européen.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Michel Veith pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches en tant que co-directeur de thèse, et pour les moyens qu'il a mis à ma disposition lors de mes nombreux séjours en Allemagne. Je le remercie également pour ses compétences dans un domaine qui ne m'était pas familier et pour sa contribution à la collaboration établie entre les deux laboratoires.

A Messieurs Jean-Paul Thomas, Directeur de Recherches CNRS à l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université Claude Bernard de Lyon et Pierre Albrecht, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Géochimie Bioorganiques de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg j'exprime mes respectueux remerciements pour avoir accepté de juger mon travail et m'avoir fait l'honneur d'en être rapporteur.

Mes sincères remerciements, s'adressent également à Messieurs Franz Hillenkamp, Professeur de l'Université de Munster et Stephan Hüfner, Professeur de l'Université de Saarlandes, à Saarbrücken pour avoir accepté de juger mon travail et apporté leurs conseils judicieux.

Je souhaite associer à ces remerciements Monsieur Eric Millon, Professeur à l'Université de Metz, pour sa participation au jury de thèse et plus particulièrement pour m'avoir fait partager ses compétences scientifiques et m'avoir initié à la chimie des matériaux ô combien intéressante. Je lui suis également très reconnaissante pour les qualités humaines et la disponibilité dont il a fait preuve au cours des travaux réalisés ensemble.

Je tiens à remercier Messieurs Gabriel Krier, Ingénieur de Recherches et Lionel Vernex-Loset, Ingénieur d'Etudes pour leur assistance et leur aide technique tout au long de ces années.

Je voudrais remercier Messieurs Frédéric Aubriet, Jean-Jacques Gaumet et Benoit Maunit, Maîtres de Conférences pour les conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail et les encouragements qu'ils ont su m'apporter lorsque j'en avais le plus besoin.

Je ne saurais oublier Madame Danielle Muller, Maîtres de Conférences, pour m'avoir fait découvrir le LSMCL et sans qui je serai peut-être passée à côté d'une belle aventure.

Je tiens également à remercier les membres de l'Institut für Anorganisches Chemie pour m'avoir chaleureusement accueillis, tout particulièrement Kathrin Andres et Yann Wolf qui

m'ont guidé lors de mes premiers pas en SSP-CVD et épaulé durant les nombreuses croissances de films minces.

Un grand merci à Jean-Romain (ami physicien) pour ses compétences en microscopie à force atomique et son aide lors des études morphologiques.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à mes collègues doctorants du LSMCL : Jérôme Bour (Djé), Vincent Carré (Vince), Eric Erel (Daron), Natacha Lourette (La louve), Anne Roemer (Nenette), David Ruch (Dav') qui, par leur bonne humeur, leurs compétences et leur contribution au sein du laboratoire m'ont permis de passer trois années de thèse pas trop désagréables en leur compagnie. Ils ont chacun à leur façon contribué à que ces travaux aboutissent. Pour tout cela merci.

Je ne pourrais oublier les « anciens » du laboratoire, Marco (copain sans frontière), Benco (un grand merci pour toutes les figures 3D de ce manuscrit), Nouari (qui a su me passer le flambeau de la PLD à sa manière) et Fred (pour être revenu parmi nous).

Merci à Fidélia pour ses conseils de tous genres et son aide administrative qui me fut précieuse. Enfin je souhaiterais rendre hommage à Martine pour tout ce qu'elle a pu m'apporter durant mes deux 1^{ère} années de thèse et pour sa bonne humeur.

Enfin, que celles et ceux qui ont participé à ces travaux et que j'aurai oublié m'excusent par avance et soient remerciés ici.

Table des matières

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I – Ablation laser et techniques de dépôt de films minces	7
I. Introduction	7
II. Ablation laser	8
A. Définition de l’ablation laser	8
B. Interaction laser-cible	9
1 Les grandeurs caractéristiques de l’interaction laser-matière	10
2 Processus thermiques	14
3 Processus photochimiques	16
C. Formation du plasma	17
1 Couche de Knudsen	18
2 Expansion du plasma	18
D. Formation des agrégats issus de l’interaction laser-matière	20
1 Les neutres	20
2 Les ions positifs	21
3 Les ions négatifs	23
4 Les agrégats ionisés	25
E. Modification de la surface irradiée	26
III. La déposition par laser pulsé PLD « Pulsed-laser deposition »	29
A. Principe du dépôt par PLD	29
B. Paramètres influençant la croissance par PLD	30
1 La cible	30
2 Le substrat	31
3 La température du substrat	31
4 L’atmosphère ambiante	32
5 Les caractéristiques du laser	32
C. Les macroparticules	33
IV. La déposition chimique en phase vapeur CVD « Chemical vapor deposition »	34
A. Définition	34
B. Les processus d’élaboration	35
1 Le transport des réactifs	36
2 Les voies d’activation	38
C. Les principaux dispositifs de dépôt	39
D. La SSP-CVD : Single source precursor CVD	40
V. Conclusion	42

CHAPITRE II – Moyens de caractérisation	51
I. Introduction	51
II. Les lasers	52
A. Influence de l'irradiance	53
B. La longueur d'onde	55
C. Le temps d'interaction	56
III. La microsonde laser FTICR couplée à la spectrométrie de masse	57
A. Principe	57
B. Le mouvement cyclotronique des ions	58
C. Excitation des ions	60
D. Détection des ions	60
E. Descriptif expérimental	62
1 Le champs magnétique	63
2 Séquence expérimentale	63
3 Performances et limites de la FTICRMS	65
4 Couplage des différents lasers avec la microsonde laser FTICRMS	66
5 Mode opératoire	67
IV. Le MALDI-ToF	70
A. La technique de désorption/ionisation laser assistée d'une matrice MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)	70
1 Principe	71
2 Les phénomènes de désorption/ionisation	72
3 La matrice	73
4 Le dépôt	75
B. Principe de l'analyseur à temps de vol, ToF	76
1 ToF linéaire	76
2 Réflectron	80
C. Le dispositif expérimental	80
1 Performances et limitations du MALDI-ToF	81
2 Mode opératoire	82
V. La spectrophotométrie IRTF	83
A. Principe	83
1 Modèle simplifié des interactions vibrationnelles	84
2 Situation réelle des molécules	86
3 Modes de vibration	86
B. Instrumentation	88
1 Principe générale de fonctionnement	88
2 Mode de réflexion	90
3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	92
4 Microscope infrarouge	94
5 Avantages et inconvénients de la spectroscopie IRTF	95
6 Dispositif expérimentale et mode opératoire	95

VI. La caractérisation morphologique	98
A. Microscope à force atomique	98
1 Principe	99
2 Dispositif de déplacement de la pointe	100
3 Détecteurs de force	101
4 Mode de fonctionnement	102
a. Mode contact	103
b. Mode non-contact	105
5 Instrumentation	105
B. Microscope optique	107
VII. La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)	108
VIII. La spectroscopie de retrodiffusion des ions	109
IX. La diffraction des rayons X	111
X. Conclusion	112
<i>CHAPITRE III – Apport de la spectrométrie de masse à la détermination des condition de croissance par PLD</i>	118
I. Introduction	118
II Etude du transport de matière dans le cas d'un matériau massif, l'oxoborate de gadolinium et de calcium; $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	119
A. Propriétés physiques	119
B. Influence de la longueur d'onde	122
1. Etude des ions formés à 193nm	122
a. Ions positifs	122
b. Ions négatifs	128
c. Conclusion	130
2. Etude des ions formés à 355nm	130
a. Cible de GdCOB	131
b. Cible de GdCOB pré-ablatée à 193nm	134
III. Caractérisation des films minces de GdCOB obtenus par PLD	137
A. Synthèse des films minces de GdCOB par PLD	137
B. Propriétés physico-chimiques des films minces de GdCOB élaborés par PLD	139
C. Analyse des films minces de GdCOB par LA-FTICRMS	141
1. En mode de détection positif	141
2. En mode de détection négatif	142
IV. Conclusion	144

CHAPITRE IV – Synthèse des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium (HAIO et DAIO) par SSP-CVD	148
I. Introduction	148
II. Le précurseur : le bis(ter-butoxydihydroaluminium) [H₂AlO^tBu]₂	149
A Généralités	149
B Synthèse du précurseur	151
C Caractérisation	153
1. RMN ¹ H et ¹³ C	153
2. Analyse par spectrométrie de masse quadripolaire	155
III. Méthodes de dépôt des films minces de HAIO et de DAIO	156
A Etude bibliographique	156
B Le dispositif SSP-CVD utilisé	160
C. Conditions de dépôt	162
D Protocole de dépôt	165
IV. Conclusion	168
CHAPITRE V – Caractérisation de films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium	171
I. Introduction	171
II. Caractérisation des films par microscopie infrarouge	172
III. Analyse des films minces par microsonde laser FTICRMS	178
A. Caractérisation des films d'hydrure d'oxoaluminium par LA-FTICRMS	178
1. Mode de détection positif	178
2. Mode de détection négatif	179
B. Caractérisation des films de deutérure d'oxoaluminium par LA-FTICRMS	187
C. Conclusion	188
IV. Analyse par MALDI-ToF	188
A. Caractérisation des films minces d'hydrure d'oxoaluminium par MALDI-ToF	189
1. Mode de détection négatif	189
2. Mode de détection positif	189
B. Caractérisation des films minces de deutérure d'oxoaluminium par MALDI-ToF	191
1. Mode de détection négatif	191
2. Mode de détection positif	192
C. Conclusion	193

V. Morphologie des films minces de HAIO et de DAIO	194
A. Par microscopie optique	194
B. Par microscopie à forces atomiques	195
C. Conclusion	197
VI. Conclusion	197
CHAPITRE VI Transformation des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium sous l'effet d'un faisceau laser	200
I. Introduction	200
II. Irradiation dans le domaine de l'ultraviolet	202
A. Irradiation sous vide	202
1. Laser à colorant ($\lambda = 355\text{nm}$)	202
a. Evolution de la morphologie	203
b. Influence de l'irradiance	206
2. Laser Nd :YAG quadruplé en fréquence ($\lambda = 266\text{nm}$)	212
a. Evolution de la morphologie	212
b. Influence de l'irradiance	213
B. Irradiation sous atmosphère ambiante	217
a. Evolution de la morphologie	217
b. Evolution de la liaison Al-H	219
C. Conclusion	221
III. Irradiation dans le domaine du visible	223
IV. Processus de transformation mis en jeu lors de l'irradiation laser de films minces d'hydrure d'oxoaluminium	223
A. Influence de la longueur d'onde	224
B. Influence du nombre d'impact laser	224
1. Etude des films minces de HAIO	225
2. Analyse d'oxyde d'aluminium par FTICRMS	232
a. Analyse de l'alumine Al_2O_3	232
b. Analyse d'un composite Al/ Al_2O_3	233
V. Conclusion	233
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	237

Introduction générale

INTRODUCTION

L'irradiation laser d'un composé entraîne généralement un certain nombre de modifications notamment au niveau de sa surface. Ces transformations peuvent être d'ordre chimique (composition élémentaire, fonctionnalité...) ou d'ordre physique (rugosité, cristallinité...). Elles peuvent être mises à profit dans de nombreux domaines, notamment la structuration de polymères (**Drilhole, 97**), le soudage par laser (**Eliot, 90**), le traitement de surface tel que le durcissement des métaux (**Fournier, 91**) ou encore la formation d'alliage en surface (**Sahour, 91**). Toutes ces transformations sont permises par l'absorption des photons du faisceau laser par le matériau. L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau conduit au développement de deux types de processus (**Catherinot, 96**) :

- ◆ Les processus thermiques qui se traduisent par un transfert d'énergie entre le faisceau laser et le matériau. Cette énergie est alors convertie en chaleur qui induit la fusion puis la vaporisation du matériau.
- ◆ Les processus photochimiques qui sont observés lorsque l'énergie des photons du faisceau laser est comparable à celle des liaisons au sein du matériau. L'absorption des photons du faisceau laser entraîne alors leur rupture et conduit à l'ablation du matériau.

Les mécanismes d'ablation de la matière dépendent ainsi étroitement des conditions d'irradiation laser (irradiance laser, longueur d'onde, temps de pulse, diamètre du faisceau) et des propriétés du matériau irradié (coefficient d'absorption, diffusivité thermique...).

L'interaction du faisceau laser avec la surface d'un matériau génère, sous certaines conditions, la formation d'un nuage gazeux au dessus de la surface de l'échantillon. La nature des espèces gazeuses formées dépend étroitement des processus qui ont conduit à leur formation et peuvent être analysées, en particulier, par le couplage d'un faisceau laser avec un spectromètre de masse pour les espèces chargées. En effet, la spectrométrie de masse qui était surtout cantonnée à l'analyse de composés volatils voit désormais son champ d'application s'étendre vers l'analyse de surface et des interfaces grâce à l'ablation/ionisation laser. Outre les applications classiques tel que l'analyse de composés organiques, organo-métalliques ou polymériques, l'ablation/ionisation laser s'est avérée au cours des dernières années particulièrement adaptée à l'étude des composés inorganiques. En cela, elle est très

complémentaire d'autres modes d'ionisation tel que le bombardement ionique (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) (**Aubriet, 02**). D'autre part, le contrôle et la compréhension des processus de synthèse de films minces élaborés selon la méthode de croissance par laser pulsé (PLD, Pulsed-Laser Deposition) et l'identification du degré d'oxydation de métaux tel que le chrome ont pu être réalisés par ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse.

Au cours des travaux présentés dans ce mémoire, le couplage d'un faisceau laser avec un spectromètre de masse est utilisé afin d'étudier les transformations induites par l'interaction d'un faisceau laser avec la surface de deux types de matériaux :

- ◆ L'oxoborate de gadolinium et de calcium $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ou GdCOB sous forme massive et sous forme de films minces élaborés par PLD ;
- ◆ L'hydrure et le deutéride d'oxoaluminium sous forme de films minces élaborés par dépôt chimique (SSP-CVD, Single Source Precursor Chemical Vapor Deposition) (**Veith, 02**).

La spectrométrie de masse permet de déterminer la nature des ions monoatomiques et des agrégats ionisés de haute masse ($m/z > 1000$) émis lors de l'ablation laser et donc de comprendre les processus ayant trait à la croissance de films minces par PLD. Cette technique, développée au laboratoire depuis 1992 (**Lobstein, 95**) est une méthode de choix pour l'élaboration de films minces d'oxydes métalliques complexes. Son intérêt réside dans la conservation de la stœchiométrie du matériau après son dépôt. Les travaux entrepris au sein du laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser ont permis l'élaboration de films minces d'oxoborates de gadolinium et de calcium par PLD. Ce matériau qui présente des propriétés intéressantes en optique non-linéaire est étudié sous forme de films minces et sous forme de matériau massif par la microsonde FTICRMS (microsonde laser à résonance cyclotronique des ions) couplée à l'ablation/ionisation laser développée au laboratoire (**Muller, 88**).

Outre l'étude de la transformation du matériau massif de GdCOB, la spectrométrie de masse est exploitée dans le but de déterminer les mécanismes de transformations par irradiation laser de films minces de HAIO et de DAIO. Des études préliminaires réalisées en 1998 conjointement à l'Université de Sarre en Allemagne ont permis de mettre en évidence la

transformation de ces films minces sous l'effet de leur irradiation par un faisceau laser dans le domaine de l'ultraviolet (**Blin, 99**). Les films de HAIO et DAIO sont élaborés par la technique SSP-CVD. Une des thématiques développées à l'institut de chimie inorganique de l'Université de Sarre concerne l'étude de la synthèse de dérivés d'hydrure et de deutéride d'aluminium ($[H_2AlO^tBu]_2$ et $[D_2AlO^tBu]_2$) en vue de leur utilisation comme précurseur en SSP-CVD pour l'élaboration d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium HAIO, DAIO.

Les compétences du laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser de l'Université de Metz ont permis d'une part la caractérisation physico-chimique des films minces d'intérêts et d'autre part, l'étude des transformations engendrées par leur irradiation laser. La microsonde FTICRMS offre la possibilité d'effectuer un traitement laser in situ qui présente l'avantage de permettre un suivi par spectrométrie de masse des modifications physico-chimiques du film au cours de son irradiation laser.

Ce mémoire présente donc la contribution de la spectrométrie de masse dans l'étude de deux types de matériau. Il est structuré en six chapitres qui s'articuleront de la façon suivante :

Le **premier chapitre** fait état des aspects fondamentaux des phénomènes qui régissent l'ablation laser. Après avoir effectué la présentation et défini la notion de seuil d'ablation, l'interaction d'un faisceau laser avec la surface du matériau irradié sera détaillée. Ainsi, les processus intervenant lors de l'irradiation laser, tant thermiques que photochimiques, seront exposés de façon détaillée. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la description des mécanismes de formation et d'expansion du plasma généré par l'ablation laser. Un intérêt tout particulier sera porté à l'exposé des effets induits par l'irradiation laser à la surface d'un matériau. Enfin les deux techniques de croissance utilisées, la PLD et la SSP-CVD seront présentées.

Le **deuxième chapitre** de ce mémoire concerne les différentes techniques d'analyses physico-chimiques utilisées pour l'étude du transport de matière gazeuse éjectée et l'évolution de la nature des films minces de HAIO, DAIO et GdCOB après leur irradiation laser. Les méthodes instrumentales employées au sein de mes deux laboratoires d'accueil sont principalement la spectrométrie de masse à transformée de Fourier à résonance cyclotronique des ions couplée à l'ablation/ionisation laser (LA-FTICRMS), le MALDI-ToF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time of Flight) et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). A ce niveau, les lasers (Nd:YAG, laser à colorant et laser

excimère) seront présentés, ils sont utilisés pour le traitement laser des films minces d'intérêts d'une part et comme source d'ionisation couplée à la spectrométrie de masse d'autre part. D'autres méthodes d'analyses physico-chimiques seront mises en œuvre, la microscopie optique et à forces atomiques (AFM), la spectroscopie de retrodiffusion des ions (RBS) et la diffraction des rayons X (XRD). Ces études ont été réalisées en collaboration avec plusieurs laboratoires, le groupe de physique du solide (GPS) de l'Université de Paris VI en ce qui concerne les analyses en RBS et l'école nationale supérieure des arts et métiers (ENSAM) de Paris pour les travaux effectués par XRD. Nous nous attacherons à présenter dans ce second chapitre, les principes, le fonctionnement, les limitations et les protocoles expérimentaux utilisés pour chacune des techniques d'analyse physico-chimiques employées.

Le **chapitre III** décrira l'étude concernant le transport des espèces gazeuses produites par l'ablation laser d'oxoborates. Les empreintes obtenues en spectrométrie de masse par l'ablation/ionisation laser à différentes longueurs d'onde ($\lambda = 193\text{nm}$ et 355nm) de cibles d'oxydes utilisées en PLD pour la croissance d'oxoborates de gadolinium et de calcium mettent en évidence la nature des agrégats ionisés induits par l'ablation laser de ce composé. D'autre part, en complément des autres techniques d'analyses physico-chimiques couramment utilisées (diffraction des rayons X, spectroscopie de retrodiffusion des ions ou encore microscopies diverses), nous montrerons que la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser peut être un outil de choix pour valider les paramètres du laser les plus adaptés à la croissance de films minces stœchiométriques. Pour cela, l'analyse par spectrométrie de masse de films minces de GdCOB élaborés par PLD sera présentée et complétera l'étude de la croissance par laser pulsé de ce type de couches minces.

Le **chapitre IV** décrira la synthèse des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium par SSP-CVD. Dans une première partie il sera nécessaire de rappeler les propriétés et la méthode de synthèse des précurseurs utilisés lors de la croissance de films minces d'intérêts. La caractérisation de ces précurseurs, le bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) et le bis[(ter-butoxy)dideutéroaluminium], ($[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) sera effectuée par RMN ^1H et ^{13}C afin de contrôler leur état de pureté. Les conditions expérimentales décrites dans la littérature seront exploitées afin de définir les paramètres de croissance optimaux. Ainsi, après un bref rappel bibliographique, une description du dispositif SSP-CVD et du protocole opératoire mis en œuvre à l'Université de Sarre pour la croissance de couches d'hydrure d'aluminium clôturera ce chapitre.

La caractérisation des films d'hydrures et de deutérite d'oxoaluminium par les différentes méthodes d'analyses physico-chimique décrites dans le chapitre II sera exposé dans le **chapitre V**. Nous montrerons que l'analyse systématique des couches minces par IRTF permet l'observation des liaisons chimiques et notamment de la liaison aluminium-hydrogène, (Al-H) des films minces d'hydrure d'oxoaluminium et Al-D pour son homologue deutéré. D'autre part, la comparaison de l'empreinte spectrale des hydrures et des deutérites en mode de détection positif et négatif consécutives à leur analyse par deux techniques de spectrométrie de masse, la FTICRMS et le MALDI-TOF sera présentée et discutée. Enfin une étude de la morphologie des films d'intérêts complétera leur caractérisation physico-chimique.

Dans le **chapitre VI** nous montrerons que l'utilisation de la spectrométrie de masse permet, de déterminer les paramètres qui conduisent à la transformation optimale des films minces de HAIO mais aussi d'étudier les processus mis en jeu lors de leur transformation par irradiation laser. Ce dernier chapitre s'articulera en deux parties, chacune présentera les transformations induites par le traitement des films minces par un faisceau laser. Dans la première partie, l'irradiation laser à différentes longueurs d'onde ($\lambda = 266, 355$ et 532nm) sous différentes atmosphères (sous vide et à pression ambiante) sera étudiée en fonction de l'irradiance du laser Nd:YAG utilisé. La morphologie, l'empreinte spectrale ainsi que l'évolution de la liaison Al-H et Al-D seront suivies respectivement par microscopie optique et à forces atomiques, spectrométrie de masse (LA-FTICRMS) et spectroscopie infrarouge au cours de ces différents traitements laser. Dans un second temps, le type de processus de transformation laser des films minces d'hydrure d'aluminium sera mis en évidence par le biais de l'étude du comportement physico-chimique des films d'hydrure après leur irradiation en fonction de la longueur d'onde et du nombre d'impacts laser.

Ce travail de thèse en co-tutelle s'est déroulé dans le cadre du réseau européen « Nouveaux matériaux et développement de nouvelles méthodes physiques pour leur étude structurale » qui rassemble plusieurs universités de l'espace Saar-Lor-Lux-Alsace. Sur deux sites, (Metz et Sarrebruck) j'ai pu bénéficier d'une formation scientifique très variée.



Bibliographie

Aubriet F., Poleunis C., Chaoui N., Maunit B., Millon E., Muller J.F., Bertrand P., Appl. Surf. Sci., 186, 1-4, 315, 2002

Blin J., Thèse de l'Université de Sarre, 1999

Catherinot A., communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996

Drilhole D., Thèse de doctorat l'Université de Bordeaux I, 1997

Eliot D., Le soudage par faisceau laser. Publication de la soudure Autogène, Eyrolles, 1990

Fournier J., Génération d'onde de choc par laser pulsé de forte énergie. Applications mécanique et métallurgique. Thèse de doctorat de l'école polytechnique, 12 Juin 1991

Lobstein N., Millon E., Hachimi A. Muller J.F., Alnot M., Ehrhardt J.J., Appl. Surf. Sci., 89, 307, 1995

Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Berveiller M., Eberhardt A., Dominiak S., Brevet n° 86-18244 publié le 24 juin 1988 sous le n° 608 837

Sahour C., A.B. Vannes, J.M. Pelletier, Laser cladding by powder injection optimization of the processing conditions, Laser M2P, Grenoble, 9-11 Juillet 1991

Veith M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2405, 2002

INTRODUCTION

The interaction of a high intensity laser pulse with a solid sample results in surface transformation. As the laser-target interaction depends on physical properties, environmental conditions and laser parameters (wavelength, pulse duration, energy, beam diameter), the characterization of modified surface is an interesting method to better understand the laser ablation process.

The development at University of Metz of a device which associated laser ablation/ionization and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (LA-FTICRMS) allow us to carry out the chemical analysis and laser-solid interaction on only one instrument. This potentiality lead us to consider this mass spectrometry as a complementary method to other analytical techniques (infrared spectroscopy, optical and atomic force microscopy, X-ray diffraction and Rutherford backscattering spectroscopy) to investigate surface material and laser transformation of oxides.

Two kinds of materials are studied:

- ◆ Calcium gadolinium oxo-borate bulk material and thin films grown by PLD;
- ◆ Oxoaluminum hydride (HAIO) and deuteride (DAIO) thin films elaborated by single source precursor chemical vapor deposition (SSP-CVD).

From 1992, a new series of oxo-borate $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (RCOB, R = rare earth) was discovered. In particular, $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) is a transparent crystal in the visible and near IR spectral range (300 – 2600 nm) and its optical properties for frequency doubling are very promising in contrast with other non linear optical crystal. LA-FTICRMS is used to characterize the ionized clusters generated by laser ablation of GdCOB bulk material in order to better understand the laser ablation process during PLD. In addition, the better laser parameter used for GdCOB growth by PLD can be determine thank to this analytical method.

On the other hand, HAIO and DAIO thin films grown by SSP-SCD at University of Saarlandes are characterized by mass spectrometry methods, LA-FTICRMS and matrix assisted laser desorption/ionisation time of flight (MALDI-ToF) beside infrared spectroscopy and microscopy. We report the laser treatment at two infrared wavelength (266 and 355nm) of

HAIO and DAIO thin films. During this work, the chemical and physical characteristics are compared between HAIO irradiated and non-irradiated thin films. In particular, we used the LA-FTICRMS technique with the aim to observe the change in composition during the in situ laser treatment. In addition, we have studied the hydrogen-aluminum (Al-H) and deuterium-aluminum bonds (Al-D) behavior by infrared spectroscopy and surface transformation by optical and atomic force microscopy.

These analyses will enable us, on one hand to optimize the laser parameters in order to improve the rate of transformation and on the other hand to determine the transformation process induced by laser irradiation to study the laser transformation process.

This manuscript is organized in six parts:

The first chapter described the interaction between laser pulse and material surface on the one hand and two deposition methods, pulsed-laser deposition (PLD) and single source precursor chemical vapor deposition (SSP-CVD) on the other hand.

The chemical and physical analytical methods (LA-FTICRMS, MALDI-ToF, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, RBS and NMR) are shortly presented in the second part.

The third chapter report the study by LA-FTICRMS of gas species generated by laser ablation of GdCOB bulk material and the characterization of GdCOB thin films grown by PLD.

Oxoaluminum hydride and deuteride elaboration is developed on the fourth part of this manuscript. Beside single source precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ or $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ synthesis, the CVD device used at Saarbrücken is presented.

Physical and chemical characterization of HAIO and DAIO thin films are reported on the fifth chapter.

The last part is relative to laser transformation of HAIO and DAIO thin films. Firstly, the laser parameters which induces the optimal transformation rate are determined, secondly the laser transformation process is investigated.

The work which is described herein are carried out in two research laboratories: the Laboratoire de Spectrometrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) of Metz University and Institut für Anorganische chemie of Saarlandes University. This collaboration allows me to participate to numerous and diversified scientific seminars within the Europäisches Graduiertenkolleg "Physical methods for the structural investigation of new material".

Chapitre I

Ablation laser et techniques de dépôt des films minces

Chapitre I Ablation laser et techniques de dépôts de films minces

I. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des phénomènes physiques qui ont lieu lorsqu'un faisceau laser vient frapper la surface d'un matériau. Cette interaction laser-matière entraîne la transformation de la cible si le rayonnement est absorbé. Ainsi, les mécanismes qui conduisent à la transformation du matériau cible pendant l'irradiation laser sont complexes et peuvent être classés en deux catégories, les processus thermiques et les processus photochimiques.

Ces processus permettent dans certaines conditions la formation d'un nuage gazeux ionisé appelé plasma au dessus de la cible. Ce nuage est constitué de nombreuses espèces neutres, ionisées et excitées parmi lesquelles des agrégats auxquels nous accorderons une attention particulière.

L'irradiation laser d'un matériau conduit à une morphologie de surface différente de celle observée avant le traitement laser. Ces changements qui sont fonction des paramètres laser et du matériau ablaté sont généralement étudiés dans le cadre de la technique de dépôt par laser pulsé (PLD : Pulsed-laser Deposition). Cette méthode de dépôt par voie physique est décrite dans ce chapitre I. Elle met à profit l'ablation laser et principalement l'expansion du plasma afin d'élaborer des films minces de même composition chimique que le matériau cible. La qualité des films minces, stœchiométrie, cristallinité, morphologie dépendent d'une part de la qualité de la cible et du substrat et des conditions du dépôt d'autre part.

La PLD est généralement mise en œuvre pour la croissance de composé de stœchiométrie complexe contrairement à la seconde technique de dépôt utilisée qui est la déposition chimique en phase vapeur (CVD). Cette dernière conduit à la croissance de film de stœchiométrie différente du composé cible aussi appelé précurseur.

Cette méthode de dépôt par voie chimique nécessite l'utilisation d'un ou de plusieurs composés source qui vont se décomposer à la surface du substrat. Différentes voies d'activation permettent la réaction de décomposition qui nécessite un apport d'énergie important. Cet inconvénient économique majeur est palier par l'utilisation de précurseurs organo-métalliques qui se décomposent facilement. Cette spécificité conduit à la technique metallo-organic chemical vapor deposition ou MOCVD. Enfin, une dernière technique de déposition par voie chimique, développée récemment (**Veith, 02**) permet la croissance de film mince par voie chimique à partir d'un seul et unique précurseur (SSP-CVD, Single Source Precursor-Chemical Vapor Deposition). Cette technique requière, comme la MOCVD, une température de dépôt relativement faible. De plus, le précurseur unique mis en œuvre est composé de tous les éléments constituant la couche déposée.

Les principaux dispositifs de dépôt SSP-CVD sont présentés après avoir décrit succinctement le principe de cette méthode particulière de CVD.

II. Ablation laser

A. Définition de l'ablation laser

Le verbe ablater est généralement utilisé en chirurgie pour désigner l'enlèvement partiel ou totale d'un organe ou d'une tumeur (**Robert, 93**). Cette même définition peut s'appliquer à l'ablation par laser puisque cette opération consiste à détruire couche par couche un composé sous l'influence d'une source lumineuse intense et monochromatique, le laser.

Pour qu'il y ait une éjection de matière de la cible irradiée par un faisceau laser, il est nécessaire que la densité d'énergie sur la surface irradiée soit supérieure à une valeur limite appelée « fluence seuil ». La valeur de cette dernière dépend principalement des paramètres du laser (longueur d'onde et durée d'impulsion) et de la composition de la cible. Au delà de cette fluence seuil, l'ablation de la cible peut avoir lieu et consiste en une vaporisation du matériau, l'absorption de la source lumineuse provoque un grand nombre de ruptures de liaisons à l'intérieur du solide.

Le processus d'ablation se déroule schématiquement en trois étapes :

- ◆ L'interaction du faisceau laser avec la surface de la cible ;

- ◆ La formation d'un nuage gazeux (« plume ») qui peut devenir un plasma en fonction de l'énergie laser ;
- ◆ L'expansion du plasma.

Dans cette partie chacune de ces trois étapes sera développée.

B. Interaction laser-cible

Un des modèles les plus anciens décrivant l'interaction laser-matière est celui qu'a proposé Hercules *et al.* (Hercules, 83). Ils considèrent que plusieurs processus ont lieu dans des régions bien définies au niveau et en périphérie de l'impact laser lors du processus d'ablation (figure 1).

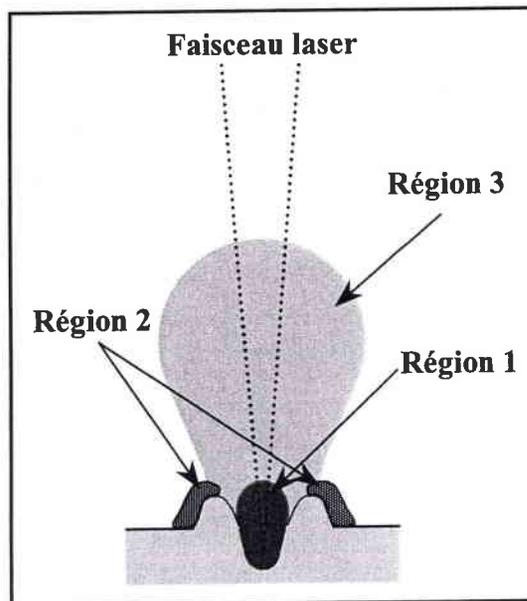


Figure 1 : Présentation des différentes zones d'ablation (Hercules, 83)

- ◆ La région 1 correspond à l'interaction du faisceau laser et de l'échantillon, les processus d'ionisation directe du matériau se produisent à ce niveau. La forte température atteinte (jusqu'à 6000K) est à l'origine d'une forte fragmentation des espèces. Seules des espèces atomiques ou de petites molécules sont donc produites dans cette première zone.
- ◆ La région 2, adjacente à la première se trouve dans un état intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase solide, elle se caractérise par un fort gradient thermique. La

majorité des espèces de haut poids moléculaire est formée dans cette zone. Cette zone est souvent appelée zone frontière (selvedge area).

- ♦ La région 3 se situant juste au dessus de l'échantillon correspond au nuage gazeux formé par l'émission dans le vide de particules (neutres ou ionisées) sous l'effet de l'impact laser (détente adiabatique des gaz). C'est dans cette région que les réactions ion-molécule ont lieu. Les ions observés sur le spectre de masse correspondent donc selon Hercules *et al.* à l'interaction du faisceau laser avec le solide (ions élémentaires) ou résultent de réactions ion-molécule dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux. C'est également dans cette région, dans une zone proche de la région 1 que la réionisation du nuage gazeux par les photons du faisceau incident (effet d'écran) a lieu.

Toutefois, ce model d'Hercules n'est valable qu'à des valeurs d'irradiance plutôt élevées (supérieure à 10^8W.cm^{-2}) pour lesquelles il y a formation du plasma.

A l'échelle macroscopique, le principe de l'interaction d'un laser avec un matériau est évidemment le dépôt de l'énergie transportée par le faisceau à la surface du matériau à transformer. La propagation de cette énergie dans le matériau induit des effets thermiques (réactions thermoactivées à l'état solide, passage à l'état liquide, vaporisation, ...), mécaniques (création et propagation d'ondes de choc, plastification, ablation, ...) et/ou chimiques (réactions photoactivées, absorption sélectives, ...).

Le mécanisme de transformation mis en jeu au cours de l'interaction d'un faisceau laser avec la surface d'un matériau dépend non seulement des propriétés de celui-ci (principalement les propriétés optiques) mais aussi des caractéristiques de la source laser et notamment de son énergie.

1. Les grandeurs caractéristiques de l'interaction laser-matière

L'interaction d'une onde électromagnétique et d'une surface (un laser et la surface d'un matériau par exemple) peut être divisée en deux phénomènes : une partie de l'onde incidente à

la surface de la cible va être réfléchiée par la surface et une seconde partie va être absorbée par la cible. Ces deux phénomènes dépendent principalement des caractéristiques optiques (coefficient de réflexion R , coefficient d'absorption α ...) et thermiques (diffusivité thermique K ...) de la cible d'une part et du laser utilisé (longueur d'onde λ , durée de l'impulsion τ et la fluence F ou également l'irradiance I) d'autre part. Les deux dernières grandeurs évoquées, la fluence (équation 1) et l'irradiance (équation 2) permettent de traduire la quantité d'énergie laser déposée à la surface du matériau.

$$F = \frac{E}{S} \quad (1) : \text{Fluence laser (J.cm}^{-2}\text{)}$$

E : Energie du laser pulsé (J)
 S : Surface irradiée (cm²)

$$I = \frac{E}{\tau \times S} \quad (2) : \text{Irradiance laser (W.cm}^{-2}\text{)}$$

E : Energie laser pulse (J)
 τ : Temps de pulse (s)
 S : Surface irradiée (cm²)

La valeur du coefficient de réflexion R dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente, et de la conductivité électrique du matériau et de son état de surface.

Les lois de la réflexion sont connues depuis le XIX^{ème} siècle et le coefficient de réflexion est fonction d'un certain nombre de paramètres (équation 3) dont n , l'indice de réfraction égal au rapport des vitesses de l'onde dans le vide et dans le matériau et k , indice d'absorption ou encore, respectivement les parties réelles et imaginaires de l'indice complexe (**Phillip, 86**).

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3) : \text{Coefficient de réflexion}$$

L'indice d'absorption k est relié au coefficient d'absorption α exprimé en cm⁻¹ par la relation décrite par l'équation 4.

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4) : \text{Coefficient d'absorption}$$

Les indices de réfraction n et d'absorption k sont liés par la relation de Kramers-Koening (équation 5) qui décrit la variation d'indice en fonction de l'énergie du photon :

$$n(E_0) = 1 + \frac{X(E_0)}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{d\alpha(E)}{d(E)} \log\left(\frac{E + E_0}{E - E_0}\right) d(E) \quad (5) : \text{Relation de Kramers-Koening}$$

Avec $E_0 = h\nu_0$, $E = h\nu$ et $X(E_0)$ la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

Ces relations peuvent devenir dynamiques pendant l'interaction laser du fait de l'accumulation d'énergie due à la forte intensité du faisceau incident (augmentation de température, fusion de surface, augmentation de la rugosité, etc...) (**Lazare, 86 ; Novis, 88**).

Ces événements se produisent pendant une période très courte (quelques nanosecondes) correspondant à la durée de l'impulsion laser. De ce fait, le comportement des constantes optiques pendant l'interaction laser-matière est très difficile à prévoir.

L'absorption du rayonnement pour une longueur d'onde λ par le matériau constituant la cible est atténuée progressivement en fonction de la profondeur Z (**Catherinot, 96**). Cette absorption est généralement décrite par la loi de Beer-Lambert (équation 6) :

$$I_Z = I_0 e^{-\alpha(\lambda)Z} \quad (6) : \text{Loi de Beer-Lambert}$$

L'épaisseur de la couche δ (épaisseur de peau) pénétrée par le rayonnement laser est caractérisée par l'équation 7 et est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption à une longueur d'onde donnée.

$$\alpha(\lambda) = 1/\delta \quad (7) : \text{Epaisseur de peau}$$

α : coefficient d'absorption (cm^{-1})

δ : épaisseur de peau (cm)

Bien que l'épaisseur affectée par le laser soit fonction du coefficient d'absorption, l'énergie laser déposée va être diffusée en profondeur dans le matériau par conduction thermique et c'est la chaleur induite par l'absorption de photons qui provoque la fusion et /ou la sublimation du matériau.

Les processus mis en jeu lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau dépendent fortement de l'irradiance, des propriétés thermiques et optiques du matériau et de l'atmosphère. Trois régimes d'interaction laser-matière peuvent être distingués en fonction de la valeur de l'irradiance (**Catherinot, 95**) :

- ◆ à irradiance faible ($<10^6$ W/cm²) : le taux de vaporisation est négligeable, l'énergie déposée est essentiellement utilisée pour activer des processus chimiques ou photochimiques à la surface du matériau ;
- ◆ à moyenne irradiance ($<10^8$ W/cm²) : la vaporisation devient plus importante et la vapeur reste transparente pour le laser et est majoritairement composée d'espèces neutres. L'énergie apportée par le laser comble les pertes dues à la diffusion de chaleur au sein du matériau ainsi que les processus de fusion et de vaporisation ;
- ◆ à forte irradiance ($>10^8$ W/cm²) : il y a dans ce cas fusion et vaporisation très rapide de la cible. Cette vapeur absorbe les photons incidents jusqu'à un seuil à partir duquel se forme un plasma dense qui gagne de l'énergie en absorbant les photons résiduels aux derniers instants de l'impulsion. Le plasma est très ionisé.

La densité ionique α_x peut être calculée à l'aide de la relation de SAHA EGGERT (équation 8) qui tient compte de la température du plasma et de l'énergie d'ionisation. Généralement les densités électroniques sont de l'ordre de 10^{17} à 10^{22} électrons par centimètre cube avec un temps de collision électron-ion pouvant être inférieur à 10^{-9} seconde.

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z_+ (2\pi m_e kT)^{3/2}}{Z_0 h^3} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{kT}\right) \quad (8)$$

n_e , n_i et n_0 : concentration des atomes, des ions et des électrons (en nombre d'entités par m³)

Z_+ et Z_0 : les fonctions de partition des atomes et des ions

h et k : les constantes de Planck $h = 1,38 \times 10^{23}$ J.K⁻¹ et de Boltzmann $k = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s⁻¹

m_e : masse de l'électron en kg

T : température absolue en K

I : énergie d'ionisation en J

ΔI : dépression coulombienne (interaction répulsion) en J

La valeur théorique des irradiances proposée par Catherinot est toutefois à moduler et dépend du type de matériau ablaté. En pratique, l'ablation d'oxyde à une irradiance de $5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-1}$ conduit à la formation d'un plasma qui se caractérise par l'émission d'une plume.

Deux types de processus sont distingués pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau (Catherinot, 96). Ces deux phénomènes extrêmes sont décrits dans ce qui suit.

2. Processus thermiques

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron-phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau. Le transfert de l'énergie du faisceau laser à la cible peut être décrit par une relation de transfert de chaleur à une dimension (équation 9) (Leboeuf, 96).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + f(x, t) \quad (9) : \text{Transfert de chaleur}$$

T : température

ρ : densité de la cible

H : enthalpie qui tient compte des changements de phase (fusion, évaporation)

x : coordonnée dans la direction normale à la surface ($x = 0$ à la surface)

K : conductivité thermique du matériau constituant la cible.

La variation d'enthalpie en fonction du temps est égale à la somme de deux termes : le premier tient compte de l'apport de chaleur par conduction dans un volume de la zone irradiée du matériau (les pertes par radiation sont négligées) et le second $f(x,t)$ tient compte de l'apport d'énergie par absorption du faisceau laser, il est donné par l'équation 10 :

$$f(x, t) = (1 - R)\Phi(t)\alpha e^{-\alpha x} \quad (10) : \text{Expression de } f(x,t)$$

R : le coefficient de reflexion à une longueur d'onde donnée

$\Phi(t)$: le profil temporel de l'énergie de l'impulsion laser

α : le coefficient d'absorption du faisceau laser par le matériau à une longueur d'onde donnée.

La profondeur du matériau affectée par ces processus est différente de l'épaisseur de peau caractéristique de la pénétration du rayonnement laser et est donnée par la relation 11.

$$L_{th} = 2\sqrt{k\tau} \quad (11) : \text{Profondeur affectée par les processus thermiques}$$

τ : durée de l'impulsion laser

k : diffusivité thermique du matériau et peut être reliée à la conductivité thermique K , à la masse volumique ρ et à la capacité calorifique du matériau par la relation 12.

$$k = \frac{K}{\rho c} \quad \text{Equation 12 : Diffusivité thermique}$$

La propagation de la chaleur dans l'épaisseur de la cible est la principale cause de perte d'énergie au cours des processus thermiques.

A titre d'exemple, avec une longueur d'onde de 248nm et un temps d'interaction de 20ns, la profondeur L_{th} vaut 0,4 μ m pour le titane alors que δ ne vaut que quelques dizaines de nanomètres (**Andre, 92**). Les profondeurs affectées thermiquement d'une part et par l'interaction laser matière d'autre part ne sont donc pas du même ordre de grandeur.

D'une façon schématique, l'effet de l'interaction laser-matière, si l'on considère uniquement l'aspect thermique, est équivalent à celui d'une source de chaleur en surface du matériau avec la propagation d'un front thermique au sein de la cible. L'éjection de matière est alors décrite par la propagation d'un front de vaporisation.

Cependant, ce modèle ne peut toujours être appliqué et notamment pour des matériaux tels que les diélectriques (polymères, céramiques,...) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont par contre relativement transparent. Le front thermique de ces matériaux n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser. A ce

titre, les processus thermiques ne peuvent rendre compte à eux seuls de l'ablation de ce type de composés.

Les processus intervenant alors sont mieux décrits par les processus photochimiques ou une combinaison des deux types de processus, selon l'irradiance laser. Si l'énergie laser n'est pas trop élevée, au voisinage du seuil d'ablation des processus de type photochimique ont lieu lors de l'ablation laser.

3. Processus photochimiques

Ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau (**Srinivasan, 94**). Lorsque l'énergie photonique du faisceau laser est de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison du matériau, celles-ci peuvent être rompues par les photons. Ce phénomène couramment observé lors de l'interaction d'un faisceau laser ultraviolet avec un polymère, a lieu en trois étapes :

- ◆ Absorption des photons UV par le matériau ;
- ◆ Rupture des liaisons les plus faibles ;
- ◆ Ablation du matériau.

L'absorption de photons ultraviolets par le matériau conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule. Il est possible de différencier trois mécanismes de décomposition ablative :

- ◆ $Si E_{ph} \geq E_l$

L'énergie par photon (E_{ph}) est supérieure à l'énergie de liaison (E_l) des atomes du matériau. L'absorption de photons UV conduit les molécules cibles à des niveaux d'énergie supérieurs à leur limite de dissociation. Cette étape qui constitue une *dissociation photochimique* est d'une durée extrêmement courte (inférieure à la femtoseconde). Elle conduit à la destruction du motif moléculaire en rompant ses liaisons chimiques.

◆ Si $E_{ph} < E_l$

L'énergie par photon n'est pas suffisante pour casser directement les liaisons du matériau. L'absorption des premiers photons UV provoque un échauffement de la surface au point d'impact conduisant au peuplement des états vibrationnels excités de la molécule. Si la durée de vie de cet état vibrationnel est suffisamment longue il peut y avoir réabsorption d'un second (voire d'un troisième) photon provenant de la même impulsion laser. Ce *processus multiphotonique* conduit alors à la dissociation photochimique des molécules de la même façon que précédemment.

◆ Si $E_{ph} \ll E_l$

L'énergie par photon est très inférieure à l'énergie de liaison des atomes. Les molécules excitées mais non ablatées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie sous forme de mouvements rotationnels et vibrationnels aux molécules voisines. Ces phénomènes se caractérisent par un échauffement brutal et localisé de l'échantillon. L'absorption de plusieurs photons successifs dans une même zone permet d'obtenir des températures suffisantes pour permettre la décomposition thermique des molécules au niveau de leurs liaisons les plus faibles (liaisons hydrogène, interactions ioniques...). Les températures alors atteintes sont très nettement supérieures aux températures de fusion et de vaporisation du matériau et entraînent une *ablation brutale* du matériau cible.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection de matière qui symbolise l'ablation du matériau. L'éjection peut être explosive lorsque l'irradiance déposée sur l'échantillon est suffisante, la matière gazeuse qui interagit avec les derniers photons incidents forme alors un nuage appelé plasma au dessus de la cible.

C. Formation du plasma

La partie précédente fait état de la première étape de l'ablation d'un matériau par un laser, l'interaction du faisceau laser avec la surface du matériau, et les processus physiques qui la gouvernent. La seconde étape consiste en l'expansion d'un nuage gazeux contenant les

espèces formées au cours de la première étape (espèces neutres, ionisées, excitées, électrons).

Lors de l'interaction laser-matière, si le seuil de vaporisation de la surface de la cible est atteint, la présence de la vapeur au dessus du matériau ajoute un nouveau paramètre à l'interaction laser-matière. Lorsque la vapeur interagit avec le faisceau laser, l'ionisation augmente et on peut atteindre l'état plasma dont la température dépend de la densité d'électrons.

1. Couche de Knudsen

Kelly et Dreyfus mettent en évidence pour la première fois en 1988 la formation d'une couche au voisinage de la surface de la cible où les espèces éjectées sont confinées (**Kelly, 88, Kelly, 90**). Dans cette région de même dimension que le faisceau laser et d'épaisseur quelques nanomètres (1-10nm) (**Saenger, 93**), les espèces sont en équilibre instable. L'équilibre translationnel n'est atteint qu'après quelques collisions (3 à 5 collisions par particules) sur une épaisseur de quelques libres parcours moyens (**Noorbachta, 87**). Cette couche composée principalement d'ions et d'électrons (**Ready, 71**) est nommée *couche de Knudsen*.

Ce phénomène est observé lorsque plus d'une monocouche est vaporisée dans un court laps de temps (moins de 10 nanosecondes), ce qui est généralement le cas pour la plupart des ablations laser.

La forte densité de particules régnant dans la couche de Knudsen (10^{10} - 10^{20} cm⁻³) (**Fuchs, 90**) favorise les collisions entre les espèces présentes permettant ainsi l'ionisation des espèces neutres éjectées.

Une partie des espèces va être rétrodiffusée vers la cible tandis que la majorité des espèces va traverser cette couche pour constituer le plasma.

2. Expansion du plasma

Selon l'irradiance du faisceau laser, l'interaction laser-matière donne lieu à la formation des différents types d'espèces constituant le plasma (**Cheung, 88**). Ainsi, ce nuage gazeux est constitué de neutres, d'espèces excitées, d'ions et d'électrons.

La description la plus commune de l'expansion d'un plasma dans le vide (de l'ordre de 10^{-6} mbar), qui correspond à nos conditions expérimentales lors de l'analyse par microsonde laser, est celle proposée par Singh et Narayan (**Singh, 90**). Dans ce modèle, l'expansion du plasma est assimilée, dans un premier temps à une détente isotherme pendant toute la durée de l'impulsion laser. La température du plasma est limitée par son expansion (augmentation de volume). Un équilibre dynamique s'installe entre l'absorption du plasma et le transfert rapide de l'énergie thermique en énergie cinétique.

Des simulations Monte-Carlo de l'expansion des particules dans le vide montrent que les espèces sont majoritaires dans la direction normale à la surface et que ces espèces sont plus énergétiques que celles s'écartant de la normale. L'expansion du plasma se fera donc principalement dans cette direction (**Amoruso, 99**). Le plasma adopte alors une forme allongée (figure 2b). Pour des irradiances laser de l'ordre de 10^8 W.cm² le plasma absorbe le rayonnement du faisceau laser par effet Bremstrahlung inverse. Ceci a pour effet d'augmenter la température du nuage gazeux et de faire écran à la surface irradiée. Ce comportement, nous le verrons dans le chapitre III, influence les espèces formées dans le plasma.

A la fin de l'impulsion du laser, la détente du plasma peut être décrite en terme de détente supersonique adiabatique. Ceci par analogie au phénomène se déroulant lorsqu'un gaz à haute pression se détend à travers un petit orifice (**Zheng, 89 ; Singh, 90**).

La densité du plasma décroît au fur et à mesure que celui-ci se détend. Lors de cette détente, l'énergie thermique est rapidement convertie en énergie cinétique. Par conséquent, la vitesse d'expansion du plasma augmente en même temps que son énergie thermique diminue. Les espèces éjectées atteignent des vitesses de l'ordre de 10^5 - 10^6 cm.s⁻¹ dans la direction normale à la cible avec des énergies cinétiques allant de la dizaine à la centaine d'électronvolts.

L'évolution des dimensions du plasma va être dictée par le gradient de vitesse. Lorsque la dimension dans une direction donnée est faible, son gradient de vitesse va être important et l'expansion du plasma se fera principalement dans cette direction. A la fin de l'impulsion laser, la dimension dans la direction normale est toujours faible devant les directions transverses (diamètre du faisceau laser), par conséquent le plasma va continuer à se détendre dans la direction normale à la surface de la cible (figure 2b) jusqu'à atteindre un seuil au bout d'une centaine de nanosecondes à partir duquel les dimensions dans cette direction seront grandes devant les dimensions transverses. Les dimensions du plasma vont alors évoluer

principalement dans ces dernières directions (figure 2c).

Ces résultats théoriques ont été corroborés par des expériences qui ont montré la corrélation entre les dimensions et la symétrie de l'aire irradiée et la dynamique d'expansion de la plume (Mele, 96).

Globalement la hauteur du front du plasma est une fonction linéaire du temps. Le plasma se détend librement.

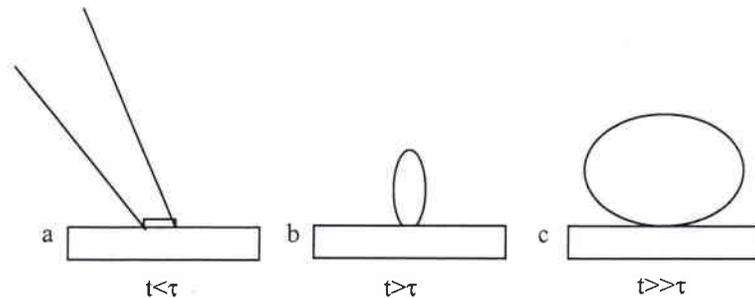


Figure 2 : Expansion du plasma en fonction du temps, τ : durée de l'impulsion laser d'après les modèles de Singh, 90 ; Dawson, 69 et Kools, 92.

D. Formation des agrégats issus de l'interaction laser-matière

1. Les neutres

Aux irradiances typiquement atteintes avec des lasers pulsés en régime nanoseconde, le plasma est constitué principalement d'entités neutres et ceci spécialement à faible et moyenne irradiances ($I < 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$). Une grande majorité des neutres sont des espèces atomiques. Toutefois, il n'est pas rare de rencontrer d'autres entités neutres notamment des oxydes (Aubriet, 02). Nous observerons également ce phénomène dans le chapitre III. Des techniques de spectroscopie optique permettent de les caractériser : Fluorescence Induite par Laser (L.I.F) (Fried, 94), spectroscopie d'émission résolue dans le temps et/ou dans l'espace (Fried, 91), mais également par des techniques de spectrométrie de masse avec post-ionisation (Bulgakov, 96 ; Courrier, 2000). Récemment Aubriet *et al.* ont déterminé la présence d'entités de type PbO , Pb_2O_2 et TiO_2 lors de l'ablation par un laser Nd:YAG triplé en fréquence ($\lambda = 355 \text{ nm}$) d'une cible de PbTiO_3 (Aubriet, 02). L'étude des processus de formation des agrégats ionisés détectés par LA-FTICRMS a permis d'identifier les neutres

produit par ablation laser. Ce type d'oxyde neutre est couramment produit par ablation laser (**Barnes, 95**).

De la même façon que pour les agrégats ionisés, la formation de ces neutres moléculaires (MO) peut avoir deux origines :

- ◆ Ejection directe de l'entité neutre de la cible ;
- ◆ Réaction d'un atome de métal avec l'oxygène ambiant. Leur processus de formation s'explique alors par le modèle du "harpon" (harpoon model) ou modèle du "saut d'électron" (electron jump model) (**Levine, 87 ; Gupta, 93**). Ce processus se déroule en quatre étapes (figure 3).

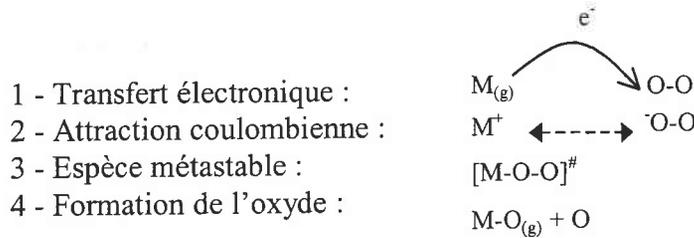


Figure 3 : Formation d'un oxyde neutre d'après le modèle du harpon (d'après **Levine, 87**)

Dans ce modèle, la première étape consiste en un transfert d'un électron du métal $M_{(g)}$ vers la molécule d'oxygène $O-O$ lorsque ces deux entités se rapprochent l'une de l'autre. Il se crée alors une paire d'ions de signe opposé qui s'attirent mutuellement par interaction coulombienne. Le complexe ainsi formé se dissocie au niveau de la liaison entre les deux atomes d'oxygène et l'oxyde $MO_{(g)}$ est produit. *Ce mécanisme est d'autant plus favorisé que l'énergie d'ionisation de l'atome métallique est faible et que l'affinité électronique de la molécule oxydante est grande.*

2. Les ions positifs

Après ablation laser, les atomes, ayant subi les processus d'interaction laser/matière se trouvent sous forme gazeuse. La forte densité électronique du plasma autorise les mécanismes d'ionisation pendant l'expansion du nuage gazeux. Deux processus peuvent être alors envisagés : les processus d'ionisation résonante et non résonante.

Ionisation non résonante

Dans le plasma, un atome, et/ou une molécule, peut être ionisé par *l'absorption simultanément* d'un, voire de plusieurs photons d'énergie $h\nu$. Généralement ce mécanisme d'ionisation a lieu pendant l'expansion du nuage gazeux.

Pour qu'il s'agisse d'une ionisation monophotonique, le quantum d'énergie qu'apporte le photon doit être supérieure à l'énergie d'ionisation de cet atome ou de cette molécule. Cette transition est caractérisée par le nombre N d'excitation par seconde (en s^{-1}) qui est donné par la relation 13 :

$$N = \sigma \left(\frac{I}{h\nu} \right) \quad (13)$$

σ : la section efficace de photoionisation en cm^2

I : l'irradiance en W/cm^2

h : la constante de Planck en $J.K^{-1}$

ν : la fréquence du rayonnement laser en Hz.

Dans le cadre de l'absorption simultanée de n photons, la relation 13 se généralise et conduit à la relation 14 suivante :

$$N_n = \sigma_n \left(\frac{I}{h\nu} \right)^n \quad (14)$$

La section efficace est alors très faible ce qui conduit à utiliser des irradiances très importantes pour que l'ionisation puisse se produire.

Ionisation résonante

Dans certain cas particulier, il arrive que l'ionisation multiphotonique s'effectue via une ou plusieurs étapes intermédiaires. Dans le cas le plus simple, un photon de longueur d'onde $h\nu = E_1 - E_0$ est absorbé par un atome A qui passe alors du niveau fondamental à un niveau

d'énergie excitée possédant classiquement une durée de vie de plusieurs dizaines de nanosecondes. A partir de ce dernier état, un deuxième photon va ioniser l'atome.

Les photons nécessaires à ce processus sont produits par des lasers accordés en fréquence sur une (des) raie(s) intense(s) de l'atome en question : on parlera alors d'ionisation résonante (**Hurst, 79**).

Les dispositifs classiques de résonance mettent en jeu plusieurs lasers accordés en fréquence. Ils excitent et ionisent les atomes contenus dans la phase gazeuse selon certaines transitions électroniques de l'élément d'intérêt (cinq schémas de base ont été proposés pour conduire à l'ionisation sélective de presque la totalité des éléments de la classification périodique (**Hurst, 79**)).

Notre groupe (**Muller, 84 ; Verdun, 87**) a montré qu'il était possible d'utiliser les photons d'une même impulsion laser pour à la fois vaporiser et ioniser de manière résonante.

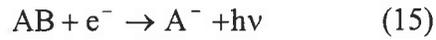
Cette méthode offre l'avantage de la sélectivité et de la sensibilité de l'ionisation résonante classique, en limitant les contraintes instrumentales (alignement de plusieurs lasers), il faut néanmoins déplorer dans ce cas une diminution sensible des performances obtenues.

3. Les ions négatifs

Les ions négatifs sont formés en phase gazeuse, pendant l'expansion du plasma d'ionisation par différents processus de formation parmi lesquels la capture radiative, la recombinaison électronique, l'attachement dissociatif ainsi que les processus de collision à trois corps qui mettent en jeu des neutres et des électrons. Les quatre processus de formation des ions négatifs sont exposés dans cette partie. Nous verrons, dans le chapitre III que ces espèces sont très utiles, au même titre que les ions positifs, à l'étude des neutres présents dans le plasma.

La capture radiative et la recombinaison électronique

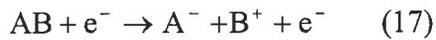
Le processus de capture radiative (équation 15) et la recombinaison diélectronique (équation 16) sont deux processus constituant le schéma le plus simple de formation des ions négatifs :



Ces deux mécanismes de formation sont des interactions de faible probabilité qui mettent en jeu deux corps.

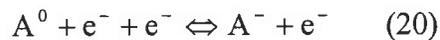
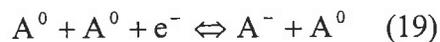
L'attachement dissociatif

Ce processus est plus probable que les deux précédents. Il met en jeu une molécule neutre AB et un électron qui, par collision forme l'ion négatif A⁻ et un fragment neutre ou un cation selon les deux équations 17 et 18 :



Les processus de collision à trois corps

C'est le processus de formation des ions négatifs le plus probable selon Alimpiev *et al.* (Alimpiev, 94). Il met en jeu les électrons (e) et les neutres (A⁰) dans un processus de collision à trois corps selon les équations 19 et 20 :



Alors que le premier processus est prédominant pour un gaz dense, le second est favorisé dans le cas d'un système de forte densité électronique.

Les réactions sont réversibles et les ions négatifs peuvent perdre leurs électrons par collision dans une région de haute densité du plasma.

4. Les agrégats ionisés

Dans le cadre de l'ablation laser, les agrégats sont des espèces contenant plus de trois atomes qui peuvent être neutres, ou chargées positivement ou négativement. Nous nous intéressons ici aux agrégats ionisés qui peuvent être détectés par spectrométrie de masse. Ces agrégats sont un arrangement d'atomes et/ou de molécules reliés soit par des liaisons de faible énergie (Van der Waals, hydrogène) soit par des liaisons fortes telles que des liaisons covalentes, ioniques, métalliques... D'une manière générale, sous vide, ils sont très abondants pour des valeurs d'irradiance un peu plus élevées que le seuil d'ablation du matériau (généralement 10 fois plus importante) et tendent à disparaître lorsque l'irradiance augmente fortement (**Becker, 88**). Il existe en somme une valeur optimale de fluence pour laquelle leur formation est maximale comme nous le verrons dans les chapitres III et V pour deux types de matériau. Des réactions en phase gazeuse pendant l'expansion du plasma haute température conduisent à la formation d'agrégats. Un plasma dense et confiné favorise alors la formation d'agrégats de hauts poids moléculaires (**Chensheng, 96**). Les agrégats détectés par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser auxquels nous attachons de l'importance dans ces travaux, sont représentatifs d'une population dans le plasma à un instant donné de l'ordre de la microsonde.

Deux types de mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des agrégats ionisés :

- ◆ *L'émission directe* à partir du solide par libération d'amas atomiques ou moléculaires du matériau (**Jöst, 82**) ;
- ◆ La formation par le biais de *réactions ion-molécules* (**Dennemont, 85 ; Hachimi, 95 ; Liu¹, 98**). Ces réactions se produisent dans la zone frontière, région 2 selon le modèle d'Hercules (figure 1) ou dans le plasma. Les agrégats ionisés sont alors formés par l'agrégation de molécules neutres sur un ion dit précurseur. De nombreux travaux corroborent ce mécanisme, notamment ceux de Chaoui *et al.* qui montrent des empreintes spectrales TOF-LMMS similaires pour le titanate de plomb PbTiO_3 et un mélange équimolaire d'oxydes de plomb et de titane PbO/TiO_2 (**Chaoui, 98**). D'autre part, Gibson *et al.* ont montré la formation d'agrégats de type L_mO_n^+ lors de l'ablation par un laser excimère XeCl d'un oxalate de lanthanide hydraté,

$\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Gibson, 95). L'addition du neutre Ln_2O_3 sur un ion précurseur qui peut être LnO^+ ou Ln_2O_2^+ conduit à la détection de ces agrégats.

Les agrégats ionisés détectés ne sont donc pas toujours des révélateurs directs des composés étudiés mais ces processus qui ont lieu dans le plasma après l'irradiation laser sont, dans la plupart des cas, en relation avec la nature (ou la structure) du matériau étudié.

Les processus de formation des agrégats ionisés sont complexes et peuvent résulter de l'association de ces deux mécanismes. Liu *et al.* considèrent que les agrégats obtenus lors de l'ablation laser d'un matériau peuvent à la fois provenir de l'éjection directe d'espèces de la surface de l'échantillon et/ou de recombinaison ion-molécule (Liu², 98). Les mécanismes de recombinaison ion-molécule font intervenir une molécule neutre produite par l'ablation laser du matériau avec les ions formés.

E. Modification de la surface irradiée

L'effet de refroidissement brutal du matériau et son retour à l'état solide dès la fin du flux photonique incident est une conséquence immédiate et importante de l'interaction laser-matière. Il se produit alors un effet de trempe qui peut conduire éventuellement le matériau à conserver une structure physique différente de celle d'origine. Cette modification de structure peut faire apparaître à la périphérie de la zone irradiée et chauffée, des contraintes mécaniques et des dislocations si la densité correspondant à cette nouvelle structure est différente de celle d'origine.

La morphologie de la surface du matériau irradié est donc modifiée par l'ablation laser, ce changement est fonction du matériau et des conditions d'ablation. Dans cette partie, le comportement de différents types de matériaux, les polymères, des semi-conducteurs et les oxydes est développé.

La morphologie de surface après l'irradiation laser dépend des paramètres du matériau irradié et de ceux du laser utilisé mais également des processus laser mis en jeu (figure 4).

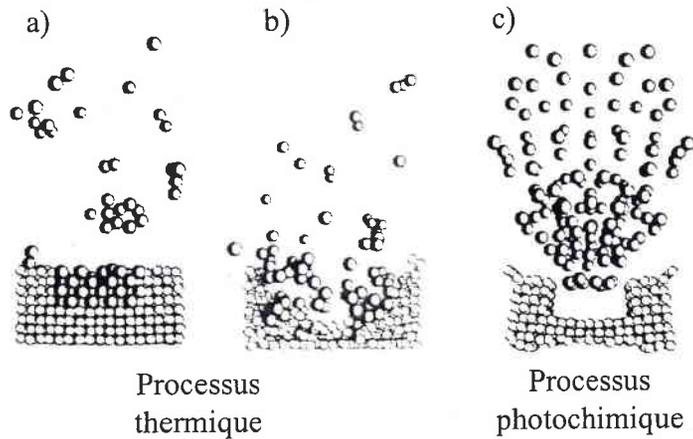


Figure 4 : Modélisation de la surface après irradiation de polymère par un laser ultraviolet ($\lambda = 193\text{nm}$) d'après **Garrison, 85**.

L'étude menée par Garrison *et al.* sur les polymères a permis de modéliser la surface après leur irradiation par un laser ultraviolet ($\lambda = 193\text{nm}$) et visible ($\lambda = 532\text{nm}$). Lorsque l'énergie par photon est inférieure à l'énergie de liaison du matériau irradié, les liaisons ne sont pas rompues mais les modes de vibrations sont excités et peuvent conduire à l'évaporation du polymère. Le taux de matériau évaporé dépend de l'énergie absorbée par la surface. Ainsi, il arrive que le processus d'éjection de matière soit amorcé mais l'énergie absorbée par les espèces irradiées n'est pas suffisante et ces dernières migrent à la surface au lieu d'être éjectées du polymère. Pour les faibles valeurs d'énergie seul 30% du matériau est évaporé. La surface du polymère après l'irradiation est donc peu modifiée et ne présente pas de sillon d'ablation (figure 4a).

Si l'énergie absorbée par le polymère est suffisamment élevée, il peut se former un cratère d'ablation. L'évaporation du polymère est alors brutale. Ce cratère qui est peu homogène est constitué en partie d'espèces irradiées et d'autres non irradiées (figure 4b).

A l'inverse, les processus photochimique engendrent un cratère au contour net et bien dessiné caractéristique d'une explosion de matière (figure 4c).

Lazare *et al.* ont montré que l'absorption d'un rayonnement laser UV pulsé par une surface lisse de polymère voit sa rugosité portée à une valeur de l'ordre du micron (**Lazare, 88**). La structure et l'orientation de la rugosité sont déterminées par la cristallinité du polymère. Ce phénomène de structuration dépend également des conditions d'irradiation, principalement de la longueur d'onde et de la fluence laser. Ils permettent de rendre les

polymères compatibles avec leur environnement, pour assurer leur adhésion ou encore leur biocompatibilité (**Ouderkirk, 88**).

Le même type de traitement est appliqué aux semi-conducteurs. A titre d'exemple, Davis *et al.* ont montré que l'interaction d'un faisceau laser excimère ($\lambda = 193, 248$ et 351nm) sous atmosphère ambiante permet d'obtenir, dans une gamme de fluence spécifique, une surface de GaAs structurée (**Davis, 88**). Ce type de surface peut avoir des applications dans le domaine de la microélectronique et de l'optique intégrée.

La topographie de la surface de matériaux tels que les oxydes est également modifiée par leurs ablations laser répétées (**Foltyn, 91 ; Lichtnewalner, 93**). En fonction des matériaux et des conditions d'ablation cette évolution est plus ou moins importante. Ces modifications morphologiques sont observées sous forme de crêtes et d'ondulation de la surface. Des structures en forme de cône dont l'axe est orienté selon la direction du faisceau laser se forment généralement en surface des oxydes. La composition de ces cônes est fonction de leur taille, selon Jeong *et al.* les composés de faible poids moléculaires ont tendance à migrer vers la pointe tandis que les composés de plus haut poids moléculaire reste à la base des cônes (**Jeong, 97**). La formation de ces structures périodiques peut être expliquée par deux mécanismes :

- ◆ Foltyn *et al.* suggèrent que l'orientation des cônes selon la direction du faisceau laser résulte d'un effet d'ombrage qui est dû à la réflexion du laser par les parois du cône (**Foltyn, 91**) ;
- ◆ Un mécanisme de fusion-resolidification, décrit par Lichtnewalner *et al.* lors de l'ablation de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (**Lichtnewalner, 93 ; Auciello, 88**). La formation de telles structures a pour conséquence de dévier l'axe du plasma de la normale à la cible. Toutefois ce mécanisme ne permet pas d'expliquer l'orientation des cônes selon la direction du faisceau laser.

L'évolution de la texture de la surface du matériau ablaté a une conséquence directe sur les espèces éjectées de la cible, et conduit à la formation de particules macroscopiques ou gouttelettes (**Bennett, 95**). Ces particules qui peuvent être éjectées directement de la surface de la cible sous forme liquide ou solide (**Cheene, 90**) présentent un inconvénient lors de la croissance de films minces par laser pulsé.

III. La déposition par laser pulsé PLD « Pulsed-laser deposition »

A. Principe du dépôt par PLD

L'expansion d'un nuage gazeux lors de l'interaction d'un faisceau laser avec la surface d'un matériau peut être mis à profit pour faire croître une couche du matériau considéré sur un substrat placé face à la cible.

La croissance du film mince s'effectue alors par ablation du matériau cible par un faisceau laser pulsé, suivi du transfert des espèces ablatées vers un substrat, dans une enceinte sous atmosphère contrôlée (figure 5).

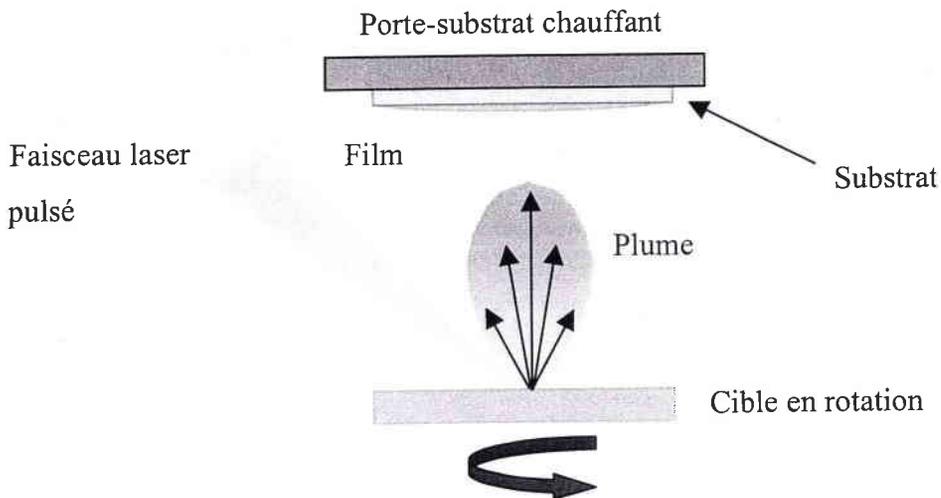


Figure 5 : Principe de croissance par ablation laser.

Le faisceau laser est focalisé sur la cible. Au-delà du seuil d'ablation, et pour des densités de puissance généralement comprises entre 5×10^7 et 10^9W.cm^{-2} , la phase vapeur interagit avec les photons incidents pour former le plasma. Les espèces constitutives du plasma sont alors transférées de la cible vers le substrat pour engendrer la croissance du film.

Dans un procédé de dépôt par ablation laser on retrouve les trois étapes successives décrites en partie II, à savoir :

- ◆ L'interaction du rayonnement laser avec le matériau qui conduit à l'ablation de matière ;
- ◆ L'éjection de matière et l'interaction éventuelle du nuage gazeux avec le faisceau laser ;

- ◆ La détente adiabatique du plasma et le transport des espèces jusqu'au substrat. Cette étape au cours de laquelle les espèces gazeuses éjectées peuvent réagir avec l'atmosphère ambiante joue un rôle important dans la croissance des films minces par PLD.

Auxquelles vient s'ajouter l'étape ultime de la croissance du film mince sur le substrat.

La croissance de films minces de même stœchiométrie que le matériau cible et de bonne qualité cristalline nécessite la mise en œuvre de conditions de dépôt par PLD spécifiques à chaque matériau.

B. Paramètres influençant la croissance par PLD

La couche élaborée par PLD doit répondre à des critères de qualité tant chimique que morphologique et structurale qui dépendent de nombreux paramètres répertoriés dans le tableau 1.

	Paramètres
La cible	Etat de surface, cristallinité, densité
Le substrat	Surface, température, distance en regard de la cible
Le laser	Longueur d'onde, temps de pulse, profil du faisceau, fluence
L'environnement	Pression, gaz oxydant ou inerte

Tableau 1 : Paramètres qui régissent la qualité du film élaboré par PLD

1. La cible

La qualité du film mince dépend directement de la qualité cristalline (densité, phase cristalline, porosité) de la cible utilisée. Lors de l'interaction laser-matière, l'augmentation brutale de la température à la surface de la cible entraîne l'éjection d'agrégats macroscopiques que l'on retrouve en surface du film mince. La qualité cristalline de la cible influence également le nombre et la taille de ces agrégats aussi appelés gouttelettes. En effet, la densité

de gouttelettes peut être réduite par polissage de la cible (**Misra, 91**) ou en utilisant des cibles de haute densité (**Sankur, 89**) ou encore des monocristaux plutôt que des céramiques (**Anderson, 97**). La stœchiométrie de la cible régie en grande partie la stœchiométrie du film mince, ainsi il est possible d'enrichir la cible en éléments volatils afin de corriger leur déficit dans le film mince.

2. Le substrat

Le choix du substrat est influencé par l'utilisation ultérieure du film mince obtenu. Ainsi certaines applications notamment en optique nécessitent la mise en œuvre de substrats aux propriétés spécifiques. Par exemple, les films minces utilisés comme guide d'onde doivent croître sur un substrat d'indice de réfraction inférieur à celui du film.

La nature et la cristallinité du substrat sont très importantes et vont influencer la croissance de la couche. Il est préférable que le substrat cristallise dans le même système cristallin avec des paramètres de maille similaires à ceux de la couche pour induire une croissance épitaxiale qui favorise la qualité de l'interface film/substrat.

3. La température du substrat

La température du substrat joue un rôle prépondérant dans la qualité cristalline de la couche élaborée. A température ambiante, les espèces qui arrivent à la surface du substrat subissent un refroidissement brutal conduisant à la croissance d'un film amorphe. Le chauffage du substrat améliore la cristallinité de la couche et favorise la croissance du matériau dans une phase spécifique. En effet à titre d'exemple, **Kim et al.** ont montré que la phase cristalline d'une couche de TiO_2 est fonction de la température du substrat. Ainsi la phase rutile croît à partir de 500°C alors que le phase anatase est obtenue pour des températures de substrat moins importantes (**Kim, 99**).

4. L'atmosphère ambiante

L'atmosphère qui règne dans l'enceinte de dépôt PLD influence la dynamique d'expansion du plasma. Les collisions entre les espèces ablatées et le gaz ambiant peuvent conditionner la stœchiométrie du film (**Chen, 97**). En effet, bien que la conservation de la stœchiométrie lors de la croissance par PLD soit un de ces principaux avantages, l'élaboration d'oxyde nécessite la présence d'une atmosphère oxydante dans l'enceinte de dépôt afin de combler les déficits en oxygène qu'entraîne le transfert de matière en phase gazeuse (**Fogarassy, 89**). La pression d'oxygène dans l'enceinte permet de confiner le plasma, induisant plus de collisions, qui a pour conséquence d'augmenter la réactivité mutuelle des espèces éjectées. Outre le contrôle de la stœchiométrie, elle favorise la fixation dans la couche d'éléments volatils comme le plomb (**Chaoui, 98**) ou le lithium (**Tanaka, 94**) et influence la structure et l'orientation cristalline d'une couche mince métallique (**Morcrette, 2000**). De même que pour les oxydes, la pression en atmosphère d'azote influence la croissance des couches de carbonitrures CN_x (**Fogarassy, 02**).

5. Les caractéristiques du laser

Tout d'abord, les caractéristiques du laser utilisé doivent permettre l'ablation du matériau cible, phénomène à la base de la déposition par laser pulsé.

Les paramètres du laser que sont la fluence et la longueur d'onde sont essentiels pour limiter la présence de macroparticules en surface du film. Leur taille et leur nombre dépendent en premier lieu de la longueur d'onde laser. Perrière *et al.* ont montré que lors du dépôt de « BiSrCaCuO » par PLD, l'utilisation d'une longueur d'onde élevée entraîne une production de particules en nombre et en taille plus importante (**Perrière, 92**). Ainsi, il est préférable d'utiliser une longueur d'onde d'ablation se situant dans le domaine d'absorption du matériau cible.

Enfin, l'irradiance laser doit être maîtrisée car lorsqu'elle est trop élevée ($<10^9 \text{W.cm}^{-2}$), l'ablation explosive entraîne l'éjection de fragments de la cible (**Chang, 90**).

C. Les macroparticules

L'éjection de particules de taille macroscopique est considérée comme un des principaux inconvénients du dépôt de films minces par ablation laser. Elles nuisent aux qualités morphologiques et chimiques du film. Leur origine a été attribuée à différents processus détaillés par Bennett *et al.* (**Bennett, 95**).

- ◆ Le changement de phase à l'interface solide liquide de la zone irradiée de la cible ;
- ◆ L'expansion de la zone affectée thermiquement ;
- ◆ La pression de recul sur l'épaisseur fondue générée par l'éjection des particules ;
- ◆ L'évolution de la morphologie de la cible soumise aux impacts laser successifs.

Ces macroparticules appelées généralement gouttelettes sont formées entre l'expansion et le refroidissement du plasma ou émises de la surface de la cible sous forme solide ou liquide (**Cheene, 90**).

La nature de ces particules dépend des conditions laser ainsi que des propriétés du matériau. Elles peuvent avoir des tailles submicroniques jusqu'à des dimensions de l'ordre du micromètre. La taille des particules dépend de leur origine. Ainsi les plus grosses sont dues au changement de topographie de la cible et peuvent être éliminées en diminuant l'énergie laser (**Fähler, 97**).

Différents moyens ont été utilisés pour réduire le nombre de ces particules. Comme l'utilisation simultanée de deux lasers : un laser UV qui ablate la cible et un laser IR parallèle à la surface qui traverse le plasma et permet ainsi d'ablater les agrégats neutres que sont les gouttelettes (**György, 02**). En utilisant également deux faisceaux laser et deux cibles disposées de telle manière que les nuages gazeux se croisent, il a été montré que le flux d'atomes était dévié selon la direction du substrat alors que les particules macroscopiques ne l'étaient pas (**Autric, 97**). Enfin, l'utilisation d'un masque rotatif (choper) dont la vitesse de rotation est synchronisée à l'impulsion laser permet de diminuer la quantité de particules de petite taille (**Yoshitake, 02**). Les gouttelettes étant beaucoup moins rapides ($\approx 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$) que les espèces éjectées, elles sont stoppées par le filtre. Bien que relativement efficace, cette méthode présente l'inconvénient de réduire de 20% la vitesse de dépôt. De plus, aucune de ces méthodes n'élimine complètement les gouttelettes et la plupart d'entre elles ne s'appliquent qu'à quelques matériaux seulement et sont difficiles à mettre en œuvre.

En résumé, la PLD est une technique simple d'emploi et particulièrement bien adaptée à la croissance de matériau de composition chimique complexe (oxyde polycationique). La qualité cristalline des couches obtenues est excellente et peut même atteindre l'épitaixie sur un substrat judicieusement choisi. Néanmoins cette technique (dans une configuration classique de laboratoire) est limitée par la taille des substrats (1 à 2cm²).

IV. La déposition chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition)

A. Définition

Le procédé CVD entraîne une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse sous pression contrôlée, avec un apport d'énergie (calorifique ou rayonnante). Cette technique de dépôt permet d'obtenir un matériau à la surface d'un substrat, tout autre produit de réaction étant volatil est éliminé en dehors du réacteur siège de la croissance du film.

L'intérêt pour la technique de dépôt chimique en phase vapeur a pris un essor considérable depuis les années 70, les procédés CVD industriels sont maintenant bien établis dans plusieurs domaines d'activité, en particulier dans :

- ◆ L'industrie microélectronique pour la production de films diélectriques, semiconducteurs ou conducteurs de couches passivantes ;
- ◆ L'industrie des télécommunications pour la production de revêtements d'oxydes ;
- ◆ L'industrie mécanique pour la production de couches résistant à la corrosion (Ta, Nb, ...), à l'usure (TiC, TiN, Al₂O₃, ...) ou améliorant la résistance en température (Al₂O₃, SiC, Si₃N₄ ...).

Les raisons de ce succès sont diverses et résident principalement dans la polyvalence de cette technique. En effet, ce procédé de déposition par voie chimique permet de déposer tant des métaux que des éléments non métalliques à la surface de substrats de toute taille et de géométrie variée et ceci pour un coût peu élevé. De plus, cette technique a l'avantage de

nécessiter un équipement relativement simple, n'exigeant pas de vide très poussé et qui sera adapté à l'élaboration de nombreux films (**Hintermann, 91**). Des dépôts pouvant atteindre le centimètre d'épaisseur sont obtenus grâce au taux de déposition élevé de la CVD.

Toutefois, les températures de dépôt élevées, souvent supérieures à 600°C présentent le principal inconvénient économique de la CVD. Néanmoins le développement de la CVD assisté par plasma et la mise en œuvre de précurseurs organo-métalliques réduisent les températures de dépôt à 400°C, il s'agit alors de la technique MOCVD (**Kern, 91**). Dans le souci de diminuer les contaminations organiques généralement observées dans les films élaborés par MOCVD une technique de dépôt par voie chimique qui met en œuvre un seul et unique précurseur a été développée récemment (**Veith, 2002**). Cette technique SSP-CVD (Single Source Precursor-Chemical Vapor Deposition) est présentée plus loin dans ce chapitre.

B. Les processus d'élaboration

La technique de dépôt CVD mène à la croissance de films minces suite à une réaction en phase gazeuse à proximité ou à la surface du substrat chauffé.

Le principe général de CVD repose sur trois phases (figure 6) :

- ◆ Les réactifs gazeux entrent dans le réacteur, se mélangent et migrent vers la surface du substrat ;
- ◆ A proximité de cette surface, l'apport d'énergie conduit à la formation du corps solide ;
- ◆ Les gaz réactifs et produits de réactions sont alors évacués hors du réacteur.

Les phases 1 et 3 ne sont pas indépendantes puisque la diffusion en phase gazeuse des réactifs affecte celle des produits volatils formés et inversement. Ces deux phases sont régies par les processus de transport des réactifs en phase gazeuse.

