



HAL
open science

Préparation de films minces de céramiques (BN, TiO₂) par ablation laser : corrélations entre paramètres d'élaboration et caractéristiques

Nadine Lobstein

► **To cite this version:**

Nadine Lobstein. Préparation de films minces de céramiques (BN, TiO₂) par ablation laser : corrélations entre paramètres d'élaboration et caractéristiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ018S . tel-01776919

HAL Id: tel-01776919

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776919>

Submitted on 24 Apr 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>

1281851

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : **CHIMIE-PHYSIQUE**

par

Nadine LOBSTEIN

**Préparation de films minces de céramiques (BN, TiO₂)
par ablation laser : corrélations entre paramètres
d'élaboration et caractéristiques.**

Soutenue le 30 mars 1995 devant la commission d'examen :

Président : **Mr. J. F. MULLER**, Professeur à l'Université de Metz
- Directeur de Thèse

Rapporteurs : **Mme. E. BAUER-GROSSE**, Professeur à l'Ecole des
Mines de Nancy - I.N.P.L
Mr. A. THOMY, Directeur de recherche au CNRS-
Université de Nancy I

Examineurs : **Mr. J. J. EHRHARDT**, Directeur de recherche au
CNRS - Université de Nancy I
Mr. E. MILLON, Maître de Conférence à l'Université
de Metz - Responsable de Thèse

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : **CHIMIE-PHYSIQUE**

par

Nadine LOBSTEIN

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19950335
Cote	S/M ₃ 95/18
Loc	Magasin

**Préparation de films minces de céramiques (BN, TiO₂)
par ablation laser : corrélations entre paramètres
d'élaboration et caractéristiques.**

Soutenue le 30 mars 1995 devant la commission d'examen :

Président : Mr. **J. F. MULLER**, Professeur à l'Université de Metz
- Directeur de Thèse

Rapporteurs : Mme. **E. BAUER-GROSSE**, Professeur à l'Ecole des
Mines de Nancy - I.N.P.L
Mr. **A. THOMY**, Directeur de recherche au CNRS-
Université de Nancy I

Examineurs : Mr. **J. J. EHRHARDT**, Directeur de recherche au
CNRS - Université de Nancy I
Mr. **E. MILLON**, Maître de Conférence à l'Université
de Metz - Responsable de Thèse

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au **LABORATOIRE DE SPECTROMETRIE DE MASSE ET DE CHIMIE LASER** de l'Université de Metz, que dirige Monsieur le Professeur **Jean-François MULLER**.

Je lui exprime ici ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour ses constants encouragements tout au long de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Eric MILLON**, Maître de Conférence à l'Université de Metz, pour les judicieux conseils et le soutien efficace qu'il m'a accordés tout au long de ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame le Professeur **Elisabeth BAUER-GROSSE** du laboratoire de Sciences et Génie des Surfaces (Ecole des Mines) et à Monsieur **André THOMY**, Directeur de Recherche au CNRS (URA-155 Nancy I) pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Monsieur **Jean-Jacques EHRHARDT**, Directeur de recherche au CNRS (LCPE) qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury et qui a apporté une large contribution au suivi de mes recherches.

Mes remerciements vont aussi :

- à l'équipe du **Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement** pour leur accueil chaleureux, et particulièrement à Monsieur **Marc ALNOT** pour les discussions toujours fructueuses que nous avons eues tout au long de cette thèse ainsi qu'à **Jacques LAMBERT** pour son aide technique lors des analyses par Spectrométrie de Photoélectrons X.

- à Monsieur **Ted MAC RAE** du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral Appliquée (Université de Nancy I) pour les mesures de résistivité électrique ainsi que pour ses précieux conseils.

- à Monsieur **Majid EL GHEMMAZ** du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces (Université de Metz), qui a effectué les analyses ellipsométriques ainsi qu'à **Louis HENNET** (URA-155, CNRS-Nancy I) pour les études de diffraction des rayons X en incidence rasante.

- à Monsieur **Alain KOHLER** du Service de Microanalyse de la faculté des Sciences de l'Université de Nancy I pour les caractérisations au microscope électronique à balayage .

- à Monsieur le Professeur **Armand BATH** du Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (Université de Metz) pour sa contribution à l'étude du nitrure de bore sous forme de films minces.

- au **département "Mesures Physiques"** de l'IUT de Metz pour les analyses en spectroscopie IR et par diffraction des RX.

- à l'**Ecole des Mines** de Nancy qui a mis à ma disposition son dispositif de polissage du silicium.

- à Monsieur **J. L. COYARD** du service Reprographie de l'UFR Sciences.

Je remercie également Monsieur **Gabriel Krier** (Ingénieur de recherche au LSMCL) pour son aide efficace et sa constante disponibilité.

Je ne saurais oublier ici toute **l'équipe du LSMCL**, en particulier :

- Monsieur **Christophe Masselon** pour le temps qu'il a consacré aux études FTMS;

- Monsieur **Benoit Kubler** pour son aide importante dans la réalisation des figures et sa constante jovialité;

- Mademoiselle **Anne Chartogne** et Monsieur **Frédéric Aubriet** pour leur aide très appréciée lors de la mise en forme de ce mémoire;
et également,

- Madame **Martine Fleres** pour son aide administrative et sa grande gentillesse;

- Messieurs **Jean-Jacques Gaumet** et **Pascal Manuelli** pour leur grande sympathie et leur esprit d'entraide;

et Monsieur **Adam Hachimi** pour les discussions scientifiques toujours très intéressantes que nous avons eues ensemble;

ainsi que **Lionel, Benoît M, Abdel, Phil., Sandrine, Paul-Eric** et tous les autres, pour leur aide amicale et les bons moments passés ensemble.

Merci enfin, et surtout, à **Bertrand**, et à tous les miens, pour leur soutien de tous les instants.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	1
<u>Chapitre 1 : GENERALITES ET BIBLIOGRAPHIE</u>	4
1 : L'OXYDE DE TITANE TiO₂	4
1.1 : Propriétés de la céramique	4
1.2 : Applications	8
1.3 : Les films d'oxyde de titane (TiO ₂)	8
1.3.1 : Propriétés des films TiO ₂	8
1.3.2 : Applications	9
2 : LE NITRURE DE BORE	10
2.1 : Propriétés de la céramique	10
2.2 : Applications	13
2.3 : Les films de nitrure de bore	13
2.3.1 : Propriétés des films BN	13
2.3.2 : Applications	14
3 : LES PROCEDES D'ELABORATION DES FILMS MINCES	15
3.1 : Les dépôts CVD	16
3.2 : Les dépôts PVD	17
4 : L'ABLATION LASER	22
4.1 : Principe et intérêt	22
4.2 : Application : élaboration des dépôts	23
4.3 : Interaction laser-matière	24
4.3.1 : Les lasers	24
4.3.2 : Interaction laser-matière	24
a) Interaction laser-métal	26

b) Interaction laser-isolant, semi-conducteur	27
c) Formation du plasma	29

Chapitre 2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX et PROCEDURES D'ANALYSE..... 33

1 : DISPOSITIF D'ABLATION..... 33

1.1 : Description du dispositif d'ablation	33
1.2 : Les lasers	34
1.2.1 : Le laser Nd-YAG	34
1.2.2 : Le laser excimère	35
1.2.3 : Détermination de l'énergie du laser	36
1.3 : L'enceinte d'ablation	37
1.3.1 : Le corps de l'enceinte	37
1.3.2 : Le groupe de pompage	38

2 : LES MATERIAUX UTILISES..... 39

2.1 : Les cibles	39
2.1.1 : L'oxyde de titane (TiO ₂)	39
2.1.2 : Le nitrure de bore (BN)	39
2.2 : Les substrats	40
2.2.1 : Le polymère	40
2.2.2 : Le silicium	41
2.3 : Procédure d'élaboration des films	41

3 : LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION..... 42

3.1 : Caractérisation topographique et mesure d'épaisseur	42
3.2 : Caractérisations cristallographiques	44
3.3 : Propriétés électriques : mesure de résistivité	45
3.4 : Caractérisations structurales/chimiques par les techniques spectroscopiques	45
3.4.1 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	45
3.4.2 : Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	46
3.4.3 : Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse	48
A Le LAMMA 500 (Laser Microprobe Mass Analyser)	48
1) Description de l'appareillage LAMMA 500	48

a - Le laser de puissance	49
b - Le système de focalisation et de visualisation	49
c - La chambre d'analyse	50
d - Le spectromètre de masse à temps de vol	50
e - Les systèmes de détection et d'acquisition des données	52
2) Conditions d'analyse d'un film d'oxyde de titane déposé sur le PET	53
3) Performances et limites de la microsonde LAMMA 500	53
B La microsonde laser FTMS 2000	54
1) Principe	55
a - Excitation du mouvement cyclotronique	56
b - Détection du mouvement cyclotronique	57
2) Descriptif expérimental	57
a - Le champ magnétique	57
b - La cellule	57
c - Séquence expérimentale	58
3) Le dispositif laser	59
4) Déroulement de l'expérience lors de l'analyse d'une cible de nitrure de bore	59
a - Préparation et mise en place de l'échantillon	59
b - Mise au point du faisceau laser	60
c - Analyse	60
5) Intérêt de la microsonde laser FTMS	60

Chapitre 3 : ELABORATION DES FILMS..... 62

1 : LES FILMS D'OXYDE DE TITANE SUR PET..... 62

1.1 : Modification de la cible TiO ₂ par le laser	62
1.1.1 : Effet du traitement thermique avant ablation	62
1.1.2 : Effet de la pression	65
1.1.3.: Effet de l'irradiance	66
1.1.4 : Effet du nombre d'impulsions laser	69
1.1.5 : Effet de la longueur d'onde	71
1.2 : Les films d'oxyde de titane sur PET	72
1.2.1 : Mise en oeuvre des films	72
1.2.2 : Topographie des films	74
i) Etude par microscope électronique à balayage	75
ii) Etude par microscope à force atomique	78

1.2.3 : Composition chimique des films	80
i) Etude de la composition chimique par XPS	81
ii) Analyse des films et étude de la formation des agrégats par LAMMA	86
1.2.4 : Propriétés électriques des films	93
1.2.5 : Discussions et conclusions	95
2 : LES FILMS DE NITRURE DE BORE SUR SILICIUM.....	96
2.1 : Préparation et conditions opératoires	97
2.2 : Traitement et évolution des cibles avant et après irradiation laser	98
2.2.1 : Etude des modifications chimiques des cibles par spectroscopie de photoélectrons X	98
2.2.2 : Etude des modifications morphologiques des cibles avant et après ablation laser	104
2.3 : Etude des films réalisés avec le laser Nd-YAG à 266 nm et 532 nm	107
2.3.1 : Topographie des films	107
2.3.2 : Caractérisations	109
i) Analyse XPS	111
ii) Analyse des films et étude de la formation des agrégats par LAMMA	114
2.4 : Etude des films réalisés avec le laser excimère à 248 nm et 193 nm	121
2.4.1 : Topographie des films	121
2.4.2 : Caractérisations	123
2.5 : Corrélation avec l'ablation des cibles	126
1) Analyses à 193 nm et 248 nm en mode analyse	127
2) Analyses à 266 nm et 355 nm	132
a) Analyses en mode "analyse" à 266 nm et 355 nm	132
b) Analyses en mode "source" à 266 nm et 355 nm	133
3) Intensités des agrégats ionisés B_nN_{n-1} par rapport aux différentes longueurs d'onde	136
2.6 : Discussions et conclusions	140
<i>Conclusion Générale et Perspectives</i>	142
Références Bibliographiques	144
Liste des Figures, Tableaux et Clichés des différents chapitres	160
Abréviations et symboles principaux employés dans ce mémoire	166

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

De par leurs caractéristiques intrinsèques : dureté, rigidité, résistance à la chaleur et aux agents chimiques, les céramiques font l'objet d'applications très variées. Parmi les principaux domaines d'utilisation, nous pouvons citer : la microélectronique, l'aéronautique, l'optique. Les céramiques les plus répandues sont les oxydes (monoxydes, ferrites, polyoxydes divers). En dehors des oxydes, on trouve les carbures, les borures, les nitrures, les fluorures, les siliciures, les titanates, les sulfures, etc... Le nombre de ces composés s'accroît régulièrement grâce aux études impliquant des combinaisons de céramiques existantes. Les performances des céramiques ont intéressé chercheurs et industriels à les utiliser sous forme de films ; d'une part, pour améliorer la qualité de leurs produits en leur apportant des propriétés particulières de surface (dureté, résistance à l'oxydation, stabilité thermique, conductivité ...) et d'autre part, pour développer des matériaux composites qui par la formation d'interface permettent d'obtenir des propriétés nouvelles.

Le contexte de notre travail se situe dans le domaine de la préparation de films minces de céramiques. Notre choix s'est porté sur deux céramiques particulières : l'oxyde de titane TiO_2 et le nitrure de bore BN.

TiO_2 est déjà largement utilisé sous forme de films, principalement dans le domaine de l'optique. Les films sont généralement déposés sur des substrats en verre ou en silicium. Nous nous sommes intéressés à un substrat polymérique (polyéthylène téréphtalate : PET) qui trouve une utilisation importante dans le domaine des bandes vidéo lorsqu'il est recouvert d'un film d'oxyde (Al_2O_3 , CrO_2). La constante diélectrique de TiO_2 ($\epsilon > 100$) constitue un argument pour déposer cet oxyde sur le PET en remplacement des oxydes plus traditionnels.

Le nitrure de bore ne fait pas encore l'objet d'applications industrielles en tant que film. Actuellement, cette céramique est étudiée en vue d'utilisations diverses. La préparation de la variété cubique métastable, présentant des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques comparables à celles du diamant, n'est pas encore entièrement maîtrisée. La forme hexagonale, qui est la variété stable dans les conditions normales de pression et de température, est plus répandue. Notamment, ce matériau pourrait remplacer avantageusement le quartz SiO_2 en tant qu'isolant dans les structures MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur) utilisées dans les transistors à effet de champ en microélectronique. C'est dans cette voie que nous nous sommes dirigés avec comme objectif d'apporter une contribution à la préparation des films minces de BN sur substrat en silicium.

Les techniques les plus couramment utilisées pour préparer des films minces peuvent être classées en deux grandes catégories de dépôt en phase vapeur : la voie chimique (CVD) et la voie physique (PVD).

L'essor récent et important des céramiques supraconductrices a révélé une méthode PVD intéressante de synthèse de films minces qui permet de transférer tout type de matériau (céramique, métal, semi-conducteur) vers un substrat. Elle est basée sur l'ablation contrôlée de la cible constituée du matériau à revêtir, par un faisceau laser d'énergie et de longueur d'onde appropriées. Cette technique (que nous nommerons sous son sigle anglo-saxon LAD : Laser Ablation Deposition ou Dépôt par Ablation Laser) fait appel, d'un point de vue fondamental, aux interactions laser-matière dont la compréhension des mécanismes est primordiale pour optimiser l'ablation, le transfert et le dépôt du matériau cible vers le substrat.

Notre objectif est donc double : il s'agit non seulement de préparer des films minces par la méthode LAD et de caractériser les dépôts obtenus d'un point de vue physicochimique, mais surtout d'étudier le microplasma (chaud ou froid) généré lors de l'interaction du faisceau laser avec la cible.

De fait, la stratégie de notre travail a consisté à cerner l'influence des conditions expérimentales d'ablation (pression de l'enceinte, longueur d'onde, irradianance...) sur les caractéristiques du film obtenu et à étudier le microplasma par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation laser. Dans ce contexte, les deux techniques instrumentales que sont les microsondes laser LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyser) et FTMS (Fourier Transform Mass Spectrometer) sont fondamentales pour comprendre la formation des espèces générées lors de l'ablation laser et ainsi optimiser les conditions expérimentales de préparation des films. Dans le cas présent la géométrie particulière de la microsonde laser FTMS a permis de mettre en relation de façon précise les spectres de masse et la densité de photons du faisceau laser irradiant l'échantillon.

Dans la première partie de ce mémoire, après avoir rappelé les caractéristiques des céramiques étudiées, nous décrivons les différents procédés d'élaboration de films minces et en particulier la technique de dépôt assistée par laser. Une large part de ce chapitre est également consacrée aux données existantes sur l'interaction laser-matière en terme de mécanismes et de modélisation des interactions.

Le second chapitre développe l'aspect expérimental lié d'une part à l'élaboration des films par la technique LAD (dispositif d'ablation, matériaux utilisés) et aux techniques classiques de caractérisations physicochimiques et d'autre part à l'étude des microplasmas par microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse. En particulier, nous décrivons les méthodologies d'analyse mises au point par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS), et par microsondes LAMMA et FTMS.

Le troisième chapitre, consacré aux résultats expérimentaux, met en évidence la difficulté de transférer la stoechiométrie de la cible sur le substrat. La première étude concerne les films d'oxyde de titane déposés sur le PET, la deuxième fait état de la préparation de films de nitrure de bore sur du silicium (100). Dans les deux cas, nous avons suivi la méthodologie de travail suivante :

- l'étude de la transformation des cibles par le faisceau laser en fonction notamment de la longueur d'onde et de l'irradiance ;
- la préparation des films et leur caractérisation par différentes techniques, en particulier par spectroscopie de photoélectrons X et désorption laser couplée à la spectrométrie de masse.

Dans le cas du nitrure de bore, une étude approfondie des mécanismes de l'ablation laser par la microsonde laser FTMS à différentes longueurs d'onde permet de préciser la nature des espèces (agrégats) formées dans le microplasma. Par ce biais, l'intérêt d'utiliser un laser excimère à 248 nm pour éviter la formation de bore élémentaire susceptible d'être présent dans le film est mis en évidence.

Cette approche, qui pourrait être généralisée à d'autres cibles, constitue une démarche originale en vue de l'optimisation de la préparation de films minces.

Chapitre 1

GENERALITES

et

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 1 : GENERALITES ET BIBLIOGRAPHIE

1 L'OXYDE DE TITANE TiO_2

1.1 Propriétés de la céramique

L'oxyde de titane (TiO_2) pur est un solide cristallin incolore. A l'état finement divisé, ce composé est un pigment blanc extrêmement efficace. Il n'absorbe pratiquement aucune radiation lumineuse du spectre visible. La lumière est soit transmise, soit réfractée à travers le cristal, ou bien réfléchi aux interfaces. Comme d'autres oxydes associant un métal de la série d du tableau périodique des éléments à l'oxygène, TiO_2 est stable (thermiquement et chimiquement), non volatile, insoluble et est rendu réfractaire par calcination à haute température.

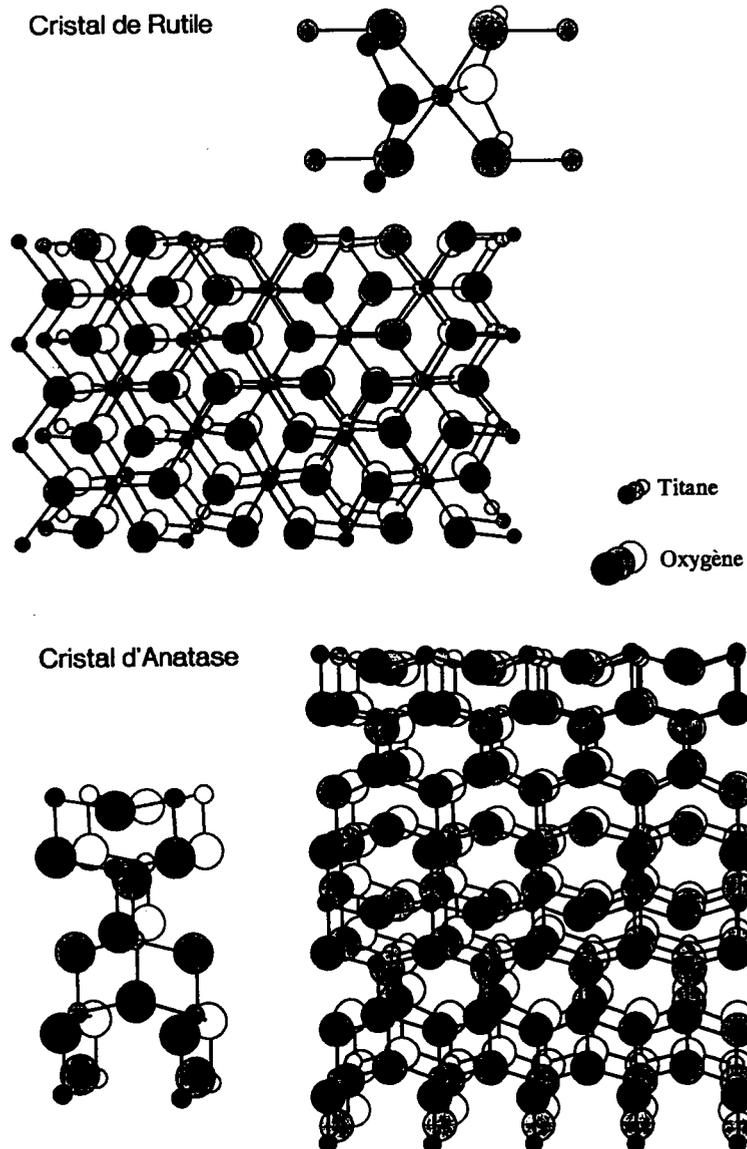


Figure 1.1 : Structure cristallographique de TiO_2

De nature polymorphe, TiO_2 possède trois formes cristallines : l'anatase et le rutile qui cristallisent tous deux dans le système tétragonal et la brookite qui cristallise dans le système orthorhombique. Cependant la brookite est rare et correspondrait à une forme intermédiaire dont le domaine de stabilité est très étroit. Bien que l'anatase et le rutile soient chimiquement identiques, on peut les identifier par diffraction X. Le rutile possède une structure plus compacte que celle de l'anatase (figure 1.1). Ceci donne lieu à des différences de propriétés physiques et chimiques entre les deux formes cristallines.

Le TiO_2 rutile a un indice de réfraction supérieur, une plus grande densité et est chimiquement plus stable que l'anatase. Il fond à 1855°C . L'anatase n'est présent qu'à basse température et il se transforme irréversiblement en rutile vers 900°C ; il n'a pas de point de fusion [1, 2]. Le tableau 1.1 regroupe les principales propriétés de TiO_2 [3].

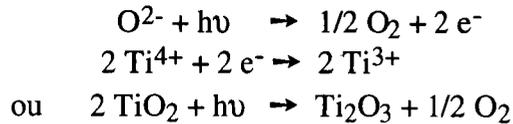
Propriété	Anatase	Brookite	Rutile
Structure cristalline	tétragonal	orthorhombique	tétragonal
Paramètres de maille (Å)	a = 5,36 c = 9,53	a = 9,15 b = 5,44 c = 5,14	a = 4,58 c = 2,95
Densité (g.cm^{-3})	3,90	4,13	4,27
Dureté (échelle Mohs)	5,5-6,0	5,5-6,0	7,0-7,5
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	change en rutile	change en rutile	1855
Indice de réfraction 5893 Å, 25°C	$n_\omega=2,5612$ $n_\epsilon=2,4880$	$n_\alpha=2,5831$ $n_\beta=2,5843$ $n_\gamma=2,7004$	$n_\omega=2,6124$ $n_\epsilon=2,8993$
Constante diélectrique	$\epsilon=48$ (poudre)	$\epsilon=78$ (cristal naturel)	$\epsilon=110-117$ (poudre)

Tableau 1.1 : Propriétés des différentes formes de TiO_2 d'après [3]

L'oxyde de titane a la particularité de s'écarter fréquemment de sa formule stoechiométrique par libération de faibles quantités d'oxygène. A 1650°C , sous vide, l'oxyde blanc $\text{TiO}_{2,00}$ se transforme en un produit bleu foncé de composition $\text{TiO}_{1,97}$. Mais on note que la dissociation du dioxyde sous vide est déjà sensible entre 1100°C - 1200°C et se répercute sur sa coloration et ses propriétés électriques [2]. La photoréduction (ou phototropie) a été mise en évidence sur le rutile en poudre, dispersé dans la glycérine. Après une longue exposition au rayonnement solaire $\text{TiO}_{2,00}$ se

transforme en oxyde inférieur Ti_2O_3 [4]. Le mécanisme du phénomène a été étudié par Weyl et Förland [5].

Le procédé peut être décrit par les équations chimiques suivantes :



Cette transformation peut passer également par des stades intermédiaires où Ti^{4+} est réduit partiellement en Ti^{3+} pour former un oxyde non stoechiométrique TiO_{2-x} selon le mécanisme : $2 Ti^{4+} + O^{2-} = 2Ti^{3+} + \square$ (\square désigne une lacune en oxygène). Cet écart de stoechiométrie conduit généralement à la formulation Ti_nO_{2n-1} et concerne les phases "magnéliques" [6]. Ces phases correspondent aux composés de formule Ti_4O_7 à $Ti_{10}O_{19}$ qui seraient recherchées en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques [7].

La limite la plus basse de la stoechiométrie du rutile est approximativement $TiO_{1,992}$ [8]. Il est maintenant généralement accepté que la structure rutile tolère une déficience en oxygène de 8 pour 1000. Entre $Ti_{100}O_{199}$ et $Ti_{10}O_{19}$ (dénommés les phases magnéliques supérieures) de nombreuses phases intermédiaires existent [7]. On indique également [2] que l'oxyde TiO_2 "technique" (oxyde commercial) montre une grande sensibilité à la lumière (phénomène réversible) alors que cet effet ne serait pas connu pour un oxyde très pur. Il serait provoqué par la présence d'impuretés dans l'oxyde TiO_2 . Si ces éléments résiduels possèdent des valences supérieures à 4, ils peuvent se substituer à Ti^{4+} selon le mécanisme : $2 Ti^{4+} = X^{5+} + Ti^{3+}$ (pour un atome d'impureté X de valence 5 par exemple).

Le diagramme de phases du système Ti-O présenté en figure 1.2 fournit une illustration de la difficulté d'obtenir des phases de compositions données.

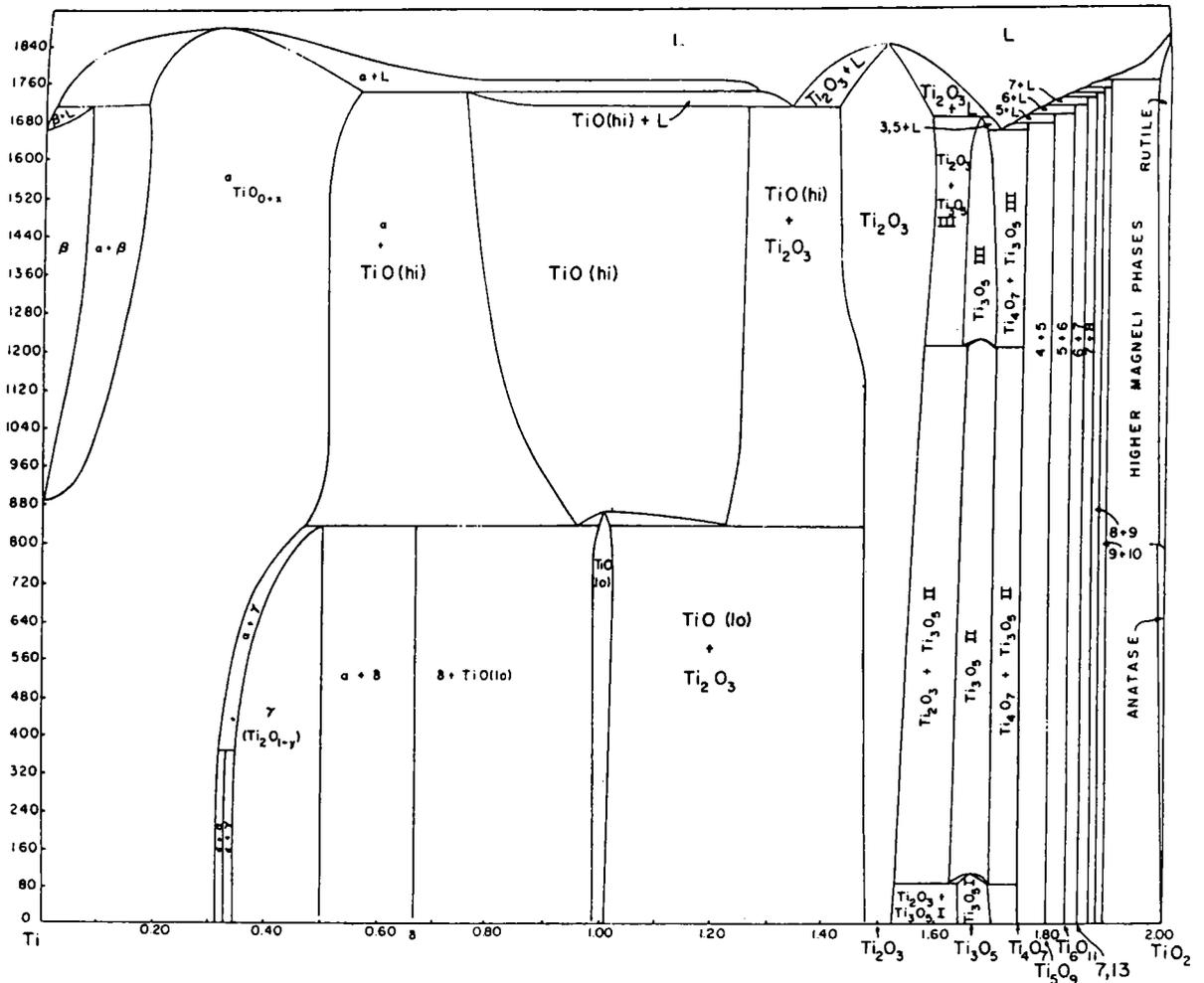


Figure 1.2 : Diagramme de phases de Ti - O [7]

Enfin, on peut signaler une dernière propriété intéressante de TiO_2 : sa conductibilité électrique spécifique. A 20°C , l'oxyde TiO_2 est un isolant. Lorsqu'on élève la température, sa conductibilité électrique spécifique augmente (à 500°C : $\chi = 1,7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'oxyde devient un semi-conducteur [2]. Les bandes interdites (que nous nommerons par la suite sous le terme anglo-saxon : Band-Gap) indirectes du rutile et de l'anatase sont données respectivement à 3,0 eV et 3,2 eV [9]. Une augmentation rapide de la conductibilité électrique a également été observée lorsque l'on s'écarte de la composition stoechiométrique de TiO_2 (pour $\text{TiO}_{1,995}$: $\chi = 0,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [2].

1.2 Applications

L'oxyde TiO_2 est utilisé en grande partie dans les pigments et les usages en sont variés: peintures, laques et émaux absorbent 75% de la production et le papier 10%. Le reste est réparti entre de nombreuses utilisations: textile (délustrant, apprêt, mercerisage); caoutchouc, plastiques (opacifiant) ; encres d'imprimerie ; cosmétiques... [2]

De par sa grande inertie chimique, il trouve de nombreuses applications dans le domaine de la protection contre la corrosion à hautes températures (constituant des arbres de pompes dans la pétrochimie [10]). L'oxyde TiO_2 est un important support dans la photoélectrochimie [9, 11, 12] et dans la photocatalyse [13 à 17]. En raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon > 100$), il est utilisé comme diélectrique dans les technologies de circuits intégrés [18].

Ce matériau tient une place importante en optique en raison de son indice de réfraction élevé et de sa bonne transmittance optique dans le visible et l'infrarouge. Toutefois, cette application est plutôt réservée aux films minces que nous développons au paragraphe 1.3.

1.3 Les films d'oxyde de titane (TiO_2)

1.3.1 Propriétés des films TiO_2

TiO_2 sous forme de film est principalement recherché pour ses propriétés optiques. Parmi les paramètres importants figurent l'indice de réfraction n (partie réelle de l'indice de réfraction complexe N : $N = n + i k$) et le coefficient d'extinction k (partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe qui est relié au coefficient d'absorption α par la relation $\alpha = 4\pi k / \lambda$). Un film présentant de bonnes propriétés optiques est donné avec un indice de réfraction élevé (généralement de cristallinité rutil) et un coefficient d'extinction très bas. Ces paramètres sont fortement dépendants du procédé de mise en oeuvre [19 à 21]. Bennett & al. [19] ont notamment étudié des films de TiO_2 déposés sur du silicium par différentes techniques (tels que les procédés d'évaporation par faisceaux d'électrons, les procédés de dépôt assisté par faisceaux d'ions, par plasma ou par diode rf, etc...). Les résultats obtenus sur les propriétés optiques (n et k) montrent que les films d'épaisseur optique nominale de $5\lambda/4$ à 550 nm possèdent un indice de réfraction n compris entre 2,18 à 2,61 et un coefficient d'extinction k très bas compris entre 0 à 0,0022. Les films sont surtout amorphes, certains d'entre eux présentent la forme anatase et rutil.

Tous ces travaux montrent la grande diversité des propriétés des films obtenus en fonction de la technique d'élaboration utilisée. Mais ces propriétés sont également

dépendantes des conditions de dépôt. Des effets sur l'épaisseur, l'indice de réfraction et la cristallinité des films, ont été constatés en fonction de la nature du substrat utilisé. Howson & al. [22] ont montré que l'indice de réfraction "n" dépendait du matériau cible utilisé pour réaliser le film. Il est plus élevé avec le titane métallique ($n=2,5$) qu'avec l'oxyde de titane TiO ($n=2,4$) ou l'oxyde de titane TiO₂ ($n=2,3$). Les propriétés électriques sont évaluées d'après la conductibilité électrique du film (fortement liée à la stoechiométrie de TiO₂) [23, 24] et d'après la constante diélectrique obtenue [25].

D'autres propriétés sont recherchées pour les films de TiO₂ tels l'électrochromisme (changement réversible de la couleur par application d'un champ électrique ou d'un courant) [26] et les propriétés mécaniques [27] (dureté, résistance, densité, adhésion) déterminant la qualité du film. Celles-ci sont également fonction du procédé d'élaboration que nous décrivons dans la partie 3 de ce chapitre.

1.3.2 Applications

L'ensemble des propriétés énoncées précédemment confère aux films d'oxyde de titane d'importantes applications que nous allons illustrer maintenant par quelques exemples dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique, l'électrochimie, etc...

En optique, les films de TiO₂ sont utilisés en tant que dépôt antireflet [28, 29], filtre interférométrique, filtre polariseur ou encore en tant que filtre solaire pour les fenêtres [30]. Des recherches sont effectuées en opto-électronique [31, 32] (pour les guides d'onde) en raison de l'indice de réfraction anisotrope de TiO₂. Pour cela, une croissance épitaxiale des films est nécessaire. En électronique, les films de TiO₂ sont utilisés dans les condensateurs en tant que diélectrique [33]. Des études ont porté sur l'utilisation des films de TiO₂ dans les structures MIS (métal/isolant/semi-conducteur) [25]. En électrochimie, les films de TiO₂ sont largement utilisés comme électrodes [34, 35] et les propriétés électriques des films de TiO₂ en font des matériaux de choix pour les détecteurs à gaz [33].

2 LE NITRURE DE BORE

2.1 Propriétés de la céramique

Le nitrure de bore pur est un composé incolore, isolant, de faible densité et il est connu pour sa conductivité thermique élevée, sa grande inertie chimique et sa grande dureté [36, 37]. Il n'est attaqué par aucun acide minéral sauf l'acide fluorhydrique qui donne un borofluorure d'ammonium (NH_4BF_4). Cette réaction fournit une méthode simple d'analyse pour la détermination quantitative du nitrure de bore. Son point de fusion est de 3000°C mais il commence à se dissocier vers 2700°C sous vide [38]. D'après Mott [39], le nitrure de bore se sublime au voisinage de sa température de fusion.

Les premières études sur ce matériau ont souvent montré des propriétés chimiques contradictoires [38] (notamment envers l'hydrolyse). Il réagirait avec l'oxygène dès $800\text{-}900^\circ\text{C}$ d'après Podzus [40]. Par la suite, d'autres auteurs affirmèrent que cette réaction nécessitait une température élevée supérieure à 1200°C [38, 41]. D'après Montemartini & Losana [42], il réagirait à l'air à une température relativement basse : 500°C . Par réaction avec la vapeur d'eau, il donne de l'ammoniac et de l'acide borique avec un rendement dépendant des conditions mises en oeuvre, la température notamment [41]. Avec l'eau en ébullition, sa réactivité n'est pas élucidée et reste contradictoire [44, 45].

En général, ces variations de réactivité sont dues à l'emploi de nombreuses méthodes de synthèse qui conduisent à des degrés de pureté, des cristallinités et des microstructures différentes dans chaque cas.

Le nitrure de bore est isoélectronique du carbone. Comme celui-ci, le BN a des propriétés fortement dépendantes de sa structure cristalline. Les différentes formes allotropiques existantes sont le nitrure de bore de forme hexagonale BN-h (BN- α) qui est isotype du graphite, les formes de type zinc-blende BN-c (BN- β) (type diamant de forme cubique) et les formes de type würtzite BN-w (BN- γ) (diamant de forme hexagonale). La figure 1.3 illustre les structures cristallines de BN.

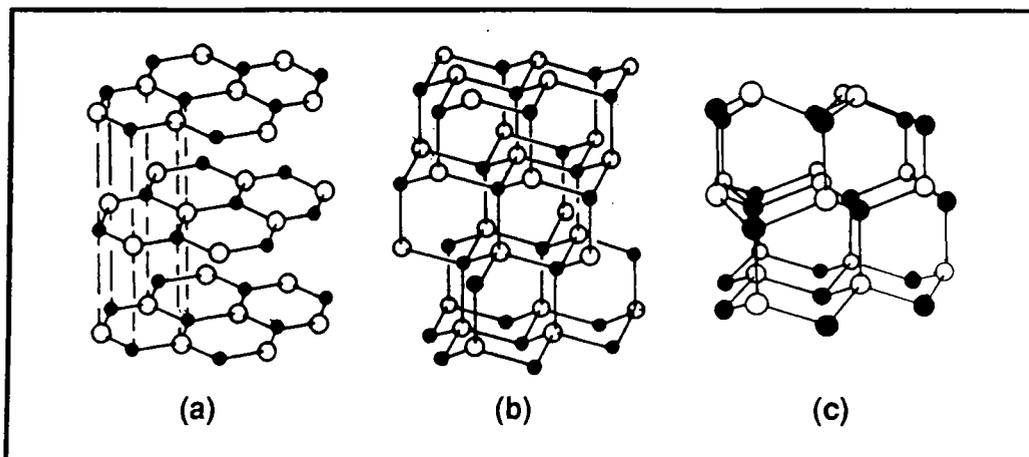


Figure 1.3 : Structures cristallines de BN - (a) hexagonale, (b) cubique, (c) würtzite [46]

La forme hexagonale BN-h est la variété stable dans les conditions normales de pression et de température alors que les deux autres sont métastables dans les conditions normales et se forment à température et pression très élevées [47]. BN-h présente des cycles hexagonaux qui sont empilés les uns au-dessus des autres alors qu'ils sont décalés dans le graphite. La forme hexagonale peut être transformée en variété cubique (de structure zinc-blende) par un traitement catalysé par des alcalins ou des métaux alcalineux-terreux à température voisine de 1800°C et à une pression de 85000 atmosphères [38].

On note également qu'en fonction des conditions de synthèse (métallurgique, dépôt par évaporation chimique (CVD) ou pyrolyse par polymère), il est possible d'obtenir du nitrure de bore amorphe avec des caractéristiques turbostratiques proche de celles de BN-h. Cette forme turbostratique (encore appelée "BN-like") est caractérisée par des désordres dans la couche hexagonale (aucun ordre n'est présent le long de l'axe c) [48].

Dans l'industrie, BN hexagonal est préparé par pressage à chaud de poudre de nitrure de bore obtenue par synthèse métallurgique classique à haute température (par exemple: acide borique et urée à 1000°C) ou par croissance CVD. Le matériau formé, lorsqu'il est moulé à chaud, est appelé BN pressé à chaud (Hot-pressed BN) et celui obtenu par croissance CVD, BN pyrolytique (Pyrolytic BN). Les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux sont souvent différentes. En général, les propriétés de BN pyrolytique sont considérées comme plus représentatives de la qualité du nitrure de bore en raison de l'absence de ligands et d'une meilleure cristallinité [49]. La couleur blanche opaque obtenue pour des échantillons macroscopiques est généralement due à des impuretés et des défauts [50].

La densité de BN pyrolytique peut être voisine de 2 tandis que la densité théorique est de 2,27. Avec une forte liaison covalente dans le plan et des attractions

plus faibles entre les plans, BN-h (comme le graphite) montre un certain nombre de propriétés mécaniques, thermiques, et électriques [49].

Le tableau 1.2 regroupe les principales propriétés des différentes formes structurales du nitrure de bore. La forme würtzite de BN n'a pas été décrite en raison du peu d'informations sur ce composé. Seules quelques publications font référence à BN-w [48, 51]. Les paramètres de maille (nm) de BN-w sont : $a = 0,255$, $b = 0,420$, sa densité (g.cm^{-3}) est de 3,485 et le band-gap a une valeur de 5,48 eV (calculs théoriques).

PROPRIETES	BN-c	BN-h	"BN-like"	BN-a
Caractéristiques				
Structure cristalline	cubique	hexagonale	amorphe avec quelques microcristallites	amorphe
Densité (g.cm^3)	3,5	2,27	1,8 - 2,55	2,03
Paramètres de maille (nm)	$a = 0,3615$	$a = 0,2504$ $c = 0,666$	$a = 0,255$	
Stabilité chimique	inerte	inerte	-	-
Dureté (kg.mm^{-2})	4000 - 5000		2000 - 3000	
Propriétés thermiques				
Conductivité thermique ($\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2 - 9			
Température de Debye (K)	1600-1700			
Propriétés optiques				
Indice de réfraction	2,0 - 2,3	1,7 - 2,0	-	1,7
Transparence	UV - VIS - IR	opaque	VIS-IR	opaque
Gap optique (eV)	6,1 - 6,6	3,2 - 5,8	5,4 - 5,15	5,0 - 5,8
Propriétés électriques				
Résistivité ($\Omega \text{ cm}$)	10^{10}	10^{13}	$10^{10} - 10^{14}$	$10^5 - 10^6$
Constante diélectrique	5,6 - 7,0	2,7 - 7,7	-	4,0 - 8,0
Tension de rupture (V.cm^{-1})	10^6	$(5 - 7).10^6$	-	$(0,8 - 1,5).10^7$

Tableau 1.2 : Propriétés des différentes formes structurales du nitrure de bore [52]

Le nitrure de bore hexagonal, de par sa structure, est un composé lubrifiant de faible résistance mécanique. En revanche, BN-c est un matériau chimiquement très stable, de grande dureté, d'une conductivité thermique très importante et d'une grande résistance électrique, similaire au diamant.

2.2 Applications

Le nitrure de bore est utilisé dans divers appareils ou procédés qui font intervenir sa grande stabilité aux chocs thermiques, sa conductivité thermique anisotrope élevée, sa résistance électrique et ses propriétés mécaniques. Quelques applications sont décrites ci-après et pour plus d'informations on pourra se référer aux publications de Paine & Narula [49] et Gmelin [53].

L'application la plus importante impliquant des poudres BN-h est l'usage de creusets à haute température et d'évaporateurs qui sont employés dans l'industrie des semi-conducteurs pour contenir Si et GaAs fondus [54]. Les poudres de BN-h ont également trouvé un large champ d'applications en tant que poudres brutes pour la conversion à haute température et haute pression de BN-h en BN-c. Le BN-c a principalement été développé pour la réalisation d'outils de coupe et d'usinage des métaux ferreux. Sa conductivité thermique et sa non mouillabilité par l'acier liquide ont conduit à des applications dans la sidérurgie (mouleuses horizontales, réfractaires des installations de coulée continue) [55]. BN est utilisé en tant que matériau de pièces d'ajutage, de liant pour les polymères organiques et résines, et d'isolant pour les transformateurs de puissance [53]. Les propriétés de lubrification à haute température de BN-h permettent son usage dans l'abrasion des outils et dans les huiles de moteurs. Les propriétés électriques de BN-h sont favorables à l'élaboration de matériaux constituants certaines électrodes.

Le nitrure de bore est partiellement transparent aux radiations infrarouge et micro-onde. Cette propriété a permis à BN d'être utilisé pour la fabrication de radars et fenêtres infrarouge.

2.3 Les films de nitrure de bore

2.3.1 Propriétés des films BN

Le nitrure de bore est un des composés III - V le plus intéressant du point de vue applications et études fondamentales de par les propriétés exceptionnelles (inertie chimique, dureté, faible densité, conductivité thermique élevée...) qu'il apporte lors de son élaboration sous forme de film. Mais le problème principal est d'obtenir des films ayant une phase cristalline spécifique (la plus recherchée étant la phase cubique) avec de bonnes propriétés mécaniques : bonne adhérence, contraintes faibles et grande dureté.

Pour cela, nous allons décrire deux exemples donnés dans la littérature qui démontrent la complexité du problème.

Kester & al. [56], au moyen de la technique d'évaporation assistée par faisceaux d'ions, ont montré qu'il existait deux seuils de puissance du bombardement et une température limite pour lesquels se formait majoritairement BN-c. En dehors de ces conditions, leurs films présentaient les deux phases cristallines : BN-h et BN-c. La zone présentant BN-c est de faible adhérence avec des contraintes importantes tandis que la zone adjacente à BN-c, présentant BN-h, est une surface lisse avec une bonne adhérence. L'explication donnée par Kester & al. est que la phase BN-h atteindrait un point de plasticité relâchant ainsi la contrainte exercée dans le film. Cela a pour effet de produire un film lisse avec une bonne adhérence tandis que la phase BN-c adjacente à BN-h n'atteindrait pas ce point de plasticité, conduisant à de fortes contraintes et une faible adhérence.

Ballal & al. [57] qui ont utilisé la technique de dépôt assisté par laser excimère, constatent que les films de BN-c ont une très bonne adhérence (et cela même après plusieurs mois) ou que ceux-ci se séparent du substrat quelques minutes après le dépôt sans pouvoir donner d'explication à ce phénomène. Il se pourrait que ces films, comme l'ont indiqué Kester & al., aient quelques cristaux de BN-h adjacents à la structure majoritaire BN-c, ce qui produirait une augmentation de la contrainte d'où une faible adhérence. Il a été constaté également que la présence d'hydrogène dans le film affecte le type de contrainte exercée [58].

Ces exemples montrent que ces propriétés dépendent généralement du procédé utilisé et des conditions de dépôt. Ils montrent aussi que la dureté du matériau substrat est améliorée par la présence de BN [36].

En ce qui concerne la stabilité thermique des films, celle-ci est également fonction des conditions de dépôt. Les films présentant une bonne structure cristalline résistent aux attaques chimiques par l'acide qui dissout le silicium [57].

Les propriétés optiques des films de BN sont caractérisées par une bonne transmittance dans le visible. Ils sont également de bons isolants électriques. La résistivité électrique est d'environ $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante et de $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ à 200°C . La constante diélectrique est d'environ 8 [36]. Dans les structures MIS, les propriétés électriques sont évaluées d'après les comportements capacité-tension (C/V) et courant-tension (I/V) caractéristiques. Cependant, les propriétés électriques sont fortement dépendantes de la méthode de dépôt utilisée.

2.3.2 Applications

Quelques applications principales des films de BN sont décrites dans la publication d'Arya & D'Amico [36].

En électronique, les films de BN sont utilisés dans la fabrication de diodes planar dont le principe consiste à déposer un film de BN sur du silicium présentant une faible couche d'oxyde de silicium dans laquelle une fenêtre a été insérée. Le bore diffuse dans la fenêtre lors de la décomposition du film de BN par chauffage à 1100°C sous une atmosphère d'azote pendant 120 minutes. Une couche de nickel permettant un contact ohmique est ensuite déposée. Ce procédé permet de réaliser des diodes planar au moyen d'un seul masque [59].

De par son caractère isolant, BN trouve des applications intéressantes sous forme de film dans les structures MIS (métal/isolant/semi-conducteur). Différents semi-conducteurs tels que le silicium (Si), l'arsenure de gallium (GaAs) ou le phosphore d'indium (InP) sont employés en tant que substrat [59, 60, 61].

Les films de BN sont également utilisés en tant que substrat transparent pour les masques lithographiques en rayon X en raison de leur très faible coefficient d'absorption dans ce domaine spectral [58].

Ces applications sont généralement limitées dans le temps par la présence d'impuretés ou une phase cristalline mal définie. Par exemple : dans les masques lithographiques, la présence d'hydrogène inclus dans le film provoque une modification de la transparence optique après une exposition prolongée aux rayons X par rupture de liaisons et modification du film. Lorsque le film de nitrure de bore a une structure cristalline mal définie, en général amorphe, il est très instable et se décompose facilement par chauffage en présence d'hydrogène ou d'azote [59].

Ces phénomènes dénotent l'importance de bien définir, en vue des applications souhaitées, les propriétés des films qui sont fonction des conditions de mise en oeuvre. Toutefois, la grande dureté et l'inertie chimique des films de BN permettent d'augmenter grandement la stabilité des matériaux.

3 LES PROCÉDES D'ELABORATION DES FILMS MINCES

En général, les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) et de nitrure de bore (BN) sont réalisés par de nombreuses techniques dont les plus courantes peuvent être classées en deux grandes catégories : les dépôts C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) et les dépôts P.V.D. (Physical Vapor Deposition). En P.V.D., les atomes du matériau à déposer sont transportés, dans une même chambre réactionnelle, de la cible vers le substrat et se fixent sur ce dernier. Pour les dépôts C.V.D., la source contenant les éléments à déposer est extérieure à la chambre réactionnelle et est apportée sous forme de gaz.

Afin d'avoir une meilleure compréhension des différentes techniques utilisées, nous allons rappeler les principes des techniques C.V.D. et P.V.D. à l'aide d'exemples

de quelques systèmes utilisés [10, 62]. Quelques propriétés et caractéristiques des films de TiO₂ et de BN réalisés par ces procédés sont données à la fin de chaque partie.

3.1 Les dépôts C.V.D.

La technique C.V.D. est une méthode d'obtention, par apport d'énergie calorifique ou rayonnante, d'un matériau issu d'une ou plusieurs réactions chimiques, sous une pression contrôlée en phase gazeuse. Tout autre produit de réaction doit être volatil pour pouvoir être éliminé hors du réacteur. Le principe du dépôt chimique en phase vapeur C.V.D. est illustré sur la figure 1.4.

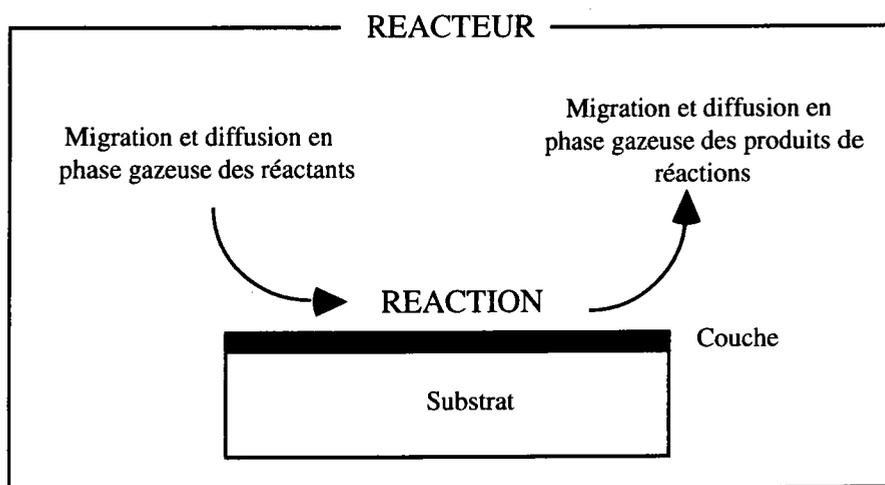


Figure 1.4 : Principe du procédé C.V.D. d'après [10]

Les réactions chimiques ont souvent lieu à des températures très élevées (700°C à 1200°C). On peut distinguer plusieurs variantes dans la technique C.V.D. qui sont :

- la C.V.D. conventionnelle : l'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par circulation d'un mélange gazeux du ou des corps à déposer et d'un gaz vecteur (généralement l'azote ou l'argon) à pression atmosphérique. La quantité de gaz consommée est très importante;

- la C.V.D. basse pression ou L.P.C.V.D. : le principe est identique à celui de la C.V.D. mais la pression est réduite (≤ 1 mbar). Ceci permet de diminuer la quantité de gaz consommée, la puissance du chauffage et le nombre de défauts dans les couches;

- la C.V.D. assistée par plasma : l'activation de la réaction chimique par chauffage est remplacée par une activation par plasma induit au moyen d'une décharge électrique dans le réacteur. La température de dépôt peut être réduite jusqu'à 400°C mais la

vitesse de dépôt est également réduite. Cette technique s'apparente à la fois à la L.P.C.V.D. et à la pulvérisation cathodique diode H.F. (Haute Fréquence) [62];

-la C.V.D. assistée par laser : l'activation de la réaction chimique est produite au moyen d'un faisceau laser dont le principal avantage, par rapport aux autres méthodes, est que la chaleur et/ou la source lumineuse est localisée au niveau du substrat. La vitesse de dépôt et la morphologie des dépôts sont améliorées par rapport aux techniques conventionnelles CVD. Les contaminations, dues aux parois de la chambre réactionnelle et pouvant se produire dans le cas d'une activation par plasma, sont fortement réduites voire inexistantes. L'usage de lasers à impulsions très brèves permet de garder le substrat à des températures faibles et diminue ainsi les dommages causés au substrat par la chaleur. Un dépôt épitaxial peut aussi être envisagé.

Le principal inconvénient des techniques C.V.D. est la production de gaz toxiques (donc dangereux) pouvant poser des problèmes de sécurité.

Caractéristiques et propriétés obtenues par procédés C.V.D. pour les films TiO_2 et BN :

Exemples bibliographiques:

- Bath & al. [61], par P.E.C.V.D. ("Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). Le plasma n'est pas exposé directement au substrat. Ceci évite d'endommager la surface du substrat sous une pression réduite de 1,5 mbar. Un film de BN sur InP à 320°C présentant un indice de réfraction de 1,68 à 1,73 et une résistivité de $10^{13} \Omega \text{ cm}$ a ainsi pu être obtenu. Le film est amorphe ou turbostratique.

- Döring & al. [63] ont réalisé un film de TiO_2 sur verre par C.V.D. à gaz réactif pulsé. Le film obtenu est amorphe et doit être recuit.

3.2 Les dépôts P.V.D.

Le composé à déposer est évaporé, sublimé ou pulvérisé dans une enceinte de traitement sous vide. En général, les procédés de dépôt physique en phase vapeur se classent en trois grandes catégories (évaporation, dépôt ionique et pulvérisation) qui sont présentées en figure 1.5.

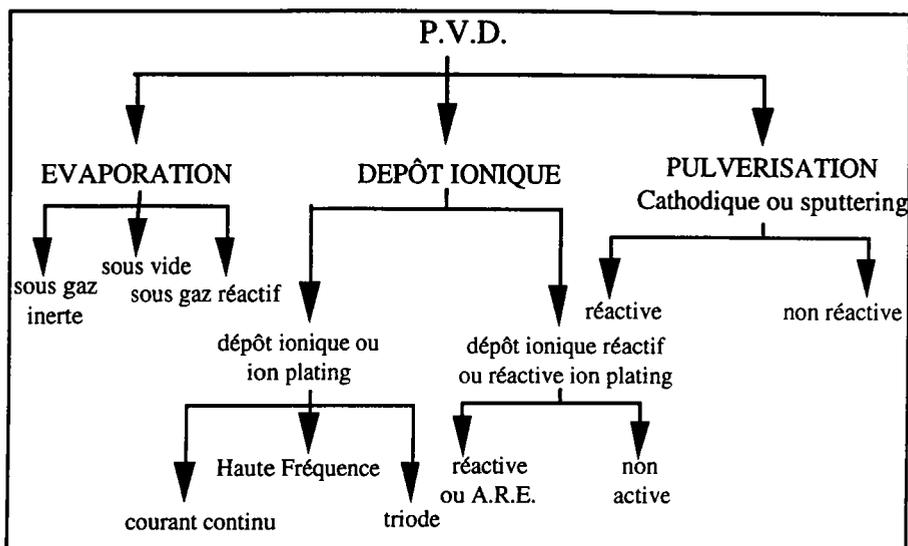


Figure 1.5 : Les différentes techniques P.V.D. d'après [62]

Le développement d'une nouvelle génération de procédés, qui résultent des progrès de la technologie du vide mais surtout de la mise en oeuvre systématique des plasmas froids font que ces trois catégories correspondent à deux groupes qui font appel à des technologies basées d'une part sur l'évaporation et d'autre part sur la pulvérisation d'une cible solide [10].

Dans le cas où la source d'énergie utilisée est un laser, le mécanisme de formation du plasma mis en jeu (interaction laser-matériau) est différent de celui induit par des électrons. Les interactions laser-matière conduisent à la fois à des phénomènes d'évaporation et de pulvérisation à cause des effets thermiques et photochimiques induits par le laser. Pour cette raison, nous n'avons pas voulu le classer directement dans les procédés PVD.

Le dépôt s'effectue toujours en trois étapes distinctes [10] (figure 1.6) :

- la formation d'un plasma constitué des espèces à déposer et pouvant être créé par évaporation, pulvérisation cathodique, érosion par arc électrique *ou par laser* ;
- le transfert des espèces s'effectuant sous une pression inférieure ou égale à 10^{-3} mbar tout en assurant une interaction maximale avec les électrons *ou les photons* afin de favoriser l'ionisation et l'activation des réactions ;
- la condensation, la germination et la croissance du dépôt qui se font toujours sur des substrats polarisés placés à un potentiel cathodique pouvant varier de quelques dizaines de volts à quelques kilovolts afin de favoriser l'adhérence, la densification et éventuellement permettre le contrôle de la croissance et de l'orientation des cristallites

constituant le revêtement. Dans le cas de l'utilisation d'une source laser, le substrat n'est pas polarisé car son plasma est électriquement neutre mais une bonne adhésion ainsi qu'une croissance épitaxiale du dépôt peuvent manifestement être obtenues.

