

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE : Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTÉ des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR 6638)

Thèse N° [08-2011]

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Saïd TOUIMI

Le 22 Mars 2011

Procédé de nitruration de films minces de molybdène dans des plasmas (Ar-N₂-H₂) étendus activés par microonde. Diagnostic du plasma et du matériau.

Thèse dirigée par : Isabelle JAUBERTEAU & Jean Louis JAUBERTEAU

Membres de jury

Rapporteurs: Caroline BOISSE-LAPORTE	Directeur de Recherche au CNRS
Thierry CZERWIEC	Professeur à L'université de Nancy
Examineurs: Thérèse MERLE-MÉJEAN	Professeur à L'université de Limoges
Annie BESSAUDOU	Professeur à L'université de Limoges
Claude VIGUIER	Ingénieur OMICRON à St Cannat
François VÉRINAUD	Ingénieur HEF à Andrezieux-Boutheon
Isabelle JAUBERTEAU	Chargée de Recherches au CNRS Limoges
Jean-Louis JAUBERTEAU	Chargé de Recherches au CNRS Limoges

Remerciements

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – CNRS UMR 6638) de l'Université de Limoges, au sein de l'équipe "Matériaux et Procédés". Je tiens à remercier Monsieur Thierry Chartier, Directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je tiens à remercier également la Région Limousin pour le support financier qui m'a permis de réaliser ces travaux de recherche.

Je remercie tout particulièrement Madame Isabelle JAUBERTEAU, Chargée de recherches au CNRS à l'Université de Limoges et Monsieur Jean Louis JAUBERTEAU, Chargé de recherches au CNRS à l'Université de Limoges qui ont encadré ma thèse. J'ai pu bénéficier de leur aide scientifique valeureuse, de leurs nombreux conseils, de leur confiance et de leur disponibilité. Je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie vivement Madame Caroline Boisse-Laporte, Directeur de recherches au CNRS à l'Université de Paris Sud et Monsieur Thierry CZERWIEC, Professeur à l'Université de Nancy, qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Madame Thérèse Merle-Méjean, Professeur à l'Université de Limoges qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va également aux examinateurs :

Madame Annie Bessaudou, Professeur à l'Université de Limoges, Monsieur Claude Viguier, Ingénieur OMICRON à St Cannat et Monsieur François Vérinaud, Ingénieur HEF à Andrezieux-Boutheon.

Toute ma gratitude va également à :

- ✓ Monsieur Sylvain Weber (école des mines de Nancy) pour les analyses par spectrométrie de masse d'ions ou de neutres secondaires (SIMS-SNMS)
- ✓ Monsieur Armand Passelergue et Madame Annie Bessaudou pour leur aide concernant le dépôt des couches de molybdène sur des substrats de silicium par évaporation.

- ✓ Madame Thérèse Merle-Méjean pour sa forte implication dans l'acquisition et le traitement des données de Spectroscopie Raman.
- ✓ Monsieur Richard Mayet pour ses explications concernant la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble de mes collègues et amis thésards durant ces quelques années : Soufiane, Antoine, Sandrine, Olivier, Aure, Quentin, Elodie, Simon, Fabrice, Geoffrey, Raid (cherou)...et tous ceux que j'oublie. Je remercie également les différents étudiants ayant réalisé leur stage de PFE/Master en lien avec mon sujet de thèse, ainsi que tous les amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

Enfin rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de mes parents, de mes frères, mes sœurs, mes beaux frères et mes belles sœurs, auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée.

A mon père

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	7
I.1. Introduction	9
I.2. Plasma : généralités	10
I.2.1. Définition du plasma	10
I.2.2. Classification du plasma	12
I.2.3. Propriétés générales des plasmas	12
I.3. Paramètres physiques du plasma	14
I.3.1. Libre parcours moyen	14
I.3.2. Longueur de Debye	14
I.3.3. Température du plasma	15
I.3.4. Distribution d'énergie des électrons	15
I.3.5. La gaine du plasma	17
I.4. Outils de diagnostic du plasma	19
I.5. Physico-chimie des plasmas et interactions plasma-surface	19
I.6. Les mécanismes en phase gazeuse à basse pression	20
I.7. Interaction plasma-surface	21
I.7.1. Interactions des ions avec la surface	23
I.7.2. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface	24
I.7.3. Interactions des photons avec la surface	25
I.7.4. Rôle de la surface solide lors d'une interaction	25

I.8. Rappels sur les différents mécanismes en surface	27
I.8.1. Généralité sur l'adsorption	27
I.8.2. Physisorption et chimisorption	28
I.8.3. Désorption	30
I.8.4. Diffusion	33
I.9. Procédé de nitruration	35
I.9.1. Principe	35
I.9.2. Procédé en bains de sels	35
I.9.3. Procédé de nitruration ionique.....	36
I.9.4. Procédé en phase gazeuse.....	36
I.9.5. Nitruration en post décharge (par micro-onde)	37
I.9.6. Comparaison des différents procédés	38
I.10. Nitrure de molybdène	39
I.10.1. Diagramme de phase molybdène-azote	40
I.10.2. Le nitrure γ -Mo ₂ N	41
I.10.3. Le nitrure β -Mo ₂ N	42
I.10.4. Le nitrure δ -MoN.....	43
I.11. Propriétés et applications des nitrures métalliques ...	44
I.11.1. Propriétés des nitrures métalliques	44
I.11.1.1. Caractéristiques générales.....	44
I.11.1.2. Propriétés chimiques.....	45
I.11.1.3. Propriétés mécaniques	46
I.11.1.4. Propriétés optiques.....	46
I.11.2. Applications.....	46
I.12. Conclusion	48

Chapitre II : Protocole Expérimental et Techniques de Caractérisations	51
II.1. Introduction	53
II.2. Réacteur micro-onde en plasma étendu et conditions expérimentales	53
II.3. Dispositif d'analyse par spectrométrie de masse	56
II.4. Dépôt de molybdène sur un wafer de silicium par évaporation	59
II.4.1. Description du dispositif expérimental	59
II.4.2. Principe de l'évaporation au canon à électrons	61
II.4.3. Conditions expérimentales de dépôt.....	63
II.5. Nitruration de couches minces de molybdène déposées sur un substrat de silicium par plasma micro-onde étendu	63
II.6. Techniques de caractérisation expérimentale du matériau	64
II.6.1. Description et caractérisation de l'analyseur ionique (SNMS-SIMS).....	64
II.6.1.1. principe	64
II.6.1.2. Les performances de la technique.....	65
II.6.1.3. Une analyse élémentaire.....	65
II.6.1.4. Une analyse de surface	65
II.6.1.5. Une analyse en profondeur	65
II.6.1.6. Une analyse quantitative.....	66
II.6.2. La microscopie à force atomique.....	67
II.6.2.1. Principe.....	68
II.6.2.2. Les différents modes de fonctionnement de l'AFM	69

II.6.2.2.1. Mode contact.....	69
II.6.2.2.2. Mode Tapping.....	70
II.6.3. Diffraction par rayons X.....	71
II.6.4. Description de la diffusion Raman	72
II.6.4.1. Généralité sur la diffusion Raman	72
II.6.4.2. Appareillage	77
II.6.4.2.1. Une source excitatrice monochromatique	77
II.6.4.2.2. Un système de détection.....	78
II.6.4.2.3. Microscopie Raman confocale.....	78
II.6.4.2.4. Traitement des spectres.....	78
Chapitre III: Densité des radicaux NH_x en phase gazeuse.....	81
III.1. Introduction.....	83
III.2. Différents éléments d'un spectromètre de masse.....	84
III.2.1. La chambre d'ionisation	85
III.2.2. Le filtre quadripolaire de séparation en masse des ions	86
III.2.3. Le détecteur d'ions	87
III.3. Expérimentation.....	88
III.3.1. Etude du signal détecté.....	88
III.3.2. Analyse qualitative	93
III.3.3. Analyse quantitative.....	94
III.4. Etude en plasma Ar-N₂-H₂.....	103
III.4.1. Détermination de la densité de radicaux NH _x produits en plasma Ar-N ₂ -H ₂	105
III.4.2. Effet de la température du plasma sur la concentration des espèces	106
III.4.3. Densité relative de NH ₃ /Ar.....	107
III.4.4. Densité relative de NH ₂ /NH ₃	109

III.4.5.	Densité relative de NH/NH ₃	110
III.4.6.	Densité relative de N/NH ₃	111
III.5.	Conclusion	112
Chapitre IV : Nitruration des Couches Minces de Molybdène par Plasma Micro-onde étendu.....		
		115
IV.1.	Introduction.....	117
IV.2.	Caractéristiques des films de molybdène déposés sur Si (100).....	118
IV.2.1.	Composition des films	118
IV.2.2.	Structure des films	119
IV.2.3.	Morphologie de la surface des films.....	121
IV.3.	Traitement dans un plasma N₂ pur à 400°C et 600°C .	123
.....		
IV.3.1.	Conditions expérimentales	123
IV.3.2.	Composition des films	123
IV.3.3.	Structure des films	125
IV.3.4.	Morphologie de la surface des films.....	127
IV.4.	Traitement dans des plasmas (Ar-1%N₂) et (Ar-35%N₂) à 400 °C et 600 °C.....	129
IV.4.1.	Conditions expérimentales	129
IV.4.2.	Composition du film.....	129
IV.4.3.	Structure des films	131
IV.5.	Traitement dans les plasmas ternaires (Ar-25%N₂-30%H₂), (Ar-8%N₂-10%H₂) et (Ar-30%N₂-12%H₂) à 25°C, 400°C et 600°C	133
IV.5.1.	Préliminaires et études antérieures	133

IV.5.2.	Conditions expérimentales	134
IV.5.3.	Composition des films	134
IV.5.4.	Structure des films	140
IV.5.5.	Morphologie de la surface des films.....	144
IV.6.	Corrélations avec la physicochimie des plasmas et conclusions.....	146
IV.7.	Annexe. Simulation d'interaction Ion-Surface par logiciel TRIM/SRIM	150
IV.7.1.	Présentation du logiciel de simulation numérique.....	150
IV.7.2.	Application à l'implantation d'azote dans le molybdène	151
IV.7.3.	Variation de l'énergie des ions et l'énergie absorbée par le molybdène.....	152
IV.7.4.	Implantation de l'azote dans le molybdène à 50 keV.....	153
	Conclusion générale.....	155
	Références Bibliographiques.....	161

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma	10
Figure I-2: Classification des plasmas naturels et artificiels en fonction de leur densité et de leur température électronique	11
Figure I-3 : Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid [²⁵]......	17
Figure I-4: Potentiel DC entre les deux électrodes	18
Figure I-5: Schéma des interactions plasma-surface	22
Figure I-6: Processus d'interaction ion-solide	24
Figure I-7: Chemin de réactions possibles	27
Figure I-8: Représentation énergétique des phénomènes d'adsorption	28
Figure I-9: Diagramme de Lennard-Jones de Potentiels pour la chimisorption et Physisorption en fonction de la distance de la particule à la surface.	29
Figure I-10: Diagramme d'équilibre molybdène-azote.....	41
Figure I-11: Structure de nitrure de γ -Mo ₂ N [⁸¹]......	42
Figure I-12: Structure de nitrure de β - Mo ₂ N [⁸¹]	43
Figure I-13: Structure cristallin de δ -MoN [⁸⁶]	44
Figure II-1: Dispositif expérimental du réacteur à plasma étendu	54
Figure II-2: Dispositif expérimental de poste décharge en écoulement.	57
Figure II-3: Dispositif d'analyse par spectromètre de masse	59
Figure II-4: Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de molybdène sur Si(100) par évaporation au canon à électrons	60