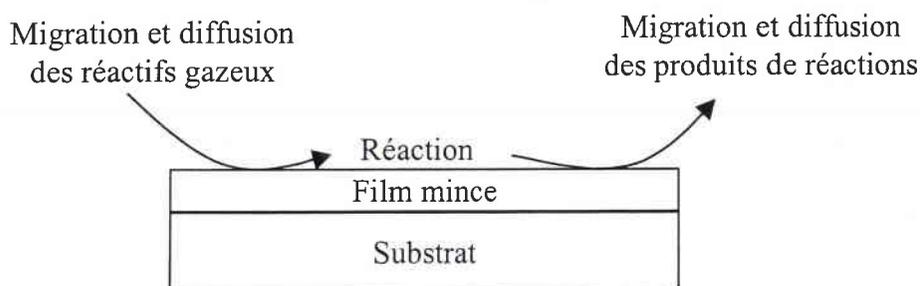


Figure 6 : Principe global du procédé CVD

1. Le transport des réactifs

La cinétique et les mécanismes de transport des réactifs en phase gazeuse dépendent du flux d'espèces gazeuses au dessus de la surface et de la géométrie du réacteur de dépôt CVD. Cependant, ces réactifs gazeux sont toujours soumis aux mêmes processus (**Stringfellow, 84**) (figure 7) :

- ◆ Diffusion vers le substrat ;
- ◆ Adsorption des réactifs par le substrat ;
- ◆ Réaction chimique ;
- ◆ Diffusion dans le substrat des atomes déposés à sa surface ;
- ◆ Désorption des espèces volatiles formées lors de la réaction ;
- ◆ Diffusion de ces produits volatils.

Au cours d'un dépôt par CVD, le flux de gaz passe au dessus de la surface du substrat. Pour des raisons de dynamique des fluides, il se crée une couche stagnante (figure 7) à la surface du substrat. Les réactifs et produits transitent à travers cette zone dans laquelle des réactions en phase gazeuse homogènes peuvent se produire. Ces réactions sont souvent défavorables puisqu'elles conduisent à la formation de poudres ou de films non adhérents et augmentent ainsi la rugosité du film. Toutefois, la formation de poudres peut avoir d'autres origines et principalement un substrat non adapté au type de dépôt qui mène alors à un film peu adhérent.

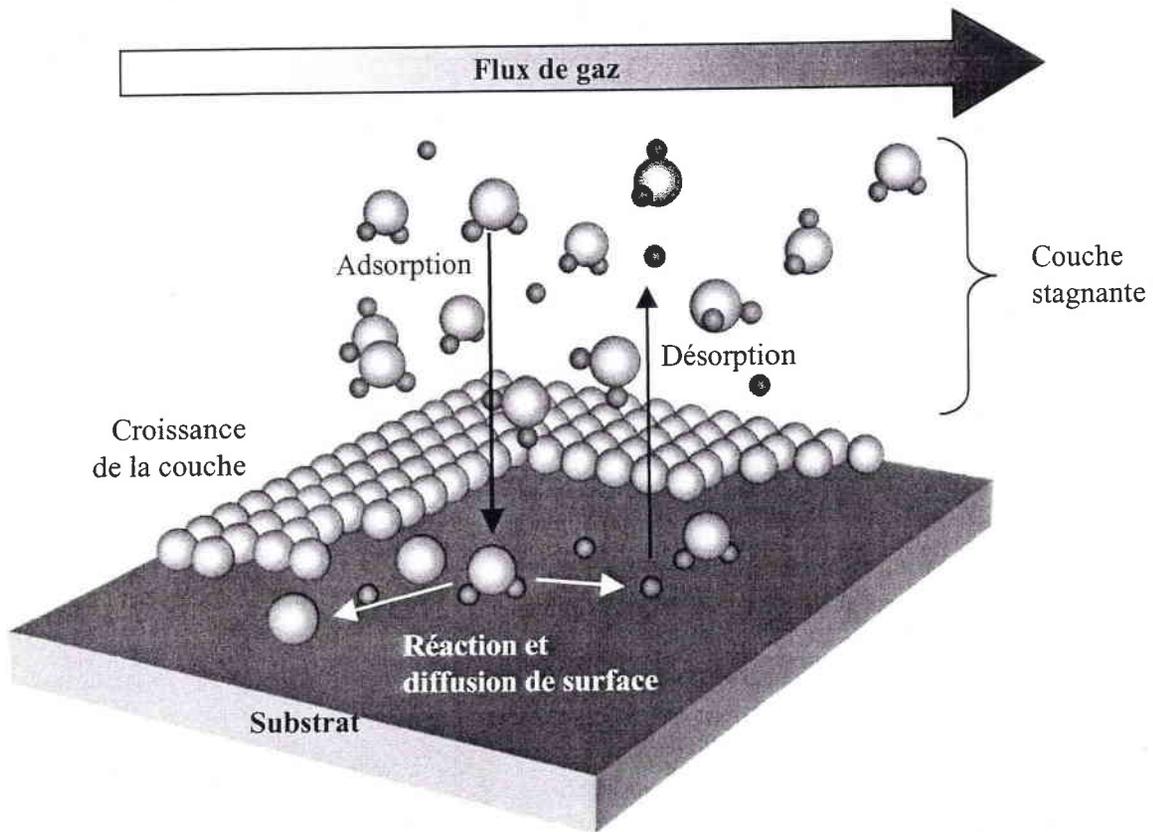


Figure 7 : Principe de la CVD

Les étapes d'adsorption et de désorption des espèces gazeuses suivent les lois générales de la sorption. Le choix des sites d'adsorption des molécules gazeuses est déterminé par la disposition des atomes à la surface du substrat et dépend de la cristallographie de celui-ci. A la surface du substrat la réaction la plus thermodynamiquement favorable, celle pour qui la variation d'enthalpie libre est la plus basse, a lieu. Les produits de réaction diffusent à la surface du substrat selon l'équation de Fick (Adda, 67). Cette équation fondamentale de la diffusion s'applique aux molécules aussi bien en phase gazeuse que liquide ou solide. On définit le flux de diffusion J comme la quantité de matière qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié. La loi de Fick affirme alors qu'il y a proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de diffusion (équation 21).

$$J = -D \text{ grad}C$$

J : densité de courant de particules
 C : concentration en mol.m^{-3}
 D : coefficient de diffusion $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Equation 21 : Loi de Fick

Ainsi, lors du dépôt par CVD le flux de diffusion sera d'autant moins important que la concentration à la surface du substrat est élevée. Une faible diffusion des produits de réactions à la surface du substrat conduit à la croissance d'un film de mauvaise qualité où la concentration en produits organiques résiduels est importante.

Pendant les premiers instants du dépôt, lorsque les molécules arrivent à la surface du substrat, il peut se produire un phénomène d'interdiffusion entre les atomes résultant de la réaction et les atomes du substrat.

2. Les voies d'activation

Les réactions menant à la croissance d'une couche par CVD peuvent être diverses, décomposition thermique, réduction, hydrolyse, oxydation, nitrification. Ces réactions sont activées par différentes méthodes dont les plus souvent rencontrées sont (**Pierson, 92**) :

- ◆ *L'activation thermique* ; qui permet d'atteindre des températures de dépôt élevées (entre 800 et 2000°C). De telles températures sont généralement atteintes par le biais de résistances ou par chauffage à induction hautes fréquences. L'activation thermique se divise en deux types de technique, l'une pour laquelle seul le substrat est chauffé (système à parois froides) et l'autre où la température de tout le système de dépôt augmente (système à parois chaudes).
- ◆ *L'activation par plasma* ; le plasma est généré par l'application d'un champ radiofréquence ou de micro-ondes qui dissocie et ionise les molécules gazeuses. Les molécules réactives ainsi activées nécessitent alors des températures de dépôt plus basses (entre 300 et 500°C) .
- ◆ *L'activation par photons* ; la réaction est induite par l'action d'une lampe généralement dans le domaine de l'ultraviolet, les radiations UV étant suffisamment énergétiques pour détruire les liaisons chimiques des molécules réactives. De plus, l'utilisation de laser UV permet d'obtenir des énergies plus élevées. L'activation a alors lieu par le biais de deux mécanismes, thermique ou photonique.

Dans le cas de l'activation thermique, le laser balaie la surface du substrat à recouvrir. Le substrat est donc chauffé localement par l'interaction laser-matière tandis que le flux de précurseur est constant. La croissance du dépôt est alors

restreinte aux zones chauffées. De ce fait, cette méthode d'activation autorise des géométries de dépôt spécifiques. Le mécanisme d'activation thermique par laser est très proche de l'activation thermique classique décrite précédemment, seul le procédé de chauffage change.

Lors du mécanisme photonique, le laser n'interagit pas avec la surface du substrat mais avec la flux de précurseur. Les molécules réactives du précurseur absorbent alors le rayonnement laser et sont excitées par celui-ci. La réaction est alors activée par un processus photonique et peut avoir lieu sur un substrat à température ambiante.

Le choix du processus d'activation dépend des propriétés du précurseur et du substrat utilisé. De plus, l'activation la plus aisée à mettre en œuvre est généralement préférée.

Enfin, quel que soit le type d'activation, l'énergie fourni joue trois grands rôles ; elle déclenche la réaction chimique à la surface du substrat, augmente la vitesse de déposition et favorise la diffusion dans le substrat des atomes apportés à sa surface.

C. Les principaux dispositifs de dépôt

Deux types de dispositifs permettent de réaliser des couches minces par CVD thermique (**Pierson, 92**) : les installations à parois chaudes qui sont entièrement chauffées par un four, et les installations à parois froides dans lesquelles seul le substrat est chauffé.

Dans les réacteurs à *parois froides* le substrat est chauffé par effet induction ou chauffage radiatif. La plupart des réactions CVD sont endothermiques, elles absorbent donc de la chaleur ; pour cela, elles auront lieu préférentiellement sur une surface où la température est élevée. Ainsi, les parois du dispositif qui sont froides ne sont pas recouvertes par le film mince. De plus, le substrat peut être équipé d'un thermocouple ou d'un pyromètre qui permet de contrôler la température directement à sa surface.

Les dispositifs à *parois chaudes* sont généralement chauffés par des résistances disposées tout autour de l'enceinte de dépôt. Lorsque la température désirée est atteinte, les réactifs gazeux sont introduits dans l'enceinte. Ce dispositif présente l'avantage de pouvoir travailler avec n'importe quel substrat dont les non-conducteurs qui ne pourraient pas être

chauffés par effet induction. En revanche, la température du substrat, qui ne correspond pas forcément à celle du four, est difficilement contrôlable. De plus, la réaction CVD peut aussi bien avoir lieu à la surface du substrat que sur les parois chaudes du réacteur. Ce type de dispositif à parois chaudes nécessite donc une plus grande quantité de précurseur que le dispositif à parois froides.

D. La SSP-CVD : Single source precursor CVD

Les principaux inconvénients de la CVD concernent les précurseurs mis en œuvre qui peuvent être responsable de réactions parasites et entraînent ainsi la contamination de la couche déposée. De cette façon, une phase indésirable peut croître sur le substrat (**Hampton-Smith, 95**). Afin d'outrepasser ces problèmes, la méthode de dépôt par voie chimique utilisant un seul précurseur a été développée (**Veith, 02**). Au lieu d'utiliser plusieurs précurseurs un seul et unique composé source contenant tous les éléments constitutifs de la couche à déposer est mis en œuvre.

Le précurseur unique utilisé en SSP-CVD est une molécule de type AB_nXY qui contient (**Veith, 02**) :

- ◆ Les éléments qui composent le film déposé, A et B ;
- ◆ D'autres groupements, X et Y généralement appelés ligands qui forment les résidus gazeux lors de la décomposition du précurseur.

Trois types de décomposition peuvent avoir lieu selon la nature chimique des ligands et la température du dépôt SSP-CVD.

Décomposition 1, SSP-I

Lors de la décomposition de type 1, la stœchiométrie des éléments constituant le précurseur est conservée après sa réaction de décomposition (équation 22).



Le matériau déposé peut, bien entendu être constitué de plus de deux éléments mais une représentation simple est adoptée ici.

Les ligands X et Y sont libérés tel quel ou peuvent être fragmentés durant le processus de croissance. A titre d'exemple, le précurseur dimérique de type alkoxyde-hydroxyde, $[\text{BaTi}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\text{HO}^i\text{Pr})_3]_2$ permet la croissance de la pérovskite BaTiO_3 (Veith, 98).

Les ligands libérés lors de ce type de décomposition peuvent contaminés le film déposé. Afin d'outrepasser cet inconvénient, le second type de décomposition peut être mis en œuvre.

Décomposition 2, SSP-II

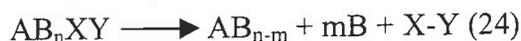
De la même façon que lors de la décomposition de type I, les coefficients stœchiométriques des éléments présents dans le précurseur sont respectés dans le film déposé. Toutefois, au cours d'une décomposition de type II, les ligands X et Y sont choisis de manière à réagir à faible température pour former un produit volatil ou inerte (équation 23). Ainsi, la contamination du film déposé est moindre.



Les réactions mises en œuvre dans ce type de procédé sont généralement des réactions en cascades très rapides dont le nombre d'étape dépend du nombre de ligands. En effet, si le composé source est composé de nombreux ligands, il peut se former plusieurs espèces volatiles. Par exemple, MgAl_2O_4 est élaboré à partir du précurseur $\text{Mg}[(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{AlH}_2]_2$ qui se décompose thermiquement en formant deux composés volatils, l'hydrogène et l'iso-butène (Veith, 99 ; Winter, 2000). Les films élaborés à partir de ce précurseur unique sont peu contaminés et ils sont constitués de particules nano-cristallisées dont la taille dépend de la température de dépôt. Ainsi, pour une température de 450°C , les particules atteignent 7,2nm et forment un système fractal.

Décomposition 3, SSP-III

Le 3^{ème} type de décomposition est le cas le plus complexe, il conduit à des films multi-phases. Au moins deux phases solides sont obtenues à partir d'un seul et unique précurseur.



L'originalité de ce procédé réside dans l'utilisation d'un composé source unique qui mène à la formation d'un élément dans deux degrés d'oxydation différents. Ainsi, il est très intéressant pour élaborer des matériaux composites constitués de métal et d'oxyde métallique ou encore de deux phases d'un oxyde métallique.

Toutefois, durant la décomposition thermique du précurseur des composés intermédiaires peuvent réintégrer la cascade réactionnelle et conduisent alors à des alliages dans une matrice d'oxyde métallique tel que $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{SnO}_2$ (Veith, 2000).

La première croissance par SSP-CVD de type III a eu lieu en 1994 (Veith, 94). la croissance du matériau composite Sn/BaSnO_3 a ainsi pu être effectué à 350°C à partir du précurseur unique $\text{BaSn}_2[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Pour résumer, quelle que soit le type de décomposition, la technique SSP-CVD permet l'élaboration de film à partir d'un seul et unique précurseur qui se décompose sous l'effet thermique à la surface du substrat. Cette décomposition engendre la formation de nanoparticules éventuellement multi-phasées qui croissent sur le substrat d'une part et de composés volatiles qui sont évacués du dispositif de dépôt d'autre part. Ainsi, des films minces de matériaux complexes tel que les composites peuvent être préparés. Toutefois, la complexité de cette méthode de dépôt réside dans le choix du précurseur unique mis en œuvre.

V. Conclusion

Les caractéristiques principales des deux techniques de dépôt décrites dans ce premier chapitre sont comparées dans le tableau 2. Leur différence majeur réside dans le type d'activation. Dans le cas du dépôt chimique, il est thermique et conduit à la décomposition du composé cible à la surface du substrat. Pour la méthode de dépôt par laser pulsé, l'activation photonique entraîne l'ablation du matériau cible qui croît ensuite sur le substrat en conservant sa stœchiométrie. Ces deux méthodes de dépôts sont donc différentes tant par leur processus de croissance (tableau 2) que par le type de film élaboré (tableau 3).

	SSP-CVD	PLD
Cible	Précurseur unique	Matériau massif
Activation	Thermique	Photonique
Processus de dépôt	Décomposition thermique	Ablation laser
Atmosphère de dépôt	Vide, gaz inerte	Réactive (O ₂ pour les oxydes)

Tableau 2: Comparatif des processus de croissance de deux techniques de dépôt

	SSP-CVD	PLD
Composition du film	Différente de la cible	Identique à la cible
Epaisseur courante	Quelques microns	Quelques centaine de nanomètres
Contamination de surface	Organiques	/
Défaut cristallographique		Macroparticules

Tableau 3 : Comparatif des caractéristiques des films obtenus par les deux techniques de dépôt

Ces deux méthodes de dépôt présentent des inconvénients propres aux processus de croissance des films minces. Bien que la vitesse instantanée de dépôt en PLD soit élevée (0,1 à 1Å/pulse), l'épaisseur globale des films demeure limitée à 1 micron avec les lasers classiques (dont la cadence de tir n'est pas supérieure à 10Hz). L'inconvénient majeur de la SSP-CVD réside, quant à elle, dans le choix du précurseur dont la synthèse doit être simple avec un rendement et une pureté importante. De plus, le composé source doit être volatil et se décomposer à une faible température par souci économique (tableau 4).

Outre ces quelques inconvénients, les deux techniques de dépôt utilisées au cours de ces travaux peuvent conduire à la croissance de films cristallisés et orientés. D'autres qualités spécifiques à chacune des méthodes sont référencées dans les tableaux 4.

<i>Déposition par laser pulsé</i>	
Inconvénients	Avantages
Faible vitesse globale de dépôt	Mise en œuvre aisée
Taille des substrats limitée (1-2cm ²)	Transfert de stœchiométrie
Présence de macroparticules en surface	Qualité cristalline des couches
	Compatibilité avec tout type de matériaux de composition complexes multiéléments

<i>Déposition par voie chimique</i>	
Inconvénients	Avantages
Choix et synthèse du précurseur	Vitesse de dépôt importante
Technique de chauffage du substrat	Dépôt sur des surfaces importantes
Température supportée par le substrat	Dépôt sous forme complexe tel que des alliages ou composites

Tableau 4 : Principaux inconvénient et avantages des deux techniques de dépôt

Le choix de la méthode de dépôt mise en œuvre dépend en premier lieu du matériau à élaboré et de son utilisation ultérieure et principalement des qualités qu'elle requière.

Bien que les deux techniques présentées ici permettent la croissance de films minces de bonne qualité cristalline (couches épitaxiées), leur adhérence et leur pureté sont plus importantes pour les couches élaborées par PLD alors que les épaisseurs atteintes par CVD sont plus élevés.

La nature du matériau influence également ce choix. Ainsi, la croissance par laser pulsé est adaptée aux matériaux de stœchiométrie complexe tel que les oxydes ferroélectriques comme PbTiO₃ (**Wang, 02**). L'élaboration de tel composé est possible par voie chimique mais nécessite l'utilisation de plusieurs précurseurs qui rendent la méthode lourde et complexe à mettre en œuvre (**Bozak, 02**).

Par contre, la croissance par SSP-CVD de type III convient particulièrement aux films minces de matériaux composites dans lesquels un même métal est présent à deux degrés d'oxydation différents. Ainsi un composite Al/Al₂O₃ où l'aluminium est sous forme

métallique ($\delta_{\text{ox}} = 0$) et d'alumine ($\delta_{\text{ox}} = \text{III}$) est élaboré à partir d'un unique précurseur organo-métallique (Veith, 96).

Dans ces travaux de thèse les techniques de croissance par PLD et par SSP-CVD sont utilisées afin d'élaborer des films minces d'oxoborates de gadolinium et de calcium (GdCOB) et d'hydruure et de deutéruure d'oxoaluminium. Le choix de la technique, pour les dépôts de GdCOB, s'est orienté vers la PLD de part la complexité stœchiométrique de cet oxyde. De plus, son application future comme matériau guide d'onde en optique non-linéaire requière une grande pureté des films minces qui ne peut être obtenue par voie chimique où des résidus organiques subsistent à la surface des films minces. Dans les travaux présentés ici, la spectrométrie de masse FTICR décrite dans le chapitre II sera utilisée afin d'identifier et d'étudier les ions positifs et négatifs formés lors de l'ablation de cet oxoborate. Ainsi, les mécanismes mis en jeu pendant la croissance du GdCOB par laser pulsé seront mieux compris.

Les films d'oxoaluminium sont quant à eux, destinés à subir une irradiation par faisceau laser afin d'étudier leurs transformations par diverses techniques physico-chimiques (spectroscopie IR, spectrométrie de masse, microscopie optique et AFM). Cette étude nécessite des couches d'épaisseur importante (quelques microns) pouvant supporter des irradiations successives. De plus, afin de pouvoir multiplier les traitements laser sur un même film, il est important d'élaborer les films d'oxoaluminium sur des substrats offrant une surface de travail relativement importante ($\approx 5\text{cm}^2$). Ces deux contraintes (épaisseur et taille) ont orienté le choix de la technique de dépôt vers la voie chimique, SSP-CVD.



Bibliographie

- Adda Y.**, Philibert J., La diffusion dans les solides, Presse universitaire de France, Paris 1967
- Alimpiew S.S.**, Belov M.E., Mlinsky V.V., Nikiforov S.M., Romanjuk V.I., Appl. Phys. A58, 67, 1994
- Anderson A.A.**, Bonner C.L., Shepherd D.P., Eason R.W., Grivas C., Gill D.S., Vainos N., Optics Comm., 144, 183, 1997
- Andre J.C.**, Vannes A.B., Planche R., Gobin P., « Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications », DOPEE 85, Impression Melun, 1992
- Amoruso S.**, Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., J. Phys. B., 32, 131, 1999
- Aubriet F.**, Chaoui N., Chety R., Maunit B., Millon E., Muller J.F. Appl. Surf. Sci., 186, 1-4, 282, 2002
- Auciello O.**, Krauss A.R., Am. Inst. Phys. Conf. Proc., 165, 114, 1988
- Autric M.** communication orale, Congrès LASERAP 3, Sarlat, France, Septembre 1997
- Barnes N.R.**, Dat. R., Lichtenwalner D.J., Schreiner A.F., Auciello O., Hankins O.E., Chem. Mater., 7, 477, 1995
- Becker C.H.**, Pallix J.B., J. Appl. Phys., 64(10), 5152, 1988
- Bennett T.D.**, Grigopoulos C.P., Krajnovich D.J., J. Appl. Phys., 77, 84, 1995
- Bosak, A. A.**; Samoilenkov, S. V.; Gorbenko, O. Yu.; Graboy, I. E.; Botev, A. N.; Kaul, A. R.; Zandbergen, H. W.; Chem. Mater.; 13, 3; 981, 2001
- Bulgakov A.V.**, Prdtechensky M.R., Mayorov A.P., Appl. Surf. Sic., 96-98, 159, 1996
- Catherinot A.**, B. Angleraud, J. Aubreton, C. Champeaux, C. Germain, C. Girault, Laser processing : Treatment and deposition, eds O. Conde, S. Mazumder, R. Vilar, Kluwer Academic Publishers , Lisbonne, 1995
- Catherinot A.**, communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996
- Chaoui N.**, Millon E., Muller J.F., Chem. Mater., 10, 3888, 1998
- Chang C.C.**, Wu X.D., Ramesh R., Xi X.X., Ravi T.S., Appl. Phys. Lett., 57, 1814, 1990
- Cheene A.**, Perrière J., Kerherve F., Hauchecorne G., Fogarassy E., Fuchs C., Laser ablation for material synthesis, Eds D.C., paine et J.C. Bravman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 25, 1990

- Chen X.Y.**, Xiong S.B., Sha Z.S., Liu Z.G. *Appl. Surf. Sci.*, 115, 279, 1997
- Cheung J.T.**, Sankur H., *CRC Critical reviews in solid state and material science*, 15, 63, 1988
- Courrier B.**, Thèse de l'université de Metz, 2000
- Davis G.M.**, Thomas D.W., Gower M.C., *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 21, 683, 1988
- Dawson J.**, Kaw P., Green B., *Phys of Fluids*, 12, 875, 1969
- Dennemont J.**, Landry J.C., *Microbeam Analysis-1985*, Armstrong J. T. Ed. ; San Francisco Press Inc. : San Francisco, 1985
- Fähler S.**, Stömer M., Krebs H.U., *Appl. Surf. Sic.*, 109, 433, 1997
- Fogarassi E.**, Fuchs C., Stoquert J.P., Siffert P., Perrière J., Rochet F., *J. Less Common Metals*, 151, 249, 1989
- Fogarassy E.**, Szörenyi T., Antoni F., Stoquert J.P., Pirio G., Olivier J., Legagneux P., Boher P., Pons-Y-Moll O., *Appl. Surf. Sci.*, 2002 in press
- Foltyn S.R.**, Dye R.C., Ott K.C., Peterson E., Hubbard K.M., Hutchinson W., Muenchausen R.E., Estler R.C., Wu X.D., *Appl. Phys. Lett.*, 59, 5, 596, 1991
- Fried D.**, Reck G.P., Rushida T., Rothe E.W., *J. Appl. Phys.* 70(4), 2337, 1991
- Fried D.**, Jodeh S., Reck G.P., *J. Appl. Phys.*, 75, 522, 1994
- Fuchs C.**, Fogarassy E., *Mat. Res. Symp. Proc. Pittsburg*, 517, 1990
- Garrison B.J.**, Srinivasan R., *J. Appl. Phys.*, 57, 8, 1985
- Gibson J.K.**, *J. Appl. Phys.*, 78, (2), 1995
- Gupta A.**, *J. Appl. Phys.*, 73(11), 1993
- György E.**, Mihailescu I.N., Kompitsas M., Giannoudakos A., *Appl. Surf. Sci.*, 195, 270, 2002
- Hachimi A.**, Poitevin E., Krier G., Muller J.F., Ruiz-Lopez M.F., *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes*, 144, 23, 1995
- Hampdon-Smith M.J.**, Kudas T.T., *Chem. Vap. Deposition*, 1, 1, 1995
- Hercules D.M.**, , F.P. Novak, Balasanmugan K., Viswanadham K., Parker C.D., Wilk Z.A., Mattern D., *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics*, 53, 135, 1983
- Hintermann H.**, Schmutz C.J., *Dépôts par voies thermochimiques (CVD) et diffusion des métaux*, Journée ATTT/CETIM, 18/10/89 Senlis, Arche Edition, 1991

- Hurst** G.S., Payne M.G., Kramer S.D., Young J.P., Rev. Mod. Phys., 51(4), 767, 1979
- Jeong** Y.S., Lee S.Y., Jang H.K., Yag I.S., Moon S.H., Oh B., Appl. Surf. Sci., 109/110, 424, 1997
- Jöst** B., Schueler B., Krueger F.R., Z. Naturforsch, 37a, 18, 1982
- Kelly** R., Dreyfus R.W., Nucl. Instrum. Methods, B32, 341, 1988
- Kelly** R., J. Chem Phys, 92, 5047, 1990
- Kern** W., Shuegraf K.K., Deposition technologies and application in Handbook of thin film deposition process and technique, Noyes publication, Park Ridge, New Jersey, 1991
- Kim** J.H., Lee S., Im H.S., Appl. Surf. Sci., 151, 6, 1999
- Kools** J.C.S., Baller T.S., Dezwart S.T., Dieleman J., J. Appl. Phys., 68, 233, 1990
- Lazare** S., Srinivasan R., J. Phys. Chem., 86, 2124, 1986
- Lazare** S., Granier V., Lutgen P., Feyder G., Revue Phys. Appl., 23, 1065, 1988
- Leboeuf** J.N., Chen K.R., Donato J.M., Geohagan D.B., Liu C.L., Puretzky A.A., Wood R.F., Appl. Surf. Sci., 96-98, 14, 1996
- Levine** R.D., Bernstein R.B., Molecular reaction dynamics and chemical reactivity, Oxford university Press New York, 1987
- Lichtenwalner** D.J., Auciello O., Dat R., Kingon A.I., J. Appl. Phys., 74, 12, 7497, 1993
- Liu¹** X.H., Zhang X.G., Wang X.Y., Lou N.Q., Int. J. Mass Spectrom., 1777, L1, 1998
- Liu²** X.H., Zhang X.G., Li Y., Wang X.Y., Lou N.Q., Chem. Phys. Lett., 288, 804, 1998
- Mele** A., Giordini-Guidoni A., Kelly R., Miotello A., Orlando S., Teghil R., Appl. Surf. Sci., 96, 102, 1996
- Misra** D.S., Palmer S.B., Physica C, 176, 43, 1991
- Morcrette** M., Gutierrez-Llorente A., Seiler W., Perrière J., Laurent A., Bardoux, J. Appl. Phys., 88, 5100, 2000
- Muller** J.F., Verdun F., Krier G., Lamboulé M., Gondouin S., Tourmann J.L., Muller D., Lorek S., C. R. Acad. Sci., t. 299, série II 16, 1113 1984
- Noorbacha** I., Lucchese R., Zeiri Y., J. Chem.phys., 86, 5816, 1987

- Novis Y.**, Pireaux J.J., Brezini ., Petit E., Caudanau R., Lutgen P., Feyder G., Lazare S., J. Appl. Phys., 64, 365, 1988
- Ouderkirk A.**, Dunn D.S., Simpson J.T., Incremona J.H., Warner R.W., Aamodt A.A., Wilson V.H., (3M), Eur. Pat. Appl.# 88302251.9, 1988
- Perrière J.**, Laser ablation of Electronic Materials, Lazare S., Fogarassy E., Elsevier, 1992
- Pierson H.O.**, Handbook of chemical vapor deposition, Noyes publication, Park Ridge, New Jersey, 1992
- Phillip H.R.**, Cole H.S., Liu Y.S., Sitnik T.A., Appl. Phys. Lett., 48, 192, 1986
- Ready J.F.**, Effects of hugh power laser ablation, Academie, New York, 1971
- Le petit Robert**, dictionnaire de la langue française, Maury Imprimeur, Malesherbes, 1993
- Saenger K.L.**, processing of advanced materials, 2, 1, 1993
- Sankur H.**, Gunning W.J., Denatale J., Flintoff J.F., J. Appl. Phys., 65, 2475, 1989
- Singh R.K.**, Narayan J., Phys. Rev. B., 41, 8843, 1990
- Srinivasan R.** Laser ablation : principle and application, Edition J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, 1994
- Stringfellow G.B.**, J. Cryst. Growth, 68, 111, 1984
- Tanaka H.**, Tabat H., Kawai T., Kawai S., Jpn, J. Appl. Phys. Lett., 33, 3b part 2, L451, 1994
- Veith M.**, Faber S., Hempelmann R., Janssen S., Prewo J., Eckerlebe H., J. Mat. Sci., 31, 2009, 1996
- Veith M.**, Kneip S.J., J. Mat. Sci. Lett., 13, 335, 1994
- Veith M.**, Mathur S., Huch V., Decker T., Eur. J. Inorg. Chem., 1327, 1998
- Veith M.**, Altherr A., Wolfanger H., Chem. Vap. Deposition, 5, 87, 1999
- Veith M.**, Mat. Sci. Forum, 343-346, 531, 2000
- Veith M.**, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2405, 2002
- Verdun F.R.**, Krier G., Muller J.F., Anal. Chem., 59, 1383, 1987
- Wang Y.**, Ganpule C., Liu B.T., Li H., Mori K., Hill B., Wuttig M., Ramesh R., Finder J., Yu Z., Droopad R., Eisenbeiser K., Appl. Phys. Lett., 80, 1, 2002

Winter R., Quintun M., Dierstein A., Hempelmann R., Altherr A., Veith M., J. Appl. Crystallogr., 33 ; 507, 2000

Yoshitake T., Shiraishi G., Nagayama K., Appl. Surf. Sci., 2002 in press

Zheng J.P., Huang Z.Q., Shaw D.T., Kwok H.S., Appl. Phys. Lett., 54, 280, 1989

Chapitre I Laser ablation and deposition techniques

I Introduction

In this first chapter, the interaction between a laser beam and a solid surface is briefly exposed. Besides laser-solid interaction, two thin film deposition processes are described:

- ◆ A physical vapor deposition, Pulsed-laser deposition (PLD)
- ◆ A chemical vapor deposition, single source precursor CVD (SSP-CVD)

II Laser-solid interaction

The interaction of the high intensity laser pulses with materials involves laser-solid interaction and plasma formation if the laser energy is enough. The process can be divided schematically into two different regimes (Catherinot, 96):

- ◆ Thermal process
- ◆ Photochemical process

In the first regime the main physical processes involve heat conduction, melting and vaporization of the target. In the second regime the laser energy is transfer to the conduction electron of the target. And, if the energy is about the bond strength of material, the chemical bonds can be broken.

The dominant mechanisms involved in such processes and in the resulting formation of a hot plasma from the irradiated surface were found to depend sensitively on the irradiated material parameters (optical and thermal properties) and on the laser parameters (wavelength, pulse duration, beam diameter, laser power density and fluence). The laser power density (equation1) and fluence (equation 2) allow to quantify the laser energy into the target surface.

$$F = \frac{E}{S} \quad (1) \text{ Fluence (J.cm}^{-2}\text{)}$$

E : Laser energy (J)
S : Irradiated surface (cm²)

$$I = \frac{E}{\tau \times S} \quad (2) \text{ Laser power density (W.cm}^{-2}\text{)}$$

E: Laser energy (J)

τ : Pulse time (s)

S: Irradiated surface (cm²)

For the fluence as higher as the ablation threshold, a plasma (also named plume) is produced above the target surface (Cheung, 88). A general feature of the ablation plasma is their high temperatures of the order of several thousand Kelvin and their high degree of ionization. This vapor cloud is consisted of ablated materials (Neutral and excited species, ions, electrons and clusters).

The interaction of the laser light and material are applied to making thin films in the well-know technique, pulsed-laser deposition (PLD).

III Principle of PLD

An intense laser pulse is focused onto a solid surface (the target) where it is partially absorbed. If the laser energy is higher than the threshold power density, significant material removal occurs and forms a luminous plume (figure 1).

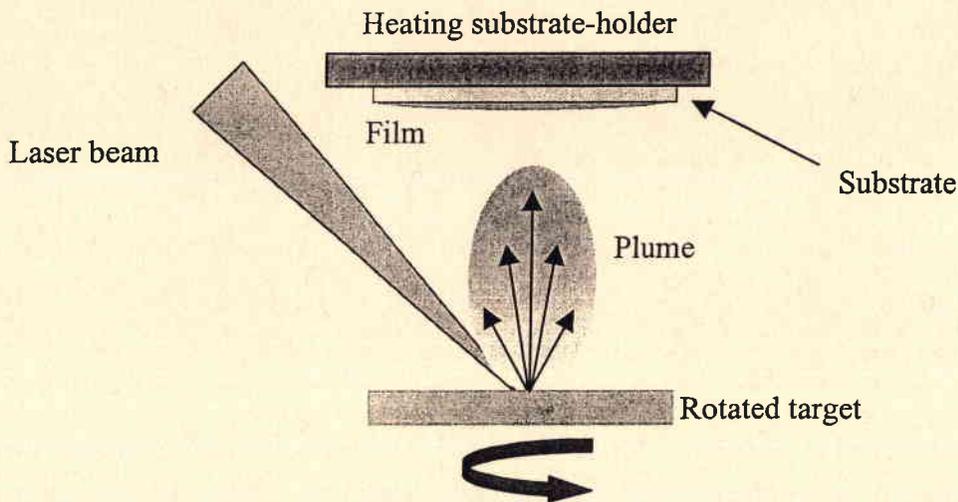


Figure 1 : PLD principle

Material from the plume is then allowed to recondense on a substrate where film growth occurs. The growth process may be supplemented by a passive or reactive gas which may affect the ablation plume species.

This physical vapor deposition method is used for growth of complex material with high crystalline quality. Nevertheless, the substrate size is about 2cm² in classical devices and the second drawback is the low deposition rate.

IV Principle of CVD

In chemical vapor deposition (CVD), transport to the growing film is facilitated by using volatile compounds of the element of interest (Hintermann, 91). These precursors are introduced into a vacuum chamber where they are allowed to decompose thermally or react on or above a heated substrate. The element of interest is chemisorbed on the surface while the decomposition fragments remain volatile and are pumped away (figure 2) (Stringfellow, 84).

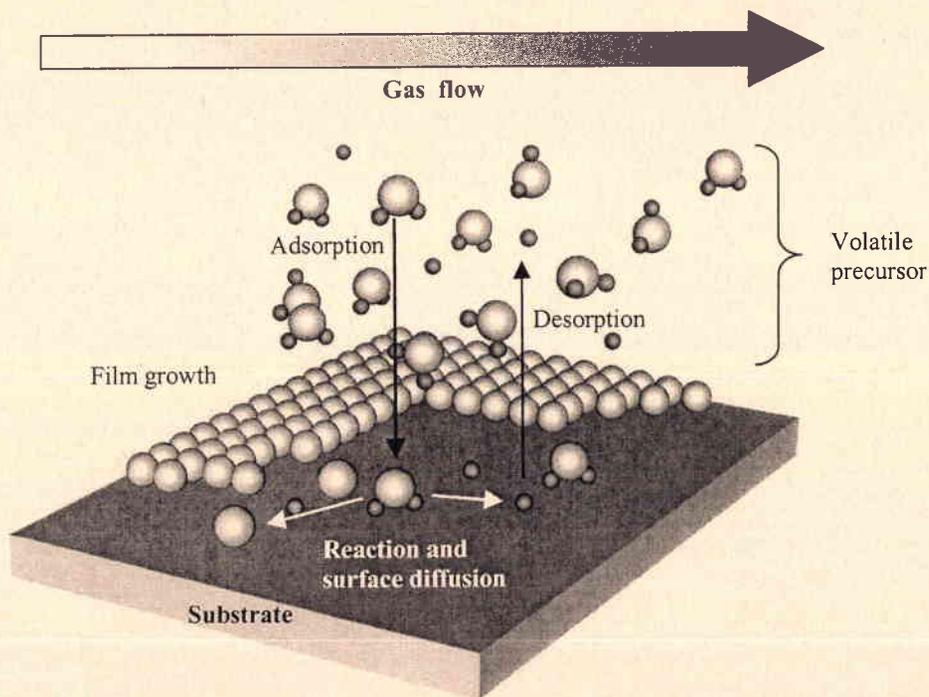


Figure 2: CVD principle

Normally several precursors are used which may react together or separately to fulfill the elemental combination of the material to be synthesized. Nevertheless recently a new CVD method has been developed, this method use only one precursor which generally containing both metal element and organic part (also named ligand). The use of molecular

single source precursor (SSP) containing all element necessary for the formation of the final solid material in CVD leads three different cases (Veith, 02):

- ◆ In SSP 1, the stoichiometric ratio of the element in the precursor correspond to the ratio required in the solid whereas the number and kind of side product of the reaction are not controlled.
- ◆ In SSP 2, not only does the ratio of elemental component of the precursor have the correct stoichiometry but also the ligands are chosen in such a way that a cascade of reactions is induced at moderate temperatures leading to few products and therefore low contamination of the solid material.
- ◆ In SSP 3, the precursor decomposes to form at least two solid phases with perfect stoichiometric and structural control.

All three processes allow the growth of nanocrystalline materials.

V Conclusion

The choice of thin film deposition method is influenced by the chemical composition of deposited material and by the future use of the thin film. Generally, PLD is used for complex material such as ferroelectric oxide (i.e. PbTiO_3) and SSP-CVD is a good method to the composite growth like $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

In this work, the two deposition techniques described above are used. Pulsed-laser deposition is employed to grow calcium gadolinium oxoborate (GdCOB) thin films and SSP-CVD is used to elaborate oxoaluminum hydride (HAIO). The thin film elaborated by PLD and SSP-CVD are analyzed by different chemical and physical methods which are presented in the second part.

Chapitre II

Moyens de caractérisation

Chapitre II Moyens de caractérisation

I. Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques physico-chimiques utilisées au cours de ces travaux. La technique FTICRMS couplée à l'ablation/ionisation laser est mise à profit pour étudier le transport des espèces gazeuses générées par l'interaction du faisceau laser avec la surface de l'échantillon. Ainsi nos investigations se focalisent sur deux types de matériaux :

- ◆ Un oxoborate de gadolinium et de calcium utilisé au sein de notre laboratoire pour la croissance de films minces par PLD. Les deux types d'échantillonnage, matériau massif et film mince sont caractérisés. Dans ce cadre, la microsonde laser FTICRMS nous permet de mieux comprendre les mécanismes de dépôt par laser pulsé.
- ◆ Des films minces d'hydrure et deutéride d'oxoaluminium élaborés par SSP-CVD. Les techniques de spectrométrie de masse décrites, la LA-FTICRMS et le MALDI-ToF conduisent à l'obtention d'informations complémentaires qui vont nous permettre d'une part de caractériser les films d'intérêts et d'autre part d'étudier in situ par LA-FTICRMS les transformations induites par le traitement laser de ces couches minces. Les modifications chimiques dues à ces irradiations sont également suivies par spectroscopie infrarouge.

La diversité et la complémentarité des techniques d'analyses employées (spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge, microscopie à force atomique et optique, spectroscopie RBS, diffraction des rayons X) nous ont également permis de caractériser tant chimiquement que morphologiquement les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium.

Dans ce chapitre, les quatre techniques principalement utilisées, la LA-FTICRMS, le MALDI-ToF, la spectroscopie infrarouge et la microscopie à force atomique font l'objet d'une description détaillée tandis que les techniques de caractérisation tel que la microscopie

optique, la spectroscopie RMN, la spectroscopie de retrodiffusion des ions RBS et la diffraction des rayons X sont présentées de façon simple et synthétique.

II. Les lasers

Prenant pour base les travaux fondamentaux de Einstein, Brossel et Kastler ont mis au point en 1950, un dispositif de pompage optique, élément nécessaire à l'obtention de l'inversion de population, condition *sine qua none* à l'émission d'un rayonnement laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Les progrès réalisés sur les lasers de puissance ainsi que la multiplication des longueurs d'onde accessibles ont favorisé l'emploi de ces nouveaux équipements dans de nombreuses techniques.

Qu'il s'agisse des domaines de la médecine ou de la chimie physique, l'utilisation du rayonnement laser conduit à une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité de la technique. L'importance qu'a désormais le rayonnement laser en recherche, en médecine ou dans l'industrie est liée à ces propriétés et en particulier à :

- ◆ Sa *cohérence* : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des photons émis. On parle ainsi de cohérence spatiale et temporelle.
- ◆ Sa *directivité* : une propriété fondamentale du rayonnement laser et sa faible divergence permettant en particulier l'utilisation de fibres optiques. Sa directivité n'est limitée que par la diffraction due à la taille du faisceau. Pour un laser de longueur d'onde 500nm possédant une surface de sortie de 5mm², elle n'est que de l'ordre de 0,1mrad, ce qui correspond grossièrement à une augmentation du diamètre du faisceau laser de 20μm par mètre.
- ◆ Sa *monochromacité* : les lasers sont capables de donner des couleurs très pures, ce qui leur confèrent une importante sélectivité.

- ◆ Sa *puissance* : les lasers peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en régime continu ou impulsif. Si les premiers ne délivrent que des puissances de l'ordre du milliwatt (laser He-Ne, diodes semi-conductrices) voire de la dizaine de kilowatts pour les lasers industriels à CO₂, les seconds peuvent délivrer des puissances supérieures au gigawatt.
- ◆ Son *accordabilité en fréquence* : l'introduction de lasers à colorant et plus récemment de lasers solides accordables en fréquence permet désormais de balayer l'ensemble du domaine spectral compris entre l'ultraviolet et le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'accroître de façon importante la sélectivité de ces sources, en particulier dans le cadre de l'ionisation résonante.

A. Influence de l'irradiance

La plupart des ions (négatifs ou positifs) donnant des informations sur la nature du matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions/neutres formés lors de l'interaction laser-matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances très supérieures à 10⁹ W/cm², il peut atteindre des valeurs comprises entre 10⁻¹ et 10⁻², alors qu'il ne serait plus que de 10⁻⁵ pour des irradiances inférieures à 10⁸ W.cm⁻² (**Hercules, 84**).

On peut distinguer trois processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance du laser à la surface de l'échantillon :

- ◆ $I > 10^{10} \text{ W/cm}^2$: le plasma formé possède une température très élevée et les ions élémentaires sont majoritaires.
- ◆ $10^8 < I < 10^{9-10} \text{ W/cm}^2$: l'interaction laser-matière s'accompagne de toute une succession de phénomènes complexes dont il n'est pas aisé de séparer les effets respectifs durant le temps d'impulsion. En premier lieu, il y a absorption du rayonnement laser photonique à la surface du solide durant un intervalle de temps

très court (10^{-12} à 10^{-13} s). Au cours de cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu (**Gaumet, 86**). Les paramètres optiques de la surface solide comme les coefficients de réflexion et de transmission sont également modifiés. Le changement de la réflectivité provoque une diminution de l'énergie laser transmise à la surface de l'échantillon (effet d'écran).

Cette première phase de l'interaction aboutit à la création d'un plasmon constitué de paires « électron-trou ». Celui-ci peut être, soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans des couches plus profondes de l'échantillon. Cette création de plasmon de volume correspond à une interaction photon-électron et se traduit par le saut d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la création de paires "électron-trou" de grande énergie. Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère : pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis que pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmon doivent être considérés (**Eloy, 85**).

Après leur création, les paires « électron-trou » constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons par expansion du plasma. A partir de ce moment, plusieurs espèces peuvent être émises à partir de la surface :

- des électrons ;
 - des photons UV et visibles (en général, les photons sont émis par le plasma si celui-ci est suffisamment chaud) : phénomène d'ignition ;
 - des atomes neutres, excités ou ionisés ;
 - des agrégats ionisés.
- ◆ $I = 10^{6-7}$ W/cm², les processus dits de « désorption laser » prédominent. Ils permettent en général, la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface par la détection de pics caractéristiques. Un des modèles développés récemment est la désorption laser assistée par matrice (**Karas, 87**). Cette technique MALDI permet la désorption/ionisation de molécules fragiles, de haut poids moléculaire ou de complexes à liaisons faibles. La technique MALDI est développée dans la partie IV de ce chapitre.

Finalement, les processus de désorption/ionisation laser des matériaux, quel que soit leur type, sont fort complexes et très difficiles à modéliser car, entre le moment où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface et l'instant où les derniers ions détectables se sont formés, un très grand nombre de phénomènes ultra-rapides se sont succédés (figure 1).

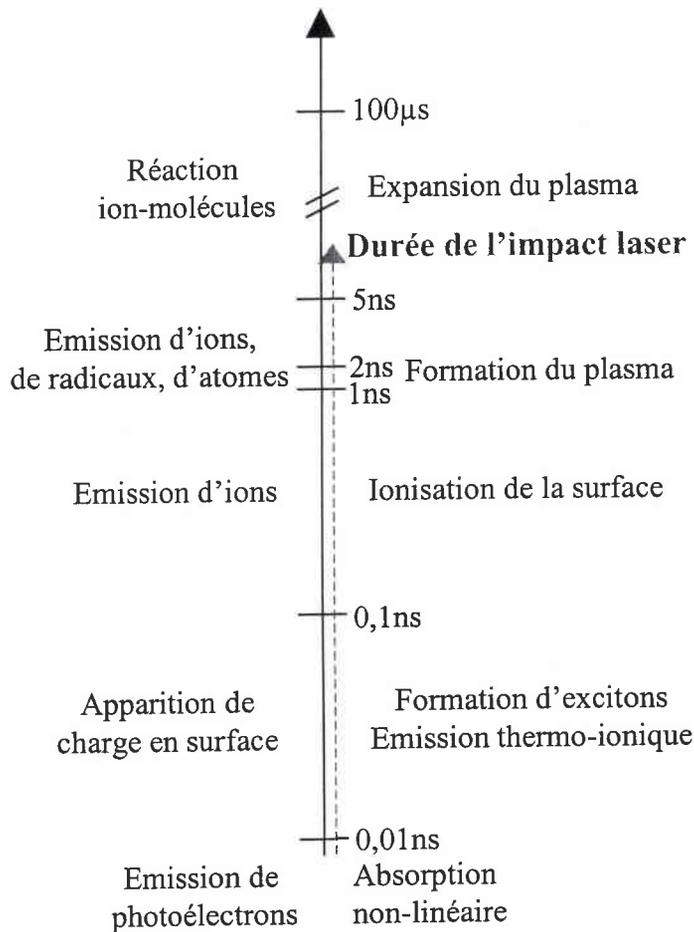


Figure 1 : Chronologie des phénomènes de désorption/ionisation

Malgré cette complexité apparente, la plupart des ions positifs ou négatifs donnant le maximum d'informations sur la nature du matériau analysé sont, en général, formés dans la phase qui correspond à l'expansion du nuage gazeux dans le vide.

B. La longueur d'onde

Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo-ionisation en phase gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En

effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) est très souvent masquée par les caractéristiques du plasma lui-même (réactions ion-molécule) (**Muller, 87**).

De ce fait, la longueur d'onde laser semble peu importer pour aboutir à l'ionisation des solides. De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser une source laser bien définie par sa longueur d'onde, tant sur le plan de la spécificité que sur celui des seuils de détection qui, peuvent ainsi s'en trouver améliorés (**Hachimi, 93 ; Verdun, 87**).

La longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de 10^6W/cm^2 . En effet, les mécanismes d'ionisation laser sont gouvernés par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation (**Muller, 85**).

A irradiance très élevée, le rôle de la longueur d'onde est moindre puisque dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent de sa température.

C. Le temps d'interaction

Le temps d'interaction est déterminé essentiellement par la durée de l'impulsion laser, dans notre cas de 4,3 à quelques dizaines de ns. Le temps d'interaction est également fonction de la géométrie du point d'impact (diamètre, profondeur) et du temps de transformation qui, pour sa part, est lié aux caractéristiques physiques du matériau analysé : énergie de réseau, conductibilité, coefficient d'absorption molaire ou de la nature des changements de phase durant l'irradiation (importance de paramètres thermodynamiques tels que les chaleurs latentes de fusion ou de vaporisation).

III. La microsonde laser FTICR couplée à la spectrométrie de masse

Le principe de la technique d'analyse FTICRMS repose sur la détermination du rapport masse sur charge par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé par M.B. Comisarow et A.G. Marshall en 1974 (Comisarow, 74).

Cette technique a connu depuis sa mise au point en 1974, un développement rapide et constant. Près de 300 instruments équipent désormais les laboratoires de recherche à travers le monde, les domaines d'utilisation sont nombreux et s'étendent de l'analyse du protéome à celle des matériaux (Muller, 85 ; Marshall, 90 ; 91 ; Van Vaeck^{1,2}, 94 ; Guan, 95, Dienes, 96 ; Comisarow, 96).

Les types d'échantillonnage pouvant être analysés par cette technique sont multiples (poudre, films minces, matériaux massifs). Ainsi, la FTICRMS nous a permis d'étudier des oxydes sous forme massive (GdCOB) et de films minces (HAIO, DAIO et GdCOB).

A. Principe

Le spectromètre de masse utilisé se compose d'une cellule cubique à l'intérieur de laquelle règne un vide très poussé (de l'ordre de 10^{-9} mbar soit $1,3 \times 10^{-7}$ Pa) centrée dans un champ magnétique B_0 puissant très homogène (3,04 tesla dans notre cas). Ce dernier est généré par un aimant supraconducteur (figure 2). Les ions sont générés par impact laser sur la surface de l'échantillon conditionné sous forme de pastille ou de film mince selon l'échantillon analysé. Ces ions sont focalisés au centre de la cellule où ils s'adoptent une orbite circulaire perpendiculaire au champ magnétique (mouvement cyclotronique) de faible rayon dans le plan xy. Afin de piéger les ions selon l'axe z, un puits de potentiel est établi à l'aide de deux électrodes de polarité appropriée (selon que l'on veuille détecter les ions positifs ou négatifs) placées perpendiculairement à cet axe z.

Les ions sont alors excités par un balayage en radiofréquence qui augmente leur rayon de giratoire. La trajectoire alors adoptée par les entités chargées les conduit au voisinage des plaques de détection et leur permet d'y induire un courant image. Le signal obtenu est fonction du temps, l'application de la transformée de Fourier le convertit en signal en fonction

de la fréquence. Le spectre de masse est alors directement obtenu par l'intermédiaire de la relation 1.

$$v_c = \frac{kB_0}{m/z} \quad (1)$$

avec v : fréquence cyclotronique

k : constante instrumentale

B_0 : champs magnétique

m/z : rapport masse sur charge de l'ion considéré

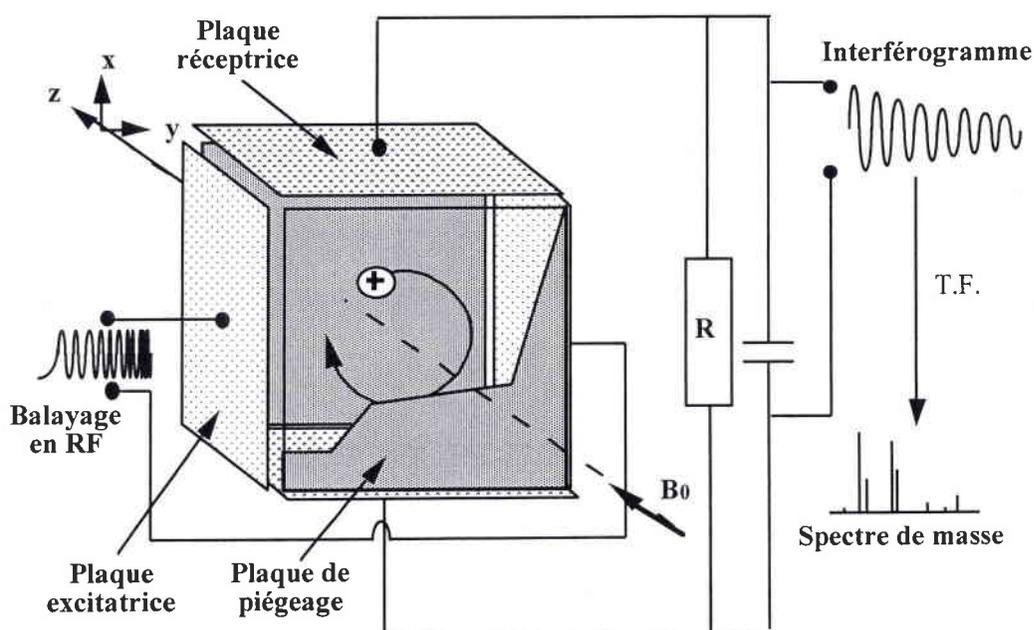


Figure 2 : Description de la cellule FTMS

B. Le mouvement cyclotronique des ions

Le mouvement des ions dans la cellule est complexe du fait de la présence du champ magnétique et du champ électrique. Il consiste en trois modes d'oscillations différents, cependant le plus remarquable est le mouvement cyclotronique.

Une particule de charge q (en coulomb) dans un champ magnétique B_0 (en tesla) adopte un mouvement circulaire de période fixée dont le rayon (en mètre) dépend de sa vitesse initiale v (en m/s) sous l'action de la force de Lorentz F (en newtons) :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}_0 \quad (2)$$

L'accélération angulaire (en rad/s) est définie par :

$$\left\| \frac{d\vec{v}}{dt} \right\| = \frac{(v_{xy})^2}{r} = r\omega^2 \quad (3)$$

$$\text{avec } v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} \quad (4)$$

Le champ magnétique étant dirigé suivant l'axe z, la force de Lorentz est dans le plan xy, on peut définir la condition d'équilibre, avec r le rayon de l'orbite :

$$\frac{m(v_{xy})^2}{r} = q \cdot v_{xy} \cdot B_0 \quad (5)$$

La vitesse angulaire (équation 6) et la fréquence cyclotronique (équation 7) sont donc données par les relations suivantes :

$$\omega_c = \frac{q \cdot B_0}{m} \text{ (rad.s}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

$$\nu_c = \frac{q \cdot B_0}{2\pi \cdot m} \text{ (Hz)} \quad (7)$$

A titre d'exemple, dans un champ magnétique de 3 Teslas, un ion de masse 18 aura une fréquence cyclotronique de $2,6 \times 10^6$ Hz tandis qu'un ion de masse 3000 aura une fréquence de $15,6 \times 10^3$ Hz.

Ainsi, à chaque type d'ion de rapport m/z donné, correspond une fréquence cyclotronique unique.

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- ◆ excitation du mouvement cyclotronique ;
- ◆ détection du mouvement cyclotronique excité.

C. Excitation des ions

Après l'impact laser, tous les ions ayant un m/z donné ont la même fréquence cyclotronique mais ils ont des trajectoires différentes au sein de la cellule. Une telle distribution des ions ne permet pas l'obtention d'un signal.

Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement désordonné devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire, ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide. Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique de 3,04 Teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma). Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique E_c augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m.\omega_c^2.R^2 \quad (8)$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion. Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent et un signal peut alors être détecté. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé *Résonance Cyclotronique Ionique* (ICR). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée.

D. Détection des ions

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation, possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va leur permettre d'induire un courant image.

Les ions positifs, par exemple, approchant de façon alternative l'une de ces deux plaques, attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif ou courant image (figure 3).

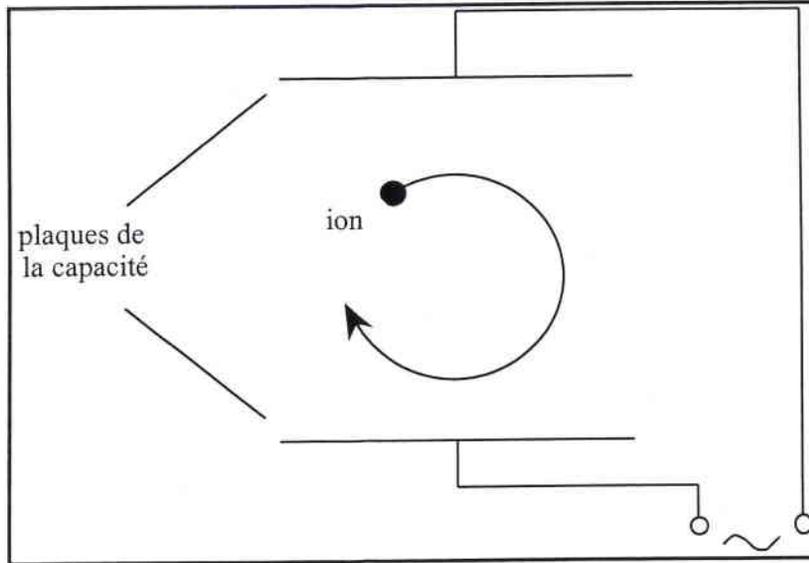


Figure 3 : Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif détecté au travers d'un circuit RLC est converti en tension alternative $V(t)$ selon la relation 9 :

$$V(t) = \frac{NqR}{dC \cos(\omega_c t)} \quad (9)$$

N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité (μF)

ω_c = vitesse angulaire des ions ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

t = temps de mesure (s)

Pour chaque groupe d'ions de masse m donnée, une tension alternative $V_m(t)$ est induite. Un signal composite, résultant de la superposition de toutes les tensions images $V_m(t)$ est ainsi obtenue, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t) \cdot \cos(\omega_c t) \quad (10)$$

Le signal obtenu subit un certain nombre de traitements mathématiques :

- ◆ apodization, typiquement par la fonction Blackman-Harris trois termes (équation 11) ;
- ◆ remplissage de la mémoire par des zéro (zero filling) ;
- ◆ application de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform) ;
- ◆ correction de phase.

$$f(t) = 0,42323 - 0,49755 \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) + 0,49755 \cos\left(\frac{4\pi t}{T}\right) \quad (11)$$

Avec T le temps (en seconde) d'acquisition du signal.

L'opération de transformée de Fourier permet de convertir le signal $V(t)$ appartenant au domaine du temps en un signal appartenant au domaine des fréquences. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par calibration. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée l'intensité du signal et en abscisse la masse des ions détectés.

Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 100 à 10.000 environ.

Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10^4 à 10^6 (**Marshall, 90**).

E. Descriptif expérimental

La microsonde laser FTICRMS du laboratoire est un prototype unique (figure 4) basé sur un système FTMS 2000 à double cellule commercialisé par la société Nicolet (actuellement Thermoquest).

Initialement conçu pour l'ionisation électronique, il a subi de nombreuses transformations pour être couplé avec l'ionisation laser (**Muller, 88 ; Muller^{1,2,3,4}, 89 ; Pelletier^{1,2,3}, 89**).

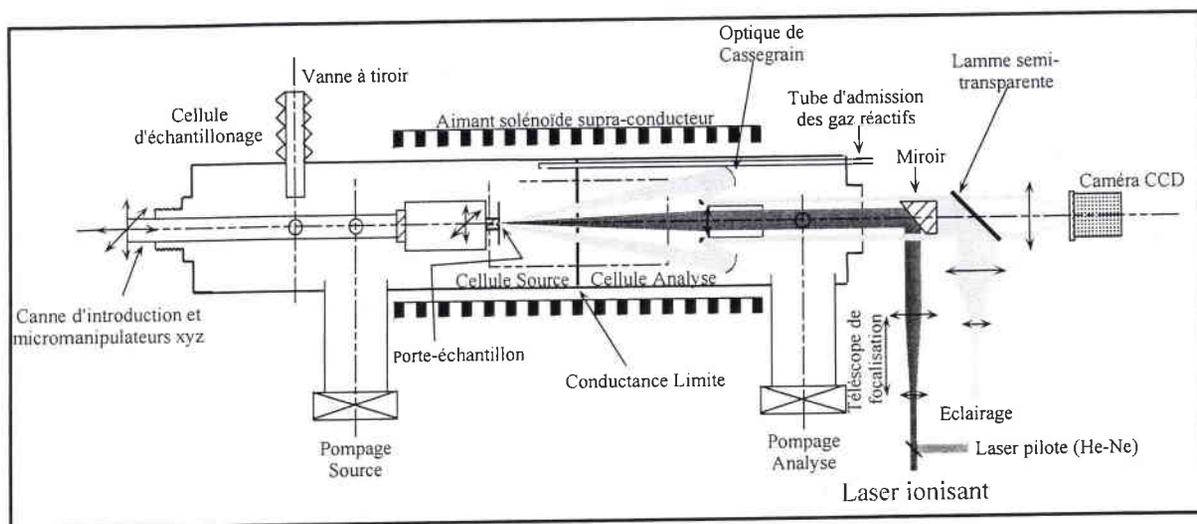


Figure 4 : Microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL

Dans le cadre de notre étude, la microsonde laser FTMS 2000 est mise à profit pour étudier le transport d'espèces gazeuses induites par l'interaction du faisceau laser avec la surface de l'échantillon. Une attention toute particulière est donc portée à cette technique d'ionisation couplée à la FTICRMS (cf. Chapitre II. I).

1. Le champs magnétique

La double cellule « source-analyse » est placée dans une enceinte sous vide (10^{-6} - 10^{-7} Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 K par trois enceintes cryogéniques, la première contenant de l'hélium liquide, et les deux autres de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme et homogène qui, dans notre cas, est égal à 3,04 teslas.

2. Séquence expérimentale

La séquence conventionnelle d'une analyse FTICRMS est constituée de cinq événements principaux : l'ionisation laser, l'excitation par un balayage en fréquence, la détection par un courant image et enfin l'éjection finale de tous les ions (figure 5).

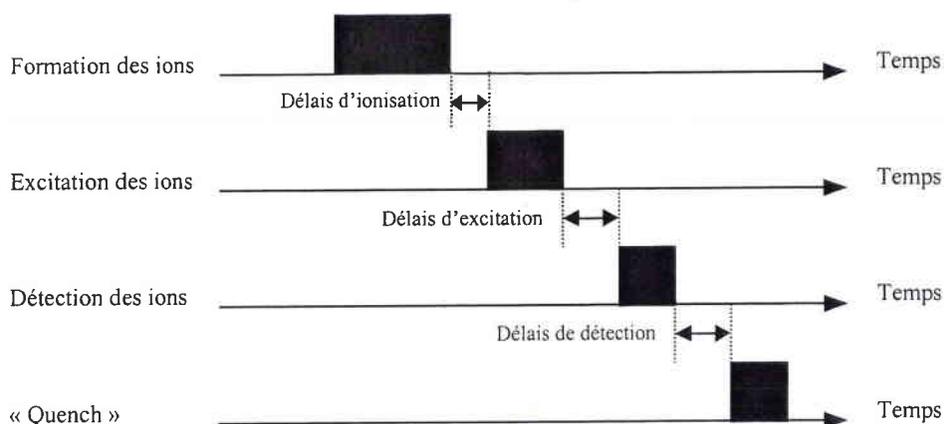


Figure 5 : Séquence expérimentale standard d'une analyse FTICRMS

Les événements suivants constituent principalement la séquence expérimentale présentée en figure 5 :

- ◆ Les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source. Pendant l'ionisation, la conductance limite est maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage (V_{trap}) afin de confiner les ions. Ce potentiel prendra une valeur entre -3V et $+2\text{V}$ suivant le type d'ions (négatifs ou positifs) que l'on souhaite détecter.
- ◆ Une période d'attente variable, *délai d'ionisation* de l'ordre de la milliseconde peut être définie entre l'ionisation et l'excitation des ions. Elle permet de réaliser des réactions ion-molécule. Ce délai joue donc un rôle important dans le type d'ions et principalement d'agrégats ionisés détectés. Parallèlement, des balayages à des fréquences appropriées permettent d'éjecter des ions majoritaires perturbant la détection des ions minoritaires.
- ◆ Pour l'excitation, nous fixons dans cette séquence la vitesse de balayage ($\text{Hz}\cdot\text{s}^{-1}$) et les limites de masse. Le temps d'excitation est enfin déduit des paramètres précédents. La gamme de masse et la balayage en fréquence sont définis en fonction de l'échantillon analysé.
- ◆ La masse initiale de détection varie de $m/z = 17$ soit une fréquence d'acquisition de 5333Hz lors de l'analyse les films minces d'oxoaluminium à $m/z = 46$ (2000Hz) pour le GdCOB.
- ◆ La cellule est alors purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un fort potentiel aux plaques de piégeage (Quenching).

3. Performances et limites de la FTICRMS

Performances de la FTICRMS

Les performances de la microsonde laser FTICRMS sont nombreuses, mais en particulier :

- ◆ Elle possède une très haute résolution : en mode hétérodyne une résolution supérieure à 1.000.000 permet la séparation des ions isobariques ;
- ◆ La FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier les réactions ion/molécule mais également à l'isolement d'un ion et à l'étude des ions fils produits par CID (Collision Induced Dissociation), procédé utile à la détermination structurale des ions ;
- ◆ Elle offre la possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

De plus, dans le cadre des travaux présentés ultérieurement, la FTMS présente l'avantage d'être couplée à l'ablation laser. Ainsi, les transformations induites par le traitement laser des films minces de HAIO et DAIO pourront être suivies in situ.

Limitation de la FTICRMS

Certaines limites ou contraintes sont cependant inhérentes à l'emploi de la spectrométrie de masse FTICR :

- ◆ L'analyse en FTICRMS demande une maîtrise de nombreux paramètres qui ont une influence sur la formation et la détection des ions ;
- ◆ L'aimant supraconducteur à 4K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) onéreux ;
- ◆ Les produits qui présentent une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte d'échantillonnage où la pression est faible (10^{-5} Pa).

4. Couplage des différents lasers avec la microsonde laser FTICRMS

L'appareil dont nous disposons au LSMCL est doté d'un système d'optique de Cassegrain inversé. Il permet la focalisation du laser sur la cible, l'éclairage et la visualisation de l'échantillon. Cette optique est située à l'intérieur de la chambre du spectromètre. La position des lentilles centrales est réglable de l'extérieur à l'aide d'un télescope afin d'ajuster la focalisation du laser sur l'échantillon en fonction de la longueur d'onde utilisée (de 193 à 355nm) (figure 6).

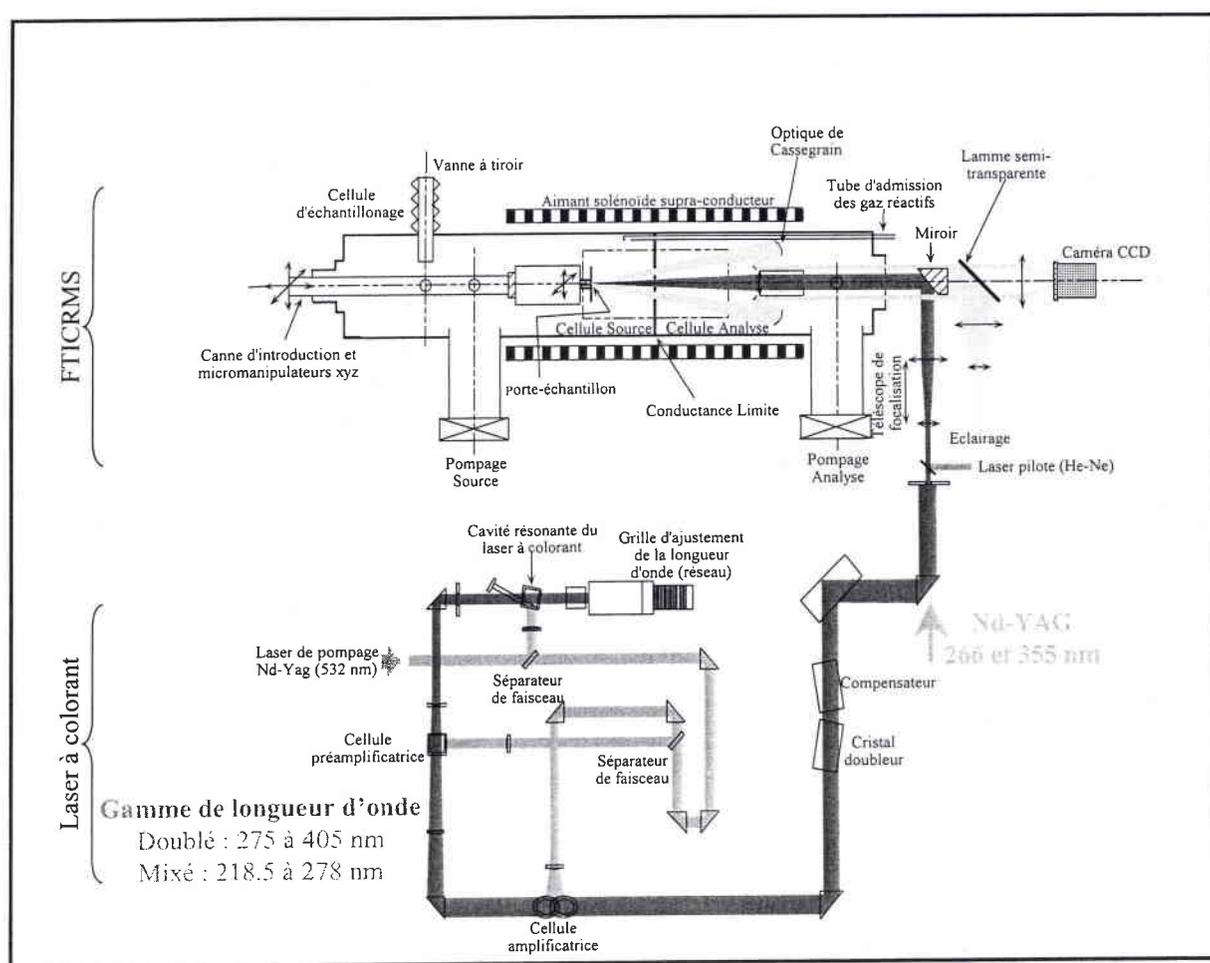


Figure 6 : Couplage du laser à colorant TDL 90 à la microsonde laser FTICRMS

Les lasers pulsés couplés à la spectrométrie de masse sont de trois types, un laser Nd:YAG, un laser à colorant et un laser excimère.

Le premier laser utilise des ions trivalents d'une terre rare, néodyme Nd^{3+} présents à l'état de dopants dans un cristal de grenat d'alumine à l'yttrium, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. L'émission laser

dominante se situe dans le domaine du visible, à une longueur d'onde de 1064nm. L'utilisation de cristaux spécifiques permet d'atteindre des longueurs d'onde d'émission dans le visible (532nm) et l'ultraviolet (355 et 266nm) par le biais d'un doublage, triplage ou quadruplage de fréquence. Le laser utilisé est de type Quantel, muni d'un cristal quadrupleur (KDP) qui permet de délivrer une longueur d'onde de 266nm.

Les lasers à colorant sont des lasers organiques, les composés organiques liquides absorbent efficacement certains rayonnements situés dans le visible et présentent ainsi une fluorescence très intense qui couvre une large bande située également dans le visible. L'utilisation de divers colorants permet, à l'aide d'un pompage à 532nm d'atteindre en mode de direct une gamme de longueurs d'onde comprises entre 550 et 810nm. L'utilisation d'un cristal doubleur de fréquence permet d'atteindre des longueurs d'onde comprises entre 275 et 405nm. Dans ces travaux, le laser à colorant utilisé est de type TDL 90 de la société Quantel utilisant la Rhodamine comme colorant organique. Le pompage est effectué par la seconde harmonique ($\lambda = 532\text{nm}$) d'un laser Nd :YAG (brillant B, de la société Quantel). Il émet une longueur d'onde de 710nm qui, après utilisation de cristaux doubleurs KDP, permet d'obtenir la longueur d'onde de 355nm.

Enfin, le laser excimère est un laser à gaz pulsé qui émet dans le domaine de l'ultraviolet. Le mélange gazeux constitué d'un gaz rare (argon, xénon, krypton) et d'un halogène (fluor, chlore) est excité par une décharge électrique. La longueur d'onde d'émission dépend du mélange gazeux. Le laser excimère couplé au spectromètre de masse FTICR est de type LPX 210i de la société Lambda Physik. Le mélange gazeux, argon-fluor pour lequel la longueur d'émission est égale à 193nm, est utilisé au cours de l'étude des oxoborates de gadolinium et de calcium.

5. Mode opératoire

A titre d'exemple le déroulement d'une analyse type d'oxoborate de gadolinium et de calcium est présentée.

Quel que soit l'échantillon, il est positionné sur un porte-échantillon en titane, maintenu par un ruban adhésif en aluminium. Le composé étudié est alors introduit dans la chambre d'échantillonnage du spectromètre. Une fois que le vide au sein de ce compartiment est de

l'ordre de 10^{-9} Pa, l'échantillon est introduit dans la cellule d'analyse où règne un vide de 10^{-9} Pa.

Dans un premier temps, le laser, notamment son point focal et son énergie sont ajustés et resteront fixes pendant toute la durée de l'expérience. Toutefois, la densité d'énergie laser déposée à la surface de l'échantillon peut être modifiée par le biais d'un télescope qui permet d'augmenter le diamètre du faisceau qui varie de 15 à 800 μ m ce qui correspond à une irradiance de l'ordre de 10^{10} à 10^6 W.cm⁻². Les paramètres du spectromètre de masse sont alors optimisés.

Pour cela, une séquence classique est utilisée (tableau 1), à savoir un potentiel de piégeage de +0,5V en détection des ions positifs et -1V en ions négatifs, un temps d'ionisation de 1ms, un délai d'ionisation de 50ms, une plage de masse excitée allant de 17 à 1000u.a. balayée à la vitesse de 1200Hz.s⁻¹, la détection des ions débute à 17,5 soit une fréquence d'acquisition de 5333,33kHz.

Piégeage	Ionisation		Excitation		Détection	
	Temps d'ionisation	Délai d'ionisation	Gamme de masse	Vitesse de balayage	Masse initiale	Fréquence initiale
2V	1ms	100ms	17-1500	1500	17	5333

Tableau 1 : Paramètres habituellement utilisés avant optimisation (séquence classique)

Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, notre intérêt se porte sur les agrégats ionisés générés par l'ablation laser. Pour cela, la durée et le délai d'ionisation sont modifiées afin d'étudier son influence sur l'empreinte spectrale. La valeur qui entraîne la plus grande densité d'ions et d'agrégats ionisés est retenue. Pour l'analyse du GdCOB, cette valeur est fixée à 1ms pour le temps d'ionisation et 100ms pour le délai.

Le potentiel de piégeage peut également être augmenté afin que la densité d'ions piégés soit plus importante ou inversement le diminuer pour éviter les interférences dues à un grand nombre d'ions. Dans notre cas, ce potentiel est fixé à -1V pour l'analyse du GdCOB massif en mode détection négatif et 1,5V en mode de détection positif. Toutefois, l'analyse du même type d'échantillon sous forme de film mince génère moins d'ion et nécessite la mise en œuvre d'un potentiel de piégeage plus élevé (2V) afin de les confiner de façon plus importante.

La gamme de masse excitée peut également être modifiée afin d'augmenter ou réduire la plage d'ions excités. La détection d'ions de haut poids moléculaire nécessite évidemment

une plage d'excitation étendue. Au cours de l'analyse du GdCOB les ions dont la masse est comprise entre 17 et 1000u.a. sont excités.

Enfin, la résolution des spectres de masse est améliorée. Pour cela, la vitesse de balayage des fréquences d'excitation et la masse initiale de détection sont optimisées. Une faible vitesse de balayage permet aux ions d'être en résonance plus longtemps avec le champs radiofréquence toutefois une vitesse trop faible peut entraîner une perte d'information. D'autre part, la masse initiale de détection conditionne évidemment le plus petit rapport masse/charge détecté sur le spectre.

L'importance de maîtriser les paramètres du spectromètre de masse est visible sur les spectres de masse présentés en figure 7.

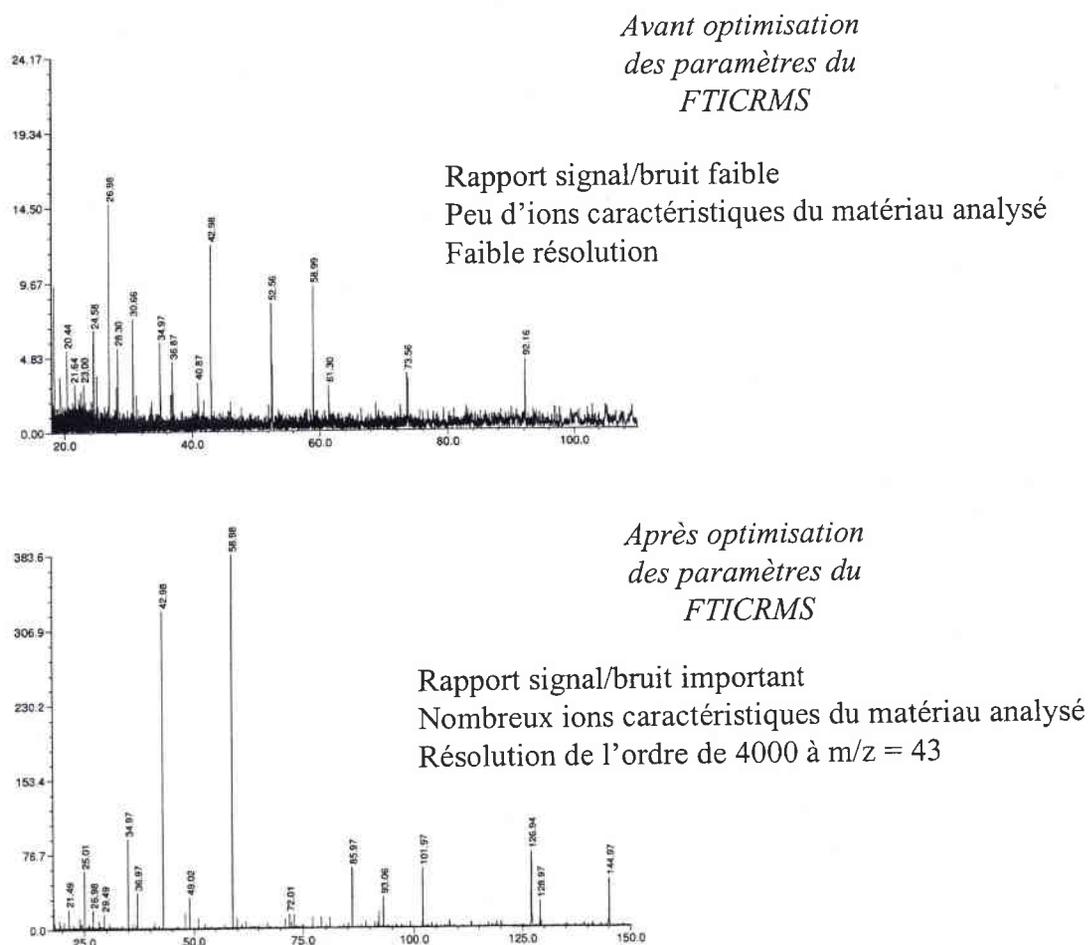


Figure 7 : Spectres de masse obtenus par LA-FTICRMS avant et après optimisation des paramètres du spectromètre de masse

Le tableau 2 récence les paramètres FTICRMS utilisés pour l'analyse des différents composés.

Echantillon	Piégeage	Ionisation		Excitation		Détection	
	Potentiel de piégeage	Temps d'ionisation	Délai d'ionisation	Gamme de masse	Vitesse de balayage	Masse initiale	Fréquence initiale
GdCOB massif (négatif)	-1V	1ms	100ms	17-1000	1200	29	3200
GdCOB massif (positif)	1,5V	1ms	100ms	17-1000	1200	46	2000
GdCOB film mince (négatif)	-3V	1ms	100ms	17-1500	1500	17	5333
GdCOB film mince (positif)	2V	1ms	100ms	17-1500	1500	17	5333
HAIO (négatif)	-2,5V	1ms	10ms	17-500	1800	23	4000
HAIO (positif)	2V	1ms	10ms	17-500	1500	17	5333

Tableau 2 : Paramètres FTICRMS utilisés lors de l'analyse des différents échantillons

IV. Le MALDI-ToF

A. La technique de désorption/ionisation laser assistée d'une matrice – MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

La désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) a été introduite en 1987 par les travaux de Karas *et al.* et de Tanaka *et al.* (Karas, 87, 88 ; Tanaka, 88). Cette technique présente la particularité de permettre le passage en phase gazeuse de molécules ionisées de haut poids moléculaires. Ces auteurs ont proposé d'inclure les molécules du composé à analyser dans une matrice absorbant fortement à la longueur d'onde du laser utilisé. Les méthodes de ces deux équipes ne diffèrent que par la nature chimique de la matrice. Dans les travaux de Tanaka, la matrice correspondait à une suspension de particules de cobalt (diamètre de 300 Å) dans le glycérol. Dans la méthode de Karas, la matrice était un composé organique à savoir l'acide nicotinique présentant une forte absorption à 266nm. Le couplage de ces méthodes avec la spectrométrie de masse à temps de vol a permis à ces auteurs de démontrer la faisabilité de l'analyse en masse des macromolécules. Cette technique d'abord dédiée à l'étude des biomolécules (Stahl, 91) est actuellement appliquée à de nombreux types de molécules de hauts poids moléculaires ou qui présente une grande sensibilité à l'ionisation laser. Dans le cadre de notre étude, cette

technique est appliquée aux films minces de HAIO et DAIO afin de détecter les pollutions organiques de surface induite par la méthode de croissance de ces films, la SSP-CVD.

1. Principe

La technique MALDI utilise en général un faisceau laser pulse qui émet dans le domaine de l'ultraviolet bien que certains instruments aient été développés dans le domaine de l'infrarouge. Un mélange matrice/échantillon qui cristallise sur une surface métallique est désorbé et ionisé par l'interaction du faisceau laser-matière (figure 8).