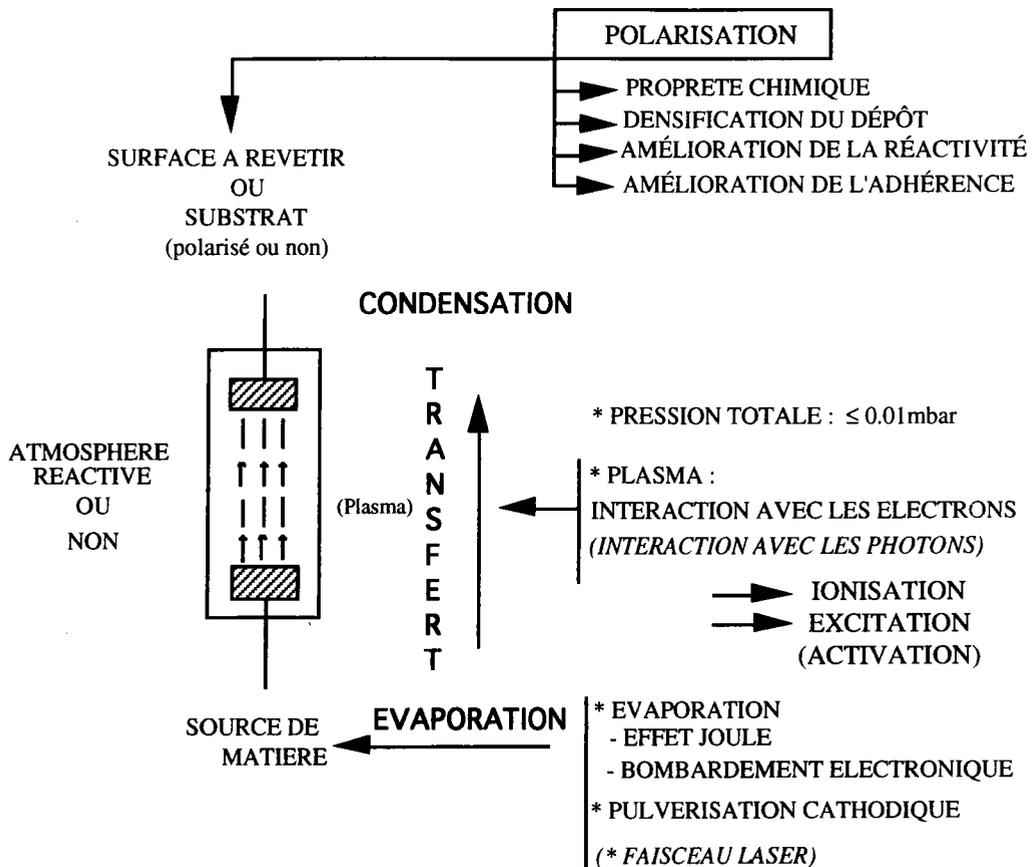


Figure 1.6 : Principaux phénomènes physiques mis en jeu lors de la réalisation de revêtements par procédés de dépôts physiques (P.V.D.) d'après [10]

Les technologies basées sur l'évaporation sont :

- celles se rapportant aux dépôts ioniques en atmosphère non réactive (Ion Plating ou I.P.) ou réactive (Reactive Ion Plating ou R.I.P.) pour lesquels l'activation du milieu gazeux exige une polarisation négative du substrat supérieure au kilovolt. La surface à revêtir est soumise avant et en cours de dépôt à un bombardement ionique. L'adhérence, la compacité et la microcristallisation des films sont améliorées. La vitesse de dépôt est aussi élevée que dans le cas d'une évaporation simple. Il se pose cependant encore des problèmes de reproductibilité et en outre, le substrat peut être soumis à un échauffement très important en raison du bombardement ionique;

- celles basées sur l'évaporation réactive. Le principe consiste à introduire une électrode auxiliaire (polarisée positivement) entre le substrat et la source. Les espèces chimiques sont activées par collisions avec des électrons et vont se déposer sur un substrat polarisé par une différence de potentiel n'excédant pas 200 V (Bias Activated Reactive Evaporation ou B.A.R.E.). Notons que lorsque le substrat n'est pas polarisé le procédé est communément appelé A.R.E.

Les vitesses de dépôt peuvent être fortement augmentées avec une très bonne réactivité de l'atmosphère. Sans polarisation du substrat (A.R.E), l'adhésion est insuffisante. Elle est améliorée lorsque le substrat est polarisé négativement (B.A.R.E).

Les techniques basées sur la pulvérisation d'une cible solide sont celles se rapportant à la pulvérisation cathodique (Sputtering):

La pulvérisation cathodique est l'émission d'atomes neutres à partir de surfaces solides (cibles) qui sont bombardées par des particules à hautes énergies, généralement des ions de gaz inerte (argon de préférence). Ces atomes neutres éjectés de la cible sont récupérés sur le substrat généralement polarisé. Le procédé le plus simple basé sur ce principe est le système diode.

La vitesse de pulvérisation est très faible et elle est fonction du couple ion-cible. Ce procédé est généralement amélioré en augmentant la densité électronique par ajout d'une électrode supplémentaire faiblement polarisée par rapport à un filament thermoémissif, et par ajout d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement au sens de déplacement des électrons (cible, substrat). Ce procédé est appelé système triode. L'amélioration de la qualité des dépôts (meilleure adhérence, diminution de la densité de défauts de croissance, meilleure densification...) peut être ainsi réalisée. Mais les dépôts, bien que de meilleure qualité, sont obtenus avec une vitesse qui reste faible. Ceci a conduit à réaliser des systèmes diode-magnétron et triode-magnétron qui consistent à ajouter aux systèmes diode et triode, des aimants permanents convenablement assemblés derrière la cible (matériau à pulvériser) permettant ainsi d'augmenter l'efficacité du plasma au voisinage de celle-ci. Le système triode-magnétron allie une meilleure qualité du revêtement avec une grande vitesse de dépôt. L'introduction de gaz réactif pour obtenir des caractéristiques particulières de dépôt est par contre plus critique car il y a des risques de transfert de la réaction sur la cible pouvant entraîner une diminution de la vitesse d'érosion.

Toutes ces techniques d'évaporation et de pulvérisation nécessitent un contrôle rigoureux du procédé de dépôt qu'il est parfois difficile de maîtriser. L'appareillage est

lourd dans sa mise en oeuvre (pour obtenir de meilleurs résultats, plusieurs procédés sont parfois associés) et des dépôts de bonne cristallinité sont difficiles à obtenir.

En général, les matériaux nécessitent un recuit ultérieur. D'où l'intérêt d'utiliser le procédé par ablation laser qui permet par un appareillage simple d'obtenir de bons résultats, particulièrement dans le domaine de l'obtention de films de composition chimique complexe (par exemple : YBaCuO, HgCdTe) [64, 65, 66] . En effet, la complexité de préparer un film à composé multiélémentaire ayant une stoechiométrie et une structure cristalline propre au moyen de techniques classiques de dépôt, est simplifiée par l'utilisation du laser.

Caractéristiques et propriétés obtenues par procédés P.V.D. pour les films TiO₂ et BN :

Exemples bibliographiques:

- Krishna & al. [67] ont réalisé à partir d'une cible de TiO, un film de TiO₂ sur silice fondue par la technique de dépôt assisté d'ions (oxygènes). En fonction de l'énergie de bombardement des ions oxygène et de la densité de courant appliquées, l'indice de réfraction présente une valeur optimum à 2,49 avec un band-gap égal à 3,6 eV. Les films obtenus sont amorphes mais présentent la forme anatase à 500°C.

- au moyen de la technique de pulvérisation réactive dc-magnétron, Wicaksana & al. [68] ont obtenu des films TiO₂ sur Si (avec une cible de titane) présentant différentes phases cristallines et indices de réfraction (phases cristallines : amorphe, anatase ou anatase+rutile avec des indices de réfraction respectifs : 2,0 à 2,3; 2,2 à 2,5 et 2,5 à 2,6) en fonction du courant de décharge et de la pression totale (Ar + O₂). Ils supposent qu'en maintenant le substrat à température ambiante avec une pression totale faible, un courant de décharge élevé et une faible fraction molaire d'oxygène, les conditions sont plus favorables à la croissance d'un film mixte anatase + rutile caractérisé par un indice de réfraction élevé.

- par la technique de dépôt assistée par faisceau d'ions (Ar+N₂), Kester & al. [56] ont proposé un diagramme où les différentes formes structurales du nitrure de bore sont répertoriées en fonction de la température, du bombardement ionique et du nombre "d'ions" arrivant sur le substrat par rapport aux atomes déposés.

- en utilisant une décharge plasma par cathode chaude confiné par un champ magnétique parallèle dans une évaporation réactive activée, Murakawa & al. [69] ont

synthétisé des films de BN-c stoechiométriques. Ils ont pu maîtriser l'adhérence du film en provoquant la formation d'une interface en gradient de concentration : riche en bore près du substrat puis de plus en plus riche en azote jusqu'à la stoechiométrie.

Nous allons donc nous attacher à décrire le principe de l'ablation laser et l'avantage que cette technique apporte par rapport aux procédés P.V.D.

4 L'ABLATION LASER

4.1 Principe et intérêt :

Dans cette technique, le dépôt s'effectue par ablation et transfert des éléments constitutifs d'une cible spécifique vers un substrat, dans une enceinte sous atmosphère contrôlée (figure 1.7).

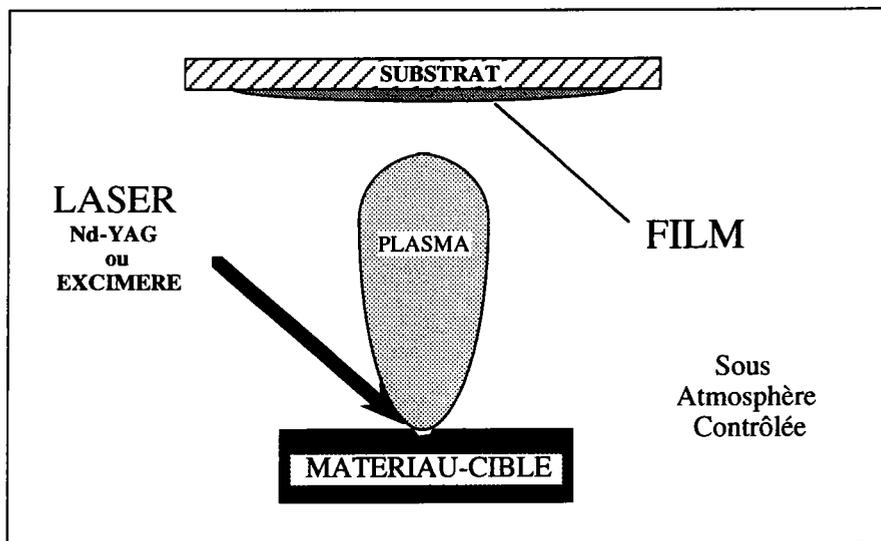


Figure 1.7 : Principe de l'ablation laser pour la réalisation de films minces

Le procédé expérimental est similaire aux procédés P.V.D. par le fait qu'il nécessite une chambre sous vide, un porte-substrat (avec contrôle de la température) et des matériaux cibles. La différence majeure est la technique d'évaporation. Dans tous les autres procédés, la source de puissance pour l'évaporation est à l'intérieur de la chambre sous vide tandis que "l'évaporation" laser utilise une source externe à l'enceinte de dépôt. Ceci permet de réduire la taille de la chambre et d'éviter les problèmes de vide généralement rencontrés lors d'utilisation par exemple de faisceaux d'électrons. "L'évaporation" ou ablation laser résulte de mécanismes complexes faisant appel à l'interaction laser-matière (explicitée dans la partie 4.3 de ce chapitre).

L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle est simple à mettre en oeuvre. Pratiquement tous les types de matériaux cibles (métal, isolant, céramique)

peuvent être “ablatés” à condition d’être disponibles sous forme solide, voire liquide. Comparativement aux procédés P.V.D., la source laser peut être plus énergétique et sa focalisation sur la cible facilement ajustable. Ceci permet d’accéder à un échauffement localisé sur la cible en réduisant les dissipations thermiques à la surface de celle-ci. En conséquence, la température du substrat est plus faible et le dégazage moins important. De plus, l’apport d’impuretés par interaction entre le porte-cible (ou creuset) et le matériau à déposer est évité dans le cas de l’ablation laser. L’atout de cette technique est la conservation de la composition chimique et de la stoechiométrie initiale de la cible qui sont très facilement obtenues dès lors que les conditions expérimentales sont optimisées. En outre, l’expérience peut être menée de manière à éviter les recuits ultérieurs du matériau pour lui conférer ses propriétés [70]. Un autre avantage non négligeable est la possibilité d’effectuer des synthèses avec des substrats maintenus à des températures plus basses que dans les autres techniques ce qui est intéressant pour des substrats sensibles à la chaleur tels que les substrats polymériques. Enfin, en alternant le faisceau laser sur différentes cibles, la formation de multicouches (par exemple : InSb-CdTe, InSb-PbTe) [66] est aisément réalisable, alliant efficacité et qualité.

4.2 Application : élaboration des dépôts

De nombreux articles [66, 71] concernant le dépôt par ablation laser de cibles spécifiques ont montré l’attrait particulier de cette technique dans la réalisation de films supraconducteurs [64], semi-conducteurs [65], métaux [72] et diélectriques [65, 73]

Nous avons donc testé les potentialités de cette technique sur la réalisation de films de céramiques (TiO₂, BN) avec la particularité d’utiliser un substrat polymérique ouvrant ainsi la voie aux dépôts de céramiques d’oxyde de titane sur polymère. L’objectif est ici d’obtenir un polymère ayant des propriétés de surface particulières. En effet, les polymères présentent l’avantage d’être mécaniquement résistants malgré une densité faible et d’être transparents au visible. Cependant, ils sont relativement mous avec une surface facilement endommageable et présentent une conductivité électrique médiocre ainsi qu’un coefficient de réflexion faible [74]. Le dépôt d’un film d’oxyde de titane permettrait d’apporter au polymère de nouvelles caractéristiques optiques et électriques.

Les films de nitrure de bore réalisés jusqu’ici présentent une pureté et une phase cristalline mal définies. La stoechiométrie est encore difficile à maîtriser par les techniques classiques. Ces paramètres influent sur les propriétés des films et limitent leurs applications. L’intérêt d’utiliser l’ablation laser est la possibilité de réaliser des films stoechiométriques dès lors que les paramètres expérimentaux ont été optimisés. De plus, l’attrait fondamental que suscite l’élaboration du matériau BN sous forme de

film, nous permet d'envisager une étude des différents paramètres pouvant influencer la formation du film BN.

Bien que le laser soit devenu un outil courant pour l'élaboration de films minces, de nombreux travaux restent à entreprendre pour accéder à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'interaction laser-matériau.

4.3 Interaction laser-matière

4.3.1 Les lasers

Les qualités intrinsèques des lasers sont les suivantes :

- monochromaticité leur conférant une bonne sélectivité
- cohérence leur donnant des qualités spatiales et temporelles
- fortes irradiances (puissance par unité de surface)
- grande finesse spectrale du rayonnement.

La constante amélioration des performances des lasers fait qu'ils sont devenus des outils très appréciés pour la réalisation de films minces. Les lasers disponibles fournissent un large éventail de longueurs d'onde : du laser CO₂ (10,6 μm en infrarouge) aux lasers excimères (KrF - 248 nm et ArF - 193 nm dans l'ultra violet) en passant par le laser Nd-Yag (1,06 μm, 532 nm, 355 nm, 266 nm) très apprécié pour sa bonne stabilité en énergie.

Pour notre étude, nous avons utilisé un laser Nd-Yag à deux longueurs d'onde (532 nm et 266nm) et un laser excimère (248 nm et 193 nm), de manière à privilégier l'affinité particulière des matériaux céramiques TiO₂ et BN dans ce domaine de longueurs d'onde. En effet, ces céramiques présentent une absorption plus importante dans cette partie du spectre favorisant ainsi le processus d'ablation.

4.3.2 Interaction laser-matière

La nature de l'interaction laser-matière dépend de nombreux facteurs tels que l'irradiance du laser, la durée d'impulsion, la longueur d'onde, les propriétés thermodynamiques et optiques du matériau... Le tableau 1.3 donne une liste non exhaustive des différents paramètres liés au laser et au matériau cible [75].

Composantes	Descriptif	Paramètres
Laser	Impulsion Continu	Longueur d'onde Structure de modes (spatiale et spectrale) Durée et forme Stabilité de la cavité
Faisceau	Géométrie Physique	Divergence Diamètre Focalisation Puissance utile Répartition de l'intensité
Cible	Nature Etat de surface Géométrie	Nature (métal, semi-conducteur, isolant) Rugosité, microfissuration Défauts de surface (mâcles, lacunes, ...) Pollutions intrinsèques (oxydes, nitrures, ...) Pollution extrinsèque (adsorbats) Diffusivité thermique Absorptivité à laser Réflectivité à laser Caractéristiques électriques... Positionnement par rapport au faisceau Déplacement
Environnement	Gaz de couverture	Nature, débit Pression totale

Tableau 1.3 : Paramètres intervenant dans l'interaction laser-matière d'après [75]

Lors de l'étude de l'interaction laser-matière avec des lasers d'impulsions très courtes (nanosecondes) on peut distinguer trois régions: (i) celle où a lieu l'interaction du faisceau laser avec le matériau-cible, (ii) celle se situant au dessus de la surface de la cible où apparaît la formation du "plasma" (panache plus ou moins intense), (iii) et celle où a lieu l'expansion du "plasma".

Pour préciser les différents types d'interactions, il importe tout d'abord de définir les phénomènes de base intervenant dans l'interaction laser-matière. Sur ce point, nous allons au préalable aborder le problème de l'interaction laser-métal [76, 77] puis nous aborderons plus en détail le cas des isolants et des semi-conducteurs.

a) Interaction laser-métal

Toute interaction entre le laser et la matière débute par l'absorption de la lumière par le matériau [78, 79].

Lorsque l'on considère une onde électromagnétique incidente sur une surface métallique, une partie de l'onde est réfléchiée tandis que l'autre partie pénètre à l'intérieur du métal. Le coefficient de réflexion dépend de la fréquence de l'onde, de la conductibilité électrique du métal et de son état de surface. Dans le cas d'ondes de fréquences peu élevées (IR-Visible), l'interaction initiale se fait essentiellement avec les électrons de conduction qui redistribuent ensuite l'énergie acquise au réseau cristallin. Aux fréquences plus élevées (U.V.), l'interaction peut se faire avec les électrons liés aux ions du réseau. Dans les deux cas, l'absorption du rayonnement dans le métal peut se déduire classiquement à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$I_z = I_0 \exp(-\alpha(\lambda) \cdot z) \quad (1)$$

où I_0 et I_z sont les intensités de l'onde photonique à l'entrée et à la sortie de la couche absorbante d'épaisseur z et α est le coefficient d'absorption de la couche considérée :

$$\alpha(\lambda) = 1/Z_0 \quad (2)$$

(Z_0 = épaisseur de "peau" dans le cas d'un conducteur)

La profondeur de la zone affectée thermiquement (Z_e) dans le cas d'un métal de diffusivité thermique $k = K \rho C$ (où K est la conductivité thermique, ρ la masse volumique et C la capacité calorifique) peut être estimée, au bout d'un temps t , par la relation :

$$Z_e = (4 kt)^{1/2} \quad (3)$$

Ainsi, pour une impulsion laser de durée d'environ 10 ns, le front thermique pénètre une cible métallique sur une profondeur de l'ordre du micron alors que l'onde magnétique pénètre le matériau sur quelques centaines d'Angströms.

Le problème est différent dans le cas de matériaux diélectriques pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont, par contre, relativement transparents. Dans ce cas, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser et le volume affecté thermiquement sera de l'ordre de grandeur de celui pénétré par l'onde électromagnétique ($Z_0 = Z_e$). Le volume du solide affecté pendant l'interaction étant de taille limitée, l'énergie maximale absorbée par celui-ci est, elle aussi, limitée. Il apparaît donc, au-delà d'un certain seuil de densité

de puissance qui dépend à la fois de l'énergie lumineuse incidente et des caractéristiques optiques et thermiques du matériau, une évacuation du surplus d'énergie par éjection brutale de la matière contenue.

Les lasers émettant dans la gamme de l'infrarouge conduisent, pour les métaux, à un mécanisme d'ablation de type plutôt thermique tandis que ceux émettant dans la gamme de l'ultra-violet génèrent, pour les isolants, un mécanisme généralement photoélectronique. Ces constatations sont souvent transgressées et il est souvent difficile de différencier les deux processus qui bien souvent vont de paire.

b) Interaction laser-isolant, semi-conducteur

Contrairement au métal, le mécanisme impliquant un laser avec un isolant ou un semi-conducteur est différent. Il apparaît, d'après la littérature [79 à 82], plusieurs mécanismes d'éjection de particules à la surface. Ces processus sont fortement dépendants de l'irradiance (apparition d'un seuil d'irradiance qui induit l'éjection de matière) et de la longueur d'onde utilisées [83].

Les isolants et les semi-conducteurs, en absence d'excitation, ont uniquement des électrons liés et sont fondamentalement transparents, excepté dans les phénomènes de résonances [79]. Le principal phénomène de résonance correspond aux transitions d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction (transitions interbandes). Pour induire une transition interbande, le photon incident doit avoir une énergie au moins égale à l'énergie du band-gap. Les porteurs libres, créés par paires (électrons-trous) dans les transitions interbandes, peuvent, s'ils sont présents en nombre suffisant, influencer la réponse optique du matériau (modification des coefficients de réflexion et de transmission).

Les isolants ont des band-gaps dans l'ultra-violet et les semi-conducteurs ont par contre des band-gaps dans la partie visible et infrarouge du spectre.

La plupart des non-métaux montrent, en plus des transitions électroniques, une résonance couplée aux phonons de grandes fréquences optiques localisés dans la région du proche infrarouge du spectre. Le couplage phonon-électron se caractérise par les vibrations du réseau au lieu des vibrations électroniques.

Il existe deux types de transitions interbandes (description dans la figure 1.8 [84]).

Le premier type de transitions interbandes correspond aux transitions directes conduisant de la bande de valence à la bande de conduction avec le même vecteur d'onde. Ces transitions sont possibles uniquement si les énergies des photons excèdent le band-gap direct du matériau. Le deuxième correspond aux transitions indirectes. La transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction ne peut avoir lieu avec la participation du seul photon, inapte à assurer la conservation du vecteur

d'onde. Le maintien de ce vecteur d'onde fait intervenir un phonon qui est absorbé ou émis. La probabilité de telles transitions est beaucoup plus faible que dans le cas de transitions directes.

Ces mécanismes d'absorption correspondent à une interaction photon-électron avec création d'exciton (paire électron-trou) d'énergie très supérieure à l'énergie thermique du réseau et à une interaction photon-phonon. Différents processus ont alors lieu par interactions entre des porteurs libres (excitons) et des phonons et par recombinaisons interbandes (recombinaisons radiatives et recombinaisons Auger), ce qui provoque des défauts électroniques, une génération de chaleur et finalement l'expulsion d'atomes de la surface.

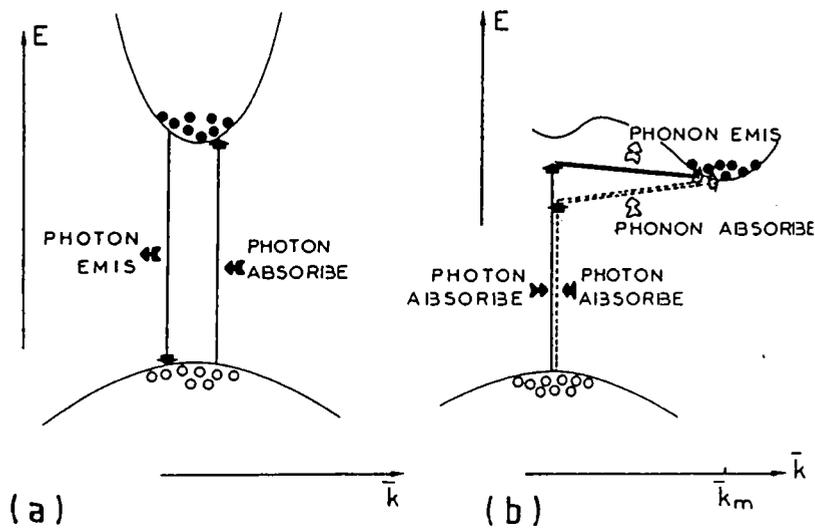


Figure 1.8 : Transitions interbandes - a) bande interdite directe; b) bande interdite indirecte d'après [84]

Itoh et Nakayama [82, 85] suggèrent que l'éjection d'atomes, en présence d'un plasma électron-trou (e-h) dense (remarque : dans le cas des isolants soumis à un laser excimère, la densité du plasma se situe entre 10^{19} et 10^{22} cm^{-3} suivant le matériau utilisé [81, 86]), est due à une recombinaison à la surface associée au phonon (interaction phonon-électron) où la surface fait fonction de sites. Les atomes énergétiques sont éjectés par irradiation laser tandis que la température de la surface reste faible.

Ces auteurs ont décrit ce procédé de recombinaison à la surface associée au phonon pour les oxydes mais il peut être ensuite appliqué à d'autres composés. Ils suggèrent que dans un plasma électron-trou dense, lorsque deux trous au voisinage de la surface s'approchent, ils sont attirés sur un unique ion oxygène formant ainsi un atome d'oxygène à la surface. Cet atome d'oxygène, non lié à la surface, sera désorbé en se basant sur le modèle de Feibelman et Knotek (celui-ci suggère que tout état de trou multiple près de la surface a une instabilité adiabatique qui repousse un atome ou un ion

de la surface [87]). La formation d'un atome d'oxygène lors de l'attraction de deux trous sur un ion oxygène fait appel à une manifestation de l'interaction "Anderson negative-U" (deux trous sont attractifs quand le gain de l'énergie réseau-relaxation excède la répulsion coulombienne [88]). Finalement, la relaxation du réseau est telle qu'un des atomes d'oxygène à la surface est éjecté en dehors de la surface. Ce mécanisme proposé par Itoh et Nakayama n'est applicable qu'à faible fluence du laser (seuil d'ablation du matériau). Le phénomène serait de nature différente à plus forte irradianance.

D'autres mécanismes d'éjection ont été proposés tels que le mécanisme d'explosion d'ions [89] et le mécanisme thermo-mécanique avec différentes variantes exprimées en terme d'exfoliation, d'hydrodynamique et de condensation de la matière [90]. Ce dernier est peu représentatif dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs à large band-gap sauf dans le cas où l'on parle d'exfoliation induite par une contrainte thermique et par des dommages dûs à la radiation [81].

c) Formation du plasma

A partir des différents processus ayant lieu entre le laser et la cible et ce, pendant un intervalle de temps très court (10^{-12} - 10^{-13} s), l'interaction aboutit à l'émission de plusieurs particules de la surface: électrons et photons, neutres, ions, espèces excitées, particules macroscopiques.

Rappelons, que l'éjection de matière apparaît à partir d'un seuil d'irradianance et que le taux d'éjection est fortement non linéaire en fonction de la fluence ($J.cm^{-2}$) ou de l'irradianance ($W.cm^{-2}$) du laser [91]. Cette éjection de matière (dans le cas des isolants) s'accompagne de la formation d'un plasma [92]. D'après C.Girault [76], lorsque l'intensité laser dépasse un certain seuil, un phénomène de claquage (formation d'ondes de compression dans le gaz) apparaît au dessus de la surface et une ionisation en avalanche (due au chauffage des électrons libres par "effet Bremsstrahlung inverse" [81, 83]) se produit, entraînant la formation d'un plasma. Ce plasma se caractérise par deux paramètres :

- * la pression ou la densité électronique N_e
- * la température électronique T_e .

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire l'expansion du plasma . Citons celui qui fut largement développé pour les métaux : le modèle thermique [77].

Lorsque l'on irradie un métal avec un laser nanoseconde de faible intensité ($10^6 W.cm^{-2}$), l'épaisseur de "peau" est toujours de dimension bien inférieure à celle de la zone thermiquement affectée. On peut alors considérer, en première approximation, que

l'effet du rayonnement laser est équivalent à celui d'une source de chaleur en surface avec propagation d'un front thermique dans le matériau, l'éjection de la matière étant décrite par la propagation d'un front de vaporisation. La modélisation de tels phénomènes est essentiellement basée sur les équations fondamentales de transfert thermique [93]. Si les paramètres caractéristiques du matériau sont indépendants de la température, des solutions analytiques peuvent être trouvées sinon, il est nécessaire de faire appel à des méthodes numériques itératives (différences finies ou éléments finis) [77].

Le deuxième modèle élaboré pour une irradiance moyenne (10^8 à 10^{10} W/cm²) est le modèle hydrodynamique. Il est basé sur les équations portant sur la dynamique des gaz. A partir de là, plusieurs types d'équations peuvent être développés en fonction des paramètres pris en compte.

D'après Singh et Narayan [86], le plasma absorbant l'énergie du laser peut être considéré comme un gaz à haute température-haute pression, lequel est initialement confiné dans des dimensions très petites et qui, soudainement, peut s'étendre dans le vide.

Kelly & al. [90], en se basant sur la vitesse d'éjection de particules à différentes densités, traitent le problème en terme de "couche de Knudsen" (considéré comme une discontinuité hydrodynamique). Le mécanisme défini d'après Kelly est succinctement décrit ci-après.

Quand la densité des particules est assez faible, les particules ont des vitesses normales à la cible $V_x > 0$ et elles s'échappent sans interaction ("free flight"). Par exemple, la distribution de la vitesse, dans le cas d'une émission thermique, est uniquement régie par les lois de Maxwell-Boltzmann.

Quand la quantité de particules est plus grande, de l'ordre de 0,5 monocouche, il y a suffisamment de collisions entre les particules. Ces particules sont caractérisées par des vitesses V_x , $-\infty < V_x < +\infty$ ($V_x > 0$ pour les particules qui s'éloignent de la cible, $V_x < 0$ pour les particules qui retombent) et une faible vitesse d'écoulement u_K :

$$u_K = a_K = (\gamma k T_K / m)^{1/2}$$

Elles montrent également, en fonction de l'angle d'éjection, des vitesses d'éjection "piquée" avec une distribution angulaire en $\cos^4\theta$. Cette distribution angulaire définit la formation de la couche de Knudsen (KL) avec une vitesse d'écoulement équivalente à la vitesse sonique.

{ u_K est la vitesse d'écoulement ; a_K est la vitesse du son ; $\gamma = C_p/C_v$ correspond au rapport des chaleurs spécifiques ; T_K est la température de la couche de Knudsen ; θ est l'angle polaire d'éjection. } (cf. schéma fig. 1.9.a)

Pour des quantités de particules éjectées encore plus grandes, supérieures à une monocouche, une expansion adiabatique instable (Unsteady Adiabatic Expansion: UAE) se produit. Ceci se traduit par une vitesse d'écoulement supérieure à u_K (a_K devient inférieure à u_K). La distribution angulaire des vitesses d'éjection "piquée" est aussi plus marquée ($\cos^8\theta$ à $\cos^{30}\theta$). (cf. schéma fig. 1.9.b)

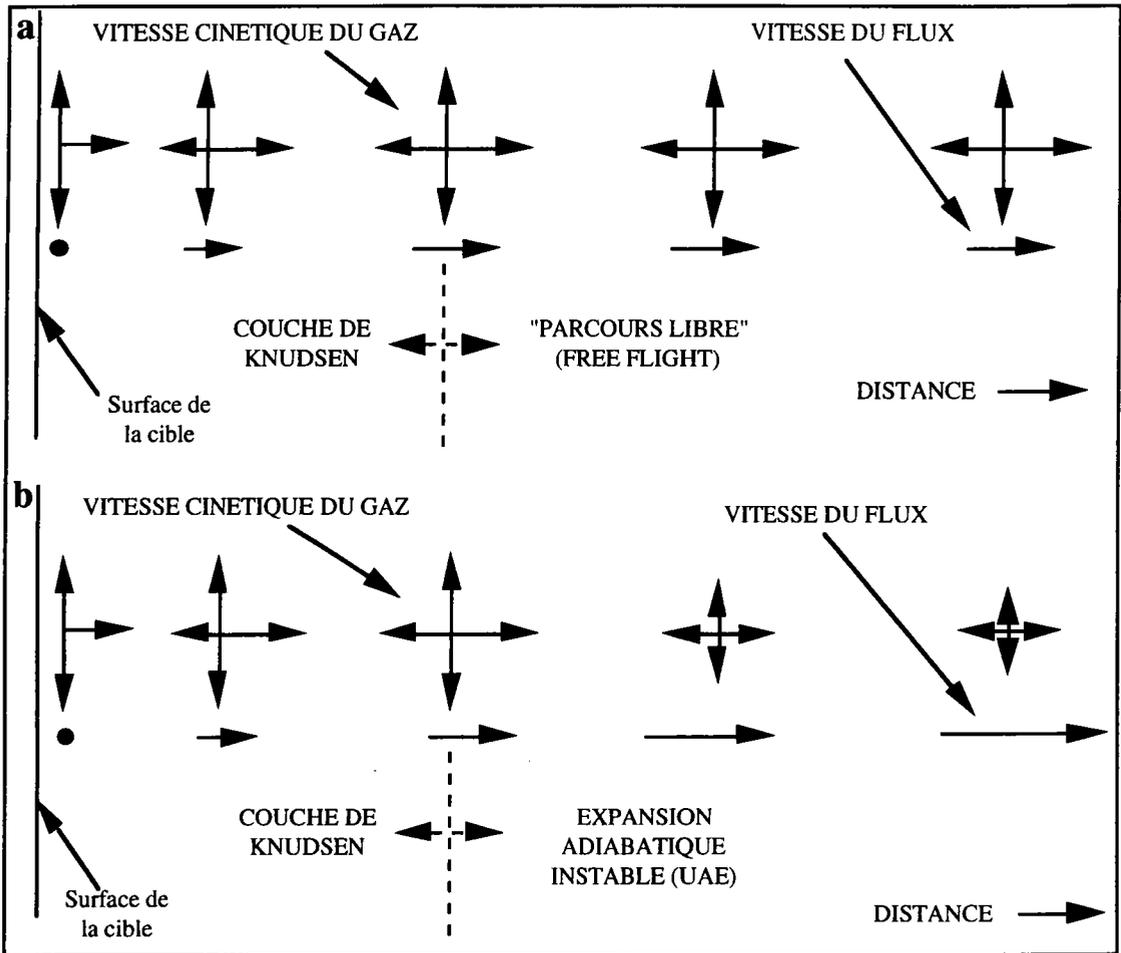


Figure 1.9 : Présentation de la couche de Knudsen (KL) d'après [90]

(a) Représentation schématique de la formation d'une KL suivie d'un parcours libre. Un modèle en colonne continue unidimensionnelle est adopté pour décrire l'émission du gaz à partir de la surface de la cible. Le gaz près de la surface est caractérisé par $V_x > 0$ et $u = 0$, tandis qu'à la limite de la couche de Knudsen (KL), le gaz montre $-\infty < V_x < +\infty$ et la vitesse d'écoulement est $u = u_K$. Un surprenant petit nombre de collisions (environ 3) est suffisant pour établir la KL. Les particules progressent finalement en "vol libre" et les vitesses restent inchangées.

(b) Représentation schématique d'une KL suivie par une expansion adiabatique instable (Unsteady Adiabatic Expansion : UAE). La principale différence par rapport à la figure 1.9(a) est que le nombre de collisions est supérieur à celui nécessaire pour la formation d'une KL. De cette façon, avec l'augmentation de la distance, les vitesses cinétiques du

gaz diminuent et en même temps u augmente au-delà de u_K . Un passage en “vol libre” se produit également mais n’est pas montré sur la figure.

Ces approches permettent de définir les états “possibles” de l’écoulement de matière éjectée d’un point de vue de la mécanique des fluides mais elles sont encore loin d’être parfaites, comme le précise les auteurs. Appliqués au cas des isolants, ces modèles se montrent généralement imparfaits. D’après le modèle thermique, la vitesse d’éjection des particules présente généralement une distribution maxwellienne déplacée [85] et d’après le modèle de la couche de Knudsen, la distribution angulaire est fortement plus “piquée” entraînant une dérivation dans la loi de Knudsen [94].

On constate que les tentatives de modélisation de l’interaction laser-matière sont nombreuses et mettent en évidence la complexité du phénomène. Mais il est clair, que la compréhension des mécanismes d’ablation passe par une caractérisation approfondie du plasma. De ce fait, notre démarche a donc consisté à comprendre le mécanisme de l’ablation laser de céramiques telles que l’oxyde de titane TiO_2 et le nitrure de bore BN en utilisant la spectrométrie de masse. L’ablation est également étudiée en caractérisant les films obtenus par condensation des espèces du plasma laser sur un substrat.

Chapitre 2

***DISPOSITIFS
EXPERIMENTAUX***

et

***PROCEDURES
D'ANALYSE***

Chapitre 2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX et PROCEDURES D'ANALYSE

Au cours du chapitre précédent, nous avons énoncé succinctement les différents mécanismes susceptibles d'intervenir lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau (plus particulièrement dans le cas d'un isolant). Mais ces approches ne permettent pas d'élucider entièrement le phénomène régissant l'ablation et le dépôt de céramiques sous forme de film.

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif d'ablation et les matériaux utilisés ayant servi à la réalisation des films ainsi que les techniques de caractérisation dont la technique "Laser Microprobe Mass Spectrometry" (LMMS) basée sur une microsonde laser couplée à un spectromètre de masse. Cette dernière peut servir à clarifier le mécanisme d'ablation et de dépôt induit par ionisation laser.

1 DISPOSITIF D'ABLATION

1.1 Description du dispositif d'ablation

Le schéma d'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.1:

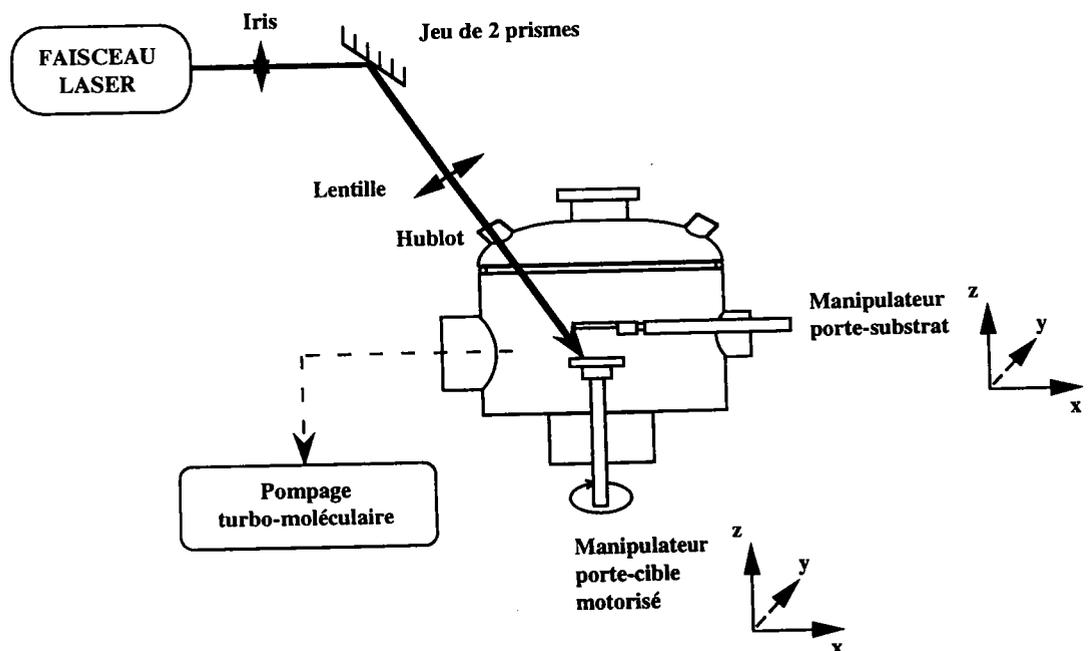


Figure 2.1 : Schéma descriptif du dispositif d'ablation

A la sortie du laser, le faisceau rencontre un iris permettant de faire varier son diamètre (fixé à 3 mm). Il est dévié par un prisme ou un jeu de deux prismes (suivant le laser utilisé) servant à positionner en X et Y le point d'impact sur la cible. Le faisceau traverse ensuite la lentille de focalisation (de plan convexe et de focale $f = 200$ mm). Le flux photonique pénètre dans l'enceinte par le hublot latéral supérieur et vient irradier la cible à 45° par rapport à la surface de la cible.

Les optiques (prismes, lentille de focalisation et hublot d'entrée) sont en silice fondue, adaptée aux longueurs d'onde utilisées. Le coefficient total d'atténuation (ou d'absorption) des optiques est fonction de la longueur d'onde utilisée et est recalculé pour chaque changement de celle-ci.

1.2 Les lasers

Les lasers ayant servi à la réalisation des films sont le laser Nd-YAG 581.10 de la société QUANTEL et le laser excimère LPX 210 icc de la société LAMBDA PHYSIK. Leurs caractéristiques sont données ci-après.

1.2.1 Le laser Nd-YAG

Le laser Nd-YAG est un laser à matériau actif : le grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$, symboliquement noté YAG) dopé avec des ions néodyme (Nd^{3+}). Le laser Nd-YAG émet à la longueur d'onde de 1064 nm et il est un représentant typique de la classe des lasers à quatre niveaux [95] dont l'inversion de population se fait par pompage optique (schématisé sur la figure 2.2) à l'aide de lampes flash linéaires au xénon.

Dans un système à quatre niveaux, les populations des niveaux d'énergie E1, E2 et E3 sont très petites devant la population du niveau d'énergie E0. Les atomes sont pompés du niveau E0 au niveau E3 puis descendent rapidement au niveau E2 qui est métastable. La population du niveau E1 étant très petite, une inversion de population est rapidement créée entre E2 et E1. La transition laser se fait donc entre E2 et E1.

L'association d'un doubleur et d'un quadrupleur optique permet d'obtenir les longueurs d'onde de 532 nm (domaine du visible) et 266 nm (domaine de l'ultraviolet). Seules ces dernières (532nm et 266 nm) ont été utilisées dans nos études.

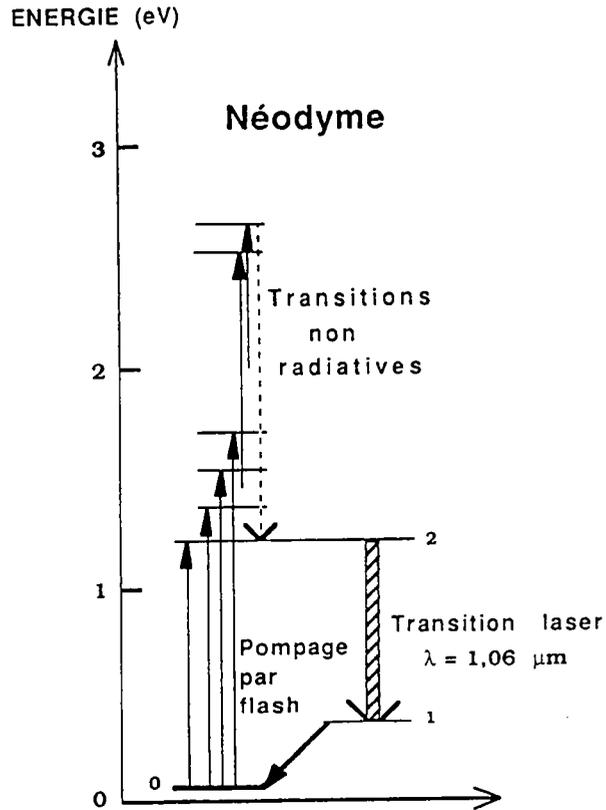


Figure 2.2 : Système de pompage optique du laser YAG-Néodyme

Les caractéristiques du laser sont décrites dans le tableau 2.1.

Nd-YAG	532 nm	266 nm
Energie Max./Pulse (mJ)*	70	12
Fréquence Max. (Hz)	10	10
Divergence (mrad)	0,5	0,3
Dimension faisceau (mm)	7	7
Diamètre iris (mm)	2-4	2-4
Durée pulse (ns)	6	6

* Présence d'un iris de 2 mm dans la cavité pour obtenir le mode TEM₀₀.

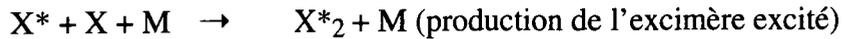
Tableau 2.1 : Caractéristiques du laser Nd-YAG

1.2.2 Le laser excimère

Le milieu actif est composé d'un mélange de gaz noble et de gaz halogène. Par décharge électrique, les électrons libérés entrent en collision avec les atomes, ions ou molécules du mélange gazeux provoquant des transitions vers les états d'énergie plus élevés. Le milieu actif est une molécule excitée d'halogénure de gaz rare (ArF* ou KrF*). Cette molécule (excimère) n'existe qu'à l'état excité. A l'état fondamental, elle

se dissocie. En effet, l'état fondamental de l'excimère est essentiellement non peuplé, alors que le niveau supérieur se peuple d'autant plus qu'il y a excitation atomique.

Si X^* est l'atome excité, X l'atome non excité et M un autre atome, les réactions conduisant à la transition laser peuvent s'écrire [80]:



Les longueurs d'onde émises dans le cas d'un mélange ArF et KrF, utilisées pour nos expériences, sont respectivement : 193 nm et 248 nm.

Les caractéristiques du laser sont décrites dans le tableau 2.2.

GAZ	ArF (193 nm)	KrF (248 nm)
Energie Max./Pulse (mJ)	400	600
Fréquence Max. (Hz)	100	idem
Divergence (mrad) (avec résonateur instable)	0,5	idem
Dimension faisceau (mm)	5 -12 × 23	idem
Diamètre iris (mm)	2-3	idem
Durée pulse (ns)	23	34

Tableau 2.2 : Caractéristiques du laser excimère

1.2.3 Détermination de l'énergie du laser

L'énergie du laser peut être quantifiée selon deux critères :

- l'irradiance exprimée en $W.cm^{-2}$,
- la fluence exprimée en $J.cm^{-2}$.

L'irradiance étant un paramètre clé dans l'interaction laser-matière, il est nécessaire de connaître et maîtriser sa valeur. Afin de faire varier cette irradiance, nous disposons de deux méthodes : placer des filtres qui vont absorber une certaine quantité d'énergie ou augmenter la surface irradiée par le laser par défocalisation du faisceau (variation de la distance lentille-cible). D'un point de vue pratique, la deuxième méthode est plus simple à mettre en oeuvre ; nous avons donc opté pour ce choix.

Les observations faites sur la cible, nous ont permis d'évaluer le diamètre de l'impact (celui-ci étant représentatif du diamètre du faisceau).

Connaissant l'énergie E par impulsion et les dimensions de la zone irradiée, l'irradiance sur la cible est donnée par l'expression :

$$I = E \times a / (\tau \times S) \text{ en W/cm}^2$$

τ : est la durée d'impulsion du faisceau laser et a : est le coefficient d'atténuation optique provenant des prismes, lentilles et hublot.

Bien que discutable, à cause de la non prise en compte de la structure modale du faisceau [80], cette méthode donne avec une bonne approximation l'irradiance arrivant sur la cible. Les valeurs ainsi déterminées seront utilisées dans nos expériences. L'énergie E du laser est mesurée avant et après chaque manipulation à l'aide d'un calorimètre (ASTRAL) spécifique au domaine spectral utilisé.

1.3 L'enceinte d'ablation

1.3.1 Le corps de l'enceinte

Le corps de l'enceinte, de diamètre interne 200 mm et de hauteur 100 mm, est en acier inoxydable compatible avec l'ultravide. La réalisation du dispositif a été confiée à la société MECA 2000.

Il est composé de deux parties : une partie inférieure de forme cylindrique fermée à sa base possédant les pièces maîtresses (porte-substrat et porte-cible) et une partie supérieure sous la forme d'une calotte faisant office de couvercle et permettant le passage du faisceau laser par l'intermédiaire d'un hublot latéral.

La partie supérieure contient un hublot en quartz dans la partie centrale d'un diamètre de 35 CF, ainsi que trois brides et un hublot en silice fondue (tetrasyll A) de diamètre 16 CF disposés latéralement de telle sorte que les axes passant par leur centre soient inclinés de 45° par rapport à l'axe de symétrie vertical de l'enceinte.

La partie inférieure contient plusieurs brides de différents diamètres utilisées pour la fixation des dispositifs annexes (mesure de pression, amenées de gaz...) ; deux hublots fixés sur les côtés de diamètre 35 CF permettent une bonne visualisation de l'intérieur de l'enceinte, en particulier l'observation de l'ablation avec éventuellement un "monitoring" vidéo.

Le manipulateur porte-substrat est constitué d'un bras dont l'extrémité supporte le porte-substrat. Il est fixé sur une des brides latérales et offre la possibilité de déplacements horizontaux selon deux axes X et Y orthogonaux d'amplitudes 10 mm respectivement, d'une translation de 50 mm suivant l'axe vertical Z et une rotation manuelle de 360° par rapport à son axe permettant de visualiser l'échantillon par le hublot central supérieur.

Le manipulateur porte-cible est disposé au centre de la base inférieure et offre également des possibilités de déplacements horizontaux (d'amplitude 10 mm) et verticaux (d'amplitude 2.5 mm). Il est animé d'une rotation continue motorisée.

1.3.2 Le groupe de pompage

Le groupe de pompage de l'enceinte est composé :

- d'une pompe primaire à palettes LEYBOLD-HERAEUS D4B (débit 1,33 l/s, pression limite de fonctionnement à 5×10^{-3} mbar) assurant le pompage primaire de l'enceinte et l'évacuation de la pompe turbomoléculaire;
- d'une pompe turbomoléculaire LEYBOLD-HERAEUS 151CF-DN100 (débit 145 l/s, pression limite de fonctionnement inférieure à 10^{-3} mbar).

Cet ensemble permet d'obtenir une pression de 10^{-6} à 10^{-7} mbar limitée par le fait que les parties inférieures et supérieures du corps de l'enceinte sont reliées par un joint en viton. Celui-ci (non conforme pour l'ultravide) est utilisé pour une meilleure maniabilité du système lors de l'introduction et de l'extraction des cibles et substrats qui nécessitent une remise à l'atmosphère ambiante du corps de l'enceinte. Néanmoins, la pression obtenue excède la valeur de 10^{-6} mbar qui correspond à la valeur limite lue sur le boîtier de mesure "LEYBOLD-HERAEUS COMBITRON CM 30".

Les jauges utilisées sont :

- une jauge primaire Pirani (Leybold-Heraeus) pour les mesures de pression dans la gamme 10^2 à 10^{-4} mbar.
- une jauge secondaire type Penning (Leybold-Heraeus) couvrant la gamme 10^{-2} à 10^{-8} mbar.

Leurs principes de fonctionnement sont brièvement décrits ci-après.

La jauge de Pirani fait partie de la famille des manomètres thermiques. Un filament chauffé (élément capteur de pression) constitue une des branches d'un pont de Wheastone. A la pression atmosphérique, le filament est considérablement refroidi par la présence du gaz et on maintient sa température constante en utilisant le déséquilibre du pont qui est représentatif de la pression à mesurer;

Le manomètre de Penning, ou manomètre à cathode froide, a pour principe l'ionisation du gaz dont on veut mesurer la pression. Sous l'effet combiné d'un champ électrique et d'un champ magnétique, les ions sont recueillis par une anode. Ils forment un courant électrique, fonction de la pression, mesuré par un amplificateur.

2 LES MATERIAUX UTILISES

2.1 Les cibles

2.1.1 L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde utilisé est sous forme de poudre (pureté 99% ; forme anatase ; granulométrie < 5 μm ; provenance : ALDRICH). Un compactage sous forme de pastille (13 mm de diamètre) est donc nécessaire avant toute expérience.

La méthode est la suivante : 500 mg de poudre de TiO₂ sont placées dans une pastilleuse puis mis sous presse à une pression de 5 tonnes pendant 10 minutes environ. Une fois extraite, la pastille est placée dans une nacelle en alumine puis introduite dans un four tubulaire (Eraly : T°max de 1200°C ; régulateur P.I.D).

Les pastilles subissent un traitement thermique (recuit) dans les conditions suivantes :

- montée en température de 25°C à 750°C à 9°C.min⁻¹ ;
- maintien à 750°C pendant 6 heures (à l'air) ;
- sortie du four et refroidissement des pastilles à température ambiante.

La température est fixée arbitrairement à 750°C pour éviter la transformation de l'anatase en rutile vers 900°C.

Le traitement thermique (ou "frittage") ainsi réalisé n'est pas parfait et nécessiterait des conditions bien plus sévères en tenant compte des paramètres suivants: la température, le temps, la vitesse de chauffe et l'atmosphère, sans compter le pressage effectué au préalable [96].

Pour cela, nous avons effectué un compromis (en tenant compte du coût, du matériel acquis par le laboratoire, sa disponibilité...) afin d'obtenir un "frittage" acceptable, permettant une meilleure manipulation de la pastille qui est ainsi moins fragile. L'effet du traitement thermique (ou encore nommé frittage) est discuté dans le chapitre 3.1.

La pastille ainsi réalisée est stockée dans un dessiccateur sous atmosphère inerte (argon) pour éviter toute pollution. Elle est ensuite directement utilisée pour nos études.

2.1.2 Le nitrure de bore (BN)

Deux types d'échantillons de nitrure de bore ont été utilisés comme cibles dans cette étude. L'un est "commercial" et correspond à du nitrure de bore pyrolytique obtenu par procédé CVD (provenance : DEGUSSA) de teneur en impuretés inférieure à 100 ppm ; il se présente en fines plaquettes de 10 mm de diamètre et 500 μm d'épaisseur. L'autre est "industriel" et correspond à une pièce massive dont sont extraites des plaquettes de 10 x 15 mm de surface et 1 mm d'épaisseur environ à l'aide

d'une meule diamantée. Il est à noter que tous les échantillons sont d'une couleur blanche et opaque, caractéristique de la présence d'impuretés et de défauts [50].

Une étude par spectroscopie de photoélectrons X a permis de déterminer les meilleures conditions de préparation de la surface. Cette partie sera développée plus en détail dans le chapitre 3.2. Il ressort de cette étude que la technique la plus simple pour obtenir une surface propre (élimination de la contamination de surface) est d'effectuer un grattage régulier superficiel à l'aide d'une lame de rasoir.

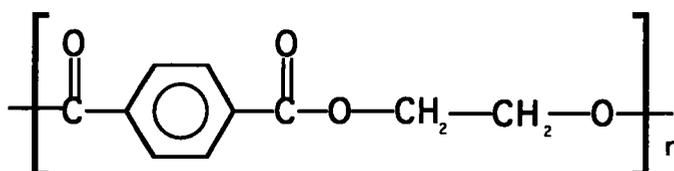
Cette procédure a donc été utilisée par la suite lors de la réalisation de films de nitrure de bore.

2.2 Les substrats

2.2.1 Le polymère

Il s'agit d'un film de polyéthylène téréphtalate (PET) de 12 μm d'épaisseur (provenance: Dupont de Nemours) qui se présente sous la forme d'une feuille A4.

Formule :



Masse Moléculaire= 20000 uma

L'échantillon est découpé à l'aide d'un cutter sur 10 x 20 mm de surface correspondant à la surface du porte-substrat.

Les caractéristiques physiques du PET [97] sont notées dans le tableau 2.3.

Caractéristiques	Unités	PET semi cristallin (50%)
Masse Volumique	g.cm^{-3}	1,39
Indice de réfraction	-	1,65
T° de fusion	°C	255
T° de transition vitreuse	°C	73
Résistivité transversale	$\Omega.\text{cm}$	10^{16}

Tableau 2.3 : Propriétés physiques du PET

Aucun traitement n'est effectué sur l'échantillon au moment de son utilisation afin d'éviter des modifications de sa surface [98].

2.2.2 Le silicium

Le matériau utilisé, de dimension 10 x 15 mm de surface et 500 μm d'épaisseur, est du silicium monocristallin (100). Une des faces du silicium où s'effectuera le dépôt est polie. Les échantillons utilisés sont pour certains déjà polis, sinon un polissage est effectué par de la pâte diamantée (grain atteignant 1 μm).

Avant d'être placé sur le porte-substrat, il est nettoyé par un procédé chimique qui consiste à enlever les impuretés organiques et inorganiques, et essentiellement la couche naturelle d'oxyde de silicium (SiO_2) formée à la surface.

Le protocole déterminé par l'école des Mines de Nancy et qui permet de nettoyer au mieux la surface du silicium est le suivant :

Le silicium est introduit :

- 2 minutes dans trois bains successifs de trichloro éthylène (pour éliminer les pollutions organiques);
- 30 secondes dans un bain d'acide nitrique concentré (pour éliminer les pollutions minérales);
- 2 minutes dans une solution contenant : 50% d'acide acétique pur, 32,5% d'acide nitrique pur, 17,5% d'acide fluorhydrique pur (pour supprimer la couche d'oxyde);
- dans de l'eau distillée pour être rincé et conservé temporairement.

Le silicium est ensuite rincé au méthanol et séché par de l'azote sec juste avant d'être placé sur le porte-substrat.

Il faut souligner que la couche d'oxyde qui est toujours présente à la surface du silicium est éliminée par ce procédé mais elle se reforme immédiatement au contact de l'oxygène atmosphérique. Son élimination totale nécessiterait un traitement in situ à haute température sous gaz réducteur lorsque l'échantillon est mis en place sur le porte-substrat.

2.3 Procédure d'élaboration des films

Avant toute expérience, des réglages préliminaires d'irradiation sur la cible sont effectués afin d'obtenir l'irradiance désirée. Ceci implique la mise au point du faisceau laser (focalisation, énergie) et du porte-cible (positionnement). Puis, le porte-substrat est réglé en fonction de la distance cible-substrat choisie .

Nous procédons ensuite de la manière suivante :

- préparation de la cible et du substrat puis fixation sur leur support
- pompage de l'air de l'enceinte jusqu'à 10^{-6} mbar (en atmosphère dynamique)

- irradiation durant un temps déterminé
- remise à l'air de l'enceinte par introduction d'argon
- extraction des échantillons
- observation au microscope optique des dépôts obtenus et des cibles
- stockage des échantillons dans un dessiccateur (atmosphère inerte d'argon)
- transfert à l'air jusqu'aux appareils d'analyse.

Remarque : Lors de la réalisation des films de nitrure de bore, la chambre d'ablation est placée à une pression de 10^{-6} mbar sous une pression résiduelle d'argon. Pour cela, la chambre d'ablation est remise à pression atmosphérique en introduisant le gaz d'argon (pureté : 99,99%) puis remise sous vide à 10^{-6} mbar. Par ce procédé, nous espérons éliminer au mieux les problèmes de pollutions liés aux gaz résiduels.

Les analyses sont réalisées après transfert à l'air des différents échantillons, ce qui entraîne systématiquement une contamination de surface (oxygène, carbone) dont il faudra tenir compte au moment des analyses.

Dans ce but, un dépôt d'or est réalisé in situ dans certains cas sur le film d'oxyde de titane pour protéger la surface du film de l'oxygène de l'air. La cible d'or est alors réalignée par rapport au faisceau laser à l'aide du manipulateur (X, Y, Z) du porte-cible lors de son utilisation. Elle est déplacée manuellement durant l'irradiation laser. Dans le cas des films de nitrure de bore, cette démarche consistant à déposer une couche d'or, n'est pas nécessaire car l'oxygène de l'air (inerte vis-à-vis de BN) n'influe pas sur les résultats des analyses (cf. chapitre 3).

3 LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

3.1 Caractérisation topographique et mesure d'épaisseur

Nous avons utilisé en première analyse le microscope optique (Leitz Metallux 3). Cet appareil possède deux objectifs $\times 5$ et $\times 50$ qui conduisent à des grossissements 50 et 500. Une caméra CCD reliée à une imprimante thermique, nous permet d'obtenir des clichés de grossissement 820. La résolution maximale est de l'ordre du micromètre. Il nous a essentiellement servi, en premier lieu, à visualiser l'impact du faisceau laser sur la cible, ce qui nous a permis de déterminer avec une bonne approximation l'irradiance appliquée (voir la partie 1.23). En second lieu, nous l'avons utilisé pour observer l'aspect du substrat (propreté, aspect de surface) avant et après dépôt d'un film.

Une caractérisation topographique plus approfondie a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB de type S-2500 Hitachi du Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy I), en vue de déterminer la morphologie et l'état de surface des dépôts et de la cible. La conception de base du microscope électronique à balayage [99] est la même que celle de la microsonde électronique (microanalyse X) qui lui est associée dans le cas présent.

Pour le MEB, une plus grande importance est donnée au système de formation des images grâce à un faisceau incident d'électrons plus fin (produit par un canon à électrons), un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés. La formation d'images par émission d'électrons secondaires est le mode image de base dans le microscope à balayage. Les électrons rétrodiffusés, d'énergie plus élevée, y sont associés en raison du type de détecteur employé (scintillateur couplé à un photomultiplicateur). La résolution est de l'ordre de 40Å avec des grossissements pouvant varier de 10 à 100000 au plus. Les échantillons doivent être superficiellement conducteurs pour éviter la formation de charges électriques qui perturbent l'émission électronique et déforment l'image. Dans le cas d'échantillons isolants, une mince couche d'un élément conducteur (Au, Al...) de l'ordre de 100Å doit être déposée à la surface.

La microsonde X couplée au MEB est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. La zone émettrice de rayonnement X est contenue dans un volume de l'ordre du μm^3 . Le type de spectromètre utilisé est un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) et la sonde peut fonctionner en mode fixe ou en mode balayage. Pour l'analyse qualitative, le spectromètre explore l'ensemble du spectre accessible des éléments. Par identification des pics du spectre de l'échantillon, on détermine la nature des éléments présents dans le volume d'analyse, aux limites de détection près. Pour l'analyse quantitative d'un élément donné, le spectromètre est calé sur la longueur d'onde caractéristique à mesurer $K\alpha$; on compte le nombre d'impulsions du détecteur pendant un temps déterminé; après corrections, on obtient la concentration de l'élément.