Figure II-5: Vue interne du dispositif expérimental de dépôt	61
Figure II-6 : Principe de l'évaporation au canon à électrons	62
Figure II-7: Schéma d'un bloc canon à électrons.....	62
Figure II-8: Représentation schématique du régime de cascades des collisions linéaire en SIMS.....	67
Figure II-9 : Schéma de principe d'un AFM en mode contact.....	68
Figure II-10: Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.....	73
Figure II-11: Description du phénomène de diffusion en fonction du nombre d'onde (spectre du chloroforme).	75
Figure III-1: Vue schématique du spectromètre de masse quadripolaire	85
Figure III-2: La chambre d'ionisation.....	86
Figure III-3: Schéma du filtre de masse quadripolaire.....	87
Figure III-4: Évolution du facteur de transmission en fonction du rapport m/z à 30 et 70 eV. 90	
Figure III-5: Évolution du facteur de transmission pour les masses m/q = 2; 16 et 40 en fonction de l'énergie des électrons dans l'ioniseur.....	90
Figure III-6: Évolution de l'intensité relative du courant d'électron en fonction de l'énergie des électrons dans l'ioniseur.....	91
Figure III-7: Évolution de l'intensité mesurée pour NH ₂ en fonction de l'énergie des électrons dans le cas du mélange (Ar-0.7%N ₂ -4.7%H ₂)	101
Figure III-8: Évolution de la part due à l'ionisation directe pour NH ₂ et NH ₃ en fonction de l'énergie des électrons.....	102
Figure III-9: Signal relatif de spectrométrie de masse I _{Ar(off)} /I _{Ar(on)} en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges de gaz: mélange 1(Ar-34%N ₂),	

mélange 2 (Ar-9%N ₂) et le mélange 3 (Ar-36%N ₂).....	107
Figure III-10: Densité relative de NH ₃ /Ar en fonction de pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.....	108
Figure III-11: Évolution de la densité relative de l'espèce NH ₂ /NH ₃ en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.....	109
Figure III-12: évolution de la densité relative de l'espèce NH/NH ₃ en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.	110
Figure III-13: Évolution de la densité de N/NH ₃ en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.....	111
Figure IV-1: Profils SNMS des éléments : azote, oxygène, molybdène et silicium correspondant au film de molybdène déposé sur Si (100) avant le traitement de nitruration	119
Figure IV-2F: Spectre Raman du film de molybdène non traité (a) comparé à celui du substrat de Si (b).....	120
Figure IV-3: Diffraction des rayons X du film de molybdène non traité.....	121
Figure IV-4: Image AFM du film de molybdène non traité: (a) rugosité (4,3 nm) et (b) rugosité (15.2 nm).	122
Figure IV-5: Profil de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma d'azote pur à 9.5 cm du centre de la décharge, pendant 15 minutes à une puissance microonde de 400 W et à une pression égale à 1 mbar.....	124
Figure IV-6 : Profil de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma d'azote pur à 15.5 cm du centre de la décharge, pendant 15 minutes à une puissance microonde de 400 W et à une pression égale à 1 mbar.....	125
Figure IV-7: Spectres Raman correspondant au film de molybdène traité dans un plasma de N ₂ pur après avoir été placé respectivement à 9.5 et 12.5 cm du centre de la décharge et chauffé	

respectivement à 400°C et 600°C (a) et (b).....	127
Figure IV-8: Mesures AFM du film de molybdène chauffé à 400 °C et placé à 9.5 cm du centre de la décharge et traité dans un plasma d'azote pur pendant 15 minutes.....	128
Figure IV-9: Profils de diffusion des éléments, N, C, O, Si et Mo dans le film de molybdène placé à 9.5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans un plasma (Ar-1%N ₂) pendant 15 minutes.....	130
Figure IV-10: Profils de diffusion des éléments, N, C, O, Si et Mo dans le film de molybdène placé à 15.5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans un plasma (Ar-1%N ₂) pendant 15 minutes.....	131
Figure IV-11 Spectres Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et respectivement exposés à des plasma (Ar-1%N ₂) et (Ar-35%N ₂) à 9.5 cm du centre de la décharge (a) et (b) et chauffé à 600°C et traité dans un plasma (Ar-35%N ₂) à 12.5 cm du centre de la décharge (c).....	132
Figure IV-12: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 15 min, à 9.5 cm du centre de la décharge.	135
Figure IV-13: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 40 min, à 9.5 cm du centre de la décharge.	136
Figure IV-14: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma (Ar-30%N ₂ -12%H ₂) pendant 40 min, à 9.5 cm du centre de la décharge.	137
Figure IV-15: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma (Ar-8%N ₂ -10%H ₂) pendant 40 min, à 9.5 cm du centre de la décharge.	138
Figure IV-16: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 40 min, à 15.5 cm du centre de la décharge.	139

Figure IV-17: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène exposé au plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 40 min, à 9.5 cm du centre de la décharge à température ambiante.	140
Figure IV-18: Spectres Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et exposé à un plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) à 9.5 cm du centre de la décharge (a) et chauffé à 600°C et traité dans un plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) à 12.5 cm du centre de la décharge (b).	141
Figure IV-19: Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 20 minutes, dans les conditions suivantes: pression=1mbar, puissance micro-onde = 400W et à 9.5 cm de la sortie de la décharge.	143
Figure IV-20: Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 600°C et traité dans un plasma (Ar-25%N ₂ -30%H ₂) pendant 30 minutes, dans les conditions suivantes pression=1mbar, puissance micro-onde = 400W et à 12.5 cm de la sortie de la décharge. ...	144
Figure IV-21: Image AFM de deux films de molybdène chauffés à 400°C et traités dans des plasmas (Ar-8%N ₂ -10%H ₂) (a) et (Ar-25%N ₂ - 30%H ₂) (b) pendant 15 min à 9.5 cm du centre de la décharge.	145
Figure IV-22 : Variation de l'énergie de l'ion (azote) et de l'énergie absorbée par le molybdène en fonction de la profondeur de pénétration.....	152
Figure IV-23 : Implantation de l'azote dans le molybdène à 50 keV	153

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Exemples de réactions dans le plasma.....	16
Tableau I-2 : Récapitulatif des principaux avantages et inconvénients des procédés de nituration.....	39
Tableau I-3 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système Mo-N.....	41
Tableau II-1: Conditions expérimentales de dépôt de molybdène sur wafer de silicium.....	63
Tableau II-2: Conditions de plasma utilisées pour la nituration des couches mince de molybdène déposé sur un substrat de silicium par évaporation.....	64
Tableau IV-1: Conditions expérimentales de nituration de nituration en N ₂	123
Tableau IV-2: Conditions expérimentales de nituration en Ar-N ₂	129
Tableau IV-3: Paramètres expérimentaux en (Ar-N ₂ -H ₂).....	134

Introduction générale

Introduction générale

La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de nouveaux matériaux. Leurs propriétés doivent satisfaire les ambitions technologiques et la réalisation de projets scientifiques très avancés avec exactitude et le bénéfice attendu.

De nos jours, la plupart des innovations scientifiques et industrielles rencontrent des problèmes au cours de leurs applications. En particulier, les pièces métalliques sont soumises à des sollicitations mécaniques et environnementales de plus en plus sévères du fait des avancées technologiques qui étendent leur usage. De plus, les normes qualité imposent généralement une durée de vie bien garantie. Il est alors difficile de concevoir des pièces qui aient la résistance mécanique demandée et qui conservent dans le temps une tenue en corrosion acceptable sans s'user anormalement si elles sont frottantes. Par exemple, le traitement de surface permet d'ajuster séparément la résistance mécanique (propriété de cœur du matériau) et la tenue aux agressions extérieures en protégeant la surface. C'est pour cela que le concept de traitement de surface a pris aujourd'hui une place importante dans la science des matériaux. Pour cela l'industrie fait appel à des matériaux spécifiques qui s'adaptent aux besoins de chaque étape d'usinage. Les propriétés généralement requises sont celles qui permettent de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, tels que : les chocs thermiques, frottements, résistance à la corrosion, à l'abrasion et qui présentent une dureté importante ...etc.

Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitements de surface. La protection des matériaux par des revêtements durs et par modification de la surface avec la diffusion d'autres espèces telles que l'azote dans le cas de la nitruration ou la diffusion simultanée d'azote et de carbone dans le cas de la nitrocarburation est une solution.

Les procédés de dépôt par plasma microonde ont largement été étudiés ces dernières années dans le domaine du traitement de surface en raison de leurs caractéristiques très intéressantes. En effet, les techniques de traitement par plasma microonde offrent certains avantages par rapport à d'autres techniques, comme la projection thermique (flamme, plasma), ou le

traitement de surface par arc transféré :

- ✓ Le coût de production est réduit.
- ✓ Utilisation de gaz naturel (N_2 , CH_4 ...) au lieu de gaz toxique (CO_2 , NH_3 ...).
- ✓ Les substrats sont traités à basse température et à basse pression.
- ✓ Le traitement de surface peut être homogène.
- ✓ Aucune force mécanique n'est appliquée sur le substrat.

Les plasmas microonde peuvent être utilisés dans le cas de la nitruration des métaux de transition qui interviennent dans de nombreuses technologies, où des propriétés particulières (optiques, électriques, mécaniques, catalytiques, magnétiques...) sont recherchées.

La nitruration par plasma microonde étendu des pièces métalliques est un traitement thermo-chimique qui met en jeu la diffusion d'atome d'azote au cœur du film mince de molybdène. L'objectif principal est d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et à l'usure en créant à la surface une couche de nitrure de molybdène.

L'objectif de la thèse est d'étudier et mieux comprendre les processus physico-chimiques qui interviennent dans le volume du plasma d'une part et d'autre part à la surface du matériau au moment du contact avec le plasma. L'azote pur ainsi que des mélanges gazeux ($Ar-N_2$) et ($Ar-N_2-H_2$) différents sont utilisés pour la nitruration des couches minces de molybdène par plasma microonde étendu.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique des différents volets de l'étude : quelques généralités sur le plasma et ses caractéristiques physiques, une présentation sur les interactions entre le plasma et la surface, les différents procédés de nitruration, le nitrure de molybdène, les propriétés et les applications des nitrures métalliques.

Le chapitre II décrit les protocoles expérimentaux utilisés lors de ces travaux, aussi bien en ce qui concerne la chimie de plasma (diagnostic par spectrométrie de masse) et la nitruration des couches mince de molybdène déposées sur un substrat de silicium par évaporation. Il présente aussi les méthodes de caractérisation mise en œuvre.

Le chapitre III est consacré à l'étude des différentes espèces chimiques produites dans la décharge et dans le volume de plasma. Nous avons analysé par spectrométrie de masse l'évolution des concentrations des différentes espèces (N, NH, NH₂ et NH₃) en post-décharge en fonction de la composition du mélange gazeux initial.

Le chapitre IV est concentré sur l'étude de la nitruration des couches minces de molybdène par plasma microonde étendu. Les couches minces de molybdène sont déposées sur des substrats de silicium wafer d'orientation (100) par évaporation. La diffusion d'azote dans le film, les composés formés et la morphologie de la surface sont étudiées par spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS), spectroscopie Raman, diffraction de rayons X et microscopie à forces atomiques (AFM). Dans ce chapitre, l'influence de paramètres tels que la présence d'hydrogène dans le plasma, la densité d'électrons, la température du substrat, la distance de traitement... sur le profil de diffusion d'azote dans le matériau et la nature des composés formés est aussi traitée.