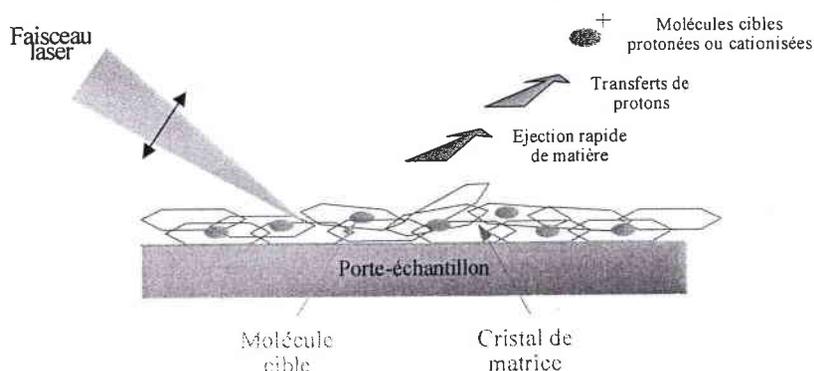


Figure 8 : Principe du MALDI

La matrice permet de minimiser la dégradation de l'échantillon provoquée par l'absorption de l'énergie du faisceau laser incident. L'énergie transmise par le laser est absorbée par la matrice cet apport d'énergie provoque son expansion en phase gazeuse entraînant les molécules d'échantillon. L'irradiation laser provoque l'éjection des molécules d'échantillon et de matrice en phase gazeuse. L'échantillon est ionisé majoritairement par transfert de protons, soit avant désorption avec la matrice excitée ou avec d'autres molécules du plasma (Wong, 98) pour former des ions mono ou multichargés de type $[M+nH]^{n+}$. Les ions monochargés $[M+H]^+$ sont en général majoritaires sur les spectres MALDI. Les principales caractéristiques de cette technique sont :

- ◆ La désorption de molécules ionisées intactes, notamment pour les composés de très haut poids moléculaires. A côté de l'ion pseudomoléculaire ($[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M-H]^+$...) on observe fréquemment, pour les composés de masse supérieure à 10.000u.a., des ions multichargés ($[M+2H]^{2+}$, $[M+3H]^{3+}$, $[M+4H]^{4+}$...) ainsi que des agrégats ($[2M+H]^+$, $[3M+H]^+$, $[4M+H]^+$) ;

- ◆ Une sensibilité élevée ;
- ◆ La rapidité et la simplicité d'analyse.

2. Les phénomènes de désorption/ionisation

La simplicité d'analyse ne doit pas faire oublier la complexité des processus MALDI. Deux phénomènes essentiels se produisent :

- ◆ Le premier correspond à un processus de désorption au cours duquel les molécules sont transférées d'une phase condensée à une phase gazeuse ;
- ◆ Le deuxième conduit à la formation de molécules ionisées.

Des études systématiques de nombreux paramètres ont permis à différents auteurs de proposer des modèles de désorption.

Plusieurs équipes ont mis en évidence l'existence d'une valeur seuil, limite de l'énergie de l'impulsion laser au-dessous de laquelle il n'est plus possible d'observer la désorption/ionisation du composé analysé (**Ens, 91**) de façon analogue au seuil d'ablation présenté dans le chapitre I. Des études ont également montré la nature collective du processus de désorption. Des mesures de la distribution de vitesses initiales des ions issus de la matrice et du composé ont montré que ceux-ci peuvent être désorbés avec une énergie cinétique initiale élevée. Les vitesses initiales sont de l'ordre de plusieurs centaines de mètre par seconde pour le composé analysé et de mille à trois mille mètre par seconde pour la matrice. La distribution spatiale initiale des ions éjectés par MALDI est aussi une caractéristique du processus de désorption.

Les principaux modèles de désorption proposés sont de trois types (**Levis, 94**) :

- ◆ Photothermique pour lequel l'énergie d'excitation vibrationnelle et électronique des molécules de matrice, provenant de l'absorption de photons, se convertit rapidement en énergie thermique. Cette énergie est utilisée pour rompre la cohésion du solide et produire la sublimation (**Vertes, 93**). Ce mécanisme a pour origine le modèle de désorption thermique proposé pour la désorption laser sans matrice.

- ◆ Photomécanique où la désorption est induite par une onde de choc ou une impulsion de pression (**Williams, 91**).
- ◆ Photochimique de la même façon que pour l'ablation laser. Les liaisons faibles inter et intramoléculaires sont rompues sous l'effet du rayonnement laser, il se forme alors un plasma dont la densité est proche de la phase condensée (**Garrison, 84**).

La technique MALDI entraîne un rendement global d'ionisation très faible. Le rapport entre les molécules neutres et les molécules ionisées éjectées a été estimé à 10^4 (**Mowry, 93**) alors qu'il peut atteindre 10^2 pour l'ablation/ionisation laser à forte irradiance. L'interaction entre le composé analysé et la matrice dans le nuage gazeux constitué des espèces désorbées est généralement considéré comme le phénomène à l'origine de l'ionisation par protonation (ou déprotonation) (**Dreisewerd, 95**). Les molécules de matrice participent alors à l'ionisation du composé sous forme de molécules neutres excitées (**Gin, 92**), de molécules protonées ou déprotonées (**Ehring, 92**) ou encore d'ions radicalaires (**Wang, 93**).

Bien que les études relatives au processus d'ionisation par fixation de cations soit moins nombreuses, la cationisation semble se produire en phase gazeuse par collision entre un cation désorbé directement à partir du dépôt cristallin et le composé analysé. Ainsi, en utilisant simultanément un laser pour irradier un dépôt d'iodure de sodium et ainsi former des cations Na^+ en phase gazeuse, et un deuxième laser pour désorber un peptide mélangé à la matrice, Wang *et al.* ont remarqué une augmentation d'un facteur 4 de l'intensité absolue du signal attribué à l'ion $[\text{peptide}+\text{Na}]^+$ par rapport au signal obtenu par irradiation directe du mélange peptide/matrice (**Wang, 93**).

Au cours du processus de cationisation l'espèce active serait la matrice excitée sous forme de sel (**Liao, 95**). La cationisation peut également se produire suite à la libération d'un cation par photodécomposition en phase gazeuse du sel de matrice.

En conclusion, actuellement, aucun travail n'a permis d'établir de manière certaine les mécanismes qui régissent les processus de désorption et d'ionisation qui ont lieu en MALDI.

3. La matrice

La première matrice découverte fut l'acide nicotinique (**Karas, 87**) utilisée pour une désorption/ionisation à 266nm. Par la suite d'autres matrices ont été découvertes (**Beavis, 89 ; Stupat, 92 ; Beavis, 92 ; Wu, 94**) et la recherche de nouvelles matrices est toujours d'actualité. Il n'y a pas à l'heure actuelle de règles théoriques pour le choix de la matrice et les applications s'appuient toujours sur des observations expérimentales.

La matrice joue un rôle prépondérant dans le processus MALDI. Elle assure trois fonctions principales :

- ◆ Elle agit comme un agent dispersant afin de minimiser les interactions intermoléculaires du composé analysé ou analyte. La formation d'une solution solide homogène représente le cas idéal.
- ◆ Elle constitue un centre de transfert d'énergie entre le rayonnement laser et le composé analysé ; elle protège ainsi les molécules du composé étudié d'une dégradation thermique ou photochimique durant l'irradiation laser.
- ◆ Elle favorise l'ionisation par protonation, déprotonation ou cationisation. Mais les mécanismes qui régissent les processus d'ionisation ne sont pas clairement établis.

Ces trois fonctions conditionnent le choix des matrices. La compatibilité physico-chimique entre la matrice et le composé à analyser est également importante. De plus, l'absorption de la matrice joue un rôle important et la matrice cristallisée doit présenter une forte absorbance à la longueur d'onde du laser utilisé. La durée pendant laquelle l'échantillon peut-être analysé est conditionnée par la sublimation du dépôt cristallin sous vide qui doit être faible.

Une étude préliminaire a permis de déterminer la matrice la plus appropriée aux échantillons à analyser. En effet, l'utilisation préalable de diverses matrices a orienté notre choix vers l'acide α -cyano-4-hydroxycinnamique (figure 9). L'utilisation de cet acide permet d'obtenir, par MALDI-ToF, des informations complémentaires à celles apportées par désorption laser. La matrice mise en œuvre pour la caractérisation des films minces d'oxoaluminium sera donc toujours l'acide α -cyano-4-hydroxycinnamique.

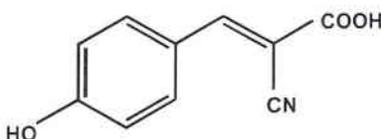


Figure 9 : Structure de l'acide α -cyano-4-hydroxycinnamique

4. Le dépôt

Les méthodes de dépôt sont nombreuses. La préparation la plus couramment utilisée est la méthode simple appelée « dried droplet method » (séchage d'une gouttelette d'une solution concentrée en matrice et diluée en analyte sur une cible métallique à la pression atmosphérique et à température ambiante) (**Karas, 88**). Cette technique de préparation de l'échantillon présente les avantages d'être simple, rapide et efficace dans un grand nombre de cas. Elle nécessite cependant que le composé étudié et la matrice aient des solubilités voisines dans les solvants utilisés, afin d'éviter la précipitation de l'un des deux constituants au moment du mélange. Plusieurs équipes ont tenté d'améliorer cette technique en modifiant la vitesse de séchage ou le mode de dépôt du mélange matrice/composé. Des séchages sous courant d'azote ou sous vide ont ainsi été proposés (**Weinberger, 93**).

D'autres préparations dites « méthode sandwich » (échantillon déposé sur un film de matrice avant d'être lui-même recouvert par une dernière couche de matrice) ont été développées (**Kussmann, 97**). D'autres auteurs ont proposé un mode opératoire consistant à préparer des couches minces de matrices soit par préparation de pastilles soit par évaporation de la matrice seul sur le porte échantillon et de déposer un faible volume de la solution contenant le composé à analyser.

Le principe de l'électrospray pour réaliser des dépôts minces et réguliers a été également utilisé pour nébuliser sur la cible la solution d'échantillon (**Perera, 95**).

Au cours de cette étude, le conditionnement sous forme de films minces de l'analyte a nécessité une préparation particulière. De plus, une étude préliminaire sur les précurseurs $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ et $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ utilisé en CVD a montré que l'utilisation d'éthanol bidistillé hydrolyse ce composé instable à l'air et à l'eau. De ce fait et afin d'éviter la dégradation d'éventuelles molécules de précurseur au sein de la couches de HAIO et DAIO, la matrice est dissoute dans un solvant exempt d'eau. Le type de dépôt utilisé s'inspire de la « méthode sandwich », il consiste à déposer une goutte de matrice sur le film mince à analyser. Pour ce faire, une solution de matrice à 10^{-1}M est préparée dans le 1'acétonitrile et $2\mu\text{l}$ de cette solution est ensuite déposée sur le film mince. Le solvant est évaporé à pression atmosphérique et température ambiant.

B. Principe de l'analyseur à temps de vol, ToF

Le spectromètre de masse à temps de vol est l'analyseur couplé à la technique MALDI au cours de notre étude. Le principe de l'analyseur à temps de vol linéaire correspondant à la configuration la plus simple ainsi que ses développements, notamment le réflectron sont décrits dans cette partie.

1. ToF linéaire

Le mode linéaire est la configuration la plus simple de l'analyseur à temps de vol (**De Hoffmann, 94**). Les ions sont accélérés dans une zone où une différence de potentiel est générée par une tension V appliquée à l'échantillon alors que l'extracteur est relié à la masse. Une plaque sur laquelle une tension V' peut être appliquée permet une extraction retardée. L'extraction retardée consiste à irradier l'échantillon dans une zone libre de champs. Les tensions V et V' sont alors égales. Le champs électrique n'est appliqué qu'un certain temps (de l'ordre d'une centaine de ns) (**Brown, 95**). Conserver une région libre de champs jusqu'à ce que le nuage éjecté permet de mieux focaliser dans le temps les ions présents dans la source. Les effets de distribution d'énergie cinétique initiale sont ainsi minimisés et la résolution est améliorée. Après avoir été accélérés sur une distance l , les ions traversent une zone libre de champ de longueur L dans laquelle ils conservent leur vitesse. Dans cette zone, un jeu de lentilles permet de focaliser le faisceau d'ions dans la direction normale au détecteur.

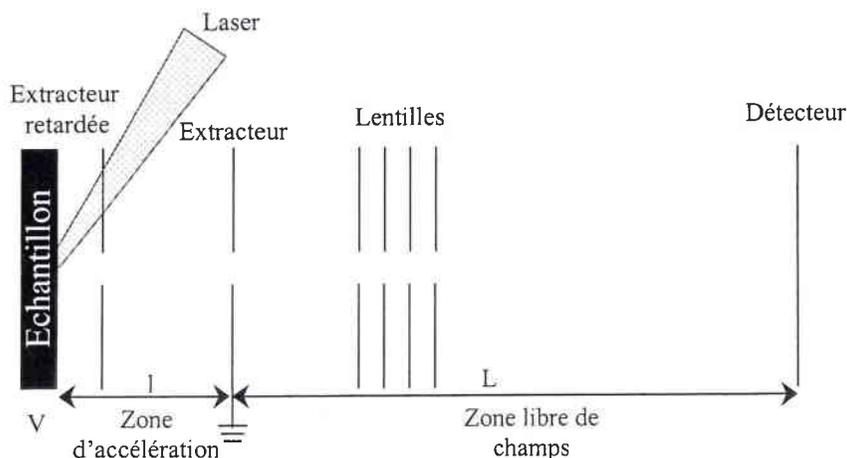


Figure 10 : Principe de l'analyseur à temps de vol linéaire (ToF linéaire).

Dans l'espace d'accélération de longueur l , l'ion de charge z et de masse m est soumis au champ électrostatique uniforme \vec{E} . Une force électrostatique (équation 12) parallèle au champ d'extraction soumet l'ion à une accélération $\vec{\gamma}$ selon la loi fondamentale de la dynamique (équation 13).

$$\vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} \quad (12)$$

Soit :

$$\vec{\gamma} = \frac{z}{m} \cdot E \quad (13)$$

Par projection sur l'axe (O, \vec{i}) , axe principal du dispositif correspondant à l'axe de la trajectoire de l'ion :

$$\vec{\gamma} = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{E}{m/z} \quad (14)$$

D'où l'expression de la vitesse de l'ion, vitesse uniformément accélérée :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{E}{m/z} t + v_0 \quad (15)$$

v_0 : vitesse initiale de l'ion à l'origine des temps.

On exprime alors la trajectoire de l'ion par l'équation de sa position sur l'axe (O, \vec{i}) :

$$x(t) = \frac{E}{2m/z} t^2 + v_0 \cdot t + x_0 \quad (16)$$

En prenant pour origine des temps $t_0 = 0$ le moment où l'ion est formé sur la surface et en supposant que sa vitesse initiale est nulle ($v_0 = 0$).

$$x(t) = \frac{E}{2 \cdot m/z} \cdot t^2 \quad (17)$$

soit :

$$t = \sqrt{\frac{m \cdot 2 \cdot l^2}{z \cdot E}} \quad (18)$$

Pour parcourir la distance l , c'est à dire pour atteindre l'extracteur, les ions mettent le temps t_{ext} donné par

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{m \cdot 2 \cdot l}{z \cdot E}} \quad (19)$$

Le champ électrostatique E est proportionnel a la différence de potentiel appliqué entre l'échantillon (mis à la masse) et la grille de l'extracteur porté à V volts :

$$E = \frac{V}{l} \quad (20)$$

d'où :

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{m \cdot 2 \cdot l^2}{z \cdot V}} = l \cdot \sqrt{\frac{m \cdot 2}{z \cdot V}} \quad (21)$$

La vitesse atteinte par les ions au niveau de la grille d'extraction est donnée par :

$$v_{ext} = v(t_{ext}) = \frac{z \cdot E}{m} \cdot t_{ext} = \frac{z \cdot V}{m \cdot l} \cdot l \cdot \sqrt{\frac{m \cdot 2}{z \cdot V}} \quad (22)$$

$$v_{ext} = \sqrt{\frac{2zV}{m}} \quad (23)$$

A la sortie de la grille d'extraction, les ions entrent dans une zone libre de champ ($\vec{\gamma} = 0$). Ils conservent donc leur vitesse de vol $v_{of} = v_{ext} = cste$. Il est donc possible de déterminer leur temps de vol t_{of} par la relation $v = \frac{L}{t_{of}}$ où L est la longueur du tube de vol.

Soit :

$$t_{of} = \frac{L}{v_{vol}} = \frac{L}{v_{ext}} \quad (24)$$

$$t_{of} = L \sqrt{\frac{m}{2 \cdot z \cdot V}} \quad (25)$$

Le potentiel d'extraction fourni donc une énergie cinétique E_c :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot V \quad (26)$$

Dans cette relation, v est la vitesse moyenne de vol sur la trajectoire $(l+L)$. La relation entre le temps de vol total des ions issus de la surface est alors :

$$t = t_{\text{ex}} + t_{\text{of}} = (2.l + L) \cdot \sqrt{\frac{m}{Z} \frac{1}{2V}} \quad (27)$$

Le temps de vol varie donc avec la racine carrée de la masse :

$$t = \alpha \cdot \sqrt{\frac{m}{Z}} \quad (28)$$

Le coefficient α de proportionnalité ne dépend que des paramètres géométriques et instrumentaux (l , L et V) et ne dépend pas de la nature de l'ion.

Correction de la distribution en énergie initiale des ions.

L'énergie initiale E_0 des ions peut être un frein pour la séparation des ions de masse très proche. Le pouvoir de séparation des ions est mesuré par la résolution R définie par le rapport de la masse m sur l'écart en masse élémentaire Δm .

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (29)$$

Soit deux ions m_1 et m_2 de masse très proche et de temps de vol respectif t_1 et t_2 . La résolution nécessaire à leur séparation est $R = m/\Delta m$ avec $m \approx m_1 \approx m_2$ et $\Delta m = m_2 - m_1$. La relation qui lie les temps de vol aux masses utilise les mêmes paramètres a et b :

$$m_1 = \left(\frac{t_1 - b}{a} \right)^2 \quad m_2 = \left(\frac{t_2 - b}{a} \right)^2 \quad (30)$$

D'où :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2 \cdot \Delta T} \quad (31)$$

A l'aide de cette relation, il est possible d'apprécier l'importance des principaux facteurs temps :

- ◆ la durée du pulse ;
- ◆ la distribution énergétique initiale des ions ;
- ◆ les bruits et fluctuations électroniques de l'analyseur.

2. Réflectron

Les performances de l'analyseur à temps de vol (ToF) sont déterminées par la bonne compensation de la dispersion initiale des ions et les temps morts du détecteur et de l'électronique qui ne dépendent que de l'électronique et de la qualité du matériel.

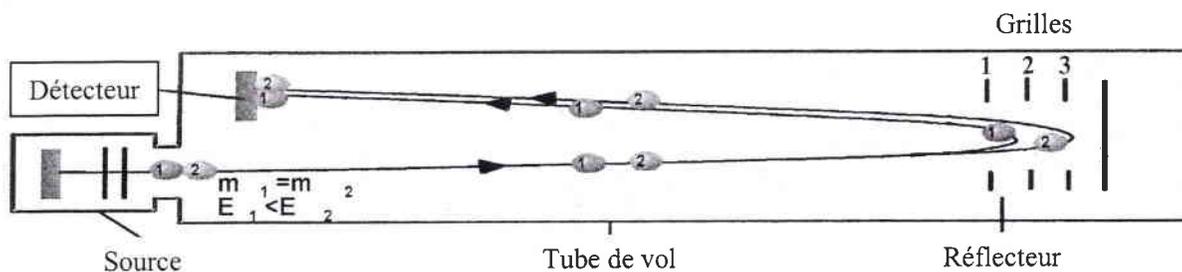


Figure 11 : Analyseur ToF à réflectron

La compensation de la dispersion des ions est prise en charge dans l'analyseur par un miroir électrostatique, le réflectron (Alikanov, 57 ; Mamyrin, 73). Ce miroir électrostatique se compose d'une série de lentilles électrostatiques annulaires équidistantes qui permettent la création de champs électrostatiques progressifs entre trois grilles de grande transparence. Ce type de réflectron est appelé réflectron à deux étages (figure 11). Le réflectron produit un champ électrostatique retardateur uniforme qui décelèrent les ions (entre la grille 1 et la grille 2) avant de les renvoyer (entre la grille 2 et 3) vers le détecteur. Les ions qui ont un excès d'énergie cinétique pénètrent alors profondément tandis que les ions possédant un déficit d'énergie s'enfoncent moins loin dans le réflectron. Ce comportement permet une correction de l'énergie cinétique des ions de même rapport m/z .

C. Le dispositif expérimental

L'instrument utilisé pendant ces travaux est un spectromètre de masse à temps de vol (ReflexIV, Bruker, Wissembourg). Ce dispositif est équipé d'un laser à azote, d'une zone d'accélération à deux champs et d'un réflectron électrostatique.

La source laser est un laser à azote N_2 délivrant une longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet, $\lambda = 337\text{nm}$ (durée d'impulsion $\tau = 3\text{ns}$). La puissance laser est modulée grâce

à un filtre neutre à densité variable. Le faisceau laser est focalisé sur le porte échantillon par une lentille de quartz tandis qu'un jeu de miroir permet au laser de frapper la surface de l'échantillon avec un angle de 45°.

Les ions éjectés sont accélérés par une différence de potentiel de 10 à 25kV appliquée entre le support métallique (porte échantillon) et l'électrode portée à la masse. Le temps de retard à l'extraction, dont les valeurs s'étendent de 0 à 1ms au plus, est ajusté en fonction de la gamme de rapports m/z analysée. Deux modes de détection sont possibles :

- ◆ Le mode linéaire de distance 1,80m permet aux ions d'être détectés par conversion ion-électrons sur une galette de microcanaux ;
- ◆ Le mode réflecteur pour lequel les ions également détectés sur une galette microcanaux parcourent une distance de 3,60m.

La détection des ions sur une galette de microcanaux est de même type que la détection par un multiplicateur d'électrons. Le signal en sortie du détecteur est digitalisé par un oscilloscope Lecroy (2GHz, LSA 1014). Une déflexion des ions de faible rapport m/z peut être réalisée par application d'une impulsion de potentiel sur des plaques déflextrices pour réduire les effets de saturation du détecteur.

1. Performances et limitations du MALDI-ToF

Les performances de cet instrument sont diverses :

- ◆ La gamme d'analyse de rapport m/z est, en théorie, illimitée ;
- ◆ Un spectre complet peut être enregistré après chaque impact laser sur l'échantillon ;
- ◆ Cet appareil est dédié à l'étude de molécules de haut poids moléculaire.

L'utilisation d'un porte-échantillon adapté à l'analyse d'échantillons massifs permet la caractérisation des films minces de HAIO et DAIO élaborés sur le substrat de cuivre habituellement utilisé.

Toutefois, certaines limitations sont inhérentes à cette technique :

- ◆ Des problèmes liés aux systèmes de détection, en particulier la détection des ions lourds et très lents limitent la détection des ions de très haut rapport m/z ;
- ◆ La résolution en masse est affectée par des limitations technologiques telles que la résolution temporelle du détecteur et/ou l'électronique de mesure de l'analyseur à temps de vol.

Dans notre cas, l'irradiance laser relativement faible (de l'ordre de 10^8W.cm^{-2}) est la principal inconvénient de cet instrument.

2. Mode opératoire

Un dépôt de matrice est effectué sur le film minces étudié, l'évaporation a lieu à température ambiante et sous pression atmosphérique. L'échantillon est alors déposé sur une plaque métallique adapté à l'analyse d'échantillons massifs, en acier inoxydable. Ce porte-échantillon est introduit dans un sas d'échantillonnage pompé par une pompe primaire ($P_{\text{ech}} = 10^{-4} \text{Pa}$) puis dans la partie source du spectromètre de masse où il règne une pression de l'ordre de $4 \times 10^{-9} \text{Pa}$. Les tensions appliquées sont fonction de la gamme de masse analysée et du type d'analyseur utilisé. Bien que les paramètres d'analyse aient été optimisées par le constructeur (Brucker), ils peuvent être modifiées selon l'échantillon étudié et les besoins de l'utilisateur.

Au cours de l'analyse des films minces d'hydruure et de deutéruure d'oxoaluminium, les diverses tensions préconisées par le constructeur ont été maintenues. Ainsi, la tension appliquée au porte-échantillon (IS_1) est égale à 20kV, la tension appliquée à la lentille d'extraction retardée (IS_2) est de 16,6kV pendant l'accélération des ions générés par l'ionisation laser. Cependant cette tension IS_2 est égale à la tension d'accélération pendant le délai d'extraction de 200ns afin de confiner les ions et ainsi minimiser l'effet de distribution d'énergie cinétique initiale. La tension du réflectron et du détecteur sont respectivement égales à 23kV et 1,6kV (Tableau). La gamme de masse est déterminée par le nombre de points enregistré à intervalle régulier et fixe (0,5ns). Ainsi, afin d'observer sur le spectre de masse les ions de faible rapport m/z , l'acquisition des spectres de masse présentés dans ce mémoire débute à 0ns et se poursuit pendant 20.000ns ce qui correspond à 40.000 points. De cette façon la gamme de masse enregistrée est comprise entre 0 et 220.

IS ₁	IS ₂	Tps d'extraction retardée	Uref	Udet	Gamme de masse
20kV	16,6kV	200ns	23kV	1,6kV	0-220

Tableau 3 : Séquence utilisée lors de l'analyse des films minces HAIO et DAIO par MALDI-ToF

Enfin, le spectre de masse obtenu est le résultat de l'accumulation de 100 impacts laser.

V. La spectrophotométrie IRTF

La spectrométrie infrarouge analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non-destructifs basés sur l'étude de l'absorption (ou la réflexion), par l'échantillon, des radiations comprises entre 1 et 1000 μm . Cette bande spectrale est elle-même divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5 μm soit de 10.000 à 4.000 cm^{-1}), en moyen infrarouge (de 2,5 à 25 μm soit de 4.000 à 400 cm^{-1}) et en lointain infrarouge au delà. La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge. Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire des détails de structure. Cette empreinte nous permet, dans le cadre de ces travaux, de caractériser et de différencier les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium élaborés par SSP-CVD. Cette technique d'analyse physico-chimique est également très utile pour suivre l'évolution de la composition de ces couches minces suite à leur irradiation laser.

A. Principe

Dans le domaine de l'infrarouge, les absorptions proviennent de l'interaction de l'onde lumineuse incidente avec les dipôles électriques des liaisons non-symétriques. Ainsi, l'absorption de l'onde lumineuse résulte d'un transfert d'énergie de cette onde vers la liaison.

A l'état isolé, l'énergie mécanique totale d'une molécule résulte de la réunion de trois termes quantifiés correspondant respectivement aux énergies de rotation, de vibrations et des électrons de liaisons :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$$

Toutefois, l'énergie correspondante aux photons incidents en moyen infrarouge est trop faible (une longueur d'onde de $10\mu\text{m}$ correspond à $0,125\text{eV}$) pour exciter les liaisons, le terme E_{elec} n'est pas concerné lors de l'analyse dans le moyen infrarouge.

L'énergie de la molécule se résume alors à l'énergie de vibration et de rotation des liaisons.

1. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

L'oscillateur harmonique formé de deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort peut représenter un modèle simple des vibrations des liaisons (figure 12). Si on écarte les deux masses d'une valeur x_0 par rapport à la distance d'équilibre R_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui est fonction de la *constante de raideur* k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) du ressort et des *masses* en présence.

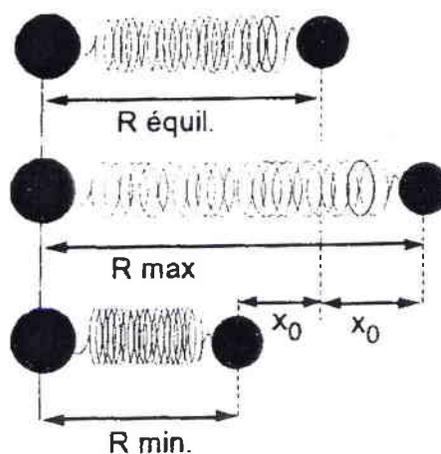


Figure 12 : Oscillateur harmonique

La fréquence, indépendante de l'élongation, est définie par l'équation 32 dans laquelle μ (kg) représente la masse réduite du système constitué de deux atomes de masse m_1 et m_2

(équation 33). Le terme d'oscillateur harmonique, vient de ce que l'élongation est proportionnelle à la force exercée, tandis que la fréquence ν_{vib} est indépendante.

$$\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (32)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (33)$$

Pour des raisons pratiques lors de l'application numérique la masse molaire est utilisée à la place de la masse des atomes, la masse réduite s'écrit alors : $\mu = \frac{M_1 M_2}{N (M_1 + M_2)}$ avec

N : nombre d'Avogadro $N = 6,023 \times 10^{23}$.

Pour augmenter l'énergie du système déjà en mouvement, il faut que l'énergie soit en phase, sous forme d'une oscillation de même fréquence. L'énergie mécanique de vibration de ce modèle E_{vib} peut varier de manière continue. Après une élongation x_0 faible, par rapport à la distance d'équilibre R_e , elle vaut :

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} k x_0^2 \quad (34)$$

Ce modèle est applicable à l'échelle moléculaire pour représenter une liaison chimique, à condition de faire intervenir l'aspect quantique des espèces aux dimensions atomiques. Une molécule même dans son état fondamental est animée d'un mouvement de vibration. Ainsi une liaison de fréquence de vibration ν , peut absorber une radiation si la fréquence de cette dernière est identique. L'excitation d'une vibration correspond à l'absorption d'un quantum de lumière par la molécule qui passe d'un état de vibration E_n à un état de vibration E_{n+1} . Son énergie augmente alors du quantum $\Delta E = h\nu$. Selon cette théorie, l'expression simplifiée donnant les valeurs possibles de E_{vib} , est donnée par l'équation 35.

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (35)$$

ν : nombre quantique de vibration, ne peut varier que d'une unité ($\Delta\nu = +1$, transition dite de « simple quantum »).

2. Situation réelle des molécules

Le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature réelle des liaisons qui sont loin d'être des ressorts parfaits. La constante k diminue lorsque les atomes s'éloignent et augmente fortement lorsqu'ils se rapprochent. De ce fait, les niveaux de vibrations, au lieu de s'inscrire dans une courbe exponentielle comme le voudrait la relation 34, se situent dans une courbe enveloppe (dite oscillatrice). La plus connue est la courbe de Morse (figure 13) qui a pour expression l'équation 36. Cette courbe rend compte de l'allongement de la liaison qui atteint des proportions considérables lorsque l'énergie de vibration s'approche de son énergie de dissociation.

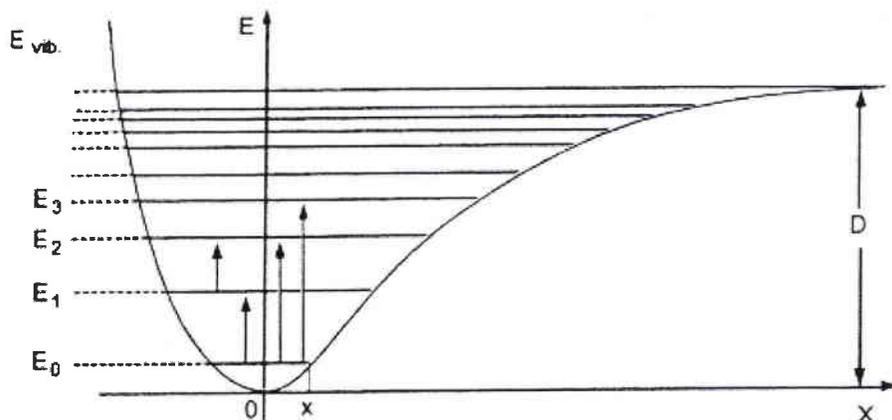


Figure 13 : Courbe de Morse

$$E_{\text{vib}} = D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad \text{Equation 36}$$

D : somme de l'énergie E_{vib} et de l'énergie de dissociation E_d

β : constante

x : augmentation de la distance interatomique à partir de la distance d'équilibre au minimum d'énergie E_0 . $x = l \pm l_0$ avec l_0 la distance moyenne.

3. Modes de vibration

Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations de valence (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformations angulaires. A titre

d'exemple, les mouvements moléculaire d'une molécule à trois atomes dont deux sont identiques telle que NO_2 sont présentés en figure 14.

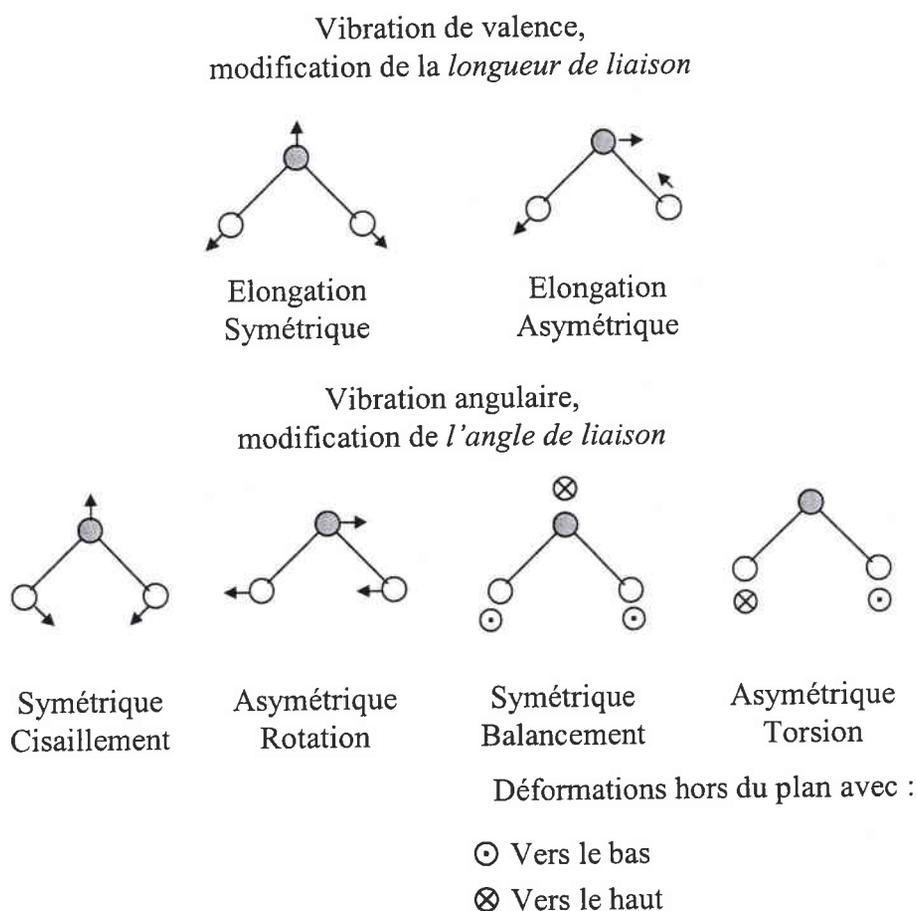


Figure 14 : Vibrations moléculaires d'une molécule de type XY_2

Une molécule constituée de N atomes entre lesquels s'exercent des interactions est définie par $3N$ coordonnées ou degrés de liberté. Son centre de gravité est défini par 3 coordonnées, les $3N-3$ degrés restants sont appelés degrés de liberté internes. En général, les mouvements de rotation sont définis par 3 coordonnées. Tous les autres degrés de liberté correspondent aux mouvements de vibrations internes soit $3N-6$.

Ainsi, une molécules de 3 atomes telle que HAlO aura 3 modes de vibration qui seront actifs uniquement si ils conduisent à la variation du moment dipolaire de la molécule.

B. Instrumentation

La commercialisation de la spectrométrie du moyen infrarouge a débuté dans les années 40 avec des instruments de type *simple faisceau* qui permettent le tracé manuel point par point du spectre en transmission. Actuellement les dispositifs sont plus complexes et donnent directement le spectre de l'échantillon. Les spectromètres infrarouge récents se répartissent en deux catégories :

- ◆ Les spectromètres de type dispersifs à *double faisceau*. Le principe est simple, deux faisceaux de trajet optique distinct mais très semblables traversent, l'un l'échantillon analysé et l'autre une référence. Le rapport d'intensité des deux faisceaux pour chaque longueur d'onde conduit au spectre d'absorption de l'échantillon.
- ◆ Les appareils à transformée de Fourier qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques.

1. Principe générale de fonctionnement

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière. Le principe de fonctionnement général des spectromètres peut être décomposé comme suit (figure 15) :

- ◆ Le faisceau lumineux issu d'une source IR irradie l'échantillon à analyser.
- ◆ Le faisceau réfléchit ou transmis par l'échantillon traverse ensuite un monochromateur qui peut être de 2 types :
 - Réseau ou prisme pour les appareils classiques ;
 - Interféromètre pour les appareils à transformée de Fourier IRTF.
- ◆ 2 modes de mesure sont possibles : réflexion ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.
- ◆ Le faisceau réfléchi ou transmis est envoyé sur des capteurs où il est converti en signal : le spectre IR est alors obtenu.

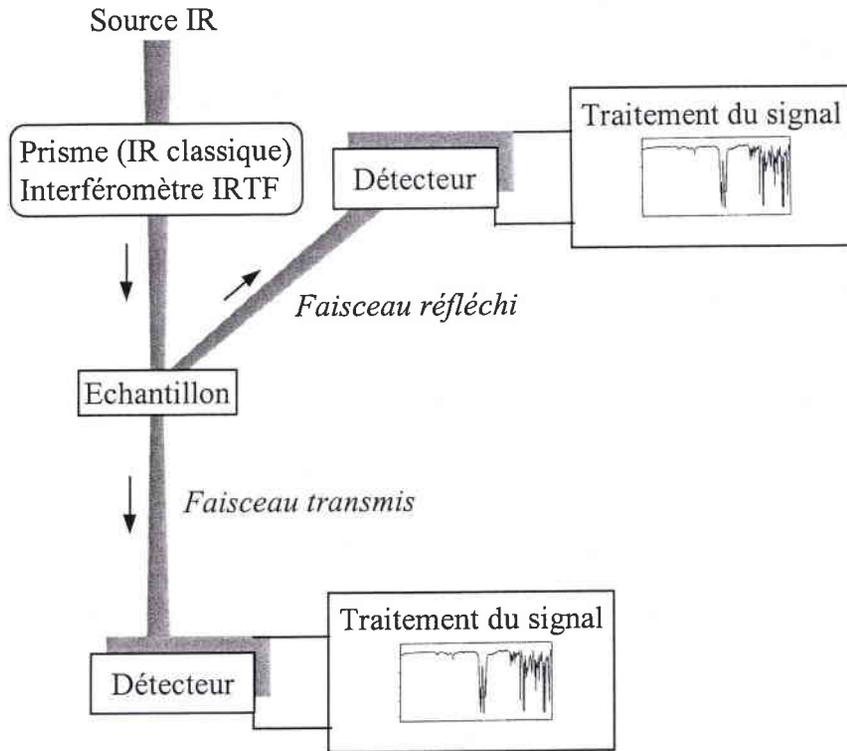


Figure 15 : Principe d'un spectromètre infrarouge

Les spectres IR ne sont pas représentés en fonction de la longueur d'onde (λ en cm) mais en fonction du nombre d'ondes ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) inversement proportionnel à cette première grandeur (équation 37).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (37)$$

La longueur d'onde d'absorption d'un composé se déduit de sa fréquence de vibration par l'équation 38.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (38)$$

c : célérité de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

λ : longueur d'onde en cm

2. Mode de réflexion

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme sur un miroir soit une réflexion atténuée. Deux modes de réflexion sont donc possibles :

Réflexion interne ou réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflectance)

Cette technique utilise un cristal ATR d'indice de réflexion élevé (Ge, CaF₂, ZnSe...) qui facilite la transmission IR.

Le cristal est en contact direct avec l'échantillon (figure 16). Compte tenu de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux et l'angle d'incidence, la lumière pénètre d'environ une demi longueur d'onde dans l'échantillon, à chaque réflexion. La succession de plusieurs réflexions totales ainsi atténuées conduit à une accumulation d'absorptions. Le spectre final, après une correction de la profondeur de pénétration, est identique à un spectre obtenu par transmission.

Ce procédé est utilisable pour les poudres et les liquides, dans certains dispositifs le cristal est directement plongé au sein de la solution analysée.

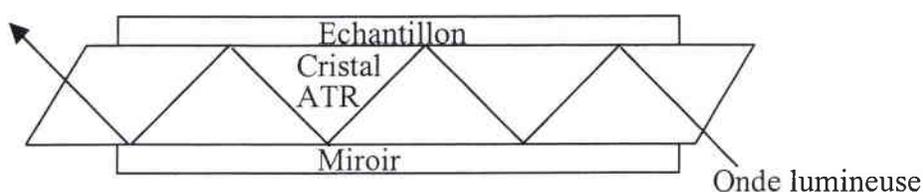


Figure 16 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

Cette technique est utilisée pour l'étude des liquides, des semi-solides et des films. Toutefois la réflexion ATR monoréflexion est destinée aux échantillons très absorbants, aux petits échantillons, aux liquides, semi-solides, films et poudres fines, tandis que l'ATR multiréflexion est destinée aux liquides, gels, pâtes et films de polymères.

Réflexion externe

En réflexion externe, le rayon IR est directement réfléchi à la surface de l'échantillon.

Deux cas se présentent alors :

- ◆ Si l'énergie qui pénètre une ou plusieurs particules est réfléchié dans toutes les directions, c'est de la *réflexion diffuse* (figure 17a). Le dispositif permet de recueillir, par un agencement de miroirs plans et elliptiques, une grande partie de la lumière diffusée par l'échantillon. Ce mode de réflexion est utilisé pour l'analyse de poudres (solides, polymères), de surfaces mates, ou de solides intraitables (durs).
- ◆ Si l'angle de la lumière réfléchié est égal à l'angle d'incidence du rayon, on parle de *réflexion spéculaire* (figure 17b). La lumière réfléchié, qui correspond pour une faible part à la lumière incidente partiellement absorbée, traduit essentiellement les variations d'indice de réfraction du composé en fonction de la longueur d'onde. Ce type de réflexion est utilisé pour l'étude des revêtements de surface (tels que les métaux traités en surface, les peintures et les polymères).

Ce procédé est utilisable uniquement sur les spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

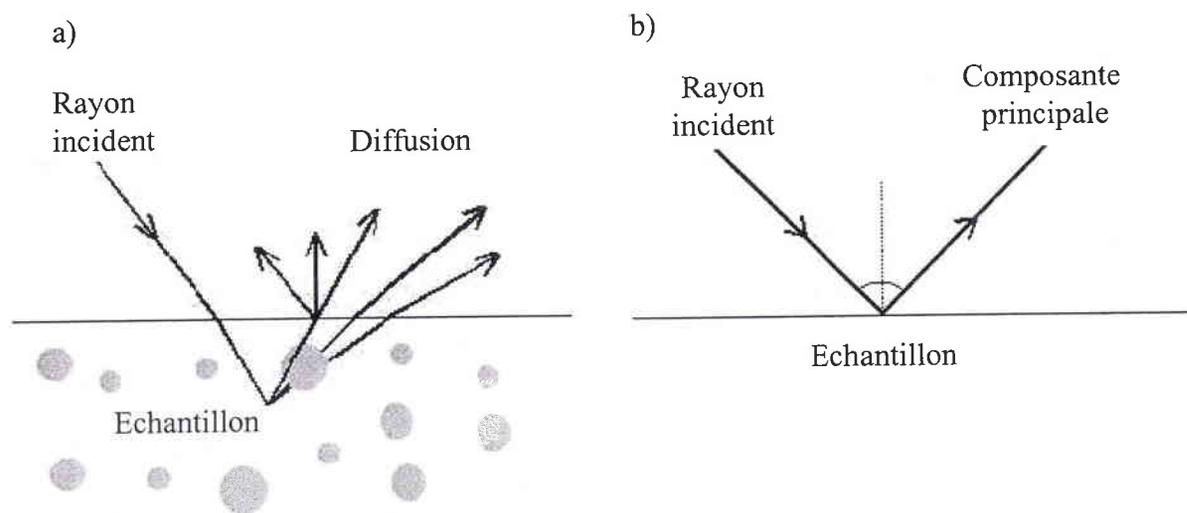


Figure 17 : Mode de réflexion diffuse (a) et spéculaire (b)

La collecte de la lumière diffusée s'effectue par :

- ◆ des miroirs elliptiques ;
- ◆ des sphères d'intégration qui permettent de recueillir plus de lumière. Le système est donc caractérisé par une sensibilité accrue, des étalonnages plus robustes et une meilleure reproductibilité des mesures d'échantillon à échantillon. Elle permet d'obtenir des mesures précises d'échantillons hétérogènes ou sous forme de particules de grandes tailles.

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

En spectrométrie IR classique (spectromètres dispersifs à prisme ou réseau mobile), les longueurs d'onde séparées sont observées séquentiellement. Afin de réduire considérablement le temps d'analyse par échantillon, et de s'affranchir des limitations rencontrées avec les instruments dispersifs classiques (résolution et précision limitées) la IRTF a été développée en 1970. Les spectromètres IRTF correspondent à un montage simple faisceau (figure 18), qui diffère de celui des appareils séquentiels, le monochromateur étant remplacé par un interféromètre (de Michelson, ou à polarisation) placé entre la source lumineuse et l'échantillon et toutes les fréquences IR sont mesurées simultanément.

L'interféromètre est constitué de trois miroirs :

- ◆ un miroir mobile qui oscille entre deux positions extrêmes ;
- ◆ un miroir fixe ;
- ◆ un miroir semi-transparent formée d'un film de germanium sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de généré deux faisceaux qui se dirige chacun sur un miroir.

La source de lumière IR traverse le miroir semi-transparent, qui transmet la moitié du faisceau incident vers le miroir mobile l'autre moitié étant réfléchi vers le miroir fixe. Les deux faisceaux sont réfléchis par les miroirs. Ils se recombinent sur le miroir semi-transparent et vont frapper le détecteur. Un laser He/Ne de faible puissance dont le trajet optique est identique à la source IR est utilisé comme étalon ($\lambda = 632,8\text{nm}$) afin de définir avec précision la position du miroir mobile pour une longueur d'onde donnée. Lorsque la position du miroir

mobile est telle que le chemin emprunté par la source en entrant et en sortant est de même longueur, la composition de la lumière de la source sortant de l'interféromètre (issue de la recombinaison des deux faisceaux réfléchis par chacun des miroirs) est identique à celle entrant. Par contre, lorsque le miroir mobile quitte cette position particulière, la lumière a une composition variable par suite du déphasage entre les deux voies. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un interféromètre $I = f(\delta)$ où δ représente la différence de trajet optique. Une transformée de Fourier est alors appliquée pour conduire aux amplitudes de chaque fréquence.

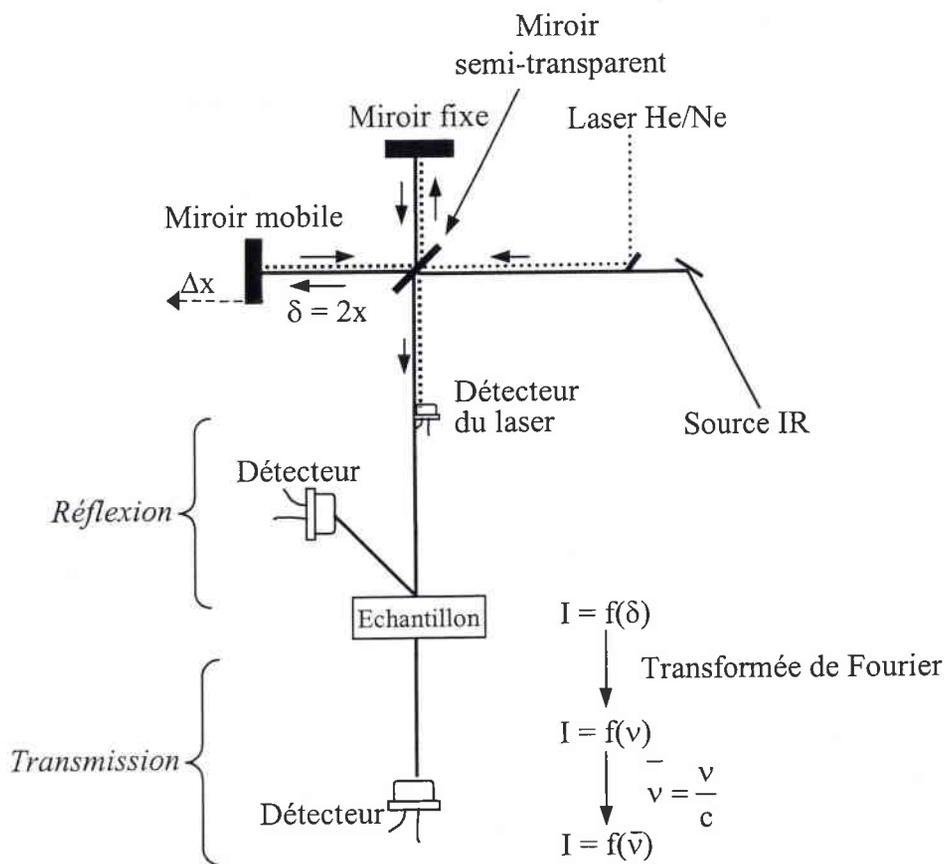


Figure 18 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le faisceau lumineux sortant de l'interféromètre se réfléchit ou traverse l'échantillon à analyser qui absorbe des fréquences énergétiques spécifiques.

Le faisceau réfléchi ou transmis arrive alors sur le détecteur IR.

Le signal mesuré par le détecteur au cours du temps est traduit sous forme d'un interférogramme (intensité lumineuse en fonction de la différence de trajet optique des deux

faisceaux à l'intérieur de l'interféromètre). Celui-ci est digitalisé et envoyé vers un ordinateur qui en effectue la transformée de Fourier. Le spectre IR correspondant est ainsi obtenu (intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde).

4. Microscope infrarouge

La grande sensibilité des détecteurs permet d'obtenir des spectres de bonne qualité par réflexion sur de petits échantillons, tels ceux qui peuvent être examinés sous le champ d'un microscope optique. La focalisation du faisceau sur une zone quasiment ponctuelle (quelques micromètres) permet de connaître la composition d'échantillons qui présentent une microstructure. Le microscope infrarouge est composé d'un spectromètre couplé à un microscope d'observation (figure 19).

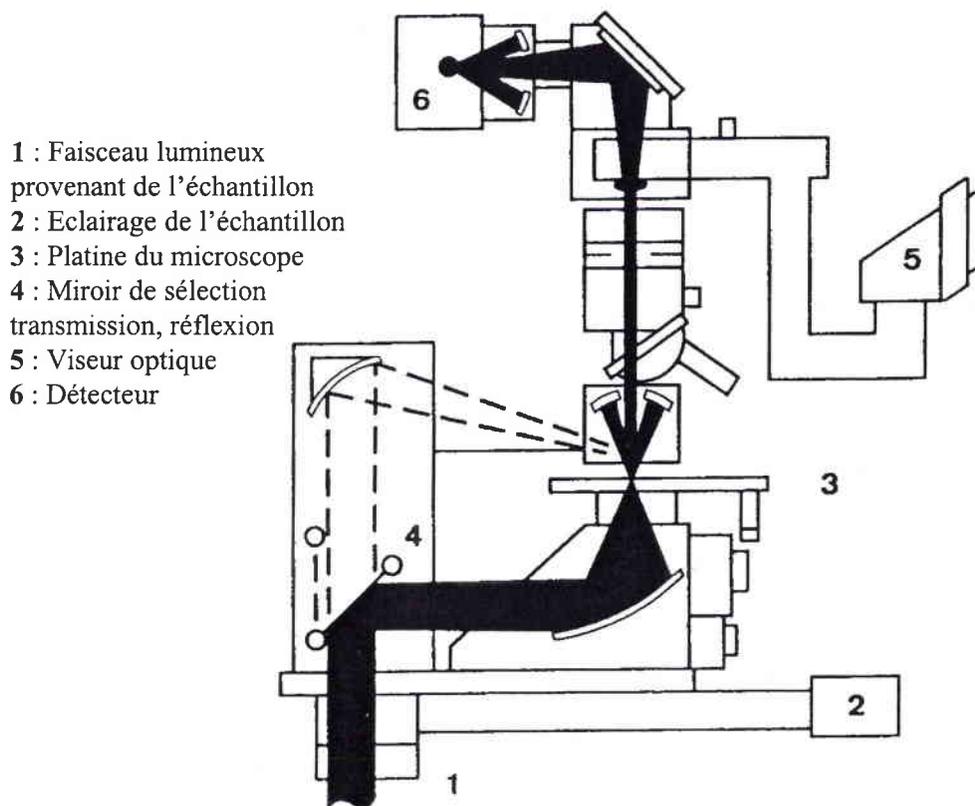


Figure 19 : Trajet optique du faisceau IR dans un microscope IR

Ce type d'appareil est tout à fait adapté à l'analyse des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium traité par un faisceau laser. En effet, la faible résolution spatiale

(typiquement de quelques dizaines de microns) de ce type de dispositif est mise à profit afin de caractériser la zone préalablement irradiée par le faisceau laser.

5. Avantages et inconvénients de la spectroscopie IRFT

Avantages

- ◆ Méthode non-destructrice ;
- ◆ Analyse rapide (quelques secondes suffisent à analyser et tracer un spectre IR) ;
- ◆ Analyse facile et précise, pas de préparation de l'échantillon ce qui réduit l'erreur liée à l'échantillonnage et augmente ainsi la précision et la reproductibilité des analyses ;
- ◆ Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogène.

Inconvénients

- ◆ La taille des grains ainsi que leur orientation influencent les spectres ;
- ◆ Mesure séquentielle sur l'échantillon et la référence.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge est donc particulièrement adaptée à l'étude du comportement des liaisons Al-H au sein des films minces d'hydruure d'oxoaluminium au cours de leur irradiation laser.

6. Dispositif expérimentale et mode opératoire

Les mesures en spectroscopie moyen infrarouge en mode réflexion sont effectuées à l'aide de deux dispositifs, un spectromètre IRFT, FT 165 de la société BIO-RAD et un microscope infrarouge IFTR, UMA 250 également de la société BIO-RAD. Le premier type d'instrument nous permet de pouvoir modifier l'angle d'incidence du faisceau infrarouge à la surface de l'échantillon (figure 20a) tandis que cet angle est fixé à 0° dans le microscope infrarouge (figure 20b).

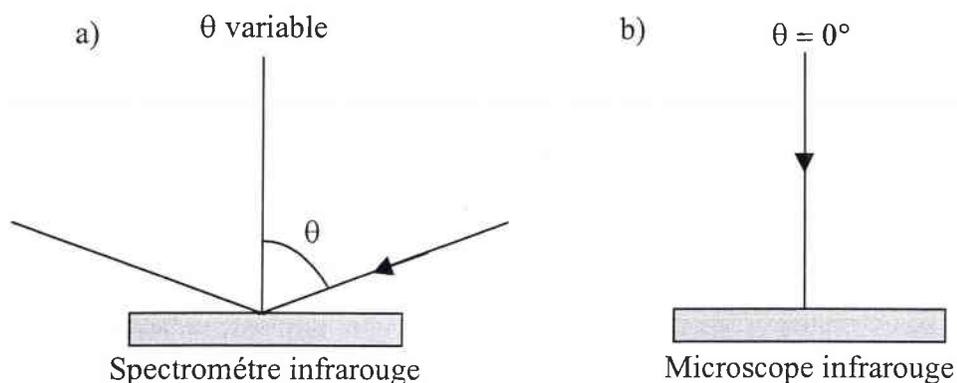


Figure 20 : Angle d'incidence du faisceau infrarouge dans les deux dispositifs utilisés

Les deux appareils utilisés sont munis d'un détecteur MCT. Ce type de détecteur photovoltaïque est constituée d'un film photoconducteur en alliage de mercure-cadmium-tellure (MCT) déposé sur un support inerte tel que le verre. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77K).

C'est pourquoi il est nécessaire de remplir le réservoir au dessus du microscope avant toute analyse. Après une vingtaine de minutes de stabilisation de la température, le spectre IR de la référence, le substrat en cuivre, peut être effectué.

Le spectre IR de l'échantillon analysé (dans notre cas les films minces de HAIO ou DAIO) est ensuite enregistré.

L'appareil enregistre et met en mémoire deux spectres qui représentent les variations de l'intensité I_0 du blanc et de l'intensité I de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Ces spectres préliminaires sont de même type que ceux obtenus à l'aide d'un spectromètre simple faisceau. L'intensité du signal lors de l'acquisition du spectre simple faisceau est arbitraire et fonction du détecteur. Toutefois, comme le spectre final résulte du rapport des deux spectres simple faisceau, l'unité de l'intensité I du moment qu'elle est la même pour les différentes analyses n'a donc pas d'importance.

L'interface informatique couplée au spectromètre IR calcule le spectre conventionnel, identique à celui d'un appareil de type double faisceau, en effectuant le rapport $T = I/I_0 = f(\nu)$. Le spectre en absorbance est obtenu après l'application de la relation $A = \log_{10}(1/T)$. Les spectres en figure 21 représentent les spectres obtenus après les différentes étapes.

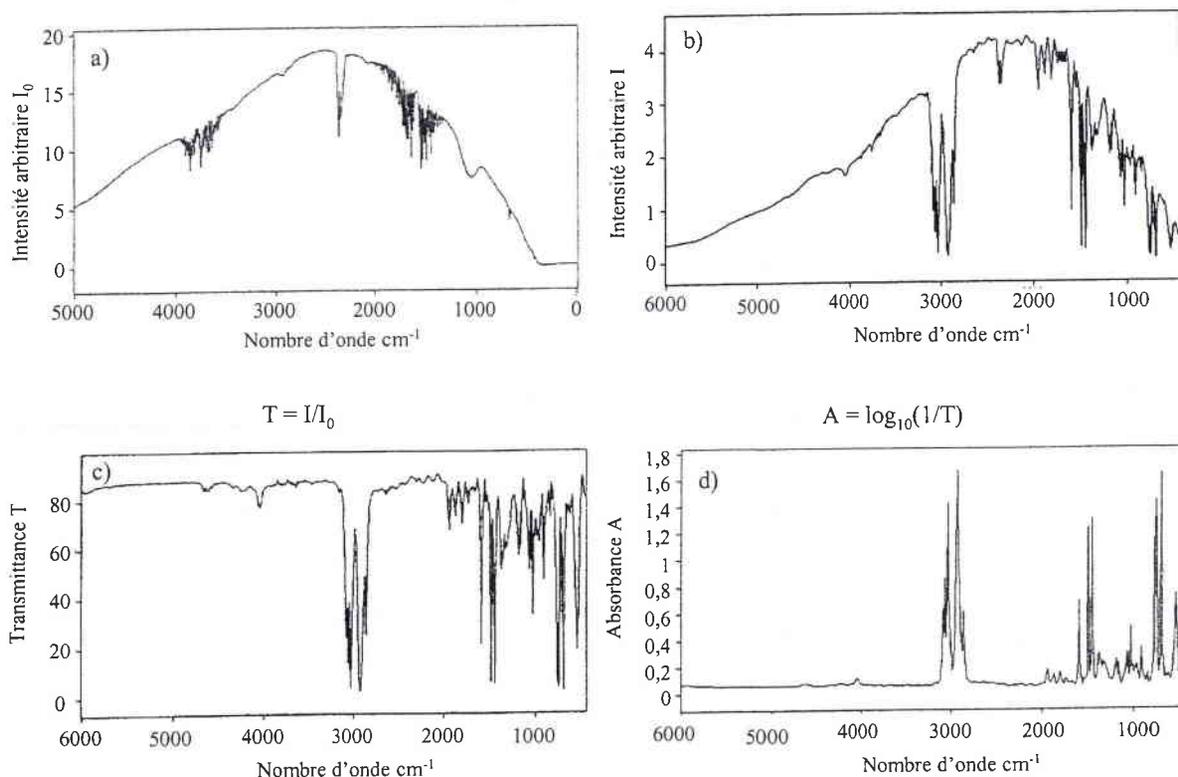


Figure 21 : Spectres simple faisceau du blanc a), de l'échantillon b) et spectres conventionnelle, en transmittance c) et en absorbance d)

L'analyse des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium sont effectués à l'aide du spectromètre IRTF. L'angle d'incidence du faisceau laser est fixé à 75° par rapport à la normale. De cette façon le trajet du faisceau IR dans le film est plus grand, ce qui permet d'obtenir des informations plus complètes quant à la composition de surface de l'échantillon.

Lors de l'analyse de la zone irradiée par laser nous utilisons le microscope infrarouge afin de pouvoir focaliser le faisceau IR sur l'aire irradiée. La fenêtre d'analyse dont le taille est variable est relativement petite, de l'ordre de $50\mu\text{m}$ de côté. Afin d'atténuer le rapport signal sur bruit, l'acquisition d'un grand nombre de spectres d'absorbance est alors nécessaire. Ainsi 300 scans dont le nombre d'onde s'étend de 650 à 4000 cm^{-1} sont enregistrés à une vitesse de balayage de 20kHz.

VI. La caractérisation morphologique

La microscopie à champs proche caractérise les techniques microscopiques qui obtiennent l'image des surfaces par balayage avec un senseur. Les senseurs peuvent être de divers types, et selon leur nature, le nom de la méthode change. Ainsi, le principe de la microscopie à effet tunnel consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe très fine en silicium ou nitrure de silice. La pointe est séparée de l'échantillon de quelques angströms alors qu'une tension d'une dizaine de millivolts est appliquée. Le courant tunnel ainsi créé entre la surface de l'échantillon et la pointe est mesuré. Il permet l'analyse de la morphologie de la surface. La microscopie à effet tunnel nécessite des échantillons conducteurs ou rendus conducteurs. Aussi, pour contourner cette limite, le laboratoire de recherche d'IBM de Zurich en 1981 a pensé que l'image de la surface pourrait être obtenue en mesurant la force exercée par l'échantillon sur une pointe, principe de la microscopie à force atomique (AFM) (**Binnig, 82**).

Le premier microscope à forces atomiques a été commercialisé par Digital Instruments en 1989. Depuis, leur développement permet entre autres de déterminer les propriétés électriques de films ferroélectriques (**Yamada, 02**) ainsi que la morphologie de nombreux matériaux tel que les matériaux bioorganiques qui ne sont pas conducteurs.

A. Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix nobel de physique en 1986) (**Binnig, 86**). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

1. Principe

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe et la surface d'un échantillon (figure 22).

Deux types de dispositif AFM existent :

- ◆ Un premier dispositif où l'échantillon est fixe et la tête du microscope mobile, c'est donc la pointe qui balaye la surface à analyser ;
- ◆ Un second où l'échantillon est mobile et la tête du microscope fixe, c'est alors la surface de l'échantillon qui glisse sous la pointe.

Dans tout les cas, la pointe est placée à une distance d (de quelques dixièmes d'ångströms à quelques nanomètres) de la surface de l'échantillon. La distance pointe-échantillon est fonction du mode de fonctionnement (non-contact ou contact).

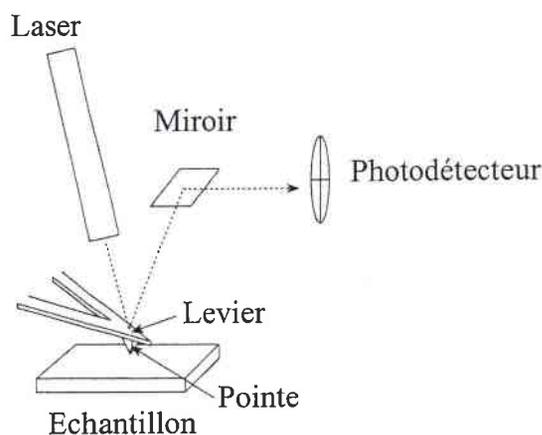


Figure 22 : Principe de la microscopie à force atomique

L'appareil utilisé au cours de ces travaux est un dispositif à tête mobile où la pointe est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézo-électriques (céramiques), elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace : X, Y (plan de la surface) et Z (perpendiculaire à la

surface). La mesure de la force exercée entre la pointe et l'échantillon permet de rendre compte de ces variations dues à la surface de l'échantillon (morphologie et composition). L'intensité de la force F est déterminée par la loi de Hooke (équation 39) à partir du déplacement x du système pointe-levier.

$$F = -kx \quad (39)$$

Avec k la constante de raideur du levier sur lequel est placée la pointe. Sa valeur dépend du type de pointe et du mode de fonctionnement. Les pointes utilisées en mode non contact ont une constante de raideur plus importante (jusqu'à 100N.m^{-1}) que les pointes contacts (jusqu'à $1,5\text{N.m}^{-1}$).

2. Dispositif de déplacement de la pointe

Le déplacement du système levier-pointe se fait à l'aide de céramiques piézo-électriques dont la taille (L) est fonction du courant appliqué. Chaque céramique possède un coefficient d'expansion unique lors de l'application d'une tension électrique. Les trois céramiques regroupées sur un châssis sur lequel est fixé le système levier-pointe, assurent un déplacement parfait dans les trois directions de l'espace (figure 23). Ainsi, le système utilisé au cours de ces travaux dispose d'une amplitude de $130\mu\text{m}$ selon les directions X et Y et de $12\mu\text{m}$ selon la direction Z . Le coefficient d'expansion de la céramique qui permet le mouvement selon Z (direction normale à la surface de l'échantillon) est faible pour une mesure précise de la hauteur et donc de la topographie de la surface de l'échantillon.

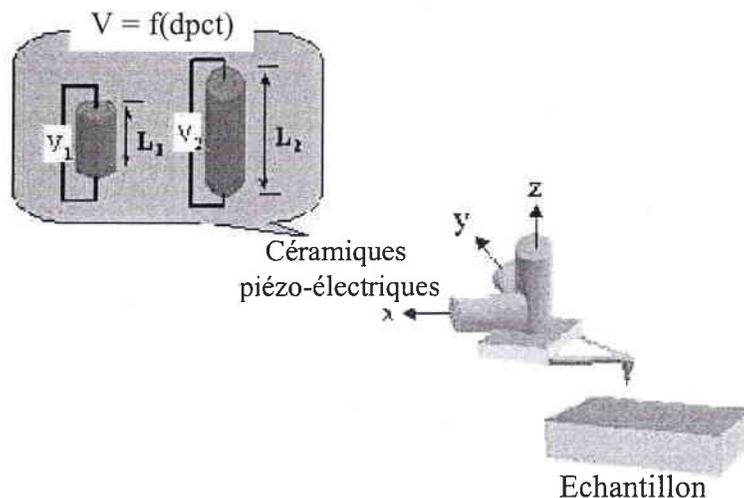


Figure 23 : Dispositif de déplacement de la pointe

Le contrôle du déplacement de la pointe suivant la direction Z peut se faire grâce à un système de feed-back (figure 24). La force exercée entre la surface de l'échantillon et la pointe est mesurée à l'aide d'un détecteur relié à un dispositif de contrôle en retour « feed-back ». La tension appliquée à la céramique est dictée par les variations de la force. La pointe est alors déplacée de façon à garder cette force constante au cours de l'analyse.

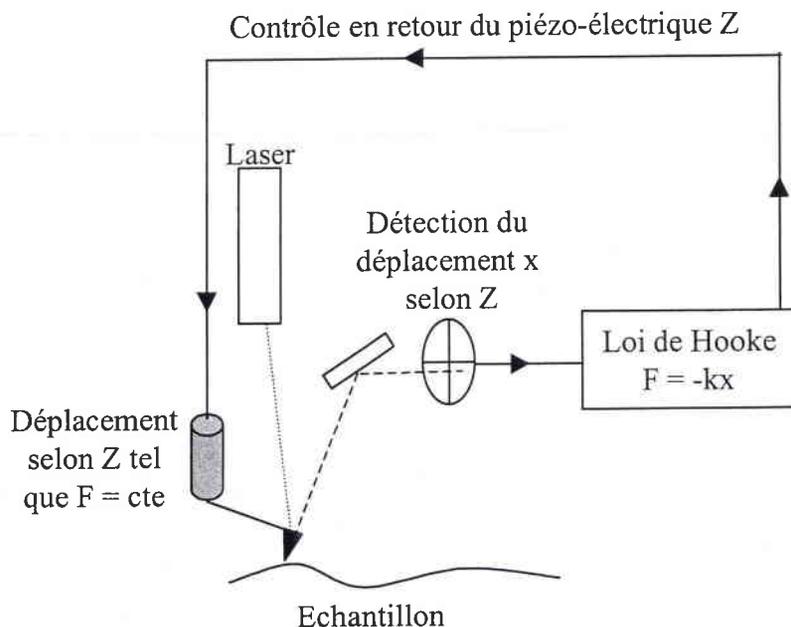


Figure 24 : Système de contrôle de déplacement selon la direction Z



3. Détecteurs de force

Une des méthodes développées par Meyer *et al.* (Meyer, 88) est celle d'un pointeur optique. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur le dos du levier et à rediriger la lumière sur un détecteur photoélectrique. Ainsi, les déplacements du levier induisent une variation de l'angle d'incidence du faisceau, et donc un déplacement du point lumineux sur le détecteur. Le capteur peut, par exemple être constitué de deux capteurs photoélectriques placés côte à côte (soit quatre cellules photoélectriques). Avant toute analyse, le faisceau laser réfléchi est placé au centre des cellules photosensibles dont la taille est de 0,25×0,25cm. Ainsi, le courant détecté par les cellules photoélectriques est nul. Au cours de l'analyse de surface la position du laser réfléchi sur le détecteur est fonction de la topographie de l'échantillon (figure 25).

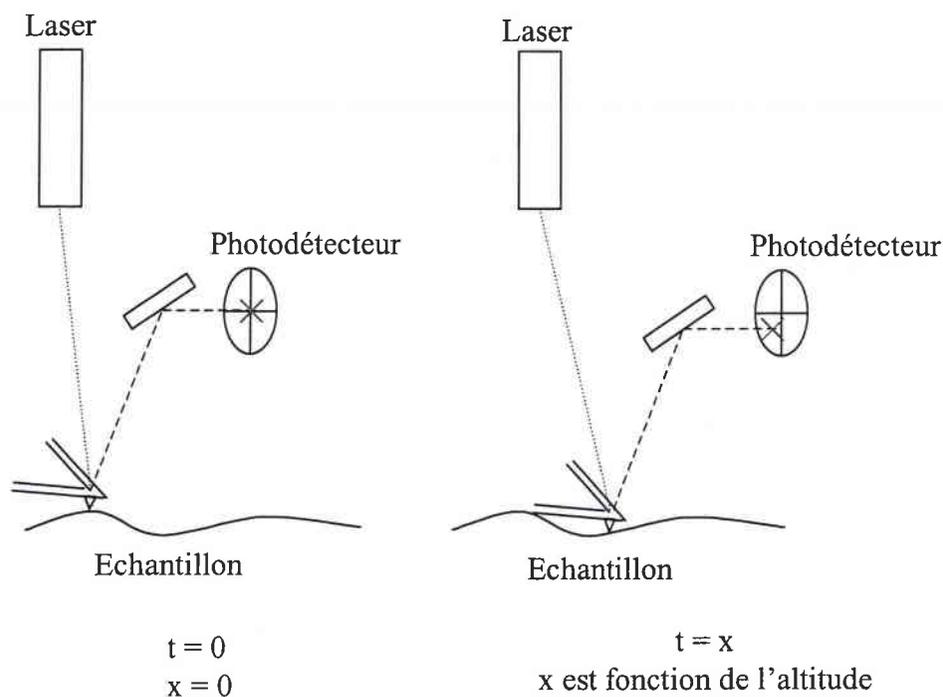


Figure 25 : Détections de forces appliquées sur la pointe

La réflexion du faisceau laser sur la pointe permet ainsi de détecter d'une part, le déplacement de la pointe provoqué par le relief de l'échantillon et d'autre part, grâce à la loi de Hooke, les variations locales des forces exercées entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ces variations locales de force sont évidemment fonction de la topographie de surface mais aussi de la composition du matériau analysé.

4. Mode de fonctionnement

Deux régimes de fonctionnement peuvent être distingués en fonction du type de forces mises en jeu. La figure 26 représente l'intensité des forces de Van der Waals en fonction de la distance entre la surface de l'échantillon et la pointe. Deux types de forces sont observées :

- ◆ des forces répulsives, d'intensité positive, lorsque la distance est faible (moins de 10\AA) ;
- ◆ des forces attractives, d'intensité négative, lorsque la distance est plus grande (au delà de 10\AA).

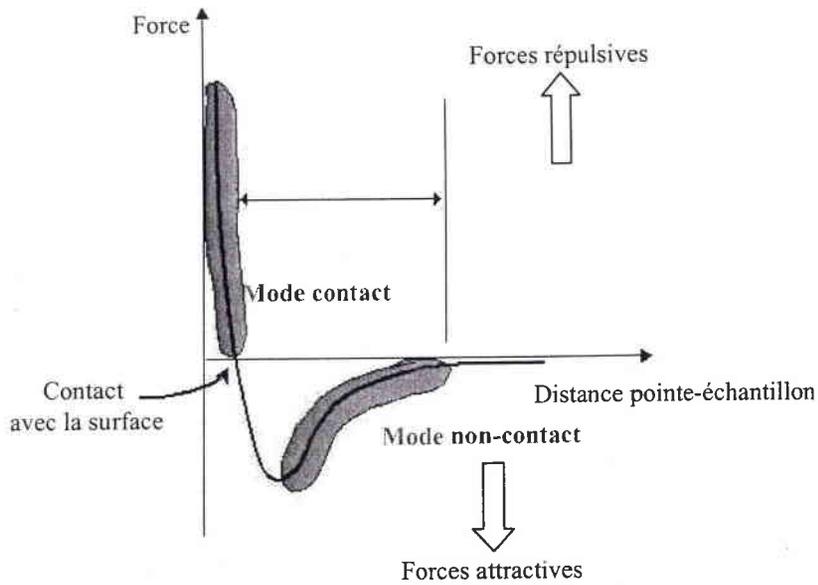


Figure 26 : Schéma des forces interatomiques en fonction de la distance pointe-échantillon

a. Mode contact

En mode contact, la pointe est positionnée à moins de quelques angströms de la surface de l'échantillon, le levier est courbé en sens inverse de la surface (figure 27a) et les forces interatomiques entre la pointe et l'échantillon sont alors répulsives (figure 26). Le mode contact est aussi appelé *mode répulsif*.

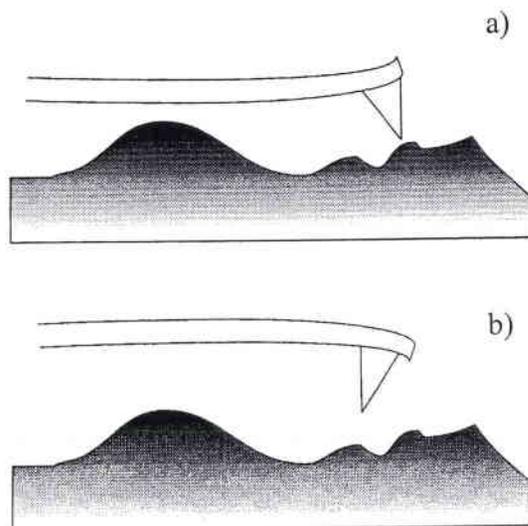


Figure 27 : Mode contact (a) et non-contact (b)

La pointe qui surmonte le levier épouse la surface de l'échantillon, les oscillations du levier et par la même du faisceau laser rendent compte de la topographie de la surface de l'échantillon analysé.

Le mode peut être utilisé selon deux régimes de balayage :

◆ *Balayage à hauteur constante*

Ce premier régime permet de mesurer l'intensité des forces à une hauteur donnée de l'ordre de quelques angströms. Durant la mesure, la distance entre l'échantillon et le châssis sur lequel le levier et la pointe sont fixés est maintenue constante. La position de la céramique piézo-électrique selon la direction Z est donc fixée et maintenue constante au cours de l'expérience. Lors de l'analyse de surface, la distance entre la pointe et l'échantillon est modifiée par la force exercée par la surface de l'échantillon. Ce déplacement est détecté par les cellules photoélectriques qui l'enregistre. La topographie de surface est donc directement obtenue par le déplacement de la réflexion du laser sur le détecteur.

Dans ce type de fonctionnement, c'est l'inertie qui impose la vitesse de déplacement de l'échantillon ou de la pointe. En effet, si la vitesse est trop grande, la pointe n'arrive plus à suivre fidèlement la morphologie de la surface de l'échantillon. L'image obtenue est alors déformée et l'objet peut même être endommagé. Ce mode de balayage est utilisé pour l'analyse de surface relativement plane afin de ne pas endommager la pointe sur un relief trop abrupt.

◆ *Balayage à force constante*

Ce second régime permet d'acquérir des images en maintenant une force constante entre la pointe et la surface grâce à un système de contrôle en retour du déplacement selon Z. Pour ce faire la loi de Hooke est appliquée ($F = -kx$) afin de déterminer la valeur de F à partir du déplacement de la pointe. La pointe est alors déplacée selon Z de façon à conserver la force F constante durant toute la durée du balayage.

Les informations spatiales sont ensuite converties et transmises à un processeur d'image et visualisé sur un écran vidéo en affectant aux différentes altitudes des niveaux de couleur. La vitesse de balayage est ici uniquement limitée par le vitesse de déplacement de la céramique du piézo-électrique.

Le mode contact est applicable à un grand nombre d'échantillon, il peut être utilisé avec des échantillons durs ou mous. Cependant, quelques précautions sont à prendre lors de l'analyse de surfaces molles et notamment la mise en œuvre de pointes spécifiques afin de ne détériorer ni la pointe, ni la surface de l'échantillon.

b. Mode non-contact

En régime non-contact, la distance pointe-échantillon est de l'ordre d'une dizaine à une centaine d'angströms, le levier est courbé vers l'échantillon (figure 27b) et les forces exercées sont attractives (figure 26). Ce mode est aussi appelé *mode attractif*.

Le levier sur lequel est fixée la pointe oscille à une fréquence légèrement inférieure à sa fréquence de résonance. La pointe va donc s'approcher de l'échantillon de façon ponctuelle à une fréquence de l'ordre de 100 à 400Hz et à une amplitude de vibration à partir de sa position initiale qui peut être soit grande soit petite. Lorsque l'amplitude est grande, de 100 à 1000Å, on parle de High Amplitude Resonance, alors que pour une petite amplitude, de 2 à 10Å, on parle de Low Amplitude Resonance.

La topographie de surface est déduite de la variation de la fréquence de résonance due aux forces attractives.

5. Instrumentation

Le microscope à force atomique utilisé est un microscope de type Topometrix TMX 2000 Explorer STM qui comprend une caméra vidéo CCD intégrée pour visualiser la pointe et l'échantillon. Ce microscope à tête mobile est connecté à un ordinateur qui permet de traiter les clichés AFM. La tête du microscope présentée figure 28 repose sur une table à suspension pneumatique afin de corriger les vibrations générées par l'environnement du microscope.

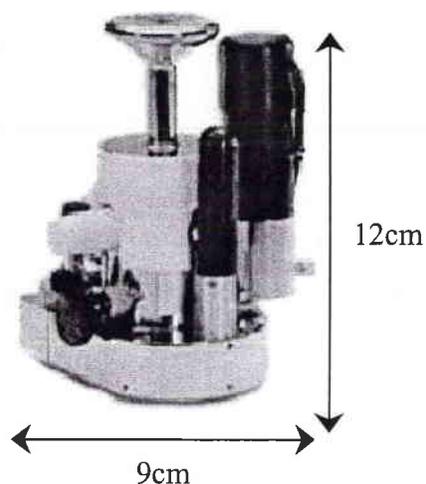
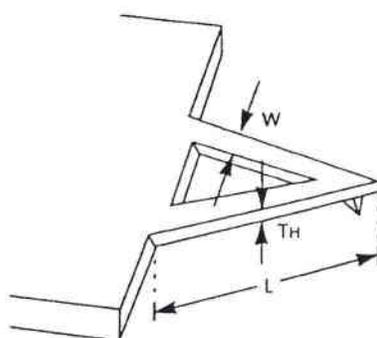


Figure 28 : Microscope Topometrix TMX 2000

L'étude morphologique de films durs a orienté notre choix vers le mode contact qui, de plus, est plus aisé à mettre en œuvre que le mode non contact. Les analyses de surface des films minces de HAIO et GdCOB sont donc effectuées en mode contact à force constante égale à 2nN à l'aide d'une pointe en nitrure de silicium (Si_3N_4) de géométrie pyramidale montée sur un levier en V de même composition dont la constante de raideur k vaut $0,064\text{N.m}^{-1}$ (figure 29).

Figure 29 : Système levier-pointe utilisé, $w = 18 \mu\text{m}$, $L = 200\mu\text{m}$, $Th = 0,6 \mu\text{m}$

Au cours des travaux présentés dans les chapitres suivants, la microscopie à force atomique est principalement utilisée afin de déterminer la rugosité de surface des films minces élaborés tant par PLD que par SSP-CVD. Un traitement informatique des clichés AFM permet de déduire la rugosité de surface du film mince analysé des informations topographiques. Le calcul de ce paramètre est effectué à partir de la moyenne des hauteurs (z_n) donnée par la relation 40.

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (40)$$

avec N : nombre de point

Deux types de rugosité peuvent alors être calculées, la rugosité moyenne R_{ave} qui résulte de la moyenne pondérée des hauteurs (équation 41) et la micro-rugosité de surface R_{rms} (équation 42).

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad (41)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (42)$$

Les points qui s'écartent de façon importante de la hauteur moyenne sont pondérés plus lourdement dans la relation 42 que dans la relation 41.

Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement à la rugosité moyenne. Toutefois, bien que légèrement inférieure la micro-rugosité est très proche de cette dernière valeur.

Enfin, il est important de noter et les relations précédentes en font état que l'altitude reportée sur les clichés AFM est largement supérieure à la rugosité de surface de l'échantillon analysé.

B. Microscope optique

Le microscope utilisé est de type BX60 de la société Olympus équipé d'objectifs à champs clair et champs foncé ainsi que d'un polariseur, d'un analyseur et d'un système de contraste interférentiel modulable.

Pour acquérir les clichés, ce microscope est équipé d'un stéréomicroscope SHZ 10 provenant également de la société Olympus. Celui-ci est couplé à un ordinateur de la société LEICA, connecté à un adaptateur vidéo couleur de la société Sony qui permet de digitaliser les clichés.

VII. La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)

La base de la RMN est le magnétisme nucléaire. Aux atomes, dont les noyaux possèdent un nombre impair de protons ou de neutrons, est associé un moment magnétique dû au spin nucléaire ou moment cinétique intrinsèque. Les noyaux ^1H , ^{13}C et ^{19}F possèdent un nombre de spin $I = 1/2$, leur moment magnétique μ ne peut adopter que deux valeurs de signe opposé $+1/2$ et $-1/2$. Les deux possibilités de positionnement du moment magnétique μ de ces noyaux spécifiques dans un moment magnétique B_0 ne présentent que de faibles différences d'énergie. L'absorption d'énergie qui en résulte est enregistrée sous forme de raie spectrale ou signal de résonance ou encore un spectre RMN.

Le spectre de RMN d'une molécule est généralement constitué de plusieurs signaux de résonance qui correspondent aux différents types d'atomes A étudiés (par exemple les protons) de cette molécule. L'écart entre eux est appelé *déplacement chimique*. En effet, tous les atomes A étudiés ne résonnent pas à la même fréquence, la fréquence de résonance de chacun dépend de leur environnement qui influence directement la valeur du déplacement chimique. La fréquence de résonance des atomes étudiés est caractérisée de façon relative, par rapport à un composé de référence, généralement le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Les spectres RMN représentent alors la valeur du déplacement chimique des atomes étudiés par rapport au tétraméthylsilane (équation 43).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} 10^6 \quad (43)$$

- avec
- δ : déplacement chimique en ppm
 - ν : fréquence de résonance de l'atome
 - ν_0 : fréquence de fonctionnement du spectromètre utilisé
 - ν_{TMS} : fréquence du composé de référence

La valeur du déplacement δ est invariable quel que soit le champ utilisé.

La surface des signaux de résonance est proportionnelle au nombre d'atomes A correspondants. Les atomes A ne donnent pas tous des singulets (raie unique), pour certains

on observe des multiplets (doublets, triplets). La présence d'autres atomes A qui possèdent un moment magnétique propre à proximité de l'atome étudié modifie le champ magnétique local. L'interaction à travers les liaisons chimiques entre les moments magnétiques des noyaux, interaction spin-spin, est responsable de cette multiplicité.