Quelques études sur les films d'oxyde de titane ont été réalisées par Microscopie à Force Atomique par la société Fondis. L'idée générale est de permettre l'observation de surfaces non conductrices et d'explorer la surface d'un solide en mesurant l'amplitude de la déviation d'un microlevier sur lequel est fixée une pointe de diamant ou de tungstène placée au voisinage de l'échantillon [100]. Ces études ont permis, en plus de l'observation de l'état de surface, de déterminer l'épaisseur des films. Celle-ci est déterminée par la présence d'aspérités dans le film (voir chapitre 3.1).

La détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films obtenus sur le silicium est effectuée à l'aide de l'ellipsométrie (réalisée au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz) [101]. C'est une méthode optique d'analyse, basée sur la mesure d'un changement dans l'état de polarisation d'une lumière incidente polarisée, réfléchi par une surface. Les mesures ellipsométriques permettent d'évaluer en termes de retard relatif de phase (Δ) et de rapport d'amplitude relative (ψ) les deux composantes parallèles et perpendiculaires du faisceau réfléchi. La connaissance de ces paramètres (Δ et ψ) permet d'obtenir l'épaisseur et les propriétés optiques du film. La lumière incidente utilisée pour nos expériences est un faisceau laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm.

3.2 Caractérisations cristallographiques

L'analyse de la structure cristallographique du film déposé est effectuée par diffraction des rayons X. Deux dispositifs ont été utilisés : le premier est un diffractomètre à rayons X en montage classique $\theta/2\theta$ [99] et le deuxième correspond à un diffractomètre à rayons X rasant [102].

Le dispositif de diffractométrie à rayons X en montage classique $\theta/2\theta$ permet une identification des phases et des orientations cristallines. De par son principe, il ne peut donner des informations que sur les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Pour cela, il utilise un déplacement synchronisé de l'échantillon et du détecteur (compteur à scintillation). Lorsque le premier se déplace d'un angle θ , le second se déplace de 2θ et détecte tous les plans (parallèles à la surface) se trouvant en position de diffraction, satisfaisant à la relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda_{Cu}$ (raie Cu - $K\alpha = 1,5405\text{\AA}$)

Les valeurs obtenues par dépouillement des diffractogrammes $\theta/2\theta$ sont comparées aux valeurs fournies par les fiches ASTM [103]. Ces documents donnent toutes les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives correspondantes I_{hkl} de l'espèce cristalline considérée.

Les rayons X rasants sont particulièrement adaptés à l'étude des couches minces. Le dispositif expérimental est comparable au diffractomètre $\theta/2\theta$. L'attaque de la surface par les rayons X s'effectue sous un angle inférieur à l'angle critique de réflexion totale pour obtenir des mesures de diffraction superficielle (diffraction dans le plan et diffraction asymétrique). Des informations sur l'épaisseur des films et sur le profil de densité sont possibles par détermination de la réflectance des surfaces éclairées par un rayonnement X de longueur d'onde donnée (pour ce dispositif la raie Co - $K\alpha = 1,7889\text{\AA}$ est utilisée).

3.3 Propriétés électriques : mesure de résistivité

Les mesures de résistivité sont effectuées sur les films d'oxyde de titane déposés sur le PET au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université de Nancy I. La méthode employée est celle de Van der Pauw [104].

La résistivité électrique ρ est directement obtenue par la relation :

$$\rho = S/L \times V/I$$

V et I sont respectivement la tension et l'intensité. S/L correspond au facteur de forme avec L = longueur de l'échantillon et S = surface de la section (largeur l \times épaisseur e)

3.4 Caractérisations structurales/chimiques par les techniques spectroscopiques

3.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [105]

La technique d'analyse par infrarouge est couramment utilisée pour identifier un composé. Les bandes d'absorption dans l'infrarouge représentent une empreinte spectrale spécifique facilement identifiable. Le domaine le plus communément employé, et utilisé dans notre étude, est l'infrarouge moyen (4000 - 400 cm^{-1}). La spectrométrie du moyen infrarouge utilise de plus en plus les appareils à transformée de Fourier qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques (interféromètre de Michelson). Allié à un ordinateur, il permet de traiter par calcul l'interférogramme intermédiaire correspondant au signal transmis au cours du temps pour obtenir une représentation classique du spectre $T(=I/I_0) = f(\lambda)$. Les spectres infrarouge ne permettent pas toujours de détecter avec certitude la présence ou l'absence de certains groupements, mais les indications qu'ils donnent peuvent accélérer considérablement les déterminations structurales réalisées avec d'autres méthodes.

L'appareil utilisé est du type UNICAM MATTSON 3000 fonctionnant en transmission et disponible au département Mesures Physiques de l'IUT de Metz. Expérimentalement, pour obtenir le spectre en transmittance d'un film de nitrure de bore déposé sur du silicium d'épaisseur 500 μm (BN/Si), on commence par enregistrer le spectre du silicium de référence (spectre en émittance) puis en présence de l'échantillon BN/Si. On obtient ainsi le spectre du film de nitrure de bore dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Les spectres ont été obtenus par accumulation de 10 mesures et avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Cette technique est adaptée à l'identification des films de nitrure de bore déposés sur une plaquette de silicium [60, 106]. Le silicium a la particularité d'être quasiment

transparent à l'infrarouge, l'absorption n'apparaissant qu'aux faibles nombres d'ondes et n'interfère pas avec les bandes d'absorption du nitrure de bore. Par contre, dans le cas de l'oxyde de titane déposé sur le PET, l'IRTF s'est montrée inadéquate pour ce genre d'analyse car les faibles bandes d'absorption de l'oxyde de titane (vers 600 cm^{-1}) [107] sont masquées par la forte absorption du PET en IR [108].

3.4.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse de surface. Le principe consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon sous l'effet de l'irradiation par un faisceau "monoénergétique" $h\nu$ de photons X (en général on utilise la raie $K\alpha$ de l'aluminium ou du magnésium).

La photoémission X dans un solide peut être décrite par un modèle à trois étapes [109].

a) Excitation d'un électron d'un niveau profond de l'atome vers un niveau non peuplé.

Cette étape correspondant à l'éjection d'un électron est caractérisée par une probabilité de transition (ou section efficace) qui dépend du niveau d'énergie de l'électron considéré.

b) Transport du photoélectron vers la surface.

Au cours de cette étape, l'électron peut subir des chocs élastiques ou inélastiques. On définit le libre parcours moyen de l'électron comme la distance moyenne parcourue avant de subir un choc inélastique.

La profondeur d'échappement des photoélectrons est de l'ordre de la dizaine d'angströms ; l'information analytique ne concerne donc que les premières monocouches atomiques sous-jacentes à la surface des échantillons étudiés.

c) Libération de l'électron dans le vide.

Pour être détecté par un analyseur, le photoélectron doit posséder une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière de potentiel de sortie de l'échantillon.

Si E_L est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie (figure 2.3) :

$$E_L = h\nu - E_{\text{cin}} - \phi_A$$

où $h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée, E_{cin} l'énergie cinétique mesurée et ϕ_A représente le travail d'extraction de l'analyseur atteint par calibration de l'appareillage.

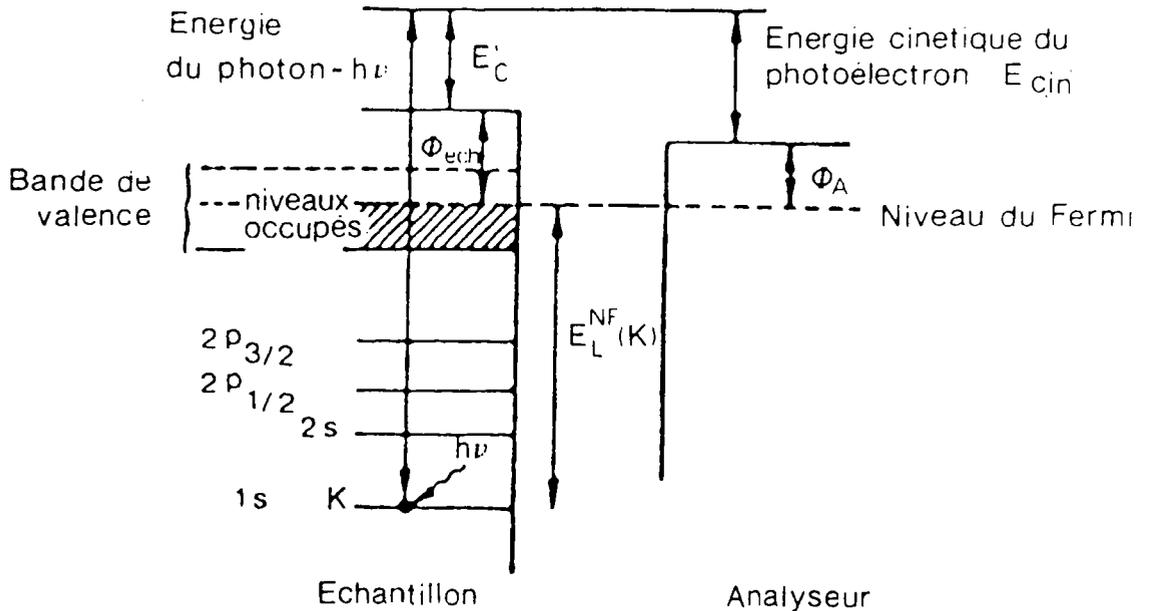


Figure 2.3 : Interprétation d'un spectre XPS d'après un schéma d'énergie monoélectronique d'après [101]

Connaissant les niveaux d'énergie caractéristiques de tous les éléments (dans des configurations électroniques données) à l'aide de tables [110], on peut les identifier par leur spectre de photoélectrons. Le spectre de photoélectrons comprend des pics provenant des niveaux atomiques dont l'énergie est sensible à l'état de liaison chimique des atomes et à leur environnement. La variation d'énergie des pics de photoélectrons permet d'évaluer l'environnement chimique de l'atome observé tel que son état d'oxydation.

L'aire intégrée sous un pic de photoémission est directement proportionnelle au nombre d'atomes dans le volume détecté, ce qui permet une analyse semi-quantitative.

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de l'Université de Nancy I sur un appareil du type VSW, Multi Channel Detector. Les spectres sont obtenus par irradiations photoniques d'énergie 1486,6 eV (Al $K\alpha$ non monochromatique) avec une résolution instrumentale de l'ordre de 1,3 eV (FAT 22), l'incertitude à attendre sur les concentrations en surface est de l'ordre de 10-30%.

Une des principales limitations de l'XPS réside dans sa faible sensibilité (seuil minimal détectable $> 1000\text{ppm}$) et son manque de résolution latérale. Dans le cas de composés oxygénés, l'écart entre différents états d'oxydation est parfois proche de la résolution de l'appareil, ce qui rend les interprétations des spectres délicates [111].

3.4.3 Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse

Les microsondes à impact laser couplée à la spectrométrie de masse (LMMS) permettent l'analyse de tout échantillon solide, et présentent la particularité d'associer le laser comme source d'ionisation. Elles permettent de déterminer la composition chimique des films et d'étudier dans le plasma induit par la source laser la formation et la distribution des ions et agrégats chargés positivement ou négativement. Cette technologie peut permettre d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de transfert des espèces ablatées durant la phase de dépôt sur le substrat. Parmi les techniques de spectrométrie de masse existantes [112, 113], le LAMMA 500 et la Microsonde Laser FTMS [114], utilisés dans mon travail, seront décrits ci-après.

A - Le LAMMA 500 (Laser Microprobe Mass Analyser) [115 à 118]

La microsonde LAMMA 500 est un appareil fonctionnant en transmission (figure 2.4), ce qui nécessite une préparation particulière des échantillons à analyser.

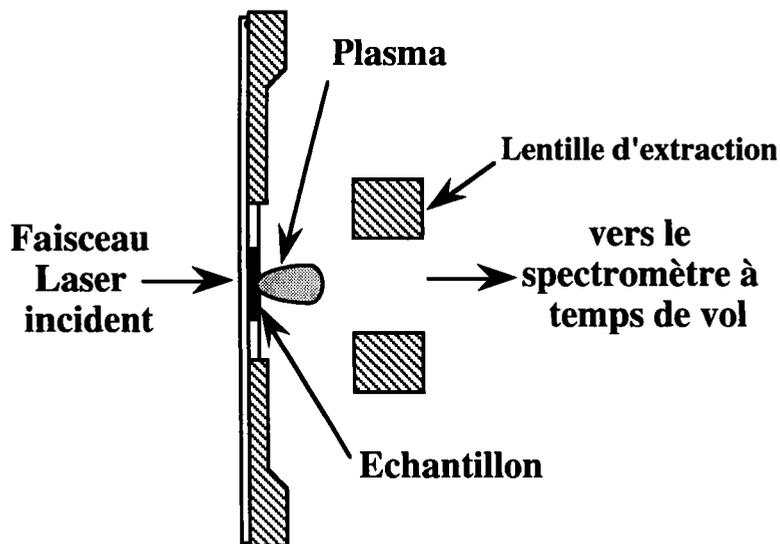


Figure 2.4 : Mode transmission

1) Description de l'appareillage LAMMA - 500

Le principe du LAMMA repose sur l'excitation jusqu'au passage à l'état ionisé d'un micro volume ($1\ \mu\text{m}^3$) de l'échantillon par un faisceau laser focalisé. Les ions

ainsi formés sont collectés et accélérés dans un spectromètre de masse à temps de vol (figure 2.5).

Cinq éléments essentiels composent cet instrument :

- un laser de puissance;
- un système de focalisation et de visualisation;
- une chambre d'analyse;
- un spectromètre de masse à temps de vol;
- des systèmes de détection et d'acquisition des données.

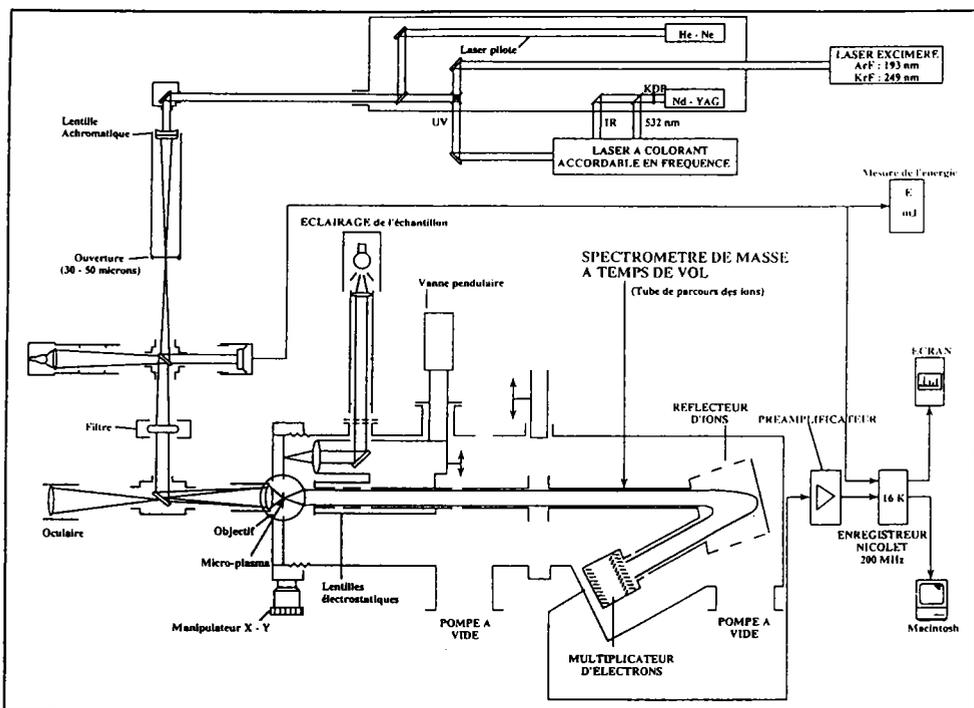


Figure 2.5 : Schéma de la microsonde laser LAMMA

a - Le laser de puissance

Le laser de puissance, utilisé pour la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon, est un laser Nd-YAG déclenché en mode (Q switched), quadruplé en fréquence ($\lambda = 266 \text{ nm}$) et délivrant une impulsion de 12 ns. Son principe a été décrit précédemment (voir partie 2.1.1). La densité de puissance maximale est de 10^{10} W/cm^2 ; une série de filtres alternateurs permet de la réduire à 1 % de sa valeur initiale. La gamme d'irradiance utilisée pour nos analyses se situe entre 10^8 et 10^{10} W/cm^2 .

b - Le système de focalisation et de visualisation

Le microscope optique d'observation, muni de trois objectifs différents (grossissements : $\times 100$, $\times 320$ et $\times 1000$), permet d'adapter le degré de focalisation du faisceau laser (0,5 à 5 μm) en fonction de la nature de l'échantillon. Pour faciliter la

focalisation du laser Nd-YAG, un laser He-Ne de faible puissance (2 mW) émettant en continu de la lumière rouge est aligné colinéairement à la lumière U.V. par rapport à l'axe du microscope (figure 2.5). Pour sélectionner l'endroit exact à analyser, le porte-échantillon peut être déplacé dans les directions X et Y à l'aide de deux vis micrométriques. Pour passer du mode d'observation au mode d'analyse, la lumière transmise par le condensateur de la lentille est basculée au moyen d'un asservissement électropneumatique sur l'optique ionique.

c - La chambre d'analyse

La chambre d'analyse est située entre le microscope et le spectromètre de masse. Elle se trouve isolée par une vanne pendulaire permettant ainsi un changement rapide de l'échantillon. Ce dernier est monté sur une grille de microscopie électronique de 3 mm de diamètre et fixé sur une platine. Un mince opercule (0,15 mm) de quartz recouvre l'échantillon qui sert à la fois de fenêtre optique et de joint d'étanchéité. La platine est ensuite fixée à la chambre d'analyse qui est mise sous vide (10^{-6} mbar).

Dans le cas des composés TiO_2 et BN, une partie de l'échantillon massif (pastille) ou de la poudre pure est broyée dans un mortier en agathe afin d'obtenir une taille homogène de particules inférieures à 5 μm . Puis, les particules sont disposées sur une grille de MET (400 mesh) en amenant celle-ci en contact avec la poudre.

Pour l'analyse des films, deux procédés ont été utilisés.

Dans le cas des films d'oxyde de titane déposés sur le polymère (PET) : on découpe 2 à 3 mm^2 de l'échantillon à l'aide d'un scalpel, que l'on insère dans une "grille sandwich". La face où est déposée l'oxyde (sous forme de film) est placée du côté de l'opercule. Le laser est ainsi focalisé sur le bord de l'échantillon pour que les ions (provenant en particulier de l'oxyde) puissent être extraits par la lentille ionique. Le champ d'exploration reste limité de 0 à 10 μm du bord, environ.

Dans le cas des films de nitrure de bore déposés sur le silicium, la procédure est la suivante: à l'aide d'un scalpel, des microparticules sont prélevées par grattage de la surface présentant le film de nitrure de bore, puis déposées sur la grille.

d - Le spectromètre de masse à temps de vol

Le spectromètre de masse à temps de vol couplé à une microsonde laser a l'avantage de "bénéficier" d'ions qui sont formés par des impulsions de lumière très courtes (12 ns) et très intenses (4,66 eV), entraînant l'émission de paquets d'ions très confinés dans le temps et dans l'espace.

Les ions générés au point d'impact sont extraits de la chambre d'ionisation et sont introduits dans le tube analyseur à l'aide d'une différence de potentiel d'accélération de 3000 V (U_{TOF}). La distance entre l'échantillon et l'objectif de

l'optique ionique d'accélération est de 5,7 mm, ce qui donne un champ électrostatique légèrement supérieur à 0,5 V/μm.

Les ions sont ensuite focalisés sur le détecteur au moyen d'un système de lentilles électrostatiques appelées "EINZEL-LENS" constitué de trois électrodes tubulaires. La première et la dernière électrode sont au même potentiel U_{TOF} , tandis que l'électrode centrale est tenue à un potentiel plus faible U_{lens} . Ce système de lentilles sert de collimateur pour accroître la transmission du faisceau ionique.

A l'intérieur du tube, les ions se déplacent en fonction de l'ordre croissant de leur masse (les faibles masses arrivant les premiers au détecteur). Cette discrimination et cette dispersion des masses résultent de l'équation de la conservation de l'énergie.

En première approximation, nous négligeons le temps t_0 , nécessaire pour accélérer les ions par application du potentiel U_{TOF} , dans l'enceinte où se trouve l'échantillon ainsi que les énergies cinétiques initiales $E_C(0)$ dues au processus d'ionisation par le laser.

Après accélération par action du potentiel U_{TOF} , un ion de charge q qui avait une énergie cinétique initiale $E_C(0)$ et une énergie potentielle $E_P(0)$ arrive sur le détecteur avec une énergie cinétique et une énergie potentielle qui ont respectivement pour valeurs $E_C(t)$ et $E_P(t)$, t est le temps au bout duquel l'ion arrive sur le détecteur après avoir parcouru la distance d du spectromètre. D'après le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$E_C(0) + E_P(0) = E_C(t) + E_P(t)$$

D'après les hypothèses énoncées précédemment, cette relation devient :

$$0 + qU_{TOF} = 1/2 m v^2 + 0$$

$$v^2 = \frac{2qU_{TOF}}{m}$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qU_{TOF}}{m}}$$

v = vitesse de l'ion dans le spectromètre ; q = charge de l'ion ; m = masse de l'ion

L'ion effectue un mouvement rectiligne uniforme d'équation :

$$x = v \times t + v_0 \quad \text{avec} \quad v_0 = 0$$

$$\Rightarrow v = \frac{x}{t}$$

Ainsi des ions de masses différentes vont acquérir des vitesses différentes. Ayant tous la même distance à parcourir : x , le temps de vol est donné par la relation :

$$t = x \times \frac{1}{\sqrt{2U_{\text{TOF}}}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

où q représente la charge de l'ion considéré que l'on note z ; on obtient alors la relation fondamentale suivante :

$$t = k \sqrt{\frac{m}{z}} \quad \text{avec} \quad k = \frac{x}{\sqrt{2U_{\text{TOF}}}}$$

Le temps de vol de l'ion, mesuré par l'appareil, est directement proportionnel à la racine carrée de la masse. Les ions plus légers arrivent les premiers au détecteur suivis des ions les plus lourds.

Un réflecteur électrostatique est également utilisé pour corriger la dispersion en énergie cinétique des ions, ce qui permet d'améliorer grandement la résolution en masse du spectromètre.

La résolution en masse d'un paquet d'ions de masse M par rapport à un autre paquet d'ions différents en masse de ΔM est donnée par la relation :

$$R = \frac{\Delta t}{\partial t} \times \frac{M}{\Delta M}$$

Deux espèces ioniques sont considérées séparées quand la différence de temps Δt entre deux ions de masses voisines ($\Delta m = 1$) est égale ou supérieure à la moyenne de la largeur de leurs pics ∂t .

Il est possible ainsi de distinguer les isotopes stables de tous les éléments du tableau périodique.

e - Les systèmes de détection et d'acquisition des données

Les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons comportant 17 dynodes en cuivre-beryllium. Les ions en fin de course sont accélérés vers la première dynode (cathode) dont le potentiel U_{cath} peut se régler séparément. Cela permet alors d'assurer l'efficacité de la conversion ion-électron et de réduire la discrimination en masse. Les 17 étapes du multiplicateur assurent une amplification égale ou supérieure à 10^6 pour

un potentiel du multiplicateur $U_{\text{mult}} = 3000 \text{ V}$. Le potentiel U_{cath} est de -6000 V pour la détection des ions positifs et de $+6000 \text{ V}$ pour les ions négatifs.

L'ensemble des signaux électriques, préamplifiés puis enregistrés, constitue le spectre de masse. Celui-ci est visualisé sur un oscilloscope à mémoire, puis enregistré et traité par un ordinateur.

Il est important de noter que les divers paramètres cités ont une influence considérable sur la distribution ionique des spectres de masse LAMMA. Dans le cas des oxydes de titane, une variation du potentiel U_{lens} ou U_{refl} entraîne des variations conséquentes sur les intensités des ions émis [119, 120]. Dans notre laboratoire, les paramètres instrumentaux du spectromètre ont été optimisés :

- potentiel de la lentille d'extraction : 840 V
- potentiel du tube à temps de vol: 3000 V
- potentiel de réflexion: 728 V
- potentiel de la cathode: 6000 V

et sont maintenus constants.

2) Conditions d'analyse d'un film d'oxyde de titane déposé sur le PET

Les échantillons (oxydes standards : TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO et films) sont déposés directement sur la grille de MET afin d'éviter toute interaction avec le film de formvar. Pour les poudres de référence, chaque spectre de masse est une moyenne de 15 spectres individuels résultant de 15 impacts lasers sauf pour le film où seul un impact laser est pris en compte pour limiter les interactions avec le PET.

3) Performances et limites de la microsonde LAMMA - 500

L'avantage de l'analyse par LAMMA est sa capacité à analyser très rapidement et avec une sensibilité élevée (de l'ordre du ppm) la composition chimique des films. De plus, une étude sur la distribution des agrégats ionisés formés dans le plasma laser permet d'obtenir des informations sur la stoechiométrie des composés [112, 121]. En considérant le spectre de masse comme une empreinte du composé analysé, Michiels and Gijbels [120] ont obtenu différentes empreintes spectrales pour des particules micrométriques TiO_2 , Ti_2O_3 et TiO . Une étude similaire peut être envisagée dans le cas où ces composés sont déposés sous forme de film sur un substrat.

La technique LAMMA est semi-quantitative. L'analyse de matériaux inorganiques tels que BN ou TiO_2 doit être menée avec une irradiance laser suffisante pour atteindre le seuil d'ablation du matériau (approximativement 10^7 W/cm^2). Au delà de cette valeur, l'irradiation laser conduit à la création d'un microplasma constitué majoritairement de molécules neutres et, d'ions et d'électrons en proportion beaucoup

plus faible (1 pour 1000 dans le meilleur des cas). Sur les spectres de masse, on détecte alors en mode positif ou négatif des ions élémentaires ainsi que des agrégats de recombinaison issus des réactions ions-molécules dans le plasma. La distribution relative des espèces est fonction des conditions d'ablation (intensité et longueur d'onde du laser).

L'ionisation en mode transmission de la technique LAMMA 500 est une bonne complémentarité au mode réflexion de la technique FTMS. L'inconvénient principal est sa résolution en masse (<3000 uma) qui est faible en comparaison avec celle obtenue par FTMS (>400.000 uma). La technique FTMS permet de séparer toutes les interférences spectrales et ainsi de lever les ambiguïtés pouvant survenir pour des ions de masses voisines.

B - La Microsonde laser FTMS 2000 [122, 123]

La microsonde laser FTMS du LSMCL est un prototype conçu et réalisé dans notre laboratoire de l'Université de Metz en collaboration avec la société NICOLET. Le système a été préparé à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule permettant de travailler en impact électronique et qui a été modifié en microsonde à impact laser.

C'est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Contrairement au LAMMA, elle fonctionne en réflexion (figure 2.6), ce qui permet l'analyse des échantillons sans traitement préalable.

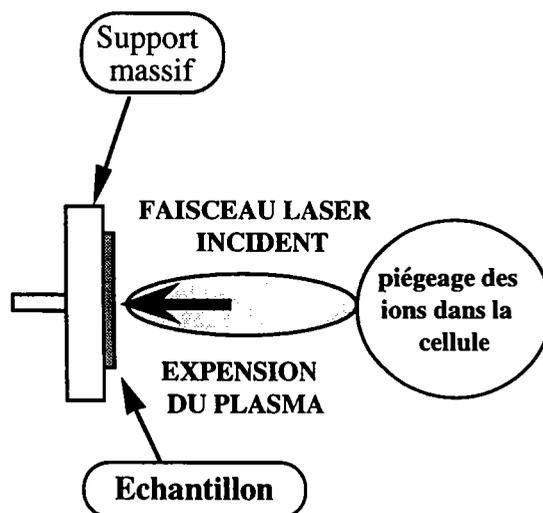


Figure 2.6 : Mode réflexion

1) Principe [124 à 126]

L'analyse des ions en FTMS est réalisée dans une cellule délimitée par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres et montées ensemble (figure 2.7).

Chaque paire de plaques a une fonction particulière :

- piégeage des ions, par application d'un potentiel;
- excitation des ions par transmission d'une radiofréquence;
- réception des courants images.

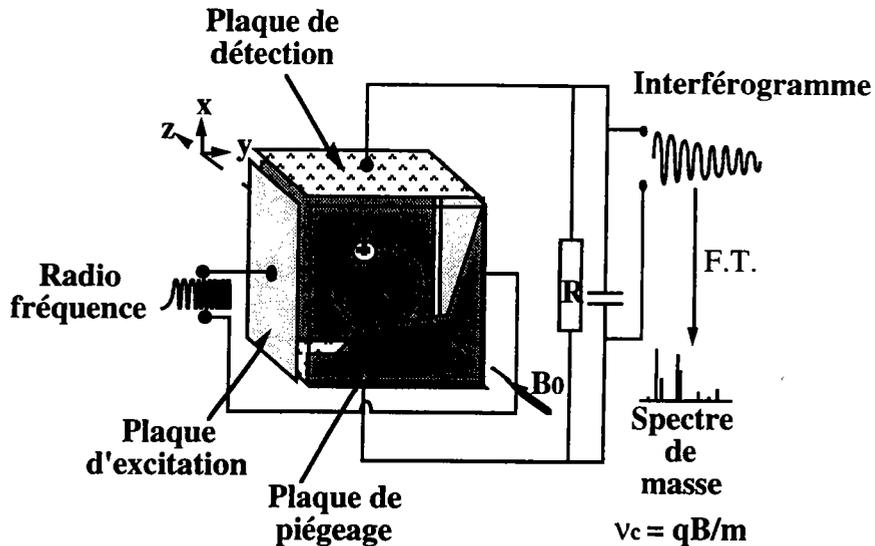


Figure 2.7 : Schéma de principe de la cellule du FTMS

Lorsqu'un ion est soumis à un champ magnétique uniforme, il adopte une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique. La trajectoire circulaire résulte de l'action de la force de Lorentz qui agit perpendiculairement à la direction du mouvement de l'ion et à la direction du champ magnétique B .

Cette force de Lorentz a pour expression :

$$L = qvB$$

avec q = charge de l'ion ; v = vitesse de l'ion ; B = force du champ magnétique.

L'ion formé lors de l'irradiation laser se trouve à l'intérieur d'une cellule cubique. Sous l'effet du champ magnétique statique intense, la particule chargée piégée adopte une trajectoire circulaire et donc une force centrifuge F qui a pour expression :

$$F = \frac{mv^2}{R}$$

avec m = masse de l'ion ; R = rayon de la trajectoire circulaire.

Le système, formé par l'ion en mouvement circulaire, est en équilibre car la force qu'exerce le champ magnétique sur cet ion est compensée par la force centrifuge. On a donc l'égalité :

$$F = L$$

d'où

$$qvB = \frac{mv^2}{R}$$

La vitesse angulaire ω_c du mouvement circulaire de l'ion est :

$$\omega_c = \frac{v}{R} = \frac{q B}{m} \text{ (rad / s)}$$

La fréquence ν du mouvement de l'ion est appelée fréquence cyclotronique naturelle. Elle a pour expression :

$$\nu = \frac{\omega_c}{2\pi} \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \frac{q B}{m} \text{ ou } \nu = \frac{k B}{m/z} \text{ (Hz)} \quad (1)$$

Les ions de rapports m/z différents ont chacun leur fréquence propre d'oscillation (comme l'indique l'équation (1)).

Après l'application d'un potentiel de piégeage, les ions de mêmes rapports m/z ont une fréquence cyclotronique donnée mais des positions aléatoires dans la cellule ainsi qu'un très faible rayon de giration. La trajectoire des ions est complexe en raison de la présence des champs magnétique et électrique colinéaires ; c'est une combinaison de trois mouvements oscillatoires : le mouvement cyclotronique, les oscillations de piégeage et le mouvement magnétron.

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

a - Excitation du mouvement cyclotronique

Elle s'effectue en appliquant une impulsion de radiofréquence au niveau des plaques excitatrices qui provoque le "rassemblement" des ions en un paquet adoptant un mouvement cohérent. L'excitation a également pour effet d'augmenter le rayon de giration du paquet d'ions, le rapprochant ainsi des plaques de détection (figure 2.8).

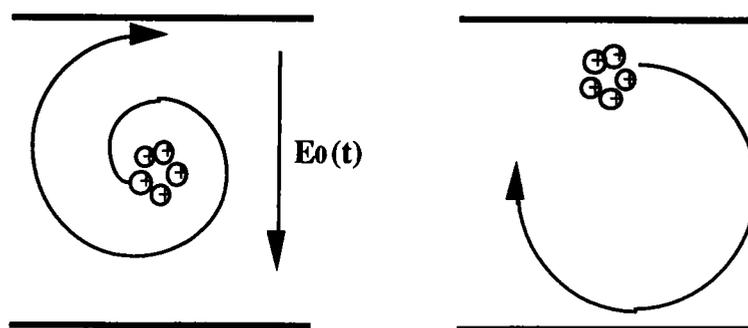


Figure 2.8 : Induction du mouvement cohérent

b - Détection du mouvement cyclotronique

A l'issue de la phase d'excitation, les mouvements cohérents des paquets d'ions induisent un "courant image" dépendant du temps sur les plaques de détection. Ce courant est ensuite converti en différence de potentiel qui est amplifiée et digitalisée.

On obtient un interférogramme résultant de la combinaison de plusieurs sinusoïdes amorties correspondant aux différents types d'ions présents. L'opération de transformée de Fourier appliquée à cet interférogramme permet d'aboutir à un spectre de fréquence qui est ensuite traduit en spectre de masse par une table de calibration.

Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée la tension du signal et en abscisse la masse des ions détectés. Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. L'addition et la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence avec une fréquence proche de la résonance de la plage de masses étudiée ainsi que le filtrage des autres fréquences donnent un interférogramme de basses fréquences qui, après transformée de Fourier, fournit un spectre de masse de meilleure résolution que dans le mode direct. Il s'agit du mode hétérodyne.

2) Descriptif expérimental

a - Le champ magnétique

La double cellule "Source-Analyse", située dans la chambre sous vide (10^{-7} - 10^{-9} Torr), est placée entre les deux pôles d'un aimant supraconducteur. Celui-ci est maintenu à 4 Kelvin par deux enceintes cryogéniques, la première contenant de l'hélium liquide, la seconde de l'azote liquide et, permet d'obtenir un champ magnétique uniforme de 3,18 Teslas.

b - La cellule

La cellule est constituée en réalité de deux parties : une cellule source et une cellule d'analyse (figure 2.9).

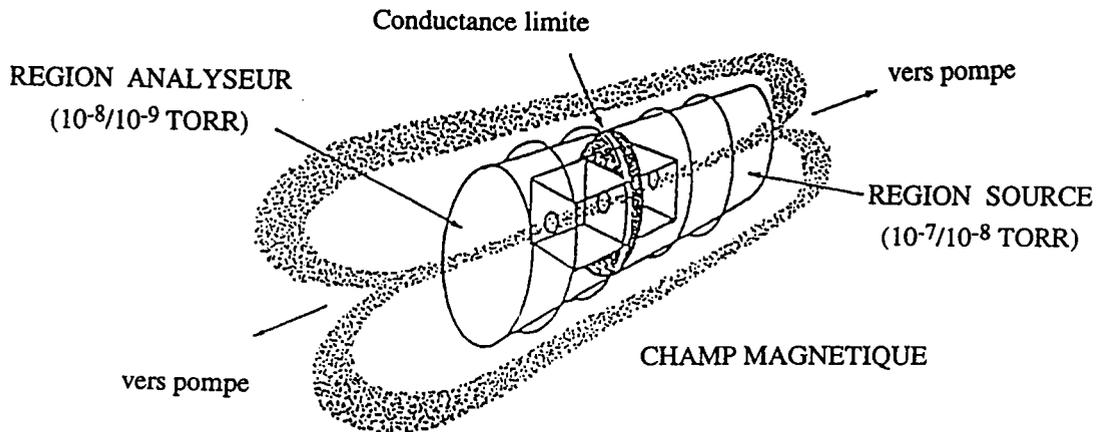


Figure 2.9 : Schéma de la double cellule du FTMS

Elles sont séparées par une plaque de “conductance limite” spéciale, permettant de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage. La pression côté source est obligatoirement plus élevée.

c - Séquence expérimentale

Les événements suivants surviennent pendant la séquence expérimentale (figure 2.10).

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel. Ensuite, les ions sont formés par irradiation laser dans la cellule source (BEAM).

Pendant cet événement, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage (V_{trap}) afin de confiner les ions du côté source de la cellule, soit au contraire mise à la masse pour que les ions soient transférés immédiatement du côté analyse.

Une période d'attente variable (DL3) suit pendant laquelle des réactions ions-molécules peuvent survenir. En même temps, des balayages de fréquence particuliers permettent d'éjecter des ions majoritaires gênants afin d'augmenter les signaux minoritaires (EJT1 et 2).

Les ions sont excités par le balayage de fréquence (ITX) puis détectés (TRX), amplifiés, digitalisés. Finalement, le signal obtenu subit la transformée de Fourier pour produire le spectre de masse.

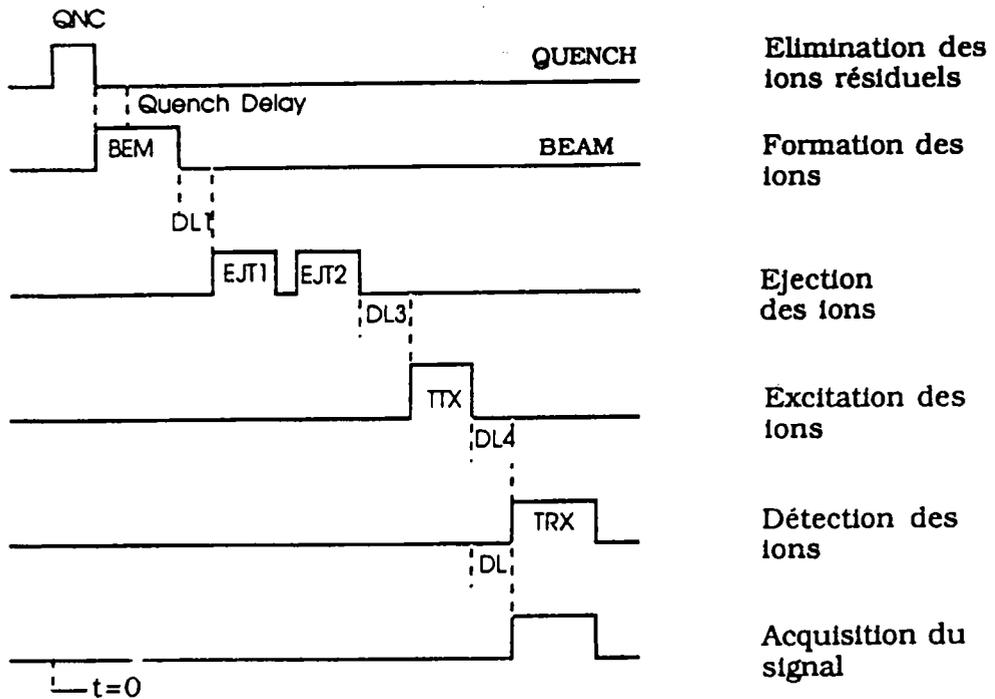


Figure 2.10 : Séquence expérimentale FTMS

3) Le dispositif laser

L'ionisation de l'échantillon est réalisée par un laser excimère aux longueurs d'onde de 193 nm et 248 nm (ArF et KrF respectivement) ou par un laser Nd-YAG aux longueurs d'onde de 266 nm et 355 nm.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (diamètre au plan focal = 10 à 15 μm). Il est possible de faire varier l'irradiance jusqu'à 10^{10} W/cm^2 .

4) Déroulement de l'expérience lors de l'analyse d'une cible de nitrure de bore :

a - Préparation et mise en place de l'échantillon :

L'échantillon est une plaquette de nitrure de bore industriel de taille acceptable pour le porte-échantillon (environ 1 cm^2 de surface et 1 à 2 mm d'épaisseur). Après grattage de sa surface, il est maintenu sur le porte-échantillon par du ruban adhésif aluminisé et placé dans la chambre d'échantillonnage qui est mise sous vide. Lorsque la pression dans la chambre atteint les 10^{-6} mbar, la vanne d'accès au FTMS est ouverte mécaniquement et l'échantillon est introduit à l'aide de la canne de transfert jusqu'au centre de l'appareil renfermant la double cellule. La visualisation de l'échantillon est réalisée par une optique Cassegrain inverse, derrière laquelle sont montés un télescope, une caméra CCD et un écran moniteur noir et blanc, qui permet d'atteindre un grossissement de 300. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée

par une alimentation électrique des cellules de Pelletier. Ainsi, la chaleur est dissipée dans un alliage à mémoire de forme qui occasionne le déplacement du porte-échantillon.

b - Mise au point du faisceau laser :

Le faisceau laser est aligné sur le chemin optique et focalisé sur l'échantillon. La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale égale à 120 mm. L'énergie du laser (500 μ J) est fixée à l'entrée du hublot du FTMS. Sur l'échantillon, celle-ci est corrigée en fonction du coefficient optique du hublot qui varie suivant la longueur d'onde utilisée (0,17 à 193 nm et 0,38 aux longueurs d'onde 248 nm, 266 nm et 355 nm).

Les irradiances sont calculées en se basant sur le degré de défocalisation du faisceau laser. Celui-ci est ajustable à l'aide du télescope d'alignement du faisceau. La défocalisation est toujours du même ordre de grandeur quelle que soit la longueur d'onde, seul le diamètre au point focal change.

c - Analyse :

La séquence d'analyse est définie en fonction de nombreux paramètres dont les principaux sont : le type de cellule (analyse ou source), le potentiel de piègeage des ions, le délai entre l'ionisation et la détection, le nombre de points définissant les spectres et la fréquence maximale d'excitation. Cette séquence restera fixe pour chacune de nos expériences dont on fait varier l'irradiance.

L'analyse s'effectue en trois étapes :

- 1) Déclenchement du laser et analyse
- 2) Traitement des spectres résultants et stockage
- 3) Variation de l'irradiance en défocalisant le faisceau laser

5) Intérêt de la microsonde laser FTMS

La technique FTMS se distingue particulièrement par l'accès aux hautes résolutions (séparation de toutes les interférences spectrales), et par la possibilité d'accumuler les ions et d'étudier les réactions ions-molécules. De par sa configuration en mode réflexion, il reflète bien le processus induit dans notre enceinte d'ablation au cours de l'interaction laser-matière. Ceci permet, en complémentarité de l'étude réalisée par LAMMA, de rechercher une corrélation entre les agrégats ionisés formés au cours de l'expansion du plasma et la composition des films. L'étude des agrégats formés par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse a intéressé de nombreux chercheurs [127, 128, 129] et en particulier Becker & al. [121] qui ont mené une étude sur des cibles de BN de structures cristallines différentes. D'après leurs travaux, le transfert de

stoechiométrie et de structure du matériau cible BN sous forme de films minces n'a pu être observé et la structure du matériau cible ne semble avoir d'influence sur l'empreinte spectrale. Leur étude a été réalisée avec un laser Nd-Yag et un spectromètre à double focale de géométrie Mattauch-Herzog. Notre dispositif permet de pousser les investigations plus loin.

En effet, une des particularités de cette technique est sa capacité à piéger les ions et à les faire réagir avec un gaz ou des molécules neutres tout en contrôlant la pression. Ce type d'expérience permet de définir la nature des ions et leur stabilité [130 à 135]. Ainsi, en faisant varier le délai entre l'ionisation et la détection des ions, on peut déterminer la durée de vie des espèces formées et par conséquent leurs stabilités respectives [136 à 139].

Une autre spécificité de notre dispositif est la possibilité de choisir différentes longueurs d'onde d'irradiation. Ceci permet d'observer les espèces formées préférentiellement dans le plasma laser en fonction de la longueur d'onde utilisée. Il serait possible d'obtenir des informations sur le mécanisme de transfert des espèces ablatées en fonction de la longueur d'onde.

L'irradiance du laser, qui est un paramètre important et qui peut régir la structure de nitrure de bore [140], est également modulée. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, un parfait contrôle de l'irradiance sur la cible est possible par le fait que le faisceau laser est perpendiculaire à l'échantillon. Sachant que les intensités des agrégats ionisés dépendent fortement de l'irradiance du laser [141, 142], il est intéressant d'étudier l'évolution des agrégats formés en fonction de l'irradiance. Par ce biais, il serait possible de préciser la gamme d'irradiance où se formerait préférentiellement le film de BN exempt de bore élémentaire. Les agrégats ionisés sont représentatifs des molécules neutres (BN) présentes dans le plasma laser puisqu'il a été montré que ceux-ci sont issus de réactions entre les ions primaires et les molécules neutres formées par évaporation [143 à 145].

Dans notre étude, la technique FTMS est donc fondamentale pour la compréhension des mécanismes d'ablation et de transfert.

Chapitre 3

ELABORATION DES FILMS

Chapitre 3 : ELABORATION DES FILMS

Ce travail a pour objectif principal l'optimisation des conditions expérimentales de l'ablation laser des céramiques afin d'en élaborer des films minces sur divers substrats.

La première partie concerne l'étude des films d'oxyde de titane (TiO_2) déposés sur le polyéthylène téréphtalate (PET).

La deuxième est relative à la préparation de films de nitrure de bore sur du silicium.

Dans les deux cas, la stratégie utilisée comporte les étapes suivantes : l'étude de la transformation des cibles sous impact laser dans différentes conditions, l'élaboration des films suivie de leur caractérisation notamment par IRTF, XPS et désorption laser couplée à la spectrométrie de masse. Dans le cas du nitrure de bore, l'étude systématique du mécanisme de l'ablation au sein de la microsonde laser FTMS avec plusieurs longueurs d'onde d'irradiation laser a été entreprise. Cette dernière partie permet de mieux comprendre l'influence de la longueur d'onde et notamment pourquoi l'ablation à 248 nm conduit aux meilleurs résultats.

1 LES FILMS D'OXYDE DE TITANE SUR P.E.T.

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude du comportement du matériau cible (l'oxyde de titane) en fonction de l'ablation laser. La qualité des films formés dépend de la qualité de la cible (pureté, évolution pendant l'ablation, état de surface) et également des mécanismes des interactions laser-matière. Dans cette optique et afin d'optimiser les conditions de dépôt, nous avons examiné l'effet de la préparation de la cible ainsi que les différents paramètres intervenant dans l'ablation (irradiance et longueur d'onde du laser, pression de l'enceinte, durée de l'ablation).

1.1 Modification de la cible TiO_2 par le laser

1.1.1 Effet du traitement thermique avant ablation

Une étude d'ablation sur l'oxyde de titane TiO_2 avec un laser excimère de longueur d'onde égale à 193 nm [146] a montré que les pastilles réalisées uniquement par compactage de la poudre sont difficiles à manipuler en raison de leur friabilité. Ce compactage, assez faible, est réalisé sous une pression de 5 tonnes pendant 10 minutes environ. Un traitement thermique à 750°C pendant 6 heures permet d'augmenter la résistance des pastilles et donc de faciliter leur emploi. Les effets de ce traitement (que

nous appellerons de manière impropre “frittage” par souci de commodité) sont étudiés par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage. Le microscope optique (précision de l'ordre du micron) permet d'évaluer la quantité de matière éjectée au point d'impact et d'en déduire la vitesse d'ablation en fonction de la densité de photons (I en W/cm^2 : appelée souvent irradianc) du laser. Le microscope à balayage, quant à lui, permet d'obtenir des informations sur le comportement de la matière lors de l'ablation de la pastille par l'étude de la morphologie de la surface irradiée au point d'impact.

Pour déterminer la profondeur d'ablation au microscope optique, nous avons procédé de la manière suivante : l'ablation de la cible est réalisée avec 10 séries d'impulsions laser. Chaque série a un nombre croissant d'impulsions (par exemple : 1^{ère} série = 1 impulsion, 10^{ème} série = 10 impulsions). L'emplacement de l'impact est modifié pour chaque série et la fréquence d'impulsions est de 1 Hz.

Nous constatons, d'après le graphe de la figure 3.1, qu'à pression atmosphérique, à l'air ambiant, et pour une irradianc laser identique, la quantité de matière ablatée est légèrement supérieure pour une pastille non frittée que pour une pastille frittée. Le phénomène est encore plus marqué sous vide (figure 3.2). Soulignons que l'étude est réalisée sans apport de gaz autre que l'air ambiant. L'éjection de matière lors de l'impact laser est plus aisée pour la pastille non frittée puisque les forces de cohésion au sein du matériau sont plus faibles. Certains auteurs [147] ont constaté que les pastilles uniquement compactées nécessitaient moins d'énergie lors de l'ablation en raison d'une diminution de la conductivité thermique du matériau. Ceci est en accord avec les observations reportées ci-dessous.

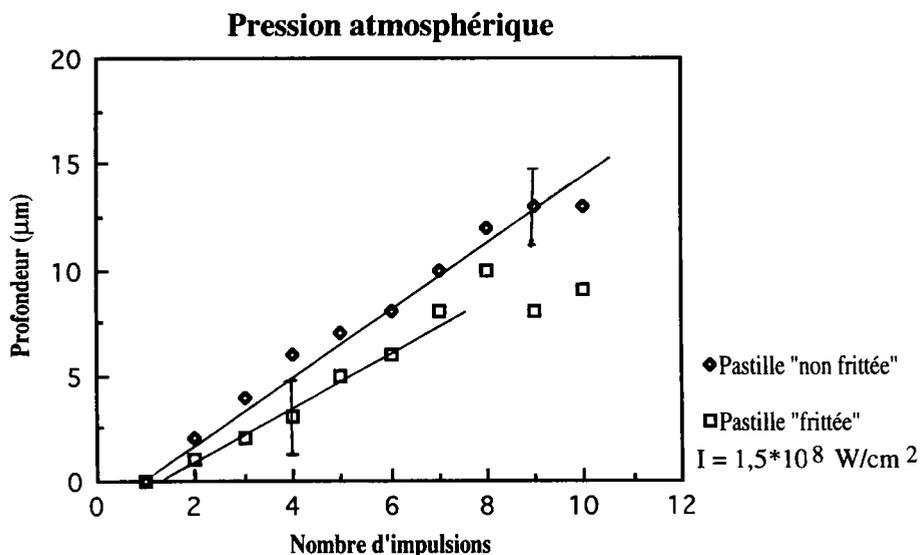


Figure 3.1 : Effet du “frittage” sur la profondeur d'ablation à pression atmosphérique (air ambiant) - Fréquence d'impulsion = 1 Hz

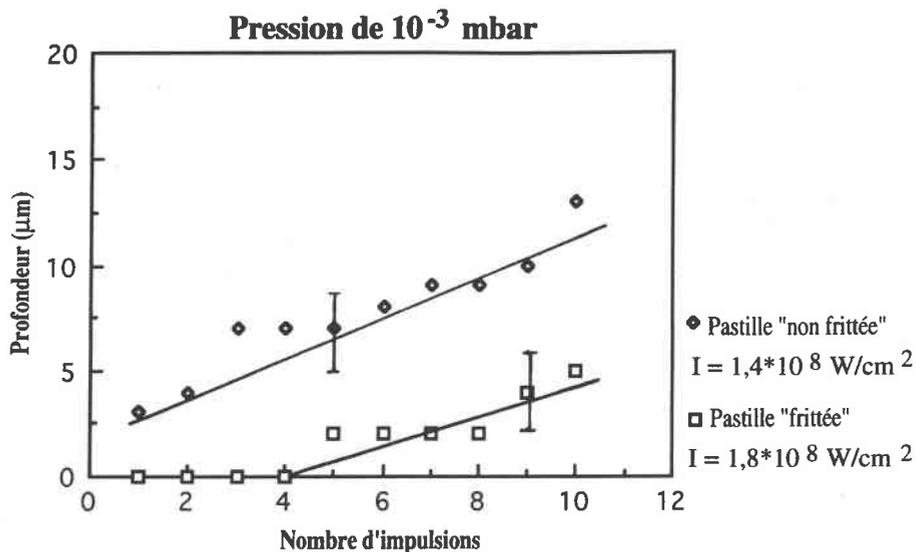
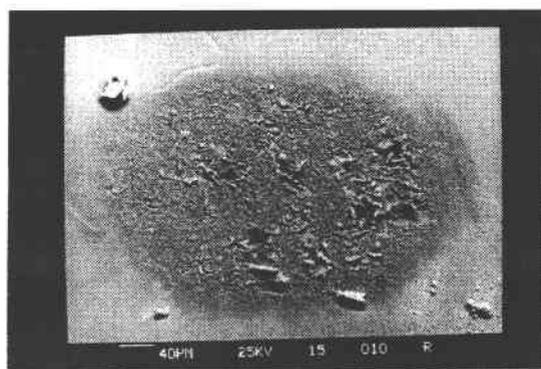
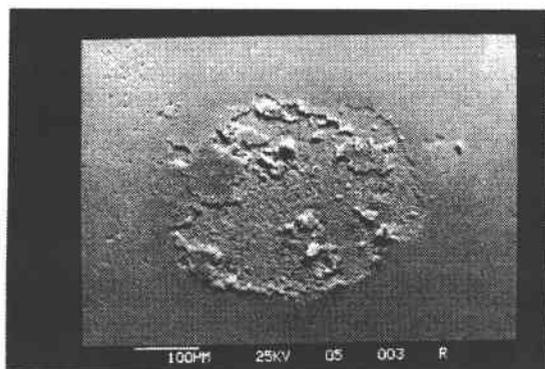


Figure 3.2 : Effet du “frittage” sur la profondeur d’ablation à une pression de 10^{-3} mbar (air ambiant résiduel) - Fréquence d’impulsion = 1 Hz

Cette constatation est également observable d’après les clichés 3.1 et 3.2 pris au MEB.



Cliché 3.1 : Pastille “non frittée”

Cliché 3.2 : Pastille “frittée”

Conditions expérimentales : $I = 5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, 5 impulsions laser, $P = 10^{-3}$ mbar.

D’après le cliché 3.1, on constate que la partie ablatée pour une cible non “frittée” ne correspond pas au profil de celui de la zone irradiée par le faisceau laser. L’ablation s’effectue par éclatement de la matière. Ceci n’est pas observable sur le cliché 3.2 où la zone d’impact est plus régulière et uniforme. Seul quelques endroits présentent de la matière arrachée.

L’ablation de la cible semble donc s’effectuer de manière moins explosive lorsque le matériau a été “fritté” ; ces conditions sont ainsi plus favorables à l’obtention d’un film uniforme et d’une topographie régulière. Par ce biais, le nombre de particules

éjectées de la cible venant s'incruster dans le film est limité. D'après Sankur et Cheung, l'incorporation de particules dans le film serait la cause majeure de la dégradation de ses propriétés. Le principal phénomène qui génère ces particules serait l'expulsion de poudres solides ou de gouttelettes fondues provenant de la zone d'évaporation [65, 66]. En modulant les paramètres expérimentaux (irradiance, fréquence des impulsions, rotation de la cible), le matériau (frittage, surface plane), et en utilisant des moyens complémentaires tels qu'un champ électrostatique, un deuxième laser, des sources liquides, etc..., il est possible de réduire très fortement le nombre de ces particules [65].

1.1.2 Effet de la pression

Sur la figure 3.3, nous observons sans ambiguïté que l'ablation est plus performante à l'air ambiant sous pression atmosphérique que sous vide ($P = 10^{-3}$ mbar). La vitesse d'ablation est déterminée sur la profondeur induite par 5 impulsions puis ramenée à une impulsion.

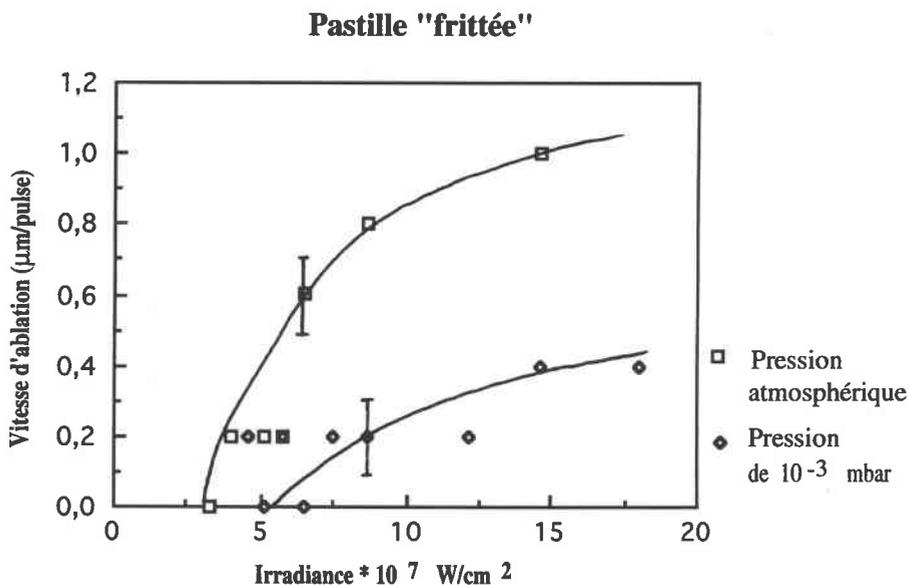


Figure 3.3 : Effet de la pression en atmosphère résiduelle d'air sur la profondeur d'ablation

Si on émet l'hypothèse que les interactions entre le laser et l'arsénure de gallium (GaAs) sont similaires à celles entre le laser et TiO_2 , ce résultat concorderait bien avec celui décrit par V. Granier [148]. Il indique que pour des fluences inférieures à 200 mJ/cm^2 (soit une irradiance de $1 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$) à 193 nm , la profondeur d'ablation de GaAs est plus importante lorsque l'ablation est réalisée à l'air que si elle est réalisée dans le vide. La zone irradiée à basse fluence résulte d'une oxydation de GaAs suivie de l'ablation du matériau oxydé. Pour les fluences supérieures à 250 mJ/cm^2

($I=1,25 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$), l'état de surface après ablation indique qu'il y a fusion de la surface pendant l'absorption de l'impulsion laser. La pression atmosphérique est également une source d'apport en oxygène qui favorise le processus de paires électron-trou comme l'indiquent Itoh et Nakayama [82] et donc favoriserait l'ablation de TiO_2 . Par ce biais, nous pouvons déjà affirmer l'intérêt d'apporter de l'oxygène au cours de l'ablation si nous voulons conserver la stoechiométrie de TiO_2 . Cependant, pour éviter toute éjection et dépôt indésirables, et également obtenir un film mince avec un coefficient de rugosité très faible, une pression faible ($< 10^{-5} \text{ mbar}$) est maintenue dans l'enceinte d'ablation.