Une conclusion générale de ces travaux ainsi que des perspectives sur les différents points abordés dans ce travail sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Introduction

Les métaux de transition tels que Mo, Ti, W.... sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique, la microélectronique... en raison du rapport favorable entre leurs propriétés mécaniques et leurs faibles masses volumiques. La biocompatibilité de ces matériaux permet aussi de réaliser des produits à très forte valeur ajoutée dans le domaine médical, comme les prothèses. Cependant, en raison de leur faible résistance aux sollicitations tribologiques et à la corrosion, il est nécessaire d'améliorer leurs propriétés de surface. Une des solutions consiste à réaliser un traitement thermochimique ou un dépôt. En effet, l'incorporation d'azote en solution solide dans ces métaux jusqu'à une profondeur d'environ une centaine de nm et/ou la formation d'une couche (ou précipités) de nitrures MoN_x , TiN_x permet d'améliorer notablement les performances tribologiques des pièces mécaniques ainsi que leur résistance à l'oxydation et à la corrosion.

La nitruration est un procédé thermochimique destiné à améliorer les propriétés de résistance à la fatigue, tribologiques, catalytiques ou la résistance à la corrosion des aciers et des fontes [1-2-3-4]. Elle ne modifie que très faiblement la géométrie et l'état de surface des matériaux contrairement aux autres traitements thermochimiques de durcissement. La nitruration thermique est une technique très employée dans l'industrie, mais qui possède certaines limitations : la vitesse de traitement est faible et la température doit être très élevée. La nitruration par plasma a été développée pour dépasser ces limitations. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en phase gazeuse, la nitruration en bain de sels et la nitruration ionique par plasma. Parmi ces différents traitements thermochimiques, la nitruration ionique tend actuellement à remplacer les deux autres procédés [5-6]. D'une manière générale, quel que soit le procédé utilisé, le processus de nitruration se caractérise par la diffusion de l'azote de la surface vers le cœur du matériau et la formation d'une couche de combinaison superficielle. Le traitement de nitruration consiste à mettre en contact les pièces à traiter avec un milieu susceptible d'apporter l'azote à la surface à une température qui permette la diffusion des atomes vers le cœur des pièces. Plusieurs études portent sur la cinétique de diffusion de l'azote dans la ferrite [7-8], dans les couches minces de molybdène déposées sur un substrat de Si(100) [9-10], ainsi que sur la formation de nitrures dans les zones de combinaison et de diffusion [11].

I.2. Plasma : généralité

I.2.1. Définition du plasma

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir (1881-1957) pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre [12]. Par la suite, les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer le plasma le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide et gaz.

Un plasma est une collection, de radicaux libres, d'ions des deux charges, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'électrons, d'atomes libres et des molécules dans des états neutres est excités (figure I-1). Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques. Les plasmas artificiels créés en laboratoire sont généralement faiblement ionisés. Etant donné leur faible densité, leurs propriétés physiques (grande compressibilité, énergie interne et pression proportionnelle à la température absolue, écoulements, ondes acoustiques, etc.) sont analogues à celles des gaz neutres, tandis que leurs propriétés électromagnétiques (conductivité électrique, indice de réfraction, etc.) sont différentes car elles sont dues à la présence d'électrons libres.

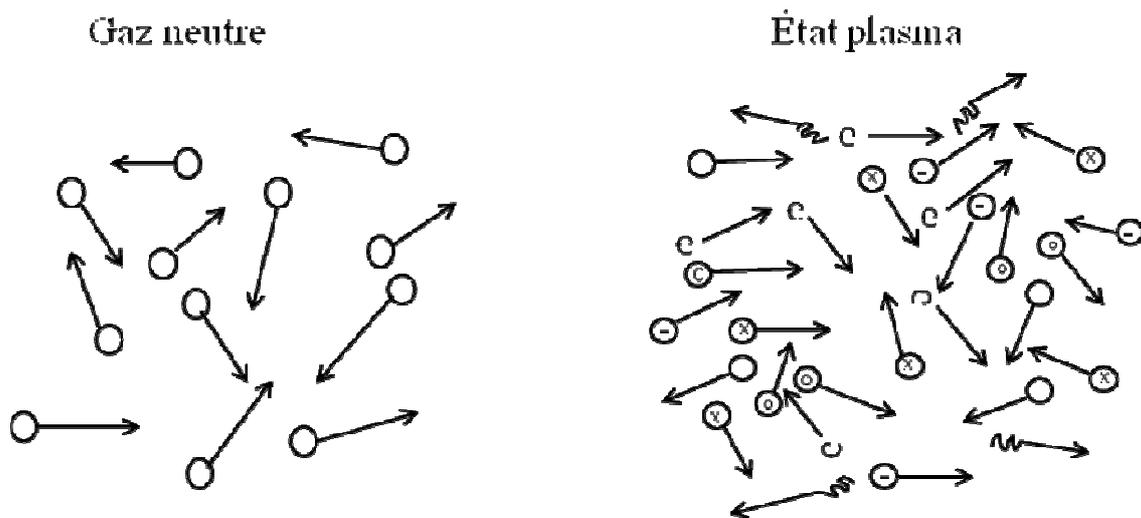


Figure I-1 : Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma

En général, les plasmas artificiels sont créés en appliquant un potentiel électrique à travers le gaz neutre [13]. Pour produire un plasma en laboratoire, l'ionisation des atomes ou des molécules est requise. L'ionisation se produit lorsqu'un atome ou une molécule gagne assez d'énergie d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule. Un gaz contient toujours initialement quelques électrons et ions qui sont formés, par exemple, du résultat d'une collision avec un rayon cosmique ou une radiation radioactive avec le gaz. Ces charges libres sont accélérées par le champ électrique et de nouvelles particules chargées peuvent ensuite être créés lorsqu'ils entrent en collision avec des atomes et des molécules dans le gaz ou avec les surfaces des électrodes. Cela mène à une avalanche de particules chargées qui sont éventuellement équilibrées par des pertes de charges, et un plasma stationnaire se développe. Le diagramme de la Figure I-2 classe les plasmas naturels et artificiels en fonction de leur densité électronique et de leur température électronique. La température électronique définie comme à partir de l'énergie moyenne des électrons est supérieure à celle des ions et des neutres. Les plasmas étudiés dans cette thèse sont des plasmas de décharge basse pression. Ils se classent dans la partie centrale de la figure (I.2).

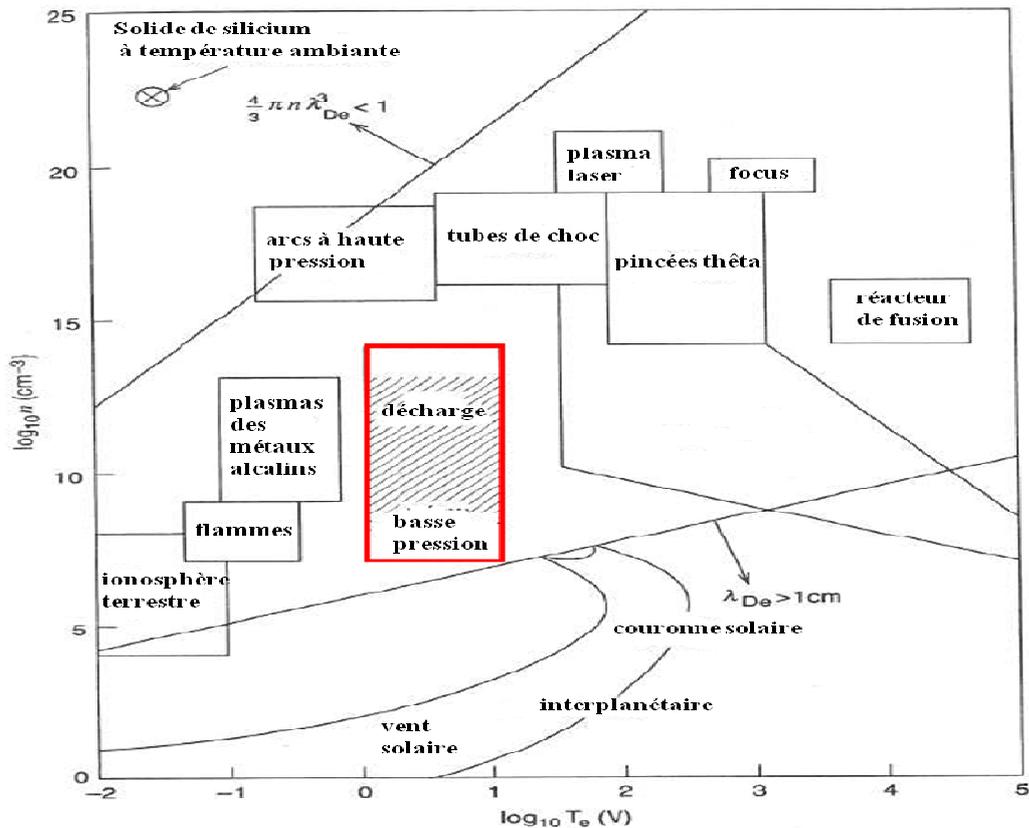


Figure I-2: classification des plasmas naturels et artificiels en fonction de leur densité et de leur température électronique [14]

I.2.2. Classification du plasma

Les plasmas sont classés en trois catégories en fonction de leur température.

- La première catégorie correspond aux plasmas dits « chauds ». La température de ce type de plasma est de l'ordre de quelques millions de degrés et correspond généralement aux plasmas stellaires (soleil,...). Le taux d'ionisation de ces plasmas est proche de 100%.

- La deuxième catégorie représente les plasmas dits « thermique » ou en équilibre thermodynamique local (LTE en anglais). Ces plasmas sont caractérisés par une température comparable pour toutes les espèces (électrons, ions, molécules) de l'ordre de quelques milliers de degrés ainsi que par une densité électronique élevée et par un taux d'ionisation inférieur à 100%. Les plasmas thermiques sont principalement utilisés pour chauffer, fondre et dans certains cas vaporiser des matériaux à traiter [15]. On peut aussi déposer des couches métalliques et densifier ou effectuer de la sphéroïdisation de poudres [16]. On les utilise aussi de plus en plus comme source d'espèces réactives à hautes températures dans la synthèse chimique par plasma des matériaux extrêmement purs comme le silicium [17] pour l'industrie photovoltaïque ou encore pour le traitement de déchets particuliers (hospitaliers par exemple).

- La troisième catégorie représente les plasmas dits « froids » ou hors équilibre thermodynamique. La température des ions et des neutres qui est proche de la température ambiante, est bien inférieure à celle des électrons (10^4 - 10^5 K). De plus, la densité électronique et le taux d'ionisation sont plus faibles que dans le cas des LTE. Ces plasmas peuvent être utilisés comme source de photons (lampes [18], écrans plasma [19], ...) ou comme source d'espèces actives (traitements de surface [20], dépollution [21], synthèses chimiques [22], analyses de matériaux [23], stérilisation [24],...).

I.2.3. Propriétés générales des plasmas

Les gaz sont formés exclusivement d'espèces neutres (molécules, atomes) et sont donc des isolants électriques, ils peuvent cependant devenir conducteurs en présence d'un champ électrique assez intense parce que des charges se créent.

Un événement extérieur, comme par exemple le rayonnement cosmique, peut créer des électrons qui sont accélérés par le champ électrique appliqué et qui peuvent alors ioniser les molécules du gaz par impact. Le gaz est partiellement ionisé et est formé de n_g neutres, n_i ions positifs et n_e électrons par unité de volume (dans un gaz électropositif). A l'échelle macroscopique le gaz est quasiment neutre car les densités d'ions et d'électrons sont pratiquement identiques ($n_e \approx n_i$).

Le degré d'ionisation α d'un plasma est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_g} \quad \text{I-1}$$

Il peut presque atteindre une valeur de 1 pour des plasmas fortement ionisés ou être très inférieur à 1 pour des plasmas faiblement ionisés.