Des relations ont été établies empiriquement entre les paramètres spectraux tel que le déplacement chimique ou le couplage spin-spin et la structure des molécules qui peuvent alors être caractérisées par cette méthode. Ainsi, grâce au déplacement chimique on peut reconnaître l'environnement dans lequel se trouvent les noyaux de la molécule étudiée. D'autre part, l'intégration des raies spectrales renseigne sur l'abondance de l'atome au sein du composé. Enfin, les couplages spin-spin permettent d'atteindre les paramètres géométriques reliant les divers atomes.

Au cours de ces travaux, les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre RMN du solide de type AC200 de la société Bruker. La spectroscopie du proton ^1H et du carbone ^{13}C ont été menées respectivement à la fréquence de fonctionnement ν_0 de 200,13MHz (soit 4,7T) et 50,32MHz (soit 1,17T).

Le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ est utilisé comme standard.

L'échantillon à analyser est placé sous vide dans un tube de verre d'environ 15cm de long et de 5mm de diamètre avant d'être introduit dans le spectromètre RMN.

VIII. La spectroscopie de retrodiffusion des ions

L'analyse par retrodiffusion élastique d'ions, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), est une technique puissante d'analyse compositionnelle mais nécessite de disposer d'un accélérateur de particules. Les échantillons d'oxoborates ont été analysés par cette technique à l'Université Paris VI au sein de l'équipe de J. Perrière du Groupe de Physique des Solides.

L'expérience consiste à irradier avec un faisceau d'ions, par exemple des ions hélium 4 ($^4\text{He}^+$), de haute énergie (1 à 2 MeV) le matériau à analyser. Les particules sont retrodiffusées par collisions élastiques avec les atomes du film et leur énergie est analysée par un détecteur.

L'information recueillie se présente comme un spectre en énergie du nombre de particules retrodiffusées.

L'énergie de retrodiffusion dépend d'abord de la masse des atomes contenus dans le film et la probabilité de retrodiffusion élastique, représentée par la section efficace de Rutherford de chaque atome (σ). Cette section efficace, qui est proportionnelle au numéro atomique est décrite par l'équation 44 pour une particule incidente légère tel que ${}^4\text{He}^+$.

$$\sigma(\theta) = \left(\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right) \right) \frac{1}{\sin^4 \theta / 2} \quad (44)$$

σ : section efficace

Z_1 : numéro atomique de la particules He^+

Z_2 : numéro atomique de l'atome

E_0 : énergie incidente de l'ion He^+

θ : angle de rétrodiffusion

e : charge

Les ions ${}^4\text{He}^+$ qui ne sont pas retrodiffusés par les atomes de surface perdent de leur énergie par interaction avec les électrons du milieu. Leur profondeur de pénétration est inférieure à 1 μm . Cette perte d'énergie dépend des pouvoirs d'arrêt des divers éléments et donc de la composition du film étudié. Il existe donc une relation énergie-profondeur pour chaque élément.

Le nombre de particules retrodiffusées par un élément donné dépend de la composition totale du film et du carré du numéro atomique de cet élément (formule de Rutherford). Cette technique est donc très sensible pour les particules lourdes alors qu'elle est peu quantitative pour le carbone, l'azote, l'oxygène et le lithium. Un programme de simulation théorique (RUMP (**Doolittle, 85**)) des spectres RBS est utilisé pour obtenir la distribution en profondeur des divers constituants du film.

Cette technique permet ainsi de déterminer la composition élémentaire et l'épaisseur des films élaborés par PLD. L'épaisseur, fournie par le logiciel RUMP en nombre d'atomes par cm^2 peut être convertie en nanomètre grâce à l'équation 45.

$$e = \frac{n_{(\text{at}/\text{cm}^2)} \cdot M_{(\text{g}/\text{mol})}}{n_{(\text{at}/\text{molécule})} \cdot N \cdot d} \quad (45)$$

e : épaisseur

$n_{(\text{at}/\text{cm}^2)}$: nombre d'atomes par cm^2

$M_{(\text{g}/\text{mol})}$: masse molaire du composé

$n_{(\text{at}/\text{molécule})}$: nombre d'atomes par motif formulaireire

N : nombre d'Avogadro ($3,02 \times 10^{23}$)

IX. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous permet de faire une caractérisation structurale, c'est à dire une identification des phases et des orientations cristallines des films minces d'oxoborate de gadolinium et de calcium.

Un échantillon est placé au centre d'un goniomère et fait un angle θ variable avec le faisceau incident monochromatique. Les rayons diffractés dans la direction 2θ sont collectés par un compteur proportionnel. Les mouvements de rotation de l'échantillon et du compteur sont mécaniquement couplés. Ainsi, chaque famille de plans (hkl) est amenée en position de diffraction, en vérifiant la loi de Bragg : $2d_{\text{hkl}} \sin\theta = n\lambda$. Cette étude permet de voir si certaines raies gagnent en intensité dans le diagramme du matériau. Si c'est le cas, cela signifie qu'une famille de plan est privilégiée et donc qu'une orientation préférentielle existe, le film est alors texturé.

Pour cette étude réalisée à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris, la raie K_{α} ($1,54056 \text{ \AA}$) du cuivre a été choisie. L'attribution des raies de diffraction s'effectue par comparaison aux valeurs fournies par les fiches ASTM.

X. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les techniques d'analyse et les protocoles opératoires utilisés au cours des travaux présentés dans les chapitres suivants. Les paramètres expérimentaux propres à chacune des méthodes d'analyse ont été définis de façon à obtenir une réponse optimale en fonction des échantillons étudiés. D'autres part, ces paramètres sont adaptés aux informations souhaitées, à titre d'exemple la surface analysée par AFM est petite ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) lorsque la morphologie du film est étudiée alors qu'elle est la plus grande possible ($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$) afin de déterminer la rugosité de surface. Le tableau suivant regroupe les différentes techniques d'analyse mises en œuvre, ainsi que les informations relatives à chacune de ces méthodes.

Techniques	Informations obtenues	Applications
<i>LA-FTICRMS</i>	<i>Ions et agrégats ionisés générés par l'ionisation laser</i>	Caractérisation des films minces de HAIO, étude du transport des espèces gazeuses générées par laser
<i>MALDI-ToF</i>		Identification de la pollution au sein des films minces de HAIO
<i>IR</i>	<i>Composition chimique</i>	Suivi de la liaison Al-H des films minces de HAIO au cours de leur irradiation laser
<i>Microscopie optique</i>	<i>Analyse de surface</i>	Morphologie des films (HAIO, HAIO irradié et GdCOB)
<i>AFM</i>		Morphologie (rugosité, profil de surface) du substrat et des films minces de HAIO, HAIO irradié
<i>RMN ¹H</i>	<i>Environnement des noyaux et structure</i>	Identification et pureté des précurseurs utilisés en CVD
<i>RMN ¹³C</i>		
<i>RBS</i>	<i>Analyse compositionnelle</i>	Stœchiométrie et épaisseur des films minces de GdCOB
<i>XRD</i>	<i>Caractérisation structurale</i>	Cristallinité des films minces de GdCOB

Tableau 4 : Informations obtenues et applications des techniques d'analyses physico-chimiques utilisées

Outre les caractérisations habituellement effectuées grâce à ces méthodes, l'originalité de ce travail réside dans le fait que la microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse est utilisée à la fois pour transformer les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium et suivre in situ cette transformation laser. De plus, la complémentarité des techniques présentées va nous permettre d'identifier le mécanisme de transformation induit par l'irradiation laser des films minces de HAIO.

D'autre part, la spectrométrie de masse est également mise en œuvre afin de valider les paramètres du laser utilisé pour le croissance des films minces de GdCOB par PLD et de mieux comprendre les processus qui ont lieu au cours de ce type de croissance par laser pulsé.



Bibliographie

- Alikanov S.G.**, Sov. Phys., 4, 452, 1957
- Beavis R.C.**, Chait B.T., Rapid. Comm. Mass Spectrom., 3, 432, 1989
- Beavis R.C.**, Chaudhony T., Chait B.T., Org. Mass. Spectrom., 27, 156, 1992
- Binnig G.B.**, Roher H., Gerber C., Weibel E., Phys. Rev. Lett., 49, 52, 1982
- Binnig G.B.**, Quate C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett., 12, 930, 1986
- Brown R.S.**, Lennon J.J., Anal Chem., 67, 1998, 1995
- Comisarow M.G.**, Marshall A.G., Chem. Phys. Lett., 25, 282, 1974
- Comisarow M.B.**, Marshall A.G., J. Mass Spectrom., 31, 581, 1996
- Dang X.D.**, Dreifuss P.A., Vertes A., Rap. Comm. Mass Spectrom., 9, 1141, 1995
- De Hoffmann E.**, Charrette J., Stroobant V., Spectrométrie de masse, Ed. Masson, Paris, 58, 1994
- Dienes T.**, Pastor S.J., Schürch S., Scott J.R., Yao J., Cui S., Wilkins C.L., Mass Spectrom. Rev., 15, 163, 1996
- Doolittle L.R.**, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B, 9, 344, 1985
- Dreisewerd K.**, Schurenberg M., Karas M., Hillenkamp F., Int. J. Mass Spectrom. Ion., 141, 127, 1995
- Ehring H.**, Karas M., Hillenkamp F., Org. Mass Spectrom., 27, 472, 1992
- Eloy J.F.**, "Les lasers de puissance – Applications", Ed. Masson, Paris, 1985
- Ens W.**, Mayer Y.M.F., Standing K.G., Rapid Commun. Mass Spectrom., 5, 117, 1991
- Guan S.**, Marshall A.G., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147, 261, 1995
- Gaumet J.J.**, Membrey F., Chambaudet A., C. R. Acad. Sci., Paris, t. 322, Série IIb, 507, 1996
- Garrison B. J.**, Srinivasan R., Appl. Phys., 44, 849, 1984
- Gin M.E.**, Preston L, Solouki T., White M.A, D. H. Russell, Org. Mass Spectrom., 27 827, 1992
- Hachimi A.**, Poitevin E., Krier G., Muller J.F., Pironon J., Klein F., Analisis, 21, 77, 1993

- Hercules** D.M., Day R.J., Balasanmugam K., Dang T.A., D.C.P. Li, *Anal. Chem.*, 54, 280A, 1984
- Hillenkamp** F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T., *Anal. Chem.*, 63, 24, 1193A, 1993
- Jackson** G.S., White F.M., Guan S., Marshall A.G., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 10, 759, 1999
- Karas** M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 78, 53, 1987
- Karas** M., Hillenkamp F., *Anal. Chem.*, 60, 2299, 1988
- Kussmann** M., Nordhoff E., Rabek-Nielsen H., Haebel S., Rossel-Lorsen M., Jakobsen L., Gabom J., Mirgorodskaya E., Kroll Kristensen A., Palm L., Roepstorff P., *J. Mass. Spectrom.*, 32, 593, 1997
- Levis** R., *Annual Rev. Phys. Chem.*, 45, 483, 1994
- Liao** P.C., Allison J., *J. Mass Spectrom.*, 30, 408, 1995
- Mamyrin** B.A., *Science*, 37, 45, 1973
- Marshall** A.G., Verdun F.R., *Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry*, Elsevier Scientific. Amsterdam, 1990
- Marshall** A.G., Grosshans P.B., *Anal. Chem.*, 63, 215A, 1991
- Masselon** C., Thèse de l'Université de Metz, 1997
- Meyer** G., Amer N.M., *Appl. Phys. Lett.*, 53, 12, 1988
- Moenke-Blankenburg** L., *Laser Microanalysis. A Wiley-Interscience publication*, 21, 1989
- Mowry** C. D., Johnston M. V., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 7, 569, 1993
- Muller** J.F., Krier G., Verdun F., Lamboule M., Muller D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 64, 127, 1985
- Muller** J.F., *Spectra* 2000, 15, 20, 23, 1987
- Muller** J.F., Tolitte F., Krier G., Berveiller M., Eberhardt A., Dominiak S., Brevet n° 86-18244 publié le 24 juin 1988 sous le n° 608 837
- Muller**¹ J.F., Pelletier M., Krier G., Weil D., Campana J., *proceeding of the 24th conference of the Microbeam Analysis society-Ashville, San Fransisco Press* , 311, 1989
- Muller**² J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M., Weil D. Campana J., Johnston M., « *Advances in Mass Spectrometry* », Heyden and Sons Ltd-ed Lonevialle, 11, 1736, 1989

- Muller**³ J.F., Pelletier M., Krier G., Weil D., Campana J., J. Pittsburg Conference, Atlanta, Proceedings, 1989
- Muller**⁴ J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M., Brevet n° 88-09438 Protection France, Suisse, Allemagne, Japon, Grande Bretagne
- Pastor** S.J., Wilkins C.L., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 8, 225, 1997
- Pelletier**¹ M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Campana J., proceeding of the 24th conference of the Microbeam Analysis society-Ashville, San Fransisco Press , 339, 1989
- Pelletier**² M., Krier G., Tolitte F., Muller J.F., Weil D., Campana J., Johnston M., « Advances in Mass Spectrometry », Heyden and Sons Ltd-ed Lonevialle, 11, 496, 1989
- Pelletier**³ M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Campana J., proceeding of the 37th ASMS Conference on mass spectrometry, Miami , 1506, 1989
- Perera** I.K., Perkins J., Kantartzoglou S., Rapid Commun. Mass Spectrom., 9, 180,1995
- Schmitt** C., Thèse de l'université de Metz, 1999
- Stahl** B., Steup M., Karas M., Hillenkamp F., Anal. Chem., 63, 1463, 1991
- Stupat** K., Karas M., Hillenkamp F., Int. J., Mass Spectrom., 27, 156, 1992
- Tanaka** K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T., Rap. Comm. Mass Spectrom., 2, 151, 1988
- Van Vaeck**¹ L., Struyf H., Van Roy W., Adams F., Mass Spectrom. Rev., 13, 189, 1994
- Van Vaeck**² L., Struyf H., Van Roy W., Adams F., Mass Spectrom. Rev., 13, 204, 1994
- Verdun** F.R., Krier G., Muller J.F., Anal. Chem., 59, 1383, 1987
- Vertes** A., Irinyi G., Gijbels R., Anal. Chem., 65, 2389, 1993
- Wang** B. H., Dreisewerd K., Bahr U., Karas M., Hillenkamp F., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 4, 393, 1993
- Weinberger** S. R., Proc. 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, 775, 1993
- Williams** P., Sundqyist B. U. R., Rapid Commun. Mass Spectrom., 8, 574, 1991
- Wu** K.J., Shaler T.A., Becker C.H., Anal. Chem., 66, 1637, 1994
- Wong** C.K.L., So M.P., Chan T.V.D., Eur. J. MASS. Spectrom., 4, 223, 1998

Yamada H., Fukuma T., Umeda K., Kobayashi K., Matsushige K., Surf. Sci., 188, 3-4, 391, 2002

Chapitre II Experimental

I Introduction

In this second chapter, chemical and physical analytic methods used in this work are described. Diversity and complementary of these different methods (mass spectrometry, infrared spectrometry, optical microscopy and atomic force microscopy, NMR spectroscopy, RBS spectroscopy and XRD) allow us to characterize two kind of materials, HAIO thin films growth by SSP-CVD and GdCOB thin films growth by PLD. In addition these methods in particular mass spectrometry are used to study the gas species generated by laser irradiation of thin films (HAIO and GdCOB) and bulk material (GdCOB).

II Mass spectrometry

The mass spectrometry analysis are performed using a laser microprobe FTICR mass spectrometer and a MALDI-ToF.

1 LA-FTICRMS

Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICRMS) is based on image current detection of coherently excited ion cyclotron motion. An ion of mass m and charge q moving in a spatially uniform magnetic field B_0 rotates about the magnetic field direction. The cyclotron frequency ν_c is expressed in equation 1

$$\nu_c = \frac{kB_0}{m/z} \quad (1)$$

in which k is a instrumental constant.

A notable feature of equation 1 is that all ions of a given mass to charge ration (m/z), rotate at the same ICR frequency, independent of velocity. That property makes ICR

especially amenable to mass spectrometry, because ion frequency is relatively insensitive to kinetic energy.

In a FTICR mass spectrometer, a static magnetic field applied along the z direction effectively confines ions in the x and y direction according to the cyclotron motion. However, ions are still free to escape in the z-direction, parallel to magnetic field. In order to prevent such escape, it apply a small electrostatic potential to each two trapping plates. In order to create a signal on the detector plates, an ion packet whose cyclotron orbits are initially centered on the z-axis must be made spatially coherent. Spatial coherent is created by applying an oscillating resonant frequency field on excitation plates. The kinetic energy and in the same time the orbital radius of ions is increased by this radiofrequency field. The current image resulting from the alternating charge induced in the detection plates by the coherent ICR orbital motion. That oscillating current can be converted to an oscillating voltage by passing the current through an impedance, and then amplified and digitized to give a time domain voltage signal.

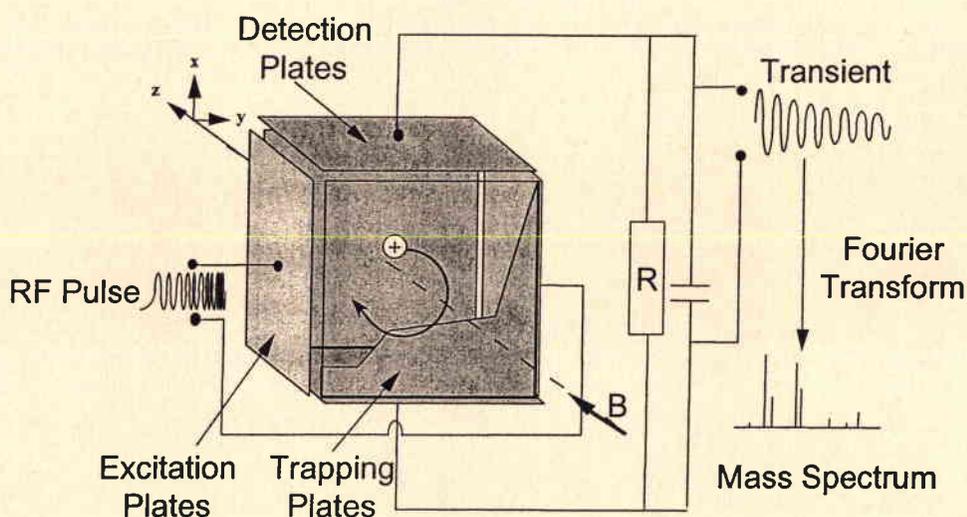


Figure 1: FTICR cell

The major advantage of FTICRMS is that it allows many different ions to be determined at once, instead of one at a time. The technique is also known for its mass resolution, which is higher than that of any other kind of mass spectrometer.

The instrument used is a modified differentially pumped, dual-cell Nicolet Instrument FTMS 2000 (Finnigan FT/MS, now Thermoquest, Madison, WI, USA) operated with a 3.04T magnetic field and coupled to a reflection laser interface. The viewing system, using an inverted Cassegrain optics, allows the sample to be visualized with 300-fold magnification. A

sample holder fitted with motorized micromanipulators into the three spatial accuracy of less than $10\mu\text{m}$. The diameter of the laser beam on the sample (placed inside the source cell) can be adjusted by means of the internal lenses and an external adjustable telescope from $15\mu\text{m}$ to several hundred μm , which correspond to a power density ranging from 10^6 to $10^{10}\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. The experimental sequence used for these analysis is as described: ions are formed by laser ablation in the source cell (residual pressure less than 10^{-6}Pa). During the ionization event, the conductance limit plate between the two cells and the source trapping plate are kept at a trapping potential of typically 1V (-1V in negative detection mode). A variable delay period follows, during which ion-molecule reactions can occurs. Ions are then excited by a frequency excitation chirp and the resulting image current is detected, amplified, digitized, apodized (Blackman-Harris, three terms) and Fourier transformed to produce a mass spectrum.

2 MALDI-ToF

Matrix assisted laser desorption/ionization (MALDI) was introduced independently in 1988 by Hillenkamp and Tanaka (Karas, 88; Tanaka, 88) as a method of transferring large, labile molecules into the gas phase as intact ions. More recent reviews provide an excellent description of the techniques. Briefly, the technique involves mixing the analyte of interest with a large molar excess of a matrix compound, usually a weak organic acid. This mixture is placed on a vacuum probe and inserted into the time of flight mass spectrometer for laser desorption analysis. This technique of sample preparation allows for precise and fast molecular weight determination of peptides, proteins, carbohydrates, nucleic acids, synthetic polymers or other natural products up to several 100kDa.

In order to desorb intact non-volatile and thermolabile molecules, it is necessary to introduce energy into the system in such a way preventing thermal decomposition. Lasers with their characteristic short pulses of high-intensity light are ideal for such purposes. Before the advent of MALDI, molecules were directly irradiated with lasers in order to transfer them into the gas phase (Laser desorption) for mass spectrometric analysis. However, this approach was limited to low molecular weight materials because the energy required for ion desorption was sufficient to cause molecular fragmentation. The incorporation of matrix materials overcame this problem by several means:

- ◆ The matrix strongly absorbs the laser light at a wavelength at which the analyte is only weakly absorbing, thermal relaxation of excited matrix molecules leads to evaporation of the matrix and at the same time, transfers the non-volatile analyte molecules into gas phase without comparable excitation and fragmentation.
- ◆ The matrix reduces intermolecular contacts beyond analyte-matrix interactions thereby reducing the desorption energy
- ◆ The matrix acts as a protonating (positive detection mode) or deprotonating (negative detection mode) agent either in solution/solid phase or in the gas phase and is therefore essential in the ion formation process.

All these effects are necessary and combine to provide high ion yields of the intact analyte, giving rise to sub-picomole sensitivity.

Typically, in MALDI experiment UV-lasers like N₂ lasers ($\lambda = 337\text{nm}$) with a pulse duration of 3ns are used. The excitation will occur over a region of $10^4\mu\text{m}^2$, with laser power density typically in the range of 10^6 to 10^7 W.cm^{-2} .

The mass or in strict terms, the mass to charge ration (m/z), of an ion can be measured by determining its velocity after acceleration in an electrical field. In practice this is done by accelerating an ion electrostatically to a defined kinetic energy and measuring its time of flight (ToF) through a field-free region. The pulsed laser used for MALDI make it an ideal technique for coupling with ToF mass spectrometry since there is a precisely defined time of ion generation. A detector positioned at end of the field-free region determines the flight time for each m/z . At a fixed kinetic energy, small ions travel at higher speed than large ions, which is shown in the following relationship:

$$E_k = U \times z = 1/2mv^2 \quad (2)$$

Ions with mass to charge ration m/z are accelerated by an electrostatic potential V to a certain velocity v and a total kinetic energy E_k . This results in the fundamental relationship between mass to charge ratio and time of flight of an ion (equation)

$$m/z \propto t^2 \Rightarrow t \propto \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (3)$$

This simple relationship allows the mass determination from the flight times.

Typical features of ToF mass spectrometers are:

- ◆ A spectrum over the complete mass range can be obtained in microseconds;
- ◆ In principle, no upper mass limit exists for this type of mass analyzer;
- ◆ A very high sensitivity is achievable due to the high ion transmission;
- ◆ The operation is rather simple and straightforward.

In this work, the MALDI-ToF analysis are performed with a Reflex IV (Brucker, Wissembourg) mass spectrometer with reflectron analyzer. The mass spectrometer is equipped with a nitrogen laser emitting at 337nm). The matrix α -cyano-4-hydroxycinnamique acid matrix concentration is 10^{-1} M in acetonitril solution and 2 μ l of this solution are deposited on the film surface.

III Other analytical methods

1 Infrared spectrometry

Fourier transform infrared spectra are obtained on a BIO-RAD FTIR apparatus (FTS 155) and a microscope FTIR spectrometer (UMA 250). The spectra are recorded at the absorbance mode from 4000 to 650 cm^{-1} .

2 Microscopy

The optical microscopy pictures are obtained with an Olympus instrument (BX60) equipped with a stereomicroscope (SHZ 10). This one is coupled with a Leica computer connected to a video adapter in order to digitized the pictures.

AFM imaging are performed on a Topometrix TMX 2000 Explorer STM using a 100 \times 100 μm piezoelectric scanner. Images are collected using contact mode because is particularly well-adapted to hard samples. Silicon nitride tips with a spring constant of 0.064N.m $^{-1}$ are used. In addition to surface topography, the roughness of thin film (HAIO, DAIO and GdCOB) is measured by a computer treatment.

3 NMR spectroscopy

The precursor used in SSP-CVD is characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. NMR spectra are measured on a Bruker-200MHz AC200 (^{13}C) or Bruker-50MHz AC200 (^1H) spectrometer. Tetramethylsilane are used as standard compound to determine the chemical shift of studied atoms.

4 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) using $^4\text{He}^+$ ion beam is performed to analyze chemical composition and thickness of GdCOB thin films. This technique need a particles accelerator, Univerité de Paris VI, J. Perrière team of Groupe de physique des solides characterizes the calcium gadolinium oxoborate thin films growth by PLD.

5 X-ray Diffraction (XRD)

The GdCOB thin films are characterized by X-ray diffraction (XRD) using Cu Ka radiation in the Bragg-Bretano mode. This study is performed in Ecole Nationale supérieure des arts et métiers of Paris.

IV Conclusion

Techniques	Information	Applications
LA-FTICRMS	<i>Ions and ionized clusters generated by</i>	Characterization of HAIO thin films, study of gas species induced by laser irradiation
MALDI-ToF	<i>laser ionization</i>	Characterization of organic part of HAIO thin films
IR	<i>Chemical composition</i>	Study of aluminum-hydrogen bond before and after laser irradiation of HAIO thin films
Optical Microscopy	<i>Surface analyse</i>	Morphology of HAIO and GdCOB thin films

<i>AFM</i>		Morphology (roughness, surface profile) of substrate and HAIO thin films
<i>NMR ¹H</i>	<i>Structural</i>	Characterization of precursor used in SSP-CVD
<i>NMR ¹³C</i>		
<i>RBS</i>	<i>Chemical composition</i>	Stoichiometry and thickness of GdCOB thin films
<i>XRD</i>	<i>Structural caractérisation</i>	Cristallinity GdCOB thin films

Table 1: Information obtained and applications of analytical techniques used

Table 1 shows the mean information obtained by the different chemical and physical analytical techniques used in this work.

Chapitre III

Apport de la spectrométrie de masse à la
détermination des conditions de croissance
par PLD

Chapitre III Apport de la spectrométrie de masse à la détermination des conditions de croissance par PLD

I. Introduction

Les investigations concernant la formation des particules constituant le plasma généré par l'interaction d'un faisceau laser avec la surface d'un matériau permettent de mieux comprendre les processus mis en jeu lors de l'ablation laser. L'étude des agrégats ionisés issus de l'ablation laser d'échantillons inorganiques a donné lieu à de nombreuses publications (Gibson, 95 ; Pramann, 98 ; Aubriet, 01). L'intérêt de la spectrométrie de masse dans ce domaine a déjà été démontré par Lobstein *et al.* (Lobstein, 95) et Chaoui *et al.* (Chaoui, 98). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux agrégats ionisés positifs et négatifs issus de l'interaction entre un laser (excimère ArF, 193nm et Nd:YAG triplé en fréquence, à 355nm) et le composé $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ou GdCOB. Cet oxyde complexe, sous forme massive ou de film mince élaboré par PLD, est analysé par une microsonde laser FTICRMS. Les valeurs d'irradiance laser d'analyse par LA-FTICRMS sont de l'ordre de celles couramment utilisées en déposition par ablation laser. De cette façon les ions détectés sur l'empreinte spectrale sont représentatifs de ceux présents dans le plasma à l'origine du film mince en PLD.

Notre étude s'articule autour de trois points :

- ◆ L'identification des agrégats positifs et négatifs générés par l'ablation laser de GdCOB massif.
- ◆ L'étude de l'influence de la longueur d'onde d'ablation (193 ou 355nm) et de l'irradiance laser sur la distribution des agrégats issus du matériau massif.
- ◆ L'identification des agrégats positifs et négatifs générés par l'ablation laser de films minces de GdCOB.

L'analyse par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser nous conduira à identifier les espèces du plasma lorsque la pression est de l'ordre de 10^{-8} mbar. Toutefois, il est important de noter que les dépôts par PLD sont effectués sous atmosphère réactive d'oxygène. Celle-ci induit des collisions et des échanges au sein du plasma. Les espèces présentes dans le plasma de croissance par PLD peuvent donc être différentes de celles détectées par LA-FTICRMS.

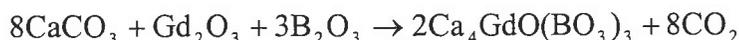
Bien que les techniques d'analyses physico-chimique classiquement utilisées tel que la microscopie optique, la spectroscopie RBS et la diffraction des rayons X permettent de définir les conditions de dépôt par laser pulsé les plus adaptées à l'élaboration de films minces de GdCOB de bonne qualité, la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser est un outil de choix pour valider les paramètres du laser.

II. Etude du transport de matière dans le cas d'un matériau massif ; l'oxoborate de gadolinium et de calcium ; $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$

A. Propriétés physiques

L'oxoborate de gadolinium et de calcium $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ou GdCOB appartient à la famille des oxoborates de calcium et de terre-rare de formule générale $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ où $\text{R}^{3+} = \text{La, Lu, Y, Gd}$ (Norrestam, 92 ; Vivien, 2001). Le monocristal de GdCOB a été préparé et étudié à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris par l'équipe de G.Aka en collaboration avec la société CRISMATEC qui le développe actuellement (Lu, 99).

Le monocristal est obtenu par la méthode de Czochralski à partir de Gd_2O_3 , CaCO_3 et H_3BO_3 ou de B_2O_3 dans les proportions stœchiométriques suivantes :



Le mélange décrit précédemment est introduit dans un creuset chauffé à 1400°C dans lequel un petit germe est ajouté. La méthode Czochralski consiste à retirer progressivement le germe en effectuant de lentes rotations (30 à 45 tours par minute).

Le GdCOB cristallise dans le système monoclinique biaxial (figure 1) dont les paramètres de maille sont : $a = 0,8095(7)\text{nm}$, $b = 1,6018(6)\text{nm}$, $c = 0,3558(8)\text{nm}$, et $\beta = 101,26^\circ$. Le cristal appartient au groupe d'espace Cm et le nombre de motif par maille est de 2.

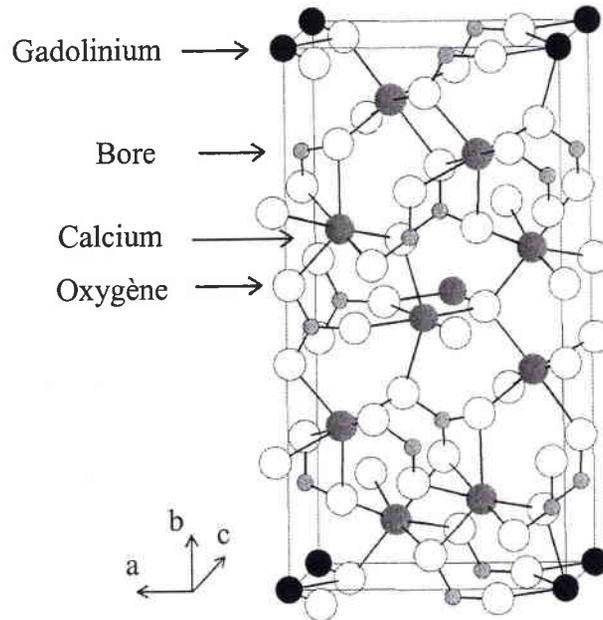


Figure 1 : Structure cristalline du GdCOB.

D'après les travaux de G.Aka, le GdCOB a un large domaine de transparence entre 300 et 2600nm (figure 2 et 3). Cette fenêtre est particulièrement adaptée à des applications dans le domaine de la conversion de fréquence et des oscillateurs paramétriques.

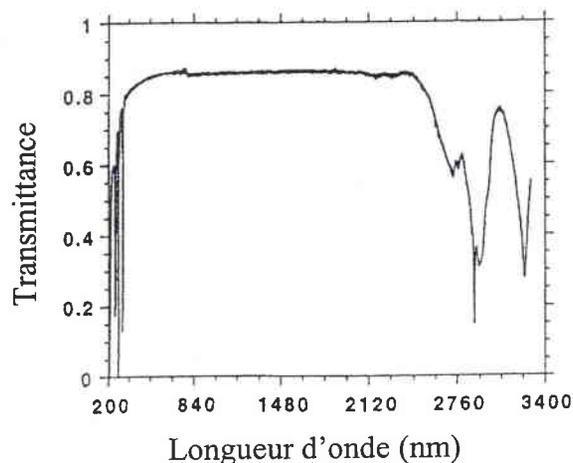


Figure 2 : Spectre UV-Visible-IR du GdCOB (Aka, 97).

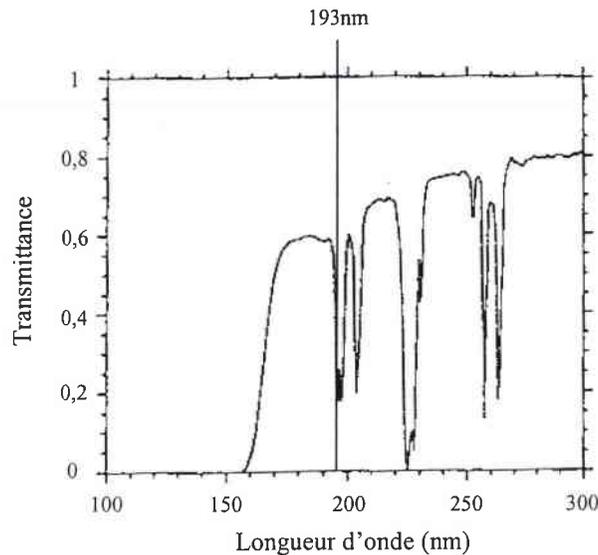


Figure 3 : Spectre UV du GdCOB (Aka, 97)

Le GdCOB possède sous forme de cristal massif des propriétés optiques non linéaires intéressantes notamment dans le domaine du doublage de fréquence (Aka, 97). En effet, l'intérêt majeur du GdCOB, est qu'il génère une radiation cohérente verte de longueur d'onde 530nm à partir d'une radiation laser incidente de longueur d'onde infrarouge de 1060nm, avec un rendement de conversion supérieur à 50%. Ce matériau nouveau est plus performant que les cristaux utilisés actuellement pour le doublage de fréquence.

D'autre part, le dopage du GdCOB par le néodyme ou l'ytterbium peut être réalisé afin d'élargir les propriétés du cristal de GdCOB « pur ». Ce dopage consiste à remplacer certains ions Gd^{3+} par d'autres lanthanides (en l'occurrence Nd^{3+} et Yb^{3+}). Dans ce but, la croissance du matériau massif par le méthode de Czochralski met en œuvre les réactifs Nd_2O_3 ou Yb_2O_3 dans des proportions fonction du pourcentage de gadolinium à substituer (généralement inférieur à 10%).

Le GdCOB dopé néodyme (Nd:GdCOB) présente la propriété d'émettre, grâce aux ions Nd^{3+} , dans le domaine de l'infrarouge à 1060 et 1091nm (Vivien, 2001). Ainsi, en combinant les propriétés d'optique non linéaire de la matrice de GdCOB avec les émissions laser dues aux ions Nd^{3+} , il est possible de faire de l'auto-doublage de fréquence et de générer un faisceau laser à 530,5nm à l'aide d'un pompage par diode à 810nm. Lu *et al.* ont en effet, montré récemment que la génération de seconde harmonique est possible et donne de bons résultats (Lu, 99).

Le Nd:GdCOB est donc un matériau optique multifonctionnel déjà étudié par plusieurs équipes scientifiques.

Les monocristaux de GdCOB dopé ytterbium (Yb:GdCOB) possèdent également des propriétés très intéressantes. Ainsi, Zhuo *et al.* ont formé par implantation ionique un guide d'onde dans le cristal et mesuré les profils des indices de réfraction (Zhuo, 2000). De même, Zhang *et al.* ont montré que ce matériau possède également des propriétés « optique laser » entre 1032 et 1083nm (Zhang, 2001).

En résumé, les propriétés intéressantes du GdCOB ont toujours été obtenues sur des cristaux massifs mais jamais sur des films minces. C'est pourquoi la croissance par PLD de films minces de GdCOB a été mise en œuvre au sein du LSMCL. L'analyse par spectrométrie de masse est menée sur le GdCOB massif non dopé afin de déterminer les conditions laser (longueur d'onde et irradiance) adaptées à l'élaboration de films minces de GdCOB par déposition par laser pulsé d'une part. D'autre part, la LA-FTICRMS nous permettra également d'identifier, via les agrégats ionisés, les espèces neutres générées par l'irradiation laser du GdCOB massif.

B. Influence de la longueur d'onde

1. Etude des ions formés à 193 nm

L'interaction d'un faisceau laser avec le matériau massif génère l'expansion d'un nuage gazeux au dessus de la cible ablatée. Ce nuage gazeux, le plasma, qui permet la croissance de films minces par PLD, est constitué en partie d'espèces ionisées (cf. chapitre I). Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu en PLD la cible de GdCOB utilisée pour la croissance de films minces par PLD à 193nm est étudiée par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser à 193nm.

a. Ions positifs

Outre l'ion Ca^+ de rapport $m/z = 40$ qui est toujours détecté de façon majoritaire, les ions positifs issus de l'interaction d'un faisceau laser à 193nm avec une pastille de GdCOB dépendent de l'irradiance utilisée (figures 4).

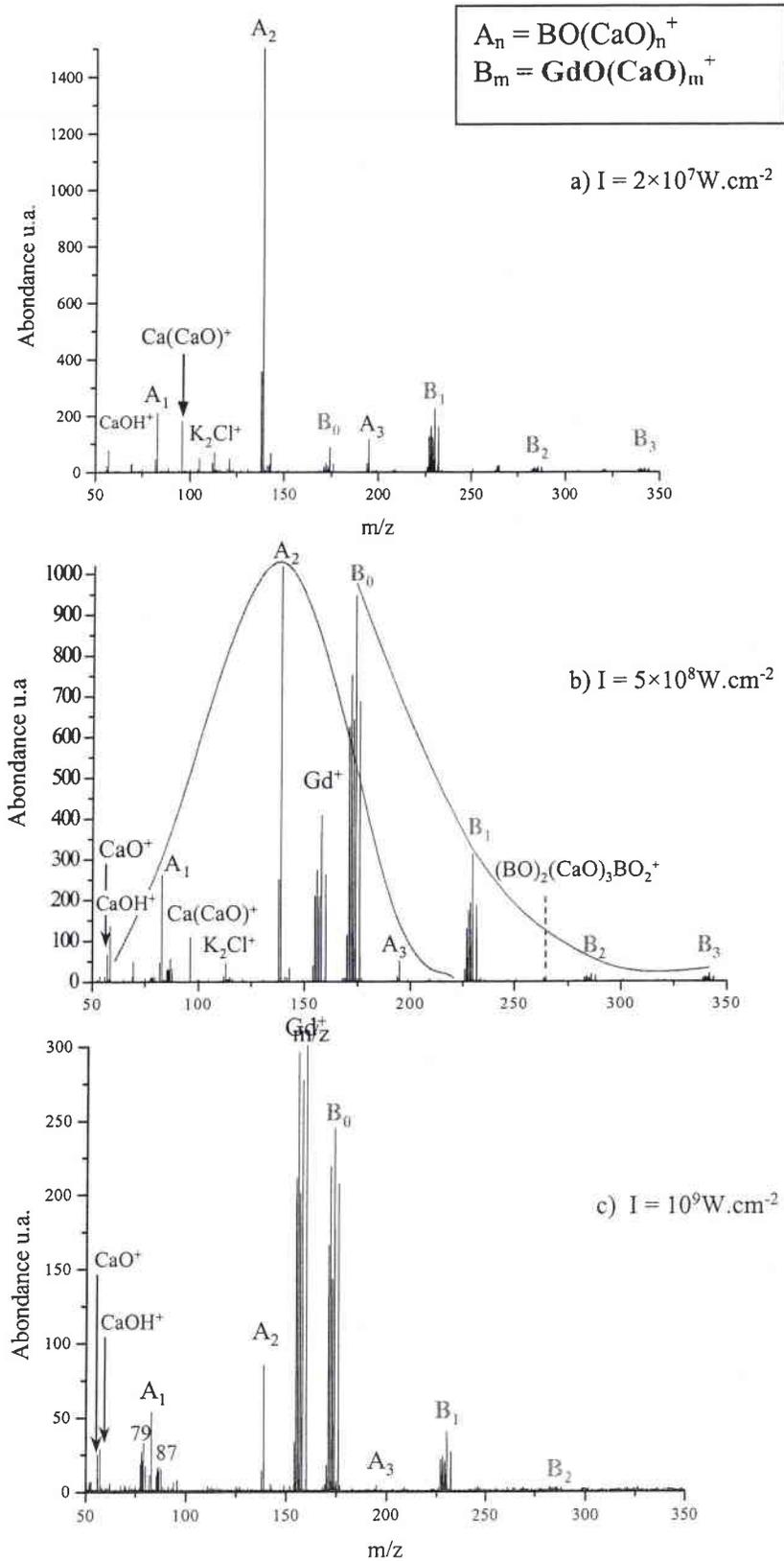


Figure 4 : Spectres FTICRMS en mode de détection positif d'une pastille de GdCOB ($\lambda = 193\text{nm}$, a) $2 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$, b) $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, c) 10^9W.cm^{-2})

A forte irradiance ($I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$), l'abondance des ions détectés par LA-FTICRMS est faible et seuls les agrégats de faible poids moléculaire sont détectés. Ainsi, lorsque l'irradiance laser est de 10^9W.cm^{-2} des agrégats de type $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$ ($n = 1$ ou 2 et dans une moindre mesure $n = 3$) et $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$ ($m = 0$ ou 1 et dans une moindre mesure $m = 2$) sont présents. Le cation gadolinium Gd^+ de distribution isotopique $m/z = 152, 154, 155, 156, 157, 158, 160$ est également observé sur le spectre de masse (figure 4c).

A irradiance légèrement plus faible ($I = 5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$), un motif CaO s'ajoute, n varie alors de 1 à 3 et m de 0 à 3 (figure 4b).

Pour une irradiance encore plus faible ($I = 2 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$) ; le cation du gadolinium n'est plus détecté, l'abondance relative de l'agrégat $\text{BO}(\text{CaO})_2^+$ est exacerbée par rapport aux autres agrégats de cette même famille tandis que les cations de type $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$ sont moins intenses (figure 4a). La prédominance de $\text{BO}(\text{CaO})_2^+$ peut être expliquée par une stabilité importante de cet ion qui se forme alors aux dépens des autres ions de type $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$.

La faible quantité d'ions détectés à forte irradiance s'explique par l'effet d'écran également appelé *Bremstrahlung inverse* qui a lieu lorsque l'irradiance est trop importante. En effet, la réflexion par le nuage gazeux d'une partie du faisceau laser réduit l'énergie disponible pour la formation des différents agrégats ionisés.

Pour résumer, l'ablation laser du GdCOB à 193nm dans une gamme d'irradiance laser comprise entre $5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ entraîne la formation de deux familles d'agrégats dont la taille dépend de l'irradiance laser utilisée.

Ces deux familles d'agrégats sont des espèces oxygénées mixtes :

- ◆ Une première famille constituée de bore, de calcium et d'oxygène, $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$, qui présente un pic majoritaire à $m/z = 139$ soit pour $n = 2$, les agrégats $\text{BO}(\text{CaO})^+$ et $\text{BO}(\text{CaO})_3^+$ étant moins importants. La distribution en abondance de cette famille d'agrégats ionisés présente donc l'aspect d'une gaussienne.
- ◆ Une seconde famille d'agrégats incluant des atomes de gadolinium, de calcium et d'oxygène. Cette famille de formule générale $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$ présente quant à elle une distribution exponentielle décroissante, l'agrégat pour lequel $m = 0$ ($m/z = 174$) étant le plus intense.

Ces deux familles de cations obéissent à la distribution de Poisson décrite dans l'équation 1 (**Zhang, 97**)

$$P_n = P_o \frac{kt^n}{n!} \exp(-kt) \quad (\text{Equation 1})$$

où n : nombre d'entités neutres dans l'agrégat

k : constante globale de croissance et de dissociation des agrégats ionisés de la famille considérée

t : temps de réaction

P : abondance

En fonction de la valeur de kt la distribution relative des agrégats est différente (figure 5) et peut présenter l'aspect d'une exponentielle décroissance (pour $kt = 0,5$), ou d'une gaussienne dont la base s'élargit quand kt augmente. La distribution de Poisson, bien que décrite initialement pour des agrégats de cuivre est généralisable à d'autres métaux de transition. En effet, récemment Aubriet *et al.* ont montré son intérêt dans l'identification d'agrégats de zinc et d'yttrium (**Aubriet, 02**). Dans notre cas, d'après leur distribution relative, les familles de cations observés par LA-FTICRMS sont gouvernées par une constante kt faible. En effet, pour la famille $GdO(CaO)_m^+$ kt est très proche de 0,5 tandis que pour $BO(CaO)_n^+$ cette constante est voisine de 2. Nous pouvons alors déduire que les agrégats de type $GdO(CaO)_m^+$ ont un temps de vie plus faible que celle des espèces mixtes bore-calcium-oxygène.

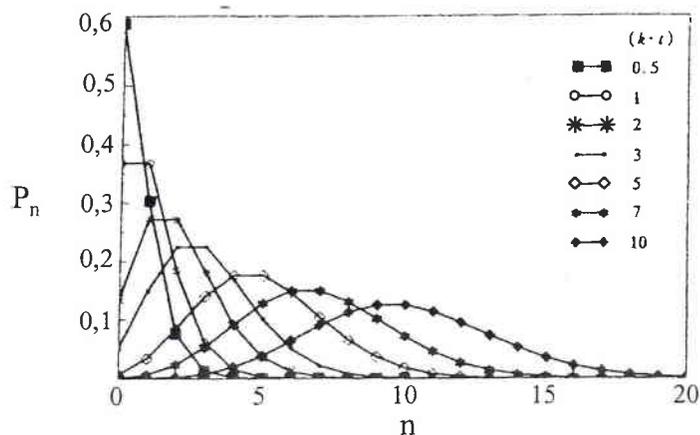
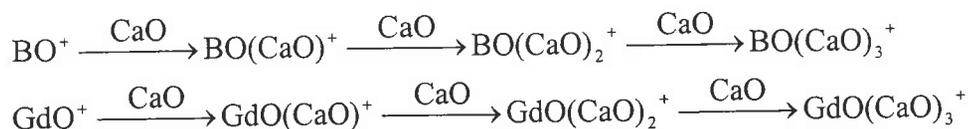


Figure 5 : Distribution de Poisson théorique (d'après **Zhang, 97**)

Le mécanisme de formation de ces deux familles est identique et résulte de l'agrégation d'entités neutres CaO sur les ions précurseurs GdO^+ et BO^+ .



Ce mécanisme a déjà été proposé par Gibson (**Gibson, 95**) dans le cas de l'ablation de différents oxyde de lanthanide. Cet auteur a suggéré que les agrégats de type Ln_xO_y^+ étaient formés par addition successives de neutre Ln_2O_3 sur les ions précurseurs Ln^+ et LnO^+ .

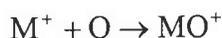
Formation des ions précurseurs BO^+ et GdO^+

D'après l'étude de Andrew sur les oxydes de lanthanide, la formation de l'ion précurseur GdO^+ peut avoir trois origines dont deux font intervenir le composé métallique M, neutre ou chargé positivement que l'oxygène moléculaire oxyde (**Willson, 99**). Dans nos travaux, l'oxygène peut, soit être issu de l'ablation de la cible d'oxoborate, soit provenir de l'oxygène résiduel dans la cellule d'analyse du FTICRMS. Les deux premières voies de formation ont déjà été démontrées par Maunit *et al.* pour les oxydes de fer (**Maunit, 96**) et peuvent s'appliquer à l'oxyde de bore BO^+ .

- ◆ Photoionisation de l'oxyde neutre MO



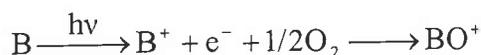
- ◆ Oxydation de l'ion élémentaire M^+ produit par ablation laser



- ◆ Oxydation du neutre M associée à la libération d'un électron, cette réaction appelée chemiionisation est spontanée pour la plupart des lanthanides (Ce, Pr, Nd, Sm et Gd) (**Cockett, 91**).

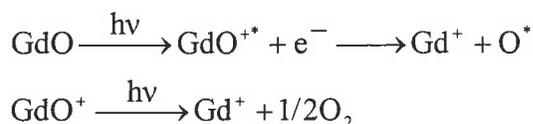


L'énergie d'ionisation élevée de BO (13,3eV) (**Asano, 88**) est peu favorable à l'ionisation dans le plasma de l'oxyde neutre BO. L'oxydation du bore ionisé semble donc plus probable. Toutefois, l'énergie d'ionisation du bore (tableau 1) étant plutôt élevée (8,3eV) la formation de B^+ nécessite la mise en jeu de processus à 2 photons.



La formation de l'ion précurseur GdO^+ est plus ambiguë. En effet, l'énergie d'ionisation de l'élément gadolinium et de l'oxyde de gadolinium sont proches (6,1 et 6,7eV respectivement) et ne permettent pas de déterminer le mécanisme de formation de GdO^+ . Néanmoins à faible irradiance laser, le cation Gd^+ n'apparaît pas sur le spectre de masse tandis que GdO^+ est toujours détecté. La détection de l'ion GdO^+ n'est donc pas exclusivement liée à la formation de Gd^+ . L'ion précurseur GdO^+ semble provenir de l'association de ces trois mécanismes. Toutefois, les observations faites à faible irradiance, conduisent à limiter la participation du deuxième mécanisme (oxydation de l'ion Gd^+).

A forte énergie, il est possible d'imaginer que les neutres MO et les ions MO^+ se dissocient sous l'effet de l'énergie photonique pour former l'ion correspondant M^+ selon le mécanisme suivant :



Ce mécanisme permet d'expliquer la détection de Gd^+ de façon majoritaire à irradiance importante. L'abondance de cet ion est donc due à la dissociation du neutre GdO . Ce mécanisme pourrait être appliqué à BO^+ . En effet, Peiris *et al.* ont montré qu'à forte irradiance, l'ion BO^+ se dissocie selon la relation suivante (Peiris, 97) :



La faible abondance des agrégats de type $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$ à forte irradiance ($I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$) peut être due à la dissociation de l'ion précurseur BO^+ . Toutefois les énergies d'ionisation élevées des espèces du bore entraîne un échange de charge du bore vers les espèces neutres présentes dans le plasma.

La formation de l'entité neutre CaO est aisée de part sa faible enthalpie de formation ($-634,9 \text{kJ.mol}^{-1}$). Toutefois son énergie de dissociation (3,99eV) limite son temps de vie dans le nuage gazeux et réduit par la même les processus agrégatifs. L'énergie de dissociation peu élevée de CaO semble donc expliquer le faible degré d'agrégation observé pour les agrégats faisant intervenir l'oxyde de calcium neutre soit $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$ et $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$.

	$E_{\text{dissociation}}$ (eV)	Energie d'ionisation (eV)
B-O	6,41 (Srivastava, 76)	13,3 (Asano, 88)
B-O ⁺	3,60	
B		8,3 (Lide, 92)
Gd-O	7,42 (Smoes, 69)	5,8 ± 0,2 (Jackson, 02)
Gd-O ⁺	7,6 (Chandrasekharaiah, 89)	
Gd		6,1 (Lide, 92)
Ca-B		
Ca-O	3,99 (Uy, 70)	6,6 (Dalleska, 94)

Tableau 1 : Energie de dissociation et potentiel d'ionisation des motifs constituant les agrégats ionisés

En plus des ions Ca⁺, CaO⁺ et CaOH⁺, le calcium est présent dans de nombreux ions détectés par LA-FTICRMS à 193nm. En effet, les agrégats ionisés de rapport m/z = 96 et 265 proviennent également de l'agrégation du motif CaO sur un cation, pour former les ions Ca(CaO)⁺ et (CaO)₃(B₂O₃)BO⁺, respectivement. Les espèces majoritairement représentées sur l'empreinte spectrale sont donc le gadolinium et le calcium.

Pour conclure, la majorité des espèces détectées par LA-FTICRMS résultent de l'agrégation d'entités générées par l'ablation laser de la cible de GdCOB. Ces processus d'agrégation ont lieu dans le plasma suite à l'ablation/ionisation laser de la pastille de GdCOB, on peut alors raisonnablement penser qu'ils ont également lieu lors de la croissance de films minces de GdCOB par PLD.

b. Ions négatifs

En mode de détection négatif, à forte irradiance $I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$, seul l'ion BO₂⁻ (m/z = 43) est détecté par LA-FTICRMS. A irradiance plus faible $I = 5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, le spectre de masse présente un pic majoritaire à m/z = 169 ainsi qu'une série d'ions dont le rapport m/z est compris entre 125 et 162 (figure 6). Ces ions sont constitués d'entités neutres, agrégés sur un ion précurseur, BO₂⁻ ou OH⁻.

L'agrégat $K(B_2O_3)BO_2^-$ se distingue des autres ions par la présence du potassium qui provient d'une pollution de surface. Cette pollution a déjà été également observée lors de l'analyse du même échantillon en mode de détection positif, l'ion K_2Cl^+ était alors détecté.

Comme en mode de détection positif, l'empreinte spectrale du GdCOB en mode de détection négatif présente des ions issue de l'agrégation d'entités neutres sur un ion précurseur. L'ion BO_2^- ($m/z = 43$) est détecté et fait partie, avec OH^- des ions précurseurs. Leur formation, comme nous l'avons vu dans le chapitre I peut avoir trois origines.

Formation des ions BO_2^-

Un grand nombre d'ions négatifs sont constitués du neutre B_2O_3 qui, par conséquent doit avoir une densité numérique importante au sein du plasma. La formation de BO_2^- peut donc résulter de la dissociation de cette entité neutre par collision avec un électron pour former l'ion BO_2^- et le neutre BO.



Cette hypothèse est confirmée par la présence du neutre BO dans deux agrégats ionisés.

De plus, les affinité électronique des oxydes de bore (BO et BO_2), respectivement (2,5eV, **Bagarat'yan, 79** et 4,32eV, **Wenthold, 97**) sont favorables à l'ionisation du dioxyde plutôt que de BO.

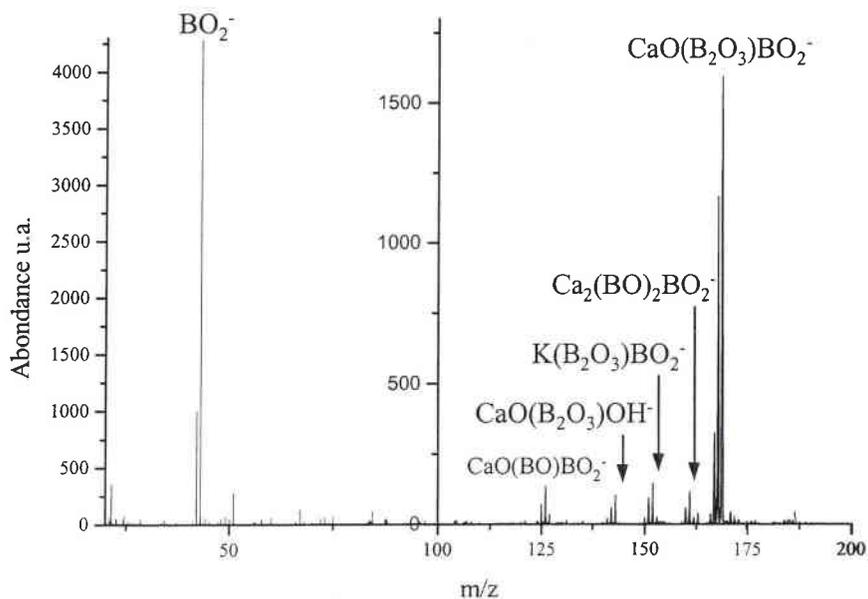


Figure 6 : Spectre de masse en mode de détection négatif d'une pastille de GdCOB ($\lambda = 193\text{nm}$, $I = 5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$).

Outre l'oxyde de bore et BO_2^- détecté quelle que soit l'énergie laser, l'irradiance optimale à la formation d'ions négatifs est égale à $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$.

c. Conclusion

Les investigations menées à 193nm ont permis d'identifier une partie des espèces constituantes du plasma. De plus, les travaux effectués sur le GdCOB massif ont mis en évidence une gamme irradiance favorable à la formation des agrégats ionisés. Cette irradiance optimale est comprise entre $5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$.

L'analyse de l'oxoborate massif en mode de détection positif permet de conclure à la présence de gadolinium et d'oxyde de gadolinium dans le plasma généré par l'interaction d'un faisceau laser excimère (aussi utilisé lors de la croissance de couches mince par PLD) et la surface de l'oxyde complexe. L'étude du même composé en mode de détection négatif apporte des informations complémentaires et met en évidence des neutres constitués d'oxygène et de bore, BO et B_2O_3 . Le CaO est observé sur l'empreinte spectrale consécutive à l'analyse par LA-FTICRMS du GdCOB quelle que soit le mode de détection.

Ces neutres Gd, GdO, BO, B_2O_3 et CaO sont donc présents dans le plasma lors du dépôt de GdCOB par laser pulsé. Toutefois, il est possible de les rencontrer sous forme d'oligomères de type Gd_n . De plus, l'ablation laser sous atmosphère réactive d'oxygène est favorable à la formation de neutre oxygénés (**Chaoui, 98**). Les espèces oxygénées sont donc sans doute majoritaire lors de l'élaboration des films minces de GdCOB par PLD à 193nm.

2. Etude des ions formés à 355nm

Dans cette seconde partie, l'oxoborate de gadolinium et de calcium massif est analysé par spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser à une longueur d'onde de 355nm. Deux types d'échantillonnages ont été étudiés : une pastille de GdCOB massive et une pastille de GdCOB massive utilisée au préalable pour un dépôt de film mince par PLD à 193nm. Ainsi, une étude comparative est menée entre les ions détectés en mode de détection positif et négatif lors de l'ablation laser à 355nm du matériau massif de GdCOB et les ions obtenus après cette même ablation laser à 355nm du matériau massif de GdCOB pré-ablaté à 193nm. De cette façon, les effets d'une modification de la surface induites par l'ablation laser à

193nm de la cible, dans les conditions de dépôt par PLD, pourront être étudiées par spectrométrie de masse.

a. Cible de GdCOB

i. Ions positifs

Pour une irradiance proche de 10^8W.cm^{-2} le spectre de masse obtenu en mode de détection positif présente un ion majoritaire à $m/z = 40$, Ca^+ et des ions d'intensité moindre jusqu'à un rapport $m/z = 228$. Outre quelques ions relatifs aux pollutions de surface tel que K_2Cl^+ ($m/z = 111$), l'empreinte spectrale obtenue à 355nm pour une pastille de GdCOB (figure 7) présente le même type d'ions que celle obtenue à 193nm. Toutefois bien que les deux familles, $\text{BO}(\text{CaO})_n^+$ et $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$ soient observées, leur intensité est bien moins importante lorsque la longueur d'onde augmente. Nous pouvons également noter une différence de degré d'agrégation pour ces deux types d'ions. Les espèces mixtes bore-calcium-oxygène présentent le même degré d'agrégation aux deux longueurs d'onde étudiées (n varie toujours de 0 à 3). Par contre, l'agrégation de CaO sur GdO^+ est limitée à un neutre à 355nm alors que nous pouvons compter jusqu'à trois neutres CaO adduits sur l'oxyde de gadolinium à la longueur d'onde de 193nm.

De même qu'à 193nm, à 355nm l'ion Gd^+ est plus intense que GdO^+ à forte irradiance ($I > 10^8 \text{W.cm}^{-2}$) alors que leur distribution en abondance est inversée à plus faible irradiance. L'ion Gd^+ a deux origines, soit il est directement issu de l'échantillon ablaté soit il est formé par dissociation de l'ion GdO^+ . Cette seconde origine permet d'expliquer l'inversion de la distribution en abondance des ions Gd^+ et GdO^+ au delà de 10^8W.cm^{-2} . En effet, l'excès d'énergie à forte irradiance autorise la dissociation de GdO^+ qui forme alors Gd^+ , comme nous l'avons déjà montré lors de l'étude à 193nm.

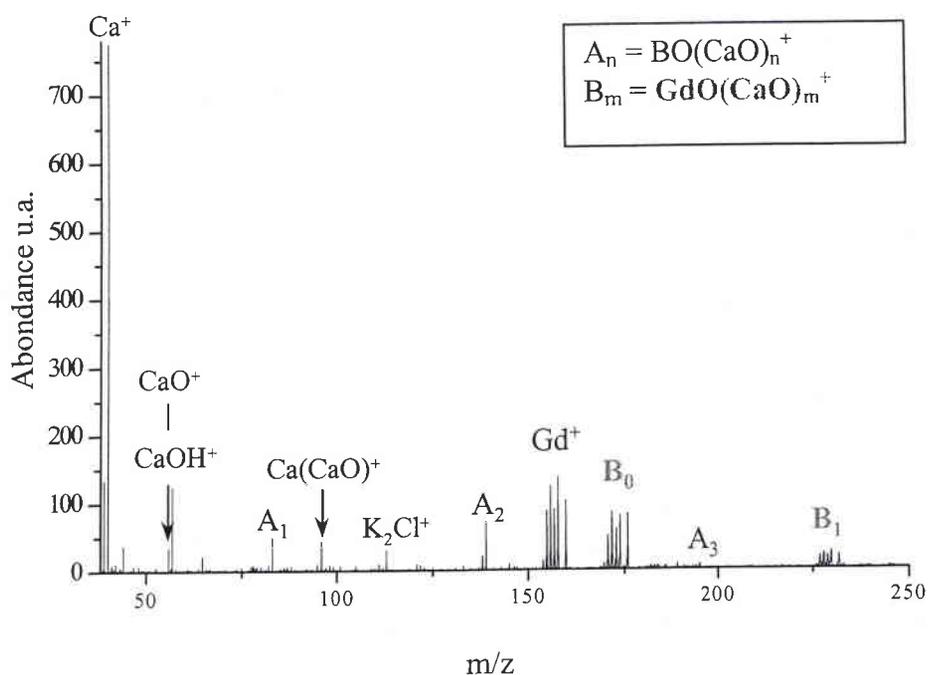


Figure 7 : Spectre LA-FTICRMS en mode de détection positif ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^8\text{W.cm}^{-2}$) de GdCOB massif

Pour une irradiance plus faible ($I < 10^8\text{W.cm}^{-2}$) ou plus forte ($I > 10^8\text{W.cm}^{-2}$) le cation Ca^+ est toujours majoritaire. Les ions Gd^+ ($m/z = 158$) et GdO^+ ($m/z = 174$) sont également détectés mais présentent une intensité plus faible, les agrégats d'oxyde mixte, quant à eux, ne sont plus détectés par LA-FTICRMS.

Par conséquent, seul un domaine d'irradiance permet d'observer les agrégats d'oxydes mixtes pour une énergie laser déposée à la surface de la pastille de GdCOB proche de 10^8W.cm^{-2} . Néanmoins, même à cette irradiance optimale l'intensité relative des agrégats ionisés par rapport à l'ion Ca^+ est relativement faible en comparaison de sa valeur à 193nm dans les mêmes conditions d'analyse par spectrométrie de masse.

L'ablation laser à 355nm des pastilles de GdCOB génère donc peu d'ions et d'agrégats même à forte irradiance. Ce comportement peut être expliqué par :

- ◆ La faible absorbance à 355nm du matériau analysé (figure 2). Le matériau analysé absorbe donc une faible proportion du faisceau laser qui génère alors peu d'espèces ionisées limitant ainsi les processus d'agrégations.

- ◆ La faible énergie des photons (3,5eV à 355nm contre 6,4eV à 193nm) nécessite la mise en jeu de processus multiphotoniques notamment pour la formation de l'ion B^+ qui requière une énergie de 8,3eV (soit 3 photons). Ainsi l'abondance des agrégats $BO(CaO)_n^+$ est limitée par la faible quantité d'ions précurseurs BO^+ . L'énergie des photons à 355nm ne serait donc pas suffisante pour permettre la formation des ions précurseurs d'une part, et l'agrégation des entités de CaO sur ces mêmes ions d'autre part.

En accord avec les spectres d'absorption du GdCOB massif et les mécanismes de formation des ions proposés précédemment, l'ablation laser de GdCOB massif à 355nm est peu favorable à la formation d'ions et d'agrégats ionisés positifs.

ii. Ions négatifs

L'analyse d'une pastille de GdCOB par LA-FTICRMS en mode de détection négatif permet d'observer l'ion BO_2^- quelle que soit l'irradiance du faisceau laser. Contrairement aux observations faites lors de l'analyse à une longueur d'onde plus courte aucun agrégat contenant du calcium tel que $CaO(BO)BO_2^-$ et $CaO(B_2O_3)BO_2^-$ n'est pas mis en évidence sur les spectres de masse à 355nm.

De la même façon qu'en mode de détection positif, la faible absorbance du matériau et l'énergie des photons à 355nm limitent la formation agrégats ionisés. En effet, la faible quantité d'énergie absorbée par l'échantillon restreint la quantité d'ions générés dans le plasma.

iii. Conclusion

L'ablation laser à 355nm de GdCOB massif génère peu d'ions et d'agrégats ionisés tant en mode de détection positif que négatif. Bien que les ions ne représentent qu'une petite partie du plasma, la faible quantité d'ions détectés par spectrométrie de masse nous laisse penser que peu d'espèces neutres sont également produites. Ainsi, l'ablation du GdCOB à 355nm génère un plasma qui n'est pas adapté à la technique de dépôt par laser pulsé. L'absorbance

du composé d'intérêt et l'énergie par photon plus faibles à 355nm qu'à 193nm permettent d'expliquer ce comportement.

b. Cible de GdCOB pré-ablatée à 193nm

Comme nous l'avons déjà précisé, la cible analysée dans cette partie a été utilisée pour l'élaboration d'un film mince de GdCOB par PLD à l'aide d'un laser excimère ArF à 193nm. Dans cette partie, la région pré-ablatée à 193nm sous atmosphère d'oxygène est étudiée par spectroscopie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser à 355nm.

i. Ions positifs

En mode de détection positif à 355nm, l'empreinte spectrale obtenue par LA-FTICRMS de la cible de GdCOB pré-ablatée à 193nm selon les conditions de dépôt par PLD est fonction de l'irradiance du faisceau laser. Exceptés les ions Gd^+ , GdO^+ et Ca^+ qui sont formés quelle que soit l'irradiance, la détection des agrégats ionisés est fonction de ce paramètre laser. Ainsi quatre régimes d'énergie laser se distinguent :

- ◆ A faible irradiance ($I \leq 2 \times 10^6 W.cm^{-2}$), les agrégats d'oxydes mixtes ne sont pas observés, seuls Gd^+ , GdO^+ et Ca^+ sont détectés ;
- ◆ Pour une irradiance comprise entre 2×10^6 et $10^7 W.cm^{-2}$ l'espèce mixte $GdO(CaO)^+$ est le seul agrégat ionisé observé ;
- ◆ Pour une irradiance comprise entre 10^7 et $10^9 W.cm^{-2}$ des agrégats mixtes oxygénés de gadolinium-calcium, $GdO(CaO)_m^+$ $m = 0-3$ et de bore-calcium, $BO(CaO)_n^+$ $n = 1-3$ sont détectés ;
- ◆ Enfin, à forte irradiance $I \geq 10^9 W.cm^{-2}$ les agrégats contenant du gadolinium ne sont plus présents sur le spectre de masse alors que les oxydes de bore-calcium subsistent. Cette irradiance, il faut le noter est supérieure à celles communément utilisées en PLD.

L'empreinte spectrale en masse consécutive à l'ablation/ionisation laser à 355nm de GdCOB massif pré-ablaté à 193nm (figure 8) est semblable à celle observée pour une pastille de GdCOB analysée à 193nm. Toutefois l'abondance relative des ions est faible.

De même que lors de l'analyse à 355nm de la pastille de GdCOB vierge, l'ion GdO^+ est moins intense que l'ion Gd^+ à forte irradiance ($I > 8 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$). Toutefois, la valeur d'irradiance frontière en dessous de laquelle le signal du gadolinium est moins intense que celui de l'oxyde de gadolinium est un peu plus faible pour une pastille pré-ablatée à 193nm. Cette différence d'énergie nécessaire à l'ablation de l'ion élémentaire Gd^+ est attribuée à la modification de surface induite par la pré-ablation à 193nm.

De plus, la distribution en abondance des agrégats ionisés de la famille $\text{GdO}(\text{CaO})_m^+$ est différente de celle observée à 355nm pour la pastille de GdCOB vierge. L'agrégat ionisé $\text{GdO}(\text{CaO})^+$ est aussi intense que l'ion pour lequel $m = 0$, GdO^+ tandis que son abondance était trois fois moins importante pour la pastille vierge. Ce comportement s'explique soit par une modification physico-chimique de l'échantillon suite à son ablation laser à 193nm soit par une forte stabilité de l'agrégats ionisés $m = 1$. L'étude du GdCOB massif à 193 et 355nm permet d'écarter la dernière hypothèse, en effet, nous n'avons pas observé de stabilité remarquable pour l'agrégat ionisé concerné lors de l'étude d'une pastille vierge. De plus, cette augmentation de l'abondance relative de $\text{GdO}(\text{CaO})^+$ est uniquement observée pour une irradiance inférieure à $4 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$. Ce comportement peut donc être expliqué par la désorption d'un constituant de la surface de la pastille pré-ablatée à 193nm.

L'ablation laser du GdCOB à 193nm entraîne donc une modification de la surface de la pastille. En effet, un inconvénient majeur de la PLD est la modification de la topographie et de la composition chimique de la surface de la cible soumise aux tirs laser répétés (**Lichtenwalner, 93**). En fonction des matériaux et des conditions d'ablation cette évolution est plus ou moins importante.

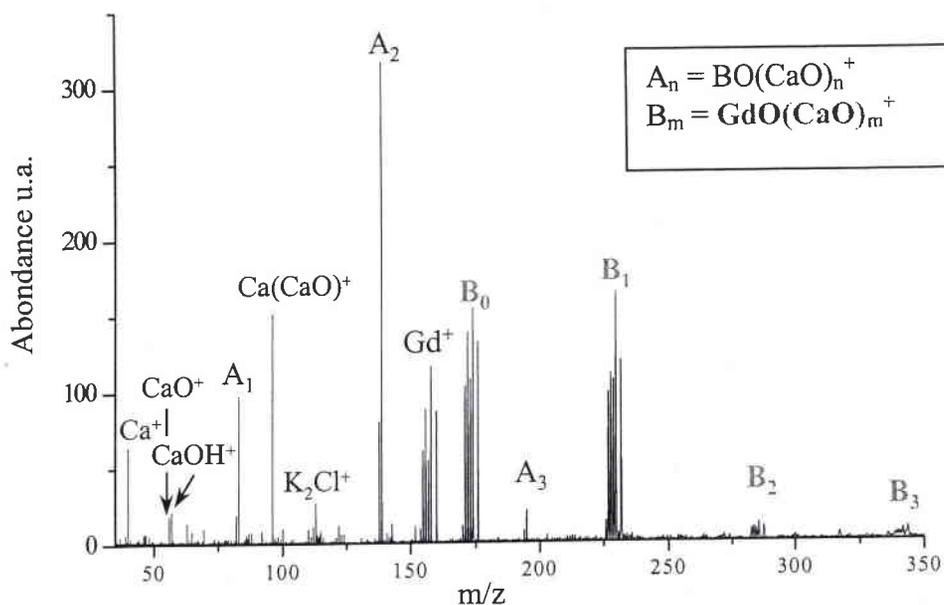


Figure 8 : Spectre FTICRMS en mode de détection positif ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$) de GdCOB massif pré-irradié à 193nm sous atmosphère d'oxygène

ii. Ions négatifs

L'analyse d'une pastille de GdCOB pré-ablatée à 193nm par LA-FTICRMS en mode de détection négatif permet d'observer l'ion BO_2^- quelle que soit l'irradiance du faisceau laser. De la même façon que pour les pastilles de GdCOB non ablatées, aucun agrégat mixte calcium-bore-oxygène tel que $\text{CaO}(\text{B}_2\text{O}_3)\text{BO}_2^-$ n'est mis en évidence sur les spectres de masse obtenus à 355nm.

iii. Conclusion

L'analyse par LA-FTICRMS à 355nm d'une pastille de GdCOB pré-ablatée à 193nm sous atmosphère d'oxygène révèle une empreinte spectrale en mode de détection négatif identique à celle obtenue lors de l'analyse de pastille vierge. Toutefois en mode de détection positif, il est important de noter l'intense participation de l'agrégat ionisé $\text{GdO}(\text{CaO})^+$ à des irradiances faibles. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption d'espèces contenant du calcium à la surface du GdCOB.

III. Caractérisation des films minces de GdCOB obtenus par PLD

A. Synthèse des films minces de GdCOB par PLD

La synthèse de films minces de GdCOB qui a débuté au sein du laboratoire L.S.M.C.L. en 2000 est actuellement poursuivie afin d'obtenir des films minces présentant de bonnes caractéristiques structurales, chimiques et morphologiques, nécessaire à l'obtention de structures guides d'onde possédant des propriétés intéressantes en optique non linéaire. Le choix de la méthode de synthèse s'est tournée vers la PLD. Cette technique est reconnue pour permettre le contrôle de la stœchiométrie lors du transfert entre la cible et le substrat. Au vu de la complexité chimique du matériau, cette technique semble particulièrement adaptée à la croissance de films minces de GdCOB. De plus, cette méthode a récemment montré son efficacité pour la croissance de films minces de bonne qualité pour des applications optiques (guide d'onde actif ou couche à effet laser) tel que : KTiOPO_4 (KTP) sur saphir ou quartz (Wang, 98), Nd:YAG sur silicium ou sur monocristal de YAG (Ezaki, 95).

La croissance des films minces de GdCOB à la longueur d'onde de 193nm a été motivée par la bande d'absorption importante dans ce domaine de l'ultraviolet (cf. § II, figure 3). De plus, les résultats obtenus lors des investigations en spectrométrie de masse présentés précédemment confirment le choix de cette longueur d'onde.

En effet, les études préalables menées sur la cible de GdCOB à différentes longueur d'onde ($\lambda = 193$ et 355nm) mettent en évidence un comportement spécifique du matériau à 193nm qui se caractérise par la formation de nombreux ions et agrégats ionisés. L'empreinte spectrale obtenue par LA-FTICRMS à 193nm est caractéristique d'un plasma contenant un grand nombre d'agrégats ionisés et par la même une forte densité d'entité neutre. Ce genre de nuage gazeux est adapté à la croissance de GdCOB par déposition par laser pulsé à cette longueur d'onde. De plus, l'analyse du GdCOB massif à 193nm montre une gamme d'énergie laser optimale comprise entre 5×10^7 et 10^8W.cm^{-2} . C'est pourquoi les dépôts de films minces de GdCOB sont effectués à une irradiances de $8 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$. Les autres caractéristiques du laser utilisés pour la croissance des couches de GdCOB par PLD sont présentées dans le tableau 2.

Longueur d'onde	193nm
Temps de pulse	23ns
Cadence de tir	5Hz
Diamètre du faisceau laser	1mm×3mm
Diamètre du faisceau sur la cible	1mm×2mm
Energie maximale par impulsion laser	100mJ
Profil du faisceau	Rectangulaire

Tableau 2 : Caractéristiques du faisceau laser excimère ArF

Une étude préalable a permis de déterminer les paramètres de dépôt les plus appropriés à la croissance de GdCOB stœchiométrique de bonne qualité cristalline (**Chety, 00**). Pour cela, l'influence de la pression d'oxygène, de la température de dépôt et la distance cible-substrat sur la qualité du film a été suivie par diverses techniques d'analyses physico-chimiques. Ces investigations ont conduit au choix des paramètres proposés dans le tableau 3.

Cible	GdCa ₄ O(BO ₃) ₃
Substrat	SiO ₂ /Si
Distance cible-substrat	3cm
Température du substrat	650°C
Rotation de la cible	5t.min ⁻¹
Pression d'oxygène	0,3mbar
Temps de dépôt	2h
Temps de refroidissement	1h

Tableau 3 : Paramètres de croissance du GdCOB par PLD

Les films minces de GdCOB élaborés selon les conditions décrites dans le tableau 3 sont analysés par diverses techniques physico-chimique, diffraction des rayons X, microscopie optique et spectroscopie par retrodiffusion élastique des ions afin de déterminer leurs qualités cristalline et morphologique ainsi que leur composition chimique.

B. Propriétés physico-chimiques des films minces de GdCOB élaborés par PLD

Outre la spectrométrie de masse, les films minces de GdCOB élaborés par PLD ont été étudiés par trois techniques d'analyse physico-chimique. De cette façon, la microscopie optique, la spectroscopie par retrodiffusion élastique d'ions : Rutherford Backscattering spectrometry (RBS), et la diffraction des rayons X nous informent respectivement sur la morphologie, la composition chimique et la cristallinité des films minces obtenus.

La micrographie optique d'un film de GdCOB/SiO₂/Si, réalisé à 650°C et sous 0,5 mbar d'oxygène pendant 3 heures (film A) est donnée sur la figure 9. La surface de ce film présente une faible rugosité et peu de gouttelettes, ce qui est indicatif de conditions d'ablation bien maîtrisées.

Le spectre RBS (figure 10) obtenu pour ce même film est en accord avec ce résultat et nous a permis de calculer deux grandeurs par l'intermédiaire de la simulation de RUMP :

- ◆ l'épaisseur du film par le biais de la largeur des pics, $e = 120\text{nm}$;
- ◆ le rapport Ca/Gd par l'intermédiaire du rapport de la hauteur des pics attribués au calcium et au gadolinium. De cette façon, Ca/Gd est égale à 3,8.

La stœchiométrie du calcium et du gadolinium dans le film mince est donc respectée. Les pics du calcium et du gadolinium ne présentent pas d'élargissement de leur base vers les basses énergie, ce qui confirme la très faible rugosité de surface due à la quasi absence de gouttelettes.

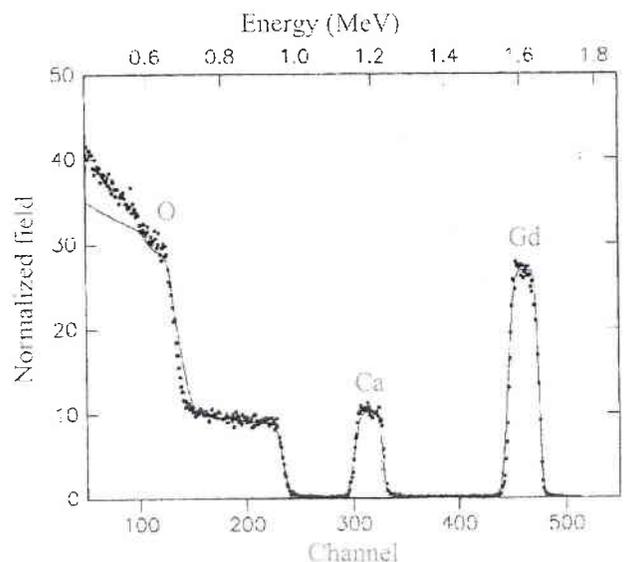
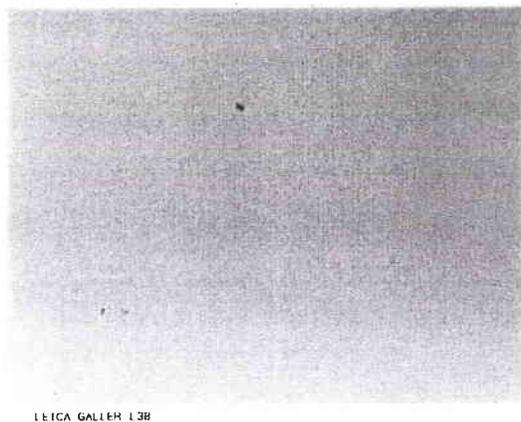


Figure 9: micrographie optique du film A

Figure 10 : spectre RBS du film A.

La structure cristalline des films minces de GdCOB est étudiée par diffraction des rayons X (XRD). La mesure est menée à l'aide de la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($1,54052\text{\AA}$) en mode Bragg-Brentano, dans une gamme d'angle 2θ allant de 10 à 65° . Les films minces élaborés à 650°C selon les conditions du tableau 3 ne sont pas cristallisés. Afin d'améliorer leurs qualités cristallographiques, les films subissent un traitement thermique à 850°C sous atmosphère d'oxygène pendant 24h. Le diagramme XRD du film A qui a subi ce recuit montre une structure polycristalline non texturée (figure 11). Tous les pics peuvent être indexés selon les caractéristiques structurales du GdCOB massif. De ce fait nous pouvons confirmer la croissance de film mince de GdCOB par la méthode par laser pulsé.

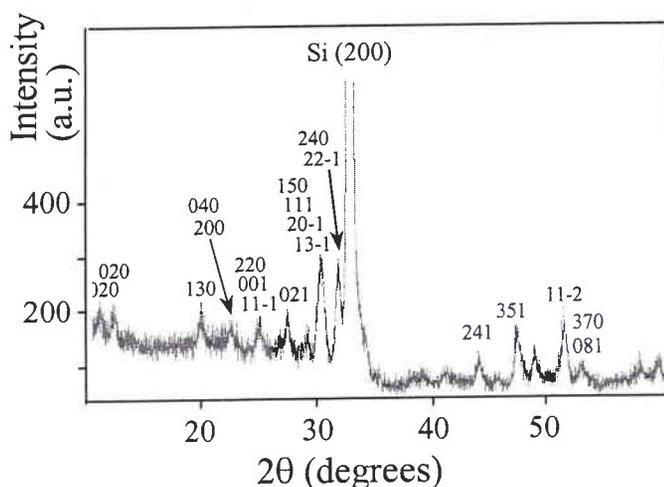


Figure 11 : Diagramme de diffraction des rayons X du film A recuit à 850°C pendant 24h sous atmosphère d'oxygène

Des couches minces stœchiométriques, polycristallines et monophasées de GdCOB peuvent donc être obtenues par PLD sous $0,3\text{mbar}$ d'oxygène, à 650°C et suivi d'un recuit à 850°C sous atmosphère d'oxygène pendant 24 heures. Les propriétés optiques de films minces ainsi élaborés sur un substrat de silicium recouvert de silice ont été étudiées. Le comportement guidant a été mis en évidence par l'excitation de deux modes guidés TE et TM pour un film de 800nm d'épaisseur (Essahlaoui, 02).

C. Analyse des films minces de GdCOB par LA-FTICRMS

Les films minces élaborés par PLD à 193nm selon les conditions décrites dans le tableau 3 sont analysés par FTICRMS couplé à un faisceau laser de longueur d'onde 355nm.

1. En mode de détection positif

Outre les ions généralement rencontrés lors de l'étude de GdCOB massif, Gd^+ , GdO^+ , $BO(CaO)_2^+$ et $GdO(CaO)^+$, l'analyse par LA-FTICRMS de films minces de GdCOB élaborés par PLD sur un substrat de SiO_2/Si (figure 12) mène à la détection d'ion W^+ ($m/z = 182, 183, 184, 186$) et WC^+ ($m/z = 194, 195, 196, 198$). Au cours des analyses menées sur des pastilles de GdCOB avant et après leur utilisation pour la croissance de film par PLD, ces ions contenant du tungstène n'ont jamais été observés. Une pollution est donc responsable de leur détection sur l'empreinte spectrale des couches minces de GdCOB élaborés par PLD. Ces impuretés semblent provenir du traitement thermique subit d'une part par le substrat de silicium (24h à 920°C) pour le recouvrir de silice et par le film A (24h à 850°C) d'autre part.