1.1.3 Effet de l'irradiance

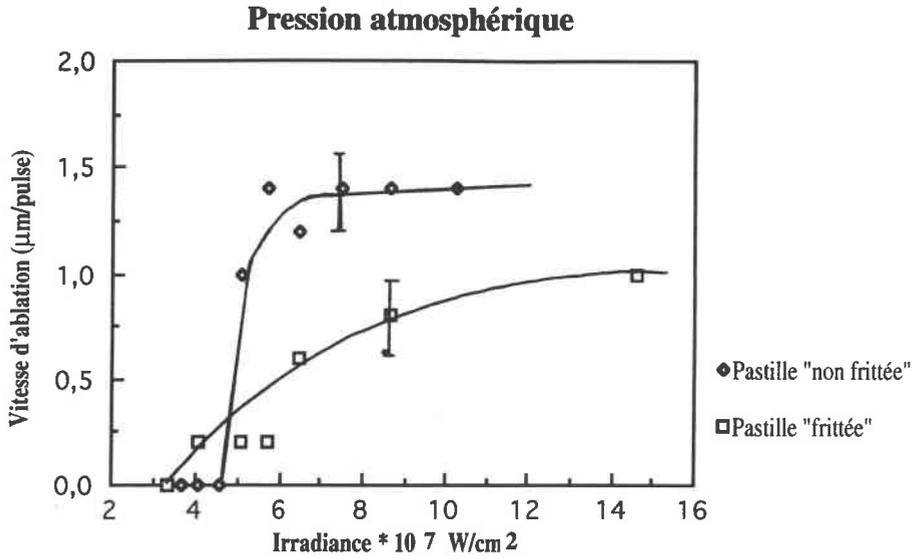
Dans le chapitre 2, nous avons décrit succinctement le modèle développé par Itoh et Nakayama permettant d'expliquer l'ablation de composés non métalliques lorsqu'ils sont soumis à un effet photolytique. Ces auteurs ont montré qu'au seuil d'ablation de TiO_2 , l'éjection des atomes et des ions est caractérisée par une vitesse de distribution non maxwellienne. Celle-ci se caractérise par la fonction suivante :

$$f(v) = v^3 \exp(-mv^2/2kT_{\text{eff}})$$

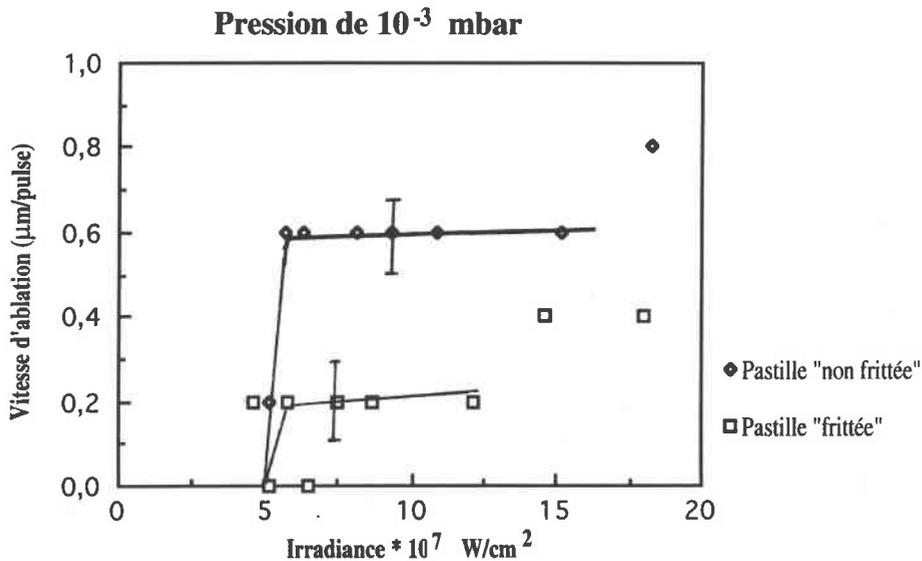
où m est la masse des particules éjectées, v est la vitesse des particules, T_{eff} est la température effective et k est la constante de Boltzmann.

Ces résultats indiqueraient que le processus au seuil d'ablation ne correspond pas à un effet thermique mais à un effet de plasma électron-trou. Ce mécanisme proposé par Itoh et Nakayama [82, 85] n'est applicable qu'à faible fluence du laser estimé au seuil d'ablation du matériau. D'après les analyses de Nakayama, réalisées à l'aide d'un laser à azote ($\tau = 10\text{ns}$), le seuil d'ablation de TiO_2 (à 500K) serait de $0,03 \text{ J/cm}^2$ ($3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$) à la longueur d'onde de 337 nm [85].

Une étude réalisée à l'aide du microscope optique a permis d'estimer la profondeur d'ablation de TiO_2 en fonction de l'irradiance. Les différentes valeurs de l'irradiance (cf chap. 2) sont obtenues en défocalisant le faisceau d'un laser excimère ArF (193 nm, $\tau = 25 \text{ ns}$). Pour accroître la précision, nous avons mesuré la profondeur, non pas après une impulsion laser (comme le suggère certain auteur [148] mais après cinq impulsions lasers et ceci en fonction de l'irradiance. Les résultats de l'expérience sont présentés sur les diagrammes des figures 3.4 et 3.5. Ces données permettent également de constater l'effet important du frittage de la cible que nous avons décrit précédemment.



Figures 3.4 : Effet de la vitesse d'ablation (déterminée sur 5 impacts laser) en fonction de l'irradiance à pression atmosphérique



Figures 3.5 : Effet de la vitesse d'ablation (déterminée sur 5 impacts laser) en fonction de l'irradiance sous une pression de 10^{-3} mbar

A pression atmosphérique, la profondeur d'ablation est accrue fortement lorsque l'irradiance augmente jusqu'à environ 10^8 W/cm^2 . Pour des irradiances plus élevées, la quantité de matière éjectée se stabilise. Sous vide, la profondeur d'ablation est difficilement observable. Il faut noter que dans ces conditions (sous vide) l'effet de phototropie (coloration du matériau), que nous avons décrit au chapitre 1, vient perturber la mesure par le fait qu'il empêche une bonne visualisation de la netteté à l'intérieur de l'impact. Rappelons que la mesure de la profondeur de l'impact est

obtenue par comparaison de la valeur lue sur la vis micrométrique lorsque la mise au point est réalisée au bord du trou et de celle obtenue au fond de l'impact laser.

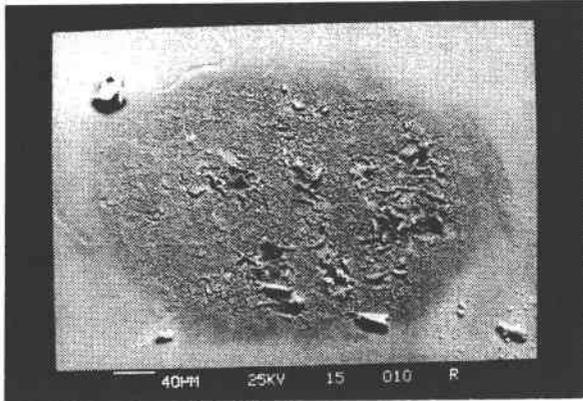
Le seuil minimal pour lequel il est possible d'observer une ablation de TiO_2 se situe aux environs de $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$. Ce seuil peut s'expliquer par une transformation de la cible après quelques impulsions due à une photoconduction augmentant l'absorption du matériau. Cette valeur de $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ est bien au dessus du seuil d'ablation de $3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ ($0,03 \text{ J/cm}^2$) reporté par Nakayama à 337 nm [85]. Notons, qu'une observation similaire par microscopie optique a été réalisée par Shinn & al. [149] sur l'ablation du silicium. Leur résultat est similaire au nôtre à savoir un seuil d'ablation d'un facteur dix fois supérieur à celui déterminé par d'autres auteurs.

Cette valeur de $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, déterminant le seuil d'ablation de TiO_2 , serait donc surestimée dans le cas où la mesure est effectuée par microscope optique. Celui-ci, par manque de précision, ne permet pas d'évaluer la profondeur de matière ablatée lorsque celle-ci est très inférieure au micromètre. De plus, la caractéristique même du matériau (coloration du matériau) peut induire des erreurs d'estimation de la profondeur.

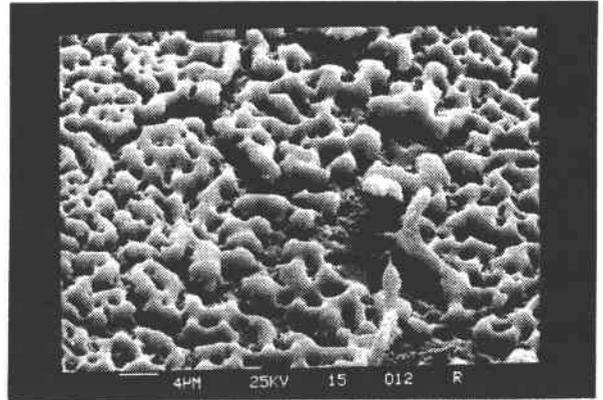
On peut observer sur les clichés 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5, l'effet de cinq impulsions laser sur une pastille "frittée" pour une pression de 10^{-3} mbar à deux irradiances différentes.

A basse densité de photons : $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ (cliché 3.2); on observe une modification de la surface avec quelques particules éjectées. Le cliché 3.3 montre l'état de la surface affectée à un plus fort grandissement. La zone irradiée présente de la matière fondue non homogène, ce qui indique une température atteinte en surface voisine de la température de fusion.

A une densité de photons plus élevée : $1,8 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ (cliché 3.4), la zone affectée est plus marquée. On distingue une pellicule de matière fondue non entièrement détachée (cliché 3.5). La température atteinte par le matériau serait dans ce cas nettement supérieure à la température de fusion. Dans ces conditions, à haute énergie, il semble que le processus d'ablation soit plutôt de type thermique, conformément aux travaux de Rothschild [150] et de Namiki [94] qui ont observé un phénomène similaire sur les composés semi-conducteurs (GaAs par exemple). Les auteurs concluent à un mécanisme qui combine les procédés thermique et photolytique.

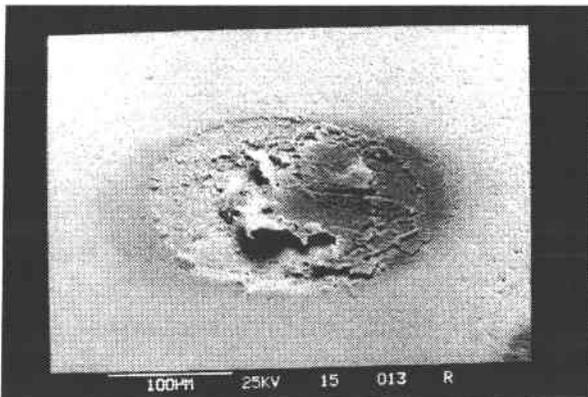


Cliché 3.2

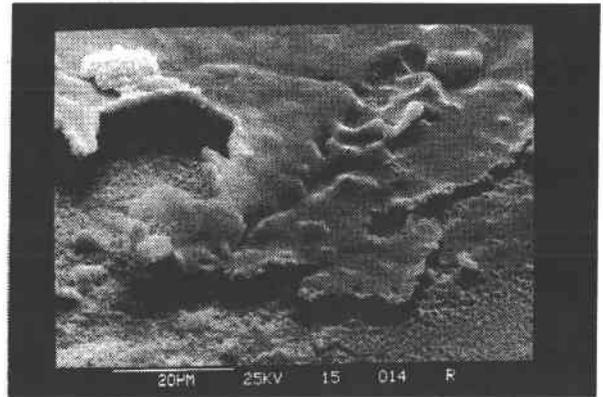


Cliché 3.3

$$I = 5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$$



Cliché 3.4



Cliché 3.5

$$I = 1,8 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$$

1.1.4 Effet du nombre d'impulsions laser

La figure 3.6 illustre l'évolution de la profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions laser pour une pastille de TiO_2 frittée sous pression atmosphérique et sous vide pour une irradiance voisine de $7 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$.

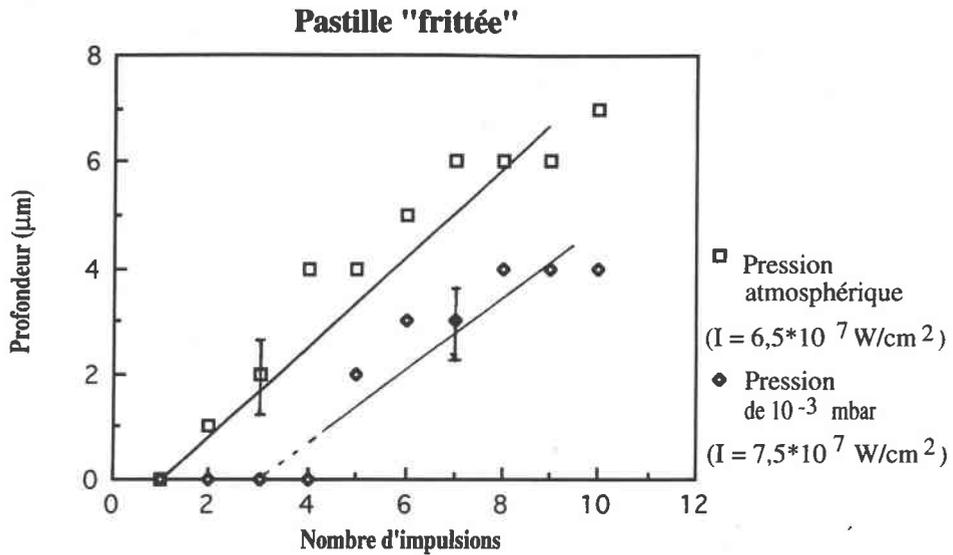
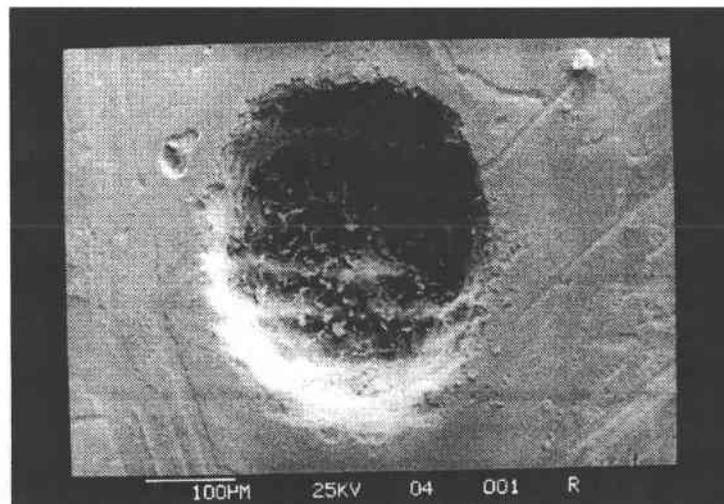


Figure 3.6 : Effet du nombre d'impulsions sur la profondeur d'ablation -
Fréquence d'impulsions = 1 Hz

On peut constater, aux erreurs expérimentales près et pour les premières impulsions que la courbe représentant la quantité de matière éjectée semble linéaire en fonction du nombre d'impulsions à la pression atmosphérique. La vitesse d'ablation à cette pression est ici de $0,7\mu\text{m}/\text{impulsion}$ et à 10^{-3} mbar, elle est d'environ $0,5\mu\text{m}/\text{impulsion}$. Mais il est certain que la profondeur d'ablation diminue au fur et à mesure que le nombre d'impacts s'accroît car la fusion de surface modifie les propriétés du matériau. Ceci est illustré sur le cliché 3.6 réalisé au MEB, qui représente un trou sur une cible TiO_2 "frittée" et qui a été formé après 200 impacts par le laser ArF (193 nm), à un taux de répétition de 2 Hz et une irradiance de $6,5 \times 10^7 \text{ W}/\text{cm}^2$ à la pression atmosphérique.



Cliché 3.6 : Trou provoqué par 200 impacts laser à pression atmosphérique sur une
cible TiO_2 "frittée" ($I = 6,5 \times 10^7 \text{ W}/\text{cm}^2$)

Dans ces conditions, on obtiendrait une vitesse d'ablation de $0,4 \mu\text{m}/\text{impulsion}$ (valeur moyenne obtenue sur 200 impacts). Le diamètre de l'impact reste constant quel que soit le nombre d'impulsions, ce qui est cohérent avec les processus d'ablation énoncés précédemment : effet thermique couplé à un effet photochimique.

1.1.5 Effet de la longueur d'onde

En utilisant des longueurs d'onde égales à 266 nm ($4,6 \text{ eV}$) et 193 nm ($6,4 \text{ eV}$), aucune différence sur l'ablation de TiO_2 n'a été observée. Les films de TiO_2 seront donc réalisés de préférence avec le laser Nd-YAG car son usage est plus pratique et moins onéreux par rapport au laser excimère qui nécessite des gaz coûteux.

L'absorption de la lumière par des composés semi-conducteurs et diélectriques est fortement liée à la longueur d'onde. Cette dépendance émane de nombreux mécanismes d'absorption : transitions dans le band-gap, vibrations du réseau, centres d'impuretés. L'absorption peut également être augmentée par la présence de rugosité à la surface de l'échantillon qui favorise la diffusion de la lumière [66].

L'absorption de TiO_2 est fortement accrue aux courtes longueurs d'onde. D'après le graphe de la figure 3.7 [107], indiquant la transmittance en fonction de la longueur d'onde, l'absorption de TiO_2 croît exponentiellement à partir de 400 nm .

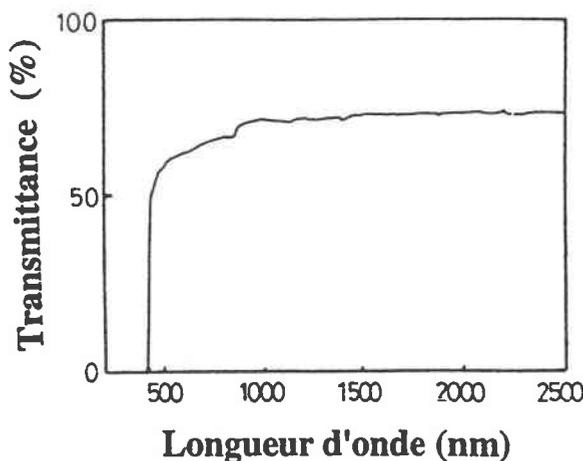


Figure 3.7 : Spectre de transmission de TiO_2 d'après [107]

Nous nous sommes donc essentiellement attachés à observer l'ablation de TiO_2 pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm .

1.2. Les films d'oxyde de titane sur PET

Un petit rappel sur quelques résultats connus de réalisations de films d'oxyde de titane obtenu sous différentes conditions est proposé ci-après :

Lors de la réalisation de films d'oxyde de titane, Howson & al. [22], en utilisant la technique de pulvérisation assistée par cathode magnétron rf, ont utilisé comme éléments de la cible : Ti métallique, TiO et TiO₂, en présence d'oxygène. L'indice de réfraction du film obtenu, déterminé par ellipsométrie à 633 nm, est plus élevé en utilisant une cible de titane métallique (2,5) comparativement à l'oxyde de titane TiO (2,4) ou l'oxyde de titane TiO₂ (2,3). L'oxygène dans la chambre d'évaporation réagirait plus facilement avec l'atome de titane (espèce de mobilité plus grande à la surface du film) pour former un film stoechiométrique qu'avec la molécule TiO provenant de TiO et TiO₂. Les auteurs en déduisent qu'il est préférable d'ablater une cible métallique en présence d'oxygène pour obtenir un film stoechiométrique.

Par la technique LAD (Laser Ablation Deposition) à 1064 nm, Sankur et Cheung [65] ont montré que l'irradiation de TiO₂ conduit à un film non stoechiométrique résultant d'une perte en oxygène ; la non stoechiométrie peut être limitée en maintenant une pression résiduelle en oxygène dans l'enceinte de 10⁻⁴ Torr durant le dépôt. Dai & al. [151], en utilisant également cette technique à la longueur d'onde de 532 nm, ont obtenu un film d'oxyde de titane TiO_x de composition proche de la stoechiométrie (x voisin de 2) en irradiant une cible TiO₂ sans apport d'oxygène. L'explication proposée est la suivante : les espèces évaporées de la cible TiO₂ seraient principalement des agrégats Ti-O et des atomes Ti, O. Ces derniers se condensent sur le substrat avec une composition quasiment congruente. Avec une cible de titane métallique, seul l'oxygène résiduel réagirait avec les espèces évaporées qui sont majoritairement des atomes neutres Ti.

1.2.1 Mise en oeuvre des films

De nombreux paramètres sont à prendre en compte lors de la réalisation des films. C'est pourquoi, nous avons réalisé un plan d'expériences afin de mieux préciser les paramètres importants pour l'obtention d'un film homogène. Les variables choisies ont été les suivantes :

Nous avons fixé la longueur d'onde à 266 nm car l'absorption à cette longueur d'onde est importante et qu'aucune différence n'a été observée entre 266 et 193 nm pour l'absorption de TiO₂. De plus, son énergie (4,66 eV) est plus proche de la largeur de la bande interdite (Band-gap) de TiO₂ (3eV). La cible TiO₂ de forme anatase est utilisée uniquement après frittage (à 750°C pendant 6 heures). La pression de travail est

imposée par le dispositif instrumental (vide primaire, vide secondaire) et l'irradiance se situe entre $1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ et $3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$. A $1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, nous nous situons à la limite de dépôt d'un film qui correspond à une coloration bleue et que nous détaillerons par la suite. L'irradiance de $3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ correspond à la puissance maximale délivrée par le laser (après focalisation du faisceau). Le temps d'impulsion du laser est de 6 ns avec une fréquence d'impulsions de 10 Hz. En fixant la longueur d'onde et en utilisant uniquement une cible "frittée", le nombre de variables est de quatre : Pression, Distance Cible-Substrat, Irradiance et Durée de l'expérience.

Description des manipulations :

Les valeurs extrêmes ont été fixées comme suit:

	Variables	Maximum	Minimum	Intermédiaire
1	Pression	10^{-3} mbar	10^{-6} mbar	10^{-3} mbar à 10^{-6} mbar
2	Distance cible-substrat	1 cm	3 cm	2 cm
3	Irradiance	$2,2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	$1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	$9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$
4	Durée	3 heures	1 heure	2 heures

En fonction de ces variables, nous avons effectué les huit expériences décrites dans le tableau 3.1, puis quatre expériences identiques (correspondant au point central) avec des valeurs de pression, de distance, d'énergie et de temps intermédiaires (tableau 3.1).

Expérience	Pression	Distance	Irradiance	Temps
1	10^{-3} mbar	1 cm	$2,2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	3 heures
2	10^{-3} mbar	1 cm	$1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	1 heure
3	10^{-3} mbar	3 cm	$2,2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	1 heure
4	10^{-3} mbar	3 cm	$1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	3 heures
5	10^{-6} mbar	1 cm	$2,2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	1 heure
6	10^{-6} mbar	1 cm	$1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	3 heures
7	10^{-6} mbar	3 cm	$2,2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	3 heures
8	10^{-6} mbar	3 cm	$1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	1 heure
9 - 10 11 - 12	10^{-3} mbar à 10^{-6} mbar	2 cm	$9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$	2 heures

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales

Rappelons que le film d'oxyde de titane n'absorbe pas dans la gamme du visible lorsqu'il est stoechiométrique. Une faible déficience en oxygène dans le film provoque une modification des bandes d'absorption ce qui se traduit par une coloration bleue [152]. Cette coloration plus ou moins intense est généralement observée au cours de nos expériences, ce qui atteste la présence d'un film d'oxyde de titane. Ce critère est donc l'une des réponses que nous nous sommes définies. Les autres réponses attendues sont : l'homogénéité du film, une faible rugosité et des particules présentes en très faibles quantités voire inexistantes. Les critères discriminatoires sont essentiellement la présence de particules importantes et l'absence de coloration bleue.

1.2.2 Topographie des films

La visualisation des films est réalisée par microscopie optique. Ceci nous permet d'observer rapidement l'aspect du film. Les résultats sont décrits dans le tableau 3.2.

Expériences	Morphologie optique
7	Très homogène, quelques particules PET affecté thermiquement Trou visible dans le film
9 - 10 11 - 12	Homogène, particules non visibles Trou visible dans le film
1 *	Forte densité de particules, non homogènes Taille des particules ≤ 1 à 4 micromètres
5	Forte densité de particules, non homogènes, agglomérées, très concentrées au centre et se dispersent sur les côtés
2	Particules importantes
6	Particules de 4 à 10 micromètres
4	Peu de particules, 4 à 10 micromètres
3 *	Pas de particules
8	Très peu de particules, 4 à 6 micromètres

Tableau 3.2 : Observations des films TiO₂/PET par microscopie optique

* Films de coloration jaune provenant d'une pollution au carbone ou plus probablement d'un effet thermique sur le PET.

D'après ces premiers résultats, nous constatons la présence d'une coloration bleue intense pour une pression $P \leq 10^{-5}$ mbar et une irradiance $I > 1,4 \times 10^8$ W/cm² (expériences n° 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Le nombre de particules diminue pour une

distance $d \geq 2$ cm. Les films présentant au mieux les caractéristiques requises sont ceux correspondant aux paramètres intermédiaires (expériences : 9 - 10 - 11 - 12).

Etant donné que l'énergie à fournir est étroitement liée à la distance cible-substrat, nous avons fait varier l'irradiance en gardant les mêmes paramètres que ceux des 4 expériences identiques (9-10-11-12) afin de déterminer le seuil d'apparition d'un film homogène. La variation de l'irradiance en fonction des expériences est donnée dans le tableau 3.3.

Expériences	Irradiances
13	2×10^8 W/cm ²
14	$2,2 \times 10^8$ W/cm ²
15	$3,8 \times 10^8$ W/cm ²
9 - 10 - 11 - 12	9×10^8 W/cm ²
16	1×10^9 W/cm ²

Tableau 3.3 : Variation de l'irradiance

A une irradiance de $3,8 \times 10^8$ W/cm², il apparaît une zone centrale circulaire de 3 mm de diamètre, de couleur bleu gris et homogène. Cet effet, comme l'indique l'étude faite ultérieurement par microscopie électronique à balayage (MEB), est à associer à la formation d'un film homogène. Pour parfaire nos résultats, nous nous sommes basés sur les observations faites au MEB.

i) Etude par microscopie électronique à balayage :

D'après les clichés MEB obtenus, la morphologie des films se différencie en fonction de la modification des facteurs suivants : pression et distance cible-substrat.

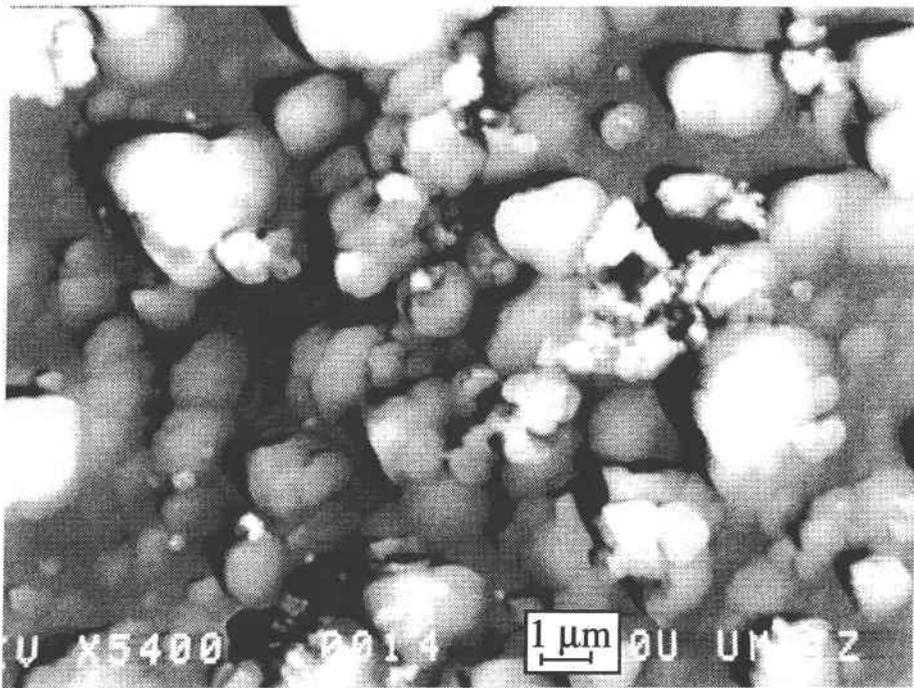
- Pour des pressions supérieures à 10^{-5} mbar et des distances cible/substrat inférieures ou égales à 1 cm, le film est formé par de grosses particules de 2 à 10 μ m de diamètre. Le dépôt n'est pas homogène et présente une rugosité élevée (voir cliché 3.7 - expérience 1).

- En diminuant la pression, la taille des particules diminue pour devenir inférieure au micromètre mais le nombre de particules reste encore élevé (voir cliché 3.8 - expérience 5).

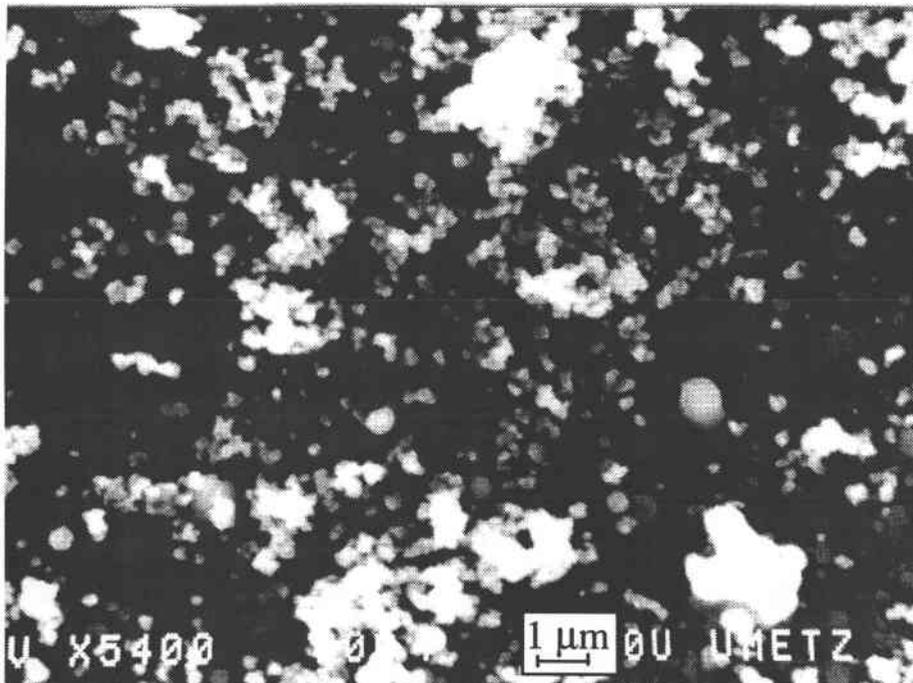
- En gardant une pression faible mais en augmentant la distance cible/substrat, le nombre de particules diminue fortement comme décrit ci-après:

Pour des pressions inférieures à 10^{-5} mbar et une distance cible-substrat égale ou supérieure à 2 cm, nous observons une surface lisse avec la présence de particules de formes grossières ou sphériques (cliché 3.9 - expérience 12). Ces particules proviendraient, soit de la pulvérisation de la cible (matière projetée), soit d'un effet

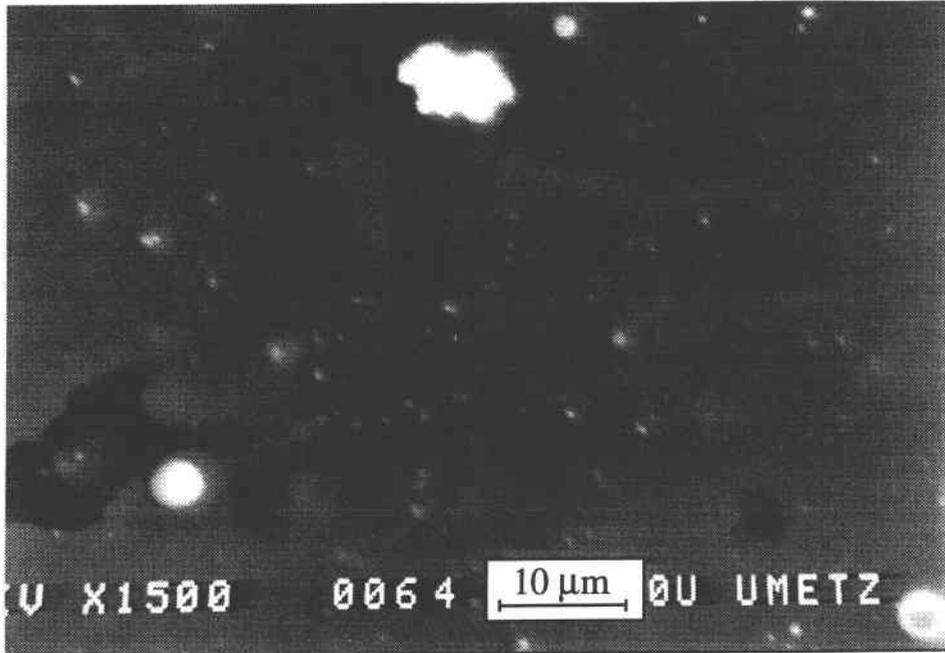
thermique (matière en fusion) suivi d'une projection. Ce phénomène a été observé et décrit par Cheung & Sankur [66]. Les films présentent également des trous de formes irrégulières (caractérisés par des zones sombres), ce qui traduit une certaine porosité.



Cliché 3.7 : Cliché MEB - expérience 1



Cliché 3.8 : Cliché MEB - expérience 5



Cliché 3.9 : Cliché MEB - expérience 12

L'analyse par microsonde X est réalisée ponctuellement sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ à différents endroits du film issu de l'expérience 12 (cliché 3.9). Les valeurs décrites dans le tableau 3.4 nous indiquent qu'il y a bien formation d'un film avec la présence de quelques trous où le carbone est détecté en forte concentration alors que l'oxygène y est en quantité moindre et où le titane est quasiment inexistant (la valeur de 0,07 % de titane étant la limite de détection).

Analyse ponctuelle d'un film TiO ₂ /PET (n°12)	% Ti	% O	% C
sur le film sans particules	1,59	18,02	79,78
particules sphériques	3,14	21,5	74,65
autres particules (grossières)	6,92	33,05	59,31
zone sombre	0,07	13,23	86,31

Tableau 3.4 : Analyse par microsonde X d'un film d'oxyde de titane déposé sur le PET
- Les différentes zones se rapportent à l'observation faite au préalable par MEB
(voir cliché 3.9)

La présence du carbone et de l'oxygène provient de l'analyse simultanée du film et du PET. La formation de ces trous est due à une décohésion du film à l'interface sous

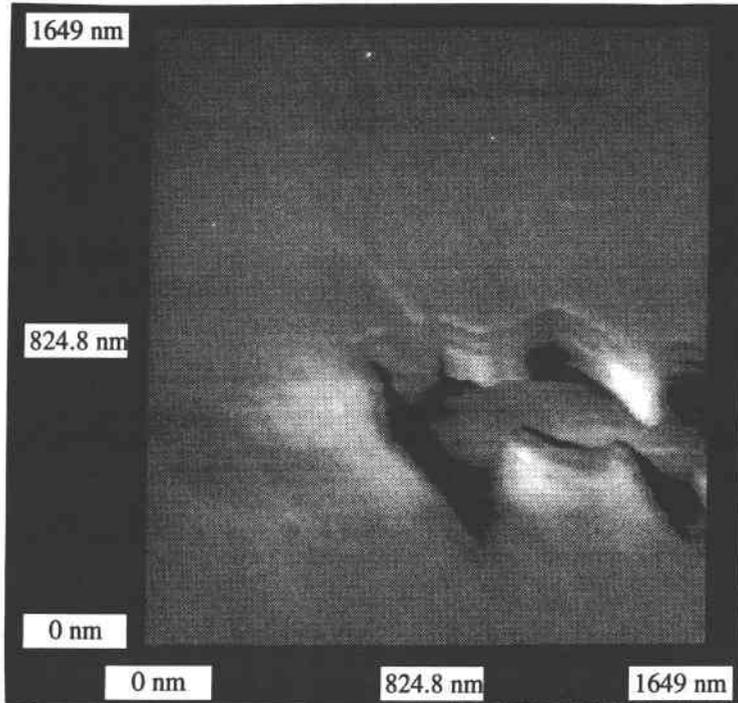
l'effet de contraintes mécaniques ou plus probablement à un décollement des particules présentes à la surface et peu adhérentes sur le polymère.

L'examen des films au MEB ayant été réalisé sans métallisation, cela nous permet de constater préalablement la présence du film ou non sur le polymère isolant. En effet, le fait d'obtenir une conductivité électrique (absence de phénomène de charge lors de l'irradiation électronique) indique la présence d'un film conducteur qui proviendrait de la non stoechiométrie du film d'oxyde de titane. Les films issus des expériences 13 et 14 n'ont pu être visualisés car ils induisaient un effet de charge important lors de leur analyse au MEB. De plus, l'analyse par microsonde X effectuée sur l'échantillon 13 ne donne que 0,11% de titane, ce qui indiquerait que le film d'oxyde de titane est en épaisseur limitée (conduction insuffisante). Ces résultats donnent, d'après les conditions expérimentales utilisées, la limite de formation d'un film d'oxyde de titane pour une irradiance comprise entre 2 et 4×10^8 W/cm².

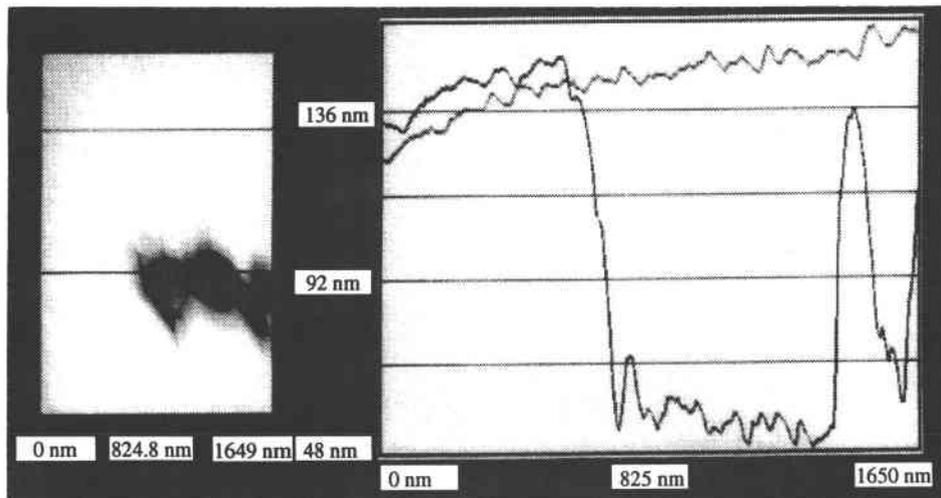
Cette étude au MEB nous confirme les observations faites au microscope optique. Il se forme, en effet, un film d'oxyde de titane avec peu de particules lorsque la pression est inférieure à 10^{-5} mbar, la distance cible/substrat est supérieure ou égale à 2 cm et lorsqu'une irradiance supérieure à 2×10^8 W/cm² est appliquée. Ces conditions nous permettent ainsi d'obtenir un film de bonne homogénéité ainsi qu'une rugosité faible.

ii) Etude par microscopie à force atomique (AFM):

L'analyse topographique de la surface des films (expérience 12) obtenus par microscopie à force atomique (AFM) (clichés 3.10 et 3.11) permet d'estimer à 50 Å la rugosité de la "surface lisse" et de déterminer l'épaisseur du film en observant le profil d'un trou de celui-ci. Nous considérons que la visualisation du trou (cliché 3.10) est représentatif du polymère se situant sous le film comme l'indiquent les résultats obtenus par microsonde X. Par contre, la visualisation "d'escaliers" ou "de couches successives" au bord du trou n'est pas représentative de la morphologie du film à cet endroit mais serait inhérent au système d'analyse. Le changement de la dénivellation dû à la présence du cratère est trop brusque pour que la sonde puisse détecter immédiatement une telle variation lors de son déplacement à la surface de l'échantillon. Ce manque de résolution se traduit par des amortissements successifs et donc des effets "d'escaliers" que l'on peut observer au bord du trou sur le cliché 3.10.



Cliché 3.10 : Cliché AFM d'un film TiO₂/PET (expérience 12)
- Surface 1649×1649 nm



Cliché 3.11 : Profil AFM d'un film TiO₂/PET (expérience 12) dans une zone
présentant un trou - épaisseur du film : 1300Å

Lors de l'analyse par diffraction des rayons X par la méthode de Debye-Scherrer, nous avons pu constater que les films TiO₂/PET étaient amorphes. Ceci ne semble pas surprenant dans la mesure où le substrat est maintenu à basse température (température ambiante) ce qui n'est pas favorable à une bonne cristallisation. Une étude complémentaire pour confirmer nos dires est réalisée par la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante. Cette technique, qui est plus adaptée pour l'analyse des films minces et qui aurait pu confirmer l'épaisseur du film obtenue par AFM, n'a pas pu

être effectuée car l'échantillon présentait une surface insuffisamment plane pour permettre son analyse.

Nous avons procédé alors à l'analyse d'un film TiO_2 déposé sur silicium (dont les conditions expérimentales sont décrites dans le tableau 3.5 ci-après). Le film est amorphe et présente une épaisseur de 280Å environ. Cette valeur est confirmée par nos mesures ellipsométriques (240Å environ). Les conditions de dépôt du film d'oxyde de titane sur le silicium sont différentes de celles utilisées pour le film d'oxyde de titane déposé sur le PET (expérience 12). D'après l'irradiance utilisée, nous serions normalement en dessous du seuil de formation d'un film homogène mais la durée de l'expérience, qui est très supérieure à celles utilisées précédemment avec une fréquence d'impulsion réduite, induit tout de même la formation d'un film mais d'épaisseur nettement plus faible. La vitesse de dépôt dans ces conditions est d'environ 4×10^{-3} Å/impulsion, ce qui est très faible comparé au 2Å/impulsion obtenu par Dai & al. [151]. Pour le film (TiO_2/PET) issu de l'expérience 12 dont l'épaisseur déterminée par AFM est de 1300Å, nous obtenons une vitesse de dépôt de 18×10^{-3} Å/impulsion. Cette vitesse de dépôt sur le PET reste assez faible mais de valeur comparable à celle obtenue sur le silicium.

L'indice de réfraction déterminé par ellipsométrie pour le film d'oxyde de titane sur silicium est de 2,2. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Howson & al. par la technique de pulvérisation assistée par cathode magnétron rf [22] mais nettement inférieure à l'indice de TiO_2 cristallin qui est de 2,5. Ceci serait dû au caractère amorphe de nos films qui provoque une baisse sensible de l'indice de réfraction [26].

1.2.3 Composition chimique des films

Dans ce travail, nous avons choisi les conditions de dépôt suivantes: longueur d'onde : 266 nm; irradiance comprise entre 10^8 à 10^9 W/cm² ; distance cible-substrat de 2 à 3 cm. Nous avons résumé dans le tableau 3.5 les principales données expérimentales concernant les films d'oxyde de titane réalisés. Un dépôt d'or a été également effectué dans certains cas sur le film d'oxyde de titane (échantillon 4) afin de le protéger des contaminations de l'atmosphère ambiante. L'analyse des échantillons est effectuée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par microsonde laser LAMMA.

Echantillon N°	TiO ₂ /Si (1)	TiO ₂ /PET (2)	TiO ₂ /PET (3)	Au/TiO ₂ /PET (4)
Substrat	Si	PET 12 μm	PET 12 μm	PET 12 μm
Longueur d'onde du laser	266 nm	266 nm	266 nm	266 nm
Temps d'impulsion	6 ns	6 ns	6 ns	6 ns
Fréquence	2 Hz	2 Hz	10 Hz	10 Hz
Pression	10 ⁻⁶ mbar	10 ⁻⁶ mbar	10 ⁻⁶ mbar	10 ⁻⁶ mbar
Distance cible-substrat	3 cm	3 cm	2 cm	2 cm
Durée de l'expérience	9 heures	9 heures	2 heures	2heures (TiO ₂) 1 heure (Au)
Irradiance	1,5×10 ⁸ W/cm ²	2,3×10 ⁸ W/cm ²	9×10 ⁸ W/cm ²	4×10 ⁸ W/cm ² (TiO ₂) 8×10 ⁸ W/cm ² (Au)

Tableau 3.5 : Conditions opératoires pour la réalisation de films d'oxyde de titane (échantillons 1, 2, 3, 4)

i) Etude de la composition chimique par XPS

Les échantillons 1 et 3 donnant des résultats similaires à celui de l'échantillon 2, nous avons décrit uniquement l'analyse du film "Oxyde de titane/PET" (échantillon 2) et "Or/Oxyde de titane/PET" (échantillon 4).

Les films d'or doivent être assez fins pour permettre l'analyse de l'oxyde de titane. La profondeur d'échappement des photoélectrons de Au4f est d'environ 1,4 nm [153] ; par conséquent, un film d'or d'environ 1,0 nm induirait une atténuation du signal photoélectronique de Ti2p de l'ordre de 50%.

Les valeurs des énergies de liaison de Ti2p, O1s et C1s pour chaque échantillon analysé sont reportées dans le tableau 3.6 et sont comparées aux valeurs déterminées dans la littérature. L'important déplacement chimique permet de distinguer clairement les composés variés pouvant se former sur nos échantillons.

Références bibliographiques	Ti2p3/2	Ti2p1/2	O1s	C1s	Au4f7/2
TiO ₂ [110,111,154]	458,5 (+/- 0,5) eV	464,2 eV	530,0 eV		
Ti ₂ O ₃ [111]	457,5 eV				
TiO [111]	455,3 eV				
Ti [110,111]	453,8 (+/- 0,2) eV	460,0 eV			
TiC [110]	454,8 eV				
Carbone de contamination [110, 155]				284,6 (+/- 1,0) eV	
Au [110]					84,0 eV
Oxydes standards	Ti2p3/2	Ti2p1/2	O1s	C1s	Au4f7/2
TiO ₂ Après bombardement ionique à l'argon	460,3 eV épaulement à 457 eV	466,1 eV	531,6 eV	286,9 eV	
Ti ₂ O ₃ Après bombardement ionique à l'argon	459,8 eV épaulement à 457 eV				
TiO Après bombardement ionique à l'argon	460,2 eV épaulement à 456,7 eV	465,8 eV	531,7 eV	286,6 eV	
Films d'oxyde de titane	Ti2p3/2	Ti2p1/2	O1s	C1s	Au4f7/2
TiO ₂ /PET (n°2)	459,1 eV	465 eV	530,6 eV	285,6 eV	
Au/TiO ₂ /PET (n°4)	458,6 eV	464,3 eV	530,2 eV	284,2 eV	84,0 eV
Au/TiO ₂ /PET (n°4) après 5 minutes de bombardement ionique	459,0 eV épaulement à 457 eV	464,8 eV	530,6 eV	284,5 eV	84,0 eV

Tableau 3.6 : Niveaux énergétiques du Ti2p3/2, Ti2p1/2 O1s, C1s, Au4f7/2 des échantillons standards et des films d'oxyde de titane

La figure 3.8 illustre le spectre XPS du film d'oxyde de titane déposé sur le PET (échantillon 2).

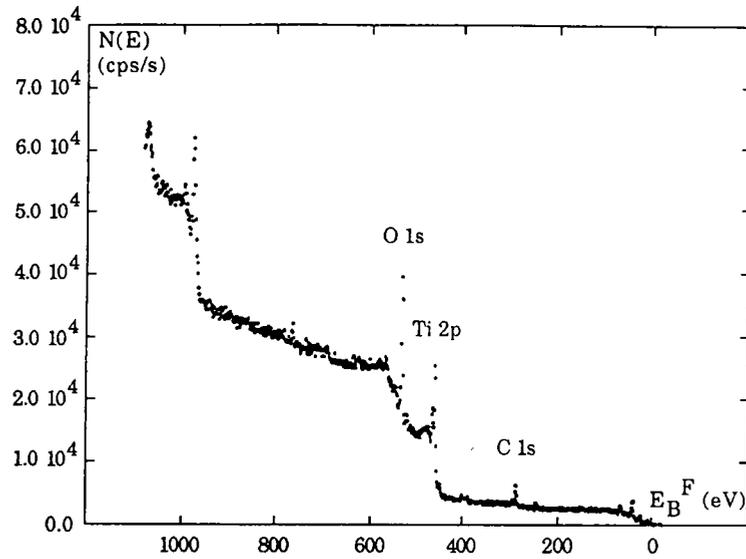


Figure 3.8 : Spectre XPS du film TiO_2/PET (échantillon 2)

La figure 3.9 montre les signaux photoélectroniques de $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ et $\text{C}1s$ de l'oxyde de titane déposé sur le PET (échantillon 2, tableau 3.5).

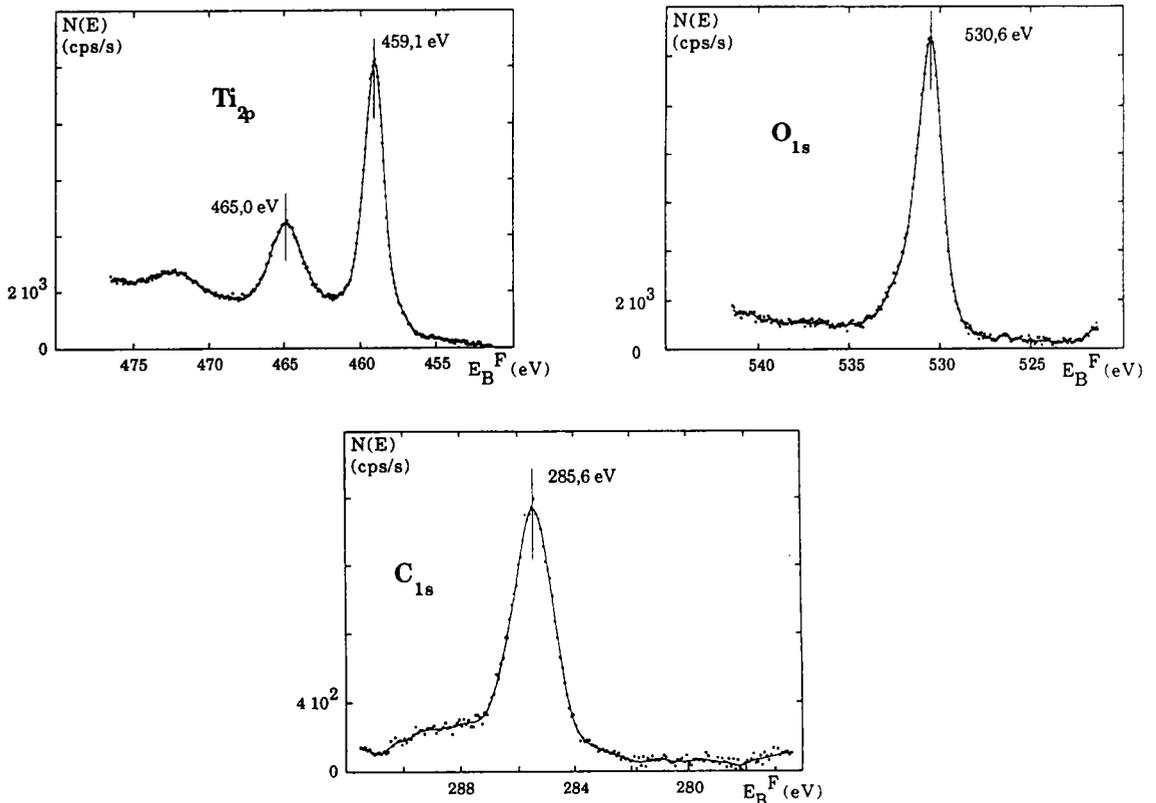


Figure 3.9 : Spectres photoélectroniques $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ du film TiO_2/PET (échantillon 2)

Avant tout, il est à noter que l'énergie de liaison du C1s est supérieure d'environ 1,0 eV aux valeurs usuelles du carbone de contamination ($284,6 \text{ eV} \pm 1,0 \text{ eV}$). Cela est attribué à un certain effet de charge provenant de la faible conductivité électrique de matériaux tels que le PET et l'oxyde de titane. Cependant, cet effet est assez faible en comparaison de l'échantillon TiO_2 pur dont l'effet de charge est plus élevé. Si une correction de 1,0 eV est appliquée, les énergies de liaison pour les niveaux $\text{Ti}2p_{3/2}$ et $\text{O}1s$ sont respectivement égales à 458,1 et 529,6 eV et elles sont en bon accord avec les valeurs reportées pour TiO_2 [110, 111, 154, 155] de $458,5 \pm 0,5$ et 530,0 eV. La stoechiométrie du film peut être déterminée à partir de l'intensité des raies observées sur le spectre, avec l'hypothèse d'avoir un échantillon homogène et en tenant compte des sensibilités respectives des éléments données par Scofield [156]. La formule empirique TiO_3C calculée pour le film d'oxyde de titane (échantillon 2) montre clairement un excès en oxygène et la présence d'une quantité importante de carbone. Mais la composition déterminée à la surface du film est-elle identique à celle se trouvant en volume? En principe, les premières couches atomiques peuvent être nettoyées par bombardement ionique, ce qui donne la possibilité d'analyser les couches inférieures. L'évolution du niveau $\text{Ti}2p$ en fonction de la durée de bombardement ionique (ions Ar^+ , tension : 3 KV, courant d'ionisation : 10 mA) est montrée dans la figure 3.10.

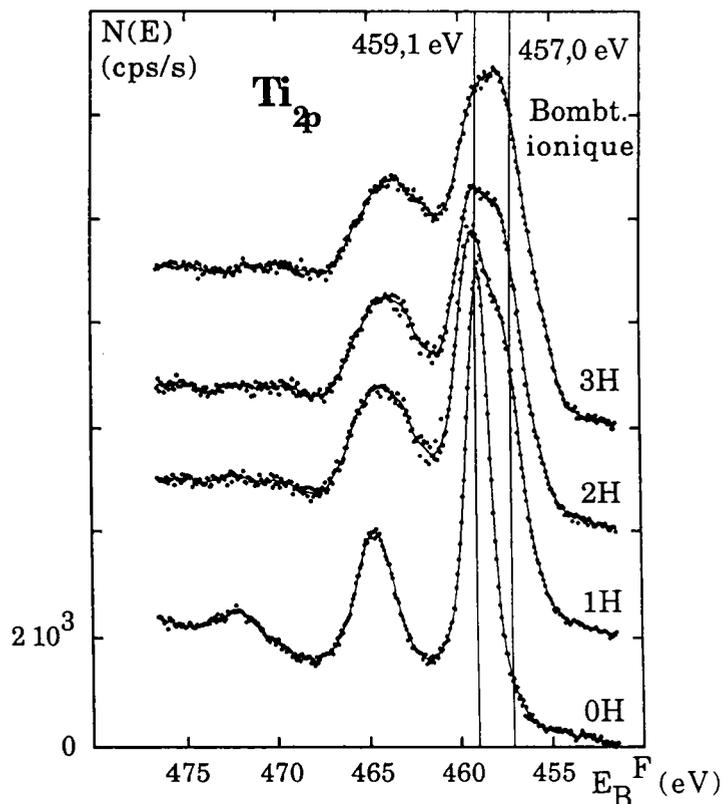


Figure 3.10 : Spectre photoélectronique $\text{Ti}2p$ du film TiO_2/PET (échantillon 2) après bombardement ionique

Après 2 heures de bombardement ionique, un large épaulement de la raie Ti2p est observé. Qualitativement un nouveau composé apparaît à une énergie de liaison de 457,0 eV. Ce composé peut être attribué à Ti_2O_3 en accord avec les références présentées dans le tableau 3.6. Cependant, comme le même composé est observé sur les échantillons TiO_2 pur, il est évident que ce phénomène est dû à une réduction induite par la projection des ions, rendant impossible l'utilisation de ce procédé dans ce cas. Des phénomènes similaires ont été observés par d'autres auteurs [157, 158]. Ils ont évalué l'effet d'une procédure de nettoyage in situ par bombardement ionique d'argon et ont constaté également des changements indésirables (réduction) dans la composition de surface. En raison de cette difficulté, nous avons effectué une protection de nos échantillons par une couche mince chimiquement inactive qui consiste à déposer in situ une couche d'or après la réalisation du film d'oxyde de titane sur le PET.

Les spectres XPS des raies Ti2p, O1s, C1s et Au4f de l'échantillon Au/ TiO_2 /PET (échantillon 4, tableau 3.5) avant bombardement ionique et après seulement 5 mn de bombardement ionique sont donnés dans la figure 3.11.

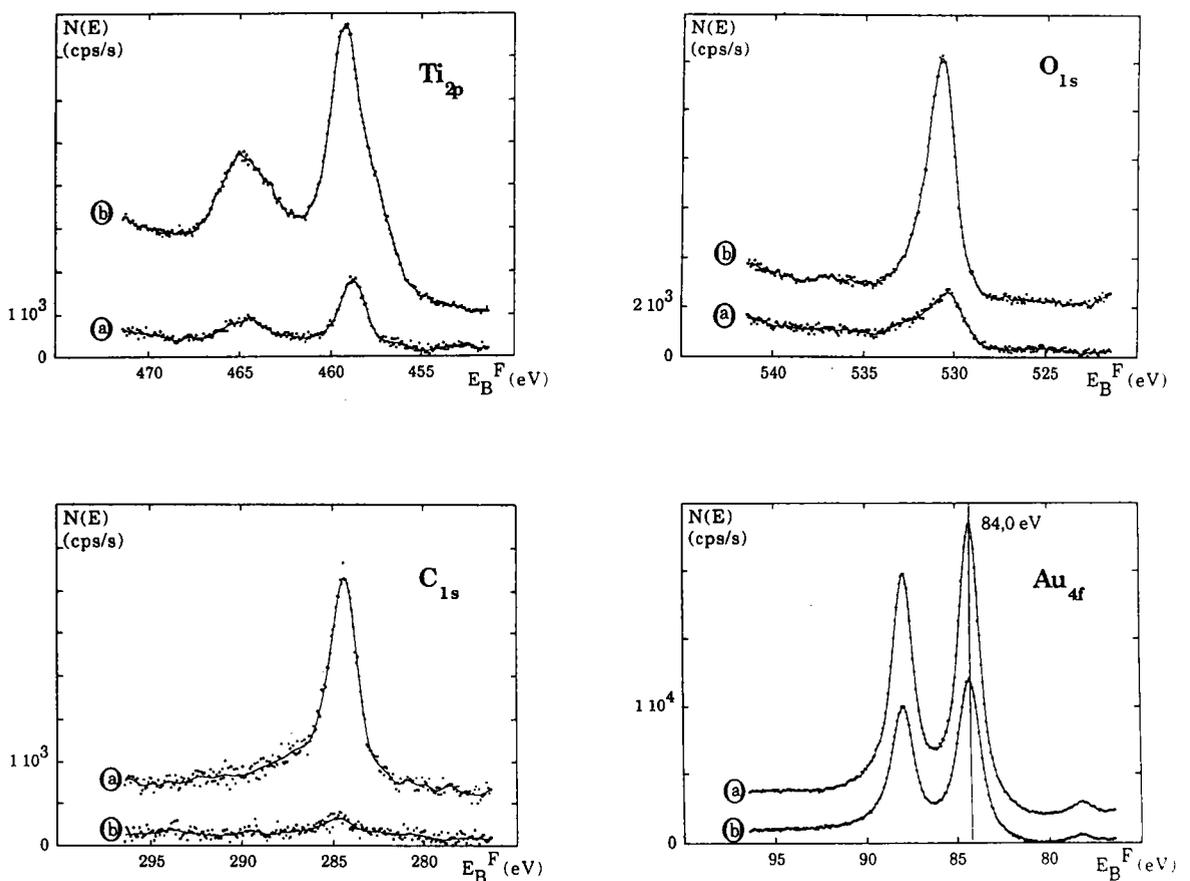


Figure 3.11 : Spectres photoélectroniques Ti2p , O1s, C1s, Au4f du film Au/ TiO_2 /PET (échantillon 4) (a) avant et (b) après 5 min. de bombardement ionique

L'énergie de liaison du niveau $Au4f_{7/2}$ reste remarquablement constante à 84 eV de valeur identique à celle donnée par la littérature (tableau 3.6). Il n'y a aucune présence d'effet de charge sur cet échantillon, la conductivité de surface étant certainement assurée par le dépôt métallique. L'énergie de liaison de $Ti2p_{3/2}$ étant respectivement égale à 458,6 et 459,0 eV, avant et après bombardement ionique, la présence de l'oxyde de titane TiO_2 est clairement mise en évidence même si un épaulement apparaît à faible énergie de liaison après bombardement ionique. On peut noter également que le signal du $C1s$ diminue fortement après la projection d'ions, indiquant une contamination essentiellement de la surface. Cependant, il est important de rappeler que le carbone a une faible sensibilité de photoionisation [156]. Finalement, $TiO_2(C)$ est la stoechiométrie calculée après bombardement ionique en excluant la contribution de l'or.