Contrairement aux ions, le transfert d'énergie cinétique des électrons aux neutres lors des collisions n'est pas très efficace à cause de la grande différence de masse entre ces deux espèces. Par conséquent, dans ces plasmas la température des électrons, T_e , est très supérieure à celle des ions, T_i , et des neutres, T_g . C'est pourquoi ces plasmas sont appelés « plasmas hors équilibre thermodynamique ».

Dans l'hypothèse d'une distribution de Maxwell-Boltzmann, l'énergie d'une espèce est souvent exprimée par référence à leur température T_e , elle est égale à $3/2 kT_e$ et est généralement exprimée en électron-volt (eV).

Dans les plasmas basse pression utilisés pour la fabrication de circuits intégrés, la température des électrons, T_e , est de l'ordre de $T_e \approx 10000-100000$ K, alors que la température des ions T_i , et celle des neutres T_g , sont de l'ordre de 300 à 1000 K.

L'état stationnaire d'un plasma peut être caractérisé par les paramètres α , n_e , T_e , T_i et T_g avec $T_e \gg T_i, T_g$.

I.3. Paramètres physiques du plasma

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : le libre parcours moyen, la longueur de Debye, la température du plasma, la densité et la distribution d'énergie des électrons.

I.3.1. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen (λ) est la distance qu'une particule (électron, ion, neutre, etc.) traverse entre deux collisions, comme il est dû à la nature statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il peut généralement être décrit par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 * N} \quad (\text{Collision élastique}) \quad \text{I-2}$$

Où r_1 , r_2 sont les rayons des particules en collisions ; N est la concentration de particules (nombre de particules par unité de volume). C'est pourquoi les plasmas sont généralement créés à basse pression car en diminuant la pression, on diminue N , on a donc un libre parcours moyen plus grand. Cela permet aux particules d'avoir plus de temps pour être accéléré par le champ électrique entre les collisions et ainsi fournir un plus grand transfert d'énergie lors de la collision ce qui facilite l'ionisation et ainsi l'obtention d'un état plasma stable.

I.3.2. Longueur de Debye

La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie à l'échelle macroscopique. Le champ électrique de chaque particule interagit avec les charges électriques des particules avoisinantes. La distance à laquelle le potentiel d'une particule est « masqué » par les charges des particules autour est appelée la longueur de Debye. Cette longueur définit le volume (la sphère de Debye) dans laquelle la règle de neutralité peut être violée. Ce paramètre peut être généralement approximé par l'équation suivante

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad \text{I-3}$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, e est la charge de l'électron, k est la constante de Boltzmann, T_e est la température des électrons et n_e est la densité des électrons (nombre d'électrons par unité de volume). Un gaz ionisé sera considéré comme un plasma si et seulement si sa longueur de Debye est beaucoup plus petite que les dimensions physiques du plasma et si le nombre de particules dans la sphère de Debye est plus grand que l'unité. Typiquement, la longueur de Debye d'un plasma à basse pression est inférieure au millimètre et le nombre d'électrons dans la sphère de Debye se trouve autour de 10^4 - 10^7 électrons [25].

I.3.3. Température du plasma

La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Etant donné la différence de masse qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes chacune dans leur équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (électronique, ionique, gaz) qui peuvent être toutes différentes. La température électronique est souvent considérée comme la plus importante pour déterminer et démontrer les phénomènes dans les plasmas puisqu'ils sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création de radicaux. En général, $T_e \gg T_i \gg T_n$, où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et T_n la température des neutres, proche de la température ambiante.

I.3.4. Distribution d'énergie des électrons

Les électrons libres sont les espèces énergétiques dans les plasmas. Ils obtiennent l'énergie du champ électrique beaucoup plus rapidement que les ions et lorsqu'on considère seulement les collisions élastiques, on peut les considérer thermiquement isolés des atomes et molécules par leurs différence de masses. De cette façon, les électrons accumulent assez d'énergie cinétique pour effectuer des collisions inélastiques et produire l'ionisation nécessaire pour soutenir la

décharge. Les classes typiques de réactions dans le volume du plasma sont montrées dans le tableau I-1. C'est l'excitation, l'ionisation et la dissociation par impact d'électrons qui sont également les précurseurs de plusieurs autres réactions très importantes impliquant strictement des particules lourdes dans le plasma telles que l'ionisation ou l'excitation métastable induite, les réactions ion-molécule et les associations de radicaux. Ainsi, les réactions mettant en cause les électrons libres sont les plus déterminantes pour contrôler la composition des espèces qui arrivent sur le substrat.

Tableau I-1 : Exemples de réactions dans le plasma [26]

Ionisation électronique	$e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2 e^-$
excitation électronique dissociative	$e^- + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_4^* + e^-$ $\text{CF}_4^* \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$
attachement électronique dissociatif	$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^-$ $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$
recombinaison dissociatif	$\text{N}_2^+ + e^- \rightarrow 2\text{N}$
ionisation métastable induite	$\text{He}^* + \text{X} \rightarrow \text{X}^+ + e^- + \text{He}$
réaction ion - molécule	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$
association radicalaire	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$

La distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid peut être décrite par une approximation de Druyvesteyn (figure I-3)

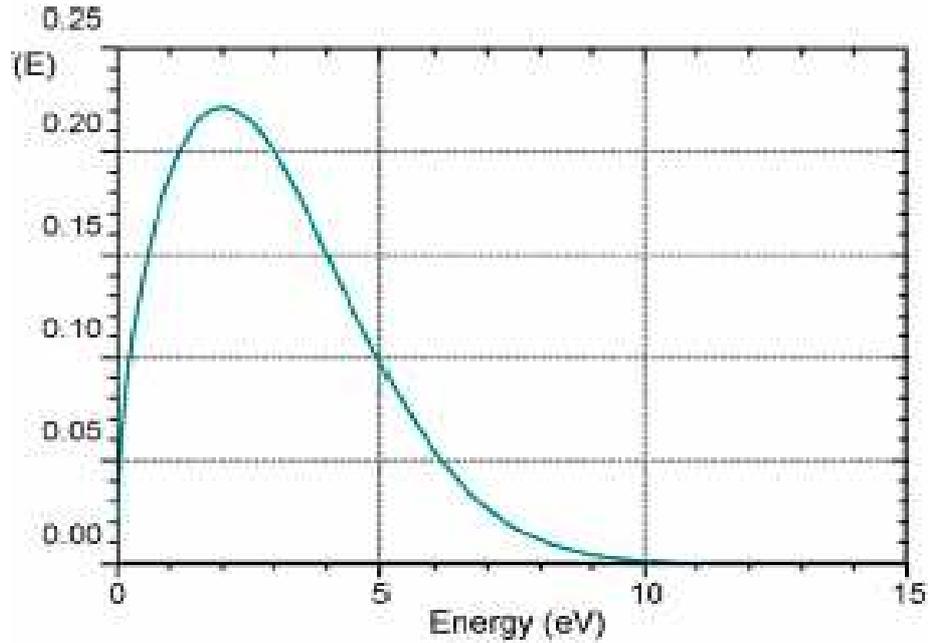


Figure I-3 : Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid [25].

I.3.5. La gaine du plasma

La gaine d'un plasma est une interface abrupte entre le volume du plasma et les parois du réacteur, les électrodes, ou toute autre surface présente dans le réacteur. Les gaines se forment autour d'un plasma parce qu'initialement, les électrons ont une vitesse thermique moyenne au moins 100 fois plus grande que les ions, ce qui est due à leur masse plus faible ($m_i/m_e \geq 1836$) et leur température plus grande $T_e > T_i$ [27]. Comme les électrons vont frapper plus souvent les parois de la chambre ou les électrodes, ils peuvent être en moyenne considérés comme extérieurs au plasma. Les ions laissés derrière vont donc créer une accumulation de charges positives autour du plasma qui va résister à la perte de plus d'électrons. L'extension spatiale de la décharge est limitée par les parois du réacteur, qui peuvent être conductrices ou isolantes. Dans les premiers instants, les électrons, plus rapides à cause de leur faible inertie ($m_e \ll m_i$), atteignent rapidement les surfaces. La figure I-4 montre comment la tension DC varie entre les deux électrodes. On peut voir facilement comment les électrons sont repoussés des parois de la chambre et guidés vers le plasma. Les ions par contre sont attirés vers les électrodes mais vu leur grande masse ils sont peu mobiles. Dans ce contexte, seuls les ions qui arrivent « par hasard » à l'interface entre le plasma et la gaine seront attirés par les électrodes. Dans la plupart des réacteurs à plasma, on peut observer cette région appelée «dark sheath»

qui est moins lumineuse que le cœur du plasma. Dans cette région, la densité et l'énergie des électrons sont plus faibles, il y a donc moins de collisions avec des molécules et ainsi, moins de photons sont émis à partir de cette région.

La gaine est très importante dans les traitements par plasma puisque ses propriétés déterminent comment les particules du plasma interagissent avec la surface en traitement. En particulier, l'énergie et la direction des ions qui frappent la surface du substrat sont déterminées par leur passage à travers la gaine. Une différence de potentiel de l'ordre de 10 à 100 V peut apparaître dans une gaine, ce qui donne aux ions des énergies cinétiques de l'ordre de dizaines à des centaines d'électronvolts. Ces ions énergétiques bombardent la surface et effectuent la pulvérisation et l'activation chimique de la surface en contact avec le plasma [28].

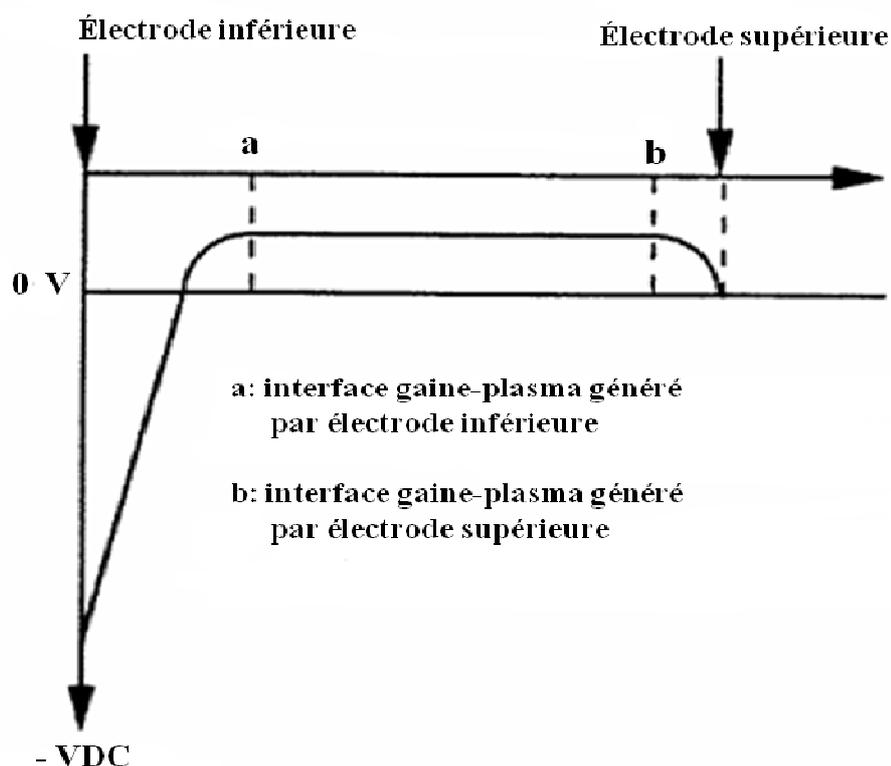


Figure I-4: Potentiel DC entre les deux électrodes [29]

I.4. Outils de diagnostic du plasma

Les processus cinétiques et en particulier ceux qui conduisent à la formation des espèces actives, radicaux, atomes et molécules métastables intervenant dans les plasmas froids hors équilibre sont encore l'objet de nombreuses études [30]. La difficulté est liée au fait que de nombreuses espèces qui sont excitées par les collisions électroniques interagissent entre elles. La compréhension d'un tel système demande une connaissance parfaite de la composition et des pressions partielles: les gaz injectés (calibration des mélanges, recherche d'impuretés, dégazage de l'enceinte), le gaz présent dans la décharge (pressions partielles, température), et enfin les gaz pompés (identification des produits ou sous-produits de réaction, bilan atomiques) [31]. Les techniques plasmas, utilisées dans différentes applications industrielles, nécessitent la connaissance des processus réactifs impliqués dans le volume de plasma. Dans le plasma Ar-N₂-H₂ par exemple, les espèces neutres entrent en collisions avec différentes espèces conduisant à des processus d'ionisation, dissociation ou à la création de radicaux types NH_x [32]. Il existe plusieurs techniques pour l'analyse de plasma en volume, la spectroscopie d'émission, la spectroscopie d'absorption, la spectrométrie de masse... Les deux premières techniques permettent d'analyser la nature des espèces en résolution spatiale, mais elles n'autorisent que la détection de certaines espèces radiatives ou susceptibles d'être excitées au moyen d'une source de rayonnement. La spectrométrie de masse que nous avons utilisée pour l'étude de la chimie du plasma permet la détection de toutes les espèces neutres ou ioniques. Mais elle ne permet pas la résolution spatiale.