Les pics observés aux rapports $m/z = 79, 87$ et 92 sont dus à la seconde harmonique des fréquences des ions Gd^+ ($m/z = 158$), GdO^+ ($m/z = 174$) et W^+ ($m/z = 184$). L'utilisation de potentiels de piégeage élevés (-2V) permet de piéger un plus grand nombre d'ions. Toutefois la présence de façon abondante d'ions de fréquence ω_a augmente la formation de signaux de fréquence $2\omega_a$ et contribue donc à la détection de la seconde harmonique de ces fréquences (Marshall, 90).

L'empreinte spectrale du film mince en mode de détection positif présente donc le même type d'ions que celle du matériau massif.

Comparativement aux observations faites sur les échantillons massifs, la faible intensité des agrégats de type $BO(CaO)_n^+$ semble refléter un déficit en bore des films minces par rapport à la pastille. Au contraire les espèces oxydées du calcium sont présentes sous trois formes, CaO^+ , $CaOH^+$ et enfin au sein des agrégats mixtes avec GdO^+ et dans une moindre mesure à BO^+ . L'absence de Ca^+ est due à l'éjection de cet ion pendant la séquence d'acquisition du spectre de masse.

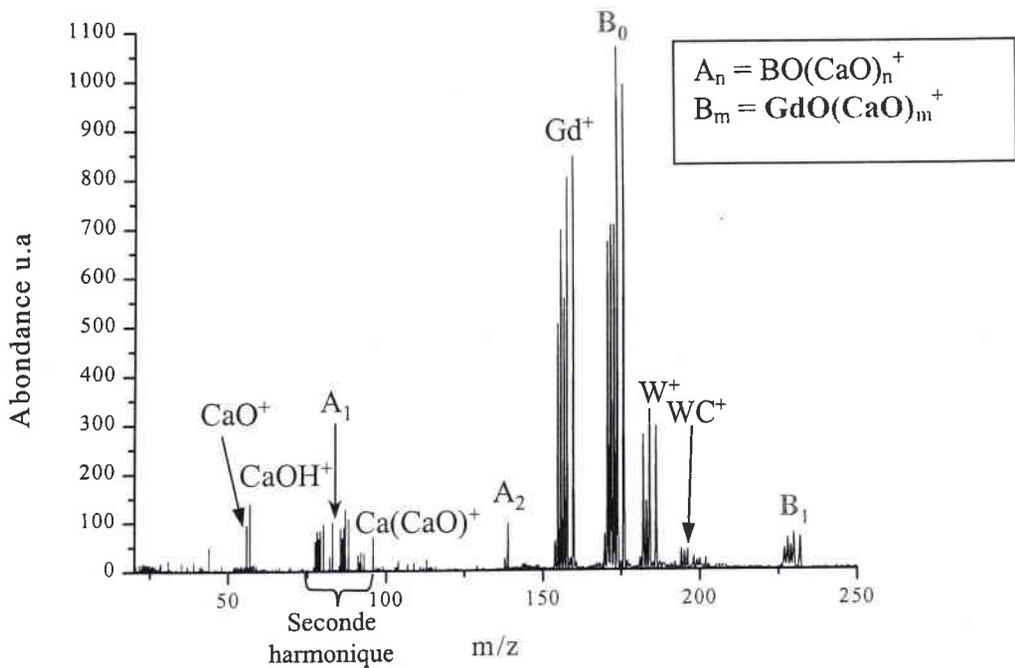


Figure 12 : Spectre LA-FTICRMS en mode de détection positif d'un film de GdCOB élaboré par PLD ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 2 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, éjection des ions Ca^+)

L'évolution de l'empreinte spectrale en fonction de l'irradiance est semblable à celle observée pour le matériau massif. L'ion GdO^+ est plus intense que Gd^+ quand l'irradiance est inférieure à $4 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, cette distribution s'inverse lorsque l'irradiance augmente par la décomposition des composés oxygénés de la même façon que ce qui avait été observé pour le matériau massif.

2. En mode de détection négatif

L'empreinte spectrale consécutive à l'ablation/ionisation laser des films minces de GdCOB à 355nm présentent deux types d'ions à très forte irradiance, $I = 5 \times 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$ (figure 13b) :

- ◆ Un ion BO_2^- ($m/z = 43$) caractéristique du film mince
- ◆ Des ions Si_x^- qui s'étendent de $m/z = 28$ pour $x = 1$ à $m/z = 140$ pour $x = 5$. Ces agrégats sont dus à l'utilisation d'un substrat de silicium recouvert de silice SiO_2/Si . La couche de silice qui a une épaisseur proche de 500nm est détruite par le faisceau

laser à forte irradiance. Ainsi, le substrat de silicium peut être ablaté et conduit alors à la formation d'ions de type Si_x^- de la même façon que ce qui est observé pour le carbone (Jiao, 93).

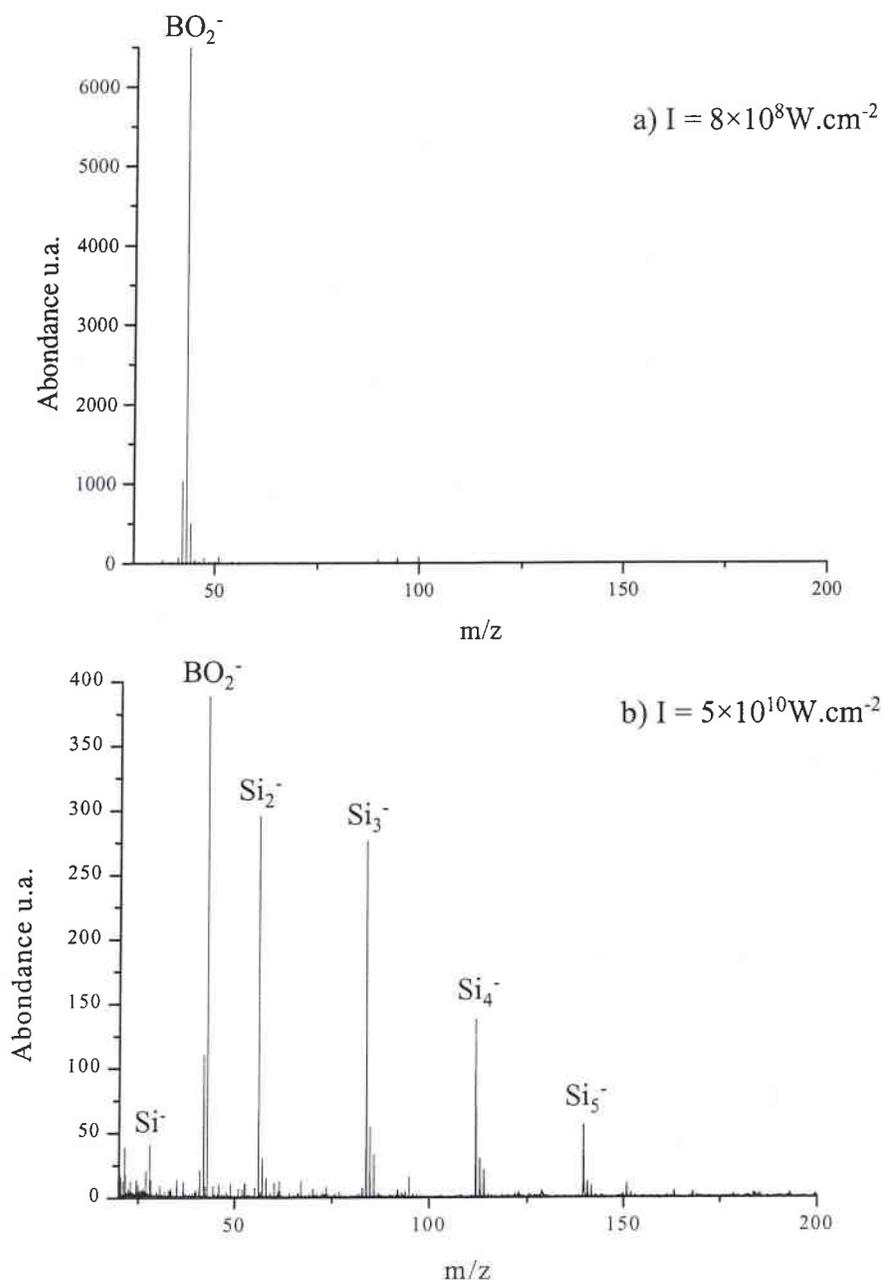


Figure 13 : Spectre LA-FTICRMS en mode de détection négatif d'un film de GdCOB élaboré par PLD ($\lambda = 355\text{nm}$, a) $I = 8 \times 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$, b) $I = 5 \times 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$)

L'analyse des mêmes échantillons à plus faible irradiance ($I < 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$) présente une empreinte spectrale beaucoup plus pauvre. En effet, seul l'ion BO_2^- ($m/z = 43$) est détecté. Contrairement aux résultats obtenus à forte irradiance, les ions caractéristiques du substrat ne sont plus détectés sur le spectre de masse consécutif à une ablation à plus faible énergie laser. L'énergie du faisceau laser n'est pas suffisamment élevée pour détruire totalement le film mince de GdCOB qui recouvre le substrat.

Le spectre de masse à une irradiance de $8 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ (figure 13a) est donc représentatif du film mince de GdCOB.

L'analyse du film mince de GdCOB à 355nm en mode de détection négatif présente donc la même empreinte spectrale que le GdCOB massif si l'on exclu bien entendu les ions spécifiques au substrat.

IV. Conclusion

L'étude du GdCOB massif par LA-FTICRMS à 193nm nous a permis de conclure à la présence dans le plasma des neutres CaO, Gd, GdO, B_2O_3 et BO sous forme de monomères ou d'oligomères. Les éléments constitutifs des films de GdCOB sont donc tous présents dans le plasma d'ablation sous forme d'oxyde. L'élaboration des films minces sous atmosphère d'oxygène va donc permettre le transport du calcium, du gadolinium et du bore de la cible de GdCOB vers le substrat à recouvrir. La spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser confirme donc l'importance de l'atmosphère d'oxygène lors de la croissance de films minces d'oxyde par PLD afin de conserver la stœchiométrie du matériau. Toutefois, une partie des entités neutres au sein du plasma peut se recondenser sur la pastille de GdCOB ablatée à 193nm lors de la croissance de films minces par PLD. L'irradiation laser à 355nm de la partie pré-ablatée à 193nm semble alors conduire à la désorption de certaines de ces entités. Il semble donc que l'ablation à 193nm sous atmosphère d'oxygène d'une cible de GdCOB entraîne la transformation chimique de la surface par recondensation d'espèces neutres oxydées pendant le dépôt sous atmosphère d'oxygène. Selon N. Chaoui, une partie (de l'ordre de 10%) de l'oxygène introduit dans l'enceinte de dépôt pour la croissance par PLD

réagit avec le plasma (**Chaoui, 99**). L'oxygène réactif semble donc conduire à l'oxydation d'atomes de calcium, de bore et de gadolinium qui se recondensent ensuite à la surface de la cible.

D'autre part, cette modification de surface influe sur le coefficient d'absorption du matériau qui n'aura donc plus les mêmes propriétés optiques après son ablation à 193nm. Nous pouvons alors penser que le GdCOB pré-ablaté absorbe une plus grande quantité du faisceau laser à 355nm que le GdCOB massif. Afin de minimiser les transformations de surface induites par l'interaction laser-matière, la cible utilisée en PLD est animée d'un mouvement de rotation dont la vitesse est adaptée à la fréquence de tir laser.

Enfin, les analyses menées à 193nm ont mis en évidence une gamme d'irradiance favorable à la formation d'agrégats ionisés comprise entre $5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$. On peut alors raisonnablement penser que le nuage gazeux généré par l'ablation laser du GdCOB dans cette gamme d'énergie est dense.

Ce comportement étant favorable à l'élaboration de films minces par déposition par laser pulsé, la longueur d'onde plus courte de 193nm est préférée. La croissance des films minces de GdCOB est effectuée à l'aide d'un faisceau laser excimère ArF de longueur d'onde 193nm d'irradiance égale à $8 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$.

L'empreinte spectrale des films minces de GdCOB obtenue par LA-FTICRMS est identique à celle du matériau massif. D'autres techniques d'analyses physico-chimiques ont permis de démontrer que les films minces obtenus par PLD sous 0,3mbar d'oxygène à 650°C et suivi d'un recuit à 850°C sous atmosphère d'oxygène pendant 24h sont stœchiométriques, polycristallins et monophasés.

La croissance de films minces d'oxoborate de calcium et de gadolinium ainsi que de GdCOB dopé par des terres rares : le néodyme et l'yttrium est poursuivie au laboratoire par Anne Roemer afin de mettre en évidence les propriétés auto-doublantes en fréquence de ce type de matériau en couche mince. Une étude préliminaire montre des résultats encourageants à la poursuite de ces travaux (**Roemer, 01**).



Bibliographie

- Aka G.**, Kahn-Harari A., Mougel F., Vivien D., Salin F., Coquelin P., Colin P., Pelenc D. Damelet J.P., *J. Opt. Soc. Am. B*, 14, 9, 1997
- Asana M.**, Kou T., *J. Chem. Thermodyn.*, 20, 1149, 1988
- Aubriet F.**, Maunit B., Muller J.F., *Int. J. Mass Spect.*, 209, 5, 2001
- Aubriet F.**, N. Chaoui, Chety R., Maunit B., Millon E., Muller J.F., *Appl. Surf. Sci.*, 186, 1-4, 282, 2002
- Chandrasekharaiah M.S.**, Gingerich K.A., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol 12, Elsevier, Amsterdam, 1989
- Chaoui N.** Thèse de l'Université de Metz, 1998
- Chaoui N.**, Millon E, Muller J.F., Ecker E., Bieck W., Migeon H.N., *Mat. Chem. And Phys.*, 59, 114, 1999
- Chety R.**, Millon E., Boudrioua A., Loulergue J.C., Dahoun A., Perrière J., *J. Mat. Chem.*, 11, 657, 2001
- Cockett M.C.R.**, Nyulászi L., Veszprémi T., Wright T.G., Dyke J.M., *J. Electron. Spect. Relat. Phenom.*, 57, 373, 1991
- Dalleska N.F.**, Armentrout P.B., *Int. J. Mass Spectro. Ion Process.*, 134 ; 203, 1994
- Essahlaoui A.**, Boudrioua A, Loulergue J.C., Chety R., Millon E., Perriere J., *Optical Material*, 19, 389, 2002
- Erzaki M.**, Kumagai H., Kobayashi K., Toyodz K., Obara M., *Jpn., J. Appl. Phys., Part1*, 34, 6838, 1995
- Gibson J.K.**, *J. Appl. Phys.*, 78(2), 1274, 1995
- Jakson G. P.**, Gibson J.K., Duckworth D.C., *Int. J. Mass Spect.*, in press
- Jiao, C. J.**, Phelps D. K., Lee S., Huang Y., Freiser B. S., *RapiFd Comm. Mass Spec.*, 7, 404, 1993
- Lide D.R.**, *Handbook of Chem. And Phys.* 10-211, 1992
- Lichtenwalner D.J.**, Aucioello O., Dat R., Kingon A.I., *J. Appl. Phys.*, 74,(12), 7494, 1993
- Lobstein N.**, Millon E., Hachimi A. Muler J.F., Alnot M., Ehrhardt J.J., *Appl. Surf. Sci.*, 89, 307, 1995

- Lu J.**, Li G., Liu J., Zhang S., Cheng Z., Chen H., *Opt Commun.*, 168, 405, 1999
- Marshall A.G.**, Verdun F.R., *Fourier transforms in NMR, optical and mass spectrometry*, Elsevier sciences publishers B.V., Amsterdam, 1990
- Maunit B.**, Hachimi A., Manuelli P., Calba P.J., Muller J.F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 156, 173, 1996
- Norestam R.** Nygrem M., Bovin J.O., *Chem. Mater*, 4, 3, 737, 1992
- Pramann A.**, Rademann K., *Int. J. Mass Spect.*, 185/186/187, 673, 1999
- Peiris D.**, Lapicki A., Anderson S.L., Napora R., page M., *J. Phys. Chem. A*, 1001, 9935, 1997
- Semenikin V.I.**, Minaeva I.I., Sordin I.D., Rudnyi E.B., *High. Temp. Phys.*, 25, 497, 1987
- Smoes S.** Coppens P., Bergman C. Drowart J., *J. Trans. Faraday Soc.*, 65, 682, 1969
- Srivastava R.D.**, *High Temp. Sci.*, 8, 225, 1976
- Uy O.M.**, Drowart J., *High Temp. Sci* 2, 293, 1970
- Vivien D.**, Mougél F., Augé F., Aka G., Khan-Harari A., Balembois F., Lucas-Leclin G., Georges P., Brun A., Aschebourg P., Benitez J.M., Le Nain N., Jacquet M., *Opt. Mat.*, 16, 213, 2001
- Willson S.P.**, Andrews L., *J. Phys. Chem. A*, 103, 3171, 1999
- Zhuo Z.**, Zhou Y., Pun E.Y.B., Zhang S., Cheng Z., Chen H., *Opt. Commun.*, 181, 313, 2000
- Zhang H.**, Meng X., Wang P., Zhu L., Liu X., Yang Y., Wang R., Dawes J., Piper J., Zhang S., Sun L. *J. Cryst Growth*, 222, 209, 2001
- Zhang X.**, Wang X., Lou N., *progress in natural sciences*, 7, 2, pg129-137, 1997
- Wang K.M.**, Shi B.R., Cue N., Zhu Y.Y., Xiao R.F., Lu F., Li W., Liu Y.G., *Appl. Phys. Lett.*, 73, 8, 1020, 1998
- Wenthold, P.G.**, Kim J.B., Jonas K.L., Lineberger W.C., *J. Phys. Chem. A*, 101, 4472, 1997,

Chapitre III Laser ablation/mass spectrometry: a complementary technique to determine the PLD parameters for GdCOB growth

I Introduction

An increase of interest is appeared recently for several new optical materials with high nonlinear coefficients. More particular, $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) which is calcium-gadolinium oxoborate is a transparent crystal in the visible and near the infrared spectral range (300-2600nm). The efficiency of the second harmonic generation from the 1064nm Nd:YAG laser wavelength is higher than 50%. GdCOB thin film are grown by PLD for optical waveguiding properties (Aka, 97).

In this chapter, we investigate the ablated material generated by laser irradiation of the GdCOB bulk in order to better understand the ablation processes. The microprobe FTICRMS coupled with laser ablation/ionization (LA-FTICRMS) is used to characterize the ionized clusters and to study the laser wavelength and the power density dependence on their formation. In addition, the LA-FTICRMS technique is complementary to other analytical methods such as XRD, RBS, optical microscopy to determine the most appropriate laser parameters used in PLD.

Two different wavelengths are used, 193 and 355nm and the range of the laser power density is from 10^7 to $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$. Note that this kind of energy range is most of the time used in PLD.

II LA-FTICRMS studies

- 1 Analysis at $\lambda = 193\text{nm}$
 - a Positive ion detection mode

LA-FTICRMS studies at 193nm wavelength with a power density range from 10^7 to $5 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ allowed us to detect some ionized clusters (more specifically from 5×10^7 to $5 \times 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$) (figure 1).

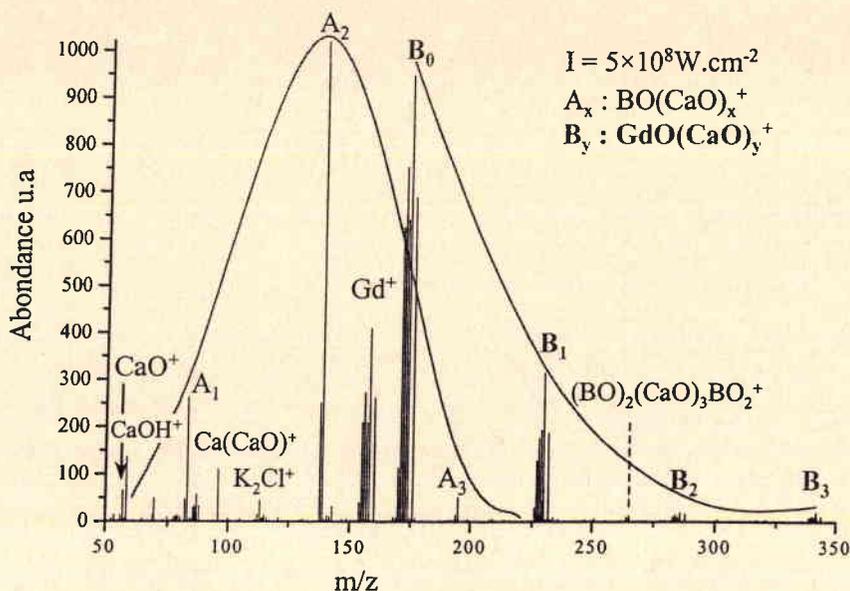
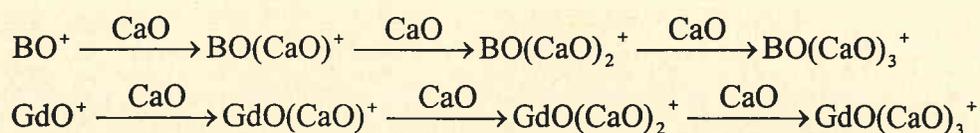


Figure 1: LA-FTICRMS mass spectrum of GdCOB bulk, $\lambda = 193\text{nm}$, $I = 5 \times 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$

The mass spectrum obtained at 193nm with an irradiance of $I = 5 \times 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ is shown in figure 1. The detected clusters can be classified in two families:

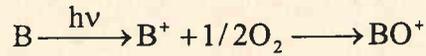
- ◆ $\text{BO}(\text{CaO})_x^+$, $x = 1-3$, such cluster's family is consisted in boron, calcium and oxygen clusters. The neutral entities CaO are aggregated on ion precursor BO^+ (equation 1);
- ◆ $\text{GdO}(\text{CaO})_y^+$, $y = 0-2$, composed to gadolinium, calcium and oxygen. Like to the first family, neutral entities CaO are aggregated on GdO^+ (equation 1).



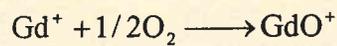
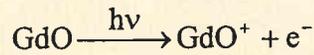
Equation 1: Ionized clusters formation

Ionization energy of elements and compounds allow us to determine the formation of ion precursor, GdO^+ and BO^+ . The high potential of BO (IE= 13.3eV; Asano, 88) need a lot of energy to it photoionization. So, ionization of boron (IE= 8.3eV; Lide, 92) followed by it oxidation is more acceptable (equation 2). The second ion precursor are formed by

photoionization of GdO (IE= 5.8eV; Jackson, 02) and oxidation followed by ionization of Gd (equation 3).



Equation 2: BO^+ formation



Equation 3: GdO^+ formation

In addition to these clusters, the mass spectrum shows, Ca^+ , CaO^+ and $CaOH^+$. Gadolinium with its isotopic distribution ($m/z= 152, 154, 155, 156, 157, 158, 160$) is also detected.

When the power density is below $5 \times 10^7 W.cm^{-2}$ or above $5 \times 10^8 W.cm^{-2}$, the mass fingerprint of GdCOB bulk material is modified. The abundance of ionized clusters decreases. We conclude that a power density ranging from 5×10^7 to $5 \times 10^8 W.cm^{-2}$ is likely to generate ions and ionized clusters. It is reasonable to think that this energy is favorable to generate neutral species and so to make films growing by PLD. In addition, the ionized clusters allow us to detect neutral species such as CaO, Gd, GdO and B in ablation plume.

b Negative ion detection mode

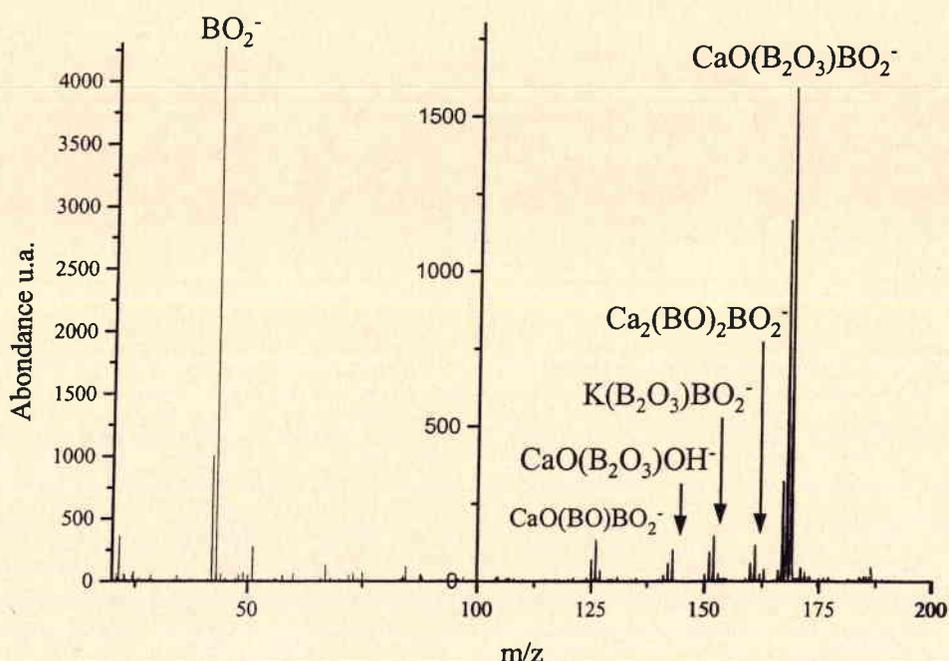


Figure 2: LA-FTICRMS mass spectrum of GdCOB bulk $\lambda = 193\text{nm}$, $I = 5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$

Like the GdCOB behavior in the positive detection mode, the negative ions consists in ionized clusters. Neutral species (CaO , BO or B_2O_3) are aggregated on ion precursors (BO_2^- or OH^-). These clusters are detected for a $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ power density. BO_2^- is the single ion observed on GdCOB mass fingerprint when increasing or decreasing the laser energy.

2 Analysis at 355nm

Two kind of GdCOB bulk are analyzed by LA-FTICRMS at 355nm, GdCOB bulk and GdCOB bulk pre-irradiated at 193nm during PLD.

a GdCOB bulk

i Positive ion detection mode

Figure 3 shows the mass spectrum of GdCOB bulk material obtained in the positive detection mode by LA-FTICRMS at 355nm. As the ionized cluster observed at 193nm, calcium-gadolinium-oxygen and boron-calcium-oxygen clusters are detected but the

aggregation yield is smaller at 355nm than at 193nm ($x= 1-2$ and 3 weakly, $y=0-1$). Moreover, ions abundance detected at 355nm is weaker than at 193nm even if the laser power density is about 10^8W.cm^{-2} , optimum energy.

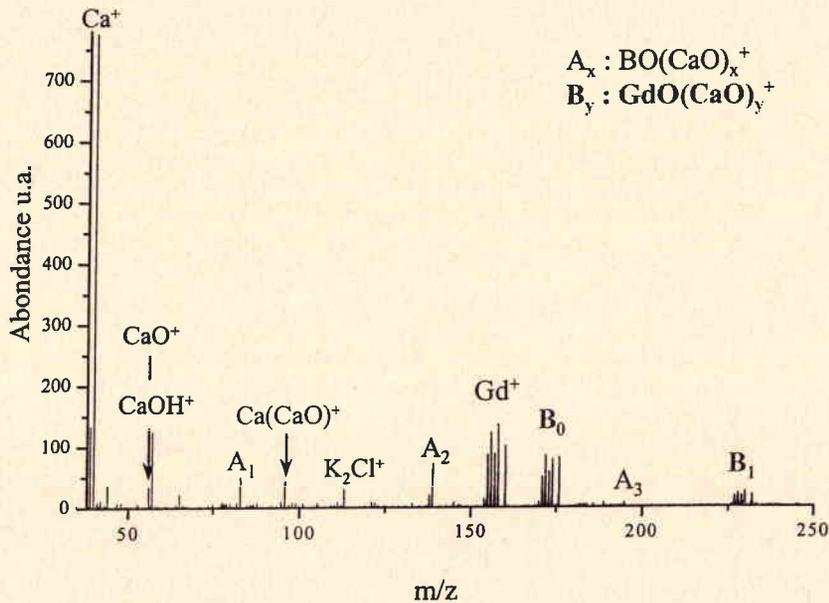


Figure 3: LA-FTICRMS mass spectrum of GdCOB bulk, $\lambda=355\text{nm}$, $I= 10^8 \text{W.cm}^{-2}$.

The behavior of GdCOB bulk at 355nm can be explained by:

- ◆ A weak optical absorbance of the material at 355nm (Aka, 97);
- ◆ A weaker photon energy at 355nm ($E_{\text{ph}}= 3.5\text{eV}$) than at 193nm ($E_{\text{ph}}= 6.4\text{eV}$).

ii Negative ion detection mode

The negative mass fingerprint of GdCOB bulk obtained by LA-FTICRMS at 355nm shows only one BO_2^- ion whatever the laser power density is.

As the behavior in positive detection mode, laser ablation of GdCOB bulk at 355nm is unlikely to generated ionized cluster.

b GdCOB pre-irradiated at 193nm

The target used for this work is irradiated under oxygen atmosphere by an excimer laser ($\lambda= 193\text{nm}$).

i Positive ion detection mode

As figure 4 shows, mass spectrum of GdCOB bulk material pre-irradiated is similar to the fingerprint of GdCOB bulk at 193nm.

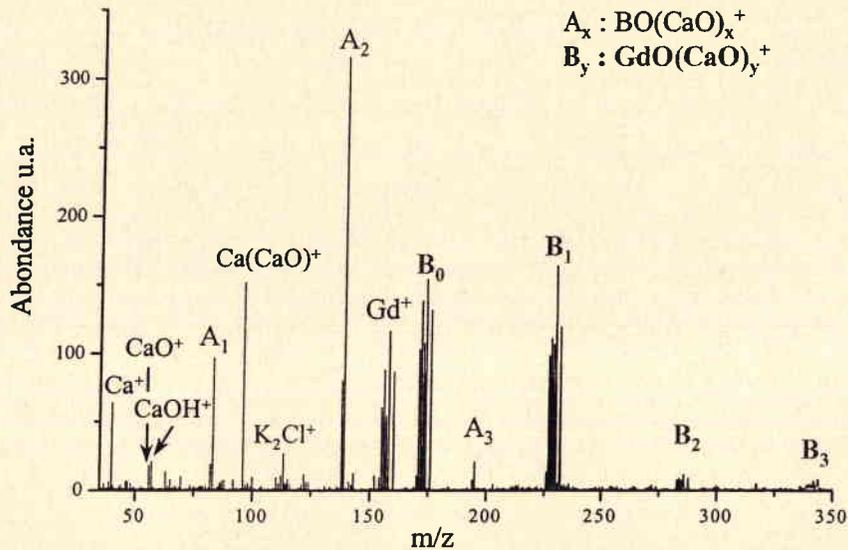


Figure 4: LA-FTICRMS mass spectrum of GdCOB pre-irradiated at 193nm ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$)

When comparing with other GdCOB mass spectra the relative abundance of $\text{BO}(\text{CaO})^+$ is important on mass fingerprint at 355nm of GdCOB pre-irradiated at 193nm. The topographic transformation induced by laser ablation at 193nm can explain this behavior. In fact, during the laser ablation of GdCOB at 193nm some compounds can be deposited onto the target. LA-FTICRMS study of GdCOB pre-irradiated shows ions due to the deposited compounds on the sample surface.

ii Negative ion detection mode

BO_2^- is the only one detected whatever the laser power density.

c Conclusion

The LA-FTICRMS study of GdCOB allows us to determine the laser parameters used in PLD. Analysis at different wavelengths and under laser power density range between 10^7 and $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ show the optimum conditions to generated an ablation plasma containing a lot of clusters and neutral species. This condition, $\lambda = 193\text{nm}$ and $I = 5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2} - 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ are used for GdCOB thin films growing by PLD.

III Characterization of GdCOB thin film growth by PLD

1 GdCOB thin film growth

A previous study allows us to determine the better deposition parameters (substrate temperature, substrate-target distance, oxygen pressure) for making stoichiometric and high crystalline quality thin films growing (Chety, 00). These investigations lead to the optimal parameters listed in table 1.

Target	GdCa ₄ O(BO ₃) ₃
Substrate	SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	3cm
Substrate temperature	650°C
Target rotating	5t.min ⁻¹
Oxygen pressur	0.3mbar
Time	2h
Cooling time	1h

Table 1: GdCOB deposition parameters

2 Chemical and physical properties of GdCOB thin film

The crystalline structure of GdCOB thin films grown at 650°C is investigated by XRD measurements in the diffraction 2θ angle range $10-65^\circ$ using a CuK α (1,54052Å) radiation in the Bragg-Brentano mode. It appears that the thin film is not cristallized. In order to induce

well-crystallization, a post-annealing treatment at 800 °C under oxygen atmosphere are realized on films grown at 650°C. This post-annealed GdCOB film displays a polycrystalline structure without texturing features (figure 5).

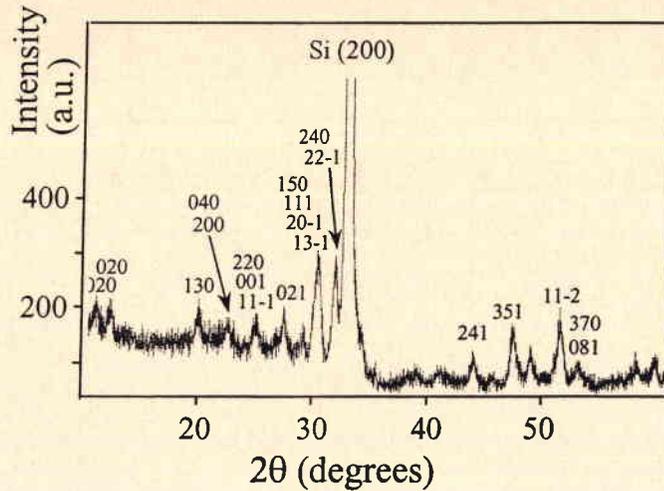


Figure 5: X-ray diffraction diagram

The surface morphology and the roughness of GdCOB thin films deposited at 650 °C under a 0.3 mbar O₂ pressure are investigated by optical microscopy. Thin film surface is strongly homogeneous with only few particles or droplets. The average roughness of the film is about 4-5 nm while the substrate is perfectly smooth (roughness equal to 0.4 nm) (figure 6).

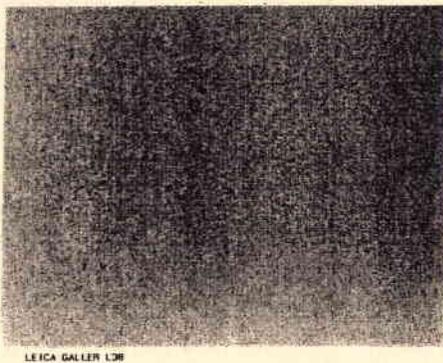


Figure 6: Optical microscopy picture

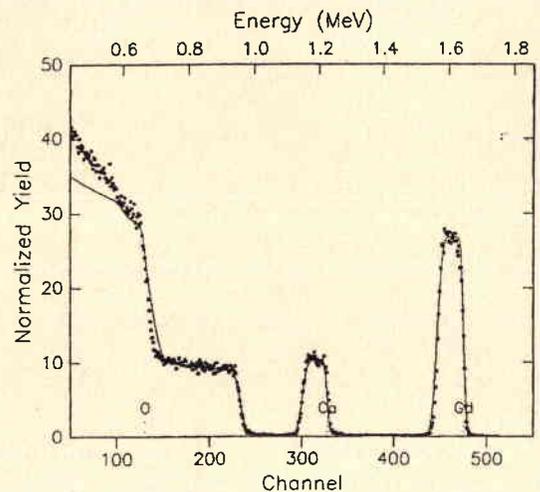


Figure 7: RBS spectrum

The RBS spectra in random geometry allows to determine thickness and thin film composition. A typical spectrum of a GdCOB thin film grown at 650°C under 0.3 mbar O₂, is displayed figure 7. The thickness of this film is 120 nm with a Ca/Gd ratio equal to 3.8.

3 LA-FTICRMS study

a Positive ion detection mode

In addition to detect ion observed on the GdCOB bulk fingerprint, Gd⁺, GdO⁺, BO(CaO)₂⁺ and GdO(CaO)⁺, the LA-FTICRMS investigations of GdCOB thin films show W⁺ (m/z = 182, 183, 184, 186) and WC⁺ (m/z = 194, 195, 196, 198). These ions are due to surface pollution involved by thermal treatment of thin films.

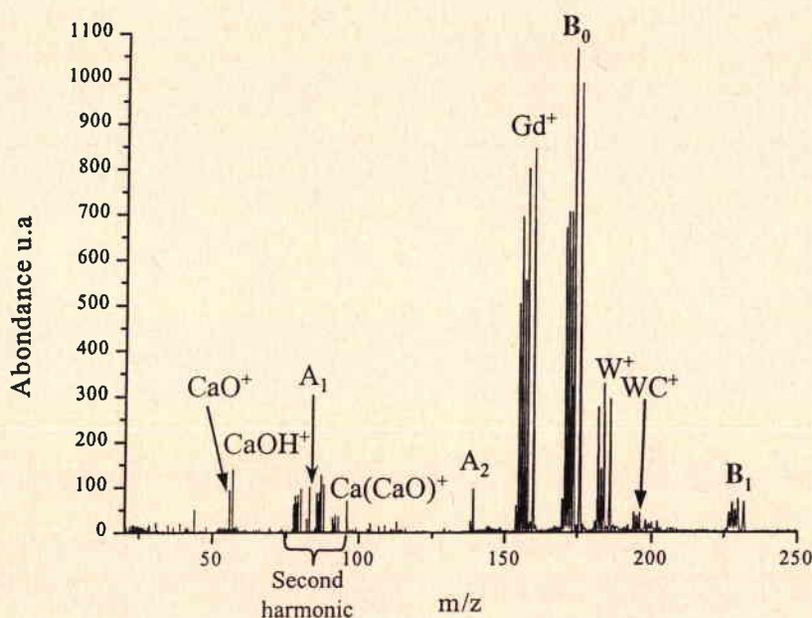


Figure 8: LA-FTICRMS mass spectrum ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 2 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$) of GdCOB thin film growth by PLD

The peaks at m/z = 79, 87 and 92 are led by the secondary harmonic frequency of Gd⁺, GdO⁺ and W⁺ ions. This behavior is currently observed when the trapping potential is high (Marshall, 90), here this parameter is equal to 2V.

In GdCOB thin films study, the relative abundance of boron ions is weaker than it observed for GdCOB bulk material. So, we can conclude that the boron element seems to be deficient in the thin films growth by PLD.

b Negative detection mode

When the laser power density is below to $5 \times 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$, only BO_2^- is detected by LA-FTICRMS like for the GdCOB bulk material. Under a power density equal to $5 \times 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$, some substrate ions such as Si_x^- are observed in the mass fingerprint of GdCOB thin films.

IV Conclusion

The study by LA-FTICRMS at 355nm allows us to conclude that, under vacuum the laser ablation plasma consist, among other species, following neutral compounds, BO, B_2O_3 , CaO, Gd and GdO or their corresponded oligomer like $(\text{Gd})_n$. Thin films are grown under reactive gas (oxygen). So during GdCOB growth by PLD, the oxygenated species are more abundant than under vacuum. In addition, CaO species can be deposited onto the GdCOB target surface during the PLD.

Moreover mass spectrometry coupled with laser ablation/ionization allows us to determine the laser parameters used in PLD. According to the result obtained at different wavelengths and power density, the optimal laser parameters are, $\lambda = 193\text{nm}$ and $I = 5 \times 10^7 \text{ W.cm}^{-2} - 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$.

In conclusion smooth, stoichiometric, polycrystalline and monophasis GdCOB thin films may be grown under 0.3 mbar oxygen pressure on (100) Si coated by SiO_2 , at moderate substrate temperature ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) during the PLD process and followed with a post annealing at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ under oxygen atmosphere. Future experiments should involve improvements for synthesizing GdCOB doped with rare earth (yttrium and neodymium) thin films with high crystalline quality and texturation features with the substrate allowing optical non linear effects.

Chapitre IV

Synthèse des films minces d'hydrure et de
deutérure d'oxoaluminium (HAIO et
DAIO) par SSP-CVD

Chapitre IV Synthèse des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium (HAIO et DAIO) par SSP-CVD

I. Introduction

L'élaboration des films minces par déposition chimique en phase vapeur (CVD) nécessite l'utilisation d'un ou plusieurs précurseurs gazeux. Ces précurseurs gazeux peuvent être, au départ, des gaz, ou provenir de la décomposition thermique ou de la réduction de fluorures, chlorures, hydrures, organo-métalliques, hydrocarbures, etc...

Dans le cas des films minces d'hydrure d'oxoaluminium, le précurseur utilisé est un dérivé d'hydrure d'aluminium permettant ainsi de mettre en œuvre la méthode de déposition par voie chimique à précurseur unique, SSP-CVD (Single Source Precursor-Chemical Vapor Deposition). Cette technique a l'avantage, pour une température de dépôt relativement basse (de l'ordre de quelque centaines de degrés celsius), de ne nécessiter qu'un seul réactif dont les atomes spécifiques entrent dans la composition du film mince (Veith, 02).

La technique de dépôt CVD comme nous l'avons vu dans le chapitre I est déjà vieille de quelques années. Néanmoins l'utilisation du composé hydrido-oxyde $[H_2AlO^tBu]_2$ comme unique composé source en SSP-CVD a débuté il y a quelques années pour l'élaboration de films de composite Al/Al₂O₃. Depuis 1999, la croissance de films minces de HAIO et DAIO à l'aide de ce même précurseur est connue (Blin, 99).

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes synthèses et techniques mises en œuvre au cours de l'élaboration des films minces d'hydrures d'oxoaluminium.

Dans un premier temps, notre intérêt se porte sur le précurseur hydrido-oxyde et deutéro-oxyde mis en œuvre en SSP-CVD. Après un bref rappel bibliographique concernant

ce composé source, sa synthèse basse température sous atmosphère inerte est exposée. Le précurseur ainsi obtenu est caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , afin de s'assurer de sa pureté.

Outre la description détaillée du dispositif CVD utilisé, la seconde partie de ce chapitre nous amènera à déterminer les paramètres qui conduisent à la croissance par SSP-CVD des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium de bonnes qualités. Enfin le protocole de dépôt est présenté.

II. Le précurseur : le bis(ter-butoxydihydroaluminium) $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

A. Généralités

Les composés alkoxyalanes utilisés comme précurseurs en SSP-CVD ont été préparés pour la première fois en 1968 par H. Nöth (**Nöth, 68**). Cette première approche a permis de comprendre et d'expliquer les problèmes de stabilité et la complexité des structures de ce type de molécules. H. Nöth a également proposé le caractère dimérique de composés tel que le bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. Plus récemment cette hypothèse a été confirmée par M. Veith *et al.* (**Veith, 96**).

Au cours des dix dernières années, de nombreuses équipes de recherche tel que Power (à Davis en Californie) ou Cowley (à Austin au Texas) ont porté leur intérêt sur les hydrides de type $(\text{MH}_2\text{X})_n$ et $(\text{MHX}_2)_n$ où $\text{M} = \text{Al}$ ou Ga et X sont des substituants organiques ou inorganiques. En 1999, Downs dresse une liste non exhaustive de ces différents hydrides dont le précurseur $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ fait parti (**Downs, 99**). Ces hydrides se constituent généralement en oligomères dans les conditions normales. Les atomes N, P, As, O, Cl ou H font alors office de pont entre deux atomes métalliques (Al ou Ga) formant des cycles à 4 ou 6. Toutefois, l'atome d'hydrogène joue le rôle de pont uniquement si tous les autres groupements sont des groupements organiques ou encore si un substituant contient un atome d'azote dont l'encombrement stérique est très important tel que pour $[\text{H}_2\text{Al}(\text{tmp})]_2$ où $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Me}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N-}$ (**Downs, 99**). Dans notre cas, $\text{X} = \text{O}^t\text{Bu}$, les deux atomes d'aluminium sont donc reliés par l'atome d'oxygène ; ce qui conduit à la formation d'un cycle à 4 de type Al_2O_2 (figure 1).

Dans ce cycle, les atomes d'aluminium sont tétracoordonnés, leur géométrie étant approximativement tétraédrique (figure 1) ; ils forment alors deux liaisons avec l'hydrogène et deux liaisons avec l'oxygène (**Mason, 93**). L'atome d'aluminium est favorable à la dimérisation et recherche un environnement avec un nombre de coordination supérieur ou égal à 4.

L'aluminium de configuration électronique dans son état fondamental $3s^2 3p^1$ se trouve alors stabilisé par l'apport de 2 électrons du doublet de l'oxygène d'un autre monomère (**Veith, 96**). De plus, le dimère ainsi formé est stabilisé par l'interaction faible entre le doublet libre de l'oxygène et l'aluminium qui est électropositif (**Bissinger, 93**). Ce type de liaison est également observé pour les complexes d'hydruure d'aluminium avec des métaux de transition. Mais dans ce cas, l'hydrogène est en position pontante (**Barron, 86**).

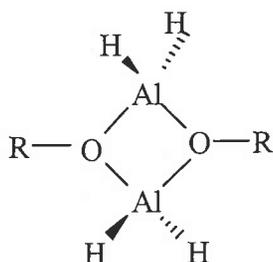


Figure 1 : Structure spatiale des alkoxyalanes

La stabilité des produits dépend de la taille et de la ramification du groupe alkyle R qui stabilise les atomes $Al^{(\delta+)}$ par leur effet donneur (figure 2).

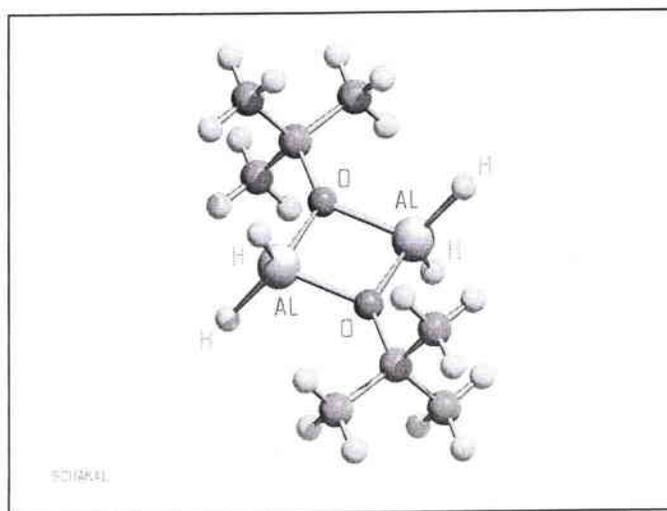
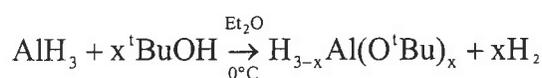


Figure 2: Représentation spatiale du dimère $[H_2AlO^tBu]_2$ d'après **Andres, 2002**

Les composés alkoxyalanes, quel que soit le groupement alkoxy, sont des produits sensibles à l'air et s'hydrolysent et/ou s'oxydent plus ou moins violemment selon la nature du groupement. La synthèse et les différents procédés de purification seront donc effectués à l'aide de solvant très sec et fraîchement distillé sous atmosphère inerte.

B. Synthèse du précurseur

Le précurseur utilisé lors du dépôt de films minces par déposition chimique en phase vapeur (CVD) est un dérivé d'hydrure d'aluminium : le bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], $[H_2AlO^tBu]_2$. Sa synthèse a été décrite pour la première fois en 1968 par Nöth et Suchy (Nöth, 68). La synthèse de $[H_2AlO^tBu]_2$ consiste en une alcoolise par le tertio butanol de l'alane AlH_3 en solution dans l'éther (équation 1).



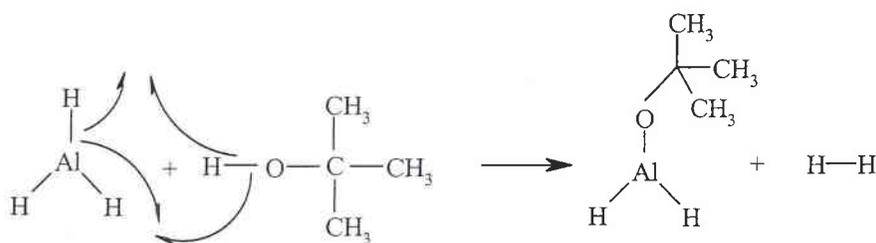
avec $x = 1, 2, 3$

Equation 1 : Alcoolise de l'alane par le tertio butanol

Il est possible, comme le montre cette réaction d'obtenir trois produits différents $[H_2AlO^tBu]_2$, $[HAl(O^tBu)_2]_2$ et $[Al(O^tBu)_3]_2$ suivant le nombre d'équivalent x de tertio butanol utilisé lors de la synthèse.

Désirant obtenir le dihydrure $[H_2AlO^tBu]_2$, un équivalent de tertio butanol sera mis en jeu dans l'équation 1.

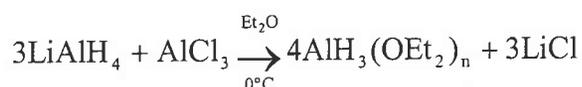
Au cours de cette réaction d'alcoolise, il y a attaque électrophile d'un atome d'hydrogène de AlH_3 sur l'hydrogène protonique de ROH. Il s'en suit une déprotonation de l'alcool avec un dégagement de H_2 et création de la liaison Al-O (équation 2).



Equation 2 : Attaque électrophyle de l'alane sur l'alcool

Synthèse de l'alane AlH_3

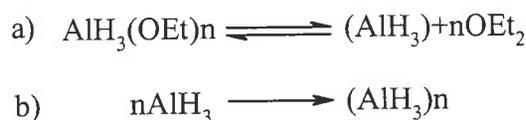
L'alane, AlH_3 est obtenu in situ, par réaction à $0^\circ C$ dans le diéthyl éther, Et_2O du chlorure d'aluminium, $AlCl_3$ avec trois équivalents d'hydruure de lithium aluminium, $LiAlH_4$ (équation 3)



Equation 3 : Synthèse de l'alane

L'avantage de cette méthode de synthèse rapide, basse température et dans un solvant coordonnant est d'éviter que le réactif AlH_3 ne se polymérise en solution, ce qui permet d'obtenir des rendements de réactions meilleurs.

En effet, la présence de diéthyl éther en excès déplace la réaction 4a vers la gauche et évite ainsi la formation du polymère $(AlH_3)_n$ au sein de la solution.



Equation 4 : Réaction de polymérisation de l'hydruure d'aluminium

L'addition d'alcool sur le réactif est faite rapidement à $0^\circ C$ et sous agitation afin que la réaction 1 ait lieu. Il y a alors formation du précurseur $[H_2AlO^tBu]_2$ en solution dans le diéthyl éther et précipitation de $LiCl$. Le chlorure de lithium est alors filtré afin de pouvoir procéder à l'évaporation de l'éther et à la purification par sublimation du composé $[H_2AlO^tBu]_2$. Le produit obtenu apparaît alors sous forme d'une poudre blanche facile à sublimer à température ambiante et sensible à l'air.

Afin d'éviter tout contact avec l'air la synthèse est effectuée sous atmosphère inerte en utilisant une rampe à vide de type Stock modifiée. L'atmosphère inerte est obtenue par un flux d'azote purifié et séché sur une colonne de perchlorate de magnésium et de pentoxyde de phosphore (Sicadent). Les différents solvants sont séchés par reflux sur un agent déshydratant puis distillés sous atmosphère inerte.

La synthèse du dideutérure $[D_2AlO^tBu]_2$ est effectuée de la même façon, seul le réactif $LiAlH_4$ est remplacé par son homologue $LiAlD_4$, le deutérure de lithium aluminium afin de produire le deutérure d'aluminium AlD_3 selon la réaction 3. Ce composé AlD_3 réagit alors de la même façon que AlH_3 sur l'alcool pour donner D_2AlO^tBu .

L'analyse cristallographique de $[H_2AlO^tBu]_2$ démontre une structure dimérique cyclique dans laquelle l'atome d'aluminium est tétracoordiné (figure 2) (Veith, 96).

C. Caractérisation

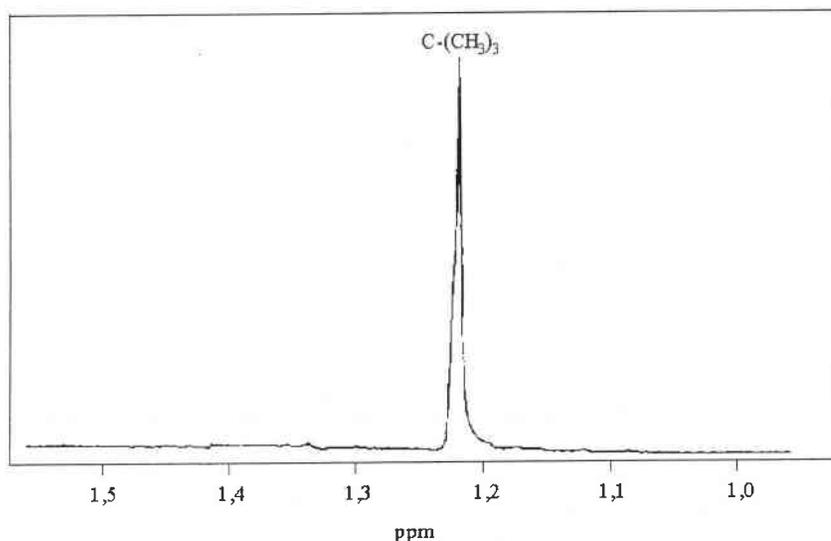
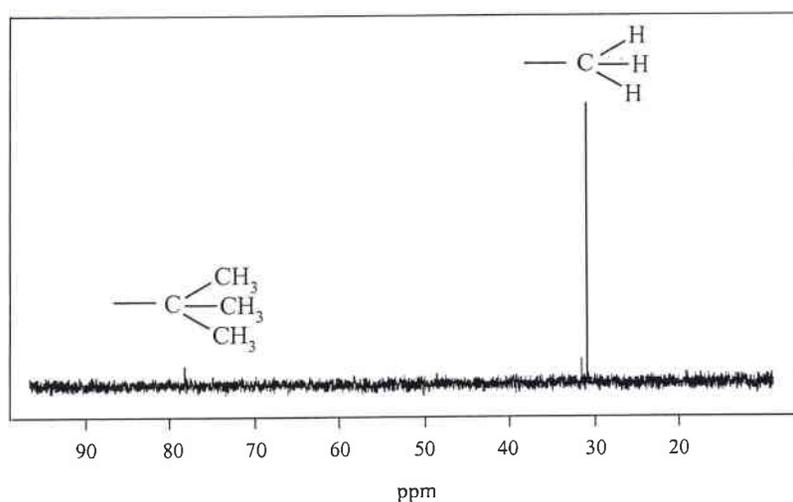
L'analyse par RMN du précurseur solide permet d'identifier les dérivés hydrure et de deutérure d'aluminium synthétisés. D'autre part, la caractérisation de ces composés par spectrométrie de masse quadripolaire effectuée par S. Faber est rappelée. Leur empreinte spectrale pourra ainsi être comparée à celle obtenue pour les films minces dans le chapitre V.

1. RMN 1H et ^{13}C

La RMN 1H et ^{13}C est utilisée en routine afin de caractériser le composé après synthèse et d'apprécier sa pureté. Les spectres obtenus par RMN 1H présentent un singulet très large à 4,43ppm attribuable aux quatre hydrogènes liés à l'aluminium et un singulet à 1,22ppm confirmant l'équivalence des hydrogènes du groupement tertio butoxyl.

Les deutérures du composé $[D_2AlO^tBu]_2$ ne sont pas observables en RMN 1H et seul le singulet à 1,22ppm est présent sur les spectres (figure 3).

La RMN ^{13}C permet d'observer deux singulets, l'un à 30,36ppm dû aux carbones des groupements méthyle, CH_3 , l'autre à 76,43ppm dû au carbone quaternaire du groupement tertio butoxy $C-(CH_3)_3$. Les spectres ainsi obtenus en RMN ^{13}C pour les composés $[H_2AlO^tBu]_2$ et $[D_2AlO^tBu]_2$ sont identiques (figure 4).

Figure 3 : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C du composé $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

Les deux spectres RMN présentés en figure 3 et 4 montrent que le composé synthétisé est pur. En effet, lorsque le composé contient des impuretés, il apparaît sur le spectre RMN ^1H , des pics parasites. Ces pics parasites sont dus à la très grande sensibilité du dérivé d'hydrure d'aluminium qui s'hydrolyse sous atmosphère ambiante.

Les précurseurs ainsi synthétisés sont utilisés en SSP-CVD afin d'élaborer des films minces d'hydrure d'aluminium. Pour cela, les composés aluminés sont sublimés avant chaque dépôt afin de les purifier d'éventuelles pollutions générées par le stockage et les manipulations du composé.

2. Analyse par spectrométrie de masse quadripolaire

L'analyse des précurseurs, $[H_2AlO^tBu]_2$ et $[D_2AlO^tBu]_2$ par spectrométrie de masse à filtre quadripolaire a été effectuée par S. Faber (**Faber, 96**). Les ions détectés pour les deux précurseurs sont analogues. Les ions de plus haute masse rendent compte du caractère cyclique de ces composés utilisés comme précurseur unique en SSP-CVD. Ainsi, pour des rapports m/z compris entre 86 et 95, les ions présentés dans le tableau 1 sont détectés. Ces ions sont constitués de l'entité cyclique Al_2O_2 sur laquelle s'ajoute des atomes d'hydrogène ou de deutérium selon le précurseur étudié (figure 5). Il est intéressant de souligner le transfert d'hydrogène sur l'oxygène pontant même pour le précurseur deutéré. Ce comportement corrobore la présence de composé source hydrogéné dans le précurseur deutéré.

m/z	$[H_2AlO^tBu]_2$	$[D_2AlO^tBu]_2$
86		$Al_2O_2^+$
88	$[HAl(O_2)AlH]^+$	
89	$[HAl(O,OH)AlH]^+$	
90	$HAl(OH)_2AlH^+$	$DAI(O_2)AlD^+$
91		$[DAI(O,OH)AlD]^+$
92	$H_2Al(OH)_2AlH_2^+$	$[DAI(OH)_2AlD]^+$
93		
94		$[D_2Al(O_2)AlD_2]^+$
95		$[D_2Al(O,OH)AlD_2]^+$

Tableau 1 : Ions caractéristiques des précurseurs $[H_2AlO^tBu]_2$ et $[D_2AlO^tBu]_2$ d'après (**Faber, 96**)

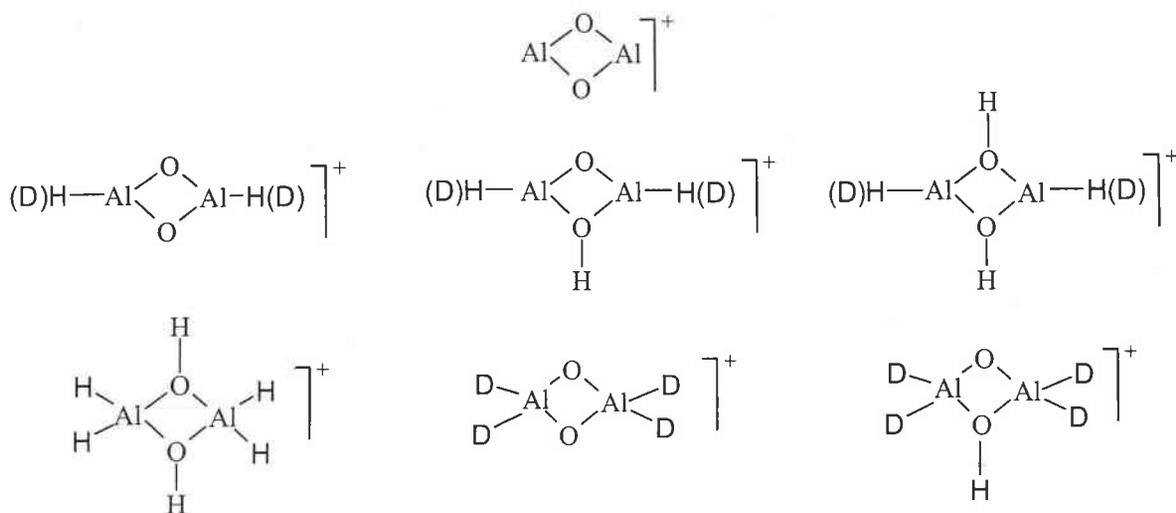


Figure 5: Structures des ions $m/z = 86-95$ obtenus lors de l'analyse du précurseur hydrogéné de son homologue deutéré

L'analyse par spectrométrie de masse des composés sources utilisés pour la croissance des films minces d'oxoaluminium par SSP-CVD confirme leur structure cyclique de type Al_2O_2 et la présence de précurseur $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ dans le précurseur deutéré $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. De plus, cette étude montre la tendance de ces composés à substituer leurs groupements tertio butanol par un atome d'hydrogène. Toutefois, ce comportement peut être contesté. L'addition d'hydrogène sur l'atome d'oxygène pontant semble peu probable en présence d'hydrures liés à l'aluminium. En effet, l'attraction entre les hydrures H^- sur l'aluminium et le proton qui se fixe sur l'oxygène est forte, les deux entités ont alors tendance à former l'hydrogène H_2 .

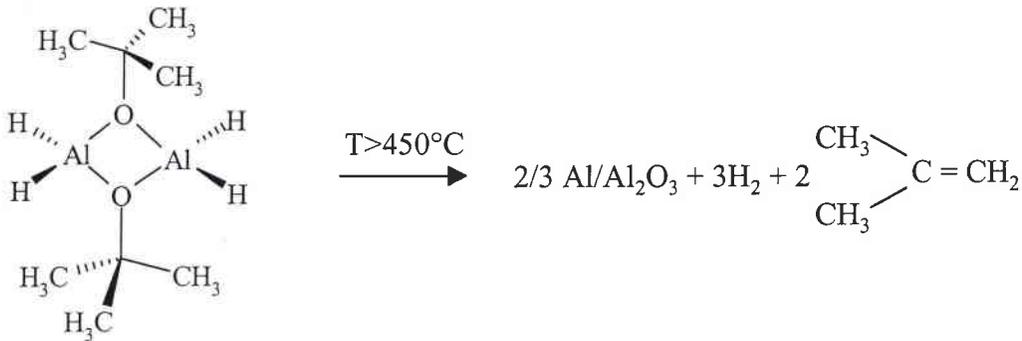
III. Méthodes de dépôt des films minces de HAIO et DAIO

A. Etude bibliographique

Les prémisses de la croissance d'hydrure ou de deutéride d'oxoaluminium débute en 1994 par le biais de l'utilisation d'un alkoxyde hétérométallique, le bis(ter-butoxystannate(II) de baryum ; $\text{BaSn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$ comme précurseur en SSP-CVD (Veith, 94). La décomposition thermique de ce composé hydrido-oxyde engendre alors la croissance d'un composite β - Sn/BaSnO_3 . Depuis, cette étude a été étendue à d'autres alkoxydes métalliques.

En 1996, l'équipe du Professeur M. Veith adapte cette méthode de croissance à des films minces de composite d'aluminium-oxyde d'aluminium (Veith, 96). Pour ce faire le composé hydrido-oxyde $[H_2AlO^tBu]_2$, préparé pour la première fois en 1968 par H. Nöth est élaboré dans le but d'être utilisé comme précurseur unique en SSP-CVD. Ce composé a la particularité de se dégrader facilement sous l'effet de la chaleur. Cette décomposition thermique produit des composés très volatils, grâce à des réactions intramoléculaires faisant intervenir les ligands tertio butoxy. Ces composés volatils sont donc facilement évacués lors de la croissance de films minces par SSP-CVD mettant en jeu le précurseur $[H_2AlO^tBu]_2$. De plus, ce composé se sublime facilement à température ambiante, il n'est donc pas nécessaire, dans des conditions de vide primaire de le chauffer pour qu'il passe sous forme gazeuse. Ces qualités font de lui un précurseur idéal pour la croissance de films minces par SSP-CVD.

Suivant la température à laquelle le substrat est chauffé deux types de dépôts peuvent croître. Lorsque le substrat est chauffé à une température supérieure à $450^\circ C$, la décomposition thermique du tertio butoxyalane donne lieu à la croissance de particules d'aluminium dispersées dans une matrice d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , selon l'équation 5.



Equation 5 : Réaction de décomposition thermique du précurseur $[H_2AlO^tBu]_2$ à une température de substrat élevée

L'analyse de la morphologie de cette couche de couleur noire (figure 6b) montre que celle-ci est constituée d'un ensemble de grains. La couleur verte du cliché obtenu au microscope optique est due à l'instrumentation et non au film analysé.

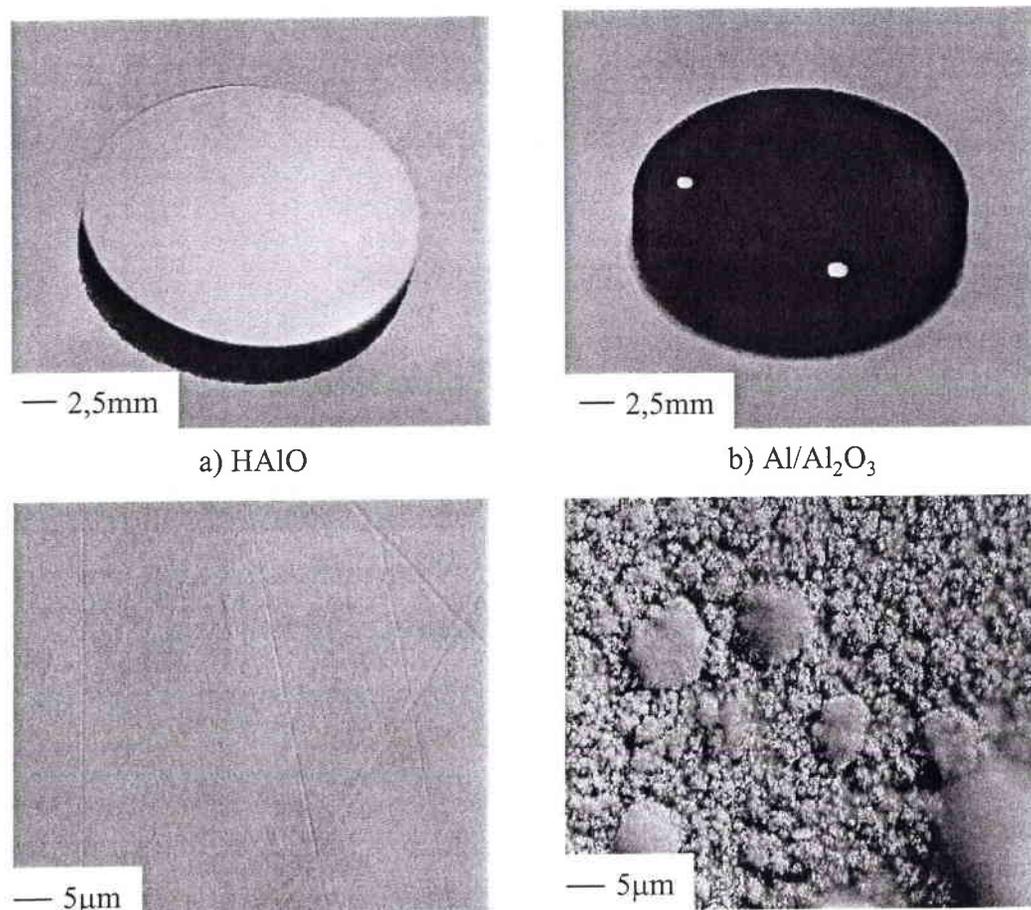
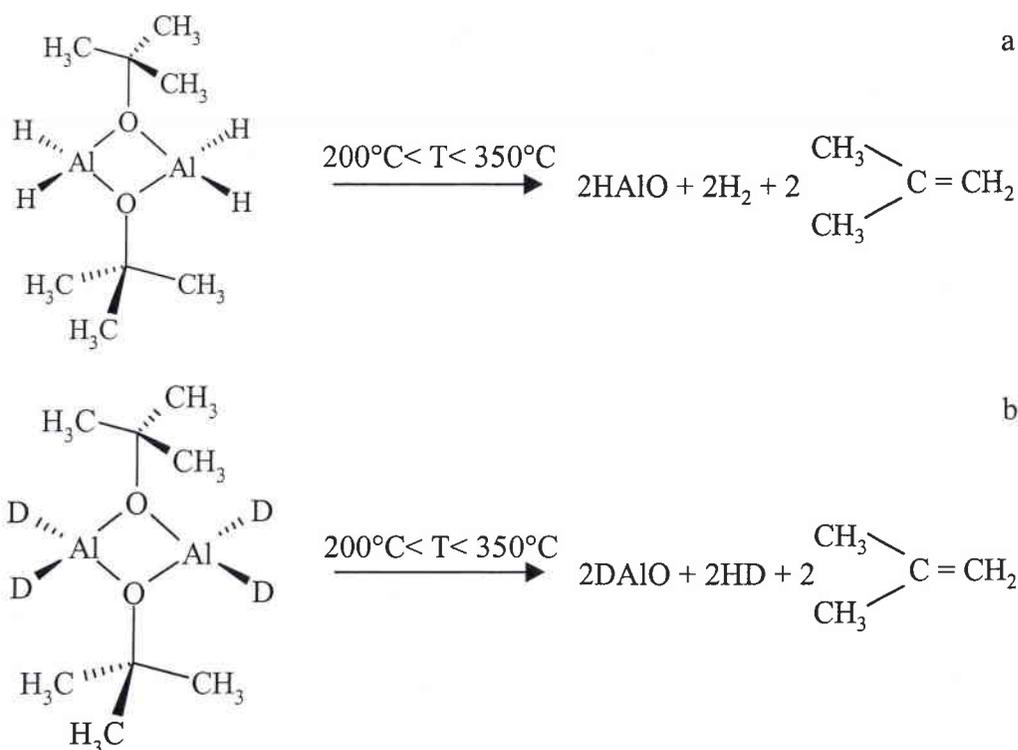


Figure 6 : Clichés photographiques (en haut) et au microscope optique (en bas) d'une couche de HAIO a) et du composite Al/Al₂O₃ b)

La réaction de décomposition thermique a pu être mise en évidence par le biais de l'analyse par spectrométrie de masse des gaz résiduels dégagés au cours de la réaction de décomposition du précurseur (**Faber, 96**). Ces gaz sont composés d'hydrogène, H₂ et d'isobutène, C₄H₈.

Lorsque la température est plus faible, entre 200 et 350°C, un autre type de film mince croît sur le substrat. Cette couche transparente de couleur jaune-or (figure 6a) a été analysée par S. Faber au cours de ces travaux de thèse. Il a pu, grâce à la spectroscopie infrarouge mettre en évidence la fonction hydruure Al-H au sein de ces couches. Après S. Faber, J. Blin a complété les études de caractérisation de ces couches minces d'hydruure (**Blin, 99**). Lors de ses travaux, J. Blin a étendu son étude à des couches homologues obtenues à partir du précurseur deutéré ; [D₂AlO^tBu]₂. Les différentes analyses physico-chimiques de ces films minces et des gaz résiduels ont permises de conclure à la réaction de décomposition thermique suivante (équation 6) :



Equation 6 : Réaction de décomposition thermique du précurseur $[H_2AlO^tBu]_2$ (a) et $[D_2AlO^tBu]_2$ (b) à faible température de substrat

La formation de HAIO et DAIO est le produit d'un mécanisme intramoléculaire par étape avec attaque nucléophile d'un hydruure ou d'un deutéruure sur un hydrogène du groupement tertio butoxy (figure 7). La réaction qui a lieu à la surface du substrat en cuivre est une réaction par étape.

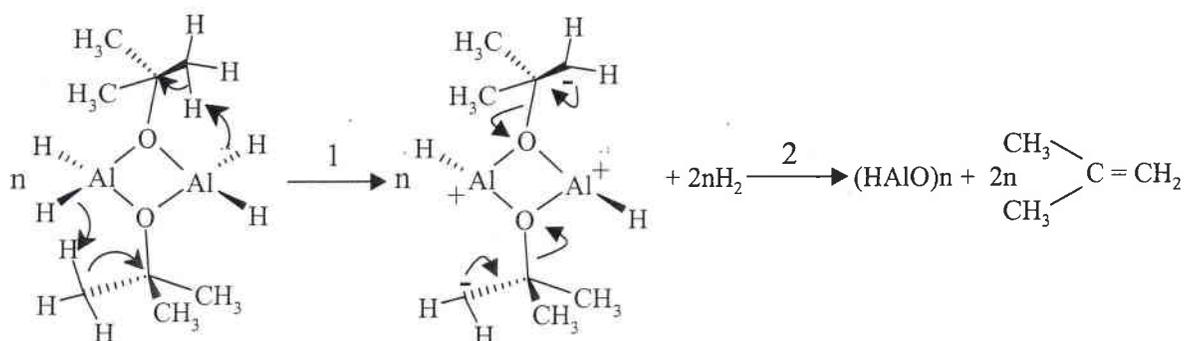


Figure 7: Mécanisme par étape de la décomposition du précurseur unique

Lors de la première étape, la réaction de décomposition thermique génère la perte de deux atomes d'hydrogène (un hydrure et un proton) qui forment l'hydrogène gazeux H_2 et conduisent à un composé multichargé. La charge négative d'un carbone du groupement tertio butoxy mène ensuite à la formation d'une double liaison entre deux carbones de ce groupement organique. La liaison entre l'oxygène et ce groupement tertio butoxy se rompt alors pour stabiliser la charge positive de l'atome d'aluminium et entraîne ainsi la formation de HAIO qui se polymérise pour former $(HAIO)_n$.

Cette réaction se déroule à la surface du substrat chauffé par induction lorsque le précurseur sous forme gazeuse balaie ce dernier lors du dépôt par voie chimique à précurseur unique, SSP-CVD. La vitesse des différentes étapes est très rapide et n'a pu être déterminée à ce jour.

B. Le dispositif SSP-CVD utilisé

Une des installations SSP-CVD du laboratoire de Sarrebruck est un dispositif à activation thermique à parois froides.

En effet, le dispositif expérimental utilisé est équipé d'un chauffage par induction dont le serpentin entoure le substrat. Ce type de chauffage présente l'inconvénient de ne chauffer que les matériaux conducteurs. Cependant, il est possible de chauffer ce genre de matériau par l'intermédiaire d'un porte-substrat conducteur. La température du porte-substrat est élevée par induction à l'aide d'un générateur hautes fréquences, le transfert de chaleur vers le substrat non-conducteur se fait alors par contact. L'installation SSP-CVD utilisée est munie d'un porte-substrat en graphite afin de pouvoir recouvrir des substrats non-conducteurs.

La figure 8 représente le cœur de l'enceinte de dépôt, qui constitue les éléments principaux du dispositif SSP-CVD. Cette enceinte est disposée dans un four qui, à l'aide d'une résistance ventilée, permet d'atteindre une température de 150°C . Ainsi avant chaque dépôt le réacteur peut être entièrement chauffé afin d'évaporer et d'éliminer les résidus aqueux et de désorber les pollutions éventuellement présentes dans la verrerie. Ainsi la pression au sein du dispositif est relativement faible, ce qui favorise la pureté du film déposé. Ce four offre également la possibilité de chauffer le précurseur lors de la croissance du film.

Le cœur de l'installation SSP-CVD est en verre et se constitue de trois éléments principaux :

- ◆ Un ballon contenant le précurseur qui peut, soit être chauffé par le four, soit refroidi à l'aide de glace que l'on dispose sous le ballon en fonction du dépôt effectué. La variation de la température du précurseur permet d'influencer le flux de composé gazeux qui balaie la surface du substrat. En effet, plus la température est faible moins le précurseur est volatil, il se sublime donc moins facilement à des températures basses.
- ◆ Un porte-substrat incliné à 50° afin de répartir de façon homogène le flux de précurseur gazeux sur le substrat. Le substrat sur lequel croit le film est maintenu par deux crochets en verre.
- ◆ Un réacteur relié d'une part au ballon contenant le précurseur par un robinet permettant ou non le passage du flux de précurseur gazeux, et d'autre part à un dispositif de pompage constitué d'une pompe à palettes et à une arrivée d'azote afin de pouvoir manipuler sous atmosphère inerte.

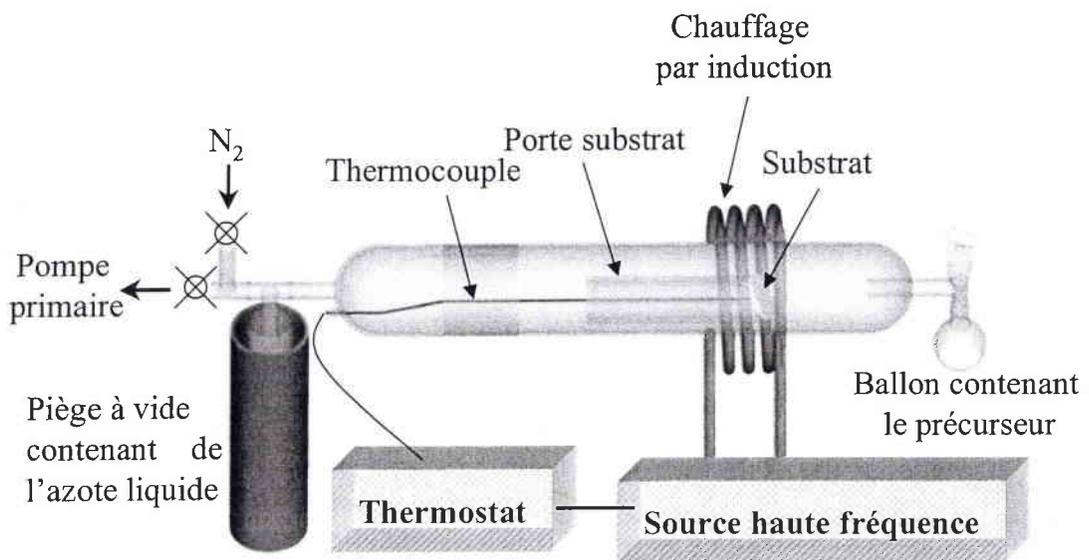


Figure 8 : Dispositif SSP-CVD à parois froides

La pompe à palettes fournit un vide dynamique pouvant atteindre 1×10^{-3} mbar, les gaz résiduels de la réaction de décomposition thermique sont aspirés par le dispositif de pompage afin d'empêcher ces derniers de polluer la couche déposée. Ces gaz de pyrolyse sont condensés dans un piège à vide en amont de la pompe refroidi par de l'azote liquide. Le chauffage du substrat se fait directement ou indirectement (substrat sur carbone pyrolitique), suivant que le matériau soit conducteur ou non, par induction électrique dans un champ hautes fréquences délivré par un générateur dont la spirale entoure le réacteur. La température du substrat dépend de l'intensité du champ à hautes fréquences délivré par le générateur, lequel est contrôlé par un thermorégulateur relié à un thermocouple.

L'utilisation d'un thermocouple présente des avantages par rapport au pyromètre. En effet, ce dernier mesure la température au moyen d'un rayon infrarouge. Ce faisceau passe à travers les parois du réacteur et est focalisé à la surface du substrat. Cependant, dans ce cas, le matériel qui constitue le réacteur ne doit pas absorber les rayons infrarouges (quartz). Un second inconvénient est dû au film solide qui croît et modifie la surface du substrat. La couche provoque alors des effets d'absorption et de réflexion qui peuvent perturber le rayon infrarouge et de fait la mesure de température. Pour effectuer une mesure précise au cours de nos dépôts par SSP-CVD, la température est relevée au centre du substrat au moyen d'un trou au dos de celui-ci dans lequel est fixée la pointe du thermocouple.

C. Conditions de dépôt

Les films minces élaborés par SSP-CVD en vue de leur transformation par laser couplé à la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions croissent sur des substrats en cuivre. En effet, les substrats choisis doivent répondre à deux contraintes expérimentales :

- ♦ La première est relative à la méthode de dépôt au cours de laquelle le substrat est chauffé par un dispositif à induction électrique dans un champ hautes fréquences délivré par un générateur. Par conséquent, il est préférable que le matériau choisi soit **conducteur électrique** afin qu'il chauffe directement par induction et non par le biais d'un porte-substrat lui-même chauffé par le champs de hautes fréquences.
- ♦ La seconde contrainte est générée par la technique d'analyse physico-chimique utilisée pour la caractérisation de films minces. En effet, les investigations effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse FTICRMS nécessite la mise en œuvre d'un

matériau **dépourvu de propriétés magnétiques**. Un matériau conducteur magnétique serait, dès son introduction dans le spectromètre de masse, attiré par le champ magnétique intense qui règne au sein de la cellule d'analyse. Outre les problèmes de maintien du film mince sur le porte-échantillon, cette attraction modifie la trajectoire adoptée par les ions au cours de l'analyse.

Afin de respecter ce cahier des charges les films minces d'hydrure d'aluminium sont déposés sur du cuivre poli. D'autres matériaux tel que le titane auraient pu être utilisés. Toutefois, des cibles de cuivre de configuration adaptée au dispositif de déposition et surtout du relevé de la température étant à notre disposition, notre choix s'est orienté vers ce type de matériau. Le polissage des substrats en cuivre est effectué au sein du laboratoire de l'université de Sarre à l'aide d'un polisseur automatique. En plus de la force mécanique, de 30 à 15N, appliquée sur le substrat, une pulvérisation de poudre de diamant dont la taille des grains varie de 9 à 1 μ m est utilisée afin d'obtenir des substrats de faible rugosité, $R = 1,3\text{nm}$ (figure 9).

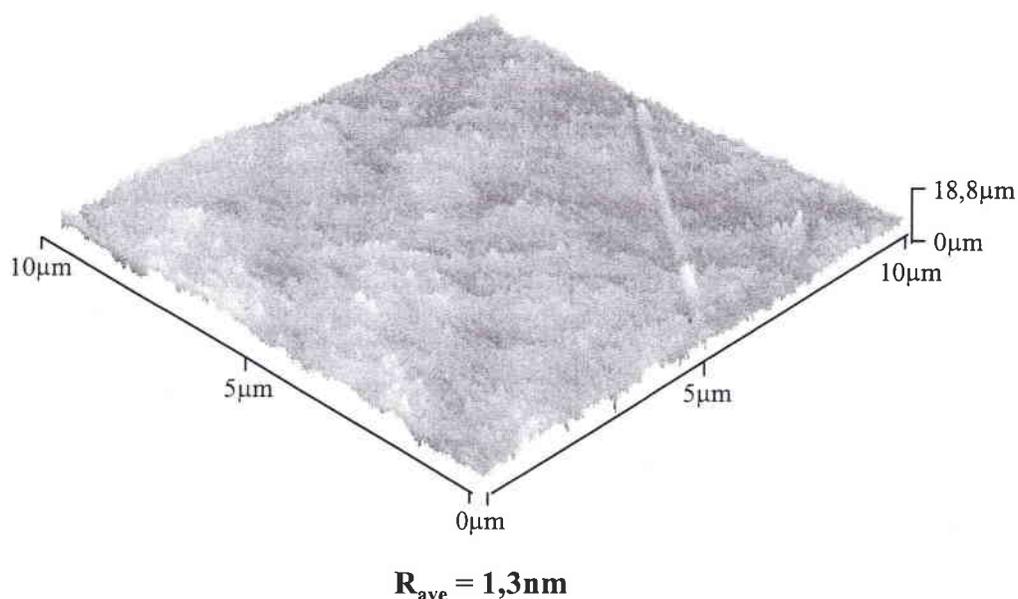


Figure 9: Cliché AFM du substrat de cuivre vierge

Lors des irradiations laser menées sur les films minces déposés sur le cuivre une certaine quantité de matière est éjectée par l'interaction laser-matière. De ce fait, les couches minces doivent être aussi épaisses que possible afin que plusieurs irradiations puissent être effectuées avant que le substrat ne soit atteint. Après une étude préliminaire le temps de dépôt est fixé à 1h30. Un temps de dépôt plus long (2h) permet certes la croissance d'une couche

plus épaisse mais elle se détache du substrat. En effet, bien que le substrat métallique présente une adhérence importante, une épaisseur de couche trop grande (au delà de quelques microns) entraîne des contraintes physiques à l'interface film-substrat.