En accord avec les analyses XPS, les films déposés sur PET sont des oxydes de titane correspondant au domaine de stabilité de TiO_2 . Cependant, la contribution de la pression partielle de l'oxygène (10^{-6} mbar) dans la chambre d'ablation peut être importante, comme l'ont démontré Asensio & al [111] qui ont rapporté la formation de films de TiO_2 durant l'évaporation de titane sous la pression de 10^{-6} mbar. Comme l'XPS n'a pu permettre la détermination de la composition en volume, en raison de l'effet induit par bombardement ionique, une approche complémentaire est effectuée par microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse LAMMA [159].

ii) Analyse des films et étude de la formation des agrégats par LAMMA

Avec la technique LAMMA, Michiels et Gijbels [120] ont montré qu'il est possible de différencier les oxydes de titane en poudre TiO_2 , Ti_2O_3 , et TiO en utilisant le modèle de Plog & al. [160]. Leur protocole est le suivant : les poudres d'oxyde de titane sont déposées sur un film de formvar qui est maintenu par une grille de microscope électronique à transmission. La stoechiométrie des oxydes est corrélée avec les distributions d'intensités des pics en modes positif et négatif.

Le but de notre étude est d'appliquer cette méthodologie à la détermination de la composition en volume des films d'oxyde de titane. De plus, les distributions des agrégats de titane obtenues sur les spectres de masse peuvent préciser le mécanisme de dépôt des films durant le procédé d'ablation laser. Pour cela, nous avons opéré de la façon suivante :

- analyse et détermination en modes positif et négatif des empreintes spectrales des trois oxydes de titane purs TiO_2 , TiO , et Ti_2O_3 et de l'oxyde de titane TiO_2 "fritté"
- comparaison avec celles des films TiO_2/PET .

La préparation des échantillons (cf partie expérimentale) est quasiment identique à celle de Michiels et Gijbels. Des spectres LAMMA d'oxyde de titane TiO_2 en modes positif et négatif sont présentés à titre d'exemples dans la figure 3.12.

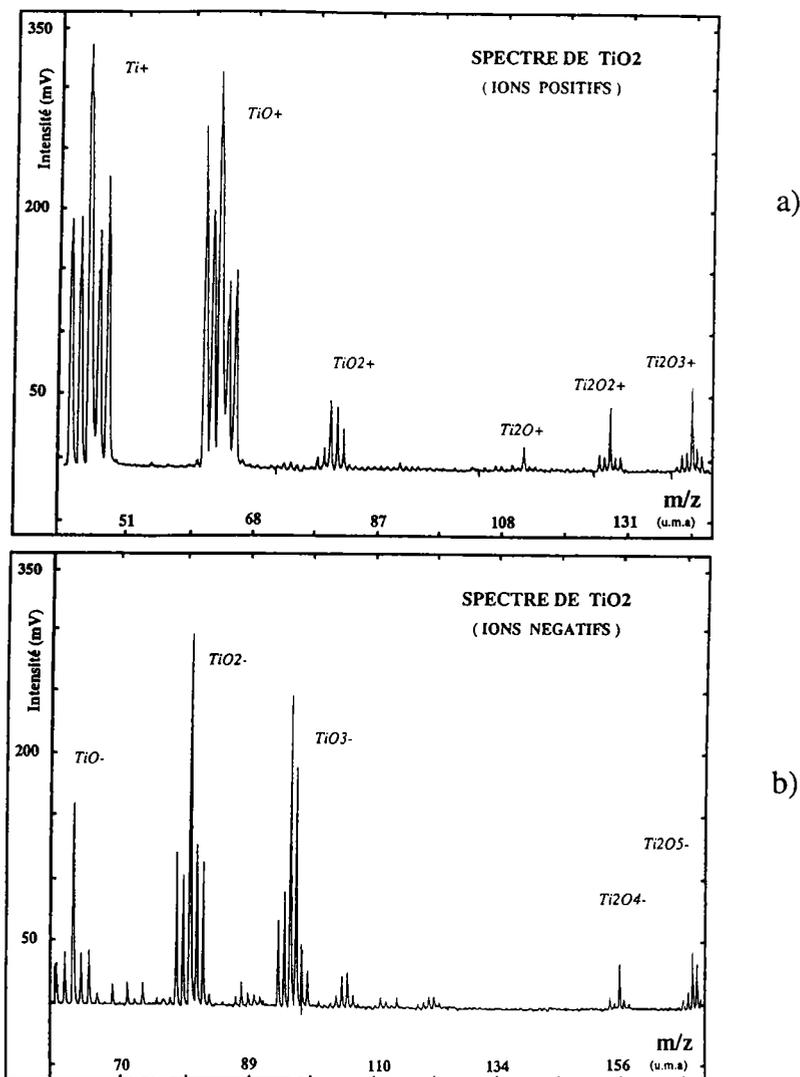


Figure 3.12 : Spectres LAMMA de l'oxyde de titane TiO_2
a) en mode positif et b) en mode négatif

La figure 3.13 présente les empreintes spectrales en mode positif des trois oxydes standards et la figure 3.14 présente les empreintes spectrales en mode positif d'une poudre de TiO_2 frittée, d'un film d'oxyde de titane sur PET et l'intensité relative des agrégats de seconde génération obtenus (Ti_2O_n^+ , $n = 1$ à 4).

La figure 3.15 présente, comme la figure 3.13 mais en mode négatif, les empreintes spectrales des trois oxydes standards et la figure 3.16 présente les empreintes spectrales en mode négatif d'une poudre de TiO_2 frittée, d'un film d'oxyde de titane sur PET et l'intensité relative des agrégats de première génération obtenus (TiO_n^- , $n = 1$ à 3)..

En mode positif (figures 3.13 et 3.14), les spectres LAMMA des oxydes de titane (TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO) sont caractérisés par des agrégats de type Ti_mO_n^+ , avec $1 \leq m \leq 3$ et $0 \leq n \leq 6$. Suivant la stoechiométrie des différents oxydes de titane, la distribution des pics de masse est qualitativement la même pour chacun des oxydes, seules les intensités sont substantiellement différentes. Pour la première génération d'agrégats (TiO_n^+ avec $n = 0$ à 2), nous notons que Ti^+ et TiO^+ présentent des signaux plus élevés que TiO_2^+ . Une perte d'oxygène dans le plasma durant la phase d'ablation et de dépôt laser expliquerait le fait que l'ion le plus stable est TiO^+ et non pas TiO_2^+ [161]. La deuxième série d'ions (Ti_2O_n^+ avec $n = 1$ à 4) correspondant au film, à la poudre TiO_2 frittée et aux oxydes de référence montre une grande similitude quant à la nature des agrégats. Les intensités de la troisième série d'ions (Ti_3O_n^+ avec $n = 3$ à 6) sont généralement faibles et inexploitable pour notre détermination.

En comparant les empreintes spectrales du film TiO_2/PET et des oxydes de référence, il est clair que les ions correspondant au substrat organique n'affectent pas la distribution des agrégats. Cela est dû à la différence en masse des ions formés par l'oxyde de titane et des ions issus du PET. En général, nous constatons une meilleure ionisation par impact laser pour le film TiO_2/PET que pour les poudres d'oxydes de titane, ce qui explique l'exaltation plus importante des pics pour les films.

Les intensités relatives des agrégats contenant le même nombre d'atomes métalliques (par exemple les agrégats de deuxième génération Ti_2O_n^+) sont comparées pour les différents échantillons (figure 3.14). Les rapports d'intensités $\text{Ti}_2\text{O}_n^+/\text{Ti}_2\text{O}^+$ indiquent que la composition du film d'oxyde de titane est similaire à celle de TiO_2 et nettement différente de celle de TiO et de Ti_2O_3 .

En mode négatif (figures 3.15 et 3.16), l'étude comparative des intensités des ions TiO_n^- et TiO^- permet de distinguer les trois oxydes TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO . Les analyses des oxydes de titane conduisent aux ions significatifs TiO^- , TiO_2^- , TiO_3^- , Ti_2O_4^- et Ti_2O_5^- . La discrimination entre les différents échantillons n'est pas aussi claire qu'en mode positif. Les empreintes spectrales de TiO_2 et TiO_2 "fritté" sont bien similaires. Néanmoins, si nous prenons uniquement en compte la première série d'ions (TiO_n^- avec $n = 1$ à 3), l'empreinte spectrale du film mince TiO_2/PET pourrait être en accord avec la composition de TiO_2 et Ti_2O_3 . Suivant la deuxième génération d'agrégats ionisés (Ti_2O_n^- avec $n = 4$ et 5), la composition du film pourrait être celle de TiO ou Ti_2O_3 .

Cependant, en ce qui concerne le film, le rapport $\text{TiO}_n^-/\text{TiO}^-$ est beaucoup plus élevé que pour les oxydes de titane. Cela est dû à l'ionisation plus importante du PET, lequel conduit à la formation d'agrégats hydrocarbonés et d'oxygène. Cet effet induit des réactions ion-molécule dans le plasma laser qui provoquent la modification de l'intensité des ions TiO_n^- .

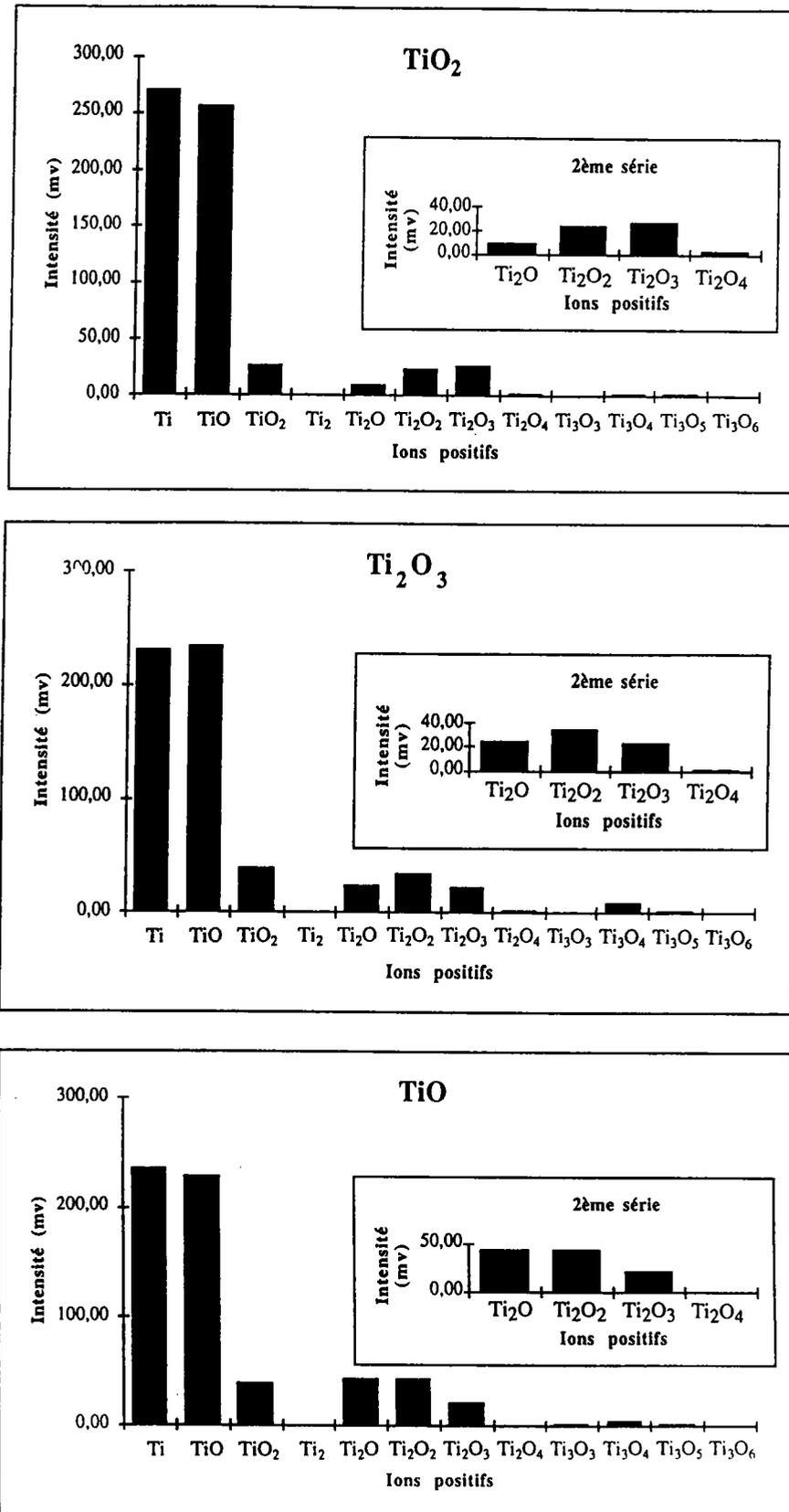


Figure 3.13 : Analyse LAMMA en mode positif - Empreintes spectrales des différents oxydes standards

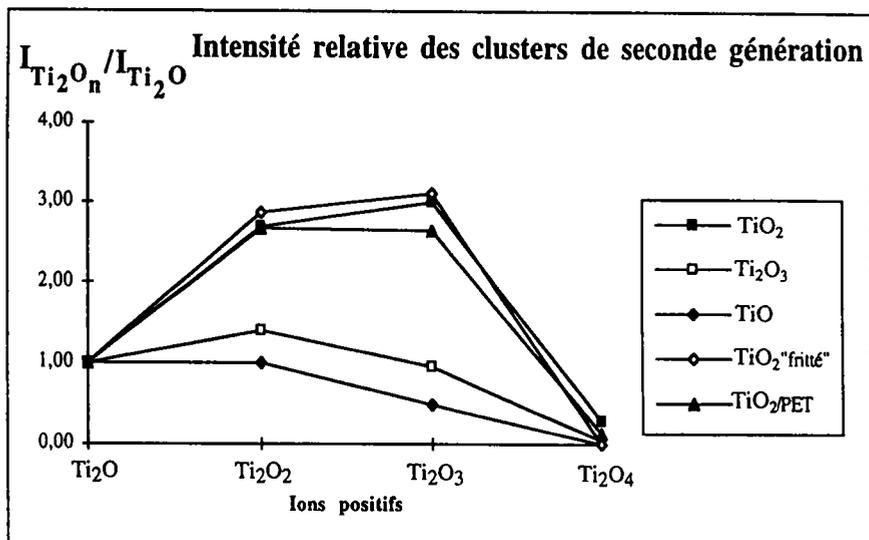
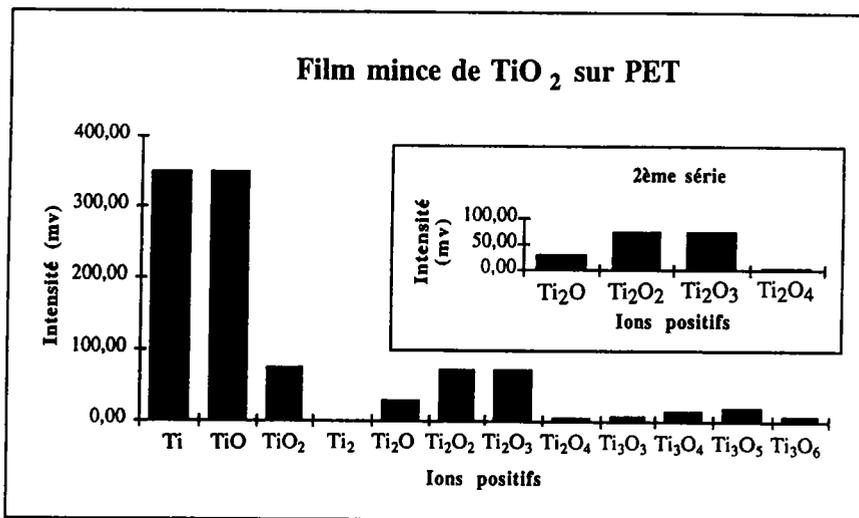
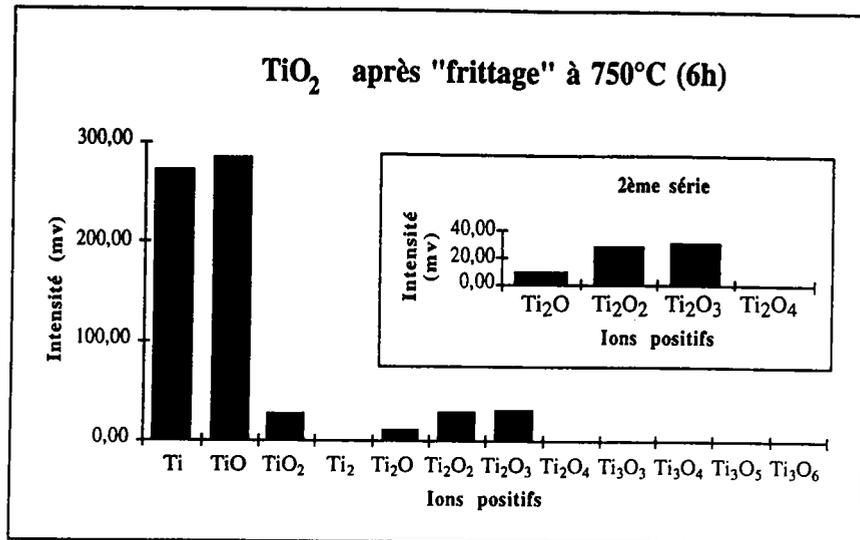


Figure 3.14 : Analyse LAMMA en mode positif - Empreintes spectrales d'une poudre de TiO₂ "frittée" et d'un film (échantillon 3) - Intensités relatives des ions rapportées à l'intensité de l'ion Ti₂O⁺

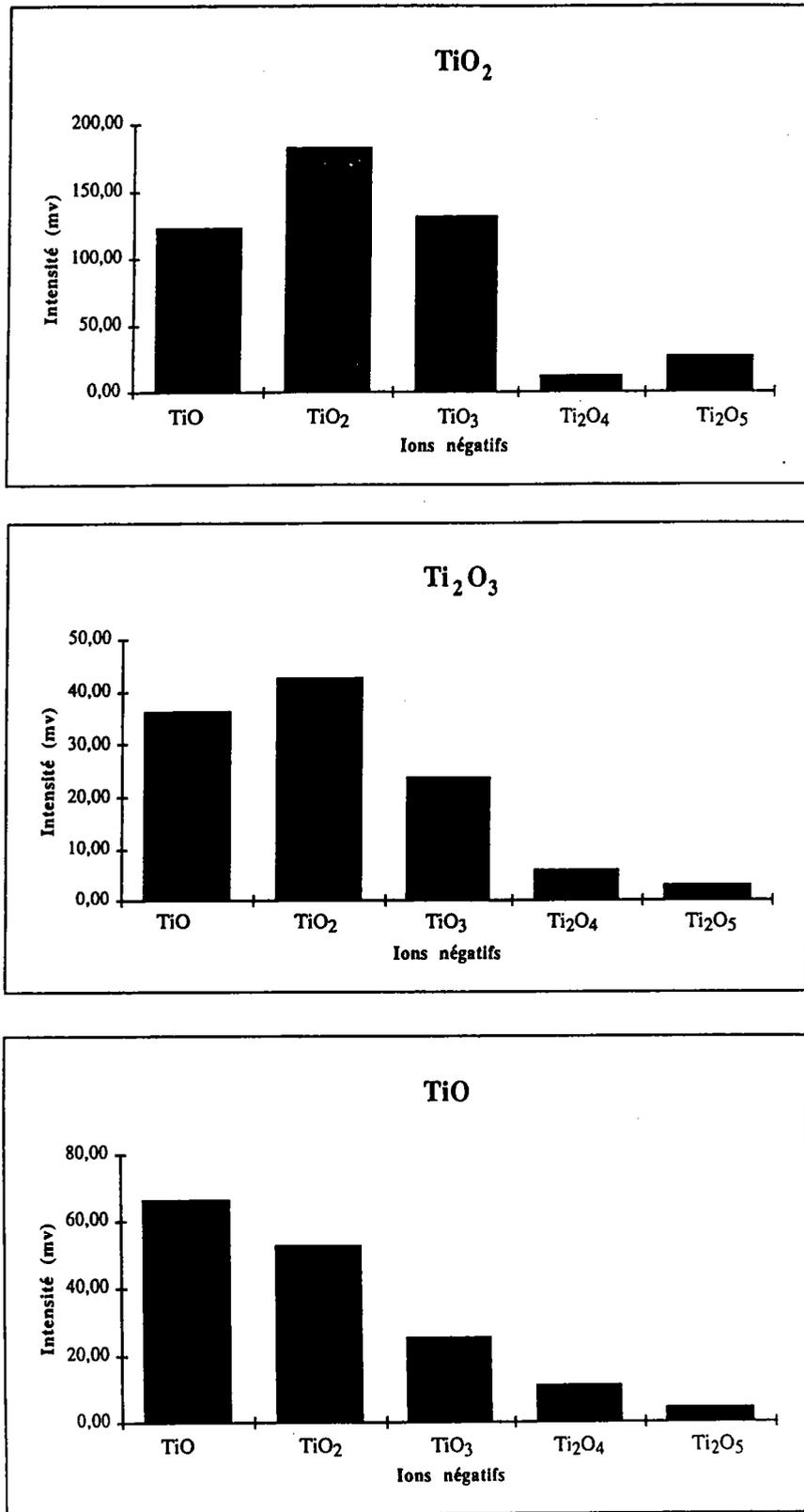


Figure 3.15 : Analyse LAMMA en mode négatif - Empreintes spectrales des différents oxydes standards

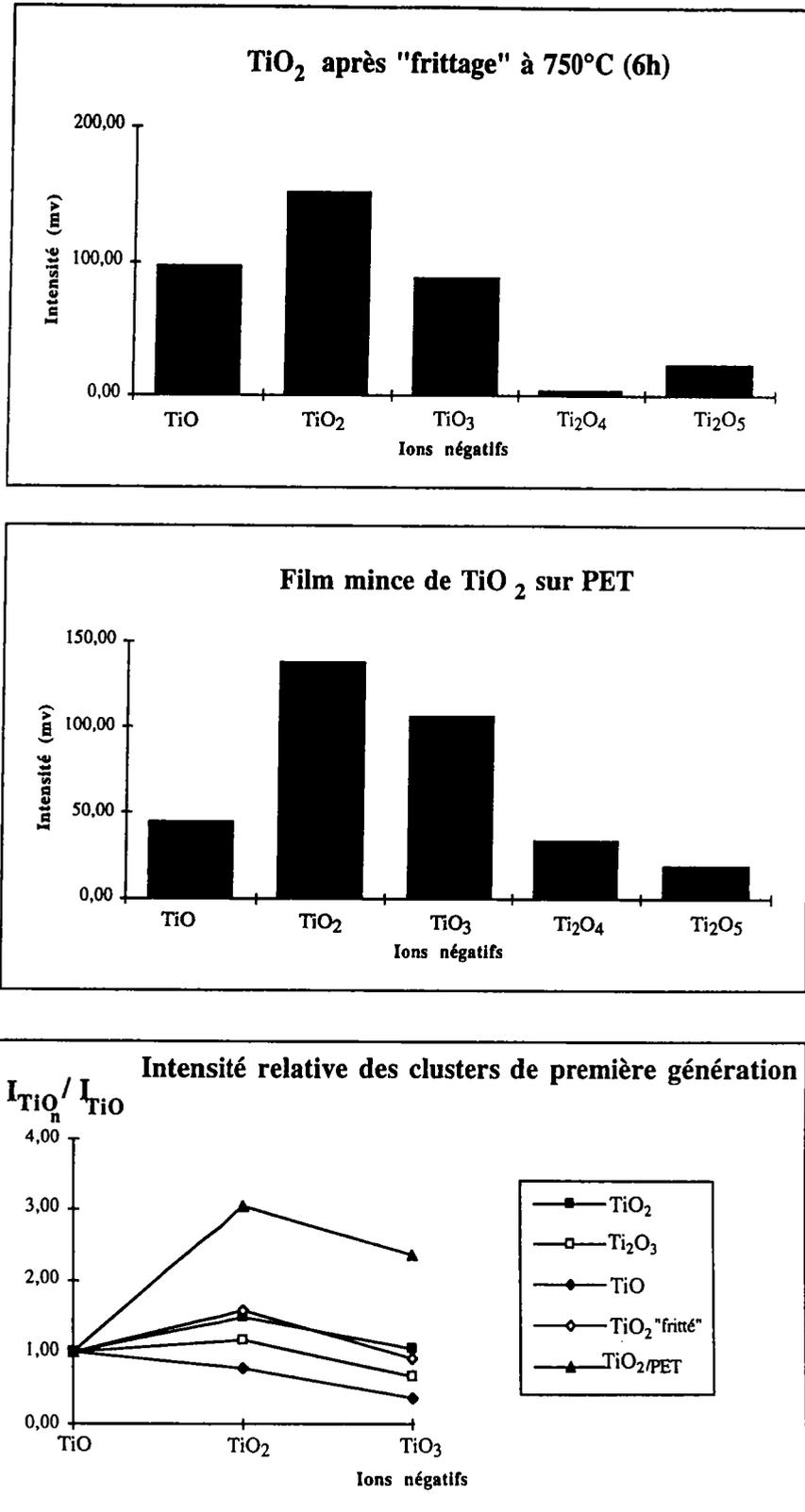


Figure 3.16 : Analyse LAMMA en mode négatif - Empreintes spectrales d'une poudre de TiO₂ "frittée" et d'un film (échantillon 3) - Intensités relatives des ions rapportées à l'intensité de l'ion TiO⁻

Suivant ces expériences, nous pouvons noter que la méthode développée en LAMMA, en mode de détection négative, est efficace pour la discrimination des oxydes standards mais inadaptée pour l'analyse des films en raison de l'effet de matrice .

En résumé, les analyses par LAMMA, en mode positif, montrent que la stoechiométrie du film est proche de TiO_2 . En mode négatif, la composition chimique du film n'a pu être évaluée avec cette technique. Les résultats XPS ont montré que la composition de la surface des films est TiO_2 avec une faible sous stoechiométrie en oxygène. L'approche complémentaire faite par LAMMA indique une composition similaire dans le volume du film.

1.2.4 Propriétés électriques des films

Les résistivités des films d'anatase et de rutile préparés par "reactive triode sputtering" ont été mesurées par Tang & al. [162] ; à température ambiante, la valeur obtenue est d'environ $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour ces deux phases stoechiométriques cristallisées. La résistivité électrique (mesurée par la technique Van der Pauw [104]) de notre film TiO_2/PET en fonction de la température est reportée dans la figure 3.17.

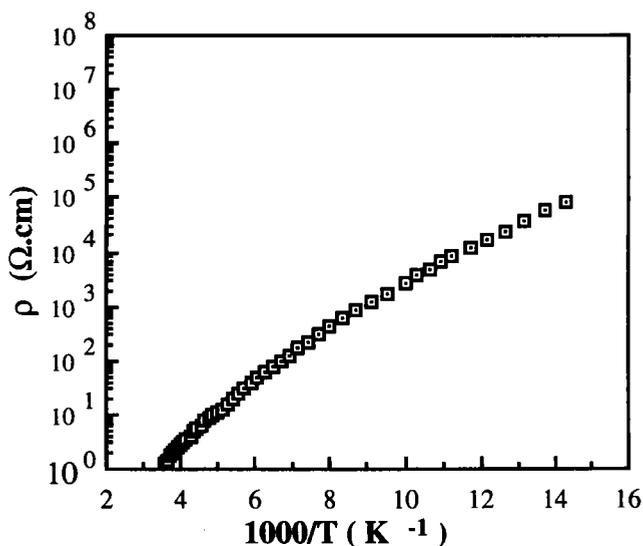


Figure 3.17 : Résistivité électrique d'un film TiO_2/PET en fonction de l'inverse de la température

La courbe montre que le film d'oxyde de titane est caractérisé par une résistivité de $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante et que la loi d'évolution de la résistivité en fonction de la température est caractéristique d'un matériau semi-conducteur. Cependant, il est difficile de préciser le mécanisme de conduction puisque les propriétés électriques des matériaux amorphes (et c'est le cas, rappelons le, de notre film) diffèrent notablement de celles rencontrées pour les composés cristallisés [163]. En particulier, les concepts

de bandes de valence et de bande interdite, de porteurs de charges (électrons libres, trous), de niveaux accepteurs ou donneurs sont modifiés comme le schématise la figure 3.18 suivante :

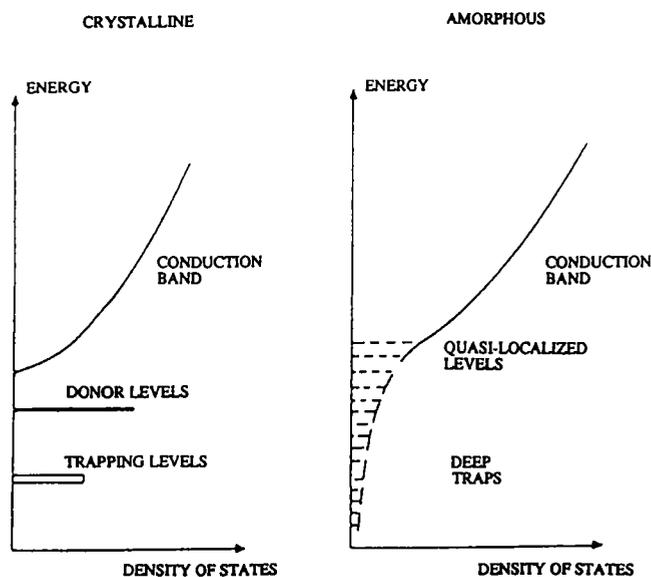


Figure 3.18 : Comparaison schématique des structures de bandes de diélectriques cristallins et amorphes d'après [163]

Le modèle de bandes reste similaire dans les deux cas mais les niveaux d'énergie des bandes deviennent diffus du fait que les arrangements entre les atomes de plus proches voisins sont différents dans les matériaux amorphes. Ceci induit des transitions graduelles à partir d'états dans lesquels les porteurs sont libres vers des états où ils sont quasi puis strictement localisés. La conduction électronique dans ce type de structure ne s'effectue donc pas par "électrons libres" ou par "trous" mais plutôt par des sauts de porteurs plus ou moins localisés.

En présence d'activation thermique, qui est le processus observé dans ce type de matériau uniquement aux basses températures, les sauts entre porteurs sont distribués au hasard dans l'espace et les énergies qui leurs sont associées ne sont pas quantifiées. Ainsi, le graphe $\rho = f(1/T)$ obtenu pour notre film décrit une courbe continue pour laquelle on peut calculer une énergie d'activation dans le domaine basse température. La valeur obtenue de 0,075 eV est dans le domaine des énergies rencontrées pour des films d'oxyde de titane non stoechiométriques [162]. Quant à préciser la nature des porteurs, il serait nécessaire d'effectuer des mesures d'effet Hall. Il est connu depuis longtemps que TiO_2 est un semi-conducteur de type n [2] mais il semble d'après des travaux plus récents, que la conduction dans l'oxyde de titane non stoechiométrique (cristallisé) s'effectue par porteurs "mixtes" [164]. Les porteurs libres sont d'une part les lacunes en oxygène et d'autre part les ions Ti^{3+} en position interstitielle ; la proportion relative de chacun des porteurs étant corrélée à la pression d'oxygène imposée au matériau.

En résumé, la mesure de conductivité du film confirme le comportement semi-conducteur dû à la non stoechiométrie du film d'oxyde de titane.

1.2.5 Discussions et conclusions

La mise en place d'un plan d'expériences (sans traitement informatique), nous a permis de définir, à l'aide de la caractérisation topographique, le domaine de formation d'un film homogène d'oxyde de titane déposé sur le PET. Ce domaine est fonction de la pression dans l'enceinte d'ablation et de l'irradiance appliquée sur la cible (étroitement liée à la distance cible-substrat). Pour une distance cible-substrat fixée à 2 cm, une pression inférieure à 10^{-5} mbar et une irradiance supérieure à 2×10^8 W/cm², nous obtenons un film d'oxyde de titane dont la surface est relativement lisse (rugosité d'environ 5 Å) avec quelques trous et particules. Ces trous proviendraient des particules n'ayant pas adhérees au polymère. Une limitation dans la formation de ces particules pourra être envisagée en utilisant une cible avec une compacité plus grande et un frittage plus approprié.

Une étude sur la composition chimique des films a été effectuée, à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et de la microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse (LAMMA), en comparant le film d'oxyde de titane avec les oxydes de référence : TiO₂, Ti₂O₃ et TiO.

Les données XPS montrent que la surface du film est constituée de TiO₂ et d'oxygène adsorbé. Si une couche d'or de quelques angströms est déposée sur le film d'oxyde de titane afin de le protéger des contaminations par l'atmosphère ambiante, seul le composé TiO₂ est détecté. Néanmoins, un bombardement ionique d'argon effectué dans le but d'évaluer la composition du film en volume n'a pu être utilisé car il conduit à une réduction chimique du film sous la forme Ti₂O₃.

Une procédure d'analyse a été mise en place par LAMMA afin de préciser la stoechiométrie du film. Elle consiste en la comparaison des empreintes spectrales du film avec celles des oxydes de référence standard. En mode d'ionisation positive, les analyses indiquent une phase correspondant au domaine de stabilité de TiO₂. D'un autre côté, en mode négatif, les effets de matrice provenant du polymère au-dessous ne permettent pas de préciser la composition chimique du film.

Finalement, les mesures de résistivité montrent que le matériau obtenu est semi-conducteur. Cela corrobore une sous stoechiométrie vraisemblablement faible en oxygène de nos films d'oxyde de titane.

Une étude complémentaire est envisagée afin de préciser la stoechiométrie exacte de la phase TiO_{2-x} et de la corréler avec la pression partielle d'oxygène dans la chambre d'ablation.

2. LES FILMS DE NITRURE DE BORE SUR SILICIUM

Les travaux relatifs à la préparation de films de nitrure de bore par ablation laser montrent une grande disparité dans les compositions chimiques et les structures obtenues en fonction des conditions opératoires. Un rappel succinct de différents résultats bibliographiques illustre la complexité de réaliser des films de compositions et de structures voulues.

Avec un laser Nd-YAG à 1064 nm, une distance cible-substrat de 1,2 cm et une irradiance de 10^8 W/cm², Kessler & al. [165] ont constaté que les films de nitrure de bore obtenus étaient de même nature que la cible employée. Ils présentaient principalement une structure cristalline γ -BN de type würtzite identique à celle de la cible d'après leurs analyses infrarouge et d'après leurs investigations en diffraction des électrons (Microscope Electronique à Transmission). Ceci est en contradiction avec les travaux de Becker et Dietze [166, 121] qui, lors de leurs investigations par spectrométrie de masse de la distribution des agrégats ionisés, n'ont observé aucun transfert pour lequel la stoechiométrie et la structure correspondent à celles de la cible. Les films correspondants ont été analysés par MET et par EEIS (spectroscopie électronique par perte d'énergie : Electron Energy Loss Spectrometry).

En utilisant un laser Nd-YAG à 532 nm, une distance cible-substrat de 3 cm, une pression de 10^{-6} torr et une irradiance de $1,5 \times 10^8$ W/cm², Murray & al. [167] ont observé par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) la présence d'un film de nitrure de bore fortement déficient en azote avec la présence de bore métallique (bore élémentaire) et d'impuretés (carbone et oxygène) lors de l'analyse. Seul un apport d'ammoniac à une température de 400°C a permis de restaurer la stoechiométrie du film.

En utilisant un laser CO₂, une distance cible-substrat de 0,5 cm et une température de 800°C, Mineta & al. [168] ont observé également une forte déficience en azote dans leur films avec la présence d'oxygène provenant d'oxyde de bore (B₂O₃) inclus dans la cible. En apportant de l'azote atomique à l'aide d'une source d'ions azote de type Kaufman dont le principe est d'ioniser les molécules d'azote et de les accélérer vers le substrat, ils ont amélioré la composition de leurs films dont la structure présentait du nitrure de bore hexagonal et également du nitrure de bore cubique. D'après les analyses XPS, les films sans apport d'ions azote présentaient uniquement le bore sous la forme métallique. En utilisant la source d'ions Kaufman, les analyses XPS de leurs films révèlent, pour l'environnement du bore, un mélange de bore métallique et de bore lié à l'azote.

A l'aide d'un laser excimère à 248 nm, d'une énergie de 3,9 J/cm², d'une température de substrat de 600°C et d'une pression de 10^{-7} torr avec apport d'azote moléculaire, Doll & al. [169] ont obtenu un film constitué de nitrure de bore cubique

épitaxié au substrat de silicium pour les premières couches et de BN hexagonal pour les couches supérieures.

Avec le même type de laser (excimère à 248 nm), une distance cible-substrat de 4 cm, à température ambiante sous atmosphère d'azote, Friedmann & al. [139] ont détecté du nitrure de bore hexagonal et du nitrure de bore cubique dans une plage très étroite en énergie (à 2,4 J/cm²). En augmentant la température du substrat à 600°C, le film présentait uniquement la phase hexagonale avec une déficience en azote inférieure à celle obtenue à température ambiante.

Avec également un laser excimère à 248 nm, une énergie de 2 à 3 J/cm², une pression de 10⁻⁶ torr à 650°C, Qian & al. [170] ont observé la présence de nitrure de bore cubique avec une déficience en azote. L'apport d'azote atomique par photofragmentation de molécules NH₃ ou N₂ limite le déficit sans toutefois l'éliminer.

En fait, par une approche sans doute assez empirique, les bonnes conditions pour l'ablation laser ont été trouvées précédemment dans la littérature, notamment la façon de limiter le déficit en azote.

Par contre, le mécanisme de transfert n'est pas bien connu. Doll & al. [169] sont les seuls à noter la coïncidence de l'énergie (5 eV) de leur longueur d'onde utilisée (248 nm) avec la largeur de la bande interdite de BN (5eV) mais ne peuvent donner d'explication à l'effet induit.

Par conséquent, la stratégie de ce travail est la suivante:

- 1) Se placer dans les conditions qui évitent toute autre interférence : absence d'azote ou d'ammoniac, substrat maintenu à température ambiante dans le but d'obtenir un film amorphe (structure MIS) ;
- 2) Etudier la qualité des films selon l'approche classique ;
- 3) Etudier corollairement le mécanisme d'ablation par microsonde laser FTMS à différentes longueurs d'onde et différentes irradiances.

2.1 Préparation et conditions opératoires

La réalisation des films est donc établie en fonction des paramètres déterminés dans la littérature [139, 165 à 170] et de nos propres expériences. Cela se traduit par une température de substrat maintenue à température ambiante, une distance cible-substrat fixée à 3 cm, une irradiance de l'ordre de 10⁸ W/cm² et une pression de 10⁻⁶ mbar sous pression résiduelle d'argon qui permet de limiter la présence d'oxygène résiduel. La durée de chaque expérience est de 2 heures. Les lasers utilisés sont un laser Nd-YAG (532 et 266 nm) ou un laser excimère (248 et 193 nm). Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 3.7.

Laser	Excimère ArF	Excimère KrF	Nd-YAG (quadruplé)	Nd-YAG (doublé)
Longueur d'onde (nm)	193	248	266	532
Durée de l'impulsion (ns)	23	34	6	6
Energie/photon (eV)	6,43	5,00	4,66	2,33
Taille de l'impact (cm ²)	15,6 10 ⁻⁴	9,9 10 ⁻⁴	8,8 10 ⁻⁴	49,7 10 ⁻⁴
Fréquence des impulsions (Hz)	10	10	10	10
Durée de manipulation (heures)	2	2	2	2
Energie (mJ)	6	4	0,9	5,4
Irradiance (W/cm ²)	1,7 10 ⁸	1,2 10 ⁸	1,7 10 ⁸	1,8 10 ⁸
Fluence (J/cm ²)	3,8	4	1	1,1

Tableau 3.7 : Caractéristiques des conditions opératoires pour l'ablation des cibles de nitrure de bore

2.2 Traitement et évolution des cibles avant et après irradiation laser

Une étude des modifications chimiques survenues sur les cibles de nitrure de bore avant et après ablation laser est réalisée par spectroscopie de photoélectrons X. Les modifications topographiques sont étudiées par microscopie électronique à balayage.

2.2.1 Etude des modifications chimiques des cibles par spectroscopie de photoélectrons X

Lors de l'analyse XPS des cibles avant et après ablation laser à différentes longueurs d'onde, deux procédures de traitement de surface utilisées pour nettoyer la surface sont également étudiées :

- l'une est un traitement mécanique préalable qui consiste à gratter la surface de la cible à l'aide d'une lame de rasoir. Ce procédé permet de garder une surface relativement plane qui est confirmée lors de son observation au microscope optique et il est très simple à mettre en oeuvre avant toute opération. De plus, la contamination pouvant provenir de la lame reste minime contrairement au traitement chimique où l'inclusion d'autres éléments dans la cible est fort probable;
- la seconde est un bombardement ionique à l'argon. Cette dernière fait partie intégrante de l'appareil d'analyse XPS. Ce procédé permet de nettoyer in situ la surface de la cible et d'éliminer ainsi la contamination atmosphérique. La durée de bombardement ionique appliquée dans ce cas est de 30 minutes.

Les spectres XPS sont obtenus en irradiant la surface des échantillons au moyen des photons de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV).

A partir des différents spectres détaillés du bore (B_{1s}), de l'azote (N_{1s}), de l'oxygène (O_{1s}) et du carbone (C_{1s}), et des sections efficaces de photoionisation des niveaux atomiques considérés dont les valeurs ont été calculées par Scofield [156], la formule chimique des cibles a été établie. Cette formule est normalisée pour un atome de bore afin de faciliter les comparaisons entre les divers échantillons analysés. Des décompositions de spectres ont été effectuées sur les états du B_{1s} afin de dissocier d'une manière précise les parties du bore liées à l'azote (état BN) du bore à l'état d'oxydation zéro (Bore élémentaire ou encore appelé Bore métallique). Les informations chimiques sont directement liées aux valeurs absolues des énergies des niveaux atomiques des différents éléments considérés. Quelques références concernant les niveaux B_{1s} , N_{1s} , C_{1s} et $Au_{4f7/2}$ de la littérature et utilisées dans ce travail sont rassemblées dans le tableau 3.8.

Echantillons et références	B_{1s}	N_{1s}	C_{1s}	$Au_{4f7/2}$
B° [110]	186,5 eV			
BN [110]	190,3 eV	397,9 eV		
BN [110]	190,5 eV	398,1 eV		
BN [171]	190,0 eV	399,0 eV		
BN [172]	190,4 eV	398,1 eV		
B_2O_3 [110]	193,1 eV			
B_2O_3 [181]	193,6 eV			
Graphite [110]			284,4 eV	
Carbone de contamination [173]			284,6 eV	
Carbure : TiC [110]			281,5 eV	
Carbure : WC [110]			282,7 eV	
Au [174, 175]				84,0 eV
Valeurs prises comme références dans ce travail	190,3 eV	397,9 eV	284,6 eV* 283,0 eV**	84,0 eV

Tableau 3.8 : Niveaux énergétiques du B_{1s} , N_{1s} , C_{1s} d'échantillons de référence

(* carbone de contamination et ** carbure)

Du fait du caractère isolant du nitrure de bore, on doit s'attendre à un effet de charge provenant de charges électriques résiduelles [176] résultant soit du traitement de pulvérisation ionique destiné au nettoyage des échantillons soit du processus de photoémission lui-même. Cet effet a pour conséquence de décaler le niveau d'énergie

de référence de l'échantillon par rapport au spectromètre, ce qui se traduit par un glissement de tout le spectre de quelques électron-volts. Pour quantifier dans une certaine mesure cet effet nous avons utilisé comme référence d'énergie soit le carbone de contamination (le niveau C_{1s} étant fixé à 284,6 eV (tableau 3.8)) soit un film d'or de faible épaisseur déposé à la surface des échantillons. Dans ce cas, nous avons examiné le déplacement induit sur les niveaux de l'or qui, en l'absence d'effet de charge, devrait conduire à une valeur de 84,0 eV pour le niveau $Au_{4f7/2}$.

Les formules chimiques des cibles brutes (avant irradiation laser) sont reportées dans le tableau 3.9. La stoechiométrie est voisine de BN avec toutefois la présence d'un peu de carbone et d'oxygène. Le bombardement ionique conduit à une pulvérisation sélective qui se traduit par un appauvrissement de la surface en azote. Le nettoyage le plus efficace d'une telle cible est effectué par un grattage superficiel à l'aide d'une lame de rasoir ; les concentrations des impuretés oxygène et carbone sont alors minimales. Cette cible ainsi nettoyée est inerte vis à vis de la pollution atmosphérique, puisqu'un séjour à l'air ambiant de plus de 24 heures ne fait pas apparaître d'augmentation sensible de la pollution de surface, dans les analyses effectuées par XPS. Cette surface constitue notre référence.

L'irradiation laser aux longueurs d'onde de 193, 248, 266 et 532 nm ayant conduit au même résultat, seul les irradiations à 193 et 266 nm sont ici décrites.

Traitement	Formule chimique
Cible neuve sans traitement	$BNC_{0,3}O_{0,2}$
Cible + Bombardement ionique de 30 min.	$BN_{0,9}C_{0,4}O_{0,2}$
Cible + traitement mécanique préalable	$BNC_{0,1}O_{0,05}$
Cible + ablation laser à 193 nm	$BN_{0,2}C_{0,2}O_{0,4}$
Cible + ablation laser à 193 nm + Bombardement ionique de 30 min.	$BN_{0,2}C_{0,1}O_{0,3}$
Cible + ablation laser à 266 nm	$BN_{0,2}C_{0,2}O_{0,3}$
Cible + ablation laser à 266 nm + Bombardement ionique de 30 min.	$BN_{0,3}C_{0,1}O_{0,3}$

Tableau 3.9 : Traitements et formules chimiques des cibles de nitrure de bore

Après irradiation laser à 193 et 266 nm (tableau 3.9), les surfaces des cibles sont fortement modifiées. Un enrichissement très important en bore par rapport à l'azote et une large contamination en oxygène et carbone sont observés quelle que soit la longueur d'onde. Le spectre du niveau B_{1s} montre respectivement l'environnement chimique du bore dans BN et du bore élémentaire (B^0) (figure 3.19).

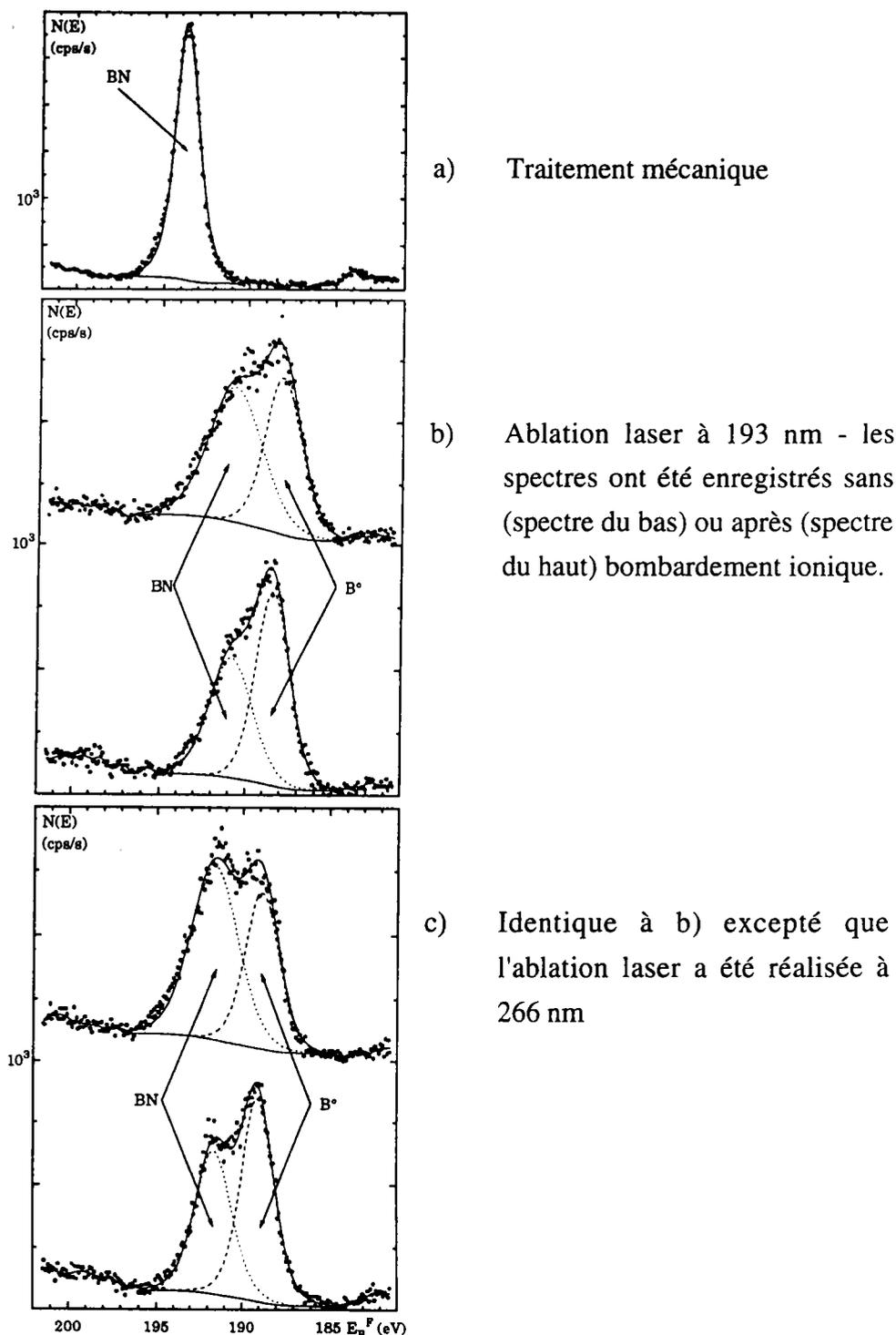


Figure 3.19 : Evolution du niveau B_{1s} en fonction du traitement de la cible
 Conditions d'ablation : $I = 1,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$, durée de l'expérience 2 heures

Des spectres similaires sont obtenus après ablation à 248 nm et 532 nm.

La diminution en azote sur la cible montre clairement que l'ablation laser ne peut pas être considérée comme un simple procédé moléculaire et par conséquent, que le transfert de matière de la cible vers le substrat ne peut être stoechiométrique. Ce phénomène est en accord avec les travaux décrits précédemment. Nous pouvons également noter que le bombardement ionique ne permet pas de nettoyer d'une manière

sensible les différents échantillons. Ceci est indicatif de la présence dans le volume de carbone et d'oxygène, éléments introduits durant le procédé d'ablation. La contamination de surface, liée au transfert des échantillons à l'air entre l'enceinte d'ablation et l'installation d'analyse de surface, reste faible.

Environnement chimique et effets de charge

L'environnement chimique du bore peut être défini au travers de la structure fine des pics B_{1s} . Les résultats les plus significatifs sont représentés sur la figure 3.19. Sur la cible de nitrure de bore, préalablement à toute irradiation laser, le niveau B_{1s} présente un seul état qui se traduit par un pic unique de largeur à mi-hauteur égale à 1,65 eV. Ce pic est représentatif de l'environnement chimique du bore dans BN. Dès que la surface a été "ablatée", et quelles que soient l'irradiance du laser et la longueur d'onde utilisée, on constate une réduction partielle de la surface caractérisée par l'apparition d'une deuxième composante dans le spectre du niveau B_{1s} . Ce spectre a été décomposé en deux pics. L'écart en énergie entre ces deux pics nous indique que la nouvelle composante correspond à du bore au degré d'oxydation 0. Les résultats de décomposition sont portés dans le tableau 3.10 en terme de pourcentage de signal attribué respectivement à BN et à B^0 .

Traitement	état $B_{1s} \Rightarrow BN$	état $B_{1s} \Rightarrow B^0$
Cible neuve sans traitement	100%	
Cible + Bombardement ionique de 30 min.	100%	
Cible + traitement mécanique préalable	100%	
Cible + ablation laser à 193 nm	44%	56%
Cible + ablation laser à 193 nm + Bombardement ionique de 30 min.	56%	44%
Cible + ablation laser à 266 nm	44%	56%
Cible + ablation laser à 266 nm + Bombardement ionique de 30 min.	60%	40%

Tableau 3.10 : Pourcentages des aires relatives aux deux états du B_{1s} correspondant au nitrure de bore et au bore métallique.

On constate que quelles que soient l'irradiance et la longueur d'onde du laser, la cible après irradiation ne contient plus que 45% à 60% (après pulvérisation ionique) de bore dans l'environnement BN.

Jusqu'à présent nous n'avons pas discuté de la valeur absolue des énergies de liaison des niveaux atomiques considérés. On trouvera dans le tableau 3.11 les

déplacements énergétiques pour les niveaux B_{1s} , N_{1s} et C_{1s} calculés par rapport aux énergies de références indiquées dans la littérature pour BN et pour le carbone de référence (cf tableau 3.8). L'analyse des valeurs des déplacements du tableau 3.11 fait apparaître deux types de comportements :

- si tous les niveaux sont déplacés de la même quantité, aux erreurs expérimentales près, ceci est interprété comme un effet de charge pur. C'est le cas des cibles neuves ou des cibles ayant subi une ablation laser. Selon les traitements, l'effet de charge varie entre 3,3 eV pour les cibles parfaitement nettoyées et 0,5 eV pour une cible ayant subi une ablation laser à 193 nm. On peut donc penser que la conductivité électrique superficielle est sensiblement augmentée après ablation.

- pour les cibles ayant de plus subi un traitement de bombardement ionique, on remarque que le sens du déplacement des niveaux du bore et de l'azote est inverse de celui du carbone. On est alors tenté de conclure, qu'en plus de l'effet de charge, il y a eu modification de l'environnement chimique de l'un des éléments, ici très probablement le carbone, le comportement des niveaux du bore et de l'azote restant cohérent. Ce carbone serait alors dans un environnement chimique proche d'un carbure, ceci étant vraisemblablement attribuable au bombardement ionique.

Traitement	Effet de Charge (eV)		
	B_{1s}	N_{1s}	C_{1s}
Cible neuve sans traitement	2,55	2,50	2,50
Cible + Bombardement ionique de 30 min.	1,85	1,85	1,70
Cible + traitement mécanique préalable	3,3	3,3	3,4
Cible + ablation laser à 193 nm	0,50	0,60	0,60
Cible + ablation laser à 193 nm + Bombardement ionique de 30 min.	0,40	0,20	-1,00
Cible + ablation laser à 266 nm	1,35	1,40	1,35
Cible + ablation laser à 266 nm + Bombardement ionique de 30 min.	1,30	1,05	-0,5

Tableau 3.11 : Effets de charge observés sur les états B_{1s} , N_{1s} , C_{1s} suivant les différents traitements effectués sur les cibles de nitrure de bore (les écarts d'effet de charge sont mesurés par rapport aux valeurs mentionnées dans le tableau 3.8)

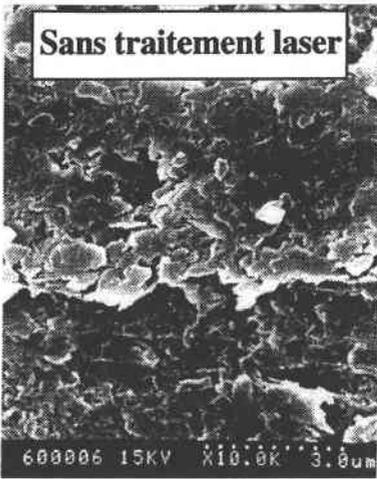
En résumé, un nettoyage de la cible neuve par grattage à l'aide d'une lame de rasoir permet de diminuer la quantité de carbone et d'oxygène présent sur la cible. Par contre, le bombardement ionique et l'irradiation laser contribuent à dégrader la qualité de la cible.

Après ablation laser aux différentes longueurs d'onde 193, 248, 266 et 532nm, toutes les cibles présentent un niveau B_{1s} qui révèle deux environnements du bore l'un correspondant à BN et l'autre au B° . Ce point est fondamental car il laisse suggérer, que si la longueur d'onde du laser seule affecte peu l'ablation pour une irradiance donnée, la densité de photons déposée sur la cible couplée à la longueur d'onde peut jouer un rôle important sur la nature des espèces éjectées. Ce point sera largement discuté plus loin (cf paragraphe 2.5)

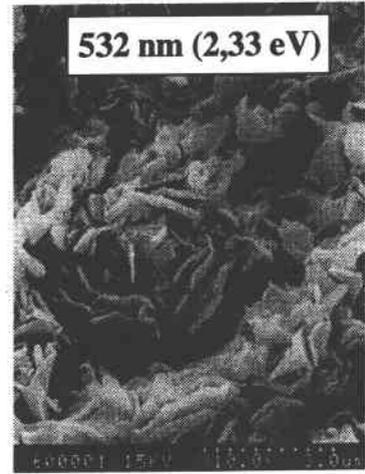
2.2.2 Etude des modifications morphologiques des cibles avant et après ablation laser

Des cibles BN sont irradiées chacune pendant 30 minutes par un laser à 193, 248 et 532 nm (Irradiance de $1,4$ à $1,7 \times 10^8$ W/cm²). La surface irradiée a la forme d'une couronne en raison de la rotation de la cible. Le nombre de tirs pouvant atteindre le même endroit de la cible est estimé à plusieurs centaines et cela pour chaque cible irradiée. La morphologie des cibles après irradiation laser varie énormément en fonction de la longueur d'onde (voir clichés 3.12).

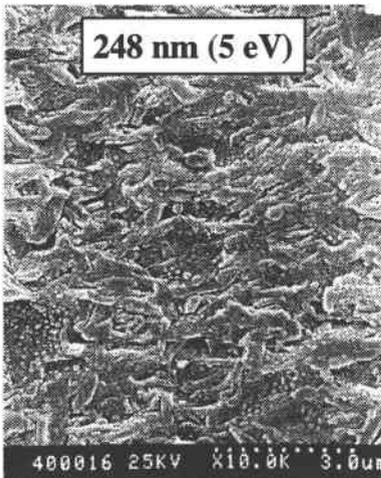
Les clichés 3.12: (a), (b), (c), (d) pris au MEB représentent respectivement une cible BN avant irradiation par le laser, avec une irradiation laser à 532 nm, à 248 nm et à 193 nm (à grossissements identiques). A 532 nm, la matière irradiée est constituée par de fines lamelles dressées orthogonalement à la surface, sous la forme de "fer de lance". A cette longueur d'onde, le laser entraîne une cristallisation de la matière induite par l'érosion de la surface. A 248 nm, la surface est nettement moins rugueuse. La matière est formée par des particules d'aspect allongé de 1 à 3 μm d'épaisseur et de 3 à 5 μm de longueur. Elles sont disposées parallèlement à la surface. Ces particules lisses présentent l'apparence de matière fondue. A 193 nm, la matière se présente sous la forme de cônes, lesquels émergent de la surface. Le cliché 3.12 (d), à même grossissement, représente uniquement l'extrémité d'un cône. La température atteinte ici est supérieure au point de fusion de 3000°K du nitrure de bore. Un grossissement moins élevé (cliché 3.13) permet de mieux apprécier la topographie de la surface. La présence de ces cônes se limite à la zone irradiée. Rothenberg & Kelly [81] ont observé un phénomène similaire pour le silicium irradié à forte fluence, qui correspondrait à une expansion thermique de la matière.