I.5. Physico-chimie des plasmas et interactions plasma-surface

Il est impossible de décrire en détail les mécanismes de réaction qui ont lieu en milieu gazeux et sur les surfaces dans ce mémoire, chaque plasma étant un cas particulier. Ce paragraphe a pour but de présenter brièvement les principales réactions et processus responsables de la formation des espèces présentes dans les plasmas que nous avons étudiés, puis de mettre en avant la complexité des processus qui ont lieu dans le plasma et lors de son interaction avec la surface.

I.6. Les mécanismes en phase gazeuse à basse pression

Le milieu plasma basse pression est un milieu hors équilibre au sein duquel l'énergie n'est pas répartie de façon homogène entre les différents degrés de liberté de la molécule (vibration, rotation, translation). Les principales réactions qui sont sources d'espèces réactives en milieu plasma sont initiées par les collisions électron-molécule. Ces réactions portent les molécules dans des états de vibration ou électroniques supérieurs, qui peuvent mener à la dissociation ou à l'ionisation. Pour chaque réaction la section efficace du processus et la fonction de distribution en énergie des électrons permettent, lorsqu'elles sont connues de déterminer la constante de réaction ainsi que le taux de production des espèces. Pour simplifier, nous considérons que les processus de collision électron molécule mettent en jeu principalement un atome ou une molécule dans son état fondamental.

Dans ce mémoire nous avons utilisé les plasmas (Ar-N₂-H₂) pour l'étude de la chimie du plasma ou pour la nitruration des couches minces de molybdène, l'argon joue le rôle de gaz plasmagène, il facilite le transfert de charge aux autres espèces NH_x (x<3). Jauberteau et al [32] se sont intéressés aux processus chimiques qui ont lieu dans des plasmas activés par micro onde et plus particulièrement à la formation de radicaux NH_{x(x<3)} ou NH₃ dans ce type de plasma. D'après la littérature, les processus réactifs sont principalement des processus hétérogènes impliquant la paroi du réacteur [30]. Les espèces formées vont subir plusieurs réactions avec les électrons :

→ Excitation des atomes ou molécules dans des états quantiques rotationnels, vibrationnels ou électroniques : $e^- + A \rightarrow e^- + A^*$

→ Dissociation : $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$

→ Ionisation directe : $AB + e^- \rightarrow e^- + AB^+ + e^-$

→ Electron attachement : $AB + e^- \rightarrow AB^-$ (ou $A + B^-$)

→ Ou ionisation dissociative : $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$

Ces réactions (à part l'excitation) sont des sources de radicaux et d'ions positifs ou négatifs

(cas de l'électron attachement). L'ensemble des espèces neutres produites peut participer aux mécanismes de réaction en phase gazeuse. Les cinétiques chimiques des milieux hors équilibre ont été étudiées. Ainsi, à partir de faisceaux moléculaires, Polanyi et al [33] ont montré que dans un volume du plasma il y a deux types de réactions (réactions exothermiques et réactions endothermiques). Aussi à partir de modèles théoriques mathématiques Mac Creery et Wolken [34-35] ont étudié la dynamique d'adsorption et ont montré qu'une valeur élevée de la température de vibration favorise l'étape d'adsorption dans le cas où la surface d'énergie potentielle, du système gaz solide, est répulsive ou faiblement répulsive si la température translationnelle est inférieure à 1500 K.

I.7. Interaction plasma-surface

Lors d'une interaction entre le plasma et la surface, les espèces présentes dans le plasma interagissent avec la surface de la paroi du réacteur ou celle du matériau qui est traitée, elles peuvent transférer à la surface l'ensemble ou une partie de l'énergie qu'elles transportent [36]. En effet, pour que la surface puisse piéger une particule, il faut que celle-ci lui transfère son énergie de translation à la surface. La température de surface est importante car cette dernière va recevoir une partie de l'énergie de désexcitation des espèces excitées du plasma. Cette accommodation entre une particule et la surface se traduit par un « échauffement » de la surface résultat du partage de l'énergie entre les particules incidentes et la surface. Il est alors possible de traduire ce partage d'énergie par la détermination du coefficient d'accommodation β (Équation I-4). Ce coefficient correspond à l'énergie transmise à la surface du matériau par rapport à l'énergie totale impliquée dans la réaction de recombinaison.

$$\beta = \frac{E_i - E_f}{E_i - E_s} \quad \text{I-4}$$

Avec E_i : flux d'énergie des particules avant collision (eV)

E_f : flux d'énergie des particules après collision (eV)

E_s : flux d'énergie associé à la température de la surface (eV)

Les réactions élémentaires à la surface d'un matériau lors d'un traitement de surface ont été

étudiées par plusieurs groupes de recherches et le sont encore aujourd'hui. Il est généralement admis que les radicaux, les ions et les photons jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma à la surface du matériau [37-38].

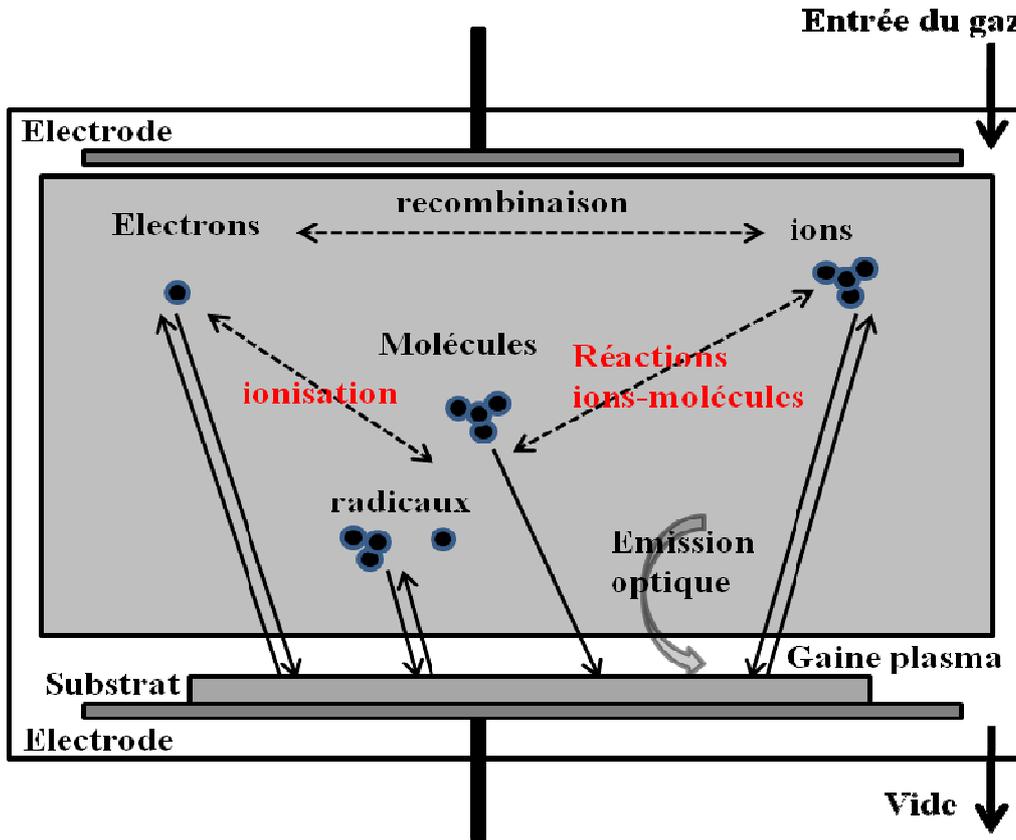


Figure I-5: Schéma des interactions plasma-surface [25]

La compréhension de l'interaction plasma surface constitue une problématique majeure. Il est difficile d'étudier expérimentalement les processus de réaction qui interviennent à l'interface entre le plasma et la surface du matériau. Aussi les procédés industriels sont souvent établis à partir de certaines constatations empiriques. Les simulations numériques de type Monte-Carlo ou la dynamique moléculaire se révèlent aussi utiles pour mieux comprendre ces processus d'interaction. Bien que de telles simulations ne puissent complètement expliquer les études empiriques, elles devraient constituer dans l'avenir un outil appréciable pour la recherche et le développement des procédés plasmas. La compréhension et la description des interactions

entre le plasma et la surface requièrent la connaissance de tous les mécanismes qui ont lieu dans la phase gazeuse, au voisinage de la surface et à la surface du matériau.

Cette section porte sur les différentes interactions plasma-surface et leurs importances pour les traitements de surface de matériau.

I.7.1. Interactions des ions avec la surface

Plusieurs méthodes utilisées pour le traitement de surface mettent à profit le bombardement d'ions positifs très énergétiques qui peuvent atteindre des énergies de l'ordre de 10 et 1000 eV sur la surface [39]. Bien que les ions à l'intérieur du plasma aient plutôt des énergies moyennes proches de la température ambiante du gaz, leur grande accélération à travers la gaine leur permet d'atteindre ces hautes énergies. Les ions avec cette énergie, lors de la collision avec la surface solide, peuvent causer des changements importants des propriétés de la surface. Par exemple, un ion ayant une énergie en deçà de 10 eV peut être aussi bien réfléchi qu'adsorbés sur la surface. Lorsqu'un ion ayant une énergie entre 10 et 1000 eV frappe la surface, il provoque une pulvérisation physique des atomes de la surface et produit des électrons secondaires; il s'agit probablement du phénomène le plus fréquent pour les traitements de surface. L'énergie de l'ion est transférée aux atomes du réseau, créant une cascade de déplacement des atomes dans le réseau. Ces atomes dans le réseau qui acquièrent assez d'énergie pour surpasser l'énergie de surface sont éjectés de celle-ci. Si l'on augmente l'énergie des ions, le taux de pulvérisation augmente mais à des énergies plus grandes qu'un keV, le taux de pulvérisation redescend puisque l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat; il s'agit alors d'implantation ionique (figure I-6). La pulvérisation physique et l'implantation ionique due aux ions énergétiques sont probablement les deux conséquences les plus importantes pour les applications de traitements de surface par plasma. Il existe cependant d'autres phénomènes. La cascade des mouvements des atomes dans la matrice résultant d'une collision ion-solide peut promouvoir les réactions chimiques qui ne se seraient pas produites dans des conditions normales à la température de la surface (ex : décapage réactif assisté par bombardement ionique [40]. Également, le bombardement ionique provoque le mélange d'atomes près de la surface par transfert de moment cinétique et par diffusion. Les films déposés par plasma en présence d'un bombardement ionique ont de meilleures qualités et sont plus homogènes.