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction thermique du précurseur utilisé en SSP-CVD à la surface du substrat dépend de la température de ce dernier et permet la croissance de deux types de films minces. Ainsi lorsque la température est supérieure à 400°C la décomposition thermique du dérivé d'hydrure d'aluminium utilisé comme composé source génère la croissance d'une couche mince de composite aluminium-alumine, Al/Al₂O₃. Cependant quand la température du substrat est voisine de 300°C un film d'hydrure d'oxoaluminium HAIO est favorisé. Au cours de notre étude, la température du cuivre est fixée à 280°C afin de favoriser la croissance de l'hydrure d'oxoaluminium et non du composite aluminium/alumine.

Dès l'ouverture du robinet permettant d'isoler le précurseur du réacteur (figure 8) la différence de pression entre les deux compartiments du dispositif SSP-CVD conduit à la sublimation d'une grande quantité de composé source. Ainsi un flux de précurseur important balaie la surface du matériau à recouvrir et empêche la décomposition thermique et la diffusion des constituants du film de s'effectuer correctement. Une étude préalable a permis de montrer que cette arrivée soudaine d'une grande quantité de précurseur gazeux diminue l'adhérence du film sur le substrat. Afin d'éviter ce phénomène le flux de gaz est réduit par l'intermédiaire du refroidissement du précurseur .

En effet, à pression constante la sublimation du précurseur est d'autant plus importante que sa température est élevée. Ainsi, en diminuant la température du composé source nous réduisons le flux de précurseur à la surface du substrat. C'est pourquoi le ballon contenant le précurseur unique est plongé dans la glace. Le précurseur est alors refroidit à 0°C, 10 minutes avant le dépôt et pendant toute la durée de celui-ci.

Après chaque dépôt le film mince de HAIO élaboré à 280°C est refroidit dans le réacteur sous vide pendant 1 heure sous vide. Ceci afin d'éviter l'oxydation de la couche encore chaude par l'oxygène de l'air.

La croissance des films de deutérite d'oxoaluminium s'effectue de la même façon, seul le précurseur utilisé diffère et est alors remplacé par le bis[(ter-butoxy)dideuteroaluminium], $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$.

Pour résumer, les conditions de dépôt sont décrites dans le tableau 1 :

Conditions de dépôt	
Précurseur	bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$
Température du précurseur	0°C
Substrat	Cuivre
Température du substrat	280°C
Temps de dépôt	1h30
Temps de refroidissement	1h sous vide

Tableau 2 : Conditions optimales de dépôt SSP-CVD des films minces de HAIO

D. Protocole de dépôt

Le protocole de dépôt par SSP-CVD se déroule en différentes étapes qui seront exposées dans cette partie. Toutefois il est important de noter que le précurseur utilisé en SSP-CVD est sublimé avant chaque dépôt afin d'éliminer les éventuels produits d'hydrolyse et de conditionner le composé source dans un ballon de 25ml qui s'adapte sur l'enceinte de dépôt par voie chimique. Au cours du dépôt *les manipulations du précurseur sont effectuées avec beaucoup de précautions afin d'éviter tout contact du composé hydrido-oxyde avec l'air.*

Préparation des substrats

Les substrats en cuivre sont polis à l'aide d'une polisseuse automatique de type Rotoforce 1 de la société Struers qui permet de traiter 3 substrats simultanément associée à un

platine rotative de type RotoPol-11 de la même société sur laquelle est fixée la feutrine de polissage de 25cm de diamètre. Le choix de la feutrine est dépend du cycle de polissage.

Trois cycles de polissage sont effectués afin de réduire progressivement la rugosité de surface du matériau. Pour cela, la force appliquée sur le substrat et la taille des grains de diamant constituant la suspension vaporisée sur le disque de polissage sont les suivantes :

- ◆ *Cycle 1* : $F = 30\text{N}$, grains de $9\mu\text{m}$ pendant 15 minutes, feutrine de type Largo dont la taille des grains est de $15\mu\text{m}$.
- ◆ *Cycle 2* : $F = 15\text{N}$, grains de $3\mu\text{m}$ pendant 5 minutes, feutrine de type Dac dont la taille des grains est de $9\mu\text{m}$.
- ◆ *Cycle 3* : $F = 15\text{N}$, grains de $1\mu\text{m}$ pendant 5 minutes, feutrine de type Nap dont la taille des grains est de $1\mu\text{m}$.

La préparation des substrats se termine par leur nettoyage dans un bain ultrasons suivi par leur rinçage à l'isopropanol.

Préparation du dispositif SSP-CVD

Le dispositif de dépôt contenant le substrat de cuivre est assemblé et positionné dans le four. Le ballon contenant normalement le précurseur est, à ce stade de l'expérience, remplacé par un ballon vide. De l'azote liquide est introduit dans le piège à vide en amont de la pompe à palettes. Cette dernière peut alors être allumée afin de pomper l'enceinte de dépôt.

Elimination des résidus aqueux

Lorsque le vide dans l'enceinte de dépôt est suffisant ($P = 10^{-2}\text{mbar}$) le dispositif est isolé de la pompe à palettes et de l'azote gazeux y est introduit puis pompé. Cette purge est effectuée trois fois de suite, le dispositif sous vide est alors chauffé à 110°C pendant 30 minutes par le four. 20 minutes après avoir stoppé le chauffage, le ballon de précurseur peut être positionné à la place du ballon vide.

Mise en place du précurseur

La pompe à palettes est déconnectée de l'enceinte dans laquelle est introduit de l'azote, cette atmosphère d'azote dynamique permet d'ouvrir le dispositif de dépôt sans que l'air

atmosphérique n'y pénètre. Le ballon vide est alors remplacé par le ballon contenant le précurseur. Le robinet au dessus du ballon est fermé afin de l'isoler du reste de l'installation. L'atmosphère dans le ballon contenant le précurseur est alors de l'azote. Le flux d'azote est coupé et l'enceinte est mise en contact avec la pompe à vide.

Lorsque le vide dans l'installation est de 3×10^{-1} mbar, le robinet au dessus du ballon est ouvert avec précaution pendant 30 secondes afin de pomper l'azote et d'y faire le vide. La grande volatilité du précurseur utilisé conduit à sa sublimation dès l'ouverture du robinet. C'est pourquoi, après avoir refermé ce robinet trois purges à l'azote sont effectuées afin d'éliminer les molécules de précurseur gazeux dans l'enceinte de dépôt.

Le précurseur sous vide est alors isolé et le restera jusqu'au moment du dépôt.

Chauffage du substrat et refroidissement du précurseur

Lorsque le vide dans le dispositif de dépôt est proche de 4×10^{-2} mbar, le générateur hautes fréquences est allumé afin de chauffer le substrat de cuivre par effet induction. Pour cela, le circuit d'eau qui circule dans le serpentin de chauffage est alimenté par un robinet d'eau courante et la température désirant être atteinte, 280°C dans notre cas, est affichée sur le générateur. Une fois la température stabilisée, une coupelle contenant de la glace est positionnée sous le ballon du précurseur.

Dépôt par SSP-CVD

Après 5 minutes de refroidissement le robinet au dessus du précurseur est ouvert afin de l'introduire dans l'enceinte de dépôt et ainsi balayer la surface du substrat (chauffée à 280°C) siège de la réaction de décomposition thermique. Le robinet reste alors ouvert le temps du dépôt soit 1h30 dans notre cas. Après 1h30 de dépôt le robinet est fermé tandis que le substrat est encore chauffé pendant 5 minutes de manière à transformer tout le précurseur présent dans le dispositif au moment de la fermeture du robinet.

Arrêt du dépôt

Le chauffage du substrat éteint, la cible de cuivre reste sous vide pendant 1 heure afin qu'elle refroidisse après quoi la pompe à palettes est éteinte à son tour. Le dispositif est alors

démonté et le film de HAIO ou DAIO déposé sur un substrat en cuivre est stocké dans un pilulier.

IV. Conclusion

Le composé source dérivé d'hydruure d'aluminium H_2AlO^tBu s'organise en dimère et forme un cycle à 4 de type Al_2O_2 par le biais de deux liaisons à trois centres entre l'aluminium et l'oxygène. Le dimère bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], $[H_2AlO^tBu]_2$ est très sensible à l'air et nécessite la mise en œuvre d'une synthèse sous atmosphère inerte. Ce composé est très volatil et se sublime à température ambiante dans les conditions de vide primaire. Ces qualités font de lui un précurseur idéal pour la croissance de film mince par SSP-CVD.

L'utilisation de $[H_2AlO^tBu]_2$ et de son homologue deutéré $[D_2AlO^tBu]_2$ comme composés sources en SSP-CVD permet la croissance de deux types de couches minces en fonction de la température du substrat. Ainsi des films minces de HAIO ou DAIO en fonction du précurseur mis en jeu ($[H_2AlO^tBu]_2$ ou $[D_2AlO^tBu]_2$ respectivement) sont élaborés par SSP-CVD sur un substrat en cuivre dont la température est fixée à 280°C. Au delà de 450°C, la couche déposée par SSP-CVD est un composite Al/Al₂O₃.

Conditions de dépôt	
Précurseur <i>film de HAIO</i>	bis[(ter-butoxy)dihydroaluminium], $[H_2AlO^tBu]_2$
<i>film de DAIO</i>	bis[(ter-butoxy)dideutéroaluminium], $[D_2AlO^tBu]_2$
Température du précurseur	0°C
Substrat	Cuivre
Température du substrat	280°C
Temps de dépôt	1h30
Temps de refroidissement	1h sous vide

Tableau 3 : Conditions de dépôt de films de HAIO et DAIO par SSP-CVD

Bien que la croissance de couches de HAIO et DAIO soit déjà pratiquée au sein du laboratoire de chimie inorganique de Sarrebruck, les contraintes imposées par la suite des investigations, notamment le traitement laser nécessitent d'adapter les conditions de dépôt aux qualités souhaitées : bonne adhérence sur le substrat en cuivre et épaisseur de l'ordre du micron.

Ainsi, les paramètres de dépôt qui permettent la croissance sur un substrat en cuivre de films minces d'hydrure ou de deutéride d'oxoaluminium de bonnes qualités sont référencées dans le tableau 3.



Bibliographie

- Andres K.**, Thèse de l'Université de Saarland, 2002
- Barron A.R.**, Wilkinson G., Polyhedron, 5, 12, 1897, 1986
- Barron A.R.**, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 441, 1993
- Bissinger P.**, Mikulcik P., Riede J., Schier A., Schmidbaur H, J. Organomet. Chem., 446, 37, 1993
- Blin J.**, Thèse de l'Université de Sarre, 1999
- Downs A.J.**, Coordination Chemistry Reviews, 189, 59, 1999
- Faber S.**, Thèse de l'Université de Sarre, 1996
- Hintermann H**, Schmutz C.J., Dépôts par voies thermo-chimiques (CVD) et diffusion des métaux, Journée ATTT/CETIM, 18/10/89 Senlis, Arche Edition, 1991
- Mason M.R.**, Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R., J. Am. Chem. Soc., 115, 4971, 1993
- Mc Kee M.L.**, J. Phys. Chem. 95,17, 6519, 1991
- Nöth H.**, Suchy H.Z., Anorg. Allg. Chem., 358, 44, 1968
- Veith M.**, Kneip S., J. Mater. Sci. Let., 13, 335, 1994
- Veith M.**, Faber S., Hempelmann, S. Janssen, Prewo J., Eckerlebe H., J. Mat. Sci., 31, 2009, 1996
- Zilko J.L.**, Metal-organic chemical vapor deposition in Handbook of thin film deposition process and technique, Noyes publication, Park Ridge, New Jersey, 1991

Chapitre IV HAIO and DAIO thin films growth by SSP-CVD

I Introduction

Generally CVD techniques need several precursors which react onto the substrate surface in order to generate a thin film. In our case a particular technique, SSP-CVD is used to grow oxoaluminum hydride (HAIO) and deuteride (DAIO) thin films. The single source precursor used is an alkoxy-alane which synthesis is developed in this chapter. Moreover, SSP-CVD device and deposition parameters are described at the end of this part.

II Precursor: bis(ter-butoxy)aluminium hydride, $[H_2AlO^tBu]_2$

1 Introduction

The synthesis and crystal structure determination of bis(tert-butyl)methoxyalane ($tBu_2HC-O-AlH_2$) was described by Nöth in 1968 (Nöth, 68). We have studied quite similar compounds, $[H_2AlO^tBu]_2$. Members of the laboratory of University of Saarland are interested in the structures of these compounds because they have used them in CVD processes (Faber, 96). These compounds form cyclic dimers with a central, four-membered Al_2O_2 cycle. Aluminum is stabilized by the oxygen electrons of another dimer and forms two three-centered bonds (figure 1) (Veith, 96).

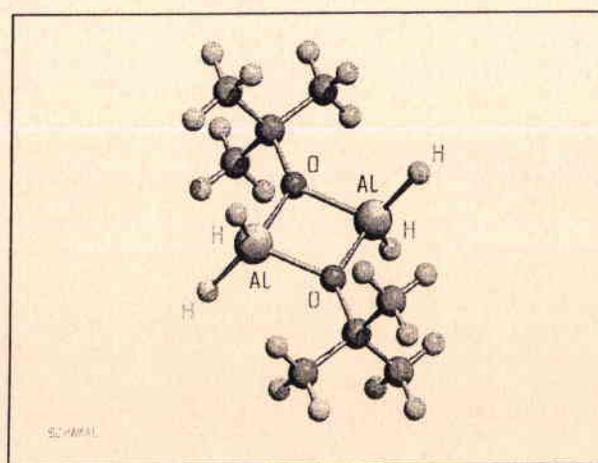
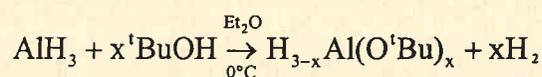


Figure 1: Structure of dimeric alkoxy-alane (Andre, 02)

2 Synthesis

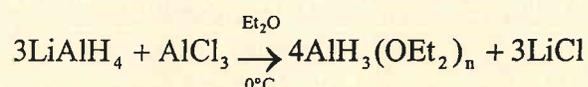
The synthesis of the compound $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ is achieved by alcoholysis of alane (AlH_3) (equation 1)



with $x = 1, 2, 3$

Equation 1: Alcoholysis of alane

The correct stoichiometry of this reaction is important for obtaining the desired products, in our case $x=1$ to form $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$. The alane, AlH_3 is synthesized in situ by reaction between aluminum chloride AlCl_3 and lithium aluminum hydride LiAlH_4 in diethyl ether solution (equation 2).



Equation 2: Synthesis of alane

The products are isolated by sublimation and crystallization. We obtain a white powder very sensitive to water and air. In order to work under inert atmosphere, a Stock vacuum device is used to alkoxy-alane synthesis.

The synthesis of deuterated compounds $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ is similar to that of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ but instead of LiAlH_4 , the lithium aluminum deuteride LiAlD_4 is used.

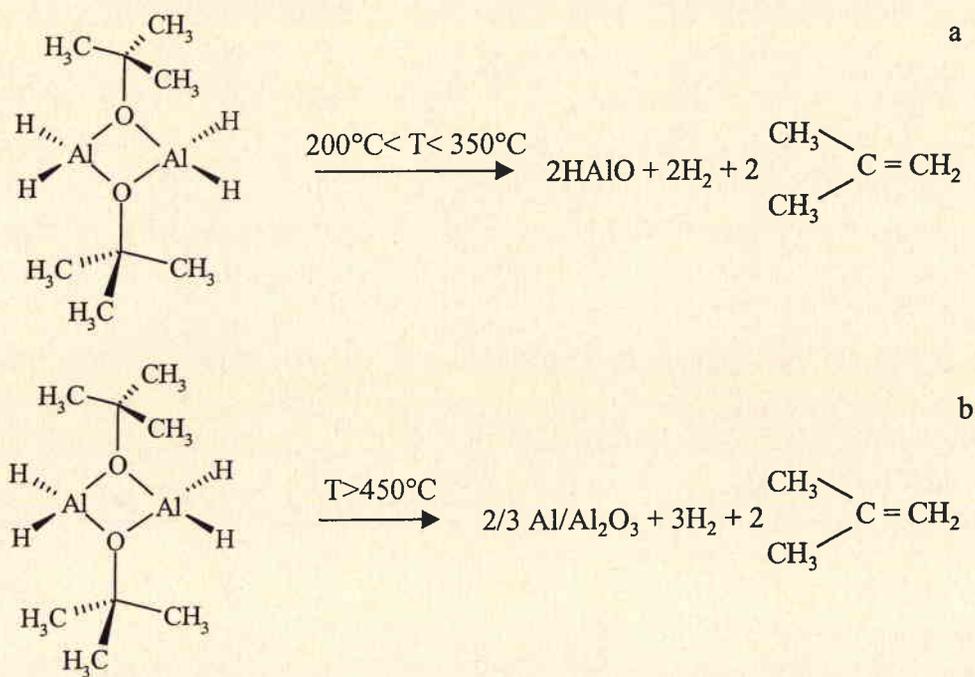
Each compound is characterized by NMR ^1H and ^{13}C to identify and check its purity.

III Thin films growth by SSP-CVD

1 Thermal reaction steps

Alkoxy-alane compounds are used as single source precursors in SSP-CVD. Two different decomposition processes can be achieved according to the substrate temperature.

When the decomposition takes place below 450°C, besides iso-butene only H₂ is produced (equation 3). The thin films growth is consisted in oxoaluminum hydride or deuteride respectively for [H₂AlO^tBu]₂ or [D₂AlO^tBu]₂ precursors. The thin film is yellow and transparent (figure 2a) (Blin, 99).



Equation 3: Decomposition processes of alkoxy-alane

When the decomposition temperature is raised to 450-500°C, the same residual compounds are observed but the thin film is a metal/metaloxyde composite (equation 3b). The solid Al/Al₂O₃ is grey, hard and resistant to environmental chemicals. It has a fractal structure of ball (figure 2b) (Veith, 96).

The CVD equipment consists of a cylindrical reaction tube in which the substrate is situated on a glass substrate holder. The whole reactor is situated in a furnace, which is necessary to eliminate the residual water in the device at the beginning of deposition. The thermolysis of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ is performed in a apparatus like this one presented in figure 4. The reaction is achieved by induction heating of a substrate which is exposed to a steady stream of precursor gas. The temperature of the substrate is measured by a thermocouple and is connected to the high frequency source to monitor the temperature.

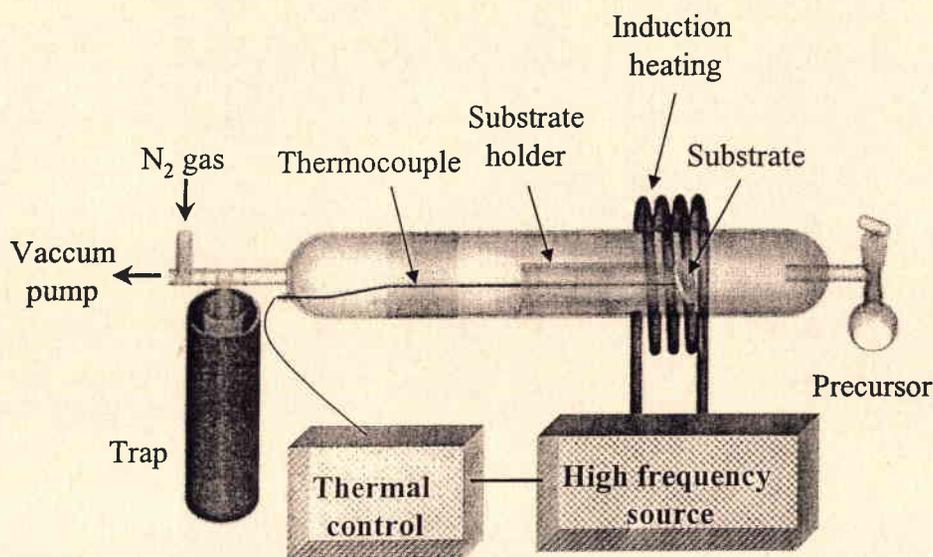


Figure 4: SSP-CVD devices

A copper substrate is chosen for its non-magnetic properties (necessary for thin film analysis by FTICRMS) and its electric conduction (necessary for its heating by induction). The thin film growth. The deposition conditions are checked in the table 1.

Deposition conditions	
Precursor <i>HAIO film</i>	bis(ter-butoxy)aluminum hydride, $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$
<i>DAIO film</i>	bis(ter-butoxy)aluminum deuteride, $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$
Precursor temperature	0°C
Substrate	Cuivre
Substrate temperature	280°C

Time of deposition	1h30
Time for cooling	1h under vacuum

Table 1: SSP-CVD conditions

IV Conclusion

The dimeric compounds $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ and $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ are used in SSP-CVD like a single source precursor for elaborated HAIO and DAIO thin films respectively when a copper substrate is heating by induction at 280°C . The same alkoxy-alane can induce a composite growth, when the substrate temperature is about 450°C . . The yellow HAIO and DAIO thin films grown by SSP-CVD are characterized by chemical and physical methods in following chapter.

Chapitre V

Caractérisation de films minces
d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium

Chapitre V **Caractérisation de films minces d'hydrure et de deutérum d'oxoaluminium**

I. Introduction

Cette partie a pour objet de caractériser les couches minces d'hydrure et de deutérum d'oxoaluminium obtenues selon les paramètres décrits dans le chapitre précédent (cf. tableau 2, chap.IV). Différentes méthodes physico-chimiques vont nous permettre d'obtenir des informations complémentaires sur les films élaborés par SSP-CVD. Ainsi, leur composition est suivie par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse et leur morphologie par microscopie optique et à forces atomiques.

La spectroscopie infrarouge est un outil de choix pour analyser les liaisons hydrogènes. De ce fait, elle est mise en œuvre de façon systématique afin de nous assurer du type de couche déposée. Les liaisons Al-H et Al-D peuvent être identifiées par IR et confirme ainsi, l'élaboration de films minces de HAIO ou de DAIO par SSP-CVD à 280°C.

De plus, grâce à deux techniques de spectrométrie de masse, la LA-FTICRMS et le MALDI-ToF, la présence d'éventuelles pollutions organiques au sein des dépôts de HAIO et DAIO est détectée. La spectrométrie de masse est également utilisée afin d'étudier l'influence des conditions de dépôt, et principalement le flux de précurseur gazeux, sur la pollution des films minces d'oxoaluminium par des composés issus du précurseur.

Enfin, deux types de microscopie sont utilisées pour observer et discuter la topographie de surface des couches minces. La microscopie à forces atomiques est mise à profit pour déterminer la rugosité de surface des films et leur épaisseur. Cette dernière information est obtenue par le biais d'un film spécifique déposé sur un substrat donc une partie est obstruée

par un cache. La marche film/substrat ainsi formée est alors analysée par AFM et nous conduit à l'épaisseur du film.

En plus de la caractérisation physico-chimique des films minces de HAIO et DAIO, ces analyses seront également utilisées dans le chapitre VI afin d'étudier les transformations induites lors du traitement laser de ces couches élaborées par SSP-CVD.

II. Caractérisation des films par microscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge offre la possibilité d'observer les liaisons chimiques du composé constituant la couche mince. Dans le cas de l'hydrure d'oxoaluminium les spectres infrarouges présentent principalement un pic attribué à la liaison aluminium-hydrogène tandis que les composites Al/Al₂O₃ sont dépourvus de cette liaison caractéristique. La présence de ce type de liaison sur les spectres infrarouge confirme donc l'élaboration d'hydrure ou de deutéride d'oxoaluminium et par conséquent la non formation du composite aluminium/oxyde d'aluminium (Al/Al₂O₃). Cette méthode d'analyse permet donc de contrôler la croissance de l'hydrure (HAIO) ou du deutéride (DAIO) par le biais de la liaison caractéristique Al-H ou Al-D.

La spectroscopie infrarouge permet donc d'effectuer un contrôle rapide du type de film déposé.

Pour effectuer les mesures en spectroscopie infrarouge, il est nécessaire d'acquérir au préalable un spectre de référence du substrat. Dans notre cas, un spectre du cuivre est enregistré afin d'être soustrait lors de l'acquisition des spectres IR des couches minces analysées. Ainsi, les rayons IR réfléchis par le substrat en cuivre lors de l'analyse des films minces n'apparaissent pas sur les spectres infrarouge de ces couches d'intérêts.

Deux types de dispositif infrarouge sont utilisés, un spectromètre infrarouge pour lequel l'angle d'incidence du faisceau est fixé à 75° par rapport à la normale et un microscope infrarouge. Le spectromètre IR (figure 1-I) offre l'avantage de pouvoir observer des liaisons qui n'apparaissent pas sur les spectres obtenus en microscope infrarouge (figure 1-II).

Toutefois, la microscopie IR sera très utile lors de l'analyse des films minces irradiés grâce à sa fenêtre d'analyse variable.

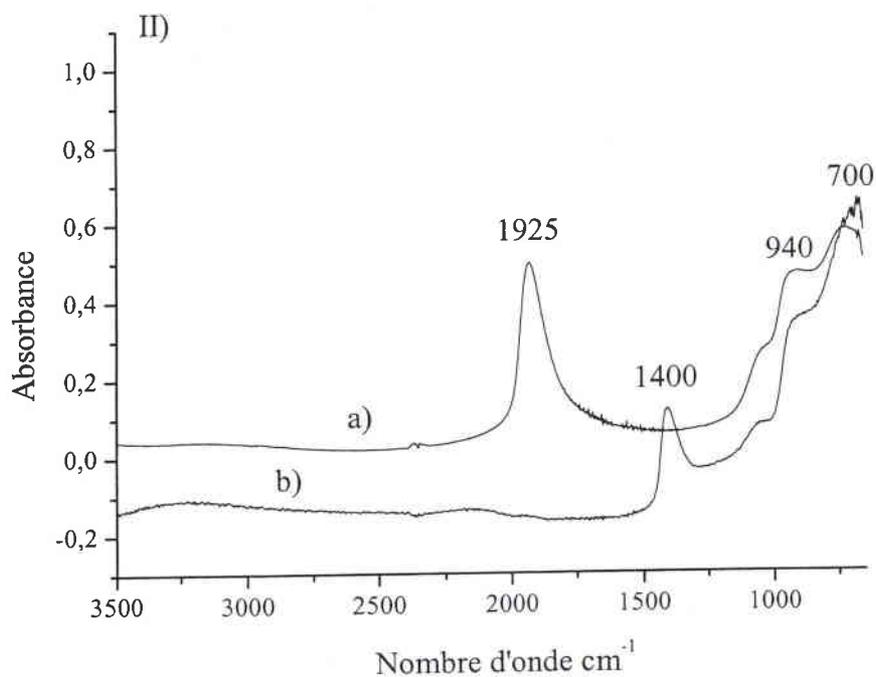
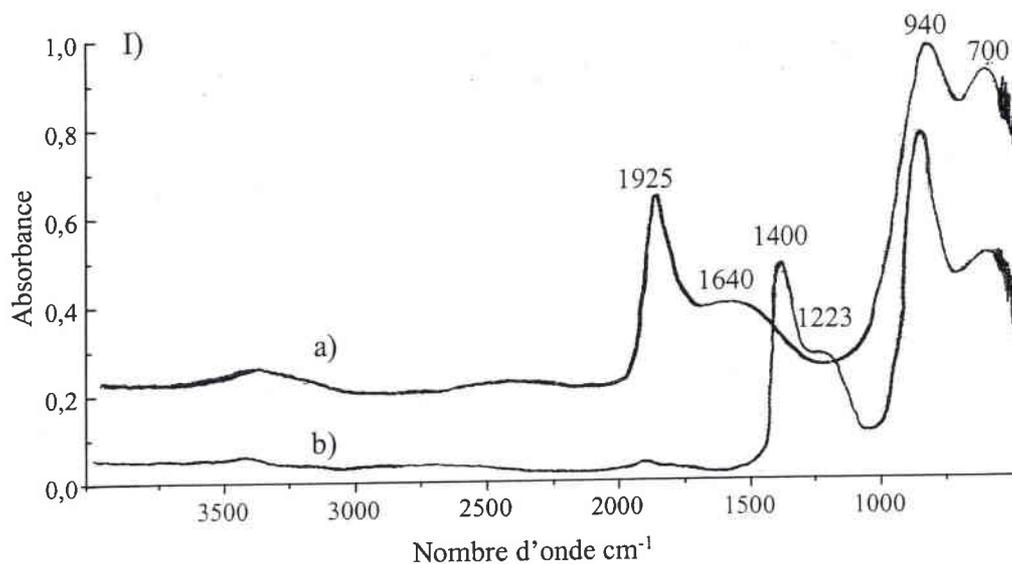


Figure 1: Spectres d'un film mince d'hydrure (a) et de deutérure (b) d'oxoaluminium élaboré par SSP-CVD obtenus par un spectromètre IRTF (I) et par un microscope IR (II)

Les spectres présentés en figure 1 sont obtenus pour un film d'hydrure d'oxoaluminium et son homologue deutéré élaboré par SSP-CVD selon les conditions citées dans le tableau 3

du chapitre IV. La graduation selon l'axe des ordonnées n'est pas représentative de l'absorbance des composés analysés. Le spectre de l'hydrure est volontairement décalé vers les absorbances plus élevées afin de visualiser sur la même figure celui du deutériure. En effet, les valeurs d'absorbance sont du même ordre de grandeur pour les deux composés étudiés.

Dans le domaine de nombre d'onde allant de 500 à 1100 cm^{-1} , les deux spectres présentent les mêmes bandes d'absorption :

- ◆ une bande forte et large proche de 700 cm^{-1} qui correspond à des fréquences de vibration caractéristiques de la liaison Al-O (**Tarte, 67**).
- ◆ une seconde bande encore plus forte en intensité, proche de 940 cm^{-1} dont la présence est plus difficile à interpréter. En effet, cette deuxième bande apparaît à un nombre d'onde qui ne correspond, dans la littérature, à aucune vibration de liaison de type métal-oxygène. Cependant ce phénomène a déjà été observé, lors de mesures similaires en réflexion sur d'autres types de dépôts par SSP-CVD (**Altherr, 99**). D'autre part, cette bande disparaît lorsque la mesure IRTF est effectuée en transmission, au travers d'un échantillon de couche mince préalablement détachée du substrat. Cette bande d'absorption à 940 cm^{-1} est donc directement corrélée à la présence du substrat alors que les vibrations dues au substrat sont soustraites à chaque spectre. Cette bande peut donc être attribuée à des réflexions optiques générées à l'interface substrat-couche.

Sur le spectre correspondant à la couche mince d'hydrure d'oxoaluminium, une fine et intense bande est présente à 1925 cm^{-1} . Cette bande est attribuée aux vibrations des liaisons Al-H terminales (**Barron, 86, Nöth, 97**). Une autre bande, plus large et moins forte en intensité est présente à 1640 cm^{-1} (tableau 1), elle est attribuée aux vibrations des liaisons Al-H dites pontantes. Ce type de liaison est impliqué dans la formation d'oligomère pour le composé HAIO et joue le rôle de liaisons pontantes entre les atomes d'aluminium (**Blin, 99 ; Andres, 02**).

Sur le spectre correspondant à la couche de deutériure d'oxoaluminium, une bande fine et intense est présente à 1400 cm^{-1} , elle est attribuée aux vibrations caractéristiques des liaisons aluminium-deutérium, Al-D terminales. Pour la liaison Al-D, un décalage de 500 cm^{-1} est observé par rapport à la liaison Al-H terminale, ce déplacement vers les plus bas nombre d'onde est dû à la masse du deutérium.

La fréquence de vibration de la liaison Al-H ν_1 est décrite selon l'équation 1 (cf. Chapitre II. V).

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{\mu_1}} \quad \text{avec} \quad \mu_1 = \frac{M_{Al}M_H}{N(M_{Al} + M_H)} \quad (1)$$

La fréquence de vibration de la liaison Al-D ν_2 est décrite selon l'équation 2

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{\mu_2}} \quad \text{avec} \quad \mu_2 = \frac{M_{Al}M_D}{N(M_{Al} + M_D)} \quad (2)$$

Si l'on considère que la constante de force de la liaison Al-H est égale à celle de la liaison Al-D, $k_1 = k_2$. On peut alors écrire la relation 3 :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (3)$$

De plus, $\nu = \frac{c}{\lambda}$ et $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ on en déduit donc le nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, avec c la célérité de la lumière. L'équation 4 se vérifie donc pour les nombres d'onde des liaisons Al-H et Al-D.

$$\text{soit} \quad \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_1 \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 1925 \times \sqrt{\frac{27}{27+1} \times \frac{27+2}{27 \times 2}} = 1925 \times \sqrt{\frac{29}{28 \times 2}} = 1385,27 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

La bande à 1400 cm^{-1} peut donc être attribuée à la vibration de la liaison Al-D, l'écart en nombre (de $14,73 \text{ cm}^{-1}$) provient de l'hypothèse selon laquelle $k_1 = k_2$.

Si l'on procède de même pour déterminer la nombre d'onde de la vibration de la liaison Al-D pontante, on obtient un nombre d'onde proche de 1180 cm^{-1} ($\bar{\nu} = 1180,18 \text{ cm}^{-1}$). En fait, la bande correspondante aux vibrations des liaisons Al-D pontantes est observée sur le spectre IR à un nombre d'onde de 1223 cm^{-1} . De la même façon que pour la liaison Al-H pontante la différence de nombre d'onde entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est due à l'hypothèse selon laquelle les forces de liaison k_1 et k_2 sont égales. Les films minces deutérés s'organisent en chaîne comme le font les films d'hydrure d'oxoaluminium.

Nombre d'onde (cm^{-1})	1925	1640	1400	1223	940	700
Attribution	Al-H terminale	Al-H pontante	Al-D terminale	Al-D pontante	Interface substrat	Al-O

Tableau 1: Récapitulatif des bandes d'absorption présentes sur le spectre IR des films minces analysés

Une bande de très faible intensité observée à 1925cm^{-1} , est attribuée aux vibrations des liaisons Al-H en faible proportion dans les composés deutérés. La présence de ces liaisons de type hydrure s'explique par la pureté du réactif utilisé lors de la synthèse du précurseur deutéré $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. En effet, le réactif LiAlD_4 mis en œuvre dans cette synthèse est pur à 99%, le faible pourcentage (1%) d'hydrure de lithium aluminium est suffisant pour que le précurseur deutéré ne soit pas totalement pur. De ce fait, les films minces élaborés par SSP-CVD à partir de $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ présentent un faible pourcentage de composé hydrogéné au sein de DAIO.

Toutefois, le spectre infrarouge du composé deutéré ne présente qu'une bande d'absorption attribuée à la liaison aluminium-hydrogène tandis que deux bandes étaient observées pour le film mince d'hydrure d'oxoaluminium. La bande d'absorption attribuée aux vibrations des liaisons Al-H pontantes ($\bar{\nu} = 1640\text{cm}^{-1}$) ne figure pas sur le spectre IR du film de DAIO. La faible absorbance de la bande attribuée à la liaison Al-H pontante qui est deux fois moins importante que la bande Al-H terminale semble responsable de cette absence.

En effet, la faible proportion de composés hydrogénés présents dans le film de DAIO réduit d'autant l'intensité de la bande à 1640cm^{-1} qui devient alors trop faible pour être observés dans les couches de DAIO.

Enfin, les spectres infrarouges présentés en figure 1 ne montrent pas de bande d'absorption dans la région de nombre d'onde de 3000cm^{-1} . Ce domaine d'absorption étant caractéristique des liaisons O-H, il est possible de conclure que les films minces élaborés par SSP-CVD à 280°C sont dépourvus de groupements hydroxydes.

Sur les spectres obtenus par microscopie IR (figure 1-II) les bandes d'absorption attribuées aux liaisons pontantes (Al-H et Al-D) ne sont pas observées. Ce phénomène est expliqué par la taille de la fenêtre d'analyse qui est relativement petite ($50\mu\text{m}$ de côté) et

l'angle d'incidence (0°). De ce fait, une petite surface du film est analysée par le faisceau IR, ce qui ne permet pas d'observer les liaisons pontantes en faible proportion dans le film.

Conclusion

Deux conclusions se dégagent de l'analyse par spectroscopie infrarouge des films minces de HAIO et DAIO élaborés selon les conditions précitées dans le tableau 2 du chapitre IV :

- ◆ La décomposition à 280°C du précurseur $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ conduit à la croissance de films minces d'hydrures d'oxoaluminium qui s'organisent en chaîne faisant intervenir une partie des liaisons Al-H.
- ◆ Le précurseur $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ utilisé pour la croissance de couches deutérées est contaminé par un faible pourcentage de composés hydrogénés $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. De ce fait, les films minces de DAIO sont contaminés par une part peu élevée de HAIO. Enfin, les films minces deutérés comme pour HAIO s'organisent en chaîne faisant intervenir des liaisons Al-D et dans une moindre mesure Al-H pontantes.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge mettent en évidence la croissance de films minces d'hydrure ou de deutéride d'oxoaluminium exempts de groupements hydroxydes par SSP-CVD. De plus, ces résultats corroborent la structure démontrée par les travaux de Andres (figure 2) (**Andres, 02**)

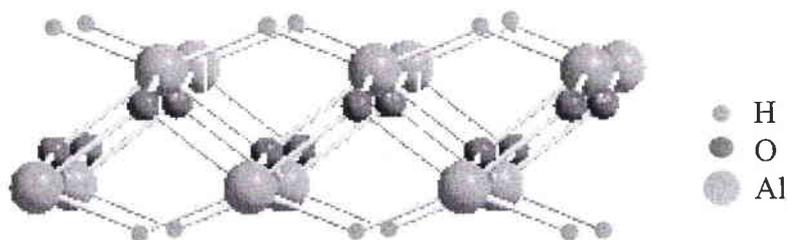


Figure 2 : Structure des films de HAIO

III. Analyse des films minces par microsonde laser FTICRMS

A. Caractérisation des films d'hydrure d'oxoaluminium (HAIO) par LA-FTICRMS

Les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium sont analysés par spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser. De telles analyses ont été menées à diverses longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda = 221, 266, 283,67$ et 355nm) sans que l'on puisse observer de différences sur le type d'ions générés par l'ablation/ionisation laser. Ainsi, les résultats présentés ici sont obtenus pour une longueur d'onde d'irradiation de 355nm .

1. Mode de détection positif

En mode de détection positif le spectre obtenu par LA-FTICRMS ne présente qu'un seul et unique ion de rapport $m/z = 27$ (figure 3). Cet ion, le cation aluminium Al^+ est observé pour une irradiances laser supérieure à 10^8W.cm^{-2} . En dessous de cette valeur d'irradiance seuil aucun ion n'est observé sur l'empreinte spectrale consécutive à l'ablation/ionisation laser dans le domaine de l'ultraviolet des films minces de HAIO.

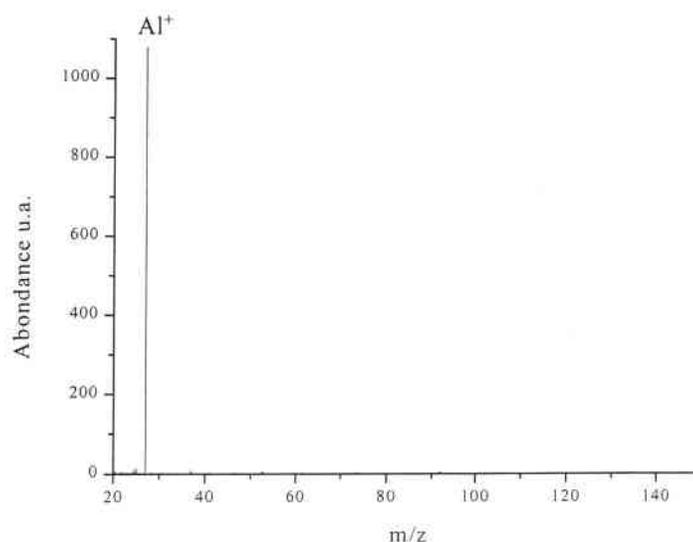


Figure 3 : Spectre LA-FTICRMS en mode détection positif ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$) d'un film de HAIO

2. Mode de détection négatif

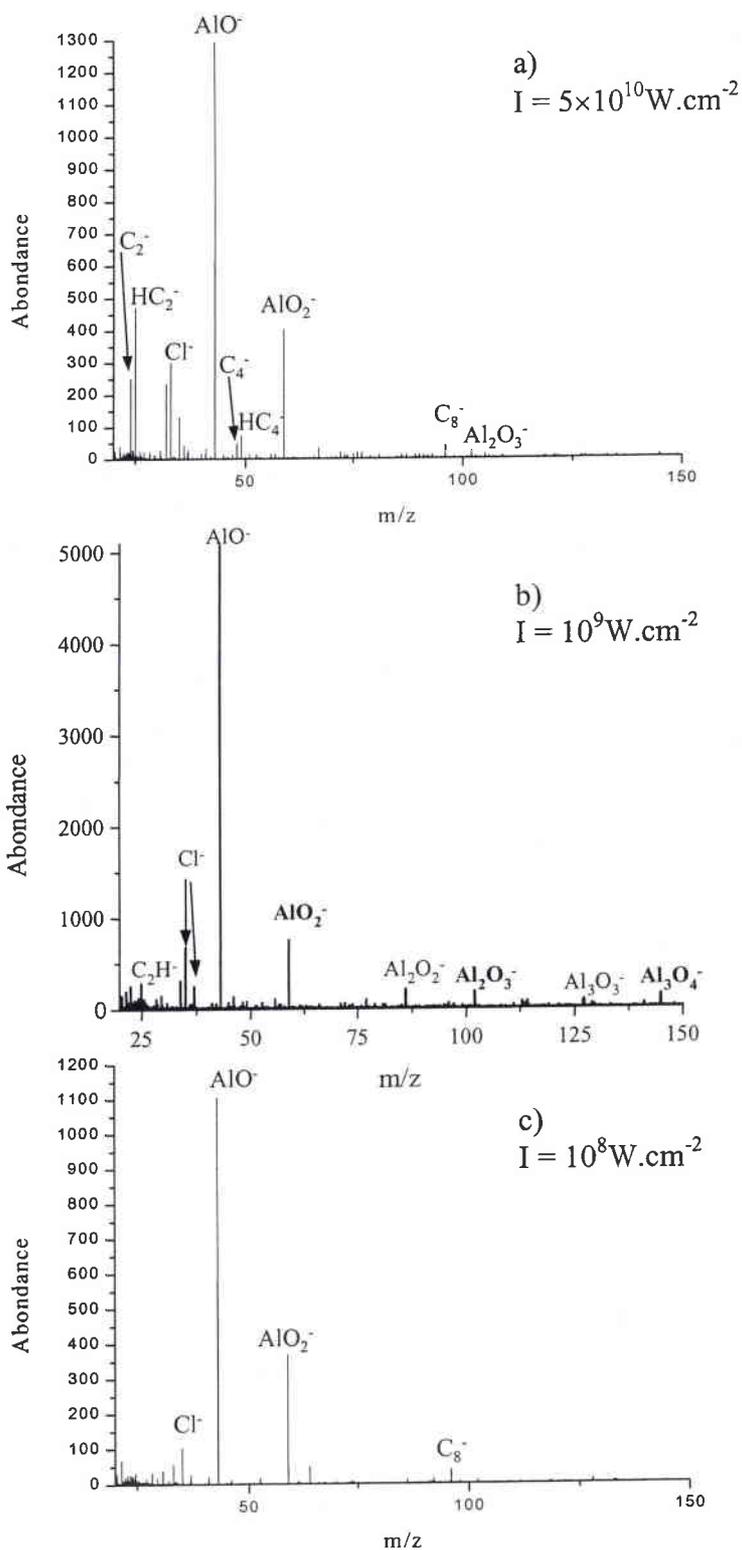


Figure 4 : Spectre LA-FTICRMS en mode détection négatif d'un film de HAIO ($\lambda = 355\text{nm}$), $I = 5 \times 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$ pour a), $I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ pour b) et $I = 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ pour c)

Quelle que soit la zone analysée, le spectre de masse obtenu par LA-FTICRMS des films minces d'intérêts présente toujours le même type d'ion. Ce comportement démontre que la composition chimique des couches de HAIO est homogène sur toute la surface du substrat et que l'échantillon ne présente pas de ségrégation de contamination.

A forte irradiance ($I = 5 \times 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$) le spectre de masse présente deux ions majoritaires de rapport $m/z = 43$ et 59 attribués respectivement à AlO^- et AlO_2^- (figure 4a).

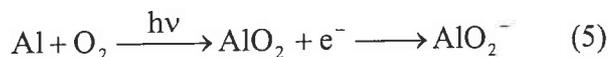
Lorsque l'irradiance est comprise entre $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ et $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, les ions négatifs détectés par FTICRMS sont principalement des oxydes d'aluminium de type Al_xO_y^- (figure 4b). Toutefois ces oxydes peuvent être distingués en deux familles :

- ◆ Une famille pour laquelle l'aluminium et d'oxygène sont en stœchiométrie égale soit Al_xO_x . Cette première famille peut être décrite de la façon suivante $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}^-$, avec $x = 1$ à 3 , ces espèces polymériques résultent de l'agrégation de n motifs d'oxyde d'aluminium AlO sur l'ion AlO^- . Ce type d'agrégat a déjà été observé par Chensheng *et al.* (**Chensheng, 96**) pour le cuivre (Cu_n^+) et plus récemment par Aubriet *et al.* (**Aubriet, 02**) pour des oxydes métalliques $(\text{MO}_3)_n^+$.
- ◆ Une seconde famille d'anions de type $\text{Al}_x\text{O}_{x+1}$, pour laquelle l'aluminium est en sous-stœchiométrie par rapport à l'oxygène, peut être décrite ainsi : $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}_2^-$. Les ions de cette deuxième famille semblent donc résulter de l'agrégation d'entités neutres d'oxyde d'aluminium (AlO) sur l'ion AlO_2^- .

Formation des ions précurseurs AlO^- et AlO_2^-

L'électron excédentaire de l'ion AlO_2^- stabilise ce composé en comblant le déficit électronique du neutre associé. En effet, dans AlO_2 l'atome d'aluminium dispose de 3 électrons de valence alors qu'il en faudrait 4 pour saturer la couche de valence des deux atomes d'oxygène. De ce fait, l'affinité électronique de cette entité est particulièrement élevée (4,23eV, **Desai, 97**). L'ionisation du neutre AlO_2 qui se forme spontanément lors du traitement laser d'aluminium sous atmosphère réactive d'oxygène (**Archibong, 98**) peut donc avoir lieu par capture radiative. De plus, bien que les analyses FTICRMS soient menées sous

vide, l'oxygène nécessaire à la formation de AlO_2 peut avoir deux origines. En effet, l'oxygène résiduel dans le spectromètre de masse peut être suffisant à l'oxydation des atomes d'aluminium. De plus l'ablation des films d'oxoaluminium engendre sans doute la formation d'oxygène qui réagit dans le plasma d'ionisation avec les atomes d'aluminium générés par l'interaction laser-matière. La relation 5 présente un processus de formation de l'ion AlO_2^- .



D'autre part, la formation de cette oxyde AlO_2 peut également provenir de la dissociation de neutre de type Al_2O_3 . Ce type de neutre formé par l'ablation laser du film de HAIO ou DAIO se fragmente dans le plasma et engendre AlO et AlO_2^- selon la relation 6.



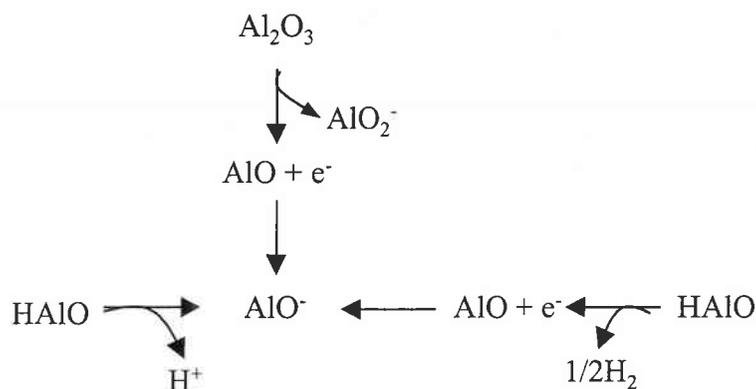
La forte affinité électronique du neutre AlO_2 favorise la formation de l'anion correspondant au cours de ce processus.

D'autre part, l'affinité électronique élevée de l'entité neutre AlO (2,6 eV, **Desai, 96**) lui permet de capturer un électron dans la plasma d'ionisation selon le processus de capture radiative $\text{AlO}^0 + e^- \rightarrow \text{AlO}^- + h\nu$.

Toutefois si l'on considère la capture radiative comme le seul processus de formation des ions AlO^- et AlO_2^- l'intensité relative de ces ions doit respecter la valeur de leur affinité électronique. De ce fait, l'abondance des ions AlO_2^- doit être plus importante que celle des ions AlO^- . Cependant, cette distribution n'est pas respectée sur les spectres de masse obtenus par LA-FTICRMS. Le caractère majoritaire de AlO^- peut être expliqué par un processus de formation pluriel.

Outre la capture d'un électron par le neutre AlO , l'ion AlO^- peut être issu directement de la surface du composé analysé, HAIO ou DAIO qui, du fait de l'interaction laser-matière, perd un proton H^+ ou un ion deutérium D^+ .

Ainsi, les processus de formation de AlO^- sont résumés par la relation 7.

Equation 7 : Formation de l'ion AlO^-

D'autre part, la réaction du neutre AlO sur ces ions précurseurs est permise par la quantité importante de neutre présent dans le plasma dans la gamme d'irradiance utilisée ($10^8 - 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$) (**Barnes, 95**). Etant donné l'énergie de dissociation de AlO (5,4eV, **Handbook of physic and chemistry, 92**), l'énergie photonique n'est pas suffisante pour rompre les molécules d'oxydes. Cette stabilité autorise l'agrégation de cette entité neutre sur les ions AlO^- et AlO_2^- .

Les deux familles d'ions $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}^-$ et $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}_2^-$ sont donc générées par des agrégations dans le plasma induit par l'ablation/ionisation laser.

A plus faible irradiance ($I = 10^8 \text{W.cm}^{-2}$), les ions majoritaires, AlO^- et AlO_2^- sont toujours présents ainsi que les agrégats d'oxyde d'aluminium (figure 4c) bien que ces derniers soient moins abondants qu'à irradiance plus forte. Toutefois, les agrégats $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}^-$ et $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}_2^-$ de haut rapport m/z , tel que $m/z = 145$ ($x = 3$) ne sont pas observés. Ces ions se forment par le biais de processus agrégatifs qui induisent l'addition d'entité neutre AlO sur l'ion précurseur AlO^- ou AlO_2^- ; à irradiance faible l'énergie laser n'est pas suffisante pour permettre la formation d'ions contenant plus de deux espèces neutres.

On notera la présence de l'ion chlorure Cl^- sur les spectres de masse des films minces de HAIO. Cette pollution halogénée est générée par le mode de synthèse du précurseur utilisé en SSP-CVD qui met en jeu du chlorure d'aluminium dont un résidu peut contaminer le composé source qui pollue ensuite le film mince élaboré par SSP-CVD.

D'autre part, il est important de noter l'absence de l'ion hydroxyde $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})^-$ de rapport $m/z = 119$ quelle que soit l'irradiance laser utilisée. Cet anion est, en effet, détecté pour la plupart des oxydes métalliques et d'aluminium et notamment Al_2O_3 (Houssian, 2001, Takeda, 99). Dans le cas de l'analyse des films minces d'hydrure d'oxoaluminium, cet ion n'apparaît sur aucun spectre de masse. Ce comportement confirme une fois de plus qu'il s'agit bien d'hydrure et non d'oxyde et par conséquent que l'hydrogène est lié à l'aluminium et non à l'oxygène.

Enfin, les spectres de masse obtenus en mode de détection négatif présentent un autre type d'anion, des agrégats organiques. Ces ions, d'intensité plus faible, sont de deux types :

- ◆ Des ions de type C_n^- . Un grand intérêt a été porté à ces agrégats carbonés à la fin des années 1980, en 1988 Smalley *et al.* ont déterminé les affinités électroniques et ont montré une différence de comportement entre les agrégats de petite masse C_n^- avec $n = 2-9$ et ceux de haute masse $n = 10-29$ (Smalley, 88). Ainsi, pour $n \leq 9$, les agrégats pour lesquels n est paire ont une affinité électronique supérieure aux agrégats impairs. Jiao *et al.* en 1993 ont étudié par FTICRMS les anions générés par l'ablation laser de carbone graphite. Cette équipe a ainsi, pu distinguer trois régions distinctes, fonction du nombre n de carbones agrégés, $n = 4-13$, $n = 14-33$ et $n > 33$. Pour une valeur de n comprise entre 4 et 13, les spectres de masse présentent un pic majoritaire de rapport $m/z = 96$ attribué à l'ion C_8^- . De plus, les agrégats paires sont détectés de façon plus intense que les ions pour lesquels n est impair (Jiao, 93). Certains des agrégats de cette première catégorie d'anion, sont détectés lors de l'analyse des films minces de HAIO. A forte irradiance ($I = 5 \times 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$), trois agrégats carbonés paires sont détectés par LA-FTICRMS, C_2^- , C_4^- , C_8^- . Bien qu'à cette irradiance élevée les agrégats ne respectent pas la distribution en abondance prévue par Jiao *et al.*, à faible irradiance seul l'ion C_8^- est présent sur le spectre de masse. Pour une énergie laser faible il est donc envisageable que les ions carbonés adoptent le même comportement que celui observé par Jiao *et al.*, ne laissant apparaître que l'ion majoritaire pour lequel $n = 8$. Cependant il est important de noter que contrairement aux observations faites par Liu en 1998 sur des cibles d'aluminium dopées en carbone (Liu, 98), aucun agrégat de type C_nAl^- n'est observé sur l'empreinte spectrale de HAIO.

- ◆ Des ions de types C_nH^- , $n = 2$ et 4 , C_2H^- ($m/z = 25$), C_4H^- ($m/z = 49$). La détection de ce genre d'agrégats carbonés est généralement due à la présence d'eau résiduelle qui génère la formation d'agrégats hydrogénées (**Heath, 87**). Toutefois, la spectroscopie infrarouge a prouvé que les films minces d'hydrure et de deutéride ne contenaient pas de groupement OH (cf. partie I.). Par conséquent, les films analysés ici ne contiennent pas de résidus aqueux. La formation des ions de type C_nH^- est permise grâce à la présence de pollutions organiques au sein du film. Un autre mécanisme aurait pu être envisagé, à savoir le transfert de l'hydrogène de l'hydrure d'oxoaluminium vers les agrégats organiques de type C_n^- . Cependant, la détection des anions C_nH^- lors de l'analyse de films deutérés réfute cette hypothèse.

La présence d'agrégats carbonés sur les spectres de masse des films minces de HAIO est due à la pollution de ces couches minces par des composés carbonés provenant du précurseur utilisé en SSP-CVD.

En effet, lors de la croissance des films minces par SSP-CVD le précurseur unique se décompose à la surface du substrat pour permettre la croissance du film et entraîner ainsi la formation de la couche solide et de composés organiques gazeux résiduels. Cette réaction thermique ne se déroule pas toujours de façon optimale et peut ainsi engendrer la présence dans le film de pollutions organiques issues du précurseur. D'autre part, le résidu volatil qui, dans les conditions idéales de dépôt doit être évacué du système de croissance, peut se fixer sur la surface du film. Ce résidu, l'isobutène engendre également une contamination organique de la couche déposée. La technique de spectrométrie de masse FTICRMS qui permet, entre autres, l'analyse de composés sous forme de traces, est une méthode d'une grande sensibilité. De ce fait, bien qu'en très faible concentration dans le film, ces pollutions sont observées lors de l'analyse des films minces d'intérêts par LA-FTICRMS.

Lorsque le flux de précurseur gazeux qui balaie la surface du substrat est élevé, les processus engendrant la croissance d'un film mince par SSP-CVD (adsorption, diffusion, désorption) n'ont pas le temps nécessaire à leur bonne exécution. Par conséquent, il est possible que toutes les molécules du composé source ne se décomposent pas totalement d'une part et que les résidus volatiles issus de la réaction de décomposition ne soient pas évacués hors du système de dépôt et polluent alors le film d'autre part. Un flux de composé source trop important dans le réacteur SSP-CVD peut donc entraîner des pollutions organiques dans le film mince élaboré.

Le dispositif de dépôt SSP-CVD utilisé au cours de cette étude n'offre pas la possibilité de réguler avec précision le flux de précurseur. Cependant le refroidissement du ballon contenant le précurseur sous forme solide permet indirectement le contrôle de la quantité de composé source à la surface du substrat.

Analyse d'un film d'hydrure d'oxoaluminium élaboré par SSP-CVD en utilisant un précurseur à température ambiante.

Afin de vérifier la corrélation entre le flux de précurseur et la pollution des couches minces, un film d'hydrure d'oxoaluminium est élaboré sans que le précurseur ne soit refroidi. Le dépôt a lieu pendant 30 minutes, excepté le précurseur à température ambiante toutes les conditions de dépôt restent inchangées. Le précurseur n'étant pas refroidi à 0°C, il se sublime plus aisément et le substrat est balayé par un flux plus important de composé source.

L'analyse du film élaboré par SSP-CVD sans refroidissement du précurseur par LA-FTICRMS nous a permis de comparer son empreinte spectrale en masse à celle obtenue pour un film « classique » (précurseur refroidi à 0°C). Le spectre de masse en mode de détection négatif obtenu dans les mêmes conditions que précédemment est présenté en figure 5.

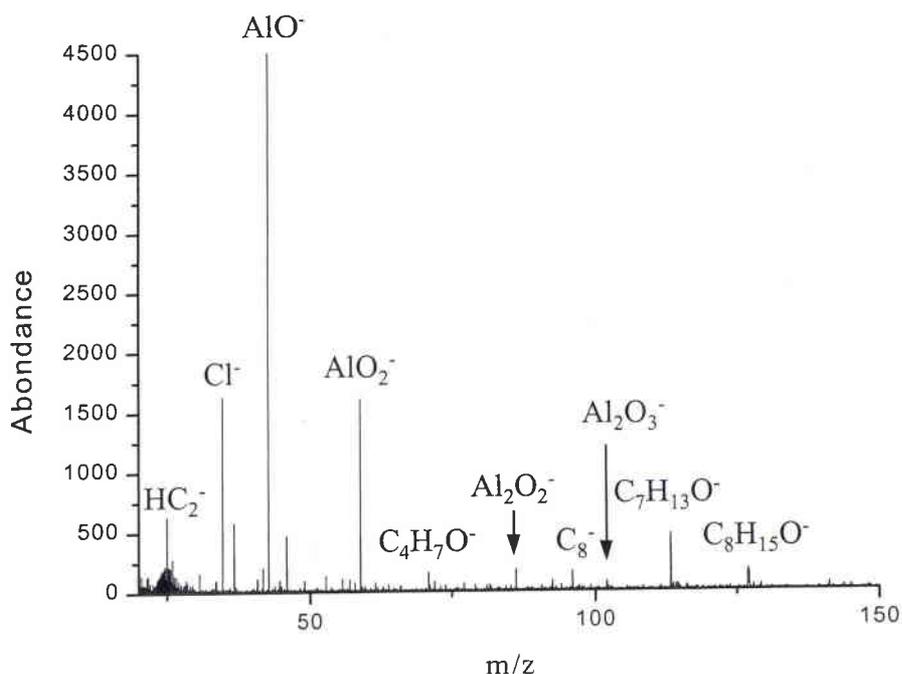


Figure 5: Spectre LA-FTICRMS en mode de détection négatif ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$) d'un film de HAIO élaboré par SSP-CVD en utilisant un précurseur à température ambiante.

Bien que les ions majoritaires, à savoir AlO^- et AlO_2^- , soient toujours présents, les ions organiques sont détectés en plus grand nombre. Ainsi, trois ions qui n'avaient jamais été observés sur les films « classiques » apparaissent à des rapports $m/z = 71, 113, 127$:

- ◆ L'ion de rapport $m/z = 71$ attribué à $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^-$;
- ◆ Un ion de rapport $m/z = 113$ attribué à $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}^-$, provient de la fragmentation du co-polymère issu des résidus volatiles. En effet, lors du dépôt par SSP-CVD, l'isobutène peut être oxydé par l'oxygène présent dans l'enceinte de dépôt pour former une cétone, l'acétone. Ces deux résidus réagissent pour former le co-polymère développé figure 6a. Sous l'effet de l'ablation/ionisation ce polymère se fragmente et conduit à l'ion $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}^-$ (figure 6b).
- ◆ Un ion de rapport $m/z = 127$ attribué à $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}^-$.

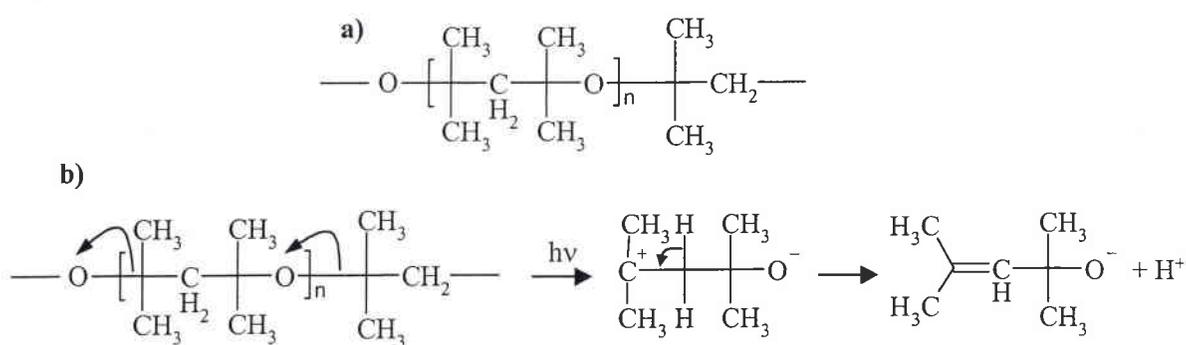


Figure 6 : Co-polymère issu des résidus de la réaction de décomposition thermique du précurseur $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ utilisé en SSP-CVD a) et réaction de fragmentation de ce co-polymère b)

Ces ions organiques semblent tous trois être générés par des réarrangements entre les composés résiduels issus de la décomposition thermique partielle du précurseur mis en œuvre en SSP-CVD. Ces réactions ont donc lieu soit dans le plasma induit par l'ablation/ionisation laser, soit au cours du dépôt SSP-CVD. Toutefois, la première hypothèse semble la plus probable au vue de la réaction de fragmentation (figure 6) du co-polymère. En effet, celle-ci est typiquement une réaction rencontrée en spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser. Cette étude révèle donc la présence dans le film de composés organiques induits par le précurseur unique et confirme donc l'importance du flux de précurseur dans la pureté des films minces élaborés par SSP-CVD.

B. Caractérisation des films de deutéruure d'oxoaluminium (DAIO) par LA-FTICRMS

Comme pour les films d'hydrure, l'empreinte spectrale consécutive à l'ablation/ionisation des films minces de DAIO présente toujours le même type d'ion quelle que soit la zone analysée. Les couches de DAIO croissent donc de façon homogène sur le substrat de cuivre.

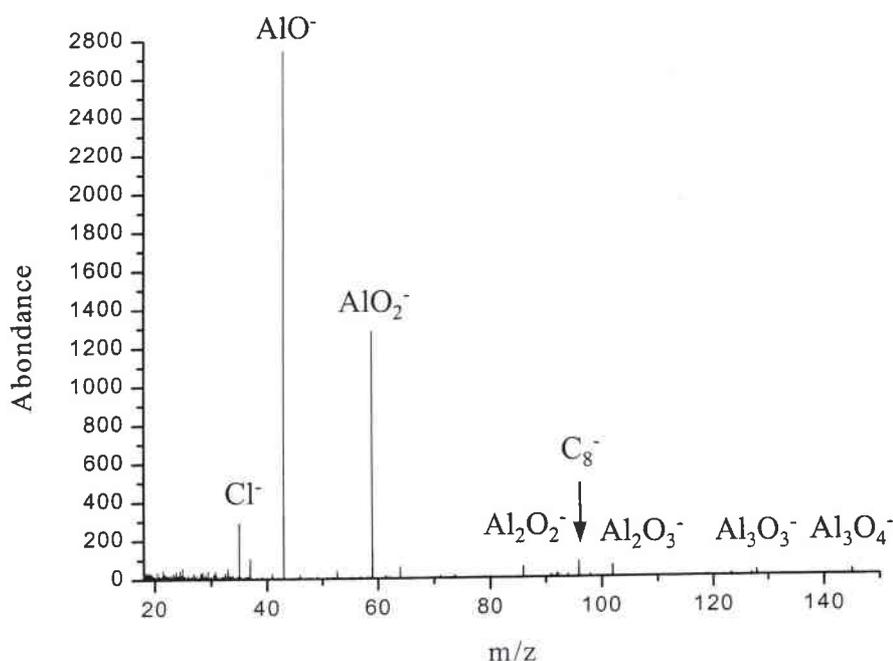


Figure 7 : Spectre LA-FTICRMS ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$) d'un film mince de deutéruure d'oxoaluminium

Le spectre de masse obtenu par LA-FTICRMS des films minces de deutéruure d'oxoaluminium est identique à celui des films d'hydrure (figure 7). En effet, les ions générés par l'ionisation laser des films minces de DAIO et HAIO sont semblables tant en mode de détection négatif que positif. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la fonction hydrure (H-Al) des couches de HAIO n'est pas mise en évidence par des ions caractéristiques de cette fonction sur le spectre de masse de tel composé. L'absence de cette fonction sur l'empreinte spectrale des films minces de HAIO peut être expliqué par la fragilité de cette liaison hydrure dont l'énergie est de l'ordre de 68kcal.mol^{-1} ($2,9\text{eV}$). L'énergie apportée par le

laser à la surface du matériau est donc suffisante pour détruire la liaison aluminium-hydrogène. L'analyse par LA-FTICRMS des films minces élaborés par SSP-CVD ne permet donc pas de distinguer les deux types de composé élaboré, DAIO et HAIO.

C. Conclusion

L'étude des films minces de HAIO et de DAIO par microsonde laser FTICRMS couplée à l'ablation/ionisation laser permet d'aboutir à deux conclusions :

- ◆ Les films minces élaborés par SSP-CVD ne présentent pas de ségrégation de contamination sur la surface du substrat ;
- ◆ Les films minces de HAIO et de DAIO sont contaminés par des composés organiques dont l'importance dépend du flux de précurseur utilisé en SSP-CVD.

Enfin, les spectres de masse consécutifs à l'analyse par LA-FTICRMS de HAIO sont identiques à ceux obtenus pour DAIO. Ce comportement est une conséquence directe de l'absence d'ions caractéristiques de la fonction hydrure des films minces de HAIO.

IV. Analyse par MALDI-ToF

Les analyses MALDI-ToF sont menées à une longueur d'onde de 337nm, la matrice utilisée est l'acide α cyano-4-hydroxycinnamique dissout dans l'acétonitrile à une concentration de 10^{-1}Mol.L^{-1} . Cette matrice est déposée directement sur le film mince élaboré par SSP-CVD, le solvant évaporé l'acide α cyano-4-hydroxycinnamique forme une couche mince sur le film d'intérêt.

A. Caractérisation des films minces d'hydrure d'oxoaluminium par MALDI-ToF

1. Mode de détection négatif

L'analyse des films minces de HAIO par MALDI-ToF en mode de détection négatif présente les mêmes espèces ionisées que celle obtenues par LA-FTICRMS, à savoir principalement des agrégats d'oxyde d'aluminium de type $(\text{AlO})_x^-$ et $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}_2^-$. L'étude par cette deuxième technique de spectrométrie de masse en mode de détection négatif n'apporte donc pas d'information supplémentaire concernant les couches minces élaborées par SSP-CVD.

2. Mode de détection positif

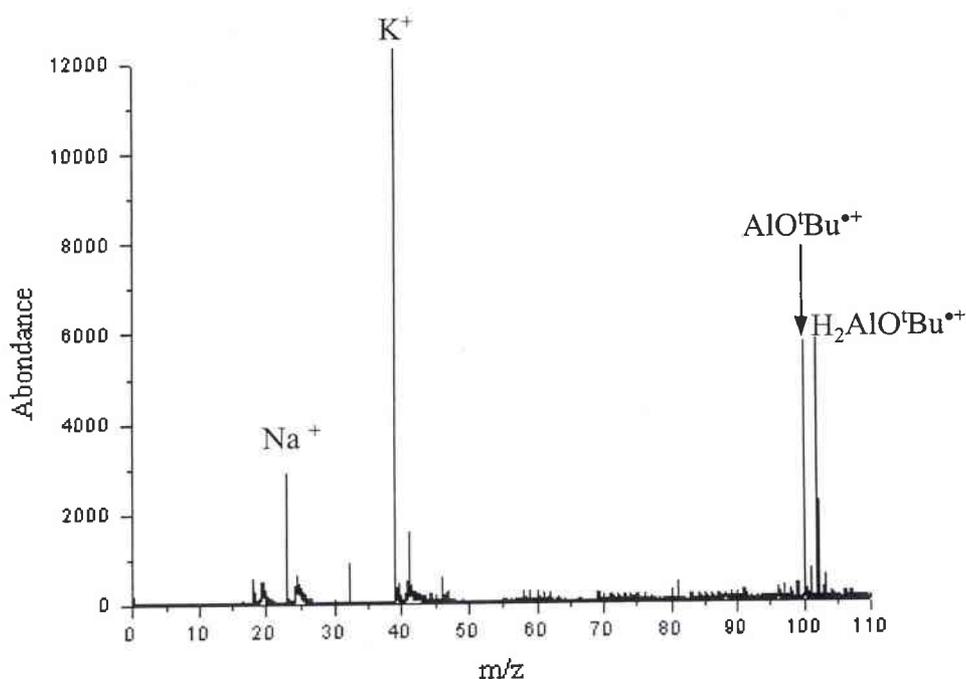


Figure 8 : Spectre MALDI-ToF ($\lambda = 337\text{nm}$) en mode de détection positif d'un film d'hydrure d'oxoaluminium HAIO

Outre les ions dues à des pollutions (K^+ , Na^+), les spectres de masse en mode de détection positif présentent d'une part les ions caractéristiques de la matrice utilisée et d'autre part des ions caractéristiques du film de HAIO (figure 8).

Deux ions de rapport m/z 100 et 102 sont observés, après calibration et vérification des masses exactes ces ions s'avèrent être des ions alumino-oxydes dont les formules semi-développées figurent dans le tableau 2 :

- ◆ L'ion radicalaire $AlOC_4H_9^{•+}$ de rapport m/z exact = 100,04 est détecté suite au réarrangement du précurseur au sein duquel un groupement méthyle du ter-butyl migre sur l'atome d'aluminium ;
- ◆ L'ion radicalaire $AlOC_4H_{11}^{•+}$ ou $H_2AlO^tBu^{•+}$ de rapport m/z exact = 102,06. Ce dernier composé est le monomère ionisé du précurseur utilisé lors de la croissance des films par SSP-CVD.

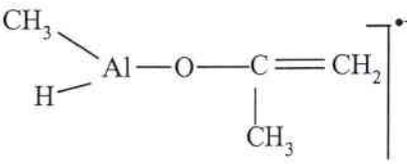
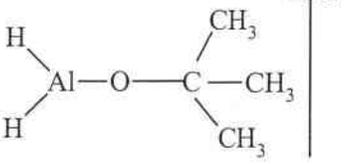
m/z	Ion correspondant
100,02	
102,07	

Tableau 2 : Formules développées des ions détectés lors de l'analyse des films minces de HAIO par MALDI-ToF

Pour résumer, les cations détectés par MALDI-ToF sont caractéristiques du composé source utilisé comme précurseur en SSP-CVD. Lors de la croissance du film mince de HAIO par SSP-CVD une partie du précurseur ne se décompose pas ou pas totalement sous l'effet thermique. Toutefois, il n'est pas possible de savoir si ce composé est présent sous sa forme

monomère $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$ donc partiellement décomposé ou sa forme dimérique $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$. En effet, bien que l'ion $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$ soit détecté par MALDI-ToF, il peut avoir deux origines :

- ◆ La désorption/ionisation direct de la surface du film mince ;
- ◆ La fragmentation sous l'interaction laser-matière du dimère $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$.

Toutefois, les analyses menées à l'Université de Sarre ont mises en évidence la présence du monomère $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$ sous forme gazeuse lors de la croissance des films de HAIO par SSP-CVD (**Andres, 02**). Ces observations sont donc favorables à l'hypothèse selon laquelle l'ion $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^+$ est directement désorbé de la surface de la couche analysée.

L'étude de HAIO par la technique MALDI-ToF permet donc de mettre en évidence la présence de molécules dérivées du précurseur qui régissent à la surface du substrat. Cette méthode d'analyse offre l'avantage de mettre en évidence la présence du composé source dans la couche. Les composés alumino-oxydes observés sur les spectres de masse obtenus par MALDI-ToF sont présents sous leur forme neutre dans le film mince. En effet, l'utilisation de l'ionisation douce assistée par matrice est peu favorable aux réarrangements post-ionisation, excepté le transfert de proton de la matrice vers le composé analysé (**Calba, 98**). Ainsi les ions radicalaires détectés par MALDI-ToF sont représentatifs des pollutions organiques contenues dans la couche mince.

B. Caractérisation des films minces de deutérum d'oxoaluminium par MALDI-ToF

1. Mode de détection négatif

De la même façon que lors de l'étude des films d'hydrure, l'analyse des films minces de DAIO par MALDI-ToF en mode de détection négatif présente les mêmes espèces ionisées que celles obtenues par LA-FTICRMS. Dans ce cas aussi l'étude par cette deuxième technique de spectrométrie de masse en mode de détection négatif n'apporte pas d'information supplémentaire concernant les couches minces élaborées par SSP-CVD.

2. Mode de détection positif

L'analyse des films minces de deutérum d'oxoaluminium par la technique MALDI-ToF conduit à la détection de deux cations analogues à ceux détectés pour les échantillons de HAIO (figure 9).

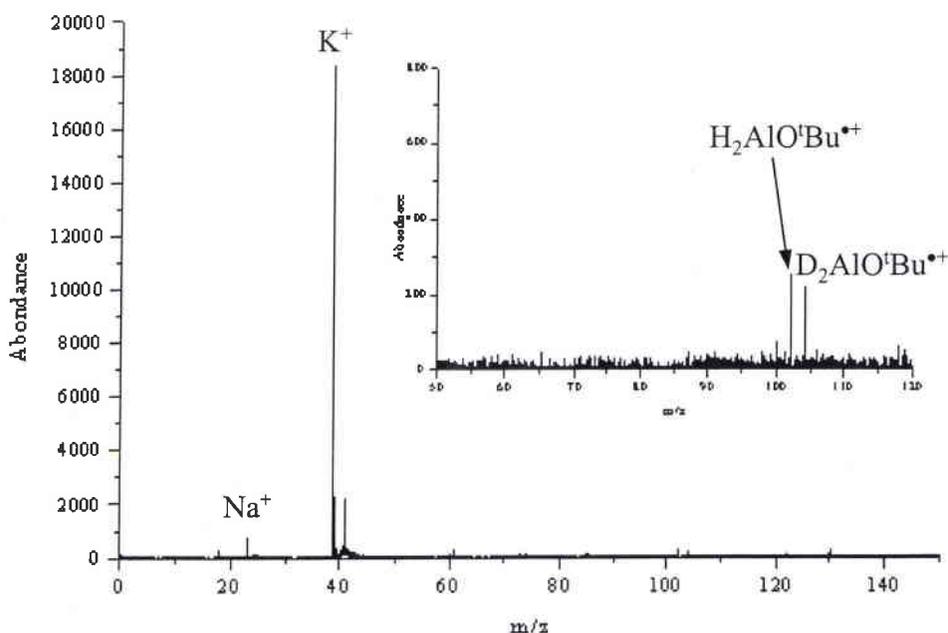


Figure 9 : Spectre MALDI-ToF ($\lambda = 337\text{nm}$) en mode de détection positif d'un film de deutérum d'oxoaluminium DAIO

Les deux principaux ions détectés sur les spectres de masse obtenus par MALDI-ToF sont les suivants :

- ◆ Un ion de rapport $m/z = 102,13$. Cet ion peut, à la fois, être attribué à l'ion radicalaire $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*+}$ et à l'ion DAIO^tBu^+ dont les rapports m/z sont égaux. Il est impossible de différencier ces deux ions du fait de la présence, dans un cas de deux atomes d'hydrogène et dans l'autre d'un atome de son isotope ($M+1$), le deutérium. De plus, bien que l'échantillon analysé soit deutéré le précurseur utilisé pour le dépôt de ce film contient un faible pourcentage d'hydrure qui donne lieu à la croissance d'hydrure d'oxoaluminium dans le film de DAIO (cf. spectre infrarouge). Nous

pouvons donc imaginer que le précurseur hydrogéné soit également présent dans la couche de DAIO. Enfin, l'utilisation d'une matrice favorisant le transfert de proton permet la formation de l'ion radicalaire $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*\dagger}$ par substitution des atomes de deutérium par des atomes d'hydrogène fournis par la matrice. Bien que la nature du film mince ne nous permette pas de déterminer la nature du cation de rapport $m/z = 102$ l'hypothèse mettant en jeu le transfert de proton semble la plus favorable.

- ◆ Un second ion de rapport $m/z = 104,10$ est détecté. Le cation radicalaire $\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*\dagger}$ de masse exacte 104,08 est donc détecté par MALDI-ToF, cet ion résulte de la cationisation du monomère du précurseur $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ partiellement décomposé. Cependant, il n'est pas possible de déterminer si cette décomposition du précurseur a lieu lors du dépôt ou lors de l'analyse du film par MALDI-ToF. Celle-ci peut en effet, être générée par deux phénomènes distincts, un effet thermique lorsque le précurseur approche le substrat pendant le dépôt SSP-CVD et un effet photonique lors de l'interaction du faisceau laser avec la surface du film mince.

D'autres ions tel que le potassium K^+ ou le sodium Na^+ sont détectés par MALDI-ToF, ces derniers ions sont dus à une pollution des films conservés à l'air.

La technique MALDI appliquée aux films minces de deutérure montre la présence dans ces couches de précurseur deutéré non décomposé.

C. Conclusion

L'analyse des films minces de HAIO et de DAIO par MALDI-ToF en mode de détection positif apporte des connaissances complémentaires à celles obtenues par LA-FTICRMS. Ainsi, ces investigations montrent que le précurseur utilisé en SSP-CVD est présent au sein des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium. Nous pouvons donc conclure qu'une partie du précurseur ne se décompose pas à la surface du substrat et induit des pollutions organiques au sein des films minces élaborés par SSP-CVD.

V. Morphologie des films minces de HAIO et DAIO

A. Par microscopie optique

La surface des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium présente le même aspect (figure 10). Sur cette figure, le cliché a) de l'hydrure présente des stries dues au polissage du substrat de cuivre.

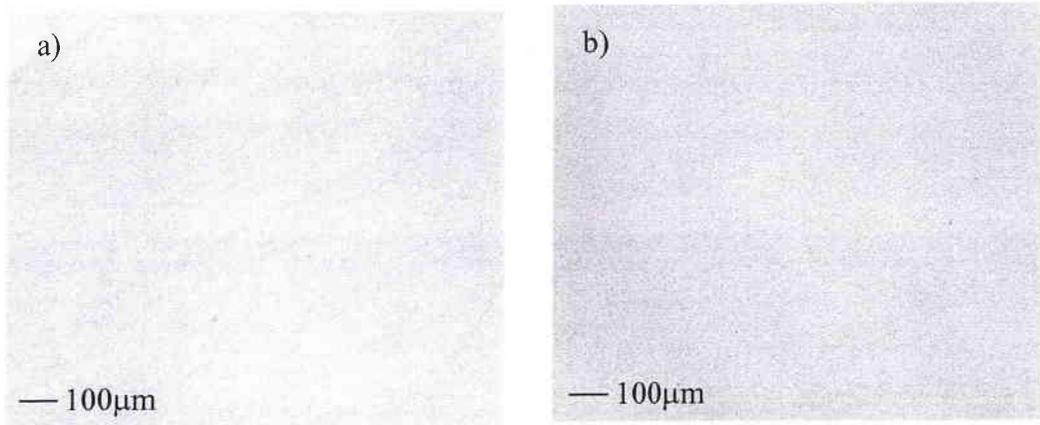


Figure 10 : Cliché microscope optique d'un film d'hydrure (a) et de deutéride (b) d'oxoaluminium

A l'œil nu la couche adopte différentes couleurs au cours de sa croissance, jaune-or, violet et vert pour finalement apparaître jaune-or transparent quel que soit le substrat recouvert. Cependant, des franges de Fizeau sont visibles en périphérie du film mince. De même que l'effet Doppler pour le son, l'effet Fizeau montre que la longueur d'onde de la lumière émise par un corps est respectivement plus petite ou plus grande lorsque l'on s'approche ou s'éloigne de ce corps. La présence de bandes de couleur rose sur le film est donc due à son épaisseur qui devient moins importante lorsque l'on s'éloigne du centre du substrat. L'état de surface des couches élaborées par SSP-CVD est lisse et sans défaut apparent au grossissement utilisé ($G = \times 10^3$), seules les rayures dues au polissage du substrat sont observées sur les figures 11. Les films de HAIO et DAIO ont donc une morphologie homogène.

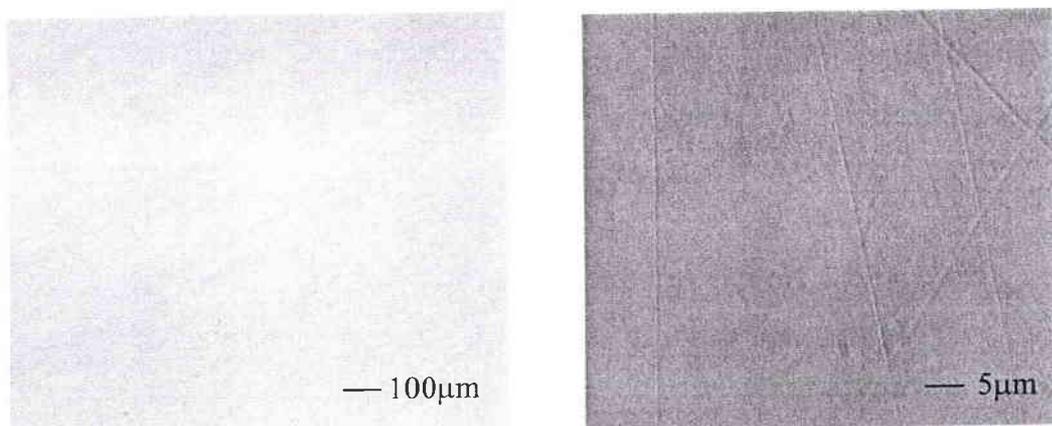


Figure 11 : Clichés obtenus par microscopie optique à deux grossissements différents d'un film mince de HAIO élaboré par SSP-CVD sur un substrat en cuivre

Toutefois, il apparaît des stries sur certains films qui ont alors tendance à se déliter du substrat de cuivre. Ce phénomène est observé lorsque le flux de précurseur à la surface du substrat est élevé, entraînant des films d'épaisseur importante. En refroidissant même très lentement, les couches minces, des différences de forces de tension au niveau de l'interface entre le substrat et le film provoquent des décrochements de la couche sur le substrat. Ce phénomène est d'autant plus important que l'épaisseur est grande. Nos observations confirment donc cette théorie.