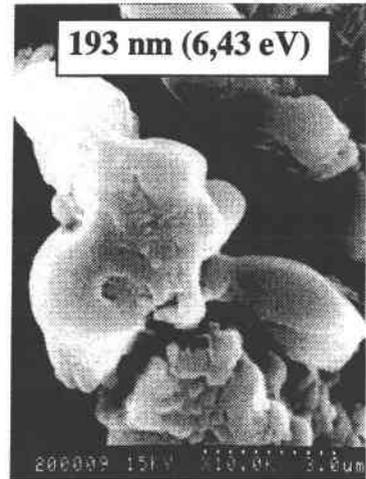
(a)



(b)



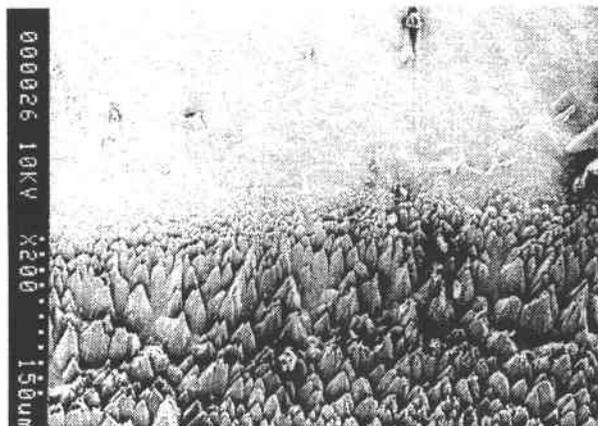
(c)



(d)

Clichés 3.12 : Clichés MEB des cibles BN ,

Cliché (a): avant irradiation laser - Cliché (b): irradiation laser à 532 nm,
Cliché (c): irradiation laser à 248 nm - Cliché (d): irradiation laser à 193 nm



Cliché 3.13 : Cliché MEB de la cible BN irradiée à 193 nm

Les trois clichés 3.12 (b), 3.12 (c) et 3.12 (d) indiquent que la longueur d'onde de 248 nm (cliché 3.12 (c)) est la condition d'ablation laser la plus douce puisqu'elle induit une altération très faible (au niveau morphologique) de la surface de la cible irradiée.

Une explication à ce phénomène peut être trouvée en examinant le coefficient d'absorption du nitrure de bore qui est un paramètre important dans l'interaction laser-matière [79]. En U.V-Visible, le nitrure de bore hexagonal absorbe fortement vers 250 nm comme l'indiquent Sugiyama et Itoh [177] (figure 3.20).

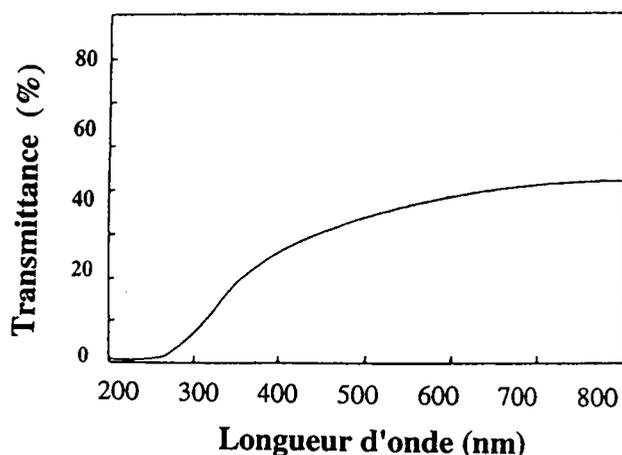


Figure 3.20 : Spectre de transmission du nitrure de bore hexagonal dans le domaine UV et Visible d'après [177]

Sachant que le band-gap de BN-h se situe, d'après ces auteurs [50, 178], aux environs de 5 eV, l'absorption intense de l'énergie lumineuse résulterait essentiellement d'un processus à un photon lors de l'utilisation des longueurs d'onde de 248 nm (5 eV) et 193 nm (6,43 eV) du laser excimère. De plus, si l'on compare l'énergie des photons incidents aux énergies des liaisons entre atomes (rassemblées dans le tableau 3.12), on remarque que l'énergie des photons (248 nm, 193 nm) est supérieure à l'énergie de liaison B-N (4,04 eV).

Liaison	ΔH_{298} (eV)
B-B	3,08
B-N	4,04
B-O	8,38
C-N	7,99
N-N	9,81

Tableau 3.12 : Energies de liaison interatomique à 298°K d'après [179]

A 532 nm, l'énergie des photons émis (2,33 eV) est, par contre, inférieure à celle de la liaison BN et à l'énergie nécessaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Un rayonnement de cette longueur d'onde est donc faiblement absorbé par le matériau BN. Pour une longueur d'onde de 266 nm (4,66 eV), l'absorption de cette énergie lumineuse permet de rompre la liaison BN mais n'est pas suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Nous aurons donc, dans le cas de l'utilisation des longueurs d'onde 532 nm et 266 nm, un processus multiphotonique et l'énergie nécessaire pour réaliser l'ablation sera plus forte qu'avec une longueur d'onde plus courte, ce qui accentuera l'effet thermique lors de l'ablation.

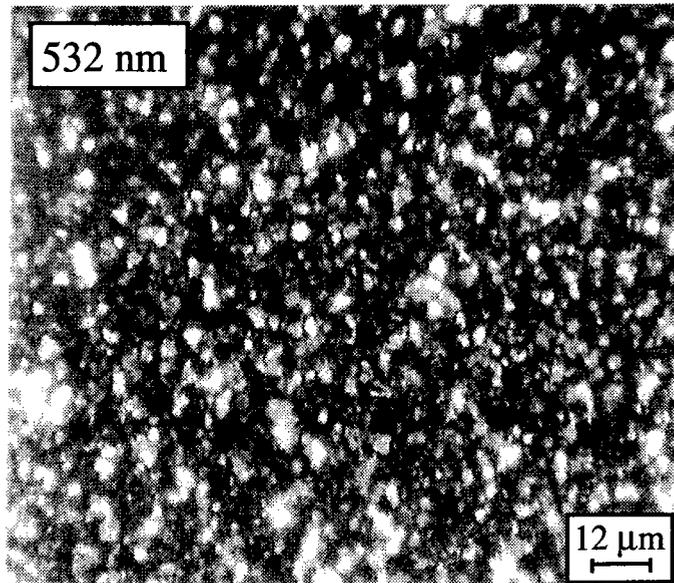
D'après l'analyse XPS, l'effet induit par l'ablation laser à différentes longueurs d'onde sur la cible de nitrure de bore est similaire par le fait que deux environnements chimiques du bore sont présents : l'un correspondant à BN et l'autre au Bore métallique. Mais, au vu des interactions induites par ces longueurs d'onde et des caractéristiques morphologiques observées sur le matériau BN, le processus d'ablation diffère en fonction de la longueur d'onde. Nous avons donc effectué d'une part, une étude sur les films réalisés avec le laser Nd-YAG à 266 nm et 532 nm qui induirait un processus d'ablation multiphotonique et d'autre part, une étude sur les films réalisés avec le laser excimère à 193 nm et 248 nm qui induirait un processus d'ablation à un photon.

2.3 Etude des films réalisés avec le laser Nd-YAG à 266 nm et 532 nm

Rappelons les conditions d'ablation et de dépôt qui sont mentionnées dans le tableau 3.7 : à 532 nm, l'irradiance est de $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ et à 266 nm, l'irradiance est de $1,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. La distance cible-substrat est de 3 cm et la durée de l'expérience est de 2 heures.

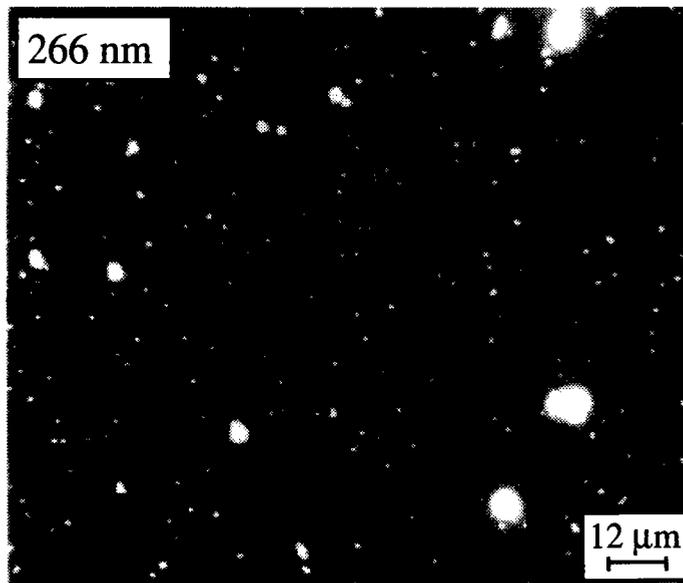
2.3.1 Topographie des films

Les films réalisés par ablation laser à 532 et 266 nm présentent visuellement des surfaces très différentes sur le silicium. L'une se caractérise par une couleur d'aspect bleu-grisâtre (532 nm) et l'autre par une couleur bleu-violet (266 nm). D'après les clichés obtenus à partir du microscope optique, on observe que dans le cas des films réalisés à 532 nm (cliché 3.14), on a un dépôt non homogène et uniquement formé par des particules de 1 à 3 μm pulvérisées sur le substrat. L'effet induit sur les films réalisés à 532 nm s'expliquerait par une non rupture des liaisons chimiques à cette longueur d'onde. Ce phénomène de pulvérisation (sputtering) est également décrit dans la référence [121].



Cliché 3.14 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 532 nm

Pour les films réalisés à 266 nm (cliché 3.15), la surface semble homogène avec une présence importante de particules de tailles variables.



Cliché 3.15 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 266 nm

Certains films réalisés à 266 nm présentent une instabilité dans le temps avec l'apparition de zone blanchâtre sur le substrat. Il est noté que le bore peut réagir avec

l'oxygène résiduel pour former de l'oxyde de bore (B_2O_3) au cours de la synthèse des films de nitrure de bore [36].

La caractérisation des films est donc faite en tenant compte de cet oxyde susceptible de se former dans nos conditions de synthèse.

Les techniques classiques de caractérisations utilisées sont la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). Une étude complémentaire par notre microsonde laser couplée à la Spectrométrie de Masse (LAMMA), nous a permis d'étudier la formation des agrégats de recombinaison du bore et donc de comparer les spectres en modes positif et négatif issus de l'analyse des différents films avec ceux des matériaux de référence : BN (cible ayant servi à la réalisation du film) et B_2O_3 (oxyde susceptible de se former pendant la synthèse du film).

2.3.2 Caractérisations

La présence de nitrure de bore sur le substrat en silicium est préalablement contrôlée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. L'absorption du nitrure de bore hexagonal se caractérise par deux bandes d'absorption dans l'infrarouge [180 à 182]. La plus importante, de forme asymétrique et se situant à 1380 cm^{-1} , est attribuée à la liaison d'élongation B-N et l'autre, d'intensité plus faible et se situant vers 800 cm^{-1} , correspond à la liaison de cisaillement B-N-B. La figure 3.21 représente le spectre de transmission en IRTF du nitrure de bore hexagonal obtenu après dilution de 0,080 mg de BN dans du KBr.

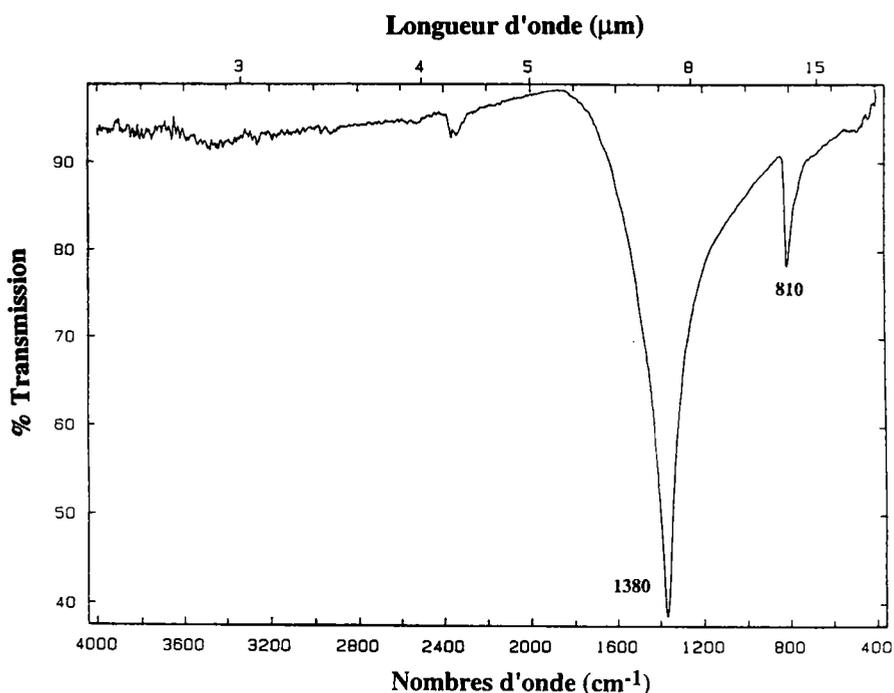


Figure 3.21 : Spectre IR du nitrure de bore

L'absorption du composé B_2O_3 (composé susceptible de se former durant la synthèse des films) se caractérise, d'après Komatsu et al. [183], par une bande d'élongation B-O à 1450 cm^{-1} et une bande de cisaillement BO_3 à 640 cm^{-1} ainsi qu'une bande d'élongation O-H à 3200 cm^{-1} . La molécule $B(OH)_3$ présente une bande de cisaillement B-O-H à 1190 cm^{-1} , une bande symétrique d'élongation B-O à 882 cm^{-1} ainsi qu'une bande de cisaillement O-B-O à 545 cm^{-1} .

Les spectres IRTF des films obtenus, nous permettent de faire les constatations suivantes:

Dans le cas des films obtenus à 532 nm , nous retrouvons les bandes caractéristiques d'absorption du nitrure de bore à 1380 cm^{-1} et à 810 cm^{-1} (figure 3.22).

Pour les films obtenus à 266 nm (figure 3.23), seule une bande vers $1360\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ pouvant correspondre à la liaison d'élongation B-N est présente. Dans certains cas, nous avons pu noter la présence d'une bande large vers 3200 cm^{-1} qui peut être attribuée à la liaison O-H ou éventuellement au mode d'élongation de la liaison N-H. L'absence du pic à 810 cm^{-1} résulterait de la formation d'un film de très faible épaisseur rendant celui-ci difficilement détectable. Les bandes caractéristiques de B_2O_3 , n'ont pas été détectées dans nos films.

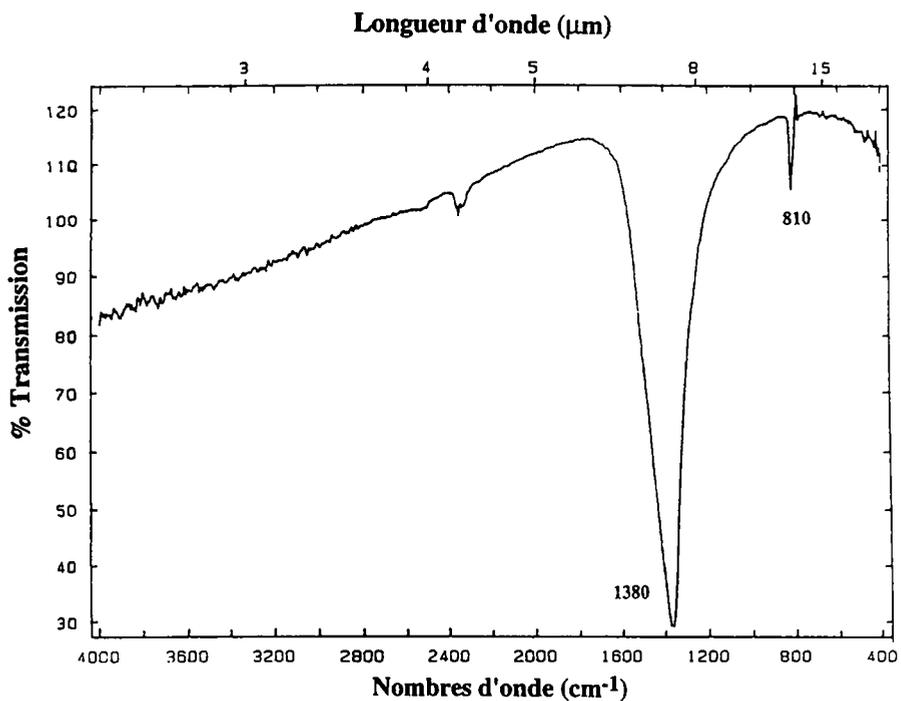


Figure 3.22 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 532 nm

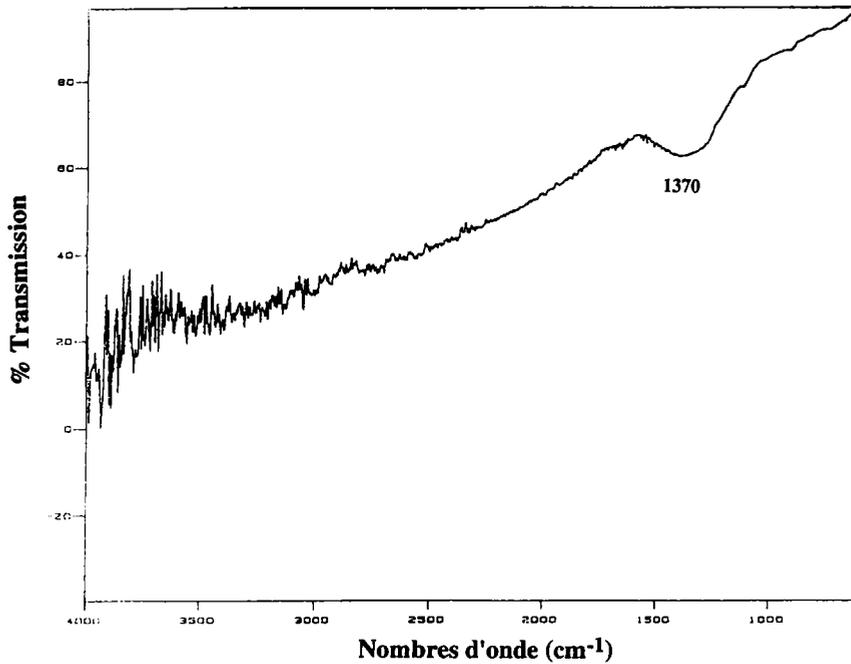


Figure 3.23 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 266 nm

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier révèle la nature locale des liaisons dans le film mais en aucun cas la composition chimique d'où l'intérêt d'utiliser des techniques complémentaires : l'XPS et la microsonde laser.

i) Analyse XPS

L'analyse chimique par Spectroscopie de Photoélectrons X montre un enrichissement en oxygène important dans les films ainsi qu'une teneur résiduelle en carbone comparable à celle des cibles. La figure 3.24 illustre le spectre XPS de la cible de BN utilisée pour l'ablation et celui du film obtenu à partir de l'ablation de cette cible à 266 nm. Un spectre similaire est obtenu pour le film réalisé à 532 nm.

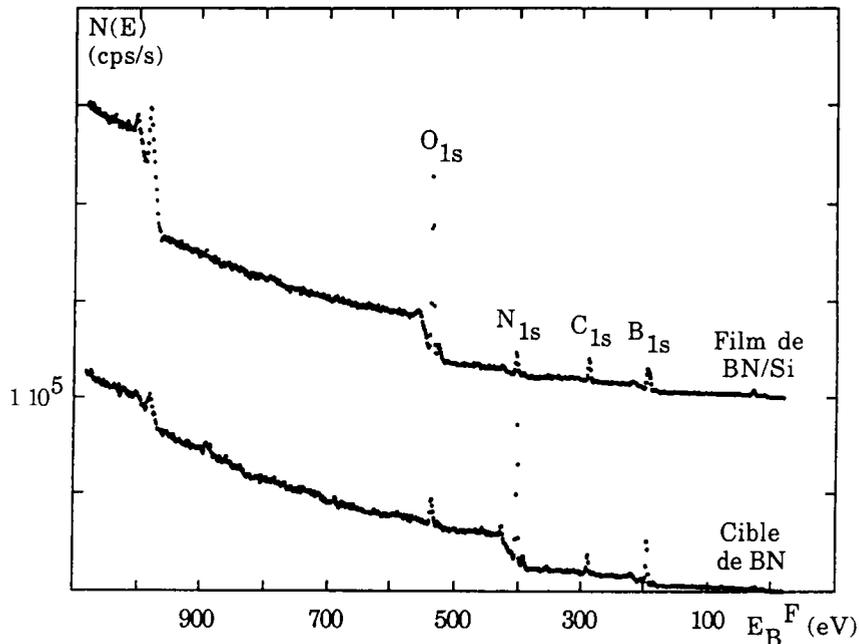


Figure 3.24 : Spectres XPS d'une cible BN et du film de BN sur silicium

Le niveau du bore 1s pour le film obtenu à 266 nm peut être décomposé en deux pics (figure 3.25): le pic principal à 192,6 eV est caractéristique du bore lié à l'azote et le second, décalé d'environ 2,5 eV vers les plus basses énergies de liaison, peut être attribué au bore élémentaire. Le caractère isolant des échantillons analysés se traduit par un effet de charges positives d'un déplacement voisin de 2,3 eV vers les hautes énergies de liaison. Dans ces conditions, nous constatons que les énergies de liaison observées sont, à la valeur de l'effet de charge près, les valeurs de la littérature décrites dans le tableau 3.8 soit $192,5 - 2,3 = 190,2$ eV et $189,8 - 2,3 = 187,5$ eV pour les deux états du bore (B lié à N et B élémentaire). Il faut également noter, pour le film, un élargissement du pic du bore par rapport à celui mesuré sur la cible. Ceci peut être expliqué par une sous stoechiométrie des différents dépôts de BN ou par le caractère amorphe et inhomogène du dépôt, ce qui se traduit par plusieurs environnements locaux possibles du bore d'où des pics larges. Quant à l'oxygène, les valeurs des niveaux d'énergie 1s sont peu affectées par un environnement chimique local constitué de bore ou d'azote et ne permettent donc pas de préciser l'état de liaison dans lequel il se trouve (liaison avec le bore ou avec l'azote). Cependant, la valeur de l'énergie obtenue (533 eV) pourrait correspondre à une liaison avec l'hydrogène, indiquant ainsi la présence d'eau résiduelle dans le film. Pour N1s, on obtient 400 eV au lieu de 397,9 eV ce qui correspond à l'effet de charge précédemment cité. Dans le cas du film obtenu à 532 nm, les constatations sont similaires à celles faites pour le film réalisé à 266 nm. Seule la présence plus évidente du bore élémentaire est à souligner (figure 3.26)

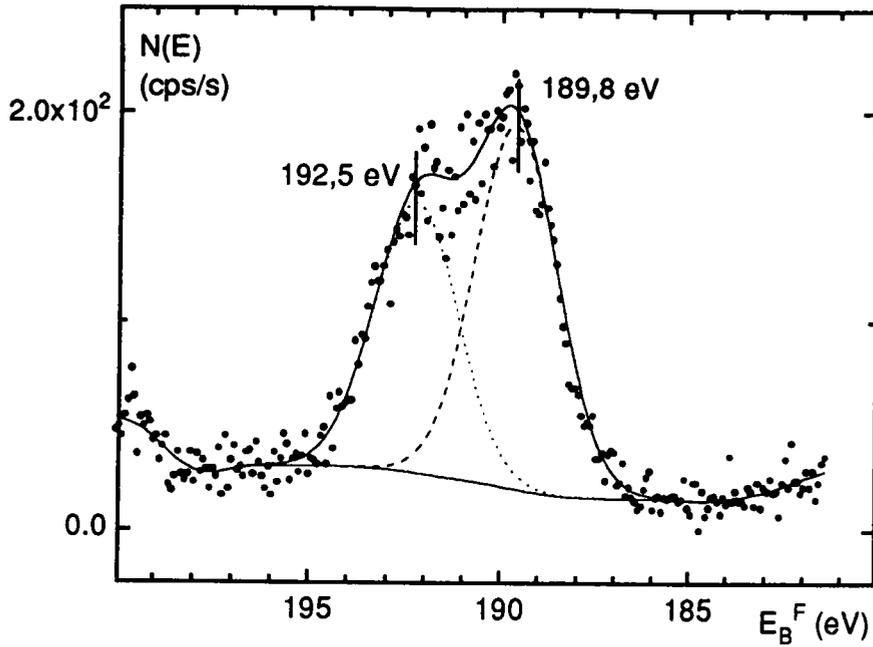


Figure 3.25 : Spectre XPS du B_{1s} pour le film réalisé à 266 nm

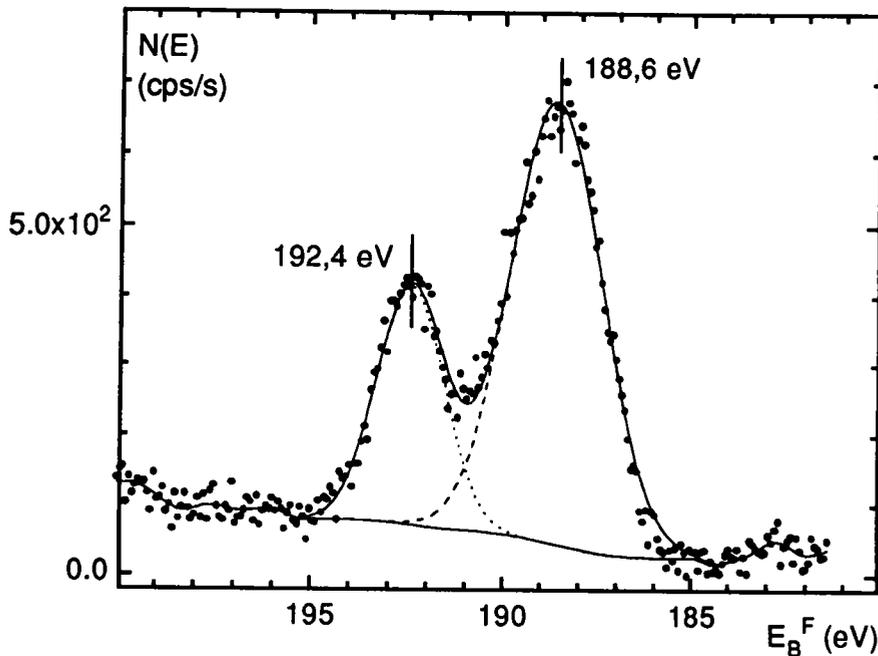
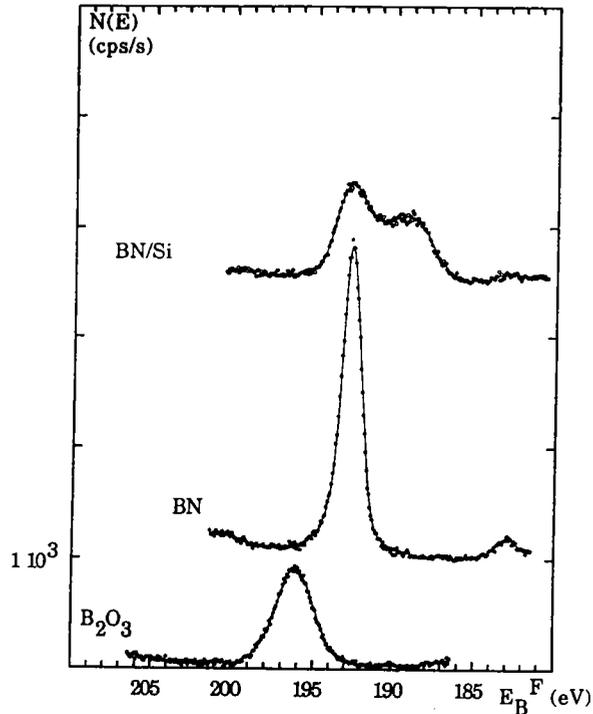


Figure 3.26 : Spectre XPS du B_{1s} pour le film réalisé à 532 nm

Néanmoins, la comparaison des spectres XPS des films et des matériaux de référence (cible de BN et oxyde B_2O_3) (figure 3.27) ainsi que les analyses par spectroscopie IRTF montrent sans ambiguïté que les films sont constitués en majorité, de bore lié à l'azote sous forme de nitrure de bore, de bore sous forme métallique et d'oxygène intercalé dans le réseau lors de la synthèse (trace d'oxygène présente dans l'enceinte ou issue de la décomposition de l'eau résiduelle adsorbée). Mais en aucun cas, la forme oxyde B_2O_3 n'est présente dans le film.

Figure 3.27 : Spectre XPS du B_{1s}

ii) Analyse des films et étude de la formation des agrégats par LAMMA

Le laser d'ionisation est un laser Nd:YAG quadruplé de longueur d'onde 266 nm, de temps de pulse 12 ns et d'énergie 3 μJ par impulsion. L'irradiance se situe vers 10^8 W/cm^2 pour un impact de $5\mu\text{m}$ environ.

Une étude sur la formation des agrégats lors de l'interaction entre un faisceau laser Nd:YAG (1064 nm) et une cible de nitrure de bore a montré que le plasma créé est constitué par des agrégats positifs du type B_nN_{n-1} et B_nN_{n-2} en majorité [166]. Les agrégats ionisés formés au cours de l'interaction laser sont donnés dans le tableau 3.13 [166].

Agrégats	m
BN_m^+	1,3-6
B_2N_m^+	1-4, 6
B_3N_m^+	1-5
B_4N_m^+	1-5
B_5N_m^+	1-6
B_6N_m^+	1, 2, 4-6
B_7N_m^+	1-6
B_8N_m^+	3, 6, 7
B_9N_m^+	7, 8
B_n^+	$n = 1-9, 11, 15, 17$

Tableau 3.13 : Agrégats ionisés formés à partir d'une cible BN d'après [166]

L'identification de chaque agrégat s'effectue à partir de sa répartition isotopique. La représentation informatisée de cette répartition isotopique pour les agrégats B_nN_{n-1} est donnée par la figure 3.28.

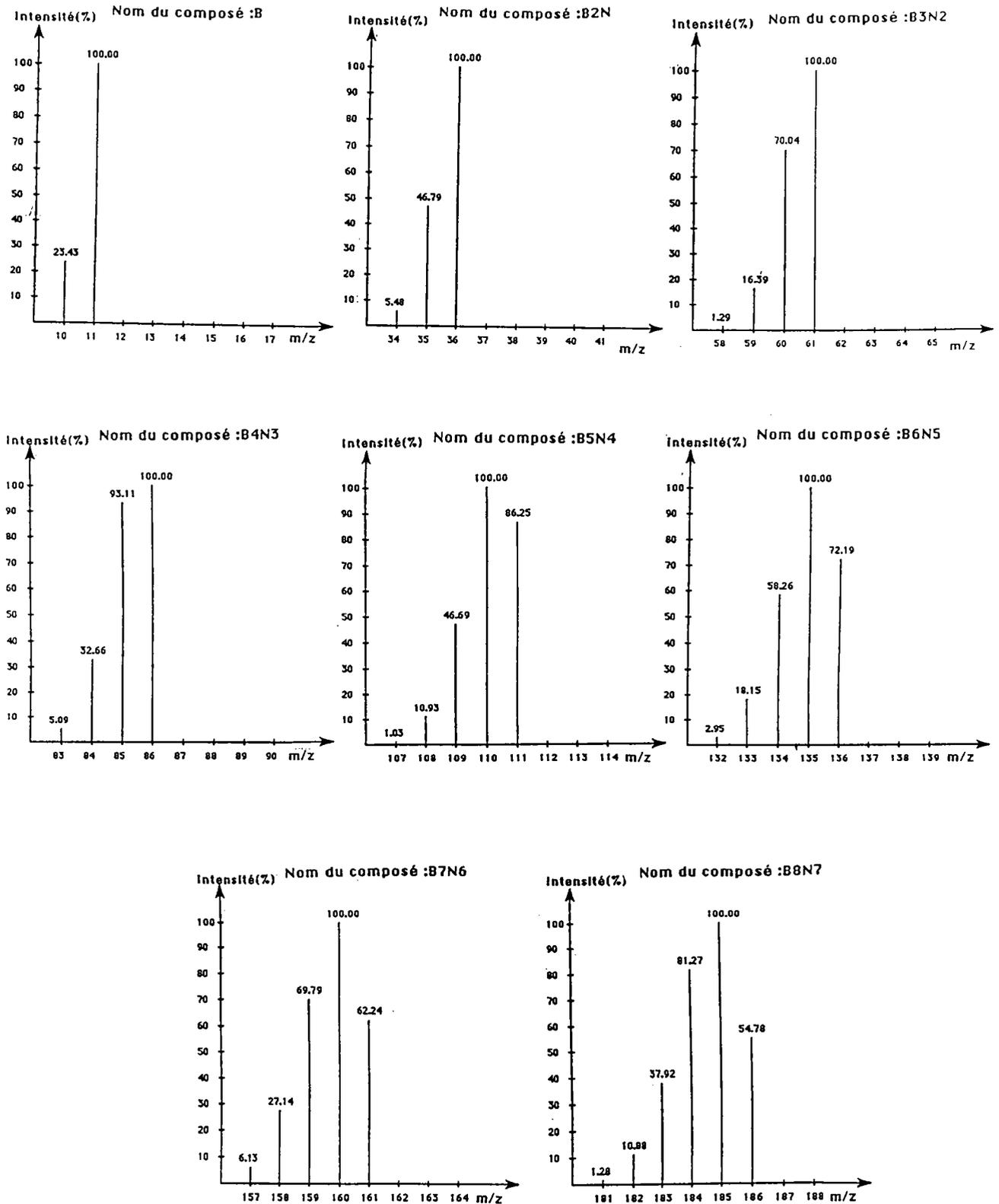


Figure 3.28 : Répartitions isotopiques théoriques des agrégats B_nN_{n-1} de BN

Pour notre étude, les spectres de masse (modes positif et négatif) du nitrure de bore de référence et ceux de B_2O_3 sont reportés respectivement en figure 3.29 et 3.30.

Dans le cas de BN, les agrégats ionisés de B_nN_m ($1 < n < 5$, $m = n - 1$ et $m = n - 2$) sont observés systématiquement. Ces ions correspondent à l'agrégation des ions $B^{+/-}$ avec la molécule neutre BN. Il est à noter que le rapport isotopique $^{10}B/^{11}B$ observé sur les spectres en ions positifs n'est à priori pas en accord avec le rapport isotopique théorique ($^{10}B/^{11}B = 0,25$) si on se réfère aux hauteurs des pics caractéristiques des deux isotopes. Compte tenu des valeurs élevées des intensités mesurées (>200 mV) et de la saturation possible du détecteur, il est nécessaire de prendre en compte les aires des pics et non plus leur hauteur pour retrouver une valeur représentative du rapport isotopique.

En ions négatifs, le pic $m/z=26$ est significatif d'une pollution de nos échantillons par le carbone ; ce pic peut en effet être attribué aux ions $C_2H_2^-$ ou CN^- puisqu'on trouve sur le spectre la série d'ions suivante: C_2^- ($m/z=24$), C_2H^- (25), $C_2H_2^-$ et/ou CN^- (26), $C_2H_3^-$ (27) .

Pour l'oxyde B_2O_3 , l'analyse en mode positif est peu significative compte tenu de la difficulté d'obtenir des ions positifs à partir de cet oxyde.

En mode négatif, on retrouve le même processus d'association que pour BN : formation des ions BO^- et BO_2^- puis agrégation de B_2O_3 sur BO_2^- .

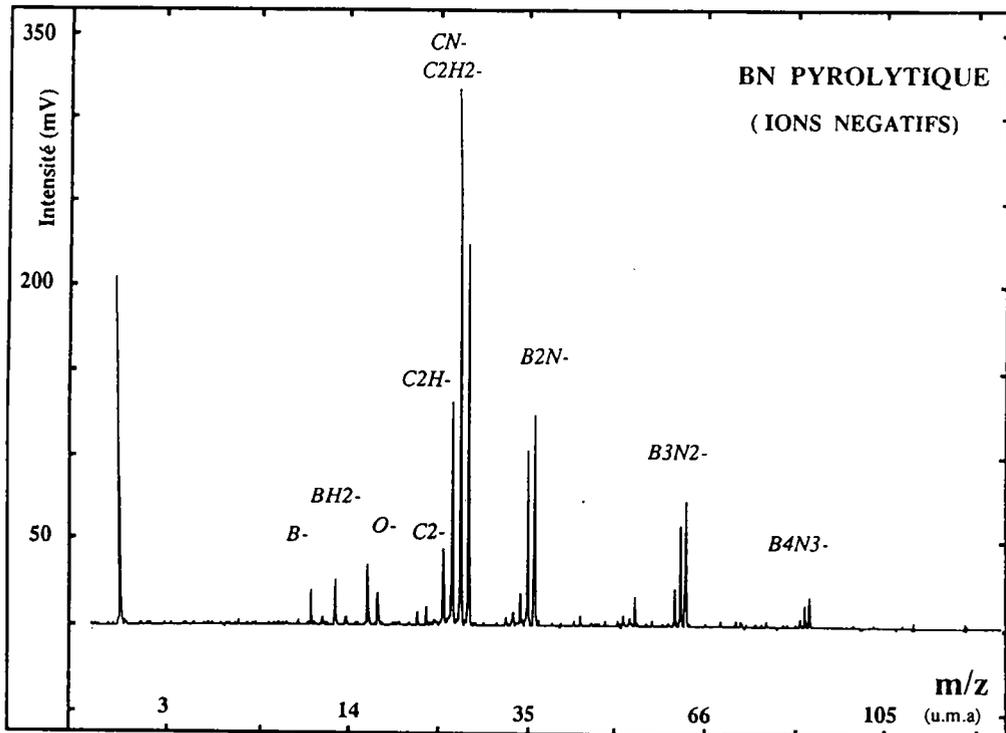
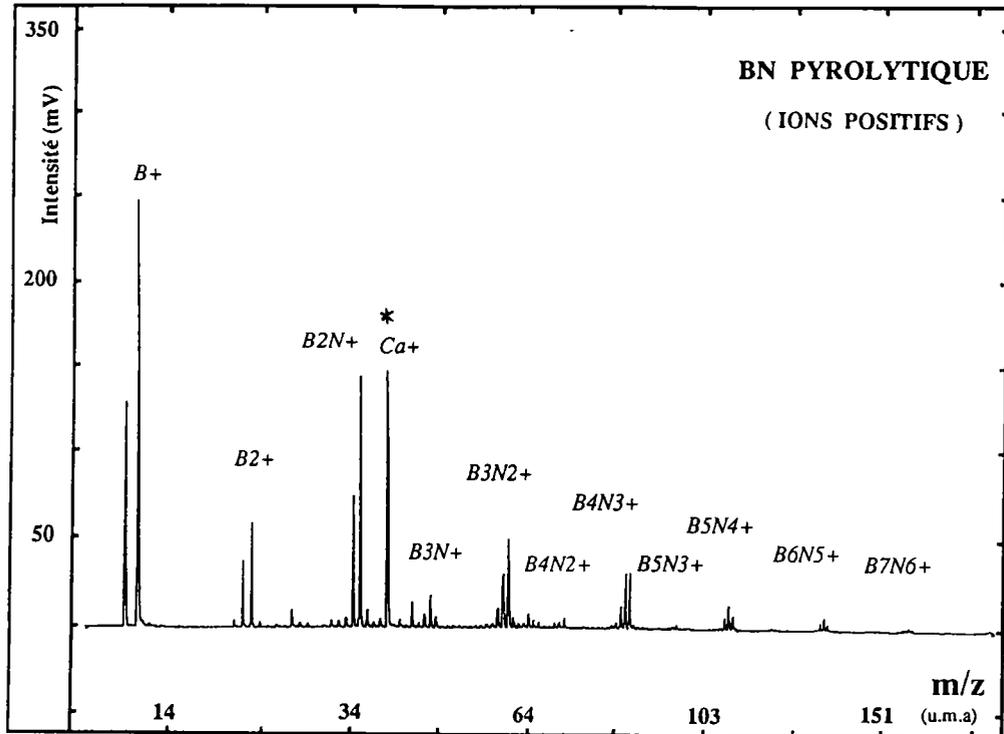


Figure 3.29 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif de BN

(*) La détection de Ca^+ indique que le calcium est une impureté sans doute liée au mode de fabrication de BN

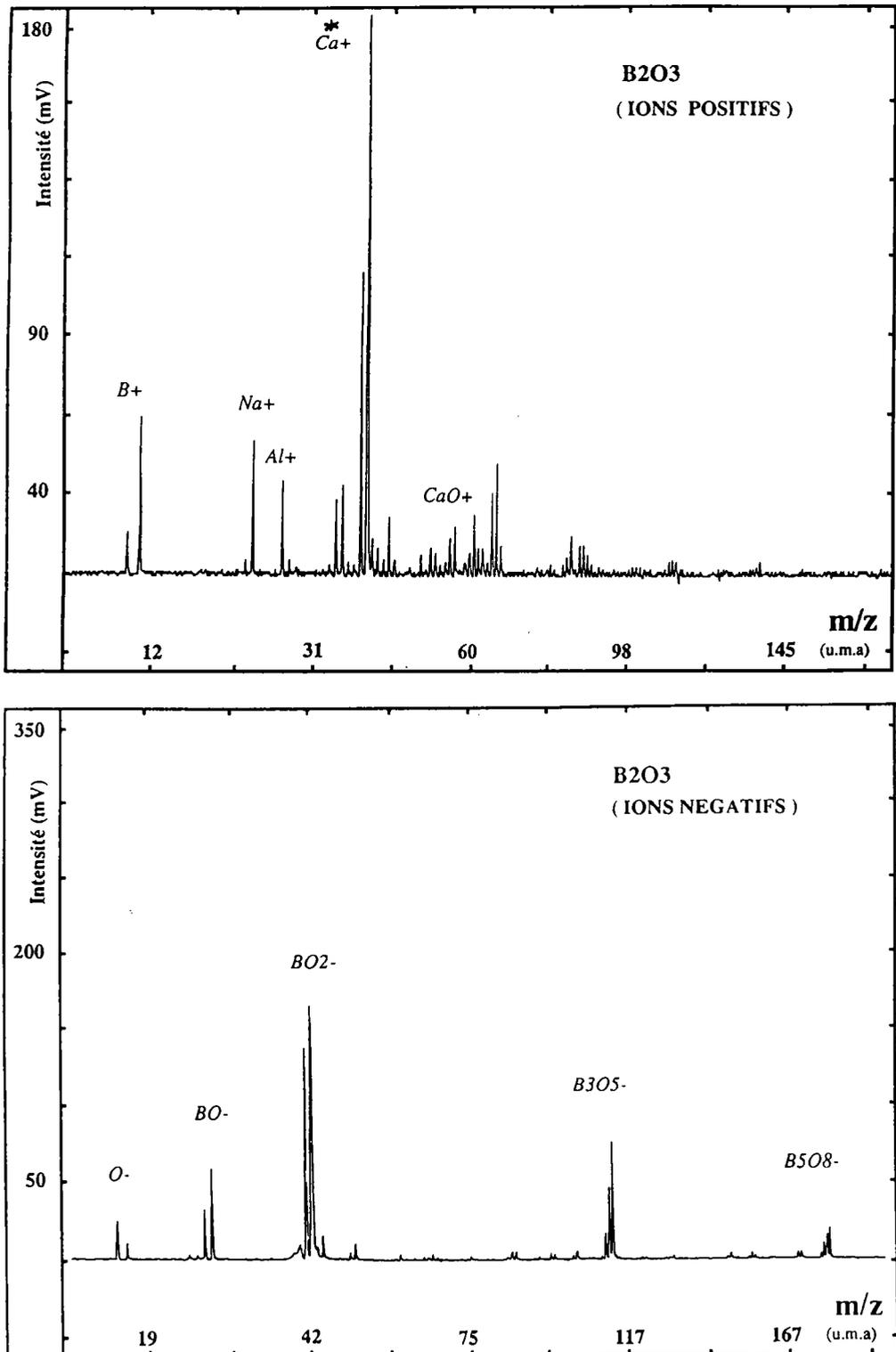


Figure 3.30 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif de B_2O_3
 (*) impureté

Les spectres de masse des films de BN réalisés avec le laser à fréquence quadruplée (266 nm) sur substrat de silicium et obtenus dans les mêmes conditions d'analyse que les composés de référence, sont représentés sur la figure 3.31.

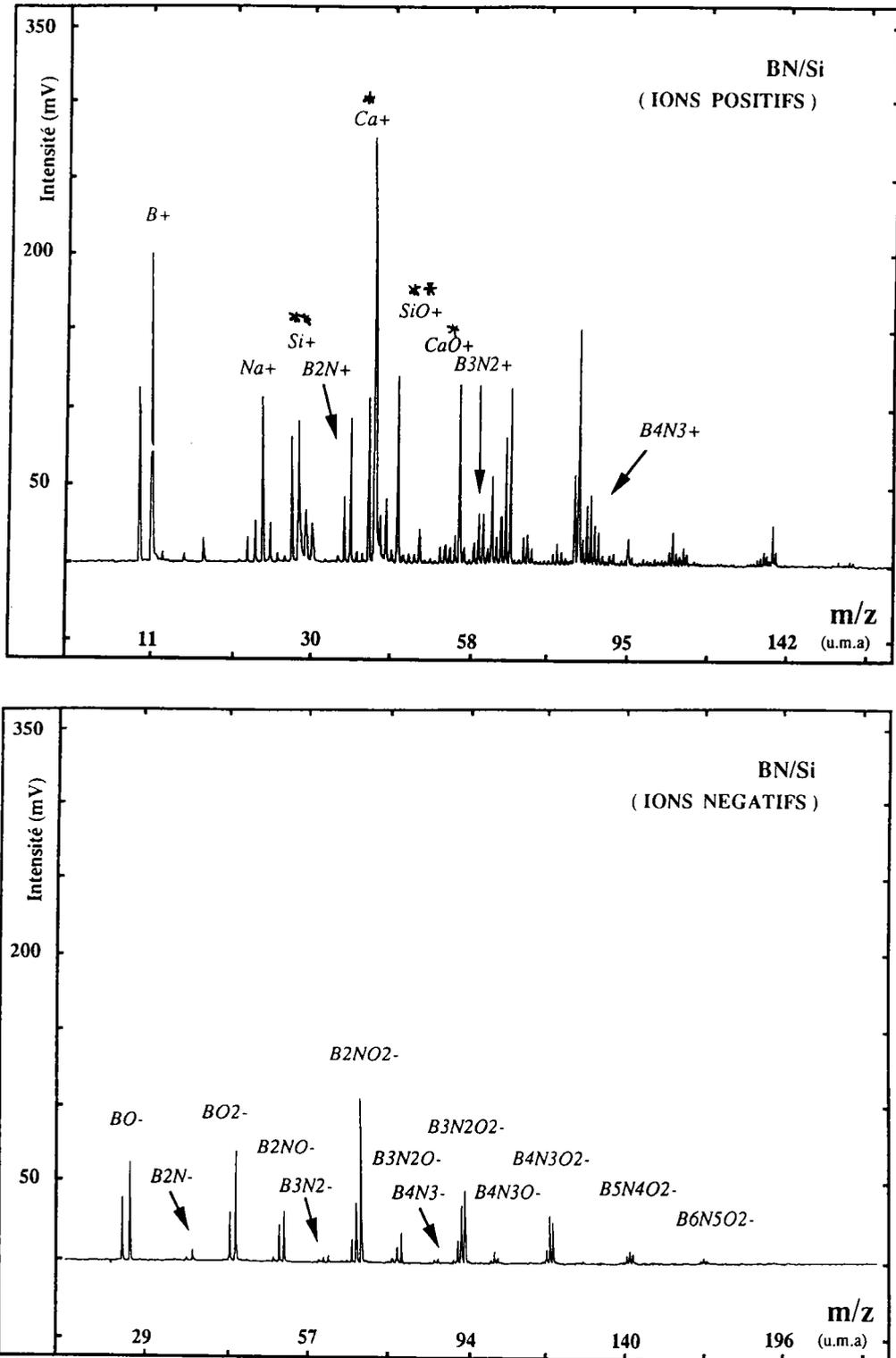
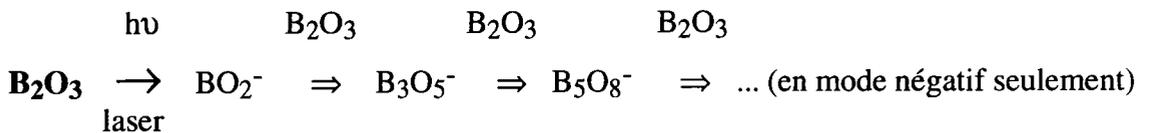
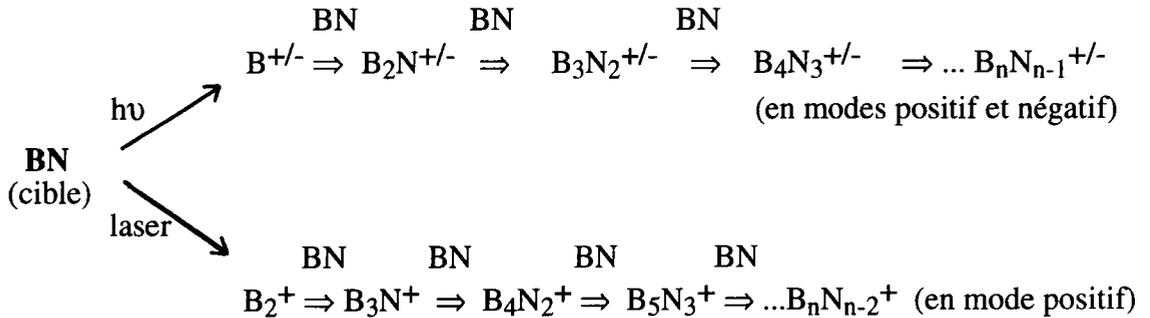


Figure 3.31 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif du film de BN déposé sur silicium : (*) impureté de départ, (**) ions provenant du substrat

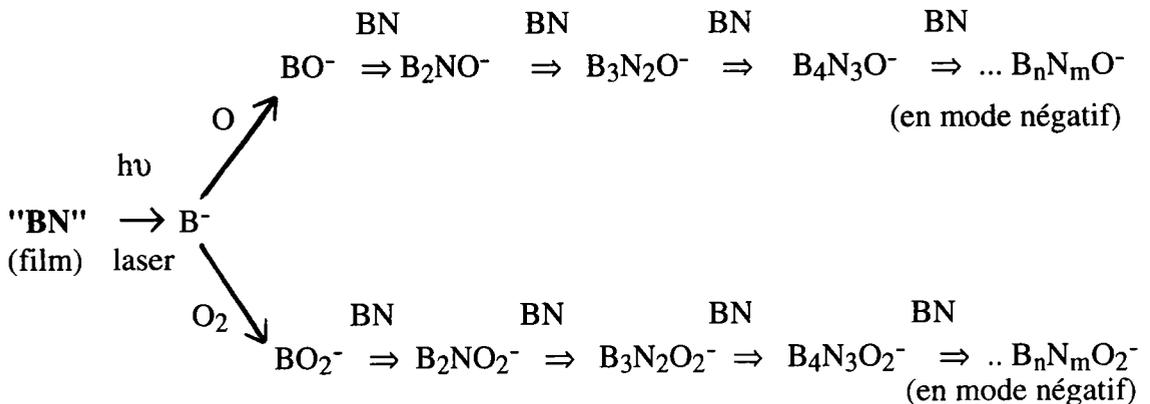
Dans ce cas, on observe:

- les agrégats correspondant à BN: $B_nN_m^{+/-}$ avec $1 < n < 5$, $m = n-1$ et $m = n-2$;
- deux autres distributions détectées uniquement en mode négatif correspondant aux espèces $B_nN_mO^-$ et $B_nN_mO_2^-$ avec $1 < n < 4$ et $1 < n < 6$ respectivement.

Cependant, les analyses par microsonde laser ne permettent pas de différencier le bore élémentaire (détecté en XPS) des autres espèces résultant de l'association du bore, de l'oxygène et de l'azote compte tenu des effets d'agrégation dans le plasma laser. Il semble que, dans le cas de l'analyse par microsonde laser des films, les ions BO^- et BO_2^- soient associés au neutre BN qui est la molécule majoritaire dans le plasma et non à B_2O_3 . Ce résultat s'explique par les mécanismes de formation des agrégats dans le plasma laser. Pour les composés de référence (B_2O_3 et cible de BN), nous pouvons proposer le mécanisme suivant:



Pour les films de BN, la détection en mode négatif des agrégats $B_nN_mO^-$ et $B_nN_mO_2^-$ correspond à l'agrégation de B^- avec BN et l'oxygène selon le mécanisme suivant:



Ces données montrent que l'oxygène présent dans le film peut réagir avec le bore élémentaire en phase gazeuse sous l'effet de l'impact laser pour donner BO^- et BO_2^- mais il n'est pas présent sous la forme de B_2O_3 puisque les agrégats de recombinaison de cet oxyde ne sont pas détectés. Ce résultat corrobore les données issues de l'XPS. La présence d'oxygène dans le film n'est pas due à une oxydation superficielle du matériau mais à son incorporation au cours de l'élaboration par ablation laser. En effet, comme le suggèrent les spectres de masse, les traces d'oxygène dans l'enceinte d'ablation laser conduisent entre autres à la formation dans le plasma d'espèces ionisées, constituées par l'association de bore, d'azote et d'oxygène, qui sont susceptibles de se condenser simultanément sur le substrat en silicium. Ce mécanisme peut être invoqué pour l'ablation réalisée à 532 nm pour laquelle les films obtenus se caractérisent également par des agrégats de type $\text{B}_n\text{N}_m\text{O}$ et $\text{B}_n\text{N}_m\text{O}_2$ en microsonde laser et par du bore élémentaire en spectroscopie XPS.

L'ensemble de ces données confirme que la formation du bore élémentaire au cours de la synthèse du film de BN est effective pendant la phase d'ablation de la cible par le faisceau laser. Il semble en effet qu'elle soit due à un processus de décomposition thermique de la cible de BN. Dans nos conditions de synthèse, l'ablation laser de BN ne s'effectue donc pas de manière stoechiométrique. La composition de la phase gazeuse, constituée par les espèces ainsi ablatées, présente donc un déficit en azote (comme l'indique la littérature) que l'on retrouve alors dans le film après condensation du plasma sur le substrat.

Afin d'observer les effets résultant d'un processus à un photon survenant à des longueurs d'onde (UV) plus courtes, une étude des films réalisés avec le laser excimère est effectuée.

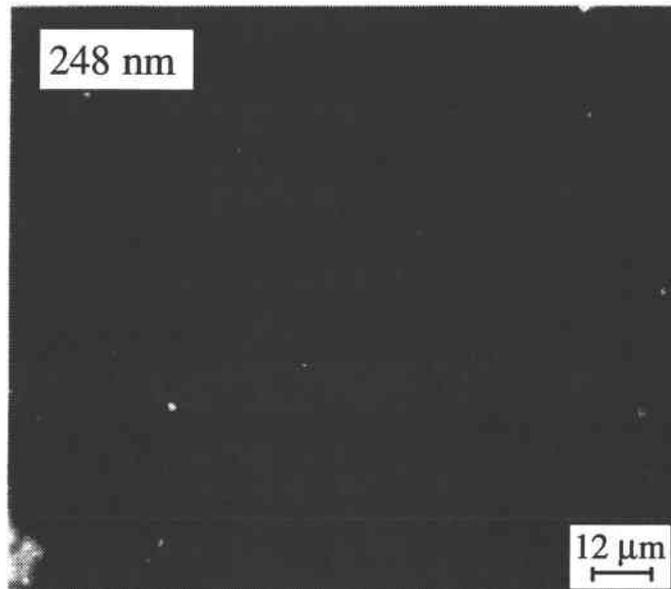
2.4 Etude des films réalisés avec le laser excimère à 248 et 193 nm

Les paramètres de dépôt des films restent similaires à ceux obtenus à 266 nm et 532 nm (cf. tableau 3.7 au début de ce chapitre) : irradiance de $1,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ à 193 nm et de $1,2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ à 248 nm. La distance cible-substrat est de 3 cm et la durée de l'expérience est de 2 heures.

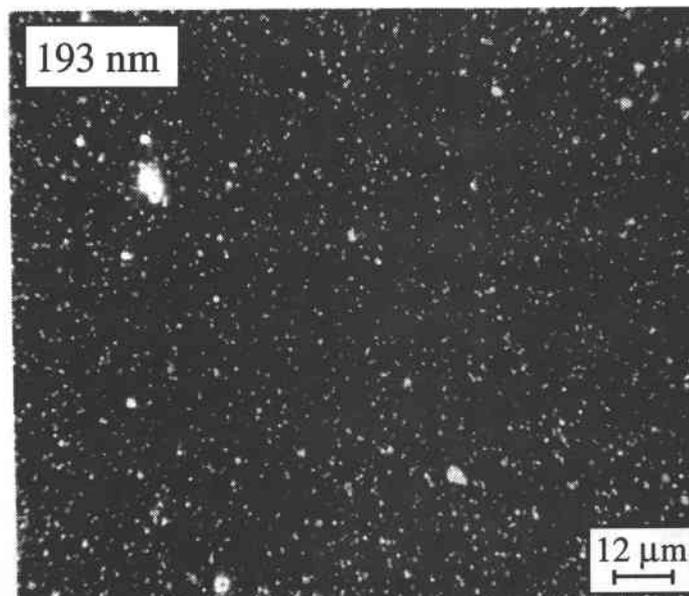
2.4.1 Topographie des films

D'après l'observation visuelle, les films réalisés par ablation laser à 248 et 193 nm présentent, tous deux, un aspect bleu-violet.

Les clichés respectifs des deux films obtenus par microscope optique (248 nm : cliché 3.16 et 193 nm : cliché 3.17) présentent tous deux une surface homogène. Le film réalisé à 248 nm ne contient que quelques particules de l'ordre du micron de diamètre. Par contre, le film réalisé à 193 nm se caractérise par de très nombreuses particules de tailles inférieures au micromètre.



Cliché 3.16 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 248 nm



Cliché 3.17 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 193 nm

Une caractérisation par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie de photoélectrons X est réalisée sur les films.

2.4.2 Caractérisations

Le contrôle par IRTF, nous indique que le film réalisé par ablation laser à 248 nm (figure 3.32) est significatif de la présence du nitrure de bore. Les deux pics caractéristiques de BN sont présents.

Pour le film réalisé à 193 nm (figure 3.33), seule la bande à 1380 cm^{-1} est présente, comme dans le cas des films réalisés à 266 nm.

Le pic à 1105 cm^{-1} présent dans nos films correspondrait à la bande d'élongation de Si-O. Celle-ci est donnée entre 1100 cm^{-1} [170] et 1080 cm^{-1} [184].

Remarque : si la bande caractéristique du nitrure de bore cubique à 1065 cm^{-1} était présente, celle-ci se superposerait à la bande Si-O.