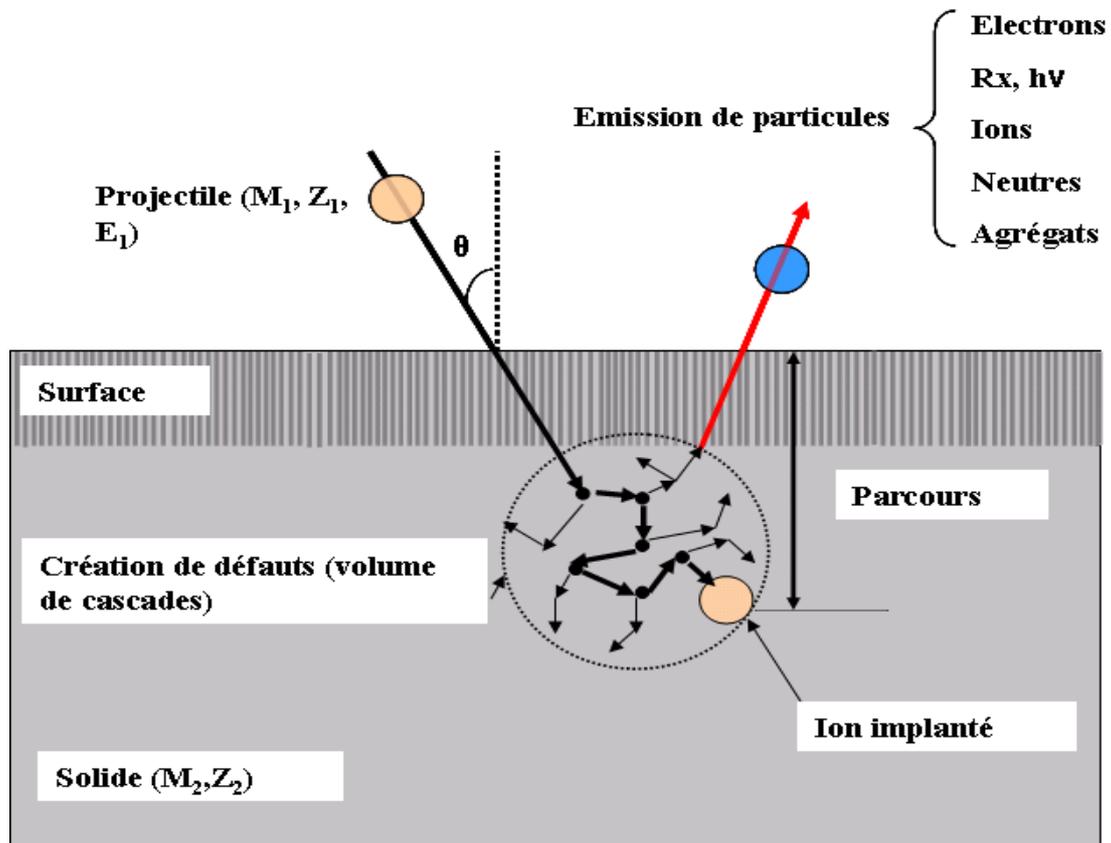


Figure I-6: Processus d'interaction ion-solide

I.7.2. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface

Un plasma permet de générer des flux uniformes assez importants de neutres et de radicaux. Des réactions chimiques ont lieu sur des sites préférentiels de la surface au contact des espèces réactives dans le gaz [41]. Comme la proportion d'espèces neutres est plus grande que celle des espèces chargées dans un gaz partiellement ionisé, les traitements de surface sont souvent dominés par l'effet des ions, des neutres et des radicaux [37]. Cela permet de modifier les propriétés de la surface d'une façon contrôlée en fonction des gaz utilisés car ces interactions peuvent être hautement sélectives chimiquement. Par contre, puisque les radicaux arrivent sur la surface du substrat de façon aléatoire, les interactions des radicaux et des neutres avec la surface sont quasiment toujours à l'origine d'un traitement isotrope, contrairement au bombardement ionique qui lui est directionnel en fonction du champ électrique.

I.7.3. Interactions des photons avec la surface

Les nombreuses collisions dans un plasma en font un milieu très riche pour la production de photons. On peut même parfois distinguer le gaz utilisé par la couleur de la décharge. Les photons émis par un plasma ont des énergies allant de l'ultraviolet de très haute énergie (vacuum UV ou VUV, $\lambda < 180$ nm) à l'infrarouge lointain [⁴²]. Pour les métaux et les céramiques, les photons de cette gamme d'énergie n'interagissent pas significativement avec leurs surfaces et donc leurs impacts sont négligés. Par contre dans le cas des polymères, des effets importants peuvent se produire en fonction de la longueur d'onde des photons qui interagissent avec la surface. Par exemple, les radiations infrarouges ne modifient pas la surface du polymère mais peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations dans le visible ne sont que faiblement absorbées et ne produisent pas de réactions chimiques intéressantes. Par contre, les radiations VUV peuvent être fortement absorbées par les polymères et provoquer la scission des liaisons chimiques dans le polymère [⁴³]. La scission et la recombinaison des radicaux générées par VUV créent des doubles liaisons et la réticulation dans le polymère [⁴⁴].

I.7.4. Rôle de la surface solide lors d'une interaction

Les processus réactifs qui ont lieu au cours de l'interaction entre la surface d'un matériau et les espèces réactives du plasma sont les suivants :

- Adsorption d'une particule de la phase gazeuse sur la surface.
- Diffusion en surface.
- Diffusion en profondeur.
- Interactions entre les différentes particules adsorbées.
- Réactions chimiques des particules adsorbées entre elles ou avec le solide.
- Désorption des produits de réaction.

La recombinaison atomique au cours de laquelle deux ou plusieurs atomes de la phase gazeuse, adsorbés sur une surface réagissent ensemble, pour former une molécule peut aussi

se produire. Elle n'implique aucun atome de la surface. Dans le cadre d'une réaction de recombinaison de surface, l'énergie des atomes est transférée au solide. La surface constitue alors le catalyseur de la réaction [45]. On distingue trois types de surface :

- Les surfaces **non catalytiques** : les atomes s'adsorbent à la surface sans réagir.
- Les surfaces **totalelement catalytiques** : tous les atomes s'adsorbent à la surface et réagissent.
- La plupart des surfaces sont **partiellement catalytiques**. Kim et Boudart [46] décrivent la surface d'un solide comme un ensemble de sites, dans lesquels les particules sont piégées. Ces sites sont appelés sites de physisorption. Les sites actifs ou site de chimisorption sont des puits de potentiel profonds où les particules de la phase gazeuse forment des liaisons de forte énergie (de type covalent). C'est au niveau de ces sites que s'effectuent les réactions de recombinaison atomique.

Lorsqu'une particule s'approche d'une surface, plusieurs chemins de réaction sont possibles (figure I.7). Dans le cas où l'interaction avec la surface est faible ou inexistante la particule est réfléchiée, c'est-à-dire qu'elle est diffusée quasi instantanément dans la direction spéculaire (réflexion élastique) ou autour de celle-ci (réflexion inélastique). Lorsque l'interaction entre la particule et la surface devient plus importante, la particule peut être adsorbée, c'est-à-dire collée temporairement ou définitivement à la surface, par des forces physiques ou chimiques. La particule sera détectée lors d'un processus de désorption. Enfin, la particule peut aussi être absorbée dans le solide.

Les interactions sont décrites de manière complémentaire par le bilan des échanges d'énergie entre les espèces et la surface et le temps d'interaction.

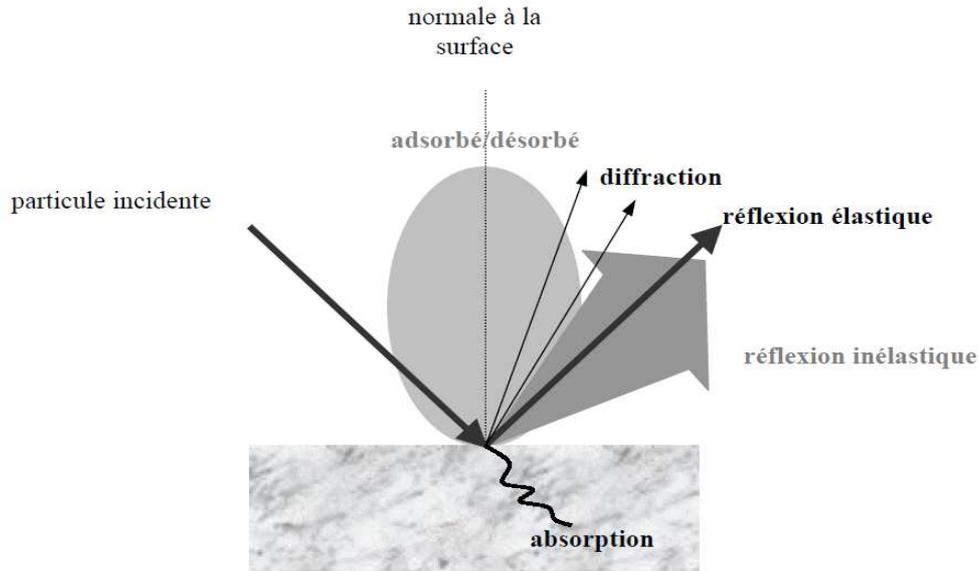


Figure I-7: chemin de réactions possibles

I.8. Rappels sur les différents mécanismes en surface

I.8.1. Généralité sur l'adsorption

Les surfaces réelles sont généralement des systèmes très complexes : plans cristallins différents, joints et défauts divers, marches monoatomiques ou polyatomiques, inclusion d'atomes étrangers, etc...L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques importantes. Donc la surface a tendance à combler ce manque en captant les particules passant à proximité. Quand une particule gazeuse s'approche de la surface, elle est soumise à des forces d'interactions attractives et/ou répulsives qui, selon leur nature, vont conduire à l'adsorption ou non de cette particule sur la surface. On parle d'adsorption lorsque la durée de l'interaction entre la particule et la surface devient non négligeable ($> 10^{-7}$ s). Dans ce cas, la particule aura perdu toute mémoire de son état initial (énergie cinétique, angle d'incidence) lorsqu'elle quittera la surface (désorption). L'énergie potentielle d'interaction $E_{pi}(r)$ entre le solide et la particule adsorbée est représentée sur la figure I.8 en fonction de la distance r à la surface. Cette figure met en évidence le minimum d'énergie E_{ads} dans l'état adsorbé, avec éventuellement des minimums intermédiaires (états précurseurs) d'énergie E_p et les énergies d'activation (barrière) de désorption $E^{des} - E^{ads}$, de diffusion à la surface du solide $E^{dis} - E^{ads}$ et d'adsorption $E^{des} - E^{gaz}$. (Souvent négligeable). Le degré d'adsorption est défini classiquement par le taux de

recouvrement Θ :

$$\Theta = (\text{nombre de sites d'adsorption occupés} / \text{nombre total de sites d'adsorption}) \quad \text{I-5}$$

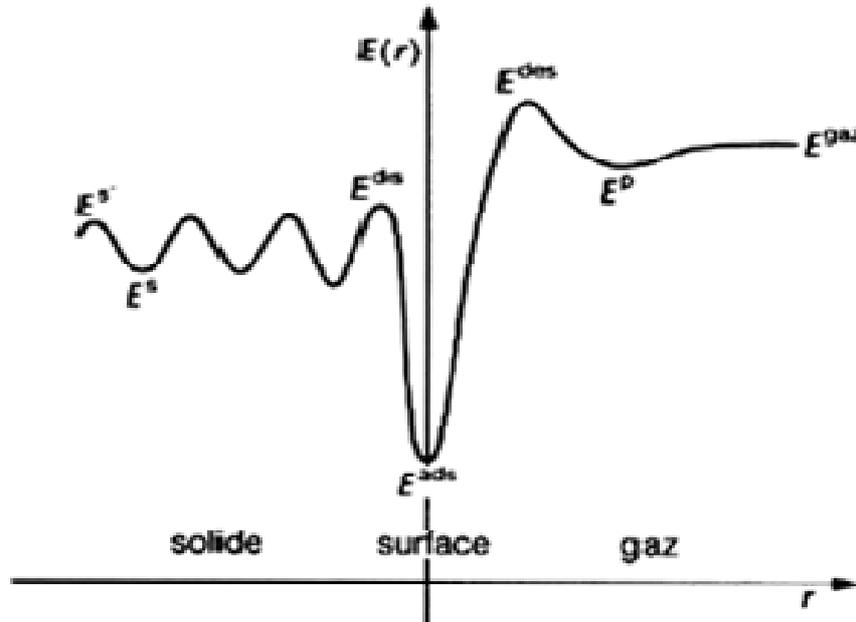


Figure I-8: Représentation énergétique des phénomènes d'adsorption [47].