B. Par microscopie à forces atomiques

Les clichés AFM révèlent une surface d'aspect granulaire relativement homogène sur toute l'étendue du substrat (figure 12a). L'étude d'une aire réduite à 5 μm de côté (figure 11b) permet d'observer les grains de façon plus précise. Ainsi, ceux-ci sont de taille variable, le diamètre des plus gros étant estimé à environ 1 μm.

Le film mince élaboré par SSP-CVD semble donc, d'après les observations faites par AFM, être constitué d'une agglomération de particules de taille plus ou moins importante. Ces particules sont en fait, des oligochaines de HAIO qui s'organisent en système de type fractal (Veith, 98). Lors du dépôt par SSP-CVD, les entités d'hydrure d'oxoaluminium diffusent à la surface du substrat et s'agrègent les unes au autres au fur et à mesure de la croissance de la couche mince pour former un film de type $(\text{HAIO})_{\infty}$. La rugosité de surface des films de HAIO est de 6nm soit 6 fois plus importante que celle du substrat de cuivre.

Cette augmentation est couramment observée lors de dépôt de film mince qui a tendance à décupler les imperfections de surface. De plus, la structure granulaire du film élaboré par SSP-CVD favorise cette croissance de la rugosité de surface.

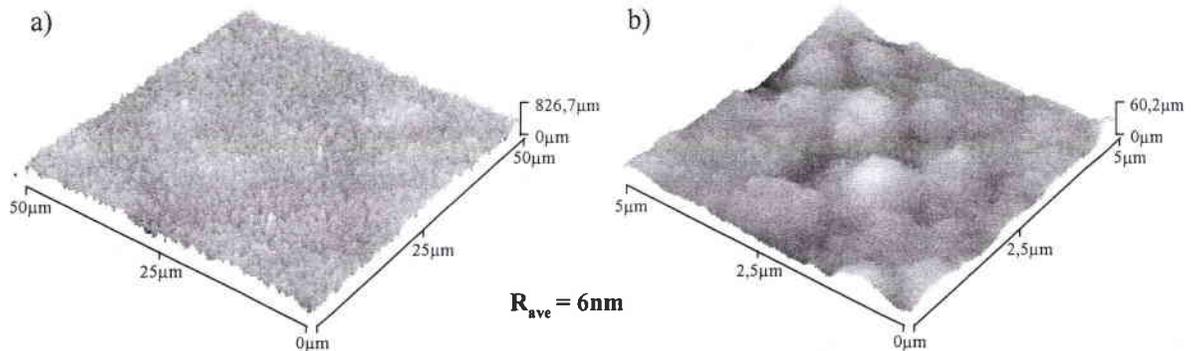


Figure 12 : Cliché AFM d'une section de 50µm (a) et 5µm (b) d'un film mince de HALO élaboré sur du cuivre par SSP-CVD

Les clichés AFM de films de DAIO présentent la même morphologie de surface que les films d'hydrure (figure 13).

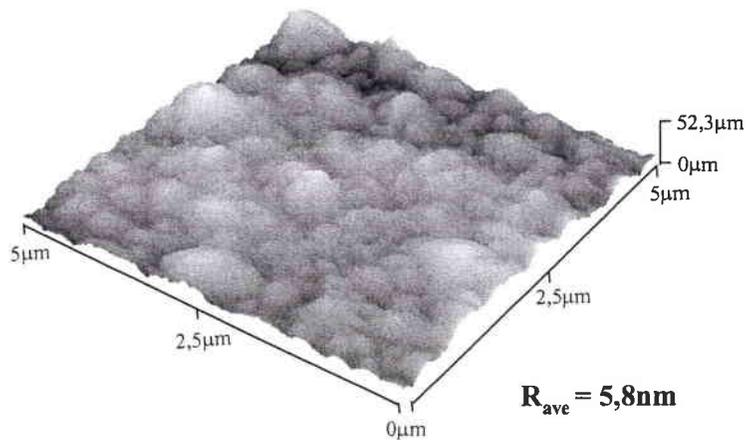


Figure 13 : Cliché AFM d'un film de DAIO élaboré sur du cuivre par SSP-CVD

La microscopie à force atomique permet outre d'observer la surface du film, de déterminer son épaisseur. Un film partiellement couvert d'un cache lors de son dépôt est analysé par AFM. Afin de déterminer l'épaisseur de ce film un cliché de microscopie à force atomique a été effectué dans une zone où le substrat est apparent. Ainsi, il est possible d'observer un profil sur lequel figure d'un côté le film et de l'autre le substrat et de ce fait

l'épaisseur du film est déterminée. Les films de HAIO ou DAIO obtenus après 1h30 de dépôt ont une épaisseur de 3,2 μ m (figure 14).

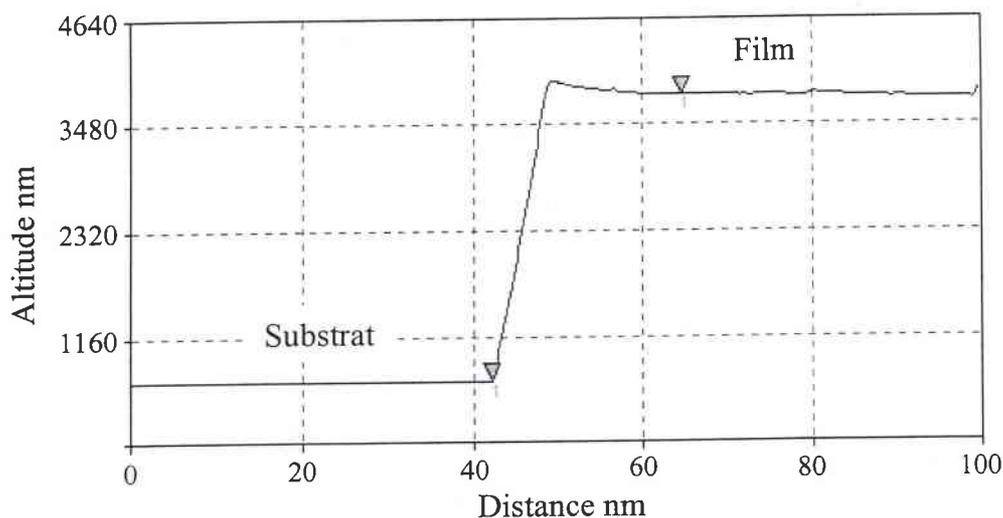


Figure 14 : Profil d'un film élaboré par SSP-CVD pendant 1h30

C. Conclusion

Les deux techniques de microscopie utilisées nous ont permis d'observer les films minces dont l'aspect de surface semble homogène. Toutefois leur épaisseur est plus élevée au centre et décroît vers la périphérie du film. De plus, la structure des films d'hydrure et de deutéride est de type granulaire. Les grains qui constituent ces couches minces élaborés par SSP-CVD sont de taille nanométrique et ils s'organisent en système de type fractal.

VI. Conclusion

Les films élaborés par SSP-CVD selon les conditions cités dans le tableau 1 du chapitre IV sur un substrat en cuivre sont des films minces d'hydrure HAIO ou de deutéride DAIO jaune-or transparents. Au sein des films de HAIO et de DAIO les oligomères $(\text{HAIO})_n$ et $(\text{DAIO})_n$ d'oxoaluminium sont reliés entre eux par des liaisons pontantes Al-H ou Al-D. La

microscopie optique et à force atomique confirme ces observations faites en spectroscopie infrarouge et montre un film constitué de grains dont la taille peut atteindre le nanomètre. Ainsi, les hydrures et deutérite d'oxoaluminium sont agrégés entre eux et forment des motifs de type fractal. Les couches de HAIO et de DAIO d'une rugosité moyenne de 6nm sont contaminées par des impuretés organiques dues à la décomposition thermique du précurseur au cours du dépôt SSP-CVD. Comme a pu le montrer l'analyse des films par spectrométrie de masse la quantité de composés organiques présents dans la couche est fonction du flux de précurseur. Dans les conditions généralement utilisées (cf. tableau 1, chapitre IV) peu de pollution carbonée sont détectée dans les films.

La technique MALDI-ToF permet d'identifier les pollutions organiques et met en évidence la présence du précurseur monomérique non décomposé dans les films minces d'hydrure élaborés par SSP-CVD. L'empreinte spectrale consécutive à la désorption/ionisation laser assistée par matrice des films de HAIO et DAIO ne montre aucun ion moléculaire ou pseudo-moléculaire. Les films de d'hydrure et de deutérite d'oxoaluminium semblent donc très sensible à l'irradiation laser et se fragmentent même lors de leur ionisation douce.



Bibliographie

- Altherr A.** Thèse de l'Université de Sarre, 1996
- Andres K.** Thèse de l'Université de Saarland, Sarrebruck, 2002
- Aubriet F., Muller J.F.,** J. Chem. Phys. A, 106, 6053, 2002
- Archibong E.F., St-Amant A.,** J. Phys. Chem. A, 102, 6877, 1998
- Barnes N.R., Dat R., Lichtenwalner D.J., Schreiner A.F., Auciello O., Hankins O.E.,** Chem. Mater., 7, 477, 1995
- Barron A.R., Wilkinson G.,** Polyhedron, 5, 1897, 1986
- Blin J.,** Thèse de l'Université de Sarre, 1999
- Calba P.J., Muller J.F., Inouye M.,** Rapid Com. Mass Spectrom., 12, 1727, 1998
- Chensheng M., Haiyang L., Xiaoguang Z., Jiling B., Xiuyan W., Li W., Guiqiu Z., Guozhong H., Nanquan L.,** Progress in natural science, 6,2, 159, 1996
- Desai S.R., Wu H., Wang L.S.,** Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc., 159, 75, 1996
- Faber S.,** Thèse de l'Université de Sarre, 1996
- Heath J.R., Zhang Q., O'Brien, S.C., Curl R.F., Kroto H.W., Smalley R.E.,** J. Am. Chem. Soc., 109, 359, 1987
- Houssian L., Bertrand P.,** Appl. Surf. Sci., 175-176, 351, 2001
- Jiao C. J., Phelps D. K., Lee S., Huang Y., Freiser B. S.,** Rapid Comm. Mass Spec., 7, 404, 1993
- Liu Z. Y., Huang R. B., Tang Z. C, Zheng L. S.,** Chem. Phys., 229, 335, 1998
- Nöth H., Schlegel A., Knizek J., Scwenk H.,** Angew Chem., 109, 2754, 1997
- Smalley R. E., Yang S., Taylor K. J., Craycraft M. J., Conceicao J., Pettiette C. L., Cheshnovsky O.,** Chem. Phys. Lett., 144, 431, 1988
- Takeda S., Fukawa M., Hayashi Y., Matsumoto K.,** Thin Solid Film, 339, 220, 1994
- Tarte P.,** Spectrochimica Acta, 23A, 2127, 1967
- Veith M., Kneip S.,** J. Mater. Sci. Let., 13, 335, 1994
- Veith M., Faber S., Hempelmann R., Janssen S., Prewo J., Eckerlebe H.,** J. Mater. Sci., 31, 2009, 1996

Chapitre V Characterization of oxoaluminum hydride and deuteride thin films

I Introduction

HAIO and DAIO thin films grown by SSP-CVD are characterized by several analytical methods, in particular mass spectrometry (LA-FTICRMS and MALDI-ToF), infrared spectroscopy (FTIR) and microscopy (optical microscopy and atomic force microscopy, AFM). Besides the surface characterization, mass spectrometry allows us to study the potential organic pollution on HAIO thin films. IRTF and microscopy are performed respectively to determine chemical composition and morphologic aspect.

II IR-spectroscopy

The chemical bond of thin films grown by SSP-CVD are characterized by FTIR spectroscopy. Figure 1 shows IR-spectra of oxoaluminium hydride and deuteride.

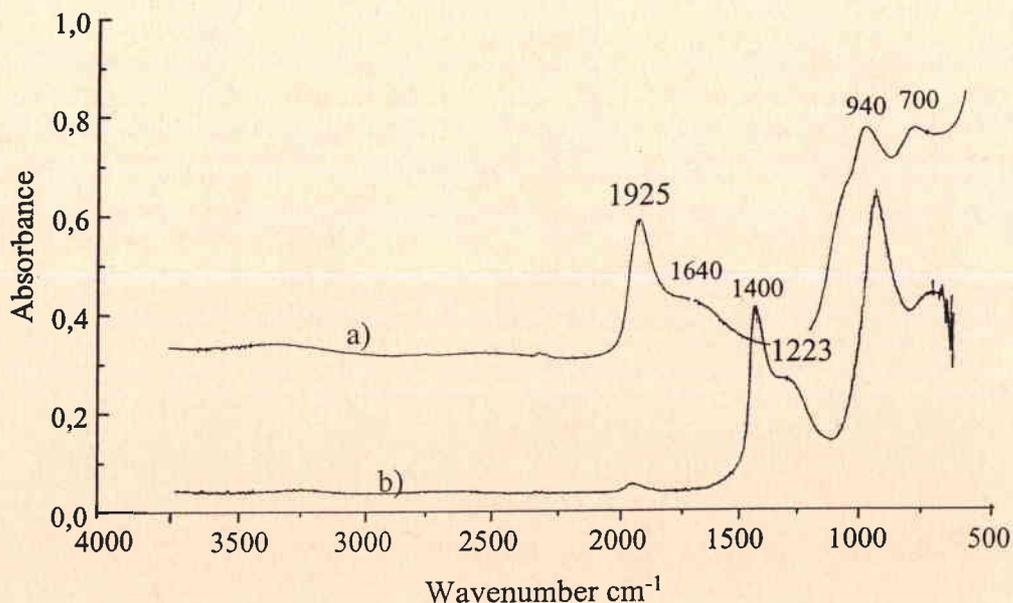


Figure 1: IR-spectra of HAIO a) and DAIO b) thin films

IR-spectra present several peaks with wavenumber between 700 and 1925 cm^{-1} . In table 1 their assignation are checked. When the sample is characterized by microscopic infrared, the bridging bonds are not observed on the IR-spectra. This behavior is due to the analysis angle which is about 0° and the little analyzed area ($50\mu\text{m}$) in microscopic IR. Then, this bridging bonds which is mean observed in thin film surface are not characterized by microscopic IR.

Wavenumber (cm^{-1})	1925	1640	1400	1223	940	700
Assignment	Al-H terminale	Al-H bridging	Al-D terminale	Al-D bridging	Substrate interface	Al-O

Table 1: IR-peak assignation

IR-spectra of DAIO thin film shows a weakly Al-H peak due to the hydride pollution deuteride precursor. The used of LiAlD_3 contaminated product (containing 1% LiAlH_3) in $[\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ synthesis lead a polluted DAIO thin film.

FTIR spectroscopy shows two important information:

- ◆ Hydrogen atom is well bonded to aluminum;
- ◆ No hydroxyl groups are detected.

We can conclude that thin films grow by SSP-CVD at 280°C are a HAIO film and not a composite material. Moreover, the HAIO thin film is organized like an oligomeric compound with Al-H bridging bond.

III LA-FTICRMS analysis

Oxoaluminum hydride and deuteride are analyzed by LA-FTICRMS coupled with laser ablation/ionization at ultraviolet wavelength. Four different laser wavelength are used ($\lambda=221, 266, 283.67$ and 355nm), the same mass fingerprint is always observed.

a Positive detection mode

In positive detection mode, HAIO analysis by LA-FTICRMS at ultraviolet wavelength shows only one ion, Al^+ ($m/z=27$). This ion is always detected when laser power density is higher than 10^8W.cm^{-2} . If power density is below this value, no ions are generated by laser ablation/ionization, so we can think that the ablation threshold of HAIO at ultraviolet wavelength is about 10^8W.cm^{-2} .

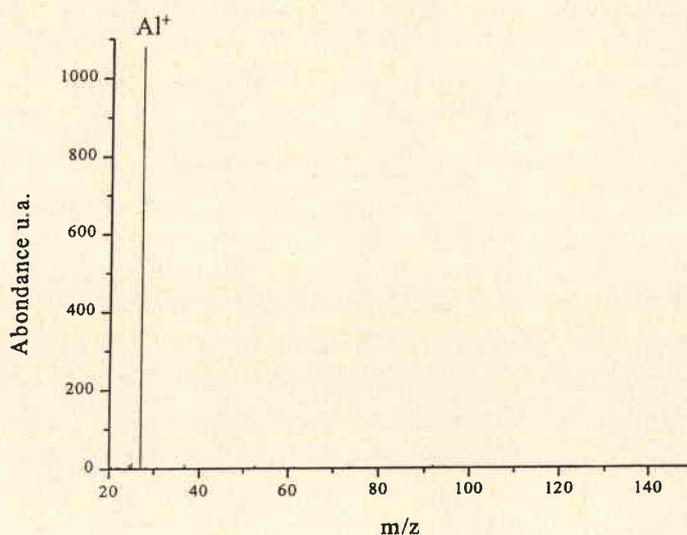


Figure 2: Positive detection mode mass spectrum of HAIO thin films by LA-FTICRMS, ($\lambda = 355 \text{nm}$, $I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$)

b Negative detection mode

In negative detection mode, two kind of Al_xO_y^- ions are detected:

- ◆ $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}^-$
- ◆ $(\text{AlO})_{x-1}\text{AlO}_2^-$

These ionized clusters are generated by aggregation of neutral entities of AlO on ions precursor, AlO^- and AlO_2^- .

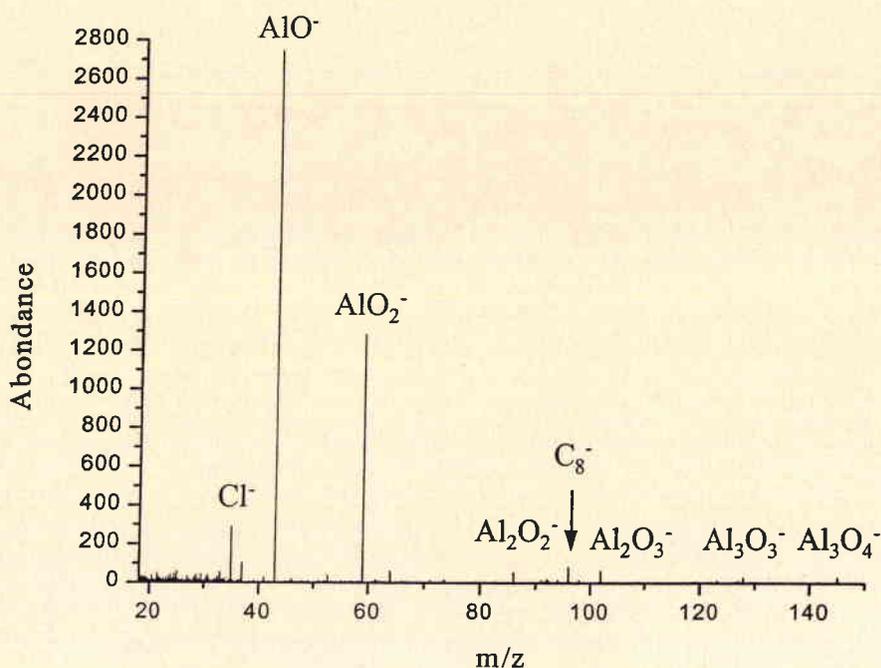
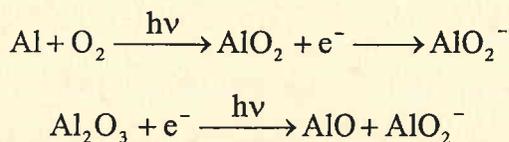


Figure 3: Negative detection mode mass spectrum of HAIO thin films by LA-FTICRMS, ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$)

Formation of precursors ions

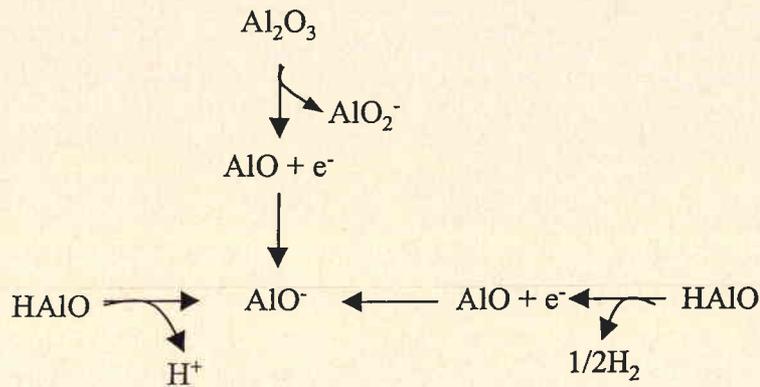
The negative charge on AlO_2 stabilizes the compound. The electronic affinity of AlO_2 is high ($\text{EA} = 4.23\text{eV}$, Desai, 97), so the corresponding ion formation is acceptable. AlO_2^- has two ways of formation, oxidation of aluminum atoms by oxygen residual in mass spectrometer or generated by laser ablation of HAIO thin films and dissociation of neutral entity, Al_2O_3 (equation 1).



Equation 1: AlO_2^- formation

AlO has a lower electronic affinity than AlO_2 ($\text{EA} = 2.6\text{eV}$, Desai, 96). Even if this neutral specie can catches an electron in ionization plume, intensity of AlO^- is lower than

AlO_2^- . So AlO^- is generated by other ways, like dehydrogenation of HAIO thin films (equation 2).



Equation 2: AlO^- formation

In addition to this aluminum-oxygen clusters, mass fingerprint reveals ions due to the pollution of thin film:

- ◆ Cl^- is due to AlCl_3 used in precursor synthesis;
- ◆ Organic clusters, such as C_8^- , are generally detected for organic compounds. So, HAIO thin film is contaminated by organic compounds which can be due to an incomplete thermal decomposition of precursor during the SSP-CVD process.

A high value of precursor gas flow can induce a bad decomposition of precursor used in SSP-CVD. So we analyzed a thin film elaborated under high precursor flow to investigate the gas flow influence on organic pollution on thin film. To increase the gas flow, precursor compound is not cooling by ice during the deposition.

Analysis of thin film grown without ice cooling of single source precursor

Mass fingerprint of thin film grown without cooling precursor is shown in figure 4. We can note that the organic ions are more important than for HAIO “classic” thin films. Three kind of ions are detected:

- ◆ $m/z = 71$ assigned to $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^-$;
- ◆ $m/z = 113$ assigned to $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}^-$,
- ◆ $m/z = 127$ assigned to $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}^-$

These ions are induced by precursor decomposition onto the substrate surface or due to some residual gas adsorbed on the thin film surface.

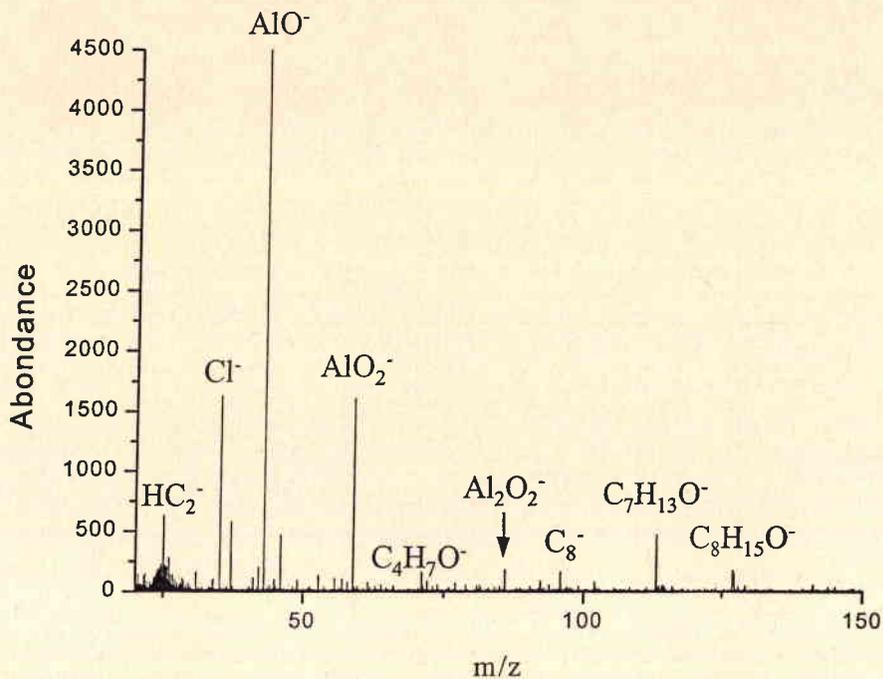


Figure 4: Negative detection mode LA-FTICRMS spectrum ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$) of HAIO thin film grown without ice cooling

LA-FTICRMS analysis allow us to show that the gas precursor flow influence the organic contamination in the thin film grown by SSP-CVD. Organic pollution is lower when the single source precursor is cooling by ice.

2 DAIO thin films

Mass fingerprint obtained by LA-FTICRMS at UV wavelength is the same as for the HAIO thin film. The behavior is explained by the kind of ions observed on mass spectra. In fact, the specifically function of oxoaluminum thin films (Al-H or Al-D) does not appear on mass spectra.

So LA-FTICRMS can allows us to distinguish DAIO and HAIO thin films.

IV MALDI-ToF analysis

For all the MALDI-ToF investigations, the matrix was the α cyano-4-hydroxycinnamic acid matrix 10^{-1} M in acetonitrile solution.

1 HAIO thin films

MALDI-ToF analysis of HAIO thin films show the same ion like by LA-FTICRMS, So, we interested only in positive detection mode. Beside K^+ and Na^+ ions that are surface pollution, mass fingerprint obtained by MALDI-ToF shows two important ions at mass-to-charge ratio equal to 100 and 102 (figure 5):

- ◆ $m/z= 100$ is assigned to $AlOC_4H_9^{*+}$ induces by precursor rearrangement;
- ◆ $m/z= 102$ is assigned to $AlOC_4H_{11}^{*+}$ or $H_2AlO^tBu^{*+}$, monomeric precursor

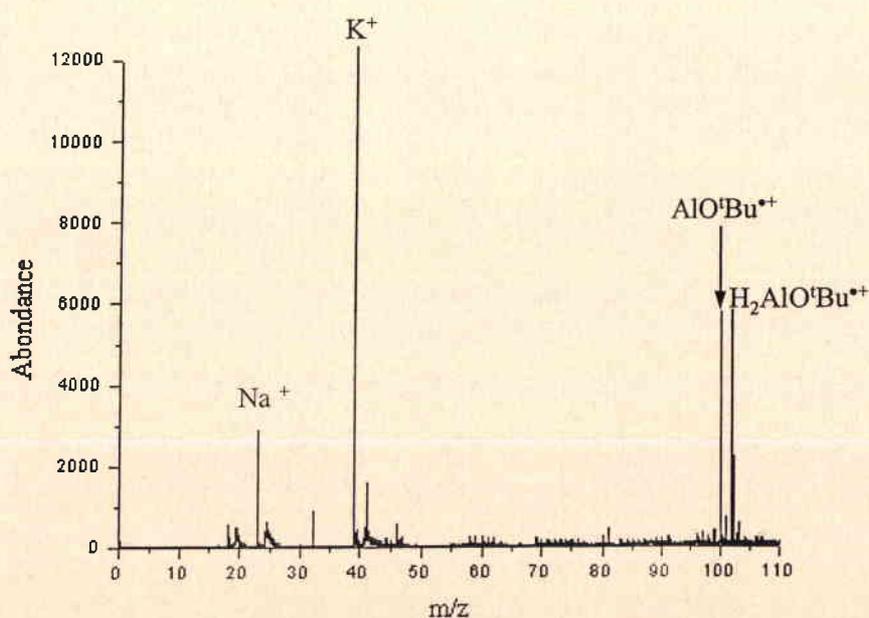


Figure 5: MALDI-ToF spectrum of HAIO thin film ($\lambda= 337$ nm)

MALDI-ToF analysis is consistent with LA-FTICRMS analysis. HAIO thin film is contaminated by organic compounds generated by a bad precursor decomposition during SSP-CVD.

2 DAIO thin films

Like for HAIO, analysis of DAIO in negative detection mode show the same ions like LA-FTICRMS fingerprint.

In positive detection mode two important ions (figure 6):

- ◆ $m/z=102$ assigned to $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*+}$ or DAIO^tBu^+ , these ions have the same mass-to-charge ratio. However, the slowly pollution of DAIO by hydride compound can allows to detect a hydride ion. In addition, matrix proton transfer can induces $\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*+}$ formation from $\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}$.
- ◆ $m/z=104$ assigned to $\text{D}_2\text{AlO}^t\text{Bu}^{*+}$ monomeric precursor

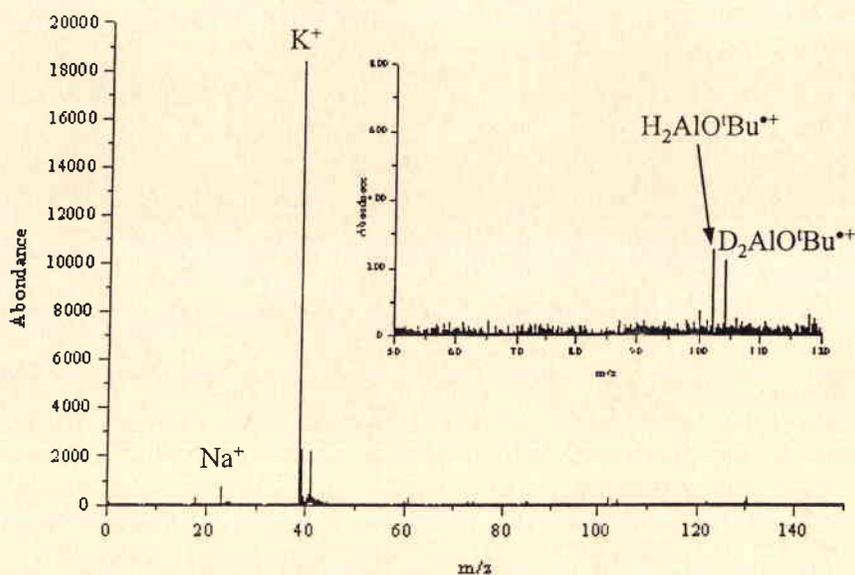


Figure 6: MALDI-ToF spectrum of DAIO thin film ($\lambda = 337\text{nm}$)

MALDI-ToF investigations allows us to conclude that some organic compounds contaminates the HAIO and DAIO thin films surface.

V Surface morphology of HAIO and DAIO

1 Optical microscopy

HAIO and DAIO thin film surface is similar, yellow and transparent thin films with a few of polishing groove (figure 7).

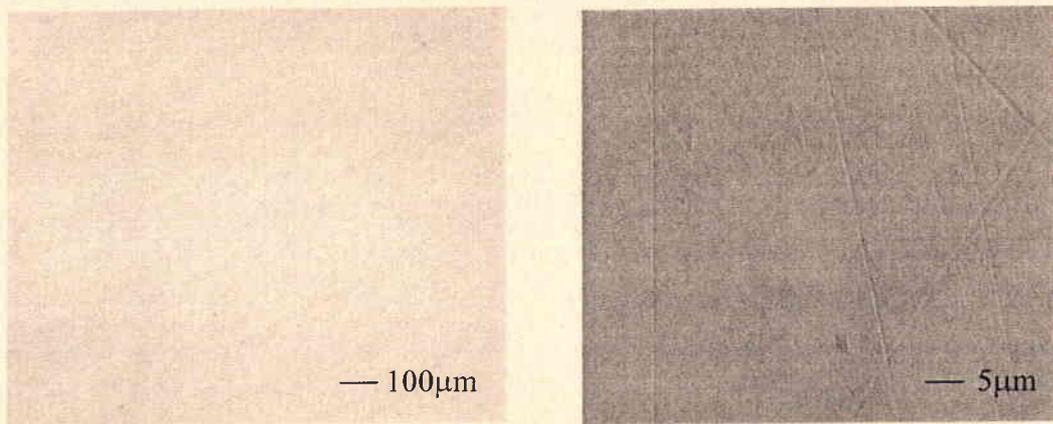


Figure 7: Optical microscopic pictures of HAIO thin film

2 Atomic force microscopy

AFM pictures show a surface constituted by particles. The biggest particles are about $1\ \mu\text{m}$ diameter (figure 8). SSP-CVD of $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ and $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ thin film leads to (HAIO) and (DAIO) respectively. The average surface roughness is about $6\ \text{nm}$, six time more than the substrate roughness.

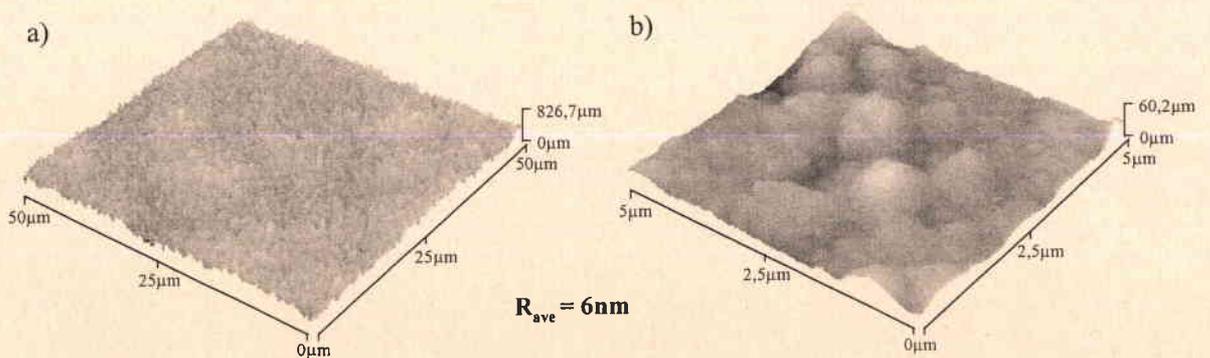


Figure 8: AFM picture of HAIO thin film

Beside surface morphology, AFM measurement allows us to determine the thickness of thin film. The surface profile of this thin film show a step which altitude is equal to film thickness. Thickness of HAIO thin film grown by SSP-CVD at 280° during 1h30 is equal to 3.2µm.

VI Conclusion

Thin films elaborated by SSP-CVD with parameter displayed in table 1 (in chapter IV) are HAIO and DAIO oligomeric material bridging by Al-H bonds. (HAIO) and (DAIO) yellow thin film with a roughness about 6nm. These films are slowly contaminated by organic compounds induced by precursor used in deposition process. As the LA-FTICRMS analysis show, the pollution rate is connected to the precursor gas flow. No molecular or pseudo-molecular ions are detected even if a soft ionization such as MALDI-ToF is used. The HAIO and DAIO thin films seem to be very sensitive to laser irradiation.

Chapitre VI

Transformations des films minces d'hydrure
et de deutérure d'oxoaluminium
sous l'effet d'un faisceau laser

Chapitre VI Transformations des films minces d'hydrure et de deutérure d'oxoaluminium sous l'effet d'un faisceau laser

I. Introduction

L'interaction d'un faisceau laser avec la surface d'un matériau entraîne, si ce dernier absorbe une quantité de l'énergie laser, des transformations. Outre les transformations topographiques communément observées (cf. Chapitre I), le traitement laser permet de modifier les propriétés physico-chimiques du matériau. Ainsi, les faisceaux laser sont utilisés dans le but d'améliorer les qualités de surface par formation d'alliage de surface (**Tassin, 96**) ou par durcissement (**Roy, 01**). D'autre part, la fusion superficielle est mise en œuvre afin d'améliorer les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion de certain matériau (**Wu, 01**). L'utilisation des lasers permet également de fonctionnaliser la surface du matériau par structuration, cette technique est principalement utilisée pour des polymères (**Lazare, 86**).

Les films minces élaborés par SSP-CVD selon les conditions présentées dans le tableau 1 du chapitre IV vont subir divers traitements à l'aide d'un faisceau laser dont les propriétés (longueur d'onde, irradiance et diamètre) sont variables.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons, aux transformations des films minces de HAIO induites par cette irradiation laser. Les modifications topographiques et la composition chimique sont étudiées respectivement par microscopie optique et à forces atomiques, par spectroscopie infrarouge et par spectrométrie de masse.

Les diverses irradiations, dans le domaine de l'ultraviolet, sont effectuées au sein d'un spectromètre de masse couplée à un faisceau laser qui permet ainsi de suivre in situ l'évolution de l'empreinte spectrale du film mince au cours de ces traitements.

L'acquisition de clichés en microscopie optique et à force atomique permet d'observer les changements induits à la surface de l'échantillon par son irradiation laser, notamment la

rugosité et le profil de la zone affectée par le laser. La taille de l'impact laser est également mesurée et comparée à sa valeur théorique afin de déterminer la propagation éventuelle de la région irradiée.

Enfin l'évolution de la liaison aluminium-hydrogène et aluminium-deutérium après l'irradiation laser des films minces d'hydrure ou de deutéride est suivie par spectroscopie infrarouge après chaque traitement laser.

Les modifications induites par l'irradiation laser de films minces de deutéride d'oxoaluminium étant semblables à celles observées pour les couches d'hydrure d'oxoaluminium, seuls les résultats obtenus pour HAIO sont présentés et discutés. Néanmoins un tableau récapitulatif répertorie les conditions d'irradiations optimales pour les deux types de composés (cf. tableau 5).

Les investigations concernant la formation des particules qui constituent les nuages gazeux créés par l'interaction d'un faisceau laser avec la surface du matériau permettent de mieux comprendre les processus mis en jeu lors de l'ablation laser. Dans ce cadre la spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser sera utilisée comme technique d'analyse principale à la détermination du processus laser. Ainsi, la transformation laser des films minces de HAIO et DAIO est suivie au cours de leur irradiation par un faisceau laser.

Dans la seconde partie de ce chapitre, la spectrométrie de masse est mise à profit afin de déterminer le type de processus qui régit les transformations induites par l'irradiation laser des films minces de HAIO et DAIO. Après nous être intéressés à l'influence de la longueur d'onde sur ces modifications, nous nous pencherons sur les conséquences du nombre de tir laser consécutif sur la même zone du film.

Cette étude est menée à deux longueurs d'onde différentes de l'ultraviolet, 355nm et 266nm. Cependant, le comportement des films étant le même aux deux longueurs d'onde utilisées (cf. tableau 5), seuls les résultats relatifs aux irradiations menés à 266nm font l'objet de ce chapitre.

Avant d'entreprendre le traitement des films minces d'hydrure et de deutéride par un faisceau laser, leurs propriétés d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet ont été étudiées. Cependant leur spectre d'absorption n'a pu être tracé par spectrophotométrie UV-Visible. En effet le matériau présente un fort coefficient d'absorption dans les courtes longueurs d'onde qui sature le photodétecteur du spectrophotomètre faussant totalement le spectre d'absorption.

Néanmoins, l'aspect transparent de la couche nous autorise à penser que le matériau n'absorbe pas dans le domaine des longueurs d'onde du visible.

Afin d'observer le comportement des films minces de HAIO et DAIO dans deux gammes de longueur d'onde, une étude sera menée dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda = 355$ et 266nm) et une autre dans le visible ($\lambda = 532\text{nm}$).

II. Irradiation dans le domaine de l'ultraviolet

L'irradiation des matériaux d'intérêts est effectuée dans le domaine de l'ultraviolet à deux longueurs d'onde (266nm et 355nm) afin d'étudier l'influence de ce paramètre laser sur la transformation des films minces. D'autre part, ces traitements laser sont menés sous deux atmosphères distinctes, sous vide (au sein d'un spectromètre de masse) et sous atmosphère ambiante.

A. Irradiation sous vide

L'irradiation laser sous vide des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium est effectuée au sein d'une microsonde laser-FTICRMS, le faisceau laser couplé peut être un laser Nd:YAG quadruplé en fréquence de longueur d'onde 266nm ou un laser à colorant de longueur d'onde 355nm pompé par un laser Nd:YAG.

1. Laser à colorant ($\lambda = 355\text{nm}$)

Les irradiations laser menées à 355nm sont effectués dans un spectromètre de masse où règne une pression de 10^{-10}Pa . Le laser qui émet dans ce domaine de l'ultraviolet est un laser à colorant pompé par un laser Nd:YAG dont les principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 1.

Longueur d'onde	Temps de pulse	Fréquence de tir	Diamètre du faisceau	Pression
355nm	4,3ns	1Hz	15 – 120 μ m	10 ⁻¹⁰ Pa

Tableau 1 : Caractéristiques du laser à 355nm

a. Evolution de la morphologie

Dès que l'irradiance du faisceau laser est supérieure à un certain seuil que nous pouvons nommer seuil de transformation ($I_{\text{seuil transf.}} = 10^8 \text{W.cm}^{-2}$) le film se transforme sous l'effet de l'interaction laser-matière. Cette modification de la surface des films minces qui est très net dès le premier impact laser s'observe à l'œil nu. La zone irradiée a un aspect blanc laiteux à l'œil nu alors que le film d'oxoaluminium est initialement de couleur jaune transparent quel que soit le substrat utilisé.

L'interaction du faisceau laser avec la surface du film mince modifie la topographie de cette dernière. Pourtant, bien que la surface du film mince irradié semble changer de morphologie lorsqu'elle est observée à l'œil nu et par microscopie optique (figure 1), la microscopie à force atomique montre une zone irradiée de même aspect que la couche de HAIO (figure 1). Néanmoins, les grains constitutifs du film sont de taille plus importante après irradiation laser. De ce fait, la rugosité de la surface irradiée augmente et atteint la valeur de 64nm. La rugosité de surface des films minces irradiés est donc multipliée par 11 par rapport à la valeur initialement obtenue pour la couche de HAIO pour laquelle la rugosité est de 6nm (cf. chapitre V). Les clichés AFM révèlent également un amas de matière tout autour de la région irradiée. Cette zone, à la périphérie de l'impact, liée à la recondensation de la matière. Ce phénomène est couramment observé lors de l'interaction du faisceau laser avec la surface du matériau (**Hercules, 82**). Le profil (figure 2) obtenu par traitement informatique de l'image AFM confirme cette observation et montre une altitude moyenne de 300nm pour cette zone. Toutefois la surface de la zone irradiée présente un profil globalement plat qui n'est pas caractéristique d'une surface ablatée par l'interaction laser-matière. Contrairement aux phénomènes observés par Hercules, l'interaction d'un faisceau laser à 355nm avec la surface d'un film HAIO n'engendre pas la formation d'un cratère d'ablation même si l'irradiance du laser est supérieure au seuil d'ablation de HAIO.

Toutefois, la région irradiée présente des sillons repartis sur toute la surface dont la profondeur peut atteindre 400nm ainsi que des pics culminant à 340nm. Outre le pic culminant à 340nm qui peut être attribué à un défaut d'homogénéité du faisceau laser, cette allure en dents de scie est atypique des profils généralement observés lors de l'ablation laser de matériaux inorganiques. Néanmoins, Garrison *et al.* ont montré le même type de comportement lors de l'irradiation laser de films de polymères (Garrison, 85). Cette équipe a mis en évidence les différences de morphologie de la cible en fonction du processus laser et de l'énergie déposée à la surface de l'échantillon. Ainsi, l'irradiation laser des films minces d'intérêts semble entraîner dans un premier temps l'éjection de la matière irradiée qui se recondense ensuite à la surface de la zone irradiée. Ce phénomène est confirmé par la présence de matière recondensée en périphérie de l'impact laser.

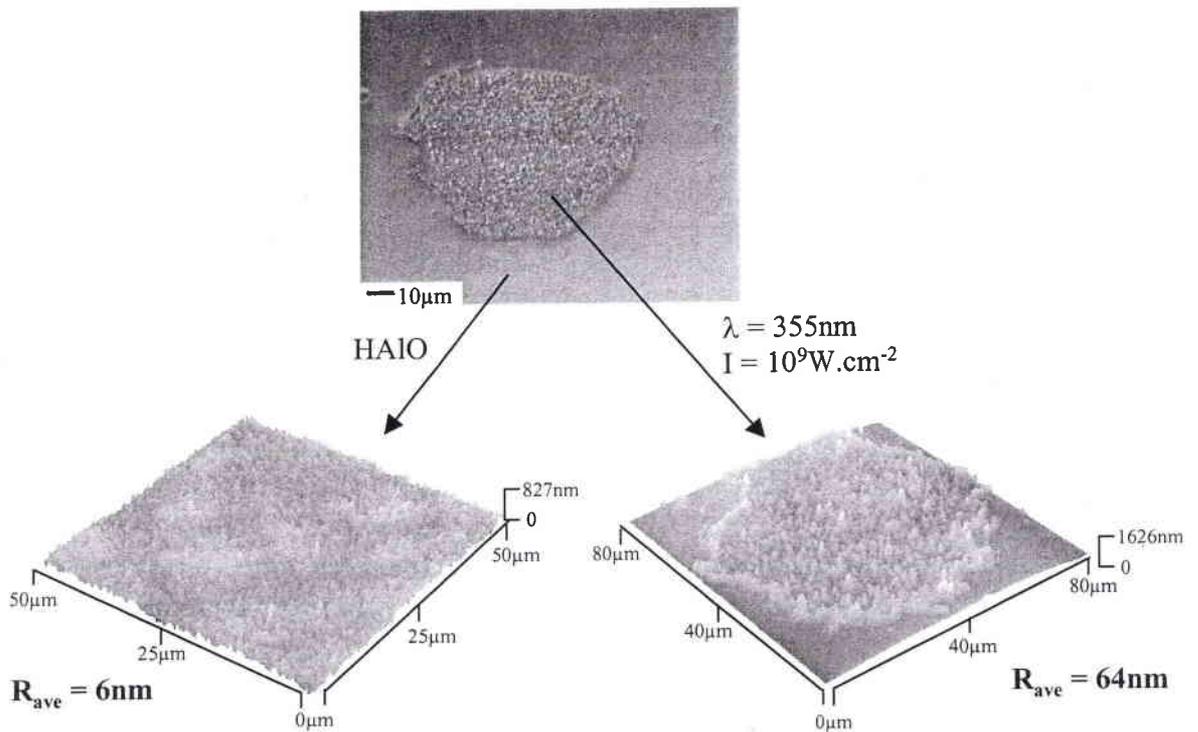


Figure 1 : Topographie d'un film mince de HAIO avant et après irradiation laser à 355nm, $I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$)

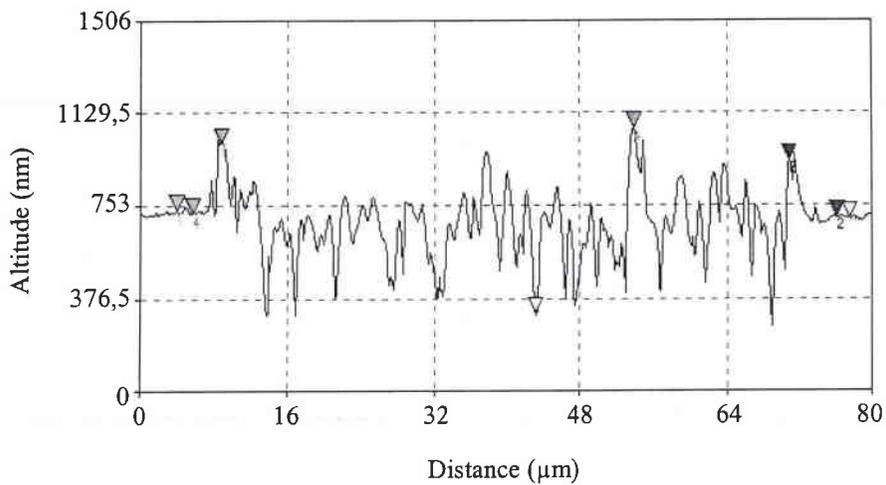


Figure 2 : Profil de la zone irradiée ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 10^9\text{W.cm}^{-2}$)

Influence de l'irradiance laser sur la morphologie des films minces

A l'œil nu, l'irradiance du faisceau laser, du moment qu'elle est supérieure au seuil de transformation entraîne la même modification de l'aspect de surface du film de HAIO. En effet, il est important de noter que la transformation observée est très brutale dès que l'énergie du laser est suffisante.

Trois clichés de microscopie optique représentant la zone irradiée par un faisceau laser à 355nm à des valeurs d'irradiance différentes sont illustrés en figure 3. L'aspect du film mince de HAIO après le traitement laser est identique pour les trois régimes d'irradiation ($I = 2 ; 4$ et $6 \times 10^9\text{W.cm}^{-2}$) seul le diamètre de l'impact laser varie. La quantité d'énergie laser déposée à la surface du film mince n'influence donc pas les modifications morphologiques de celle-ci.

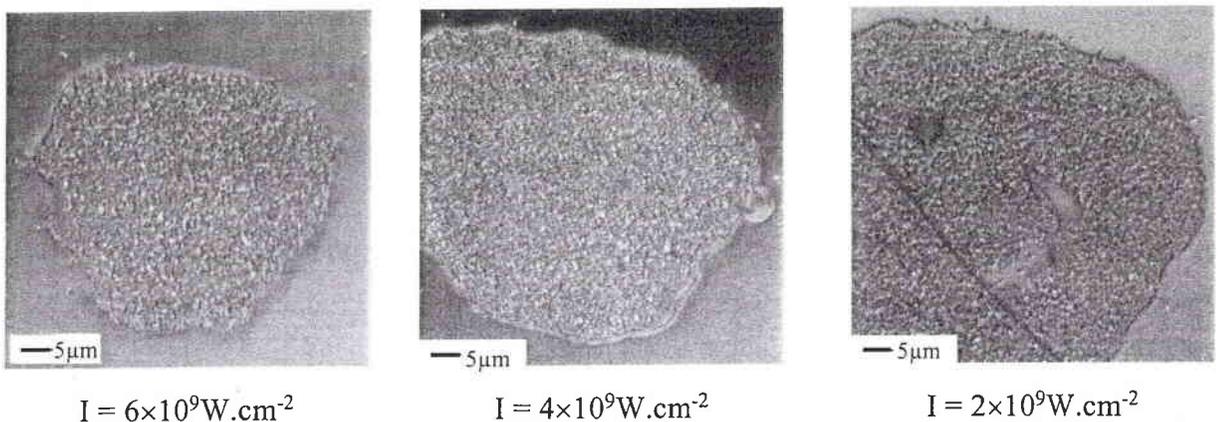


Figure 3 : Influence de l'irradiance laser sur la morphologie du film mince.

Au cours de l'expérience, le diamètre du faisceau laser est agrandi afin de réduire son irradiance. La taille théorique du laser varie de 30 à 60 μm dans une gamme d'énergie de 6×10^9 à $2 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$. Les clichés de microscopie optique (figure 3) permettent de mesurer le diamètre de la surface d'interaction laser-matière. Ainsi, l'aire affectée par le faisceau laser est, pour ces trois exemples, toujours plus importante que le diamètre théorique du faisceau laser (tableau 2). L'interaction du faisceau laser avec la surface du film mince conduit à la transformation d'une zone 16% plus grande que celle réellement touchée par l'impact laser. Les modifications induites par la source laser se propagent donc à la surface du film.

Irradiance laser	$I = 6 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$	$I = 4 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$	$I = 2 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$
Diamètre du faisceau laser	30 μm	45 μm	60 μm
Diamètre mesuré	35 μm	52 μm	70 μm

Tableau 2 : Comparaison du diamètre du faisceau laser et celui de l'impact laser mesuré sur le film mince

L'irradiation laser des films minces d'intérêts entraîne donc un changement topographique représenté par l'augmentation de la rugosité de surface. Ces transformations se propagent au delà de la zone touchée par l'impact laser à la surface du film qui présente un profil globalement plat bordé d'une région de matière recondensée.

b. Influence de l'irradiance

i. Evolution des ions observés sur l'empreinte spectrale

Le spectre de masse du film mince avant et après son irradiation par un faisceau laser à 355nm est illustré en figure 4. Les types d'ions détectés sont identiques pour le film mince de HAIO (figure 4a) et pour la zone irradiée (figure 4b). Toutefois l'intensité des différents ions est modifiée par le traitement laser. En effet, le rapport de l'abondance de l'ion AlO^- sur celui de AlO_2^- est plus faible pour le film irradié et varie de 6,6 avant irradiation laser à 3 après un tir laser sur le film de HAIO soit une diminution de plus de 50%. La contribution des ions

$\text{AlO}_{x-1}\text{AlO}_2^-$ à l’empreinte spectrale est donc significative après le traitement laser de la couche mince.

D’autre part, comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, l’énergie du faisceau laser influence la réponse obtenue en LA-FTICRMS. De la caractérisation par LA-FTICRMS des films minces de HAIO , nous pouvons retenir deux valeurs d’irradiance qui prennent toutes leur importance dans l’étude de la transformation de ces couches :

- ◆ $I = 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ pour laquelle l’analyse par LA-FTICRMS conduit à la détection de nombreux ions aluminés intense ;
- ◆ $I < 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ pour laquelle le spectre de masse n’est plus représentatif de l’échantillon analysé.

Ainsi, le comportement du film mince de HAIO lors de son étude par LA-FTICRMS en fonction de l’irradiance laser nous autorise à formuler deux conclusions :

- ◆ L’empreinte spectrale la plus significative est obtenue à 10^9W.cm^{-2} , cette valeur d’irradiance semble favorable à la transformation des films de HAIO ;
- ◆ Le seuil d’ablation de HAIO est proche de 10^8W.cm^{-2} et il coïncide avec le seuil de transformation de ces films minces.

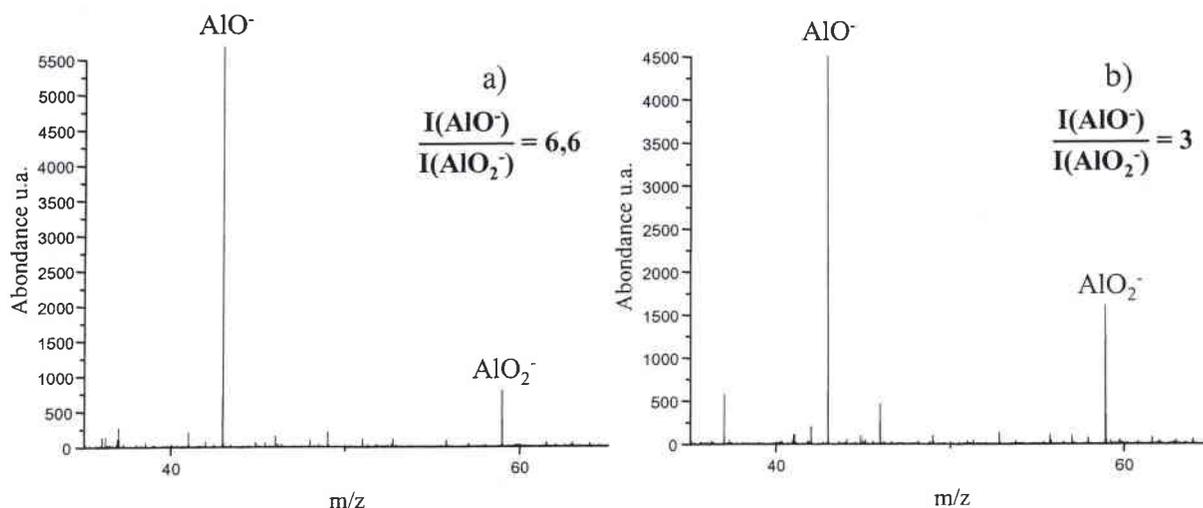


Figure 4 : Spectre LA-FTICRMS d’un film de HAIO avant a) et après b) son irradiation par un laser à 355nm

Ces observations démontrent un comportement du film mince et des modifications induites par son irradiation fonction de l’énergie laser. La spectrométrie de masse ne

permettant pas de déterminer, à ce stade des investigations, le type de transformations générées par l'interaction laser-matière, les films seront analysés par une autre technique physico-chimique afin de préciser leur composition chimique.

ii. Evolution de la liaison Al-H

La spectrophotométrie infrarouge va nous permettre de suivre l'évolution de la liaison aluminium - hydrogène au cours des traitements laser. Au cours des travaux présentés dans ce chapitre, la microscopie infrarouge est utilisée afin d'analyser la zone irradiée avec précision. C'est pourquoi l'épaulement à 1640cm^{-1} dû aux liaisons Al-H pontantes n'apparaît sur aucun spectre. L'impact laser atteint, au minimum d'irradiance, un diamètre de $80\mu\text{m}$. La petite taille de la zone à analyser lors de l'analyse infrarouge rend l'acquisition des spectres infrarouge délicate et réduit leur résolution.

La figure 5 présente le spectre infrarouge avant et après l'interaction d'un faisceau laser à 355nm avec la surface d'une couche de HAIO . Cette figure n'est volontairement pas graduée selon l'axe des ordonnées. La valeur de l'absorption du film mince après traitement laser augmente globalement de 2 unités. Les deux spectres sont rapportés dans une gamme d'absorption proche dans le but de les comparer plus aisément les pics d'absorption. Cette augmentation générale, observée après l'irradiation laser est attribuée à la modification de la topographie du film induite par ce traitement. Une surface qui présente de nombreuses irrégularités entraîne une réflexion du faisceau infrarouge moins importante qui se traduit sur le spectre par une absorption plus grande qui n'est pas représentative de la composition du film analysé. De plus, deux grandeurs contribuent à l'absorption d'une surface, l'absorption intrinsèque (A_{in}) et l'absorption de la surface ou externe (A_{ext}) (Catherinot, 96).

$$A = A_{\text{in}} + A_{\text{ext}}$$

$$A_{\text{ext}} = A_{\text{r}} + A_{\text{id}} + A_{\text{ox}}$$

L'absorption externe est en fait la somme de trois valeurs :

- ♦ A_{r} , influencé par la rugosité de surface
- ♦ A_{id} , influencé par les défauts et les impuretés de surface
- ♦ A_{ox} , influencé par l'oxydation de la surface

La rugosité du film mince étant multipliée par 9 après son irradiation, l'absorption dans le domaine de l'infrarouge est plus élevée pour la couche irradiée.

L'observation de ces spectres infrarouges permet de tirer une constatation importante : la bande d'absorption de nombre d'onde 1925cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons Al-H terminales (chap. IV, fig.2) diminue suite à l'irradiation laser des films minces de HAIO. L'aire des pics observés en spectroscopie infrarouge est proportionnelle à la concentration de la fonction entraînant l'absorption dans le matériau. La diminution du pic à 1925cm^{-1} démontre donc une perte de la liaison aluminium - hydrogène dans le film de HAIO. Cette liaison aluminium - hydrogène de faible énergie ($68,1\text{kcal.mol}^{-1}$) est donc détruite lors de l'interaction du faisceau laser avec la surface de la couche mince. D'autre part, aucune bande d'absorption, notamment dans la région de nombre d'onde de 3000cm^{-1} n'apparaît sur le spectre du matériau irradié. Ce domaine étant caractéristique des liaisons O-H, il est possible de conclure que l'irradiation laser ne génère pas un film de composé hydroxylé. Les films minces de HAIO sont donc déshydrogénés par le traitement laser à 355nm sous vide.

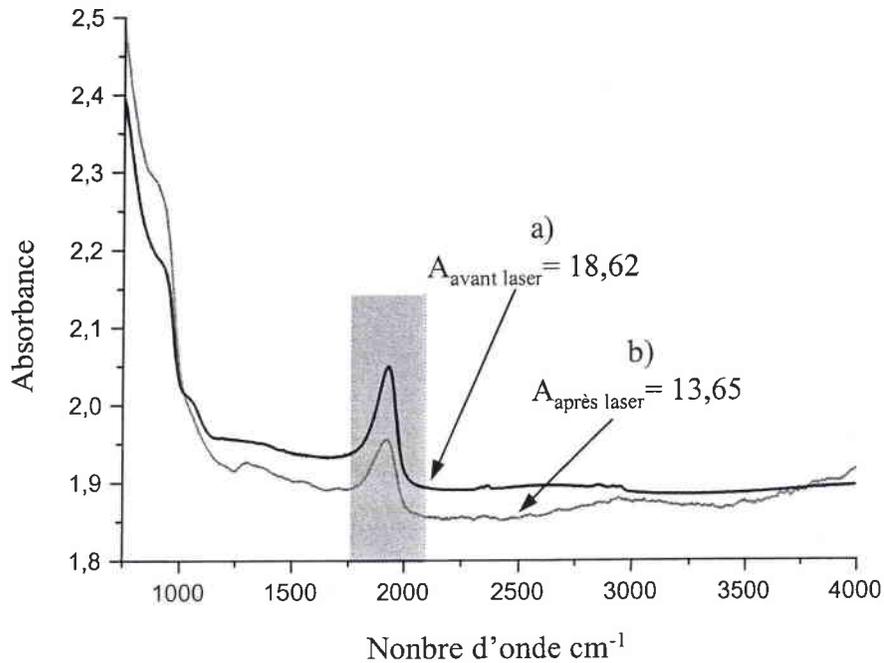


Figure 5 : Spectre microscopie infrarouge d'un film mince de HAIO avant a) et après irradiation laser b) ($\lambda = 355\text{nm}$, $I = 5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$)

Des analyses spectrophotométriques identiques ont été menées après des irradiations laser à différentes valeurs d'irradiance afin de déterminer la valeur de l'énergie laser qui conduit à

une transformation maximum. Une première remarque peut être faite lors de l'observation des films irradiés à l'œil nu, la modification de surface est brutale. En effet, alors qu'en dessous d'une certaine irradiance (voisine de 10^8W.cm^{-2}) le film n'est pas marqué par le traitement, au delà la modification est bien net. Suite à ces traitements à différentes irradiances laser, l'évolution de la liaison Al-H est suivie par spectroscopie infrarouge. L'aire de la bande d'absorption attribuée à cette liaison est calculée par intégration à l'aide d'un programme informatique utilisé à partir du logiciel de traitement des données infrarouge. A titre d'exemple, la bande d'absorption attribuée à la liaison Al-H a une aire de 18,62 avant l'irradiation laser. Ainsi, la déshydrogénation des films minces est quantifiée par l'intermédiaire du rapport des aires de la bande d'absorption après et avant l'irradiation laser. L'aire de la bande d'absorption observée pour la couche de HAIO étant rapportée à 100%, la courbe représentant le taux de perte de la liaison Al-H en fonction de l'irradiance laser a pu être tracée (figure 6). Chaque point de cette courbe résulte de la moyenne de 12 valeurs dont les deux extrêmes sont écartées. La même étude a été effectuée sur différents films minces de HAIO ou DAIO, le comportement observé reste toujours le même.

De cette façon, l'irradiance laser optimale est déterminée, elle est comprise entre 5×10^8 et 10^9W.cm^{-2} . Toutefois au delà de cette gamme optimale, l'écart du taux de transformation est peu important. Une quantité de matière éjectée plus importante du fait de la plus grande irradiance laser est une des explications que nous pouvons proposer.

A forte irradiance le diamètre du faisceau laser est réduit ($15 \mu\text{m}$), cette concentration de l'énergie laser sur une petite surface entraîne l'ablation du film mince caractérisée par une éjection de matière importante (Gaumet, 86). Le taux de transformation élevé à forte irradiance n'est pas dû à la déshydrogénation du film mince mais plutôt à sa destruction par le faisceau laser. L'observation de la zone irradiée à forte énergie laisse apparaître le substrat en cuivre, ce qui confirme la destruction du film.

Par contre, le faible taux de transformation à faible irradiance ($I = 2 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$) peut être expliqué par le fait que l'énergie du laser n'est plus suffisante pour attaquer le film de HAIO.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, les modifications de surface d'un matériau irradié sont fonction de l'irradiance laser. Ainsi, bien que l'aspect de surface observé au microscope est inchangé quelle que soit l'irradiance laser, le changement de cristallinité du matériaux suivant l'irradiance laser peut être une seconde hypothèse. En effet, la cristallinité de la surface irradiée à $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ (taux de transformation maximal) peut être différente de celle de la zone irradiée à $2 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ et au

delà. Il est alors possible que la surface irradiée à ces énergies laser réfléchisse de manière plus importante les photons de traîne du faisceau laser. De ce fait, la transformation subit par de telle surface est moindre.

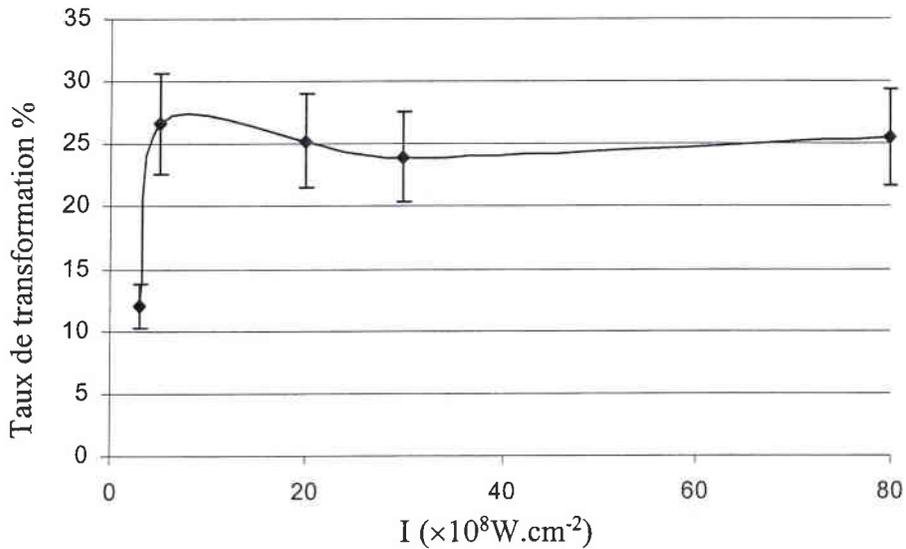


Figure 6 : Evolution du taux de transformation des films minces de HAIO en fonction de l'irradiance du faisceau laser à 355nm

La gamme d'irradiance optimale entraîne la déshydrogénation de seulement 27% du film mince, la transformation n'affecte donc pas entièrement le film. Ce phénomène peut être dû soit à une réaction totale qui a lieu uniquement à la surface du matériau soit à une réaction partielle se déroulant dans toute la couche.

La profondeur de pénétration du faisceau laser est inversement proportionnelle à la valeur du coefficient d'absorption, $p = 1/\alpha$. L'absorbance dans le domaine de l'ultraviolet des films minces étudiés n'a pu être déterminée de par son importance. Ce fort coefficient d'absorption permet donc de conclure à une faible profondeur de pénétration laser dans le matériau. Les études faites par Lazare *et al.* (**Andre, 92**) sur des polymères montrent des profondeurs de pénétration allant d'une dizaine de nanomètres pour les plus absorbants à quelques dizaines de microns pour les composés de faible coefficient d'absorption. D'autres part, selon Vannes et Pelletier la longueur d'absorption pour l'aluminium métallique est de 8nm à une longueur d'onde de 250nm (**Vannes et Pelletier, 96**). L'épaisseur du film élaboré pendant 1h30 par SSP-CVD est de l'ordre du micron, le laser atteint alors qu'une partie superficielle de la couche.

Seul un volume restreint de HAIO est irradié et la réaction de déshydrogénation ne se produit donc pas dans toute la profondeur du film. Le faisceau infrarouge traversant tout le film, il rencontre alors des liaisons Al-H intactes au delà de la zone transformée en surface. Les vibrations de ces liaisons non détruites génèrent la bande d'absorption de nombre d'onde 1925cm^{-1} . Ces observations sont en accord avec la conclusion déduite de la morphologie de surface selon laquelle une partie du film serait éjectée et recondensée en surface. En effet, la déshydrogénation du matériau semble affectée uniquement la quantité de matière éjectée et recondensée.

2. Laser Nd :YAG quadruplé en fréquence ($\lambda = 266\text{nm}$)

Les irradiations laser menées à 266nm sont effectuées dans un spectromètre de masse où règne une pression de 10^{-10}Pa . Le laser qui émet dans ce domaine de l'ultraviolet est un laser Nd:YAG quadruplé en fréquence dont les principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 3.

Longueur d'onde	Temps de pulse	Fréquence de tir	Diamètre du faisceau	Pression
266nm	4,3ns	1Hz	15 – 120 μm	10^{-10}Pa

Tableau 3: Caractéristique du laser à 266nm

Outre la longueur d'onde d'émission, les conditions d'irradiations des films minces d'hydrure d'oxoaluminium sont les mêmes à 266 qu'à 355nm.

a. Evolution de la morphologie

Les modifications topographiques observées suite à l'irradiation laser d'un film mince de HAIO à 266nm sont semblables à celles observées à la longueur d'onde plus longue de 355nm. De la même façon qu'à 355nm, la rugosité est plus importante de part l'augmentation de la taille des grains constituant la couche. La zone irradiée de taille plus importante que le faisceau laser a une allure légèrement creusée par l'interaction laser-matière. En plus du

cratère d'ablation, les clichés de microscopie (figure 7) montrent la présence d'une couronne de matière recondensée en périphérie de la région affectée par le laser. L'observation du profil d'un film de HAIO irradié à 266nm montre une allure très irrégulière semblable à celle observée à une longueur d'onde plus grande. De la même façon qu'à 355nm, l'interaction du faisceau laser à 266nm avec la surface du film de HAIO semble donc conduire à l'éjection d'une quantité de matière qui se recondense ensuite sur la zone irradiée.

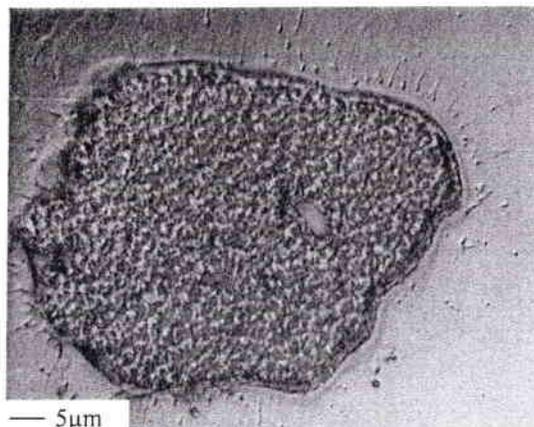


Figure 7 : Cliché microscope optique de la zone irradiée à 266nm, $I = 5 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ d'un film de HAIO

b. Influence de l'irradiance

i. Evolution des ions observés sur l'empreinte spectrale

L'analyse par LA-FTICRMS à 266nm d'un film de HAIO ablaté au préalable à 266nm conduit à une empreinte spectrale de même type que le film mince de HAIO. Toutefois la différence réside encore une fois dans l'abondance des ions AlO_x^- et $\text{AlO}_{x-1}\text{AlO}_2^-$. Le rapport d'intensité de des ions AlO^- et AlO_2^- diminue et passe de 7,6 pour le film mince de HAIO à 3,7 après irradiation laser de celui ci soit une diminution de 50% (figure 8). Le comportement des ions détectés par spectrométrie de masse à 266nm est donc semblable à celui observé à 355nm.

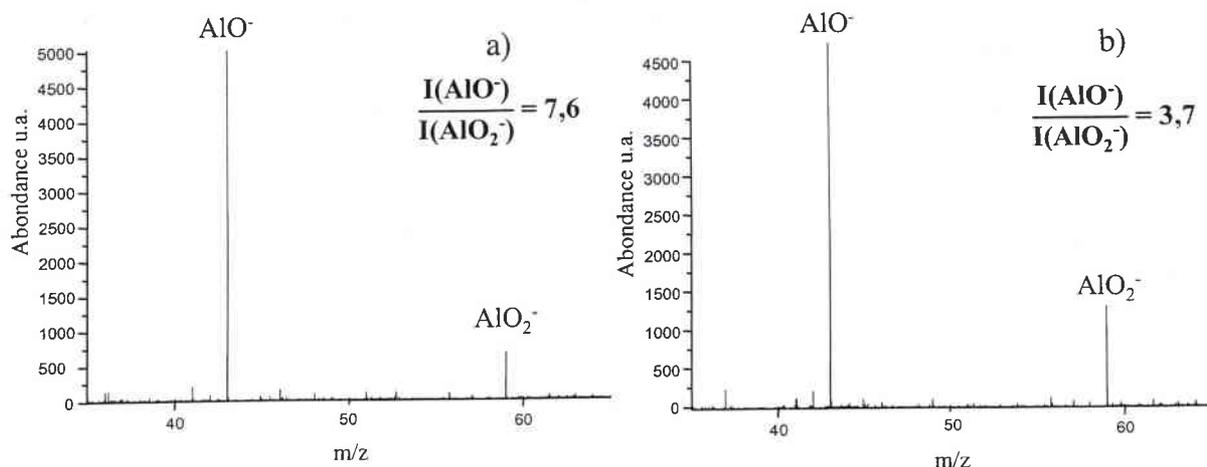


Figure 8 : Empreinte spectrale de HAIO avant a) et après un impact laser b) ($\lambda = 266\text{nm}$, $I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$)

De la même façon que lors de l'irradiation laser à une longueur d'onde plus grande, l'énergie laser à 266nm influence l'empreinte spectrale obtenue par LA-FTICRMS. Ainsi le degré d'agrégation et l'abondance des ions AlO_x^- et $\text{AlO}_{x-1}\text{AlO}_2^-$ varie avec l'irradiance laser et est maximum dans une gamme proche de $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$. Cette observation nous autorise à penser à une transformation optimale dans cette gamme d'irradiance

Le seuil d'ablation observé lors des investigations menées par LA-FTICRMS à 266nm (perte des informations sur l'empreinte spectrale) pour un film mince d'hydrure d'oxoaluminium est quant à lui égal à 10^8W.cm^{-2} .

ii. Evolution de la liaison Al-H

La figure 9 illustre le spectre obtenu par microscope infrarouge d'un film de HAIO avant (a) et après (b) son irradiation laser à 266nm à une irradiance laser de $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$. Suite à son traitement laser le film mince présente une bande d'absorption à 1925cm^{-1} moins intense qu'avant le traitement. Cette diminution de la bande attribuable à la liaison Al-H montre que celle-ci se rompt après l'interaction d'un faisceau laser à 266nm avec la surface du film, de la même façon qu'à la longueur d'onde de 355nm.

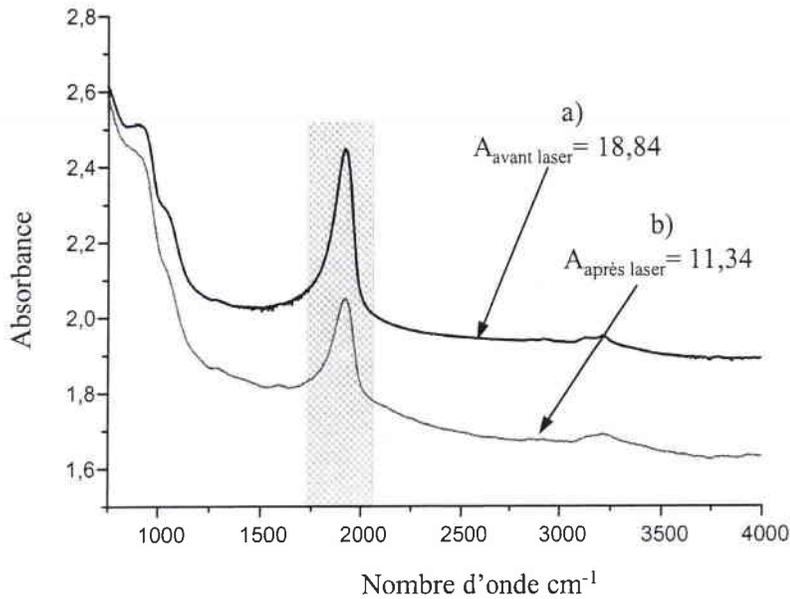


Figure 9 : Spectres microscopie infrarouge d'un film mince de HAIO avant et après irradiation laser
 $(\lambda = 266\text{nm}, I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2})$

Le pourcentage de perte de liaison Al-H est calculé par le biais de l'aire de la bande d'absorption à 1925cm^{-1} . De cette manière le taux de transformation du film de HAIO est étudié en fonction de l'irradiance laser (figure 10). La couche mince n'est jamais totalement transformée, au maximum 39% des liaisons Al-H sont détruites et ceci pour une irradiance de $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$. Un second maximum est atteint pour une irradiance de $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$, avec 34% de transformation de la couche. Pour une irradiance laser comprise entre ces deux valeurs optimales, la modification engendrée par le traitement laser est moindre (moins de 30%), il en est de même à forte énergie ($I = 10^{10} \text{W.cm}^{-2}$). De même qu'à 355nm, les fluctuations du taux de transformation en fonction de l'irradiance sont relativement faibles. D'autre part, il est important de noter que, pour des irradiances inférieures à $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$, les films de HAIO ne subissent plus de transformation contrairement à ce que peut laisser penser la courbe de la figure 10. En effet, l'irradiation laser de ces films à une irradiance de $2 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ n'affecte pas les films minces étudiés. Nous pouvons alors penser qu'une irradiance intermédiaire aurait conduit à un taux de transformation moindre comme nous l'avons observé à 355nm. Toutefois, notre dispositif expérimental ne nous permet pas d'atteindre de telle valeur d'énergie laser à la surface du matériau.

L'allure de la courbe figure 10 est peu favorable à la première hypothèse selon laquelle la matière éjectée est responsable des écarts de transformation. En effet, le taux de 34%

obtenu à une irradiance de $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$, supérieur à celui obtenu à plus faible irradiance ne peut pas être expliqué par cette hypothèse. Il semble donc que la cristallinité de la surface après son irradiation laser soit responsable des variations au niveau de la perte de liaison aluminium-hydrogène.

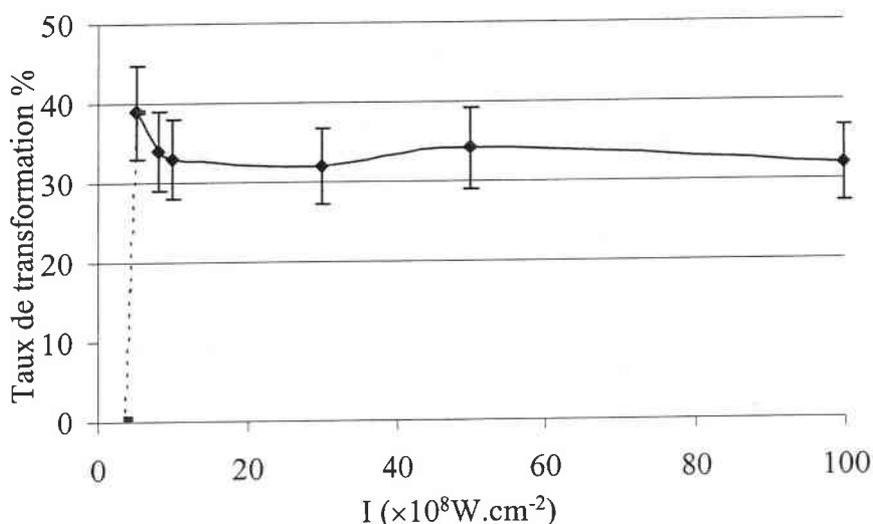


Figure 10 : Evolution du taux de transformation des films minces de HAIO en fonction de l'irradiance du faisceau laser à 266nm

Le taux de transformation induit par l'irradiation laser d'une couche de HAIO à 266nm est toujours supérieure à celui observé lors de l'étude à 355nm. La profondeur affectée par la faisceau laser est donc plus importante à une longueur d'onde plus courte. Ce comportement peut être expliqué soit par un coefficient d'absorption du matériau plus faible à 266nm qu'à 355nm, soit par la valeur plus élevée de l'énergie photonique à 266nm (4,6eV à 266 pour 3,5eV à 355nm). Au vue du coefficient d'absorption de HAIO très élevé dans le domaine de l'ultraviolet, la seconde hypothèse semble la plus probable.

Une énergie par photon plus importante semble conduire à un taux de transformation du film mince plus grand.

L'irradiance laser est modulée par le biais du diamètre de l'impact laser, un diamètre élevé conduit à une irradiance faible. Ainsi, bien que l'on observe deux domaines d'irradiance optimale la suite des investigations sera effectuée dans la gamme d'irradiance la plus forte (soit pour un diamètre faible) pour des raisons d'homogénéité du faisceau laser.

B. Irradiation sous atmosphère ambiante

Dans cette partie, les irradiations laser menées à 266nm sont effectués sous atmosphère ambiante à pression atmosphérique. Le laser utilisé est un laser Nd:YAG quadruplé en fréquence dont les principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 4.

Longueur d'onde	Temps de pulse	Fréquence de tir	Diamètre du faisceau	Pression
266nm	4,3ns	1Hz	700 μ m	atmosphérique

Tableau 4: Caractéristiques du laser à 266nm

a. Evolution de la morphologie

La topographie du film est modifiée par l'interaction du laser Nd:YAG quadruplé en fréquence avec la surface du film mince de HAIO. L'observation de la surface du film mince après son irradiation laser au microscope optique montre deux zones (figure 11) :

- ◆ Une aire blanche modifiée par l'interaction du faisceau laser avec la surface, cette zone est directement générée par l'impact laser.
- ◆ Une autre zone qui entoure l'impact laser qui n'a pas été observée au cours des irradiations sous vide. Cette région semble due à une éjection de matière au cours de l'interaction entre le laser et le matériau. Le cliché au plus fort grossissement montre bien une accumulation de particules en périphérie de la tache blanche. Ces particules sont dues aux changements brutaux induit par l'interaction du faisceau laser avec la surface du film mince. La formation de microparticules en surface du film mince crée des tensions qui se traduisent par des éjections de matière dont une partie recouvre la périphérie de la zone irradiée.

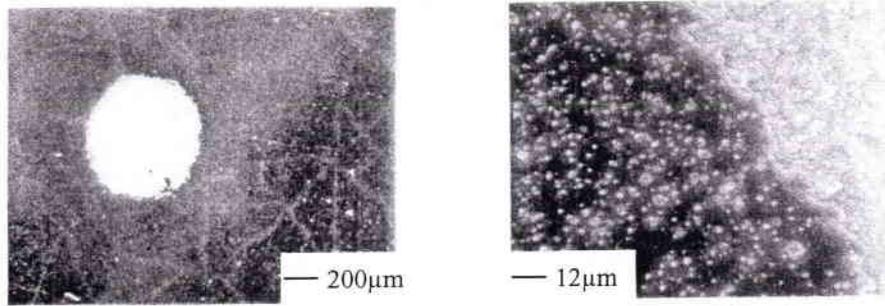


Figure 11 : Clichés microscope optique d'un film HAIO irradié à 266nm sous atmosphère ambiante à $I = 5,3 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$

La rugosité, mesurée par microscopie à force atomique, de la couche mince après son traitement laser à 266nm sous atmosphère ambiante est de 61nm soit 10 fois plus importante qu'avant irradiation. La rugosité de la zone irradiée sous atmosphère ambiante est du même ordre que lors de l'irradiation sous vide.

D'autre part, les clichés AFM (figure 12) montrent une surface de l'impact laser constituée de grains de même aspect mais de taille plus importante que ceux observés pour le film HAIO.

De même qu'au cours des investigations sous vide, le profil de l'impact laser est globalement plat excepté en périphérie où une zone de matière recondensée conduit à la formation d'une région surélevée autour de l'impact laser.