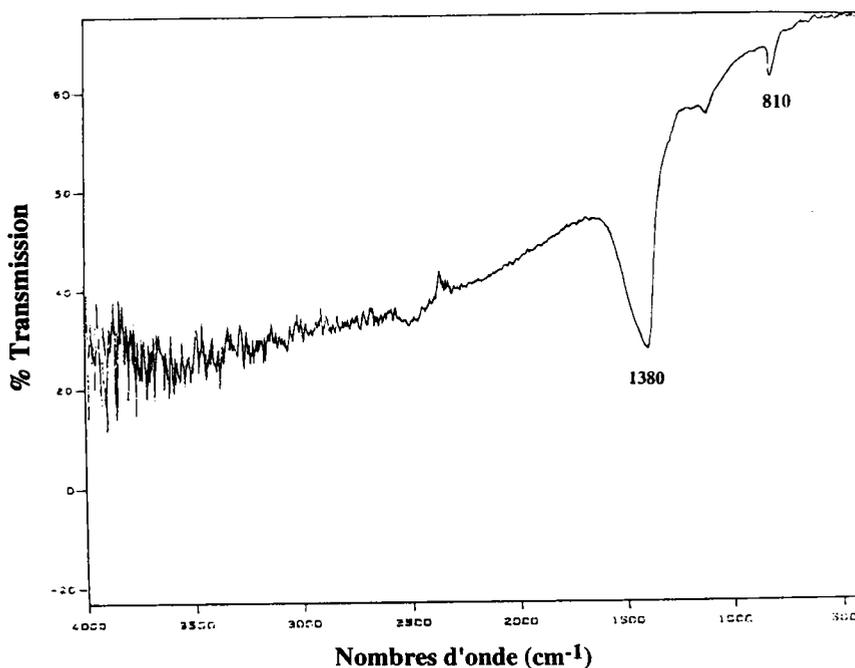


Figure 3.32 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 248 nm

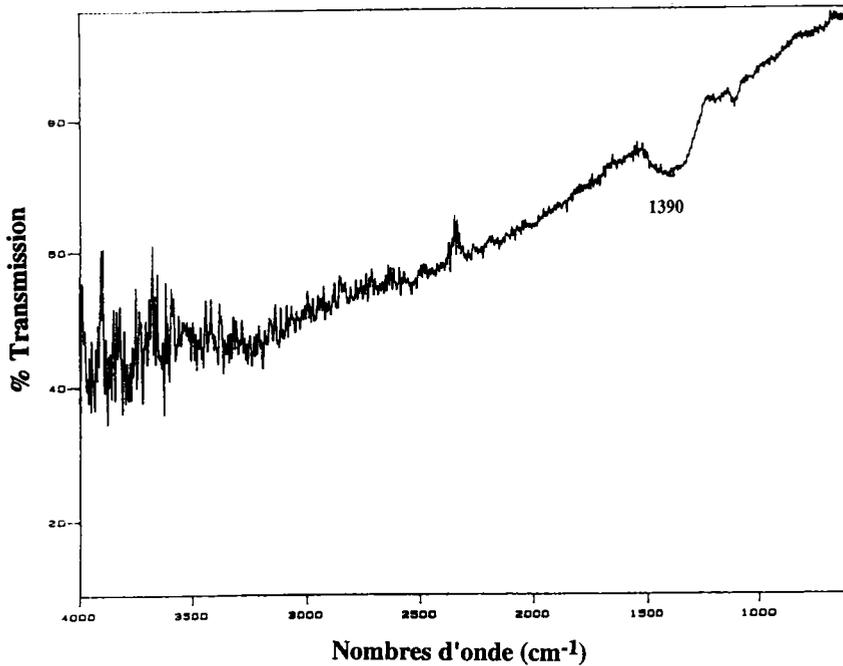


Figure 3.33 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 193 nm

L'analyse chimique par spectroscopie de photoélectrons X des films obtenus à 248 nm et 193 nm, donne deux résultats différents pour le spectre de détail du bore (B_{1S}).

Dans le cas du film obtenu à 193 nm, le niveau du B_{1S} révèle deux environnements du bore, l'un correspondant à BN et l'autre au bore élémentaire. Le spectre du B_{1S} est comparable à ceux correspondant aux films réalisés à 266 et 532 nm (cf figure 3.25 et 3.26).

Par contre, dans le cas du film obtenu à 248 nm avec une irradiance de $1,2 \cdot 10^8$ W/cm², le bore se trouve dans un seul environnement chimique caractérisé par un pic B_{1S} unique correspondant à un environnement de type BN. Le spectre du niveau B_{1S} de ce type de film est présenté sur la figure 3.34 et comparé à celui obtenu pour une cible grattée à l'aide d'une lame de rasoir ou pour une cible brute.

Si l'unicité du pic est satisfaisante, il faut toutefois remarquer que la qualité du film n'est pas encore comparable à celle de la cible initiale. En effet, l'intensité mesurée par l'aire du pic est sensiblement plus faible, la largeur à mi-hauteur est nettement augmentée et l'effet de charge est moins marqué. Ces différentes observations vont

dans le sens d'un film de BN présentant une densité plus faible que le nitrure de bore massif, ces films ayant une conductivité de surface supérieure à celle de la cible de référence.

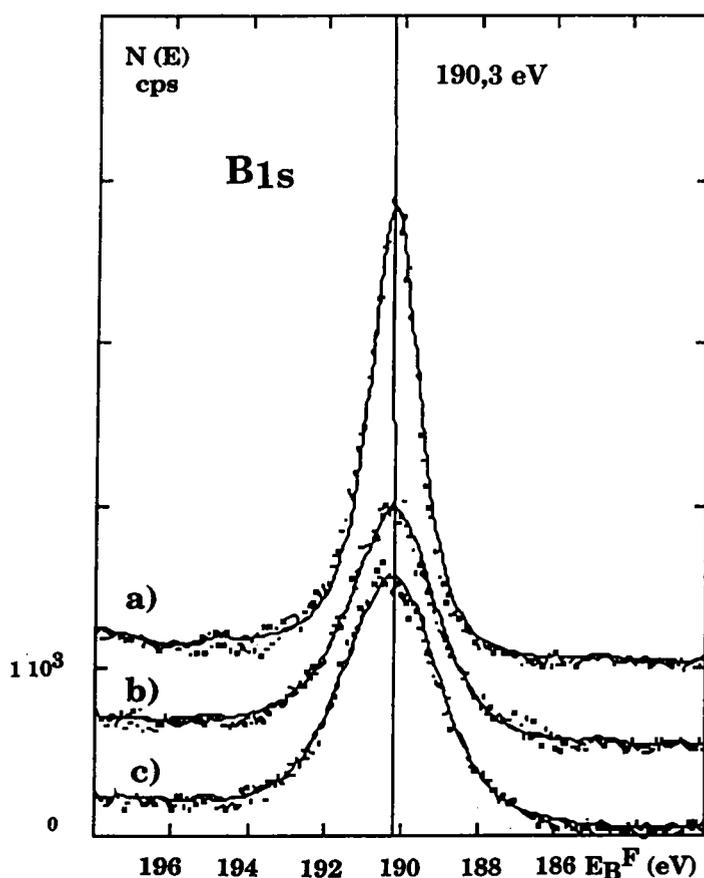


Figure 3.34 : Spectre XPS du B1s : a) Cible de nitrure de bore “grattée” ; b) Film de nitrure de bore obtenu par ablation laser à 248 nm puis nettoyé par bombardement ionique (30 min.) ; c) Film de nitrure de bore obtenu par ablation laser à 248 nm

Toutefois, l'effet bénéfique observé sur le film réalisé à 248 nm est délicat à interpréter puisque le bore métallique a été détecté sur la cible après ablation laser à la même irradiance. L'ablation laser a pour effet d'une part de modifier la structure de la cible irradiée puisque l'énergie déposée est importante et, d'autre part, de produire des espèces au sein du micro plasma qui seront transférées vers la cible. Il est possible aussi que le processus d'ablation induit des phénomènes de réabsorption en phase gazeuse : les espèces éjectées lors de l'interaction entre les premiers photons du pulse laser et la cible peuvent interagir avec les derniers photons du train d'onde. Les agrégats ionisés obtenus peuvent alors être de nature ou de proportion différente en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

Dans ce contexte nous avons donc effectué, à l'aide de la Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier, une étude sur le mécanisme de transfert des différents agrégats de nitrure de bore dans le plasma laser en fonction de la longueur d'onde d'irradiation et de l'irradiance.

2.5 Corrélation avec l'ablation des cibles étudiée par microsonde laser FTMS

L'analyse par Spectroscopie de Masse à Transformée de Fourier (FTMS) est effectuée en utilisant les longueurs d'onde suivantes : 193 nm, 248 nm, 266 nm et 355 nm. L'analyse nécessite la maîtrise de nombreux paramètres qui devront être identiques d'une expérience à l'autre. De ce fait, tous les paramètres ont été optimisés à la longueur d'onde de 248 nm et repris aux autres longueurs d'onde.

Les paramètres principaux déterminant la séquence d'analyse sont les suivants :

- l'analyse est effectuée essentiellement dans la cellule "analyse". Celle-ci permet, grâce à une pression plus faible (10^{-8} à 10^{-9} torr) d'obtenir une meilleure résolution. La cellule "source" qui a la particularité d'être plus sensible n'a conduit à aucune différence notable à 248 nm. Mais une étude a tout de même été entreprise dans celle-ci aux longueurs d'onde de 266 et 355 nm pour une raison qui sera expliquée au cours de ce travail (cf paragraphe a, p. 133);

- chaque spectre de masse résulte de 5 impacts laser.
- la période d'attente (DL3) pendant laquelle les réactions ions-molécules peuvent survenir est fixée à 100 ms;
- le nombre de points (NDP) définissant les spectres (sensibilité) est fixé à 16Ko;
- les plaques de piègeage de la cellule sont mises à un potentiel (VTR) de 1 volt en positif et de -2 volts en négatif. La conductance limite (VCL) est mise à zéro pour permettre directement le transfert des ions dans la cellule d'analyse;

- la fréquence maximale d'excitation (HIF) est fixée à 5 MHz. Habituellement, la fréquence d'excitation qui est également celle de référence est fixée à 2,6 MHz qui est la fréquence maximale permise par l'appareil, en détection. Elle correspond à la masse $m/z = 17,6$. Les ions de masse inférieure à cette valeur ne peuvent donc pas être détectés. De ce fait, les ions B^+ ou B^- ne peuvent pas être détectés directement. Ceux-ci peuvent néanmoins être décelés en utilisant un subterfuge qui consiste à détecter une fréquence générée par rapport à la fréquence de référence (2,667 MHz).

Remarque : la fréquence d'excitation pour le bore 11 ($f(^{11}B) = 4,243746$ MHz) est obtenue d'après la formule suivante :

$$f(^{11}B) = kB/m/z = K/m/z$$

K est une constante de l'appareil ($K=46720673$) et m/z est la masse exacte du bore 11 ($m/z=11,0093$). De même, la fréquence d'excitation du bore 10 ($m/z=10,0129$) est de 4,666048 MHz.

Le pic "image" (ou "fantôme") de l'isotope 11 du bore apparaît ainsi à la masse 43 et celui de l'isotope 10 du bore apparaît à la masse 70. La fréquence apparente de ces pics "fantômes" est facilement retrouvée d'après la formule suivante :

$$FBK = 2BWS - f$$

FBK représente la fréquence du pic "fantôme", BWS est la fréquence d'échantillonnage de l'appareil en détection ($BWS=2,667$ MHz) et "f" est la fréquence d'excitation du bore. Cette procédure nous permet d'observer l'ion bore.

L'analyse par FTMS d'une cible de nitrure de bore aux longueurs d'onde de 193 nm, 248 nm, 266 nm et 355 nm conduit à différents résultats.

1) Analyses à 193 nm et 248 nm en mode analyse

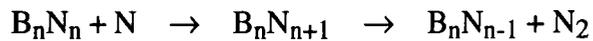
Nous retrouvons à 193 et 248 nm en modes d'analyse positif et négatif, la série de agrégats B_nN_{n-1} (avec $n = 1$ à 8) détectée par la microsonde laser LAMMA. Les masses respectives de ces agrégats sont indiquées dans le tableau 3.14.

Agrégats	Masses (u.m.a)
B ^{+/-}	43 (*), 70 (**)
B ₂ N ^{+/-}	34, 35, <u>36</u>
B ₃ N ₂ ^{+/-}	58, 59, 60, <u>61</u>
B ₄ N ₃ ^{+/-}	83, 84, 85, <u>86</u>
B ₅ N ₄ ^{+/-}	108, 109, <u>110</u> , 111
B ₆ N ₅ ⁺	132, 133, 134, <u>135</u> , 136
B ₇ N ₆ ⁺	157, 158, 159, <u>160</u> , 161
B ₈ N ₇ ⁺	182, 183, 184, <u>185</u> , 186

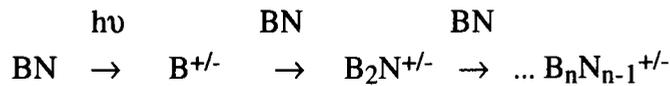
* Masse apparente de l'isotope 11 du bore, ** Masse apparente de l'isotope 10 du bore,
 : Intensité maximale

Tableau 3.14 : Agrégats B_nN_{n-1} formés en FTMS à partir d'une cible de nitrure de bore

Cette série d'agrégats ionisés est particulièrement stable dans le plasma laser [124]. Par une étude théorique à l'aide d'un calcul LCAO-LDA (LDA : approximation de la densité locale) sur la stabilité des agrégats, Seifert & al. [185] proposent l'explication ci-après : la stabilité de ces agrégats ionisés s'expliquerait par le fait qu'un agrégat avec un atome d'azote en fin de chaîne peut réagir avec un autre atome N pour former un agrégat plus stable avec deux atomes d'azote en fin de chaîne, mais cet agrégat est ouvert à une fragmentation très favorable qui donne un agrégat avec deux atomes de bore en fin de chaîne et une molécule d'azote.



Le mécanisme d'agrégation implique normalement l'association de n molécules de BN sur l'ion primaire par liaison faible. Par conséquent, il serait très surprenant que le mécanisme proposé par Seifert et al. [185] ait lieu car il implique des ruptures de liaisons covalentes fortes. De ce fait, nous préférons présenter le mécanisme proposé lors de l'étude par la microsonde LAMMA dans le paragraphe 2.3.2ii de ce chapitre, c'est à dire schématiquement :



Ceci expliquerait l'intensité élevée des agrégats B_nN_{n-1} comme produits stables de fragmentation et que nous observons dans nos spectres lorsque l'on diminue l'irradiance.

L'évolution de ces agrégats en fonction de l'irradiance à 248 nm et 193 nm en mode positif, est donnée dans les figures 3.35 et 3.36 respectivement.

Notons que l'étude est essentiellement faite en mode positif car en mode négatif ces agrégats ne sont pas sensibles à la variation de la longueur d'onde. Les intensités de chaque spectre présenté sont normalisées par rapport à celles du spectre 1 de la figure 3.35 (focalisation du laser à 248 nm).

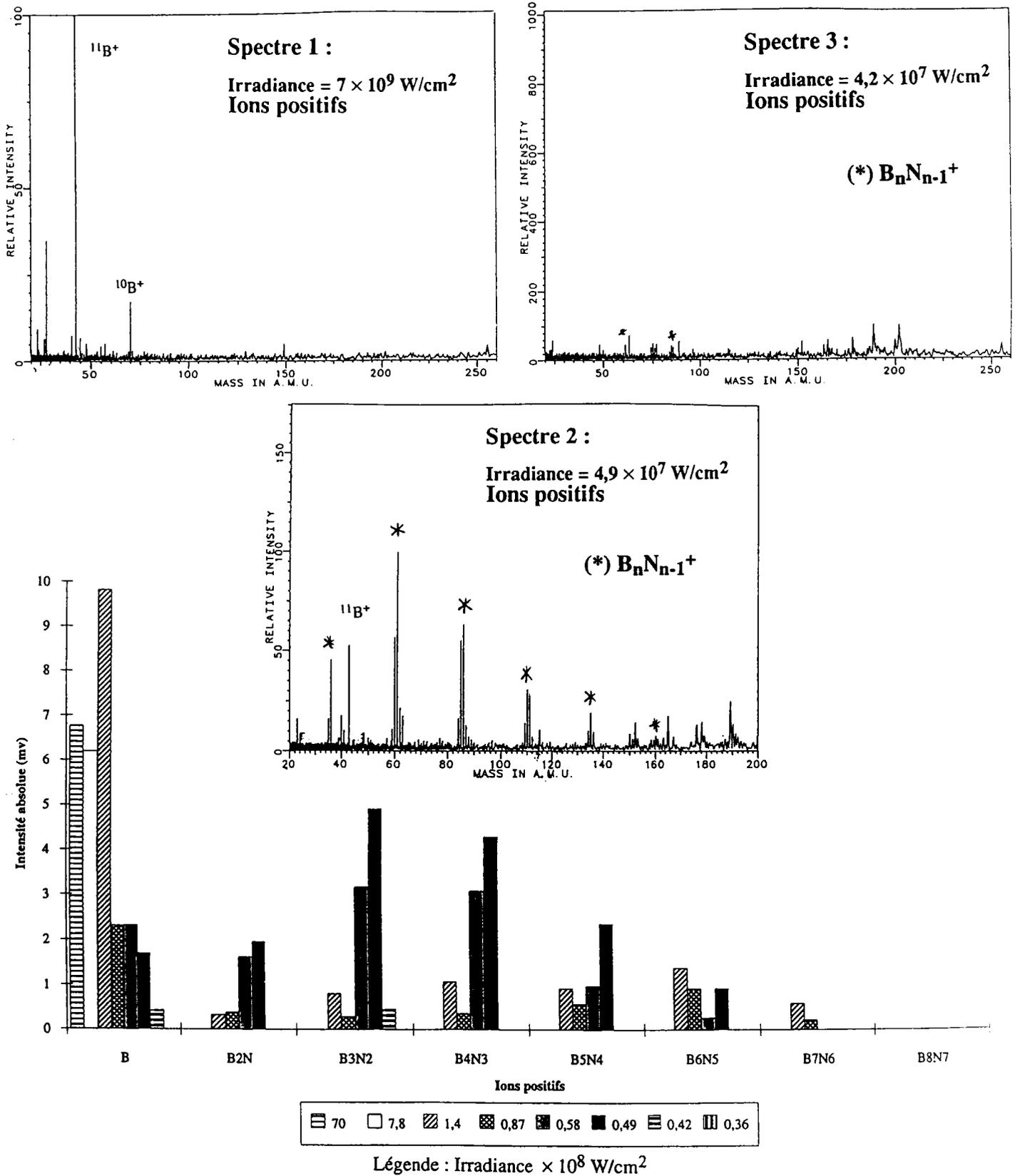


Figure 3.35 : Evolution des agrégats $B_n N_{n-1}^+$ en fonction de l'irradiance à 248 nm

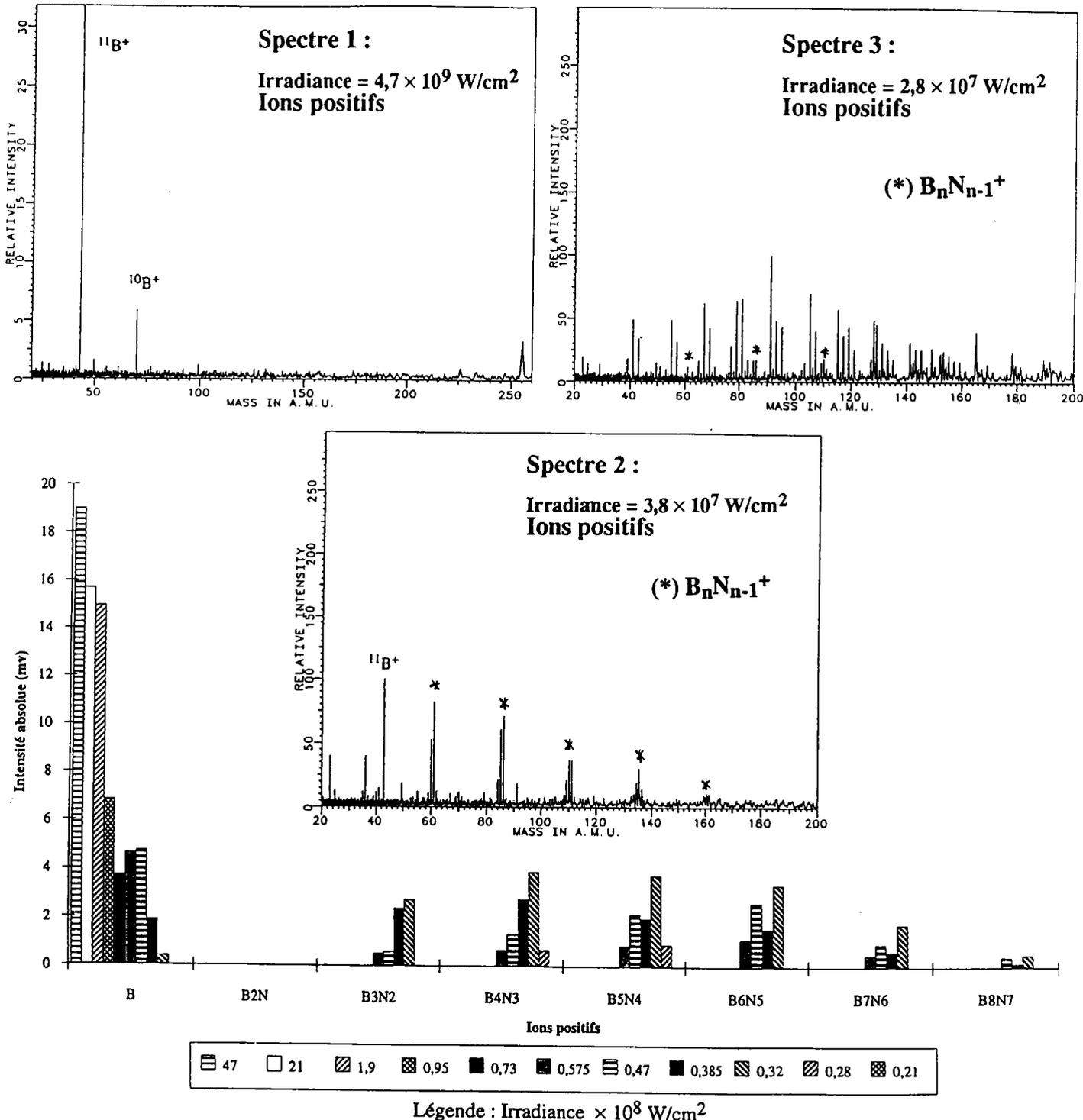


Figure 3.36 : Evolution des agrégats $B_n N_{n-1}^+$ en fonction de l'irradiance à 193 nm

Le seuil minimum d'apparition des ions, à 248 nm, se situe entre $3,6$ à $4,2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ (spectre 3, figure 3.35). D'après Doll & al. [169], le seuil d'ablation serait voisin de $1,4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$. Notre valeur, correspondant au seuil d'ionisation, est effectivement supérieure au seuil d'ablation indiqué en référence dans la publication de

Doll & al.. On constate également la présence d'ions à hautes masses ($m/z=155, 165, 179, 189, 205$) correspondant à des impuretés dans le spectromètre de type phthalate (impuretés que l'on détecte très facilement en spectrométrie de masse). L'intensité maximale des agrégats est observée vers $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ (spectre 2, figure 3.35). Ces agrégats disparaissent vers $1,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ pour ne laisser apparaître que l'ion B^+ (spectre 1, figure 3.35).

A 193 nm, le seuil d'ionisation de BN se situe vers $2,1$ à $2,8 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ (spectre 3, figure 3.36). Plus on diminue la longueur d'onde, plus le seuil d'irradiance où l'on détecte les agrégats BN diminue. Ceci est dû au coefficient d'absorption qui augmente lorsque la longueur d'onde est plus courte. Une irradiance moindre est donc suffisante pour détecter les agrégats ionisés [186].

Par contre, à faible irradiance, il est apparu d'autres agrégats (leur identification nécessite d'autres expériences) qui s'ajoutent aux ions de contamination observés de type phthalate. Ils sont visibles sur le spectre 3, figure 3.36. Ces agrégats ionisés apparaissent vers $3,2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$. A cette irradiance, il semblerait qu'un mécanisme différent de celui précédemment décrit entre en compétition. Il n'est pas dû à la présence d'impuretés dans la cible car quelle que soit la provenance de la cible de nitrure de bore ("industrielle" ou "Degussa"), ces agrégats sont détectés. En effet, si ils étaient dûs à des impuretés, celles-ci seraient également détectées sur d'autres matériaux. Or, le cas ne s'est pas présenté. Nous pensons qu'il pourrait s'agir d'agrégats issus de la recombinaison de différents éléments : du bore et de l'azote en majorité, ainsi que du carbone et de l'oxygène résiduels. Pour cette raison, nous avons pris en compte uniquement les agrégats significatifs B_nN_{n-1} apparus à l'irradiance de $3,8 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ qui sont similaires à ceux obtenus à 248 nm. Le spectre 2 de la figure 3.36 présente les intensités maximales des agrégats $B_nN_{n-1}^+$ en l'absence de la série non identifiée. Ces agrégats $B_nN_{n-1}^+$ disparaissent vers $7,3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$. Seul l'ion bore B^+ est présent jusqu'à l'irradiance maximale de $4,7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ correspondant à la focalisation du faisceau laser (spectre 1, figure 3.36).

La confirmation du phénomène de formation des agrégats ionisés non identifiés "B-N-O-C" est apportée par une étude en fonction du DL3 (délai permettant les réactions ions-molécules). A une irradiance fixée au maximum d'intensité des agrégats ionisés $B_nN_{n-1}^+$, aucune différence sur l'évolution de ces agrégats n'est observée à 248 nm et à 193 nm lorsque le délai varie de 0 μs à 500ms. Par contre, une variation sensible de la série d'ions non identifiés à 193 nm a lieu. Elle est très faiblement présente à des temps courts (0 μs à 100ms) et augmente fortement lorsque le délai permettant les réactions ions-molécules est plus long (500ms à 5 s). Ceci impliquerait que cette série inconnue corresponde à des réactions ions-molécules en phase gazeuse.

2) Analyses à 266 nm et 355 nm

a) Analyses en mode “analyse” à 266 nm et 355 nm

Les analyses effectuées sur la cible BN à 355 nm et 266 nm, en mode “analyse” (conditions d’analyses identiques à celles effectuées à 248 nm et à 193 nm), ne présentent les agrégats significatifs $B_nN_{n-1}^+$ à aucune irradiance. Seul l’isotope 11 du bore représenté par la masse apparente $m/z = 43$, est présent. L’isotope 10 du bore dont la masse apparente est $m/z = 70$, est absent (sans doute dû à une discrimination de l’excitation). Deux spectres à forte et plus faible irradiance sont représentés figures 3.37 et 3.38 pour les longueurs d’onde respectives 355 nm et 266 nm.

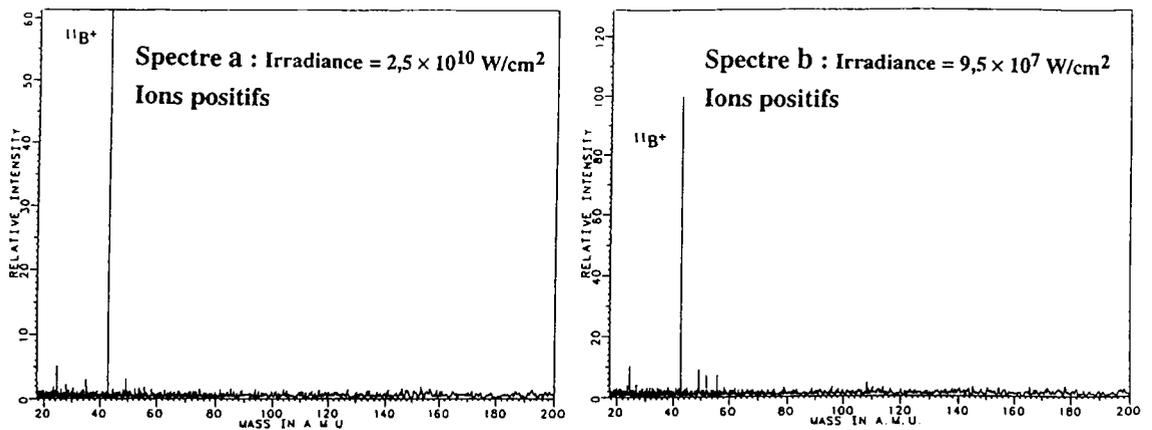


Figure 3.37 : Spectre FTMS obtenu à 355 nm en mode “analyse”

a) à forte et b) à plus faible irradiance

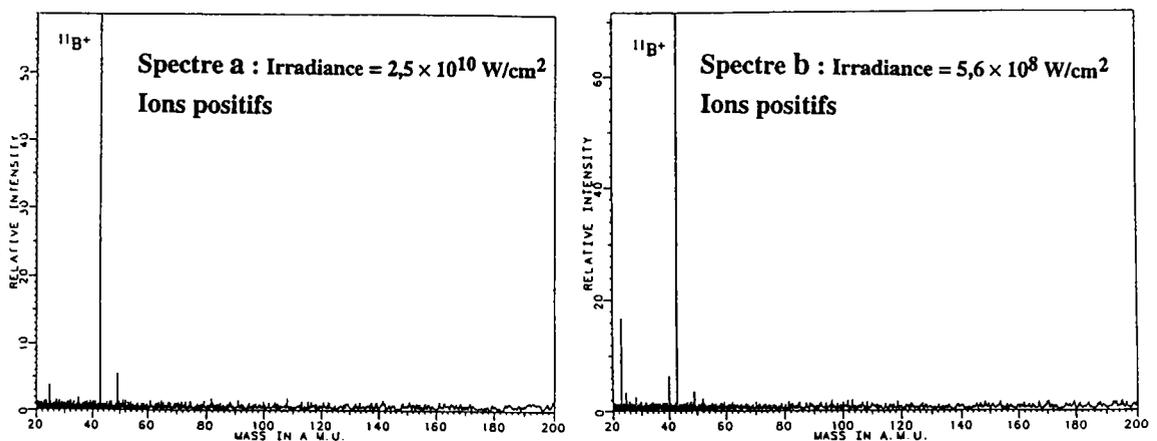


Figure 3.38 : Spectre FTMS obtenu à 266 nm en mode “analyse”

a) à forte et b) plus faible irradiance

En raison de l'absence des agrégats $B_nN_{n-1}^+$ en mode "analyse" pour ces deux longueurs d'onde, nous nous sommes placés en mode "source", lequel permet d'obtenir une meilleure sensibilité (cf p. 126).

b) Analyses en mode "source" à 266 nm et 355 nm

En mode "source", nous avons pu effectivement détecter les agrégats $B_nN_{n-1}^+$. Il se pourrait que les ions ne soient pas tous transmis lors du passage de la cellule source à la cellule d'analyse. La raison la plus probable à cela est qu'ils ont acquis une trop forte énergie cinétique (plasma plus chaud) et qu'avec les paramètres utilisés, en particulier le potentiel de piègeage, ils s'échappent de la cellule.

La présence de ces agrégats $B_nN_{n-1}^+$ est plus significative à 266 nm qu'à 355 nm. L'évolution de ces agrégats en fonction de l'irradiance est représentée en figure 3.39 pour 266 nm et en figure 3.40 pour 355 nm.

A 266 nm, à forte irradiance (focalisation du faisceau laser) d'autres agrégats ionisés sont présents (spectre 1, figure 3.39), similaires à ceux observés à 193 nm à faible irradiance. Leurs intensités sont par contre différentes (les ions de basses masses sont favorisés). Les intensités de ces agrégats diminuent lorsque l'irradiance devient plus faible. Lorsque ces ions disparaissent, la présence des agrégats $B_nN_{n-1}^+$ est observable en quantité maximale pour une irradiance de $3,9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ (spectre 2, figure 3.39) et minimale pour $3,3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ environ (spectre 3, figure 3.39).

A 355 nm, très peu d'agrégats ionisés B_nN_{n-1} sont formés. A forte irradiance (focalisation du faisceau laser), nous observons également la présence de nombreux ions très intenses (spectre 1, figure 3.40). En diminuant l'irradiance, la masse "43" devient majoritaire (spectre 2, figure 3.40) et à faible irradiance (spectre 3, figure 3.40), seuls quelques ions sont présents. Les quelques agrégats $B_nN_{n-1}^+$ observables ont des intensités très faibles. La répartition isotopique n'est pas toujours respectée. A cette longueur d'onde, il ne se forme quasiment pas d'agrégats de la forme $B_nN_{n-1}^+$.

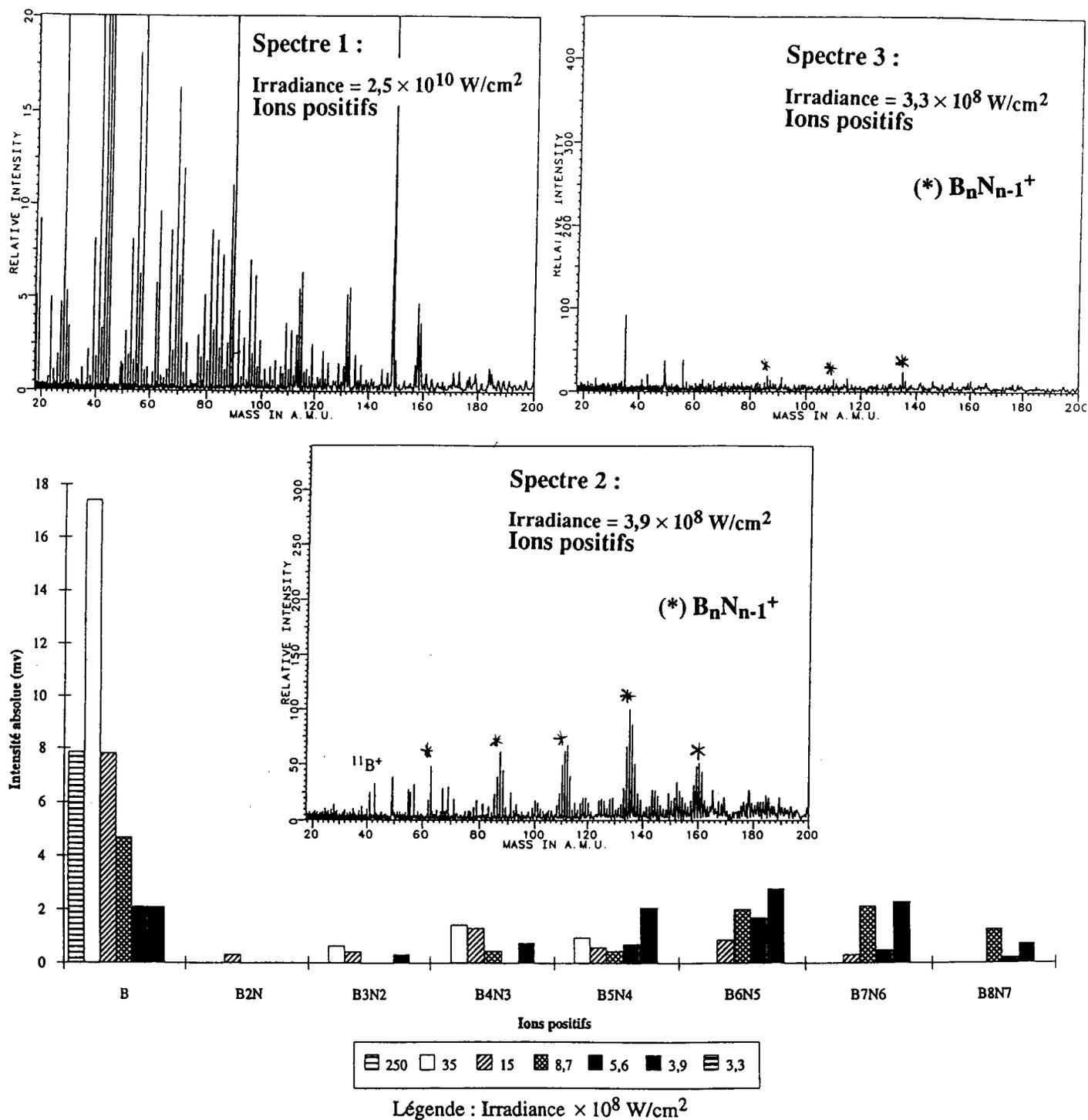


Figure. 3.39 : Evolution des agrégats B_nN_{n-1} en fonction de l'irradiance à 266 nm en mode "source"

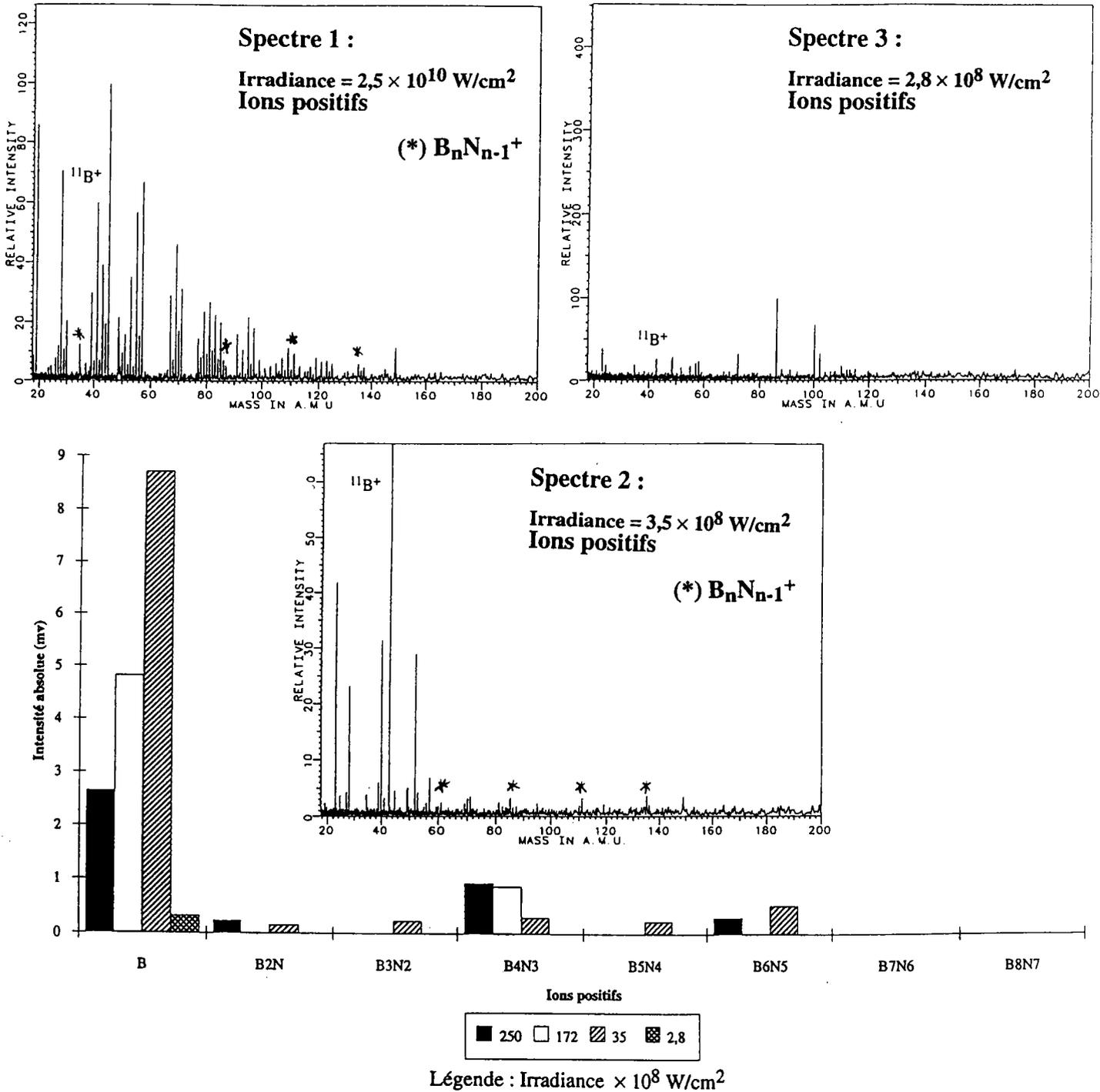


Figure 3.40 : Evolution des agrégats $B_n N_{n-1}$ en fonction de l'irradiance à 355 nm en mode "source"

En résumé, nous pouvons dire que les agrégats de type $B_n N_{n-1}$ sont présents aux différentes longueurs d'onde mais à des irradiances différentes. Plus la longueur d'onde augmente plus les agrégats ionisés $B_n N_{n-1}^+$ sont présents à des irradiances plus élevées. A 355 nm, quelques agrégats $B_n N_{n-1}^+$ sont à peine perceptibles. On peut noter que cette influence de l'irradiance sur la formation des agrégats BN a également été observée sur

les agrégats du carbone [187]. D'autres travaux sont en cours pour identifier les séries d'agrégats inconnus apparus à faible irradiancance à 193 nm et à forte irradiancance à 266 nm et 355 nm.

3) Intensités des agrégats ionisés B_nN_{n-1} par rapport aux différentes longueurs d'onde

Nous avons effectué, pour les différentes longueurs d'onde, le rapport d'intensités "Agrégat B_nN_{n-1} / Bore" aux différentes irradiancances. Les graphes correspondant aux longueurs d'onde 193, 248 nm en mode "analyse" et 266, 355 nm en mode "source" sont représentés sur les figures 3.41 et 3.42 respectivement.

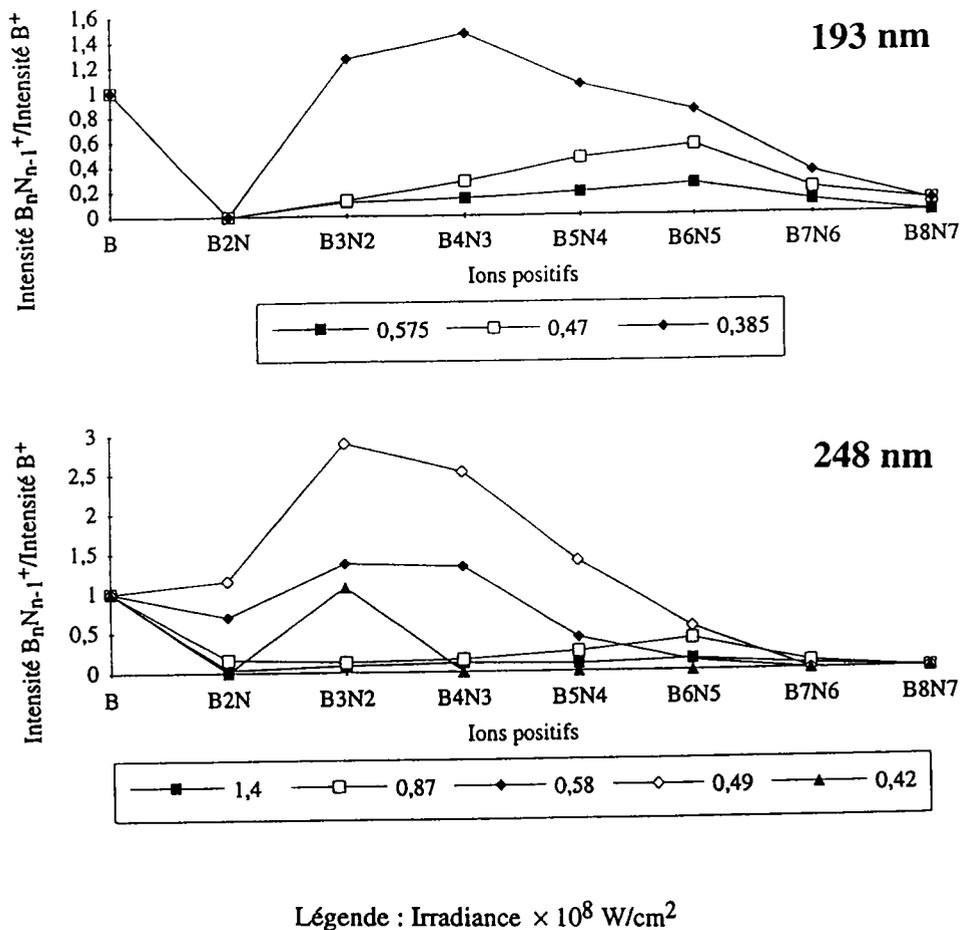


Figure 3.41 : Rapport "Agrégat/Bore" en fonction de l'irradiancance à 193 nm et 248 nm en mode "analyse"

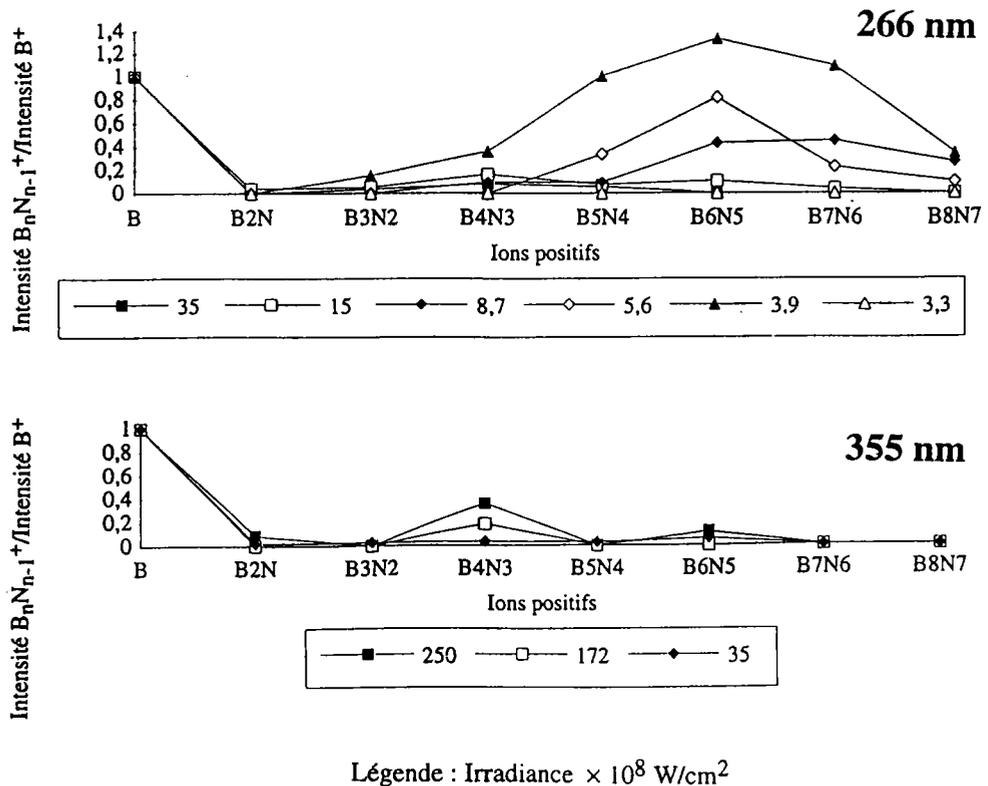


Figure 3.42 : Rapport "Agrégat/Bore" en fonction de l'irradiance à 266 nm et 355 nm en mode "source"

Nous constatons, pour les irradiances où les intensités des agrégats sont maximales aux quatre longueurs d'onde, que le rapport Agrégat/Bore le plus élevé est à 248 nm.

Le fait d'avoir effectué les analyses en mode "analyse" pour 193 et 248 nm, et en mode "source" pour 266 et 355 nm peut gêner les comparaisons entre ces deux types d'analyse. En effet, en mode "analyse", les intensités des agrégats sont normalement plus faibles en raison du rendement qui n'est pas de 100% lors du transfert des ions de la cellule "source" à la cellule "analyse". Une analyse en mode "source" à 248 nm nous permet de voir l'effet du transfert des ions entre les deux cellules. La figure 3.43 représente le rapport "Agrégat/Bore" à 248 nm obtenu en mode "source".

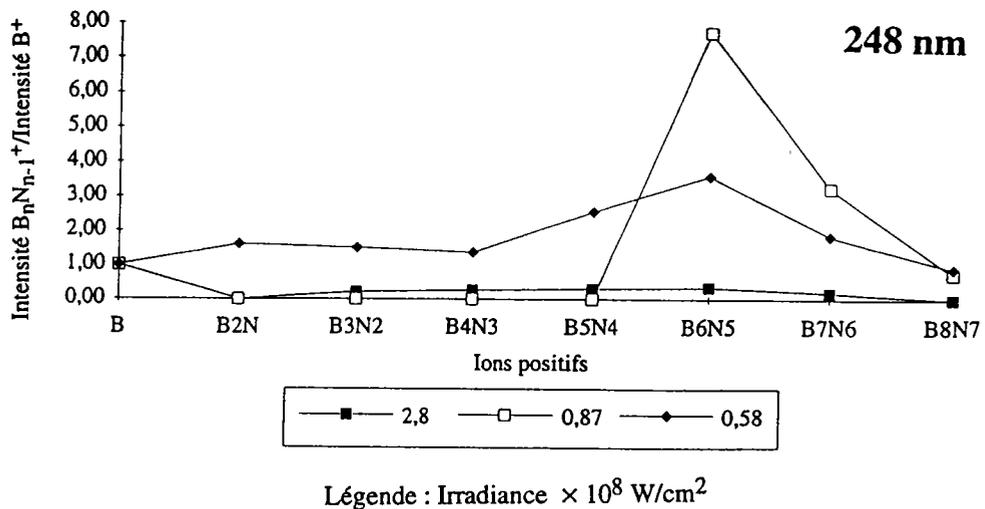


Figure 3.43 : Rapport "Agrégat/Bore" en fonction de l'irradiance à 248 nm en mode "source"

Si l'on compare les effets observés à 248 nm pour le rapport "Agrégat/Bore" en mode "source" (figure 3.43) et en mode "analyse" (figure 3.41), on constate que l'irradiance optimale est plus élevée en mode "source". Les intensités des agrégats sont maximales à $8,7 \times 10^7$ W/cm² (source) au lieu de $4,9 \times 10^7$ W/cm² (analyse). Ces données soulignent les difficultés analytiques qui sont liées aux processus de transfert des ions entre les deux cellules. Il sera nécessaire à l'avenir d'effectuer, dans la mesure du possible, les analyses à différentes longueurs d'onde mais avec des conditions opératoires strictement identiques. Mais pour l'heure, nous pouvons comparer les résultats issus des deux modes d'analyse en prenant la longueur d'onde de 248 nm comme référence.

Pour cette longueur d'onde le rapport "Agrégat/Bore" est effectivement plus intense en mode "source" qu'en mode "analyse". On constate qu'à 266 nm le rapport "Agrégat/Bore", bien qu'il soit obtenu en mode "source", est deux fois plus faible qu'à 248 nm en mode "analyse".

Pour estimer la "quantité totale" des agrégats dans le microplasma, nous avons calculé les rapports entre la somme totale des intensités des agrégats et l'intensité du bore pour les différentes longueurs d'onde. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.15. La figure 3.44 illustre les données de ce tableau.

Irradiance à 193 nm (Analyse) × 10⁸ W/cm²	0,38	0,47	0,57		
∑ Agrégats / Bore	5,04	1,7	0,78		
Irradiance à 248 nm (Analyse) × 10⁸ W/cm²	0,42	0,49	0,58	0,87	1,4
∑ Agrégats / Bore	1,07	8,51	3,95	1,19	0,52
Irradiance à 248 nm (Source) × 10⁸ W/cm²	0,58	0,87	2,8		
∑ Agrégats / Bore	12,86	11,7	1,35		
Irradiance à 266 nm (Source) × 10⁸ W/cm²	3,9	5,6	8,7	15	35
∑ Agrégats / Bore	4,27	1,48	1,35	0,49	0,17
Irradiance à 355 nm (Source) × 10⁸ W/cm²	35	172	250		
∑ Agrégats / Bore	0,16	0,18	0,55		

Tableau 3.15 Rapport "∑ Agrégats / Bore" aux différentes longueurs d'onde

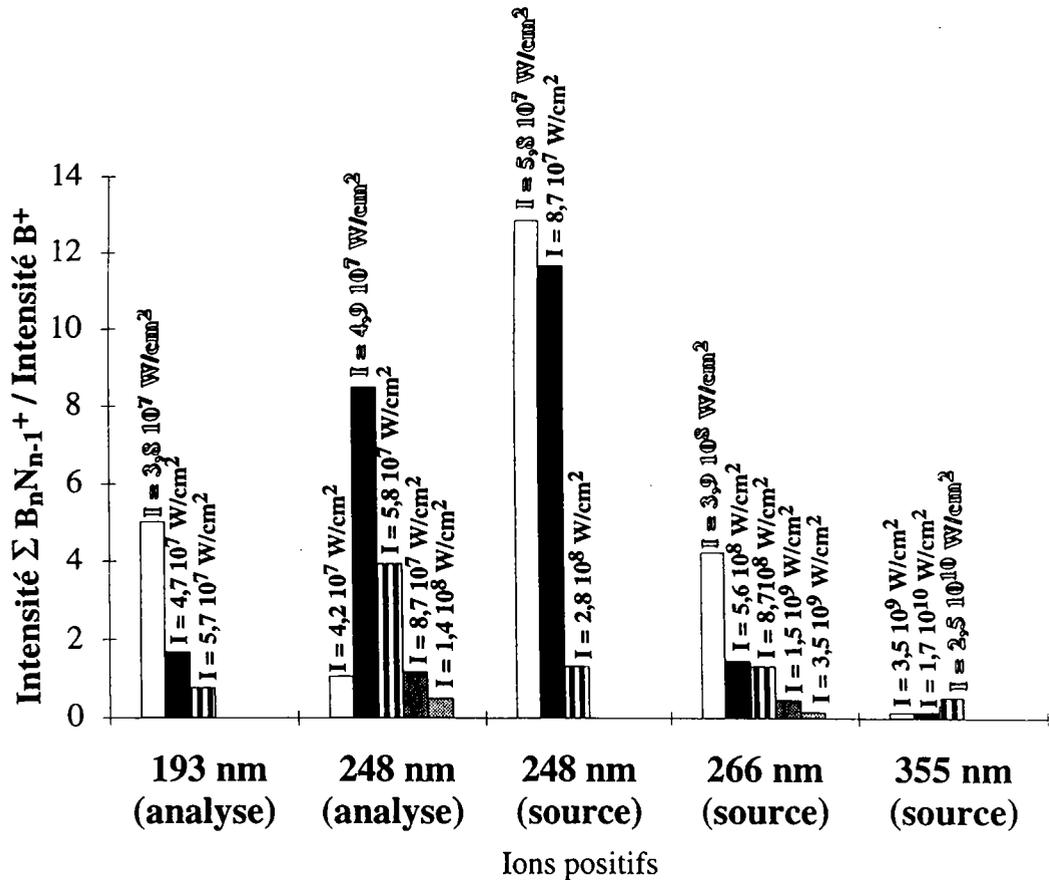


Figure 3.44 : Présentation du rapport "∑ Agrégats / Bore" aux différentes longueurs d'onde

Le rapport “ Σ Agrégats / Bore” est effectivement le plus élevé à 248 nm. L’effet induit dans le plasma laser peut se traduire par un transfert et un dépôt d’agrégats ionisés $B_nN_{n-1}^+$ plus importants sur le substrat avec une formation moindre de l’ion bore. Ceci expliquerait pourquoi l’obtention d’un film de meilleure qualité à cette longueur d’onde est possible. Il faut également choisir l’irradiance optimale car cet effet se présente dans une plage d’irradiance étroite.

2.6 Discussions et conclusions

Par FTMS, nous avons pu observer, pour une irradiance optimale propre à chacune des longueurs d’onde, que le rapport “ Σ Agrégats / Bore” est plus intense à 248 nm qu’aux autres longueurs d’onde. De plus, la plage d’irradiance où les agrégats B_nN_{n-1} sont présents varie en fonction de la longueur d’onde. Nous avons pu observer que les agrégats B_nN_{n-1} sont présents dans les conditions d’irradiance suivantes:

- 193 nm : entre $3,8 \times 10^7$ W/cm² et $5,8 \times 10^7$ W/cm² ;
- 248 nm : entre $4,2 \times 10^7$ W/cm² et $1,4 \times 10^8$ W/cm²;
- 266 nm : entre $3,9 \times 10^8$ W/cm² et $3,5 \times 10^9$ W/cm²;
- 355 nm : quelques agrégats détectés pour des irradiances supérieures à 10^9 W/cm².

La quasi absence de ces agrégats à 355 nm peut s’expliquer par des mécanismes similaires à ceux décrits à 532 nm : l’énergie du photon à 355 nm (3,49 eV) est inférieure à l’énergie de la liaison BN et inférieure à l’énergie nécessaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. L’absorption de l’énergie lumineuse est très faible par comparaison avec les longueurs d’onde plus courtes. Le processus d’ablation est différent à cette longueur d’onde. Par contre, à 266 nm, on pourrait se trouver dans un processus intermédiaire entre celui survenant à 355 nm et aux deux longueurs d’onde 248 nm et 193 nm. Pour ces dernières, le mécanisme d’ionisation intervenant est basé sur un processus monophotonique qui permet une bonne ionisation de la cible de nitrure de bore. Toutefois, à 193nm, les agrégats B_nN_{n-1} sont présents dans une plage d’irradiance nettement plus étroite qu’à 248 nm. Il serait donc plus difficile d’obtenir des films à 193 nm puisque la plage optimale des conditions opératoires est plus réduite. De plus, lorsque ces agrégats sont produits avec un maximum d’intensité, il se forme d’autres ions (non clairement identifiés à l’heure actuelle) qui ne sont pas ceux généralement observés pour le nitrure de bore. Ceci peut expliquer la mauvaise qualité des films à cette longueur d’onde. Ces ions “B-N-O-C” pourraient provenir de l’énergie très importante du photon qui induirait des recombinaisons différentes des espèces présentes dans le plasma laser. Ces mêmes types d’ions sont également observés aux irradiances très élevées pour les longueurs d’onde 266 nm et 355 nm ; ils nécessiteraient donc une densité de photons très élevée pour se former puisque le photon est moins énergétique à ces longueurs d’onde.

Or, à 248 nm, ces ions ne se forment pas. La largeur de la bande interdite (Band-Gap) de BN étant comparable à l'énergie des photons à 248 nm (5eV), il se produirait un effet de résonance qui favorise l'absorption des photons par transition interbandes en évitant la formation d'espèces élémentaires réactives (B, N, O, C).

Lorsque l'on compare les irradiances définies en FTMS à celles ayant servi à la réalisation de nos films (tableau 3.7), nous constatons que seul le film obtenu à la longueur d'onde de 248 nm se trouve être dans la plage où précisément les agrégats du nitrure de bore sont présents. Pour les films obtenus à 532 nm et à 266 nm, l'irradiance est inférieure à la plage d'irradiance présentant les agrégats B_nN_{n-1} tandis qu'à 193 nm, les films ont été effectués avec une irradiance trop élevée. Les spectres IRTF obtenus à 266 nm et à 193 nm sont identiques : seule la bande d'élongation du nitrure de bore est présente. L'observation faite par XPS est également similaire : le niveau du bore 1s se trouve sous deux états (bore lié à l'azote (état BN) et bore à l'état élémentaire). En dehors des conditions optimales, l'effet observé sur les films serait de même nature.

A 248 nm, l'irradiance appliquée sur la cible de nitrure de bore est celle qui permettrait d'obtenir les agrégats B_nN_{n-1} . Ceci expliquerait les caractéristiques chimiques du film obtenu à cette longueur d'onde, c'est à dire, rappelons le : une surface avec très peu de particules, un environnement local du bore comparable à celui de la cible BN (IRTF) et la présence d'un seul état du bore (XPS). Le film reste toutefois légèrement sous stoechiométrique en azote au vu des résultats XPS, ce qui paraît logique dans la mesure où les agrégats détectés en spectrométrie de masse sont eux-mêmes déficitaires en azote (B_nN_{n-1}).

Pour optimiser la qualité de nos films de nitrure de bore, il conviendrait maintenant d'utiliser la longueur d'onde de 248 nm en ayant fixé l'irradiance à une valeur pour laquelle les intensités des agrégats issus de la cible BN sont maximales. Un apport d'azote sous la forme atomique est nécessaire pour pouvoir maintenir un film stoechiométrique.

***Conclusion Générale
et
Perspectives***

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ablation laser de TiO₂ et BN offre des perspectives intéressantes pour obtenir des films chimiquement et morphologiquement homogènes. Ce procédé reste néanmoins dévolu à la synthèse de films de faibles épaisseurs (quelques centaines de nanomètres au plus) compte tenu des vitesses de dépôt peu élevées (quelques Å/pulse). Pour l'instant, la taille du substrat doit rester relativement modeste (2 cm²) étant donnée la distribution spatiale du microplasma laser.

A partir du constat selon lequel les conditions de préparation optimales relevaient plus d'une approche empirique que rationnelle, l'objectif de ce travail consistait surtout en l'étude des mécanismes d'ablation, plutôt qu' en la recherche de films de grande qualité qui nécessite une enceinte de dépôt performante.