I.8.2. Physisorption et chimisorption

Les particules peuvent s'adsorber sur les surfaces de deux façons :

- Dans la physisorption (ou adsorption physique), l'attraction est assurée par les forces d'interactions entre les nuages électroniques de la particule et des atomes de la surface. Ces forces à longue distance, de type van der Waals [48], sont très peu énergétiques (< 0.3 eV) et vont conduire à une faible liaison de la particule. Le processus est aisément réversible et la désorption facilitée par l'agitation thermique liée à une température de gaz élevée. La barrière de diffusion ($E_{\text{dis}} - E_{\text{ads}}$) étant faible, la particule peut également migrer sur la surface du solide en passant d'un puits de potentiel de physisorption à un puits de potentiel adjacent. Le temps de résidence τ d'une particule dans ce puits de potentiel est court puisque l'énergie de physisorption E_{th} est de l'ordre thermique KT

$$\tau = \tau_0 \text{Exp} (E_{\text{ph}}/KT)$$

I-6

Avec τ_0 est le temps de vibration des phonons, T la température du substrat et E_{ph} est l'énergie de physisorption.

- Dans le cas de la chimisorption (ou adsorption chimique), les particules sont liées à la surface par une liaison chimique (généralement covalente). L'énergie mise en jeu est beaucoup plus grande (typiquement 10 fois supérieure à l'énergie de physisorption), conférant à la chimisorption un caractère irréversible. La chimisorption étant généralement liée à des défauts locaux de la structure atomique du solide, le nombre de sites de chimisorption est beaucoup plus faible que le nombre de sites de physisorption. La figure I-9 représente le diagramme de Lennard-Jones, qui décrit les potentiels correspondants aux phénomènes de physisorption et de la chimisorption en fonction de la distance.

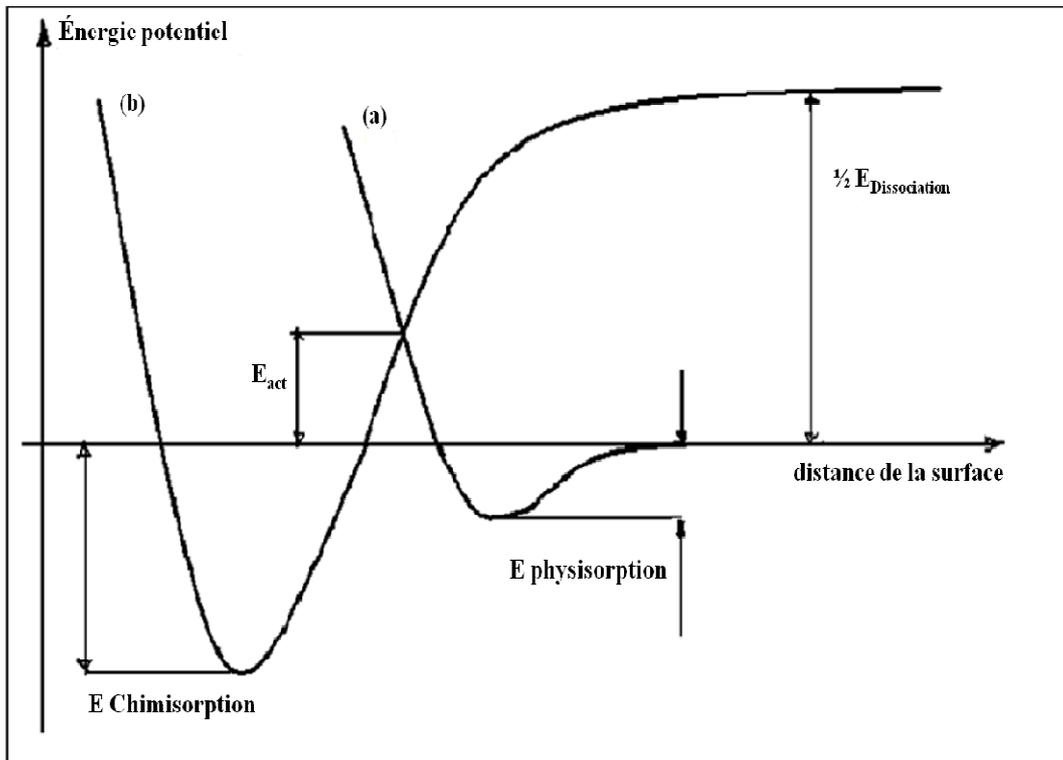


Figure I-9: Diagramme de Lennard-Jones de Potentiels pour la chimisorption et Physisorption en fonction de la distance de la particule à la surface.

I.8.3. Désorption

Les particules ayant des énergies supérieures à quelques eV peuvent éliminer les impuretés physisorbées ou chimisorbées car les énergies de liaison associées à ces deux états sont respectivement inférieures à 1 eV et à quelque eV. Par conséquent, le nettoyage de la surface avant le dépôt chimique activé par plasma (PECVD) peut être effectué à l'aide de gaz inertes tels que l'Ar ou de gaz réactifs tels que H₂. Cette approche a été particulièrement utile pour la croissance à basse température de couche épitaxiale de silicium. Ce nettoyage plasma in situ avant dépôt joue un rôle majeur dans la croissance de la couche de silicium épitaxiale. Selon Stephen J. Lomardo et al [49]. Il existe deux types de désorption:

- La désorption non-associative ($As \rightarrow Ag$ ou $ABs \rightarrow ABg$), dans ce cas l'énergie d'activation est donnée par :

$$E_d = Q_A \quad \text{Ou} \quad E_d = Q_{AB} \quad \text{I-7}$$

Q_A est la chaleur d'adsorption de l'espèce A et Q_{AB} est la chaleur d'adsorption de l'espèce AB.

- La désorption associative ($As + Bs \rightarrow ABg$), dans ce cas l'énergie d'activation est donnée par :

$$E_d = Q_A + Q_B - D_{AB} + E_a \quad \text{Si} \quad E_a > 0 \quad \text{I-8}$$

$$E_d = Q_A + Q_B - D_{AB} \quad \text{Si} \quad E_a < 0 \quad \text{I-9}$$

E_d est l'énergie d'activation pour la désorption, Q_B est la chaleur d'adsorption de l'espèce B et D_{AB} est l'énergie de liaison A-B.

La vitesse de désorption r_d pour une distribution aléatoire d'adsorbats en l'absence d'interactions latérales peut s'écrire :

$$r_d = k_d^{(\alpha)} \Theta^{(\alpha)} \quad \text{I-10}$$

Où $k_d^{(\alpha)}$ est le coefficient de vitesse pour la désorption et $\Theta^{(\alpha)}$ est le taux de recouvrement:

$$k_d^{(\alpha)} = v_d^{(\alpha)} \exp\left(-\frac{E_d}{K_b T}\right) \quad \text{I-11}$$

Où $v_d^{(\alpha)}$ est le facteur pré-exponentiel, K_b est la constante de Boltzmann et E_d est l'énergie d'activation pour la désorption. Le taux de désorption non associatif et associatif, peuvent s'écrire respectivement :

$$r_d = \frac{k_d^{(1)} k_d^* \Theta_A^2}{k_a^* (1 - \Theta) + k_d^*} \quad \text{I-12}$$

$$r_d = \frac{k_d^{(2)} k_d^* \Theta_A^2}{k_a^* (1 - \Theta)^2 + k_d^*} \quad \text{I-13}$$

Avec Θ est le taux de recouvrement, k_d^* est la constante de vitesse de désorption, k_a^* est la constante de vitesse d'adsorption, Θ_A est le taux de recouvrement de la surface de l'espèce A et $k_d^{(\alpha)}$ est le coefficient de désorption

Si $k_a^* (1 - \Theta)^2 \ll k_d^*$ les équations (I-12) et (I-13) se réduisent à l'équation (I-10).

- Les réactions de surface peuvent être classées en deux types :

La première comprend les réactions entre deux espèces adsorbées ou d'une espèce adsorbée et un site vacant. Pour les adsorbats distribués aléatoirement sur une surface en l'absence d'interactions adsorbat-adsorbat, la vitesse de réaction est donné par :

$$r_r = k_r \theta_A \theta_B \quad \text{I-14}$$

Ou

$$r_r = k_r \theta_A \theta_V \quad \text{I-15}$$

Avec θ_i est le taux de recouvrement, θ_V représente la fraction des sites vacants et k_r est une constante.

La deuxième comprend l'interaction directe des espèces gazeuses avec une espèce adsorbée pour former un nouveau produit (processus Eley-Rideal). La vitesse de réaction est la

suivante :

$$r_r = k_r \theta_A P_B \quad \text{I-16}$$

P_B est la pression partielle du réactif B. la forme de l'équation (I-16) est similaire à celle de l'adsorption, ainsi k_r peut être représenté en fonction du coefficient de collage S_0 par l'expression :

$$k_r = \frac{S_0 a_s}{(2\pi m_B k_b T)^{1/2}} \exp(-E_r / k_b T) \quad \text{I-17}$$

Où a_s est la surface de réaction et m_B est la masse moléculaire de l'espèce B et S_0 est le coefficient de collage.

Il existe aussi deux phénomènes de désorption; la désorption induite et la désorption induite par collision:

- Désorption induite; lors d'une interaction entre la particule et la surface, l'adsorption et la désorption sont des phénomènes qui ont lieu simultanément. Lorsque le taux de recouvrement de la surface par des espèces chimisorbées devient non négligeable, l'interaction entre particules incidentes et particules adsorbées doit être prise en compte. La désorption induite permet d'atteindre les mécanismes de réactions de surface mis en jeu, qui sont particulièrement importants dans le domaine de la catalyse ou de la croissance de matériaux par dépôt plasma.
- Désorption induite par collision; il s'agit du cas où la particule incidente va entrer en collision avec une espèce adsorbée et lui communiquer une part de son énergie. Cet adsorbat excité va pouvoir se recombiner avec un autre adsorbat pour former une molécule qui pourra quitter la surface.