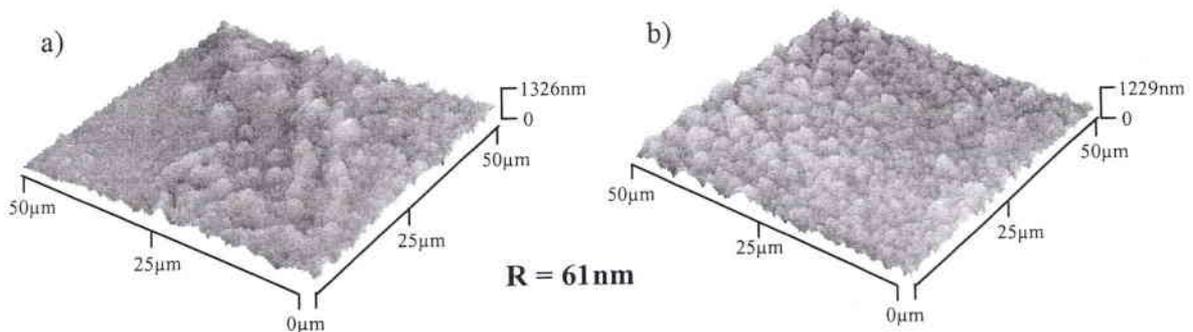


Figure 12 : Clichés AFM d'un film HAIO irradié à 266nm sous atmosphère ambiante à $I = 5,3 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ a) périphérie de l'impact laser b) impact laser

La périphérie de l'impact laser présente une morphologie plus irrégulière au sein de laquelle les particules éjectées s'organisent de façon anarchique. Comme le montre le cliché en microscopie optique la répartition de la matière n'est pas homogène autour de l'impact laser. Cette topographie différente nous amène à penser que la zone périphérique a une origine

différente de celle de la zone irradiée. En effet, la région bordant l'impact laser semble formée de particules solides éjectées de la couche mince pendant son irradiation laser. Ce processus de formation peut être assimilé à celui des gouttelettes lors des dépôt par PLD (cf. Chap. I).

Enfin une étude en fonction de l'irradiance laser a mis en évidence une zone périphérique d'autant plus importante que l'énergie laser est grande. La quantité de matière éjectée croît donc avec l'augmentation de l'irradiance laser. Une forte irradiance laser conduit à la formation d'un plasma dense au dessus de l'échantillon caractéristique d'un taux important de matière ablatée du matériau. Miyamoto *et al.* ont montré que la quantité et la taille des particules éjectées étaient fonction de la fluence laser et de l'atmosphère d'irradiation (Miyamoto, 93). Ainsi, le rayon des particules éjectées est d'autant plus important que la fluence laser est forte. Sous atmosphère d'oxygène ou dans l'air la quantité de particules est plus importante que sous vide de part la possible oxydation des particules issues de la surface du matériau. Ces observations peuvent expliquer la présence importante de particules autour de la zone irradiée à forte irradiance dans l'air. Toutefois une seconde hypothèse consiste à penser que plus que l'atmosphère environnant, la taille du faisceau laser joue un rôle important dans les transformations du film mince. En effet, le diamètre du faisceau laser est 10 fois plus grand lors des traitements sous atmosphère ambiante (700 μm) que lors des irradiations précédentes sous vide (quelques dizaine de microns). La quantité de matière ablatée est donc d'autant plus grande.

b. Evolution de la liaison Al-H

Bien que la microscopie infrarouge soit utilisée, le diamètre de l'impact laser étant plus important ($\varnothing = 700 \mu\text{m}$) que lors des irradiations sous vide, les spectres IR présentent une bande d'absorption attribuée aux liaisons Al-H pontantes.

Ainsi nous avons observé une diminution des liaisons Al-H pontantes et terminales quelle que soit l'irradiance laser après l'irradiation laser du film de HAIO sous atmosphère ambiante (figure 13).

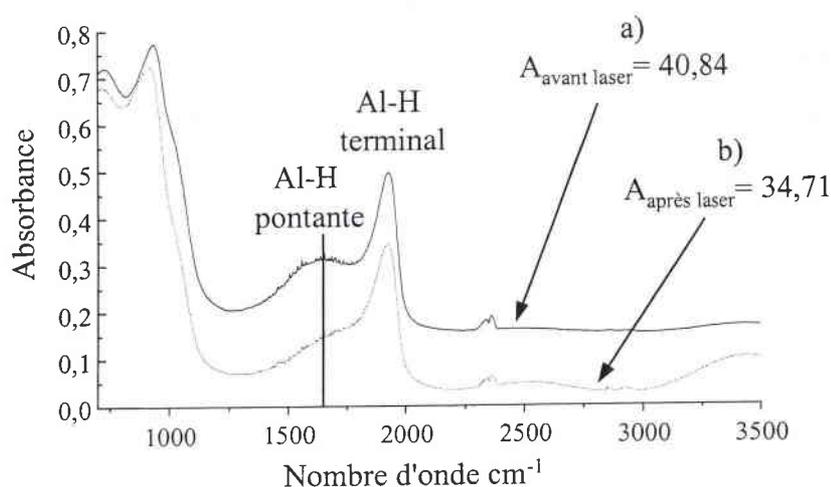


Figure 13 : Spectre microscopie infrarouge d'un film de HAIO avant a) et après b) son irradiation à 266nm sous atmosphère ambiante à une irradiance de $5,3 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$

Les bandes d'absorption attribuées aux liaisons Al-H semblent peu varier avec l'énergie laser déposée à la surface du matériau. Toutefois, alors que l'aire du pic attribué aux liaisons Al-H terminales diminue peu, la bande d'absorption due aux liaisons Al-H pontantes est réduite de façon importante après le traitement laser. L'interaction d'un faisceau laser à 266nm avec la surface d'un film de HAIO sous atmosphère ambiante semble détruire préférentiellement les liaisons Al-H pontantes. Cette observation est totalement en accord avec la structure des oligochaines de HAIO, les liaisons Al-H pontantes étant principalement observés en surface (**Andres, 02**).

Afin de vérifier cette observation le pourcentage de perte de liaison Al-H est calculé par rapport au film initial. De cette façon la courbe présentée en figure 12 a pu être tracée. Cette courbe atteint un palier proche de 15% lorsque l'irradiance laser s'approche de 10^9W.cm^{-2} , au delà de cette valeur l'augmentation de l'énergie laser ne permet plus d'améliorer le taux de transformation de la couche qui est alors limité à 15%.

Il est important de noter que cette valeur maximum correspond aux valeurs les plus basses observées lors du traitement laser sous vide. Le taux de transformation dans l'air est donc bien moins élevé que sous vide. D'autre part, nous n'avons pu, dans les conditions atmosphériques, mettre en exergue une gamme d'irradiance optimale.

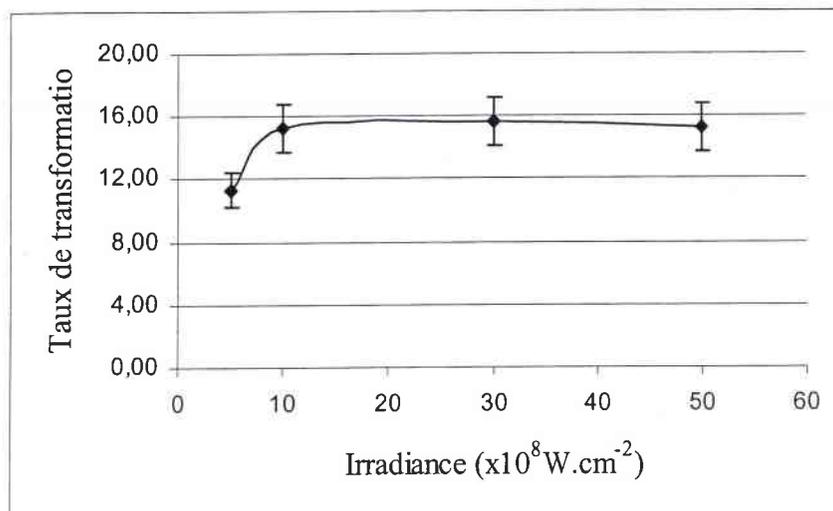


Figure 14 : Evolution du taux de transformation des films minces de HAIO en fonction de l'irradiance du faisceau laser à 266nm sous atmosphère ambiante

C. Conclusion

De même que sous vide, le traitement laser sous atmosphère ambiante induit la déshydrogénation partielle des films minces de HAIO. Toutefois il est important de noter le faible taux de transformation, au maximum égal à 15% sous atmosphère ambiante alors qu'il peut atteindre les 38% sous vide. Le tableau 5 recense les valeurs d'irradiance laser conduisant à une transformation optimale ainsi que le pourcentage de perte de liaison Al-H ou Al-D correspondant. Le traitement des films minces de HAIO et DAIO par un faisceau laser de longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (266 et 355nm) induit les mêmes transformations dans une gamme d'irradiance très proche pour les deux types de film. Toutefois, l'irradiation laser à 266nm affecte une plus grande partie du film mince conduisant alors à un pourcentage de perte de liaisons aluminium-hydrogène ou aluminium-deutérium plus importante.

Contrairement au comportement des films lors de leur traitement laser sous vide, les couches de HAIO ne présentent pas de gamme d'irradiance optimale mais une valeur palier au delà de laquelle la perte de liaison Al-H est constante lors de leur irradiation dans l'air.

	<i>Sous vide</i>				<i>Sous atmosphère ambiante</i>	
	$\lambda = 266\text{nm}$		$\lambda = 355\text{nm}$		$\lambda = 266\text{nm}$	
	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO
$I_{\text{opt}} (\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$	$4 \times 10^9 - 6 \times 10^9$	$10^9 - 4 \times 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	10^9	10^9
$\tau_{\text{transformation}}$	34%	35%	27%	30%	15%	17%

Tableau 5 : Récapitulatif des taux de transformations et irradiances optimales

Bien que la différence soit faible, il est important de noter que les films minces deutérés subissent une transformation plus légèrement accentuée quelque soit la longueur d'onde et l'atmosphère d'irradiation. Ce comportement ne peut pas être expliqué par la valeur des forces de liaison qui sont très proche, respectivement de 68,1 pour Al-H et 69,5 kcal.mol⁻¹ pour Al-D. Seules les propriétés thermique du matériau (en autres la diffusivité thermique) semblent capable d'expliquer cette observation. Toutefois, aucune donnée théorique ou expérimentale n'a pu être trouvée en raison de l'exotisme du composé étudié.

La morphologie de surface quelque soit la longueur d'onde et l'atmosphère d'irradiation reste la même. Outre la rugosité qui augmente considérablement, les études par microscopie montrent une propagation de l'interaction laser-matière au delà de la zone réellement irradiée par le faisceau laser. Cette propagation au sein du matériau est caractéristique des processus thermique qui affectent par conductivité thermique une zone plus grande que celle réellement touchée par le faisceau laser.

D'autre part, cette technique d'analyse physico-chimique nous a également permis de montrer que le changement brutale de phase du matériau (HAIO ou DAIO) conduit à l'éjection de microparticules qui retombent sur la zone préalablement irradiée et dans une moindre mesure en périphérie de cette zone. Ce phénomène conduit à la formation d'une zone de matière qui surplombe la région irradiée en périphérie de celle-ci.

Afin de préciser les processus de transformation des films minces, la dernière partie de ces travaux est consacrée à l'influence du nombre de tir laser sur les modifications du film mince.

III. Irradiation dans le domaine du visible

L'irradiation laser des films minces par un laser dans le domaine du visible, Nd:YAG doublé en fréquence ($\lambda = 532\text{nm}$) conduit à un comportement totalement différent de celui observé dans le domaine de l'ultraviolet. En effet, en dessous d'une irradiance de 10^{11}W.cm^{-2} la couche mince de HAIO ou DAIO n'est pas modifiée par le faisceau laser. La couche d'hydrure ou de deutérure étant transparente elle n'absorbe pas dans le domaine des longueurs d'onde du visible ($\lambda < 470\text{nm}$) si bien que le faisceau laser à 532nm traverse le film sans le transformer. Au delà d'un certain seuil d'énergie laser le matériau est ablaté et la couche est totalement détruite par l'impact laser.

La morphologie de la zone irradiée a alors l'aspect d'un cratère au centre duquel le substrat en cuivre est observé (figure 15).

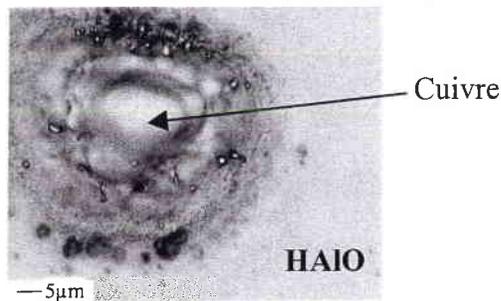


Figure 15 : Cliché microscope optique d'un film mince de HAIO irradié par un laser Nd:YAG ($\lambda = 532\text{nm}$, $I = 5 \times 10^{11}\text{W.cm}^{-2}$)

IV. Processus de transformation mis en jeu lors de l'irradiation laser de films minces d'hydrure d'aluminium

Une étude complète sur les films minces de DAIO et HAIO a montrée que les mêmes résultats sont obtenus pour les hydrures et les deutérures d'oxoaluminium. Ainsi seuls les investigations concernant les processus de transformation des hydrures seront présentés dans cette partie.

A. Influence de la longueur d'onde

Dans le but de déterminer l'influence de la longueur d'onde du faisceau laser sur la transformation des films minces, les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'optimisation de paramètres d'ablation sont comparés en fonction de la longueur d'onde d'irradiation laser.

Comme le montre la partie précédente, la longueur d'onde d'irradiation laser entraîne toujours la même modification du film mince (la déshydrogénation ou la dédeutériation) tout au moins dans la gamme de longueur d'onde étudiée (entre 266 et 355nm). Par contre, il est important de remarquer que l'irradiance laser optimale est d'autant plus importante que la longueur d'onde est courte tandis que le seuil d'ablation et de transformation est toujours de l'ordre de 10^8W.cm^{-2} . L'énergie du faisceau laser nécessaire à la transformation du film augmente donc lorsque l'énergie par photon est plus grande. L'énergie par photon plus faible à 355nm ne peut donc pas expliquer l'augmentation d'irradiance nécessaire à une transformation optimale.

Les processus mis en jeu dans la transformation des films de HALO sont donc indépendants de la valeur de l'énergie par photon et par la même de la longueur d'onde laser. Cette première observation tend à écarter les processus photochimiques. En effet, ce type de processus repose totalement sur les propriétés du photon absorbé par la surface de l'échantillon traité et engendre selon ces dernières des modifications particulières.

Les processus thermiques semblent donc plus adaptés à la transformations des films minces par irradiation laser.

B. Influence du nombre d'impact laser

La suite de l'étude sera menée à la longueur d'onde entraînant la transformation la plus importante, 266nm (laser Nd:YAG quadruplé en fréquence, $\tau = 4,3\text{ns}$, $\nu = 1\text{Hz}$).

L'influence du nombre d'impact laser sur la transformation des films minces est suivie par trois techniques d'analyses physico-chimiques (la spectrométrie de masse, la spectroscopie infrarouge et la microscopie optique et à force atomique). Ainsi, la même zone

des films minces subit les tirs répétés d'un faisceau laser de longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet, 266nm.

1. Etude des films minces de HAIO

a. Irradiation laser sous vide

i. Etude de la morphologie de surface

L'aspect de surface des films minces évolue lors des 3 premiers tirs laser sur la même zone. Ainsi comme l'illustrent les figures 16 et 17 la rugosité et la taille de la zone affectée par le laser augmentent avec le nombre de tir laser successif. Au delà de quatre tirs laser successifs la morphologie ne change plus bien que le diamètre de la zone irradiée augmente à chaque impact laser (figure 16). Sur ces clichés de microscopie optique une zone foncée se distingue autour de la zone irradiée. Cette bordure est attribuée à de la matière recondensée en périphérie de l'impact laser grâce à l'étude par microscopie à force atomique.

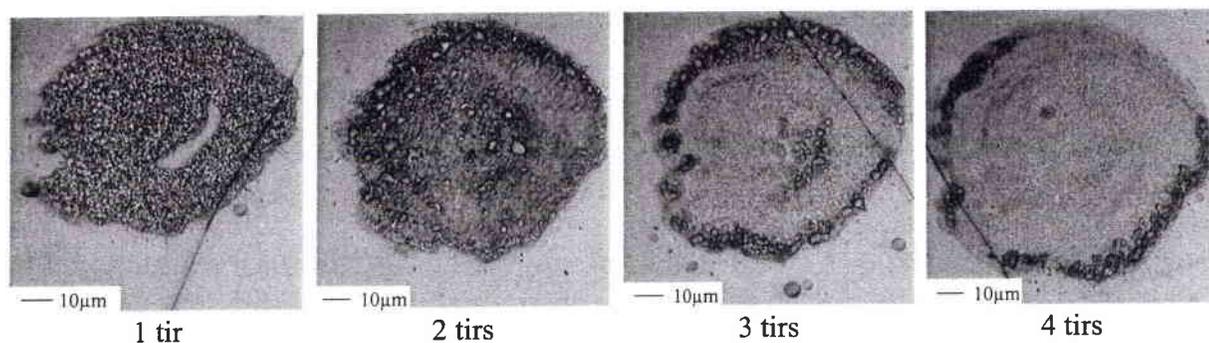


Figure 16 : Clichés de microscopie optique de la zone irradiée à 266nm, $I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ d'un film de HAIO.

Le tableau 6 référence le diamètre et la rugosité de surface de la zone irradiée du film mince d'hydrure d'aluminium. Seules les valeurs obtenues après les quatre premiers impacts laser sont mentionnées pour des raisons expérimentales. En effet, la microscopie à force atomique ne permet pas d'analyser avec précision la surface de films minces qui ont subi plus de quatre tirs laser et qui présentent alors des dénivelés importants.

Nombre de tir laser	Diamètre (μm)	Rugosité (nm)
1 tir laser	70	64
2 tirs laser	77	115
3 tirs laser	81	123
4 tirs laser	84	125

Tableau 6 : Evolution du diamètre et de la rugosité de la zone irradiée en fonction du nombre de tir laser, ($\lambda = 266\text{nm}$, $I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$)

La rugosité de la zone irradiée augmente de façon importante lors des deux premiers tirs laser puis se stabilise (figure 17). Ce comportement corrobore les observations faites en microscopie optique sur l'aspect de la surface.

D'après ces premières observations, les premiers tirs laser semblent jouer un rôle important dans la transformation du film mince. Ce comportement peut être expliqué par la transformation brutale de la surface du film qui modifie immédiatement ces propriétés. Le second tir laser rencontre donc une surface dont les propriétés notamment optiques sont éloignées de celles du matériau irradié lors du premier tir laser.

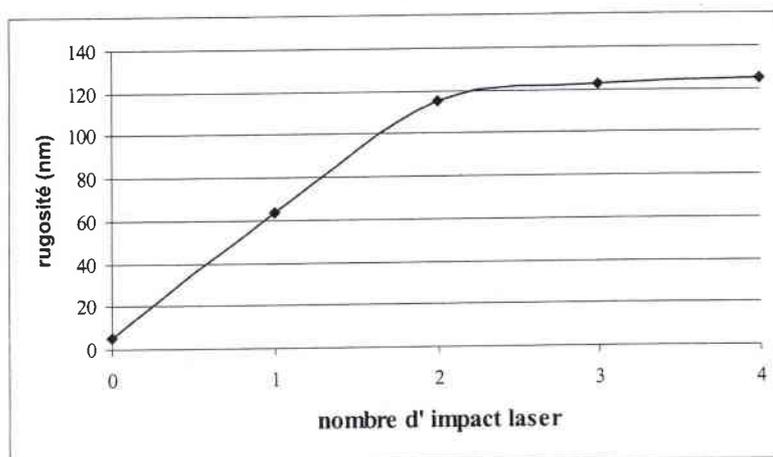


Figure 17 : Evolution de la rugosité de surface avec le nombre de tirs laser ($\lambda = 266\text{nm}$, $I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$)

Après 12 tirs laser successifs à une irradiane de $5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$ la couche de HAIO élaborée par SSP-CVD pendant 1h30 est totalement ablatée et le substrat en cuivre est observé.

Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution du profil de l'impact laser avec le nombre d'impact laser afin de déterminer si la quantité de matière ablatée est proportionnelle au nombre d'impact laser. Alors que la zone irradiée apparaît globalement plane après un impact laser, elle commence à se creuser et ainsi former un sillon d'ablation après deux impacts laser successifs. La quantité de matière ablatée augmente alors avec le nombre de tir.

D'autre part, la quantité de matière recondensée autour de l'impact laser est d'autant plus importante que le nombre de tirs laser est grand. A titre d'exemple, la figure 18 représente le profil de la zone irradiée par deux tirs laser successifs. L'altitude de la matière recondensée en périphérie de l'impact laser est alors de 482nm tandis qu'elle était de 300nm après un seul tir laser. Ce comportement a récemment été observé par Sallé *et al.* qui attribue cette augmentation à la proximité du plasma et de la surface de la cible quand le nombre de pulse laser augmente (Sallé, 99).

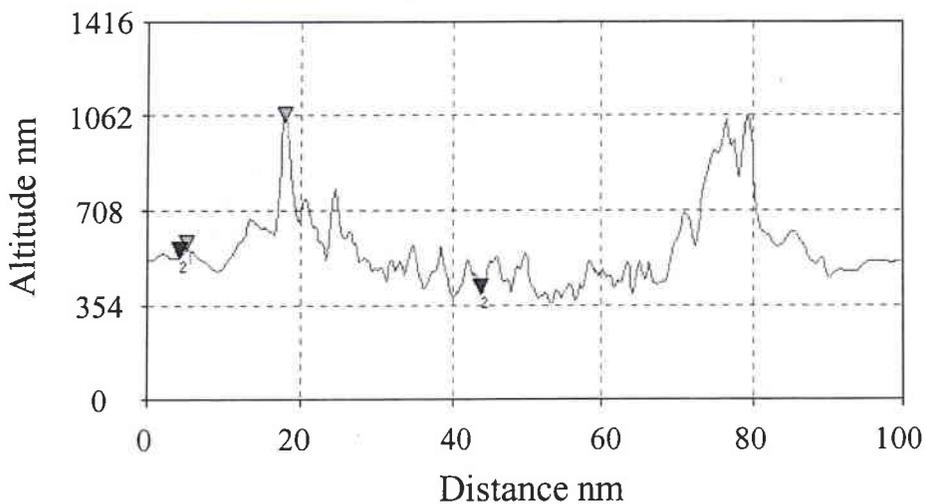


Figure 18 : Profil de la zone irradiée par deux tirs laser ($\lambda = 266\text{nm}$, $I = 5 \times 10^9 \text{W.cm}^{-2}$).

Il est important de noter les deux comportements différents des films minces d'intérêts :

- ◆ La rugosité de surface évolue au cours des deux premiers impacts laser pour se stabiliser ensuite ;
- ◆ La quantité de film d'oxoaluminium ablatée est fonction du nombre de tir laser. De plus, le nombre d'impacts successifs nécessaires à l'ablation totale du film mince est fonction de l'irradiance laser mais aussi de l'épaisseur du film.

ii. Evolution de la transformation suivi par IRFT

L'évolution de la liaison aluminium-hydrogène est suivie par spectroscopie infrarouge après chaque irradiation laser. De la même façon que dans la partie précédente, l'aire de la bande d'absorption attribuée à cette liaison est calculée afin de quantifier la perte de la liaison Al-H en fonction du nombre d'impact laser successifs (figure 19).

L'étude se cantonne à un nombre de tir laser compris entre 1 et 12. Au delà, la couche mince est totalement ablatée et le substrat en cuivre apparaît, ce qui rend impossible la mesure infrarouge.

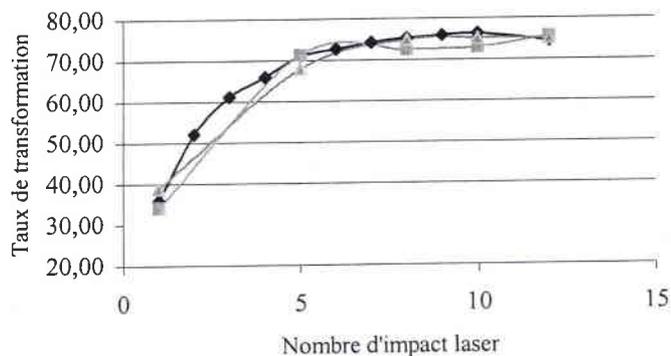


Figure 19 : Influence du nombre d'impact laser sur la perte de la liaison aluminium-hydrogène à trois irradiances laser ■ 5×10^9 , ◆ 10^9 et ▲ 5×10^8 W.cm⁻², $\lambda = 266$ nm

La courbe qui représente le taux de transformation soit le pourcentage de liaisons Al-H rompue, en fonction du nombre d'impacts lasers a une allure logarithmique croissante pour toutes les irradiances laser au delà du seuil d'ablation. De même, Preuss *et al.* ont montré la dépendance logarithmique de l'épaisseur ablatée en fonction du nombre de tir laser dans le cas de processus laser thermiques (Preuss, 95). D'après ces travaux, nous pourrions imaginer que le film mince ne subit pas de déshydrogénation mais est uniquement détruit par ablation laser. La courbe présentée en figure 19 devient alors la courbe d'ablation en fonction du nombre de tir laser. Cette hypothèse, bien qu'elle soit confirmée par l'allure de l'évolution du taux de transformation en fonction du nombre d'impact laser est réfutée par les spectres infrarouge. En effet, les spectres IR présentent, même après plusieurs irradiation successives, la bande d'absorbance de la liaison Al-O. D'autre part le taux de déshydrogénation calculé

après un tir laser est de l'ordre de 35% tandis que la quantité de matière ablatée est très faible d'après l'allure du profil de la zone irradiée (figure 2).

L'absence de relation linéaire entre le nombre d'impact et le taux de transformation est due aux changements induits par l'irradiation. Ainsi, le film mince n'a plus les mêmes propriétés après un impact laser et il offre au second tir une surface différente qui ne réagit pas de la même façon. Si les paramètres du matériau étaient constants l'épaisseur ablatée en fonction du nombre d'impact laser serait linéaire. Cependant, le comportement non-linéaire, surtout à forte irradiance est observé de part les changements des paramètres du matériau induit par l'ablation laser elle-même (Singh, 94 ; Mao, 97).

Après cinq tirs laser au même endroit la transformation du film mince n'évolue plus, elle atteint un palier proche de 75%. Les liaisons Al-H ne sont donc jamais totalement rompues excepté si le film est totalement ablaté.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons émis l'hypothèse suivante ; le faisceau laser n'atteint pas toute la profondeur du film laissant une partie de ce dernier intacte. Les irradiations laser successives de la même zone du film mince semble augmenter la profondeur de pénétration du faisceau laser et ainsi transformer le film sur une plus grande épaisseur. En fait, cette pénétration plus importante du faisceau laser dans la profondeur du film est permise grâce à l'ablation d'une faible épaisseur de celui-ci à chaque tir laser. Une partie de la matière transformée à l'impact précédent est donc ablaté lors de l'irradiation suivante.

D'autre part, il est important de souligner les deux régimes de transformation, un régime dynamique et un régime stationnaire qui se traduit par un taux de transformation constant à partir de 5 impacts au même endroit. Le régime stationnaire peut être expliqué par une épaisseur d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 trop importante à la surface du film de HAIO. Ainsi, les liaisons Al-H ne sont donc pas atteintes par le faisceau laser. Lors des 5 premiers impacts la quantité de matière transformée est plus importante que celle ablatée ce qui conduit à une transformation globale plus importante.

iii. Evolution des ions observés sur l'empreinte spectrale

L'acquisition de spectre de masse après n tirs laser successifs permet d'étudier le comportement des films minces au cours de leur irradiation.

La figure 20 illustre les empreintes spectrales du film mince HAIO a) et du même film après 12 tirs laser à 266nm b). Outre la détection des même familles d'ions, ces deux spectres de masse confirment le comportement observé après un impact laser. En effet, le rapport de l'abondance des ions AlO^- sur AlO_2^- diminue avec le nombre de tirs laser successifs.

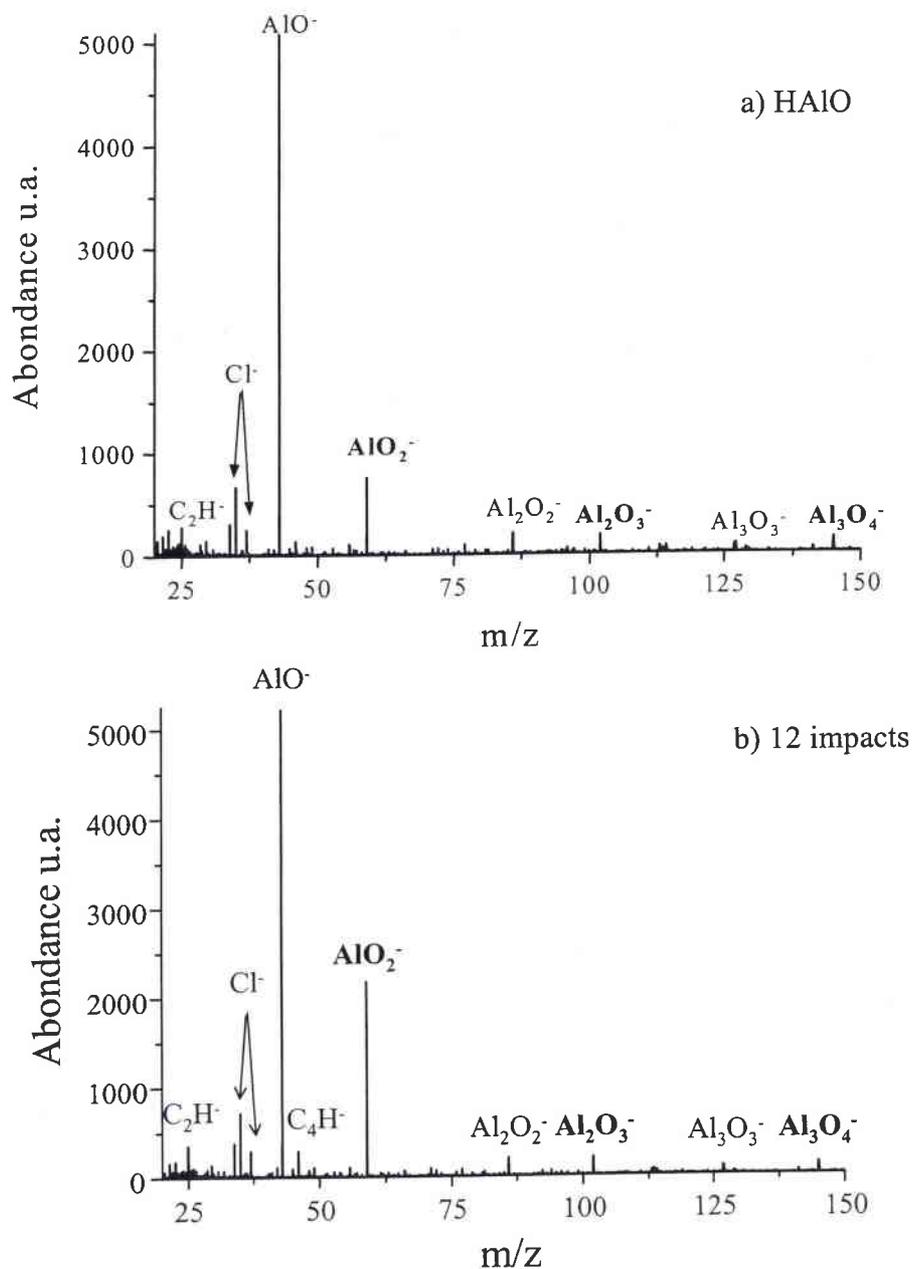


Figure 20 : Spectre LA-FTICRMS ($\lambda = 266\text{nm}$, $I = 5 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$) d'un film de HAIO a) et de ce même film après 12 impacts b)

L'évolution du rapport de l'abondance des ions AlO^- sur AlO_2^- est suivie en fonction du nombre de tir laser. La figure 21 montre l'évolution du rapport d'intensité des ions AlO^- sur AlO_2^- , il est important de souligner que le *premier point se rapporte au film de HAIO non irradié*, le *second rapport correspond donc au film transformé après un impact laser*. Comme le montre la figure 21, la valeur de ce rapport diminue fortement dès le premier impact. Cette diminution se poursuit jusqu'au deuxième impact, au delà de deux tirs laser successifs le rapport d'abondance de AlO^- sur AlO_2^- atteint une valeur constante proche de 2,3. De même que pour la rugosité de surface du film mince, l'empreinte spectrale est particulièrement influencée par les deux premiers tirs laser.

D'autre part, ce comportement montre que le film mince étudié n'est pas totalement modifié après un impact laser. La transformation induite par laser semble être totale après deux tirs successifs et n'évolue plus au delà. Toutefois, si l'on se réfère au taux de transformation, la quantité de liaison Al-H rompue par irradiation laser évolue jusqu'au cinquième tir laser.

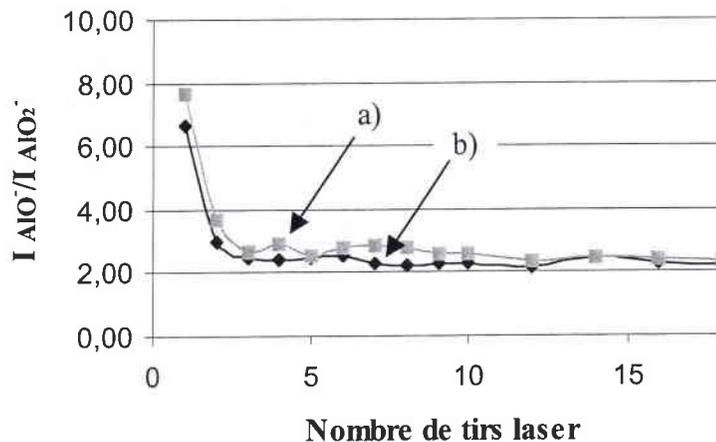


Figure 21 : Evolution du rapport de l'abondance des ions AlO^- et AlO_2^- en fonction du nombre d'impact laser a) à 355nm et b) à 266nm pour un film mince de HAIO

La morphologie de surface du matériau ainsi que son empreinte spectrale observée après le premier tir laser sont différentes de celles observées après le second impact laser. En outre, après deux tirs laser au même endroit, la morphologie et l'empreinte spectrale n'évoluent plus jusqu'à l'ablation totale du matériau. Ces observations nous laisse penser que le premier impact conduit à un état de transformation transitoire de la surface et tend ensuite vers un équilibre après le second tir laser.

2. Analyse d'oxyde d'aluminium par FTICRMS

D'après les observations faites en spectroscopie infrarouge qui montrent la déshydrogénation ou dédeutérisation des films minces d'hydrure ou de deutéride d'oxoaluminium, l'irradiation laser des films minces conduit à un oxyde d'aluminium. Afin de vérifier cette hypothèse, deux oxydes d'aluminium sont analysés par LA-FTICRMS afin de comparer leur empreinte spectrale à celle des films minces.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'alumine Al_2O_3 sous forme de pastille puis aux films minces de composite $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ élaborés par SSP-CVD.

a. Analyse de l'alumine Al_2O_3

Un oxyde d'aluminium est analysé dans les mêmes conditions que les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium. La spectroscopie de masse est alors mise en œuvre afin d'étudier le comportement de ce type de composé en fonction du nombre de tir laser, de la même façon que pour les couches minces. Dans ce cadre, le rapport d'intensité des ions AlO^+ et AlO_2^+ est suivi en fonction du nombre de tirs laser (figure 22).

Contrairement au comportement des films minces, l'alumine présente un rapport $I_{\text{AlO}^+}/I_{\text{AlO}_2^+}$ constant et proche de 2,4.

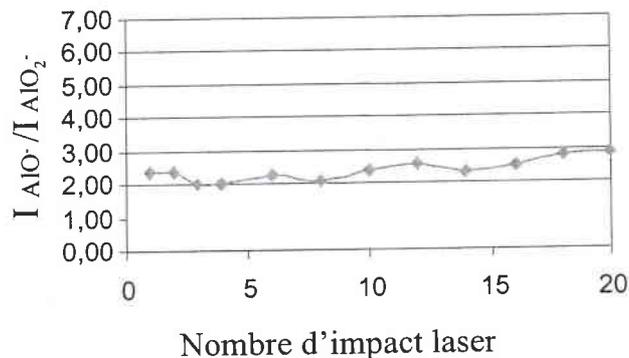


Figure 22 : Evolution du rapport de l'abondance des ions AlO^+ et AlO_2^+ en fonction du nombre d'impact laser pour une pastille d'alumine

Bien que l'allure de la courbe présentée figure 20 soit différente de celle obtenue pour les films minces, une caractéristique leur est commune. Pour les films minces la valeur du rapport d'intensité des ions AlO^- et AlO_2^- tend à égaler celui obtenu pour l'oxyde d'aluminium. Il semble donc, que les films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium se transforment en oxyde d'aluminium après deux tirs laser consécutifs.

b. Analyse d'un composite Al/Al₂O₃

Les spectres de masse obtenus pour un film de composite Al/Al₂O₃ élaboré par SSP-CVD dépendent de la zone analysée. La surface d'analyse de la microsonde laser FTICRMS est de l'ordre de quelques dizaine de microns dans la gamme d'irradiance étudiée. La couche de composite Al/Al₂O₃ est constituée de particules d'aluminium dispersées dans une matrice d'oxyde d'aluminium Al₂O₃. Cette distribution aléatoire des atomes d'aluminium au sein de la couche engendre une empreinte spectrale hétérogène qui, de ce fait ne pourra être comparée aux empreintes spectrales des composés aluminés étudiés précédemment.

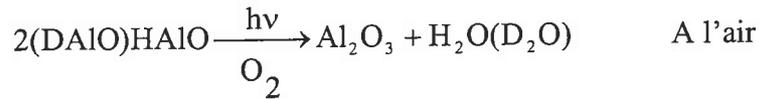
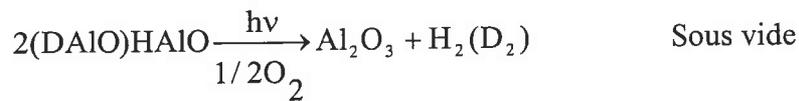
V. Conclusion

Les méthodes d'analyse physico-chimiques utilisées afin de déterminer les conditions d'irradiation qui entraînent une transformation optimales des films minces de HAIO et DAIO (cf. tableau 5) permettent également de déterminer le type de processus mis en jeu au cours de ces transformations.

Ainsi, chacune des techniques mise en œuvre nous apporte des informations complémentaires :

- ◆ La microscopie optique montre que la transformation induite par laser se propage au delà de la zone réellement affectée par le faisceau laser, ce qui tend à penser que le processus est vraisemblablement de type thermique. D'autre part, la rugosité de la zone irradiée montre un état transitoire lors du premier tir laser.

- ◆ Cet état transitoire est également observés en spectroscopie de masse. Pour les films minces, le rapport d'intensité des ions AlO^+ et AlO_2^+ tend vers 2,3 ; valeur obtenue pour l'alumine. La spectrométrie de masse nous permet donc de conclure à la transformation des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium en oxyde d'aluminium Al_2O_3 lors de leur irradiation par un laser ultraviolet. L'oxygène nécessaire à la formation de cet oxyde provient de l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte du spectromètre de masse d'une part et de l'irradiation laser de la surface du matériau d'autre part.



La formation de H_2 et de D_2 est favorable au sein du spectromètre de masse. Toutefois, sous atmosphère ambiante l'oxygène de l'air peut entraîner la formation d'eau lors du processus de transformation des films minces de HAIO et de DAIO .

- ◆ L'évolution du taux de transformation en fonction du nombre de tirs laser laisse penser à un processus de transformation thermique confirmé par l'absence d'influence de la longueur sur les modifications subissés par le film. Enfin, la déshydrogénation des films minces d'intérêts n'est jamais totale.

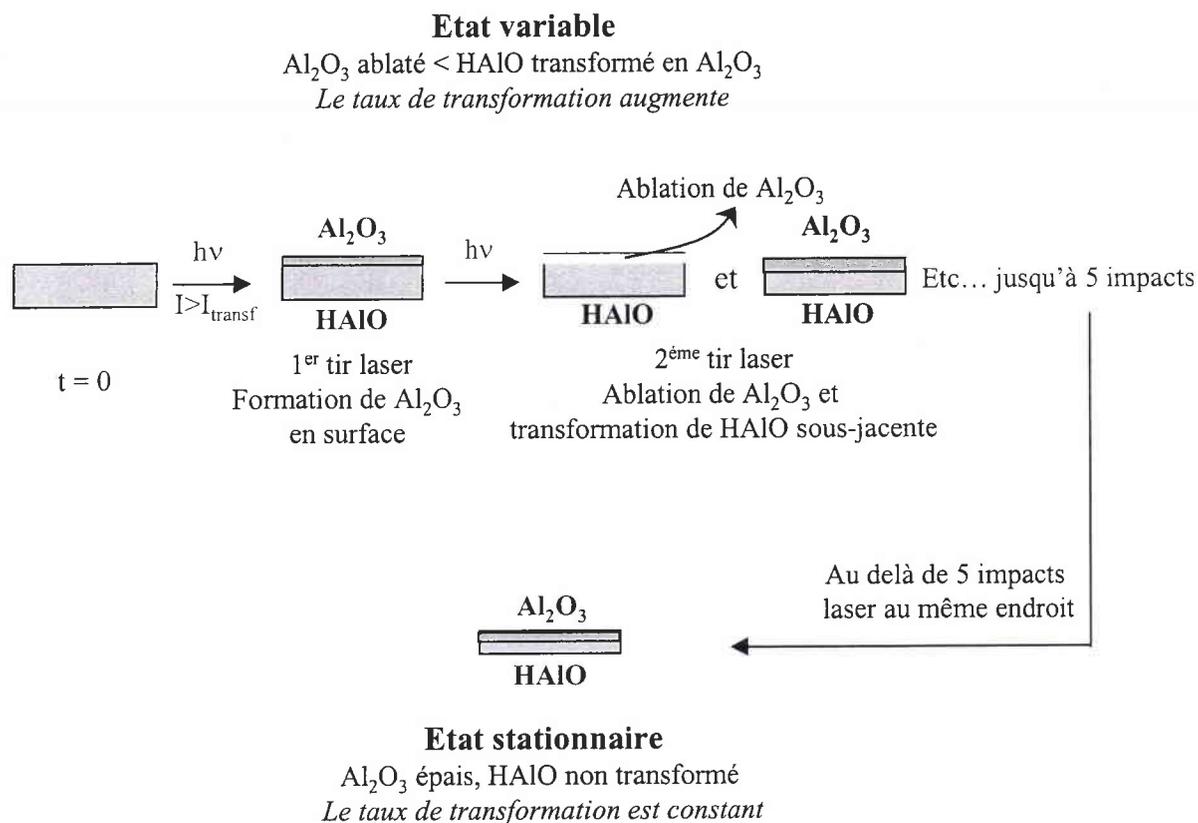


Figure 23 : Processus de transformation des films minces de HAIO

La déshydrogénation ou dédeutérisation partielle des films minces de HAIO et DAIO est due à un processus par étape. Comme l'illustre la figure 23, le premier tir laser conduit à la formation de microparticules d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dont une partie est projetée autour de la zone irradiée. Lors du second impact la surface irradiée par le faisceau laser est totalement différente de celle rencontrée lors du précédent tir laser. La surface composée alors de Al_2O_3 est ablatée par le faisceau laser alors que le film intact de HAIO est transformé en alumine. Au delà de 5 impacts au même endroit, la couche de Al_2O_3 est trop épaisse pour que le film HAIO sous-jacent soit transformé.



Bibliographie

- Andre J.C.**, Vannes A.B., Planche R., Gobin P., « Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications », DOPEE 85, Impression Melun, 1992
- Andres K.**, Thèse de l'Université de Saarland, Saarbruck, 2002
- Bamberger M.**, Boaz M., Shafirstein G., Maisenhalder F., Langhor M., Laser in engeering, 1, 1, 27, 1991
- Catherinot A.**, communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996
- Fasasi A.**, Pons M., Galerie A., Laser M₂P, Grenoble, 9-11 Juillet 1991
- Gaumet J.J.**, Thèse de l'université de Franche-Comté, 1986
- Garrison B.J.**, Srinivasan R., J. Vac. Sci. Technol. A3 (3), 1985
- Hercules D.M.**, , F.P. Novak, Balasanmugan K., Viswanadham K., Parker C.D., Wilk Z.A., Mattern D., Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics, 53, 135, 1983
- Lazare S.** Srinivasan R., J. Phys. Chem., 90, 2124, 1986
- Mao X.**, Russo R.E., Appl. Phys. A., 64, 1, 1997
- Miyamoto I.**, Ooie T., Hirato Y., Maruo H., Icaleo, 1, 1993
- Roy A.**, Manna I., Mat. Sci. And Engin., A297, 85, 2001
- Sallé B.**, Chalérad C., Detalle V., Lacour J.L., Mauchien P., Nouvellon C., Semerok A., Appl. Surf. Scie., 138-139, 302, 1999
- Singh R.K.**, Viatella J., J. Appl. Phys. , 75, 1204, 1994
- Tassin C.**, Laroudie F., Pons M., Lelait L., Surf. And Coat. Tech., 80, 207, 1996
- Tonon G.**, Thèse docteur-ingénieur, Université Claude Bernard de Lyon, 1973
- Vannes et Pelletier** communication orale, Ecole sur l'ablation laser, Garchy, 1996
- Wu G.C.**, Huang Z., Scripta Mat., 45, 895, 2001

Chapitre VI Laser transformation of HAIO and DAIO thin films

I Introduction

The laser treatment at two ultraviolet wavelengths (266 and 355nm) of oxoaluminum hydride and deuteride thin films are reported in this chapter. During this work, the chemical and physical characteristics have been compared between HAIO irradiated and non-irradiated thin films growth by SSP-CVD. In particular, we use the FTICRMS coupled with laser ablation/ionization with the aim to observe the change in composition during the laser treatment. In addition, we study the hydrogen-aluminum bond (Al-H) behavior by infrared spectroscopy and the surface topography by optical and atomic strength microscopy. These analyses will enable us, on one hand to optimize the laser parameters in order to improve the rate of transformation and on the other hand to determine the transformations induced by laser irradiation. Both HAIO and DAIO thin films are investigated but the results are similar. So, only oxoaluminum hydride works are presented here.

II Laser treatments at ultraviolet wavelengths under vacuum

A laser dye pumped by Nd:YAG and a Nd:YAG laser which their parameters are described in table 1 are used respectively for the laser treatment at 266 and 355nm.

Wavelength	Pulse duration	Pulse frequency	Beam diameter	Pressure
355nm or 266nm	4.3ns	1Hz	15 – 120 μ m	10 ⁻⁷ Pa

Table 1: Laser parameters

1 Surface topography

When laser power density as higher as the transformation threshold ($I_{th} = 10^8 \text{W.cm}^{-2}$), the HAIO or DAIO thin films surface is modified by the laser-solid interaction. The macroscopic observation of the surface irradiated at 266 or 355nm shows a white area. However, the AFM analysis allows us to conclude that the irradiated area have a flat profile and its roughness increased to 64nm (10 times more important than HAIO roughness) (figure 1).

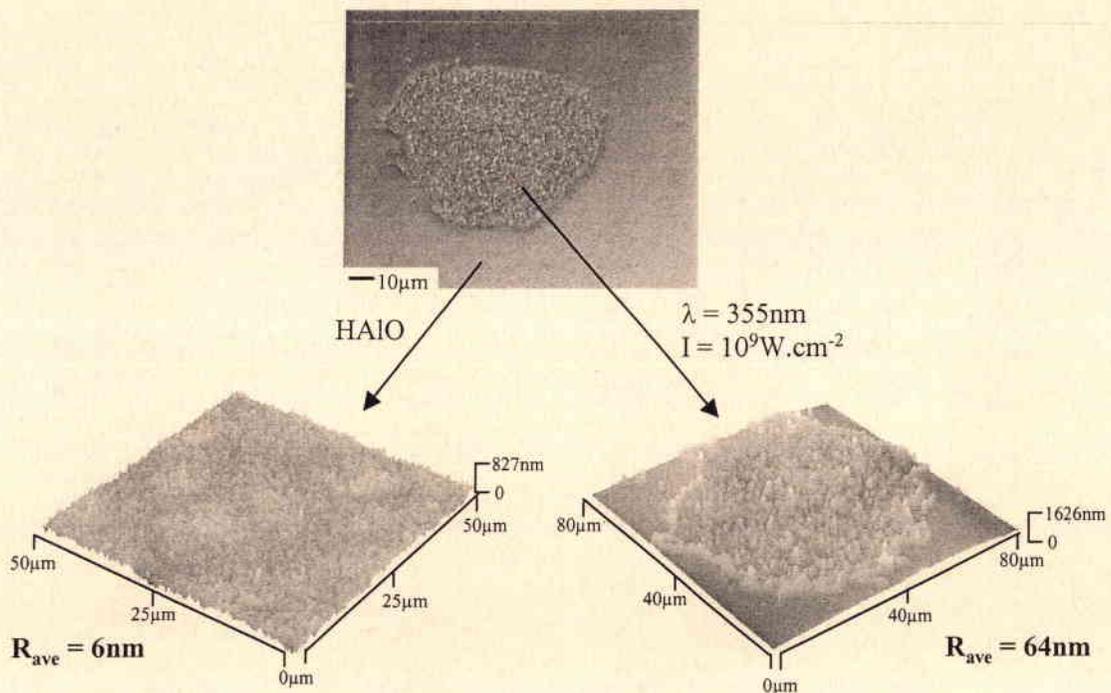


Figure 1: Topography of HAIO thin film before and after laser treatment

The morphology of thin films surface can be due to a recondensation process of ejected material during laser irradiation.

When the laser power density increases the surface topography is always the same, only the diameter of the area increases in consistent with the laser beam diameter. The microscope pictures allow us to measure the irradiated area and shows an irradiated area diameter bigger than the laser beam diameter. The irradiated surface is 16% bigger than the laser beam diameter. So, laser treatment spreads onto the thin film surface.

2 Laser power density influence

a Ions observed by LA-FTICRMS

Mass fingerprint obtained by LA-FTICRMS at 266 and 355nm for HAIO thin films is the always same when the laser energy is higher than transformation threshold which is about 10^8W.cm^{-2} . Below this value, no ions are detected by LA-FTICRMS.

Figure 2 shows the mass spectra at 355nm of HAIO thin film before and after laser treatment. We can clearly see a drastic decrease of ions intensity ratio ($\text{AlO}^-/\text{AlO}_2^-$) after laser irradiation at 355 and 266nm.

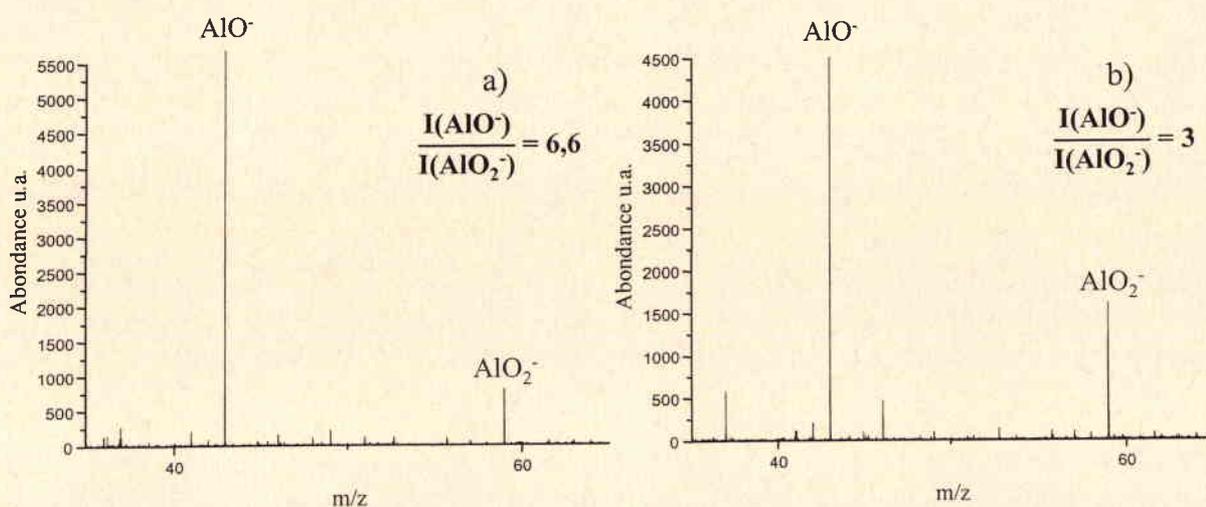


Figure 2: LA-FTICRMS mass spectra of HAIO thin films before a) and after b) laser treatment at 355nm

b Aluminum-hydrogen bond behavior during laser treatment

IR-spectra of the HAIO thin film before laser irradiation are compared to those after laser treatment (figure 3). We have assigned the peak at 1925cm^{-1} to the Al-H vibrational frequency of the aluminum hydrogen bond of HAIO thin film. At 355nm, the laser treatment induces a decrease of the Al-H peak (figure 3).

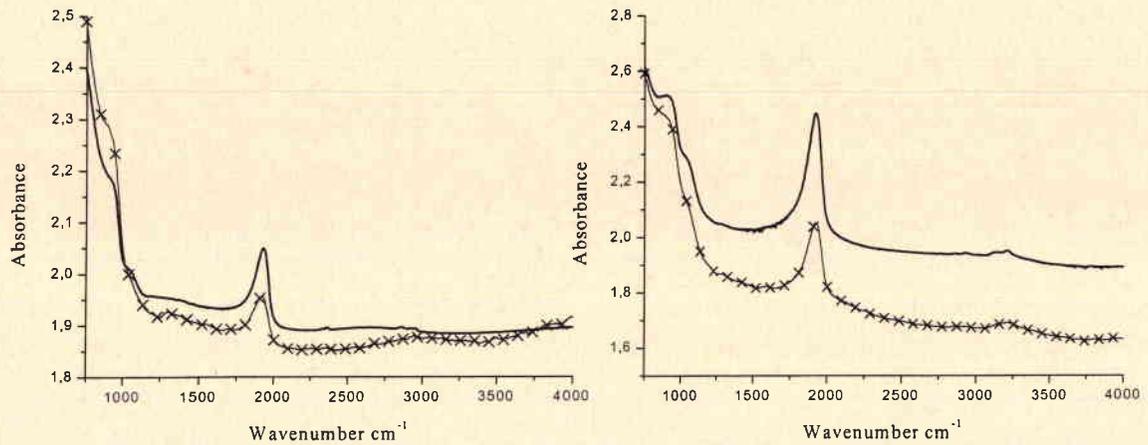


Figure 3: HAIO infrared spectrum before (-) and after (x) laser irradiation a) 355nm, $I=3 \times 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ and b) 266nm, $I=5 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$

Figure 4 shows the rate of aluminum-hydrogen bond disappearance (transformation rate) during the laser irradiation at 355nm according to the laser power density. The transformation rate is measured from the IR peak area. The laser power density at 355nm that induces the most important transformation rate is in the range 5×10^8 to 10^9 W/cm^2 , the ratio is then equal to 27%. Nevertheless, when the laser power density is higher than $3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ the transformation ratio value is 25% yield. So, laser power density slowly influences the transformation rate. This first point seems to be due to a too low laser energy.

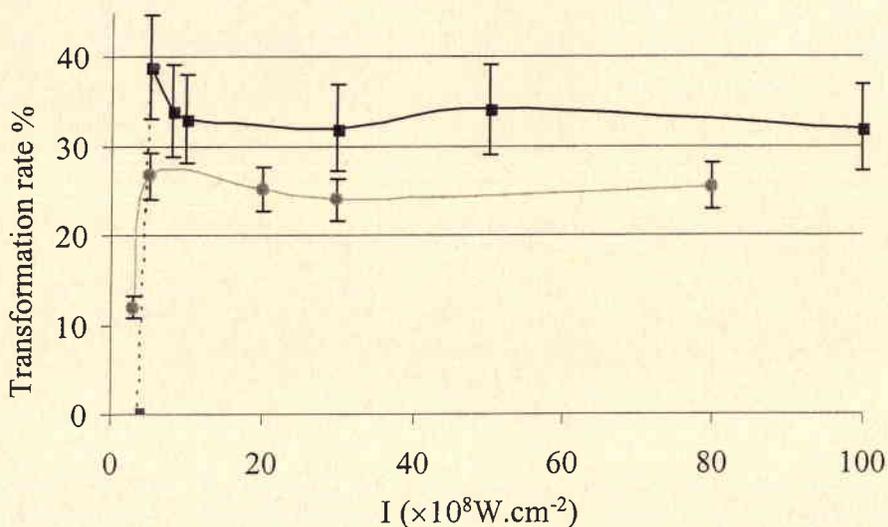


Figure 4: Disappearance of aluminum-hydrogen bond of HAIO thin film after one irradiation at 355nm (\blacksquare) and at 266nm (\bullet) according to the laser power density

The same investigations are made at a shorter wavelength (266 nm). Like at 355 nm, the (Al-H) IR-peak decreases after laser irradiation at 266nm. The disappearance of aluminum-hydrogen bond in dependence of laser power density is plotted in figure 4. The optimal power density is about $5 \times 10^9 \text{W/cm}^2$, (transformation rate = 34%) that is to say an energy more significant than that necessary to 355nm. Like at 355nm, this rate slowly changes with laser power density ranging from 5×10^8 to 10^{10}W/cm^2 , its value is about 32%.

The transformation rate observed at 266nm is more important than one at 355nm. The higher photon energy at 266nm (4,6eV versus 3,5eV at 355nm) can explain this behavior.

III Laser treatment at ultraviolet wavelength under air

The laser treatment under ambient atmosphere at 266nm is achieved with a Nd:YAG laser whose parameters are checked in table 2

Wavelength	Pulse duration	Frequency	Beam diameter	Pressure
266nm	4,3ns	1Hz	700 μm	atmospheric

Table 2: Nd:YAG laser parameters

1 Surface topography

The topography of surface irradiated at 266nm under ambient atmosphere is similar to the one obtained after thin films irradiation under vacuum. The irradiated thin film roughness is ten times more important ($R_{\text{ave}} = 61 \text{nm}$) than before laser treatment. The irradiated area has a flat profile. Only the ejected material is more abundant in air than under vacuum. The bigger laser beam diameter (700 μm versus 120 μm under vacuum) can explain this observation.

2 Aluminum-hydrogen bond behavior during laser treatment

Like the HAIO behavior under vacuum, the laser treatment of oxoaluminum hydride thin films involves Al-H bond disappearance (figure 5). The Al-H bridging bonds are observed on the IR-spectra due to the large irradiated area and the laser treatment seems to break this kind of bond in preference to the terminal bonds. This behavior is completely in

agreement to the thin film structure which shows the bridging bond onto the surface (Andre, 02).

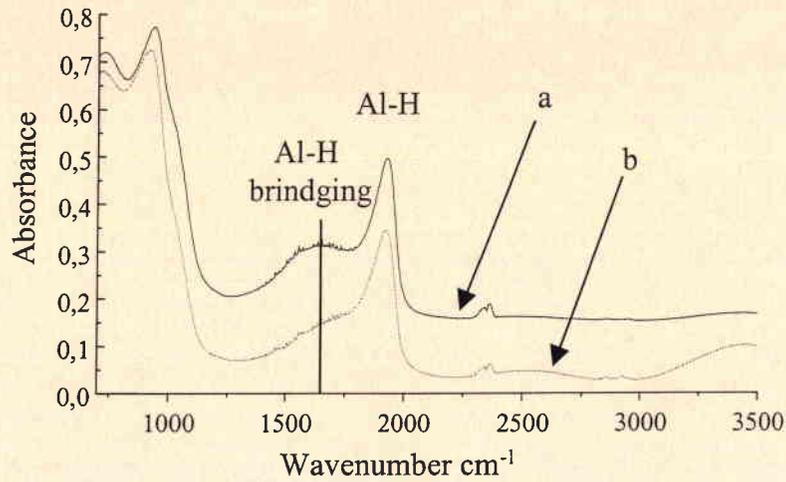


Figure 5: IR-spectra of HAIO before a) and after b) laser treatment at 266nm under surrounding atmosphere

The Al-H disappearance according to the laser power density is plotted in figure 6. When the laser power density is higher than 10^9W.cm^{-2} , transformation rate is constant and reaches 15%. The transformation induce by laser treatment under surrounding atmosphere (15%) is less important than under vacuum (34%).

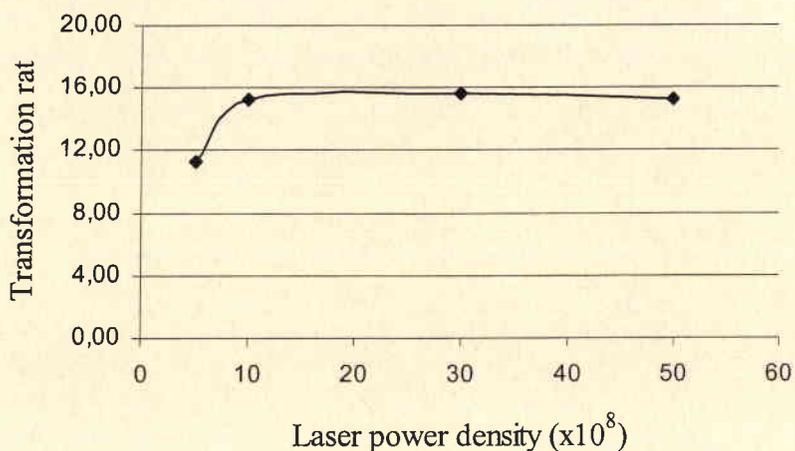


Figure 6: Disappearance of aluminum-hydrogen bond of HAIO thin film after irradiation at 266nm under surrounding atmosphere

3 Conclusion

Laser treatment at ultraviolet wavelengths induces some transformations which seems to be a partially dehydrogenation or dedeuterisation (see infrared spectroscopy). Oxoaluminum hydride and deuteride thin films have the same behavior according to the laser power density. Table 3 shows the optimal transformation rate and corresponding laser power density.

	<i>Under vacuum</i>				<i>Surrounding atmosphere</i>	
	$\lambda = 266\text{nm}$		$\lambda = 355\text{nm}$		$\lambda = 266\text{nm}$	
	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO
$I_{\text{opt}} (\text{W.cm}^{-2})$	$4 \times 10^9 - 6 \times 10^9$	$10^9 - 4 \times 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	10^9	10^9
$\tau_{\text{transformation}}$	34%	35%	27%	30%	15%	17%

Table 3: Optimal conditions of laser transformation

The slowly difference between transformation rate of HAIO and DAIO can be explained by thermal properties of materials. The laser treatment increases the roughness of the irradiated surface which is 16% bigger than the laser beam diameter. Laser-solid interaction induces a brutal phase transformation which involves material ejection. The ejected material is partially recondensed onto the irradiated surface during the laser treatment.

Both wavelengths lead to the same modification which is propagated onto the thin films surface, so the transformation process seems to be thermal. We study successive laser treatment influence on the thin film transformations to investigate the laser process.

IV Transformation process induced by laser treatment

1 Wavelength influence

The results obtained at two different wavelengths are compared to study the wavelength influence on thin films transformation. As concludes in the last part, ultraviolet laser treatment involves the same modification of HAIO and DAIO thin films, only the transformation rate changes. So, whatever the photonic energies, the same modification are achieved. The ablation process seems to be not a photochemical but a thermal one.

2 Pulse number influence

The following works are performed at 266nm, wavelength which involves the most important transformation. The laser pulse number influence is characterized by three analytical techniques (mass spectrometry, IR spectroscopy and microscopy).

a Surface topography

Microscope picture (figure 7) shows surface of HAIO thin film irradiated by one to four laser pulse on the same area. The surface morphology changes until two successive laser treatments, after this value it stays the same until whole ablation of thin film.

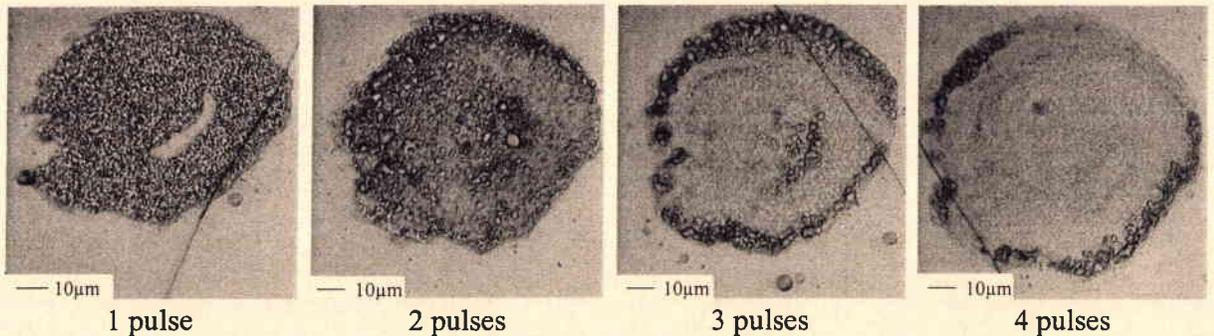


Figure 7: Surface morphology of HAIO thin films

We plot the surface roughness according to the laser pulse number (figure 8). We can see a high increase of the surface roughness between non-irradiated HAIO and thin film irradiated by 2 laser pulses. Like the morphology aspect, surface roughness alters until two successive laser pulses. These observations allow us to think that first laser pulse is a transition step in laser process. We can not study surface roughness after 4 laser impacts because of experimental motive.

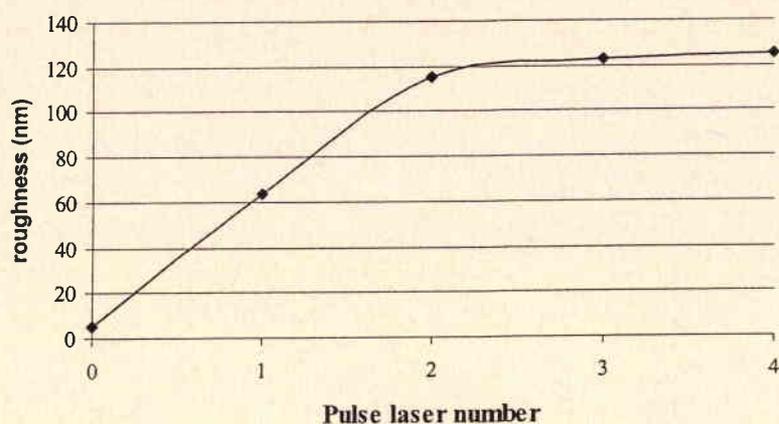


Figure 8: Surface roughness evolution according the laser pulse number

In addition to surface roughness, AFM allows us to observe the irradiated area profile and determines the ablation depth. After two successive laser pulses, thin film surface presents a crater with a depth that increases with the number of laser shot.

To resume, a surface roughness increases during the two first laser pulses and the amount of thin films ejected increase with laser pulse number.

b Thin film composition evolution

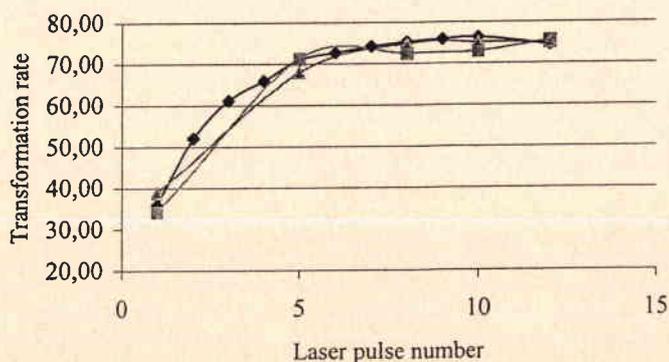


Figure 9: Laser pulse number influence on transformation rate of HAIO thin films

Al-H bonds evolution are followed by IR spectroscopy depending on the number of to laser shot (figure 9). The transformation rate increases according to a logarithmic function.

This non-linear behavior is due to modifications induced by successive laser treatment. Note that the transformation rate reaches a constant value of about 75%. The transformation depth seems to increase with the number of laser shot. In fact, at each laser pulse, a part of thin film is ejected and the underlying thin film is transformed. Moreover, after five laser pulses, transformation rate is constant. This stable regime can be due to an equilibrium between the thin films transformed and the ejected material.

A mass spectrum is recorded after each laser pulse on the same area in order to study the thin film behavior during successive laser treatment. Independently of the number of laser pulses we detected always the same ions families except when the number of laser pulses is too high. In fact, after 15 laser pulses the thin film is completely destroyed and Cu^+ ($m/z=64$) is detected (copper substrate). However, the abundance of ions changes with the laser pulse number. This can be well studied by the ratio of intensities of ions AlO^- and AlO_2^- .

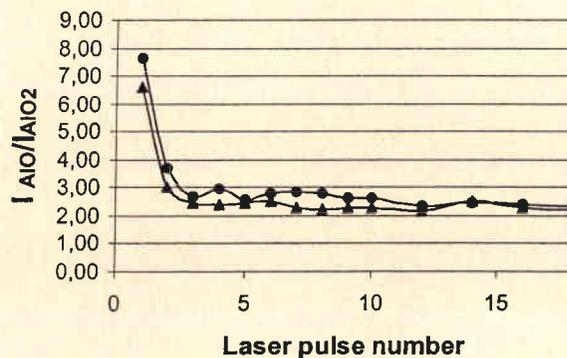


Figure 10: Ion intensity ratio evolution according to pulse laser number at (\blacktriangle -) 266nm and (\bullet -) 355nm

The HAIO and DAIO thin films are investigated at 355 and 266nm, their ion abundance ration decreases suddenly during the two first laser impacts and reaches a value about 2.3. The first ion ratio is assigned to HAIO thin film itself, before laser transformation.

3 Study of aluminum oxide Al_2O_3

We have repeated the measurements on independently prepared Al_2O_3 pellets. Laser ablation of aluminum oxide allows the same kind of ions as oxoaluminum hydride or deuteride.

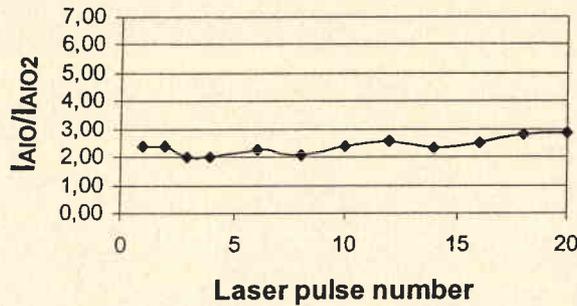


Figure 11: Ion intensity ratio evolution according to pulse laser number

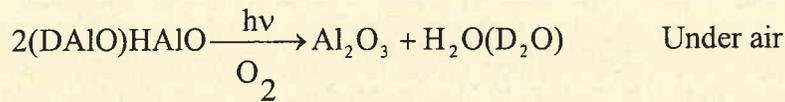
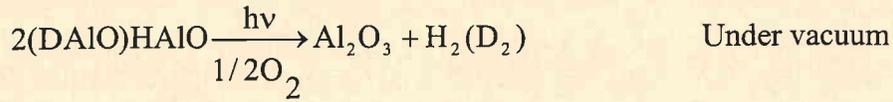
The intensity ratio of AlO^- and AlO_2^- ion is constant with respect to the laser pulses and is equal to 2.4. It seems that HAIO and DAIO thin films are transformed to aluminum oxide after laser irradiation at 355nm and 266nm.

V Conclusion

In addition to choose the optimized laser parameters, analytical techniques used in this works allow us to determine the ablation process.

- ◆ Optical microscopy shows that laser transformation spreads onto the thin films surface. So, laser transformation seem to be thermal and thermal conductivity allow it diffusion. On the other hand, AFM shows a transition steps during the first laser pulse;
- ◆ The non-dependence of wavelength on laser modification confirms the thermal process;
- ◆ Mass spectroscopy results shows also the same tendency. This technique allows to conclude that HAIO thin films are transformed by laser treatment at the ultraviolet

range on Al_2O_3 . This oxidation is allowed by oxygen generated by thin films ablation.



Whereas the H_2 or D_2 formation is favored in the mass spectrometer (under vacuum), the laser treatment in air can product H_2O or D_2O .

Partially dehydrogenation or dedeuterisation of HAIO and DAIO thin films is due to a step process (figure 12). Whereas the first laser pulse transforms thin film on Al_2O_3 , the second laser pulse ablates a part of this oxide and transforms underlying thin film on Al_2O_3 .

Two kind of transformation regime is observed:

- ◆ Variable regime, the transformation rate increases with the number of laser shot;
- ◆ Stable regime, the material ejected by laser ablation is in equilibrium with laser transformed thin film.

Variable regime

Al_2O_3 ablated < HAIO transformed on Al_2O_3
Transformation rate increases

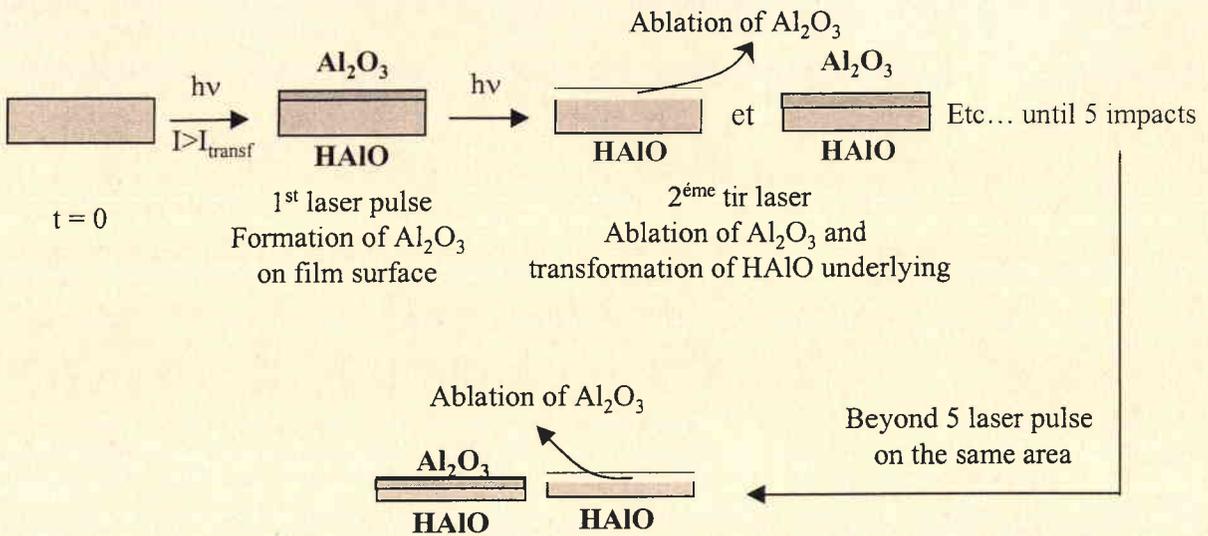


Figure 12: Laser transformation process

Conclusion et perspectives

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le double objectif des travaux présentés dans ce mémoire est de déterminer les transformations consécutives à l'irradiation laser des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium élaborés par SSP-CVD d'une part et d'oxoborate de gadolinium et de calcium d'autre part. L'originalité de ce travail réside dans la technique mise en œuvre qui offre l'avantage de pouvoir à la fois irradier et analyser le matériau au sein d'une microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse : l'ionisation cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS).

L'oxoborate de gadolinium et de calcium GdCOB est étudié sous forme de matériau massif et de films minces élaborés par déposition par laser pulsé (PLD). Les analyses menées à 193nm et 355nm par microsonde LA-FTICRMS ont permis de définir une longueur d'onde et une gamme d'irradiance laser favorables à la formation d'ions et d'agrégats ionisés en grande quantité. Il est alors raisonnable de penser que le nuage gazeux créé par l'ablation laser du GdCOB massif à 193nm dans une plage d'énergie laser comprise entre 5×10^7 et $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$ est relativement dense, ce qui est favorable à la croissance de films mince par PLD. De ce fait, la croissance des films minces de GdCOB a été effectuée à l'aide d'un faisceau laser excimère de longueur d'onde 193nm et d'irradiance égale à $8 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$. D'autres techniques d'analyses physico-chimiques, la spectroscopie de rétrodiffusion des ions, la diffraction des rayons X et la microscopie optique ont permis de démontrer que les films minces obtenus par PLD sous 0,3mbar d'oxygène à 350°C et suivi d'un recuit sous atmosphère d'oxygène pendant 24h sont stœchiométriques, polycristallins et monophasés. Ces premiers films minces de GdCOB présentent des propriétés de guidages d'ondes comme l'a montré Essahlaoui¹.

L'étude de GdCOB dopé par des terres rares : le néodyme et l'yttrium est poursuivie au laboratoire afin de mettre en évidence les propriétés en optique non-linéaire de ce type de matériaux en film mince.

¹ Essahlaoui A., Boudrioua A., Loulergue J.C., Chety R., Millon E., Perriere J., Optical Material, 19, 389, 2002

D'autre part, la complémentarité des techniques d'analyse physico-chimiques utilisées (la spectroscopie infrarouge, la spectrométrie de masse LA-FTICR et MALDI-ToF et la microscopie optique et à forces atomiques) a permis de caractériser les films minces élaborés par SSP-CVD d'une part et de déterminer les processus de transformations induits par leur irradiation laser d'autre part.

Ainsi, l'utilisation de la méthode de croissance par SSP-CVD selon les conditions suivantes : température du substrat en cuivre de 280°C et précurseur $[H_2AlO^iBu]_2$ ou $[D_2AlO^iBu]_2$ refroidi à 0°C permet la croissance de films minces d'hydrure (HAIO) ou de deutéride d'oxoaluminium (DAIO). Leur étude par spectrométrie de masse révèle des couches contaminées par des résidus organiques issus du précurseur utilisé lors du dépôt. A ce niveau, l'influence du flux de composé source qui balaie la surface du substrat en SSP-CVD a pu être mise en évidence. Les films d'hydrure d'oxoaluminium sont constitués de chaînes de HAIO faisant intervenir les liaisons aluminium-hydrogène comme liaison pontante. Ce comportement est également observé pour leurs homologues deutérés. Les films minces de HAIO et de DAIO présentent de plus, tous deux un état de surface granulaire, la taille des grains pouvant atteindre le micromètre.

Dans un second temps, les mêmes méthodes d'analyses physico-chimiques ont été mises en œuvre afin de déterminer les mécanismes de transformations laser des films minces d'intérêts. Dans ce cadre, les conditions d'irradiation (longueur d'onde, irradianse laser et atmosphère d'irradiation) les plus favorables à la transformation des films minces d'hydrure et de deutéride d'oxoaluminium ont tout d'abord été déterminées, elles sont regroupées dans le tableau 1. Le taux de transformation repris dans ce tableau correspond à la quantité de liaison Al-H ou Al-D détruite par l'irradiation laser. L'irradiation laser dans le domaine de l'ultraviolet des couches minces de HAIO et de DAIO entraîne leur déshydrogénation ou leur dédeutérisation partielle.

	<i>Sous vide</i>				<i>Sous atmosphère ambiante</i>	
	$\lambda = 266\text{nm}$		$\lambda = 355\text{nm}$		$\lambda = 266\text{nm}$	
	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO
$I_{\text{opt}} (\text{W.cm}^{-2})$	$4 \times 10^9 - 6 \times 10^9$	$10^9 - 4 \times 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	10^9	10^9
$\tau_{\text{transformation}}$	34%	35%	27%	30%	15%	17%

Tableau 1 : Paramètres laser les plus favorable à la transformation des films minces élaborés par SSP-CVD

Cette première étape dans l'étude des transformations des films minces nous a également permis de démontrer que la longueur d'onde d'irradiation, si elle se situe dans le domaine de l'ultraviolet, ne joue pas un rôle majeur et conduit aux mêmes modifications des films d'intérêts. Toutefois cette déshydrogénation ou dédeutérisation n'est pas complète, elle touche sous vide uniquement 35% des liaisons du film dans les conditions optimales, 15 à 17% si l'irradiation est menée sous atmosphère ambiante.

Enfin, les investigations concernant l'irradiation successive des films minces de HAIO et DAIO ont pu mettre en évidence un processus vraisemblablement thermique qui se déroule par étape. L'interaction du premier tir laser avec la surface du film mince de HAIO ou DAIO mène à la formation d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 qui, lors du second impact laser, est partiellement éjecté tandis que la couche de HAIO sous-jacente est transformée en oxyde Al_2O_3 . Ce phénomène est observé au cours des 5 premiers impacts laser qui correspond à un régime dynamique tandis que les impacts suivants conduisent à un régime stationnaire pour lequel la couche d'alumine formée est suffisamment épaisse pour que la couche sous-jacente de HAIO ne soit pas transformée.

L'irradiation laser dans le domaine de l'ultraviolet de films minces d'hydrure ou de deutérure d'oxoaluminium élaborés par SSP-CVD conduit donc à la formation d'oxyde d'aluminium en surface des films d'intérêts.

La formation d'oxyde d'aluminium en surface des films minces d'hydrure d'oxoaluminium permet d'envisager la fonctionnalisation de la surface des films irradiés. Des composés silicés tel que le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane peuvent être utilisés comme capteurs de composés biochimiques tel que des acides aminés et/ou des protéines. Ce type de composés fixés à la surface des films minces permet ainsi de piéger les acides aminés grâce à la formation de ponts disulfures entre la fonction S-H du capteur et celle d'acide aminés comme la cystéine. Les premiers résultats obtenus par K. Andres² sont prometteurs.

Ainsi, les films fonctionnalisés ponctuellement par laser pourront être transformés en vue de nombreuses applications industriels.



² Andres K., Thèse de l'Université de Sarre, 2002

CONCLUSION

The main purposes of this work is to study:

- ◆ The laser transformation of HAIO and DAIO thin films elaborated by SSP-CVD
- ◆ The GdCOB bulk material during it used in PLD.

Mass spectrometry coupled with laser ablation/ionization allows us to make an in situ laser treatment.

This LA-FTICRMS allows us to determine the most appropriate laser parameters used for GdCOB growth by PLD. In fact, according to the mass spectra the laser power density and the wavelength favorable to the GdCOB growing by PLD are the following:

- ◆ Laser power density ranging from $5 \times 10^7 \text{W.cm}^{-2}$ to $5 \times 10^8 \text{W.cm}^{-2}$;
- ◆ Ultraviolet wavelength at 193nm.

Moreover, classical analytical methods (RBS, XRD and microscopy) allow us to determine other deposition parameters. Smooth, stoichiometric, polycrystalline and monophasis GdCOB thin films may be grown under 0.3 mbar oxygen pressure on (100) Si coated by SiO₂, at moderate substrate temperature (650 °C) during the PLD process and followed with a post annealing at 800 °C under an oxygen atmosphere.

The GdCOB doped with rare earth (yttrium and neodymium) study is still in progress at Metz University for non-linear optical devices (Roemer, 01).

On the other hand, different analytical methods are used for characterizing HAIO and DAIO thin films and to explain the laser process involved by laser treatment of these thin films. HAIO and DAIO thin film can be grown on copper substrate by SSP-CVD at 280°C with single source precursors: [H₂AlO^tBu]₂ and [D₂AlO^tBu]₂ respectively. These films are slowly contaminated by organic compounds generated by a bad thermal decomposition of precursor.

Laser parameters which induce the most important transformation of HAIO and DAIO thin films are displayed in table 1. Whatever the ultraviolet wavelength is, the same modification is observed for oxoaluminum hydride and deuteride; laser irradiation leads to a partially dehydrogenated or dedeuterisated thin film.

	<i>Under vacuum</i>				<i>Surrounding atmosphere</i>	
	$\lambda = 266\text{nm}$		$\lambda = 355\text{nm}$		$\lambda = 266\text{nm}$	
	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO	HAIO	DAIO
$I_{\text{opt}} (\text{W.cm}^{-2})$	$4 \times 10^9 - 6 \times 10^9$	$10^9 - 4 \times 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	$5 \times 10^8 - 10^9$	10^9	10^9
τ transformation	34%	35%	27%	30%	15%	17%

Table 1: Optimal laser parameters

There are two steps during the laser transformation process, a variable regime until five laser shots on the same area and a stable regime beyond. Moreover, the first laser pulse transforms HAIO and DAIO thin films on Al_2O_3 whereas the following laser impacts ablate the surface Al_2O_3 and transform underlying thin film.

Al_2O_3 surface can be functionalised by Si-compounds. The bonding of the spacer to the surface is shown in figure 1. The silane functionalised surface can so trap biochemical products such as amino-acids or proteins (Andres, 02)¹. Functionalisation of oxoaluminum hydride will be used for several applications.

¹ Andres K., Thesis of university of Saarlandes