Deux céramiques ont été choisies sur deux supports différents : TiO₂ sur un support polymérique (PET) qui trouve une utilisation importante dans le domaine des bandes vidéo, et, BN sur support semi-conducteur (Si) qui pourrait améliorer les performances des transistors à effet de champ en microélectronique.

Les caractérisations des dépôts ont été réalisées en recoupant les données de plusieurs techniques d'analyse physicochimique :

- La microscopie électronique à balayage a montré que la surface des dépôts est assez lisse avec la présence toutefois de quelques particules issues de la projection du matériau cible et qui sont inhérentes à l'ablation laser.
- La diffraction des rayons X a mis en évidence le caractère amorphe des dépôts.
- La spectroscopie de photoélectrons X a permis de préciser les environnements locaux dans les deux dépôts. Pour le film d'oxyde de titane, la composition chimique du dépôt se situe dans le domaine de stabilité de TiO₂ avec la présence en surface d'une pollution carbonée due aux impuretés préexistantes dans la cible. Pour le film de nitrure de bore, il est possible d'obtenir un matériau dans lequel le bore est uniquement lié à l'azote (absence de bore élémentaire) en irradiant une cible avec un laser excimère à 248 nm. Néanmoins le film est déficitaire en azote et compte tenu de l'effet de charge obtenu, il est probablement moins dense que la cible de BN.
- La microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse LAMMA 500 (mode transmission) a corroboré les données spectroscopiques précédentes.
- Les mesures de conductivités électriques effectuées sur les films d'oxyde de titane ont confirmé le caractère semi-conducteur du dépôt lié à sa non stoechiométrie.

Compte tenu de ces résultats, la qualité des dépôts peut être jugée satisfaisante bien que les caractérisations des films soient encore incomplètes notamment en termes de porosité, microstructure, concentration et type des porteurs de charge, degré de non stoechiométrie et état des liaisons à l'interface.

Si l'obtention des films de TiO_2 est somme toute assez classique (il faut résoudre le défaut de stoechiométrie par apport d'oxygène au cours de l'ablation), il apparaît que le cas de BN est nettement plus intéressant, car comme l'ont montré d'autres travaux, tout le monde s'accorde (nous compris) pour dire que le choix d'une longueur d'onde de 248 nm est judicieux sans en donner précisément la raison.

Sur ce point, la microsonde laser LAMMA (mode transmission), nous a permis d'expliquer les différents agrégats ionisés détectés dans le microplasma lors de l'ablation d'une cible et d'un film à 266 nm. De plus, la microsonde laser FTMS (mode réflexion) a permis de préciser les processus d'ablation laser par une identification des agrégats formés dans le microplasma et ceci en fonction de la longueur d'onde d'ablation (193, 248, 266 et 355 nm). Ce travail a constitué d'ailleurs le point fondamental de la compréhension de l'ablation de la cible de nitrure de bore. Ainsi, en irradiant la cible de BN par un faisceau laser à 248 nm (5 eV) on favorise la formation d'agrégats B_nN_{n-1} dans une plage d'irradiance plus importante que pour les autres longueurs d'onde. Ce phénomène peut être expliqué par un effet de résonance entre la longueur d'onde d'irradiation et la largeur de la bande interdite de BN (5 eV). Mais le mécanisme d'ablation de BN et la nature du microplasma formé sont sensibles à la densité de photons et à la longueur d'onde. En effet, nous avons détecté, à 193 nm à faible irradiance et à 266 et 355 nm à très fortes irradiances, des agrégats dont la nature n'a pu être encore précisée et dont la stabilité est étroitement liée aux conditions d'analyse.

En perspective, il serait intéressant d'optimiser les paramètres d'élaboration afin de :

- préparer un film stoechiométrique de nitrure de bore en combinant les paramètres optimaux définis par notre étude et l'effet bénéfique de l'implantation d'ions N_2^+/N^+ par canons à ions de type Kaufman. La même stratégie pourra être également appliquée au film d'oxyde de titane ;
- obtenir un matériau cristallisé en vue d'autres applications (film texturé, épitaxié) : une étude sur la cristallinité du film en fonction de la température du substrat peut être envisagée. Cette optimisation de la qualité des films dépendra également d'une meilleure connaissance du microplasma par des études de caractérisation des neutres (spectroscopie d'émission) et d'une étude systématique des conditions d'ablation par microsonde laser FTMS. Ce dernier point peut, en outre, être généralisé à d'autres cibles de nature chimique différente et constitue une approche originale pour toute étude sur les phénomènes liés à l'interaction laser-matière.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques :

- [1] Fabrication et propriétés générales des pigments de dioxyde de titane
Ti INFO SYSTEM
Tioxide France SA, 1 rue des Garennes BP 89, 62102 Calais Cedex, France
- [2] Combinaison du titane avec les éléments du groupe 6
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963)
- [3] Titanium
R.J.H. CLARK
Comprehensive inorganic chemistry n°3, editorial J.C Bailar, H.J Emeléus,
Sir R. Nyholm, A.F Trotman-Dickenson, Pergamon Press (1973) 355
- [4] Titanium dioxide pigments
A.E. JACOBSEN
Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 523
- [5] Photochemistry of rutile
W. A. WEYL, T. FORLAND
Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 257-263
- [6] Crystal structure studies on the homologous series Ti_nO_{2n-1} , V_nO_{2n-1} and
 Ti_{n-2} , Cr_2O_{2n-1}
S. ANDERSSON, L. JAHNBERG
Arkiv. Kemi., 21 (1963) 413-426
- [7] Growth of titanium oxide crystals of controlled stoichiometry and order
R. ROY, W. B. WHITE
J. Crystal Growth, 13/14 (1972) 78-83
- [8] Thermodynamic study of phase equilibria in the titanium-oxygen system
within the $TiO_{1.95}$ - TiO_2 region
R.N. BLUMENTHAL, D.H. WHITMORE
J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 92-93
- [9] Photoelectrochemical spectroscopy studies of titanium dioxide surfaces:
theory and experiment
J. W. HALLÉY, M. KOZLOWSKI, M. MICHALEWICZ, W. SMYRL, N.
TIT
Surface Science, 256 (1991) 397-408
- [10] Les revêtements céramiques
Receuil de conférences Seulis, CETIM Centre technique des industries
mécaniques (1989)
- [11] Development and characterization of a titanium dioxide-based
semiconductor photoelectrochemical detector.
G.N. BROWN, J.W. BIRKS, C.A. KOVAL
Anal. Chem., 64 (1992) 427-434
- [12] Hole diffusion length in n- TiO_2 single crystals and sintered electrodes :
photoelectrochemical determination and comparative analysis
P. SALVADOR
J. Appl. Phys., 55, 8 (1984) 2977-2985

- [13] Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of TiO₂. Particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions
M.W. PETERSON, J.A. TURNER, A.J. NOZIK
J Phys. Chem., 95, 1 (1991) 221-225
- [14] Electrophotographic and microwave photodielectric studies on titanium dioxide pigments in the solid state: relationship with durability.
Y. S. CHOW, N. S. ALLEN, F. THOMPSON, T. S. JEWITT
Polymer Degradation and Stability, 34 (1991) 243-262
- [15] Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles
L. SPANHEL, H. WELLER, A. HENGLLEIN
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 6632-6635
- [16] Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water
H. GERISCHER, A. HELLER
J. Electrochem. Soc., 139, 1 (1992) 113-118
- [17] Photocatalytic degradation of polyethylene film by incorporated extra-fine particles of titanium dioxide.
B. OHTANI, S. ADZUMA, S.I. NISHIMOTO, T. KAGIYA
Polymer Degradation and Stability, 35 (1992) 53-60
- [18] Ceramic dielectrics and capacitors
J.M. HERBERT, Electrocomponent Sc. Monographs vol.6, Gordon and Breach science publishers, OPA Ltd, Amsterdam (1985)
- [19] Comparaison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques.
J. M. BENNETT, E. PELLETIER, G. ALBRAND, J. P. BORGOGNO, B. LAZARIDES, C. K. CARNIGLIA, R. A. SCHMELL, T. H. ALLEN, T. TUTTLE-HART, K. H. GUENTHER, A. SAXER
Applied Optics, 28, 15 (1989) 3303-17
- [20] Investigations of TiO₂ films deposited by different techniques
K. BANGE, C.R. OTTERMANN, O. ANDERSON, U. JESCHKOWSKI
Thin Solid Films, 197 (1991) 279-285
- [21] Optical properties of sol-gel spin-coated TiO₂ films and comparaison of the properties with ion-beam-sputtered films.
N. OZER, H. DEMIRYONT, J. H. SIMMONS
Applied Optics, 30, 25 (1991) 3661-66
- [22] Reactive ion plating of TiO₂
R.P. HOWSON, K. SUZUKI, C.A. BISHOP, M.I. RIDGE
Vacuum, 34, 1/2 (1984) 291-294
- [23] Electrical conductivity of plasma-sprayed titanium oxide (rutile) coating
A OHMORI, K-C PARK, M. INUZUKA, Y. ARATA, K. INOUE, N. IWAMOTO
Thin Solid Films, 201 (1991) 1-8
- [24] Plasma-emission-controlled dc magnetron sputtering of TiO_{2-x} thin films
A. BRUDNIK, H. CZERNASTEK, K. ZAKRZEWSKA, M.JACHIMOWSKI
Thin Solid Films, 199 (1991) 45-58

- [25] Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation
G. P. BURNS
J. Appl. Phys., 65, 5 (1989) 2095-97
- [26] Reproducibility of the coloration processes in TiO₂ films
N. OZER
Thin Solid Films, 214 (1992) 17-24
- [27] Mechanical stresses in oxide thin films
P. VRETENAR
Vacuum, 43, 5-7 (1992) 727-729
- [28] Features of and in situ measurements on absorbing TiO_x Films produced by reactive dc magnetron-plasmatron sputtering.
S. SCHILLER, G. BEISTER, S. SCHNEIDER, W. SIEBER
Thin Solid Films, 72 (1980) 475-483
- [29] Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors
B. E. YOLDAS, T.W. O'KEEFFE
Applied Optics, 18, 18 (1979) 3133-3138
- [30] The production of selective optical coatings on plastic sheet
R.P. HOWSON
Rapport de la Commission des Communautés Européennes (Energie) n° EUR9139EN (1984)
- [31] Raman scattering and X-ray diffractometry studies of epitaxial TiO₂ and VO₂ thin films and multilayers on α -Al₂O₃ (1120)
C.M. FOSTER, R.P. CHIARELLO, H.L.M. CHANG, H. YOU, T.J. ZHANG, H. FRASE, J.C. PARKER, D.J. LAM
J. Appl. Phys., 73, 6 (1993) 2841-2847
- [32] Optoelectronic properties of Rutile (TiO₂)
V. P. GUPTA, N. M. RAVINDRA
J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 591-594
- [33] Ceramic materials for electronics, processing, properties, and applications edited by R. C. BUCHANAU 2nd ed, revised and expanded, universite of Illinois at Urbana , by Marcel Dekker, INC New York (1991)
- [34] Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films : optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films
G. ROTHENBERGER, D. FITZMAURICE, M. GRATZEL
J. Phys. Chem., 96 (1992) 5983-5986
- [35] Thin titanium dioxide film electrodes prepared by thermal oxidation
Y.K. CHOI, S.S. SEO, K.H. CHJO, Q.W. CHOI, S.M. PARK
J. Electrochem. Soc., 139, 7 (1992) 1803-1807
- [36] Preparation, properties and applications of boron nitride thin films
S.P.S. ARYA, A. D'AMICO
Thin Solid Films, 157 (1988) 267-282
- [37] Synthesis and properties of boron nitride

Materials science forum edited by J.J. POUCH and S.A. ALTEROVITZ,
Trans Tech Publications, vols 54&55 (1990)

- [38] Boron-Nitrogen compounds
K. NIEDENZU, J.W. DAWSON
Anorganische und allgemeine chemie in einzeldarstellungen VI, springer-
verlag (1965)
- [39] MOTT, Trans. Am. Electrochem. Soc., 34 (1919) 255
tirée de la référence : combinaison avec l'azote : BN
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963) 249
- [40] PODZUS, Z. Angew. Chem., 30 (1917) 156
tirée de la référence : Combinaison avec l'azote : BN
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963) 249
- [41] N.N. GREENWOOD, B.S. THOMAS
Comprehensive Inorganic Chemistry, editorial J.C Bailar, H.J Emeléus, Sir R.
Nyholm, A.F Trotman-Dickenson, Pergamon Press (1973) 916
- [42] MONTEMARTINI, LOSANA, Notizionio Chim. Ind., 1 (1927) 237
tirée de la référence : Combinaison avec l'azote : BN
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963) 249
- [43] Combinaison avec l'azote : BN
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963) 249
- [44] MOESER, EIDMANN, Ber., 35 (1902) 535
tirée de la référence : Combinaison avec l'azote : BN
Nouveau traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, Masson, Paris (1963) 249
- [45] Herstellung der nitride von bor, aluminium, gallium und indium nach dem
aufwachsverfahren
TH. RENNER
Z. Anorg. Allg. Chem., 298 (1958) 22-33
- [46] The microstructure of boron nitride thin films
D.R. MCKENZIE, W.G. SAINTY, D. GREEN
Materials science forum edited by J.J. POUCH and S.A. ALTEROVITZ,
Trans Tech Publications, vols 54&55 (1990) 193-206
- [47] Handbuch der anorganischen Chemie, H. GMELIN, 1st suppl. vol.2, Boron
Compounds, Springer Berlin (1980) 13-16
- [48] Preparation and characterization of boron rich boron nitride. Microcrystals by
hot filament assisted chemical vapor deposition
H. SAITOH, K. YOSHIDA, W. A. YARBROUGH
J. Chem. Vapor Deposition, 1 (1992) 59-73
- [49] Synthetic Routes to Boron Nitride
R. T. PAINE, C. K. NARULA
Chemical Reviews, 90, 1 (1990) 73-91
- [50] Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0,05-10 eV
D.M. HOFFMAN, G.L. DOLL, P.C. EKLUND
Physical Review B, 30, 10 (1984) 6050-6056

- [51] Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures
Y.N. XU, W.Y. CHING
Physical Review B, 44, 15 (1991) 7787-7798
- [52] Etat des recherches sur le dépôt de nitrure de bore cubique en couches minces.
D MICHAU, G. DEMAZEAU, B. TANGUY
Bulletin de Liaison, Réseau "Diamant et Matériaux Dérivés", CNRS-PIRMAT-DRET, Octobre (1993) 39-65
- [53] Handbuch der anorganischen chemie, H. GMELIN, 2nd suppl. vol.1, Boron Compounds, Springer Berlin (1983) 304-360
Handbuch der anorganischen chemie, H. GMELIN, 3rd suppl. vol.3, Boron Compounds, Springer Berlin (1988) 1-91
- [54] PBN material results in better GaAs crystals, IC device advances
R.L. FINICLE
Ind. Res. Dev., 25, 6 (1983) 113-116
- [55] Refractories for the steel industry, edited by R. AMAVIS, Commission of the European Communities (Brussels, Belgium), elsevier science publishers LTD England (1990)
- [56] Phase control of cubic boron nitride thin films
D.J. KESTER, R. MESSIER
J. Appl. Phys., 72, 2 (1992) 504-513
- [57] Structural characterization of preferentially oriented cubic BN films grown on Si (001) substrates
A.K. BALLAL, L. SALAMANCA-RIBA, C.A. TAYLOR II, G.L. DOLL
Thin Solid Films, 224 (1993) 46-51
- [58] Low pressure chemical vapor deposition boro-hydro-nitride films and their use in X-ray masks
S.S. DANA, J.R. MALDONADO
J. Vac. Sci. Technol. B, 4, 1 (1986) 235-239
- [59] CVD-BN for boron diffusion in Si and its application to Si devices
M. HIRAYAMA, K. SHOHNO
J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1671-1676
- [60] Amorphous BN films produced in a double-plasma reactor for semiconductor applications
W. SCHMOLLA, H.L. HARTNAGEL
Solid-State Electron., 26 (1983) 931-939
- [61] Plasma enhanced chemical vapor deposition and characterization of boron nitride gate insulators on InP
A. BATH, P.J. VAN DER PUT, J.G.M. BECHT, J. SCHOONMAN, B. LEPLEY
J. Appl. Phys., 70, 8 (1991) 4366-4370
- [62] Les dépôts sous vide
F. CRÉUSAT-GERARD
Galvano-Organo-Traitements de surface juin-juillet 597 (1989) 587-592

- [63] TiO₂ thin films prepared by pulsed beam chemical vapor deposition from titanium tetraisopropoxide and water
H. DORING, K. HASHIMOTO, A. FUJISHIMA
Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie - an International Journal of Physical Chemistry, 96, 4 (1992) 620-622
- [64] Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material
D. DIJKHAMP, T. VENKATENSAN, X.D. WU, S.A. SHAHEEN, N. JISRRAWI, Y.H. MIN-LEE, W.L. McLEAN, M. CROFT
Appl. Phys. Lett., 51, 8 (1987) 619-621
- [65] Formation of dielectric and semiconductor thin films by laser-assisted evaporation
H. SANKUR, J. T. CHEUNG
Appl. Physics A - Solids and Surfaces, 47 (1988) 271-284
- [66] Growth of thin films by laser-induced evaporation
J. T. CHEUNG, H. SANKUR
CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 15, 1 (1988) 63-109
- [67] Properties of ion assisted deposited titania films
M. G. KRISHNA, K. N. RAO, S. MOHAN
J. Appl. Phys., 73, 1 (1993) 434-438
- [68] Process effects on structural properties of TiO₂ thin films by reactive sputtering
D. WICAKSANA, A. KOBAYASHI, A. KINBARA
J. Vac. Sci. Technol. A, 10, 4 (1992) 1479-1482
- [69] The synthesis of cubic BN films using a hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field
M. MURAKAWA, S. WATANABE
Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 128-136
- [70] Deposition of superconducting Y-Ba-Cu-O films 400°C without post-annealing
S. WITANACHCHI, H.S. KXOK, X.W. WANG, D.T. SHAW
Appl. Phys. Lett., 53, 3 (1988) 234-236
- [71] Laser processing of thin films and microstructures
I.W. BOYD, springer series in materials science vol.3, editor A. Mooradian, M.B. Panish, springer-verlag (1987)
- [72] Laser evaporation of metal sandwich layers for improved IC metallization
R. PIELMEIER, D. BOLLMANN, K. HABERGER
Applied Surface Science, 46 (1990) 163-167
- [73] Epitaxial growth of thin films of BaTiO₃ using excimer laser ablation
G.M. DAVID, M.C. GOWER
Appl. Phys. Lett., 55, 2 (1989) 112-114
- [74] Thin oxide coatings on polymers
R.P. HOWSON
Polymer surfaces and interfaces, ed. by W.J. FEAST and H.S. MURO (1987) 136-148

- [75] Thèse D. DAMIANI, Dir. A. CATHERINOT, discip.: Sci. Mat., "Interaction laser-matériaux : applications au dépôt de couches minces supraconductrices à haute température critique et au micro-usinage de divers matériaux", Limoges Juin (1991)
- [76] Thèse C. GIRAULT, Dir. A. CATHERINOT, discip.: Sci. Mat., "Etude du transport des espèces dans le panache plasma créé lors de l'interaction entre divers types de lasers (I.R, visible, U.V) et de matériaux (métaux, polymères, céramiques oxydes), Limoges Janvier (1990)
- [77] Photoablation par laser
A. CATHERINOT, D. DAMIANI, C. CHAMPEAUX, C.GIRAULT, Laser de puissance et traitements des matériaux, CNRS, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL, édité par A.B. VANNES, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes (1991) 19-57
- [78] Le traitement chimique des matériaux sous laser
M. WAUTELET
La Recherche, 22, 229 (1991) 160-168
- [79] Laser-beam interactions with materials
M. VON ALLMEN, springer series in materials science vol.2, editor A. Mooradian, M.B. Panish, springer-verlag (1986)
- [80] Les lasers de puissance - applications
J.F. ELOY, ed. Masson (1985)
- [81] Laser sputtering. Part II. The mechanism of the sputtering of Al₂O₃
J. E. ROTHENBERG, R. KELLY
Nucl. Instr. and Meth. B, 1, (1984) 291-300
- [82] Mechanism of neutral particle emission from electron-hole plasma near solid surface
N. ITOH, T. NAKAYAMA
Physics Letters, 92A, 9 (1982) 471-475
- [83] Comparison of the ablation of dielectrics and metals at high and low laser powers
R.W. DREYFUS, Laser ablation of electronic materials - Basic Mechanisms and Applications, E. Fogarassy, S. Lazarre, European Materials Research Society Monographs vol.4, North-Holland (1992) 61-72
- [84] Physique du Solide - Propriétés électroniques
M. BROUSSEAU, Masson (1992)
- [85] Laser induced sputtering of ZnO, TiO₂, CdSe and GaP near threshold laser fluence
T. NAKAYAMA
Surface Science, 133 (1983) 101-113
- [86] Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films : physics and theoretical model
R. K. SINGH, J. NARAYAN
Physical Review B, 41, 13 (1990) 8843-8859
- [87] Ion desorption by core-hole Auger decay
M.L. KNOTEK, P.J. FEIBELMAN
Physical Review Letters, 40, 14 (1978) 964-967

- [88] Model for the electronic structure of amorphous semiconductors
P.W. ANDERSON
Physical Review Letters, 34, 15 (1975) 953-955
- [89] Ion explosion spike mechanism for formation of charge-particle tracks in solids
R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, R.M. WALKER
J. Appl. Phys., 36, 11 (1965) 3645-3652
- [90] Primary and secondary mechanisms in laser-pulse sputtering
R. KELLY, A. MIOTELLO, B. BRAREN, A. GUPTA, K. CASEY
Nucl. Instr. and Meth. B, 65 (1992) 187-199
- [91] Ultraviolet laser ablation of halides and oxides
R. F. HAGLUND, Jr. M. AFFATIGATO, J. H. ARPS , K. TANG, A. NIEHOF, W. HEILAND
Nucl. Instr. and Meth. B, 65 (1992) 206-211
- [92] Laser sputtering
R. KELLY, J.J. CUOMO, P.A. LEARY, J.E. ROTHENBERG, B.E. BRAREN, C.F. ALIOTTA
Nucl. Instr. and Meth. B, 9 (1985) 329-340
- [93] Interaction d'un faisceau laser avec une cible métallique :1) Etude de l'échauffement et de la vaporisation de la cible
J.L. DUMAS
Rev. de Phys. Appl.,5, 6 (1970) 795-809
- [94] Pulsed-laser induced desorption in GaAs : a dynamic pulse mass counting study
A. NAMIKI, T. KAWAI, Y. YASUDA, T. NAKAMURA
Jpn. J. Appl. Phys., 24, 3 (1985) 270-273
- [95] Les lasers, principe et fonctionnement
R. DANLIKER, Presses Polytechniques Romanes, Lausanne (1982) 33-39
- [96] Etude des paramètres du frittage. Influence de la vitesse de chauffe et de la pression partielle d'oxygène sur les oxydes de manganèse, de cérium, de titane
P. GODE
J. of the Less-Common Metals, 19 (1991) 73-84
- [97] Précis de matières plastiques
J.P. TROTIGNON, 4ème édition AFNOR Nathan (1982)
- [98] Traitement du PET dans différents solvants : influence sur l'adhésion après métallisation
J.F. SYLVAIN, A. VEYRAT, J.J. EHRHARDT, M. KOENIG
Le vide, Les Couches Minces, ed. Société Française du Vide, Suppl. au n°258 (1991) 126-128
- [99] Analyse structurale et chimique des matériaux
J.P. EBERHART, Dunod, Bordas Paris (1989)
- [100] Thèse S. D. MAGHEZZI, Dir. J.M. VIGOUREUX, discip. : Phys., "Microscopie par mesure de forces atomiques : étude théorique dans le cas de substrats diélectriques", Besançon Septembre (1990)

- [101] Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Société Française de métallurgie, D. David, R. Caplain, Eyrolles Paris (1988)
- [102] Surfaces, interfaces et films minces
B. AGIUS, M. FROMENT et co-auteurs, Dunos, Bordas Paris (1990)
- [103] Alphabetical index, inorganic phases, 1991/compiled by the JCPDS-International Centre for Diffraction Data; in coopération with the American Ceramic Society...-Swarthmore, Pa : International Centre for Diffraction Data (1991)
Search manual, Hanawalt method inorganic, 1991/compiled by the JCPDS-International Centre for Diffraction Data; in coopération with the American Ceramic Society...-Swarthmore, Pa : International Centre for Diffraction Data (1991)
- [104] A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape
L.J. VAN der PAUW
Philips Research Reports, 13, 1 (1958) 1-9
- [105] Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes
F. ROUESSAC, Masson (1992)
- [106] Fundamental research on the deposition of cubic boron nitride films on curved substrates by ion-beam-assisted vapor deposition
M. SUEDA, T. KOBAYASHI, H. TSUKAMOTO, T. ROKKAKU, S. MORIMOTO, Y. FUKAYA, N. YAMASHITA, T. WADA
Thin Solid Films, 228 (1993) 97-99
- [107] Growth of TiO₂ plate single crystals by the edge-defined, film-fed growth process
H. MACHIDA, K. HOSHIKAWA, T. FUKUDA
Jpn. J. Appl. Phys. 31 Part. 2, 7B (1992) L974-L976
- [108] Spectrometric identification of organic compounds (Fourth Edition)
R; M. SILVERSTEIN, G; CLAYTON BASSLER, T. C. MORILL, John Wiley & Sons (1981)
- [109] Photoemissive, photoconductive, and optical absorption studies of alkali-antimony compounds
W. E. SPICER
Physical Review, 112 (1958) 114-122
- [110] Handbook of X ray electron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn., 55344 (1978-1979)
- [111] The growth of thin Ti and TiO_x films on Pt (111) : morphology and oxidation states
M.C. ASENSIO, M. KERKAR, D.P. WOODRUFF, A.V. DE CARVALHO, A. FERNANDEZ, A.R. GONZALEZ-ELIPE, M. FERNANDEZ-GARCIA, J.C. CONESA
Surface Science, 273 (1992) 31-39
- [112] The use of the laser microprobe mass analyser for particle characterization and as a molecular microprobe
E. MICHIELS, L. VAN VAECK, R. GIJBELS
Scanning Electron Microscopy, III (1984) 1111-1128

- [113] Inorganic mass spectrometry of solid samples
F. ADAMS, A. VERTES
Fresenius, Z. Anal. Chem., 337 (1990) 638-647
- [114] Ionisation laser ponctuelle des solides et spectromètres de masse
J.F. MULLER
Spectra 2000, 15, 120 (1987) 23-30
- [115] Laser microprobe mass analysis : achievements and aspects
R. KAUFMANN, F. HILLENKAMP, R. WECHSUNG, H.J. HEINEN, M. SCHURMANN
Scanning Electron Microscopy, II (1979) 279-290
- [116] LAMMA 500 principle and technical description of the instrument
H. VOGT, H.J. HEINEN, S. MEIER, R. WECHSUNG
Fresenius, Z. Anal. Chem. 308 (1981) 195-200
- [117] Laser microprobe mass spectrometry - 1 : basic principles and performance characteristics
E. DENOYER, R. VAN GRIEKEN, F. ADAMS, D.F.S. NATUSCH
Anal. Chem., 54 , 1 (1982) 26-41
- [118] Laser microprobe mass analysis for microscopic characterization
F. ADAMS, T. MAUNEY
Advances in Mass Spectrometry 1985 edited by J.F. TODD, J. WILEY & Son Ltd (1986) 507-524
- [119] Ion kinetic energy measurements on laser-induced plasmas in laser microprobe mass analysis (LAMMA). Part. 2. TITANIUM DIOXIDE
E. MICHIELS, T. MAUNEY, F. ADAMS, R. GIJBELS
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 61 (1984) 231-246
- [120] Fingerprint spectra in laser microprobe mass analysis of titanium oxides of different stoichiometry
E. MICHIELS, R. GIJBELS
Spectrochimica Acta, 38B, 10 (1983) 1347-1354
- [121] Investigation of laser-induced plasma deposition of boron nitride
S. BECKER, H.J. DIETZE, G. KESSLER, H.D. BAUER, W. POMPE
Z. Phys. B - Condensed Matter 81 (1990) 47-51
- [122] Laser microprobe Fourier Transform mass spectrometry
M. PELLETIER, G. KRIER, J.F. MULLER, D. WEIL, M. JOHNSTON
Rapid. Comm. Mass Spectrom., 2, 7 (1988) 146-150
- [123] a) A new generation of microprobe : laser ionization and FT/ICR mass spectrometry
J.F. MULLER, M. PELLETIER, G. KRIER, D. WEIL, J. CAMPANA
Microbeam Analysis Society, ed. P.E. RUSSELL (1989) 311-316
c) Laser microprobe FTMS and material science
M. PELLETIER, G. KRIER, J.F. MULLER, J. CAMPANA, D. WEIL
Microbeam Analysis Society, ed. P.E. RUSSELL (1989) 339-346
- [124] Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry
A.G. MARSHALL
Accounts of Chem. Research, 18 (1985) 316-322

- [125] An evaluation of Fourier Transform mass spectrometry for high mass applications
D.H. RUSSELL
Mass Spectrometry Reviews, 5 (1986) 167-189
- [126] Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : the teenage years
A. MARSHALL, P.B. GROSSHANS
Anal. Chem., 63, 4 (1991) 215-229
- [127] Investigation of laser induced damage, evaporation and ionization with homogeneous inorganic target foils
N. FURSTENAU
Fresenius, Z. Anal. Chem., 308 (1981) 201-205
- [128] Thin film microanalysis using laser ablation and laser ionization mass spectrometry
R.W. ODOM, B. SCHUELER
Thin Solid Films, 154 (1987) 1-10
- [129] Thèse A. HACHIMI, Dir. J.F. MULLER, Discip. ; Chim-Phys., "Etude des mécanismes de formation des agrégats oxygénés du chrome par irradiation laser. Application à des aérosols dans le cadre de l'hygiène du travail", Metz Juillet (1993)
- [130] Bond energies of the cesium halides determined by collision-induced dissociation
E.K. PARKS, S. WEXLER
J. Phys. Chem., 88, 20 (1984) 4492-4494
- [131] Spectroscopic and thermodynamic investigations of transition-metal cluster ions in the gas phase: photodissociation of MFe^+
R. L. HETTICH, B.S. FREISER
J. Am. Chem. Soc., 109, 12 (1987) 3537-3542
- [132] Investigations of small carbon cluster ion structures by reactions with HCN
D.C. PARENT, S.W. Mc ELVANY
J. Am. Chem. Soc., 111, 7 (1989) 2393-2401
- [133] Thermochemical properties of gas-phase MgOH and MgO determined by Fourier Transform mass spectrometry
L. OPERTI, E.C. TEWS, T.J. MACMAHON, S.B. FREISER
J. Am. Chem. Soc., 111, 26 (1989) 9152-9156
- [134] Determination of gas-phase ligand binding energies to Mg^+ by FTMS techniques
L. OPERTI, E.C. TEWS, S.B. FREISER
J. Am. Chem. Soc., 110, 12 (1988) 3847-3853
- [135] Ligand fluxionality and the formation of cationic iron carbonyl clusters
E.L. KERLEY, D.H. RUSSELL
J. Am. Chem. Soc., 112, 16 (1990) 5959-5965
- [136] Generation and reactions of atomic metal anions in the gas phase. Determination of the heterolytic and homolytic bond energies for VH, CrH, FeH, CoH, and MoH
L. SALLANS, K.R. LANE, R.R. SQUIRES, B.S. FREISER
J. Am. Chem. Soc., 107, 15 (1985) 4379-4385

- [137] Gas-phase reactions of V^+ and VO^+ with hydrocarbons using Fourier Transform mass spectrometry
T.C. JACKSON, T.J. CARLIN, B.S. FREISER
J. Am. Chem. Soc., 108, 6 (1986) 1120-1126
- [138] A study of the ion-molecule reactions of the $Cr(CO)_5^-$ anion with oxygen
D.L. BRICKER, D.H. RUSSELL
J. Am. Chem. Soc., 109, 13 (1987) 3910-3916
- [139] Gas-phase reactions of $Cr(CO)_5^-$, $Fe(CO)_4^-$ and $Ni(CO)_3^-$ with organic electrophiles
Y.H. PAN, D.P. RIDGE
J. Am. Chem. Soc., 114, 8 (1992) 2773-2780
- [140] Cubic boron nitride formation on Si (100) substrates at room temperature by pulsed laser deposition
T.A. FRIEDMANN, K.F. Mc CARTY, E.J. KLAUS, D. BOEHME, W.M. CLIFT, H.A. JOHNSEN, M.J. MILLS, D.K. OTTESEN
Appl. Phys. Lett., 61, 20 (1992) 2406-2408
- [141] Formation of gold cluster cations by direct laser vaporization
M. MOINI, J.R. EYLER
Chem. Phys. Lett., 137, 4 (1987) 311-314
- [142] Formation of small metal cluster ions by direct laser desorption
S.W. BUCKNER, J.R. GORD, B.S. FREISER
Newsletter, 7 (1987) 4-7
- [143] Laser microprobe mass analysis (LAMMA) as a method for the identification of inorganic substances
J. DENNEMONT, J-C. LANDRY, J. JACCARD
Chemia, 42, 12 (1988) 405-413
- [144] The laser microprobe mass analyser as a tool for the characterization of inorganic substances
J. DENNEMONT, J-C. LANDRY, J-Y. CHEVALLET, J. JACCARD
Analysis, 17, 3 (1989) 139-145
- [145] Study of the mechanism of chromium cluster formation by laser microprobe mass spectrometry, correlation with theoretical computations
A. HACHIMI, E. POITEVIN, G. KRIER, J.F. MULLER
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. (1995) à paraître
- [146] DEA, N. LOBSTEIN, Dir. J.F. MULLER, Discip. : Chimie et Physico-Chimie Moléculaire, "Synthèse et caractérisation de films minces d'oxyde de titane (TiO_2) déposés par ablation laser sur un substrat polymérique (Polyéthylène téréphthalate), Nancy-Metz (1991)
- [147] Properties of dielectric thin films formed by laser evaporation
H. SANKUR
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 29,373 (1984)
- [148] Thèse V. GRANIER, Discip. : Chim-Phys., "Photoablation et modification de surface de polymères à l'aide des rayonnements UV lointains, Limoges (1989)

- [149] Excimer laser photoablation of silicon
G.B. SHINN, F. STEIGENWALD, H. STIEGLER, R. SAUERBREY, F. K. TITTEL, W. L. WILSON
J. Vac. Sci. Technol., B 4, 6 (1986) 1273-1277
- [150] Laser photosublimation of compound semiconductors
M. RÖTHSCHILD, C. ARNONE, D. J. EHRLICH
J. Mater. Res., 2, 2 (1987) 244-251
- [151] Composition and chemical reactions of titanium oxide films deposited by laser evaporation
C.M. DAI, C.S. SU, D.S. CHUU
J. Appl. Phys., 69, 6 (1991) 3766-68
- [152] Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases
H. K. PULKER, G. PAESOLD, E. RITTER
Applied Optics, 15, 12 (1976) 2986-2991
- [153] Quantitative electron spectroscopy of surfaces : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids
M. SEAH, W. DENCH
Surface Science Interf. Anal., 1 (1979) 2-11
- [154] Interface structure between reactively ion plated TiO₂ films and PET substrate
K. SUZUKI, A.B. CHRISTIE, R.P. HOWSON
Vacuum, 36, 6 (1986) 323-328
- [155] XPS and UPS Study of the reaction of carbon monoxide with oxygen and nitrogen monoxide on platinum-rhenium alloy
M. ALNOT, A. CASSUTO, R. DUCROS, J.J. EHRHARDT, B. WEBER,
Surface Science, 114 (1982) L48-L56
- [156] Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV
J.H. SCOFIELD
J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8 (1976) 129-137
- [157] Observation of two-dimensional phases associated with defect states on the surface of TiO₂
VICTOR E. HENRICH, G. DRESSELHAUS, H. J. ZEIGER
Physical Review Letters, 36, 22 (1976) 1335-1339
- [158] Electronic structure of anatase TiO₂ oxide
R. SANJINES, H. TANG, H. BERGER, F. GOZZO, G. MARGARITONDO, F. LEVY
J. Appl. Phys., 75, 6 (1994) 2945-2951
- [159] La technique LAMMA
G KRIER, J.F. MULLER
Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie (1987) 275-288
- [160] Empirical formula for the calculation of secondary ion yields from oxidized metal surfaces and metal oxides
G. PLOG, L. WIEDMANN, A. BENNINGHOVEN
Surfaces Science, 67(1977) 565-580

- [161] Etude de l'effet de l'hydratation et de la nature du sel sur la formation des clusters de chrome par ablation laser
A. HACHIMI, E. MILLON, E. POITEVIN, JF. MULLER
Analisis, 21 (1993) 11-19
- [162] Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films
H. TANG, K. PRASAD, R. SANJINES, P.E. SCHMID, F. LEVY
J. Appl. Phys., 75, 4 (1994) 2042-2047
- [163] Electronic conduction in dielectric films
A.K. JONSCHER
J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 217C-226C
- [164] Electrical and optical properties of in situ "hydrogen-reduced" titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation
H.K. ARDAKANI
Thin Solid Films, 248 (1994) 234-239
- [165] Laser pulse vapour deposition of polycrystalline wurtzite-type BN
G. KESSLER, H.D. BAUER, W. POMPE, H.J. SCHEIBE
Thin Solid Films, 147 (1987) L45-L50
- [166] Clusterionenbildung von bornitrid in laserplasma
S. BECKER, H.J. DIETZE
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 73 (1986) 157-166
- [167] Growth of stoichiometric BN films by pulsed laser evaporation
P.T. MURRAY, M.S. DONLEY, T. Mc DEVITT
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 128 (1989) 469-474
- [168] Preparation of cubic boron nitride film by CO₂ laser physical vapour deposition with simultaneous nitrogen ion supply
S. MINETA, M. YASUNAGA, Y. KIKUTA
Thin Solid Films, 189 (1990) 125-138
- [169] Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride films on silicon
G.L. DOLL, J.A. SELL, C.A. TAYLOR II, R. CLARKE
Physical Review B, 43, 8 (1991) 6816-6819
- [170] Pulsed laser deposition of cubic boron nitride films on silicon substrates
F. QIAN, V. NAGABUSHNAM, R. K. SINGH
Appl. Phys. Lett., 63, 3 (1993) 317-319
- [171] a) Correlation with molecular orbital calculated nitrogen charges
D.N. HENDRICKSON, J.M. HOLLANDER, W.L. JOLLY
Inorg. Chem., 8 (1969) 2642-2647
b) Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon and chromium
D.N. HENDRICKSON, J.M. HOLLANDER, W.L. JOLLY
Inorg. Chem., 9 (1970) 612-615
- [172] Valence bands and core levels of the isoelectronic series LiF, BeO, BN, and graphite studied by ESCA
K. HAMRIN, G. JOHANSSON, U. GELIUS, C. NORGLING, K. SIEGBAHN
Phys. Scr., 1 (1970) 277-280

- [173] Thèse C. DUC, "Flottation Pyrite/Arsenopyrite : étude des phénomènes physico-chimique de surface. Influence de divers paramètres", Université de Nancy I (1993)
- [174] XPS : energy calibration of electron spectrometers
M.T. ANTHONY , M.P. SEAH
Surf. Interface Anal., 6 (1984) 95-106
- [175] High-resolution X-ray-photoemission spectra of PbS, PbSe, and PbTe valence bands
F.R. Mc FEELY, S.P. KOWALCZYK, L. LEY, R.A. POLLAK, D.A. SHIRLEY
Physical Review B, 7 (1973) 5228-5236
- [176] Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectrons spectroscopy
D. BRIGGS, M.P. SEAH, John Wiley & Sons, Ltd. (1983)
- [177] Chemical vapor deposition of turbostratic and hexagonal boron nitride
K. SUGIYAMA, H. ITOH
Material science forum edited by J.J. POUCH and S.A. ALTEROVITZ,
Trans Tech Publications, vols 54&55 (1990) 141-152
- [178] Energetic states in the boron nitride band gap
V.V. LOPATIN, F.V. KONUSOV
J. Phys. Chem. Solids, 53, 6 (1992) 847-854
- [179] Handbook of chemistry and physics
69th, edition (1988-1989)
- [180] Structural and optical properties of plasma-deposited boron nitride films
T.H. YUZURIHA, D.W. HESS
Thin Solid Films, 140 (1986) 199-207
- [181] Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic BN films on Si (001) substrates
A.K. BALLAL, L. SALAMANCA, G.L. DOLL, C.A. TAYLOR II, R. CLARKE
J. Mater. Res., 7, 7 (1992) 1618-1620
- [182] Cubic boron nitride films synthesized by low-energy ion-beam-enhanced vapor deposition
T. IKEDA
Appl. Phys. Lett., 61, 7 (1992) 786-788
- [183] Chemical transport of boron in a low pressure hydrogen plasma
S. KOMATSU, T. YOSHIDA, K. AKASHI
J. Mater. Sc. Lett., 4 (1985) 51-54
- [184] SiO₂ thin-film deposition by excimer laser ablation from SiO target in oxygen atmosphere
E. FOGARASSY, C. FUCHS, A. SLAOUI, J.P. STOQUERT
Appl. Phys. Lett., 57, 7 (1990) 664-666
- [185] On the formation of boron-nitrogen clusters in a laser-induced plasma
G. SEIFERT, B. SCHWAB, S. BECKER, H.J. DIETZE
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 85 (1988) 327-338

- [186] Laser-ablation: fundamentals and recent developments
D. BAUERLE, B. LUK'YANCHUK, P. SCHWAB, X.Z. WANG, E. ARENHOLZ, Laser ablation of electronic materials - Basic Mechanisms and Applications, E. Fogarassy, S. Lazarre, European materials research society monographs vol.4, North-Holland (1992) 39-53
- [187] Laser ionisation mass analysis
L. VAN VAECK, W. VAN ROY, R. GIJBELS, F. ADAMS, Chemical Analysis series, vol. 124, ed. A. Vertes, R. Gijbels and F. Adams, John Wiley and Son Inc., New York (1993)

*LISTE DES FIGURES,
TABLEAUX
ET CLICHES...*

ABREVIATIONS ET SYMBOLES...

Liste des Figures, Tableaux et Clichés des différents chapitres

Chapitre 1 :

Figures :

Figure 1.1 : Structure cristallographique de TiO_2	4
Figure 1.2 : Diagramme de phases de Ti - O [7]	7
Figure 1.3 : Structures cristallines de BN - (a) hexagonal, (b) cubique, (c) würtzite [46]	11
Figure 1.4 : Principe du procédé C.V.D. d'après [10]	16
Figure 1.5 : Les différentes techniques P.V.D. d'après [62]	18
Figure 1.6 : Principaux phénomènes physiques mis en jeu lors de la réalisation de revêtements par procédés de dépôts physiques (P.V.D.) d'après [10]	19
Figure 1.7 : Principe de l'ablation laser pour la réalisation de films minces	22
Figure 1.8 : Transitions interbandes - a) bande interdite directe; b) bande interdite indirecte d'après [84]	28
Figure 1.9 : Présentation de la couche de Knudsen (KL) d'après [90]	31
(a) Représentation schématique de la formation d'une KL suivie d'un parcours libre. Un modèle en colonne continue unidimensionnelle est adopté pour décrire l'émission du gaz à partir de la surface de la cible. Le gaz près de la surface est caractérisé par $V_x > 0$ et $u = 0$, tandis qu'à la limite de la couche de Knudsen (KL), le gaz montre $-\infty < V_x < +\infty$ et la vitesse d'écoulement est $u = u_K$. Un surprenant petit nombre de collisions (environ 3) est suffisant pour établir la KL. Les particules progressent finalement en "vol libre" et les vitesses restent inchangées.	
(b) Représentation schématique d'une KL suivit par une expansion adiabatique instable (Unsteady Adiabatic Expansion : UAE). La principale différence par rapport à la figure 1.9(a) est que le nombre de collisions est supérieur à celui nécessaire pour la formation d'une KL. De cette façon, avec l'augmentation de la distance, les vitesses cinétiques du gaz diminuent et en même temps u augmente au-delà de u_K . Un passage en "vol libre" se produit également mais n'est pas montré sur la figure.	

Tableaux :

Tableau 1.1 : Propriétés des différentes formes de TiO ₂ d'après [3]	5
Tableau 1.2 : Propriétés des différentes formes structurales du nitrure de bore [52]	12
Tableau 1.3 : Paramètres intervenant dans l'interaction laser-matière d'après [75]	25

Chapitre 2 :**Figures :**

Figure 2.1 : Schéma descriptif du dispositif d'ablation	33
Figure 2.2 : Système de pompage optique du laser YAG-Néodyme	35
Figure 2.3 : Interprétation d'un spectre XPS d'après un schéma d'énergie monoélectronique d'après [101]	47
Figure 2.4 : Mode transmission	48
Figure 2.5 : Schéma de la microsonde laser LAMMA	49
Figure 2.6 : Mode réflexion	54
Figure 2.7 : Schéma de principe de la cellule du FTMS	55
Figure 2.8 : Induction du mouvement cohérent	57
Figure 2.9 : Schéma de la double cellule du FTMS	58
Figure 2.10 : Séquence expérimentale FTMS	59

Tableaux :

Tableau 2.1 : Caractéristiques du laser Nd-YAG	35
Tableau 2.2 : Caractéristiques du laser excimère	36
Tableau 2.3 : Propriétés physiques du PET	40

Chapitre 3 :**Figures :**

Figure 3.1 : Effet du "frittage" sur la profondeur d'ablation à pression atmosphérique (air ambiant) - Fréquence d'impulsion = 1 Hz	63
---	----

Figure 3.2 : Effet du “frittage” sur la profondeur d'ablation à une pression de 10^{-3} mbar (air ambiant résiduel) - Fréquence d'impulsion = 1 Hz	64
Figure 3.3 : Effet de la pression sur la profondeur d'ablation	65
Figures 3.4 : Effet de la vitesse d'ablation (déterminée sur 5 impacts laser) en fonction de l'irradiance à pression atmosphérique	67
Figures 3.5 : Effet de la vitesse d'ablation (déterminée sur 5 impacts laser) en fonction de l'irradiance sous une pression de 10^{-3} mbar	67
Figure 3.6 : Effet du nombre d'impulsions sur la profondeur d'ablation - Fréquence d'impulsion = 1 Hz	70
Figure 3.7 : Spectre de transmission de TiO_2 d'après [107]	71
Figure 3.8 : Spectre XPS du film TiO_2/PET (échantillon 2)	83
Figure 3.9 : Spectres photoélectroniques $Ti2p$, $O1s$, $C1s$ du film TiO_2/PET (échantillon 2)	83
Figure 3.10 : Spectre photoélectronique $Ti2p$ du film TiO_2/PET (échantillon 2) après bombardement ionique	84
Figure 3.11 : Spectres photoélectroniques $Ti2p$, $O1s$, $C1s$, $Au4f$ du film $Au/TiO_2/PET$ (échantillon 4) (a) avant et (b) après 5 min. de bombardement ionique	85
Figure 3.12 : Spectres LAMMA de l'oxyde de titane TiO_2 a) en mode positif et b) en mode négatif	87
Figure 3.13 : Analyse LAMMA en mode positif - Empreintes spectrales des différents oxydes standards	89
Figure 3.14 : Analyse LAMMA en mode positif - Empreintes spectrales d'une poudre de TiO_2 “frittée” et d'un film (échantillon 3) - Intensités relatives des ions rapportées à l'intensité de l'ion Ti_2O^+	90
Figure 3.15 : Analyse LAMMA en mode négatif - Empreintes spectrales des différents oxydes standards	91
Figure 3.16 : Analyse LAMMA en mode négatif - Empreintes spectrales d'une poudre de TiO_2 “frittée” et d'un film (échantillon 3) - Intensités relatives des ions rapportées à l'intensité de l'ion TiO^-	92
Figure 3.17 : Résistivité électrique d'un film TiO_2/PET en fonction de l'inverse de la température	93
Figure 3.18 : Comparaison schématique des structures de bandes de diélectriques cristallins et amorphes d'après [163]	94
Figure 3.19 : Evolution du niveau B_{1s} en fonction du traitement de la cible Conditions d'ablation : $I = 1,7 \cdot 10^8$ W/cm ² , durée de l'expérience 2 heures	101
Figure 3.20 : Spectre de transmission du nitrure de bore hexagonal dans le domaine UV et Visible d'après [177]	106

Figure 3.21 : Spectre IR du nitrure de bore	109
Figure 3.22 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 532 nm	110
Figure 3.23 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 266 nm	111
Figure 3.24 : Spectres XPS d'une cible BN et du film de BN sur silicium	112
Figure 3.25 : Spectre XPS du B _{1s} pour le film réalisé à 266 nm	113
Figure 3.26 : Spectre XPS du B _{1s} pour le film réalisé à 532 nm	113
Figure 3.27 : Spectre XPS du B _{1s}	114
Figure 3.28 : Répartitions isotopiques théoriques des agrégats B _n N _{n-1} de BN	115
Figure 3.29 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif de BN : (*) la détection de Ca ⁺ indique que le calcium est une impureté sans doute liée au mode de fabrication de BN)	117
Figure 3.30 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif de B ₂ O ₃ : (*) impureté	118
Figure 3.31 : Spectres LAMMA en modes positif et négatif du film de BN déposé sur silicium : (*) impureté de départ, (**) ions provenant du substrat	119
Figure 3.32 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 248 nm	123
Figure 3.33 : Spectre IR d'un film de nitrure de bore sur silicium obtenu à 193 nm	124
Figure 3.34 : Spectre XPS du B _{1s} : a) Cible de nitrure de bore "grattée" ; b) Film de nitrure de bore obtenu par ablation laser à 248 nm puis nettoyé par bombardement ionique (30 min.) ; c) Film de nitrure de bore obtenu par ablation laser à 248 nm	125
Figure 3.35 : Evolution des agrégats B _n N _{n-1} ⁺ en fonction de l'irradiance à 248 nm	129
Figure 3.36 : Evolution des agrégats B _n N _{n-1} ⁺ en fonction de l'irradiance à 193 nm	130
Figure 3.37 : Spectre FTMS obtenu à 355 nm en mode "analyse" : a) à forte et b) à plus faible irradiance	132
Figure 3.38 : Spectre FTMS obtenu à 266 nm en mode "analyse" : a) à forte et b) à plus faible irradiance	132
Figure. 3.39 : Evolution des agrégats B _n N _{n-1} en fonction de l'irradiance à 266 nm en mode "source"	134
Figure 3.40 : Evolution des agrégats B _n N _{n-1} en fonction de l'irradiance à 355 nm en mode "source"	135

Figure 3.41 : Rapport Agrégat/Bore en fonction de l'irradiance à 193 nm et 248 nm en mode "analyse"	136
Figure 3.42 : Rapport Agrégat/Bore en fonction de l'irradiance à 266 nm et 355 nm en mode "source"	137
Figure 3.43 : Rapport Agrégat/Bore en fonction de l'irradiance à 248 nm en mode "source"	138
Figure 3.44 : Présentation du rapport " Σ Agrégats/Bore" aux différentes longueurs d'onde	139

Tableaux :

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales	73
Tableau 3.2 : Observations des films TiO ₂ /PET par microscopie optique	74
Tableau 3.3 : Variation de l'irradiance	75
Tableau 3.4 : Analyse par microsonde X d'un film d'oxyde de titane déposé sur le PET - Les différentes zones se rapportent à l'observation faite au préalable par MEB (voir cliché 3.9)	77
Tableau 3.5 : Conditions opératoires pour la réalisation de films d'oxyde de titane (échantillons 1, 2, 3, 4)	81
Tableau 3.6 : Niveaux énergétiques du Ti _{2p_{3/2}} , Ti _{2p_{1/2}} , O _{1s} , C _{1s} , Au _{4f_{7/2}} des échantillons standards et des films d'oxyde de titane	82
Tableau 3.7 : Caractéristiques des conditions opératoires pour l'ablation des cibles de nitrure de bore	98
Tableau 3.8 : Niveaux énergétiques du B _{1s} , N _{1s} , C _{1s} d'échantillons de référence: (* carbone de contamination et ** carbure)	99
Tableau 3.9 : Traitements et formules chimiques des cibles de nitrure de bore	100
Tableau 3.10 : Pourcentages des aires relatives aux deux états du B _{1s} correspondant au nitrure de bore et au bore métallique.	102
Tableau 3.11 : Effet de charge observés sur les états B _{1s} , N _{1s} , C _{1s} suivant les différents traitements effectués sur les cibles de nitrure de bore (les écarts d'effet de charge sont mesurés par rapport aux valeurs mentionnées dans le tableau 3.8)	103
Tableau 3.12 : Energies de liaison interatomique à 298°K d'après [179]	106
Tableau 3.13 : Agrégats ionisés formés à partir d'une cible BN d'après [166]	114
Tableau 3.14 : Agrégats B _n N _{n-1} formés en FTMS à partir d'une cible de nitrure de bore	127
Tableau 3.15 Rapport " Σ Agrégats/Bore" aux différentes longueurs d'onde	139

Clichés :

Cliché 3.1 : Pastille “non frittée”	64
Cliché 3.2 : Pastille “frittée”	69
Cliché 3.3	69
Cliché 3.4	69
Cliché 3.5	69
Cliché 3.6 : Trou provoqué par 200 impacts laser à pression atmosphérique sur une cible "frittée" ($I = 6,5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$)	70
Cliché 3.7 : Cliché MEB - expérience 1	76
Cliché 3.8 : Cliché MEB - expérience 5	76
Cliché 3.9 : Cliché MEB - expérience 12	77
Cliché 3.10 : Cliché AFM d'un film TiO_2/PET (expérience 12) - Surface $1649 \times 1649 \text{ nm}$	79
Cliché 3.11 Profil AFM d'un film TiO_2/PET (expérience 12) dans une zone présentant un trou - épaisseur du film : 1300 \AA	79
Cliché 3.12 : Clichés MEB des cibles BN	105
Cliché (a): avant irradiation laser - Cliché (b): irradiation laser à 532 nm, Cliché (c): irradiation laser à 248 nm - Cliché (d): irradiation laser à 193 nm	
Cliché 3.13 : Cliché MEB de la cible BN irradiée à 193 nm	105
Cliché 3.14 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 532 nm	108
Cliché 3.15 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 266 nm	108
Cliché 3.16 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 248 nm	122
Cliché 3.17 : Film de nitrure de bore sur silicium réalisé à 193 nm	122

Abréviations et symboles principaux employés dans ce mémoire

AFM : Atomique Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique)

ARE : Activated Reactive Evaporation (Evaporation Réactive Activé)

Band-Gap : Bande interdite

BARE : Bias Activated Reactive Evaporation (Evaporation Réactive Activé Polarisé)

BN-c : nitrure de bore cubique de type zinc-blende

BN-h : nitrure de bore hexagonale de type graphite

BN-w : nitrure de bore de type würtzite

cf : conféré

CVD : Chemical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur par voie chimique)

EELS : Electron Energy Loss Spectrometry (spectroscopie électronique par perte d'énergie)

e-h : electron-hole (électron-trou)

eV : electron Volt

Exciton : paire électron-trou

Fluence : densité d'énergie en $J.cm^{-2}$

Frittage : traitement thermique ou encore recuit

FTMS : Fourier Transform Mass Spectrometry (transformée de Fourier couplée à la spectrométrie de masse)

HF : haute fréquence

IP : Ion Plating (dépôt ionique)

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

Irradiance : densité de puissance ou encore densité de photons en $W.cm^{-2}$

Ko : Kilo octets

LAD : Laser Ablation Deposition (dépôt par ablation laser)

LAMMA : LAser Microprobe Mass Analyser (microsonde laser couplée à un spectromètre de masse)

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)

LDA : Local Density Approximation (approximation de la densité locale)

LMMS : Laser Microprobe Mass Spectrometry (microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse)

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur par voie chimique à faible pression)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MHz : mégahertz

MIS : Métal/Isolant/Semi-conducteur

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur par voie chimique amélioré par plasma)

PET : Polyéthylène Téréphtalate

PVD : Physical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur par voie physique)

rf : radiofréquence

RIP : Reactive Ion Plating (dépôt ionique réactif)

UAE : Unsteady Adiabatic Expansion (expansion adiabatique instable)

UV : Ultra-Violet

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons X)

RESUME

Ce travail a pour objectif de cerner l'influence des conditions expérimentales de l'ablation laser des céramiques TiO_2 et BN, afin d'en élaborer des films minces sur divers substrats. Le premier chapitre constitue un rappel des caractéristiques des céramiques étudiées, ainsi que les différents procédés d'élaboration de films minces et, en particulier, la technique de dépôt assisté par laser dont le processus fait appel aux interactions laser-matière. Le second chapitre développe l'aspect expérimental lié d'une part, à l'élaboration des films et aux techniques classiques de caractérisations physicochimiques et, d'autre part, à l'étude des microplasmas par microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse. Le troisième chapitre consacré aux résultats expérimentaux met en évidence premièrement, la réalisation de films d'oxyde de titane amorphes et non stoechiométriques déposés sur le polyéthylène téréphtalate (PET) et, deuxièmement, la préparation de films de

nitride de bore amorphes sur du silicium. Dans les deux cas, une étude est effectuée, d'une part sur la transformation des cibles par le faisceau laser en fonction notamment de la longueur d'onde et de l'irradiance et, d'autre part sur la préparation des films et leur caractérisation par différentes techniques, en particulier, par spectroscopie de photoélectrons X et désorption laser couplée à la spectrométrie de masse. Dans le cas de l'oxyde de titane TiO_2 déposé sur le PET, le film d'oxyde de titane est légèrement déficitaire en oxygène conférant un caractère semi-conducteur au dépôt. Pour le nitride de bore, la technique de spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FTMS) a mis en évidence l'effet bénéfique de l'irradiation d'une cible BN par un faisceau laser à 248 nm par le fait que cette longueur d'onde favorise la formation d'agrégats B_nN_{n-1} dans une plage d'irradiance plus importante que pour les autres longueurs d'onde.

Mots-clés

Films Minces ; Dépôts ; Ablation Laser ; Céramiques ; TiO_2 ; BN ; Spectrométrie de Masse ; Plasma Laser.

ABSTRACT

The purpose of this work is to determine the experimental conditions of laser ablation of titanium oxide (TiO_2) and boron nitride (BN) ceramics in order to elaborate thin films on various substrates. Chapter one constitutes a recall of the studied ceramics characteristics as well as the different processes to elaborate thin films and more particular the laser ablation deposition technique. Such technique is related to the laser-matter interactions. The next part develops the experimental sight related to, on the one hand to the films elaboration and classical techniques of physical chemistry characterizations, and on the other hand to the microplasma studied by laser microprobe coupled to mass spectrometry. The last chapter, devoted to the experimental results, displays firstly the synthesis of amorphous and non stoichiometric titanium oxide films deposited on polyethylen terephthalate (PET).

Secondly the preparation of amorphous boron nitride films on silicon. The study of these two kinds of products is carried out on the target transformation by laser beam depending notably to the wavelength and the photonic power. Then, the elaboration of the films and their characterization by different techniques are described, more particularly by using X-Ray Photoelectrons Spectroscopy and Laser Desorption coupled to Mass Spectrometry. In the case of TiO_2 deposited on PET, the titanium oxide film is slightly deficiency in oxygen. This confer a semiconductor feature to the deposit. More especially for boron nitride target, Fourier Transform Mass Spectrometry (FTMS) technique shows a favourable effect of the 248 nm laser wavelength irradiation. Contrary to other wavelengths, the 248 nm photons assist the formation of B_nN_{n-1} clusters in a laser power scale more important.

Keywords

Thin Films ; Coating ; Laser Ablation ; Ceramics ; TiO_2 ; BN ; Mass Spectrometry ; Laser Plasma.

Title

Synthesis of some ceramics (BN, TiO_2) thin films induced by laser ablation : correlation between elaboration parameters and characteristics.