Dans la littérature on trouve des techniques expérimentales de désorption telle que la TPD (Thermal Program Desorption) ou TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [⁵⁰], l'EDS (Electron Stimulated Desorption) [⁵¹] et d'autres méthodes comme la LID (Laser Induced

Desorption). La TPD est la méthode la moins controversée car le processus de désorption par excitation de photon est simple. La vitesse de montée en température est régulière et de l'ordre de quelques Kelvin par seconde ce qui permet un suivi régulier de la quantité des molécules désorbées.

I.8.4. Diffusion

La diffusion des atomes dans les solides est régie par les équations de Fick. La première équation relie le flux de diffusion (\vec{j} : nombre d'atomes à travers une unité de surface par unité de temps) au gradient de concentration (ρ : nombre d'atomes par unité de volume):

$$\vec{j} = -\hat{D} \overrightarrow{\text{grad}} \rho \quad \text{I-18}$$

Où D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion.

En régime permanent, le gradient de concentration étant constant dans le temps, cette équation permet de déterminer le coefficient de diffusion.

En régime non permanent, le flux de diffusion et la concentration sont fonctions du temps et de la position. Afin de pouvoir déterminer le coefficient de diffusion, il est nécessaire de prendre en compte une équation de conservation de la matière. Dans le cas où les particules ne participeraient pas à une réaction (réaction chimique, réaction entre différents types de site dans le cristal, etc...), on utilise l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad \text{I-19}$$

En combinant les équations (I-18) et (I-19), on obtient la deuxième équation de Fick (équation I-20):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \text{div} (\hat{D} \overrightarrow{\text{grad}} \rho) = 0 \quad \text{I-20}$$

Dans le cas de cristaux cubiques ou de systèmes isotropes, le tenseur de diffusion se réduit à un scalaire D et la première loi de Fick s'écrit (Équation I-21) :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} \rho \quad \text{I-21}$$

Si de plus la concentration ne varie que dans la direction x l'équation I-20 se réduit à :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad \text{I-22}$$

Du point de vue mathématique, l'équation (I-22) est une équation différentielle linéaire de second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites [52].

Pour résoudre cette équation, plusieurs modèles sont basés sur la solution analytique de la seconde équation de Fick utilisant la fonction erreur. Marcel A. J. Somers et al [53] ont décrit la cinétique de formation des couches de nitrure avec un modèle analytique fondé sur les mêmes hypothèses, les auteurs ont choisi un coefficient de diffusion effectif qui est une moyenne pondérée des coefficients de diffusion correspondants aux différentes phases. Belmonte et al [54] ont développé un modèle de diffusion de l'azote dans le fer pur, ce modèle est généralisable dans le cas d'une monodiffusion (diffusion de l'azote dans le fer : nitruration) mais il est difficilement généralisable à la co-diffusion de l'azote et du carbone (dans le cas de la nitrocarburation). Gouné et al. [55] ont aussi modélisé la précipitation de l'azote avec les éléments d'alliages (manganèse et vanadium notamment) dans la couche de diffusion. I. Jaubert et al [56-57] ont montré que la diffusion de carbone dans l'acier ou d'azote dans des couches minces de molybdène au cours du traitement de carburation ou de nitruration dans un plasma étendu activé par micro-onde est corrélée à la solution analytique de la deuxième loi de Fick, dans le cas d'un milieu semi-infini avec des coefficients de diffusion qui non seulement varient avec la température de traitement mais de manière indirecte par le biais de la variation de concentration de surface. Au cours du procédé de traitement, une étape de stockage du carbone ou de l'azote liée à la présence d'espèces énergétiques qui produiraient des défauts dans les couches de surface du métal a été mise en évidence. Dans cette « zone de stockage » les coefficients de diffusion apparents sont très faibles. La présence d'hydrogène dans le plasma augmente notablement la diffusion de l'azote dans le film mince de molybdène en provoquant une recristallisation des couches qui conduit à une augmentation de la densité de joints de grains qui sont des chemins probables de diffusion [57]. La diffusion à la surface du matériau est aussi favorisée par le chauffage transitoire local, la création de défauts structuraux et la relaxation des états d'énergie élevés de

la surface provoqués par le bombardement de particules de grande énergie qui font intervenir les interactions de type phonons [⁵⁸].

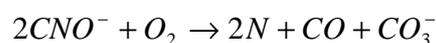
I.9. Procédé de nitruration

I.9.1. Principe

De manière générale, le traitement de nitruration consiste à placer les pièces à traiter dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface du matériau, à basse température, où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique. Cette dernière technique présente des avantages par rapport aux autres techniques; la durée et la température de traitement sont généralement réduites. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermo-chimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis.

I.9.2. Procédé en bains de sels

Ce traitement en milieu liquide est le plus répandu dans l'industrie car il est très bien maîtrisé. Cependant, les mécanismes chimiques qui ont lieu au cours de la nitruration sont complexes et ne sont pas encore complètement compris. Cette technologie est basée sur l'utilisation de bains de sels fondus à base de cyanates alcalins. Ces procédés connus sous les noms de SURSULF^R, TENIFER^R [⁵⁹] sont à l'heure actuelle avantageusement remplacés, avec certaines réserves, par des procédés de nitrocarburation en phase gazeuse ou assistés par plasma. L'élément nitrurant est le cyanate CNO^- qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation :



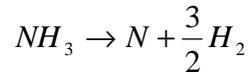
La nitruration en bains de sels conduit à des traitements très courts, avec présence systématique d'une couche de combinaison microscopique composée principalement de nitrure ϵ (ϵ (Fe_{2-3}N)) dans le cas des métaux ferreux par exemple. L'inconvénient majeur de ce type de procédé réside dans le fait que le traitement des déchets et des effluents est onéreux pour les industries.

I.9.3. Procédé de nitruration ionique

Ce type de nitruration consiste à plonger l'échantillon dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. On applique une tension continue entre les deux électrodes, le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge luminescente qui conditionne l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques de la cuve. Lorsque les électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent. Elles libèrent alors un ou plusieurs électrons de valence qui ionisent à leur tour d'autres molécules. L'ensemble des particules ionisées constitue le plasma et les ions azote sont attirés par la cathode que constitue la pièce à traiter. L'azote pénètre ainsi dans les couches de surface puis, suivant les paramètres de traitement, diffuse et peut former des nitrures. L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté de dissocier la création du plasma et le traitement du substrat. Ce procédé conduit également à une pulvérisation partielle de la surface, utile pour dépassiver les surfaces mais parfois trop importante pour conserver l'état de finition.

I.9.4. Procédé en phase gazeuse

Ce type de nitruration se déroule généralement dans un four de type cloche ou puits équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère. Le principe de base est d'amener du gaz ammoniac dans un four doté d'un système de brassage de l'atmosphère et d'une régulation de température. Ce traitement de nitruration peut être considéré d'une façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Pour des températures voisines de 450°C, un traitement de 74 minutes dans un mélange de gaz (5%N₂-95%H₂) permet d'obtenir des couches de combinaison d'épaisseur pouvant atteindre les 1 µm et pour certaines conditions (25%N₂-75%H₂) la couche de diffusion peut dépasser les 2 µm [60].

I.9.5. Nitration en post décharge (par micro-onde)

Ce procédé est actuellement très employé dans la nitration des matériaux et des alliages de titane. C'est une méthode très intéressante pour améliorer les caractéristiques mécaniques de surface des matériaux. Le principe de cette méthode consiste en l'introduction d'azote à partir d'un plasma qui contient l'azote. Depuis les années 80 de nombreuses études conduites sur les diagnostics plasma dans le cadre de collaborations pluridisciplinaires, Marchand et al [61] ont montré que les espèces potentiellement réactives des procédés de nitration sont en fait des espèces neutres, à savoir le diazote vibrationnellement excité N₂(X,v) et l'azote atomique. Les plasmas générés par micro-onde présentent des caractéristiques qui sont spécifiques de cette forme d'excitation. Ainsi, non seulement ces plasmas peuvent être utilisés pour créer une source d'espèces actives servant au traitement des surfaces, mais aussi comme source de chaleur pour le traitement lui-même du fait des températures élevées régnant au sein de ces plasmas. Actuellement, différents procédés de nitration ont été étudiés. On peut citer par exemple la nitration par décharge d'arc [62], la nitration par torche DC à arc [63], la nitration par laser [64] ou encore la nitration par plasma micro-onde étendu [10], entre autres. Entre ces différents procédés, celui présenté par [10] semble être celui qui s'adapte le plus à nos conditions expérimentales. La nitration par plasma micro-onde étendu est différente de la nitration par d'autres procédés, la principale différence est le mode de création du plasma. Ce dernier est créé par l'intermédiaire d'une décharge microonde dont la fréquence peut atteindre une valeur de 2.45 GHz et produite par un générateur dont la puissance peut atteindre une valeur de 2000 W. l'écoulement gazeux circulant dans le tube à décharge entraîne les espèces neutres excitées du plasma dans un réacteur. La partie aval de la

décharge constitue la post-décharge qui interagit avec un substrat placé dans le réacteur. Le substrat est porté à la température de nitruration par le biais d'un chauffage. Les espèces actives du plasma neutre (molécules, radicaux) et excitée (ions) réagissent avec la surface et diffusent dans le matériau sous l'effet de la température. Ce procédé a permis de prouver que les espèces neutres excitées $N_2(X, v)$ ou dissociées N étaient à l'origine de la nitruration. Au début des années 90, ce procédé de nitruration en post décharge représentaient un nouveau procédé de traitement de surface : citons par exemple les travaux de Ricard et al [65] pour la nitruration de polymère et de l'acier en post-décharge en écoulement. Depuis, d'autres auteurs [66-67] ont aussi réalisé des traitements de nitruration en post-décharge d'azote. Puis on trouve les travaux de I. Jauberteau et al. [9-10] pour la nitruration des couches minces de molybdène dans un plasma micro-onde étendu ($Ar-N_2-H_2$).

I.9.6. Comparaison des différents procédés

Parmi les différents procédés de nitruration décrits précédemment, les traitements de surface par un plasma se développent de plus en plus dans l'industrie en raison de leur impact plus favorable sur l'environnement comparé aux procédés en bains de sels fondus et par voie gazeuse qui sont pourtant des procédés bien maîtrisés. Les procédés utilisant des plasmas permettent d'effectuer des traitements plus courts, moins coûteux en énergie avec un volume plus faible d'effluents toxiques par rapport aux procédés par voie gazeuse. Les travaux antérieurs de Bell et al. [68] ont montré que la nitrocarburation du fer par le procédé plasma permettait de consommer moins de gaz par rapport à un procédé en phase gazeuse, l'émission de NO_x étant beaucoup faible. D'autres auteurs [69] ont réalisé par le procédé assisté par plasma des traitements à basse température ($400^\circ C$) des aciers inoxydables de façon à conserver leurs propriétés. Le procédé de nitruration en post-décharge permet de traiter des pièces de géométrie complexe (corps creux) [54]. Jauberteau et al. [9-10] [56-57] ont montré que le procédé de nitruration de couches minces de molybdène dans un plasma micro-onde étendu, est un procédé très efficace peu coûteux en énergie (diminution du temps, de la température et de la puissance de traitement) et propre, c'est-à-dire compatible avec l'environnement (utilisation de sources de gaz naturels et réduction des effluents toxiques). Le tableau I-1 illustre les avantages et les inconvénients des différents procédés de nitruration.

Tableau I-2 : Récapitulatif des principaux avantages et inconvénients des procédés de nitruration.

Procédé de nitruration	avantages	inconvénients
Bains de sels	- procédé éprouvé et économique - temps de traitement rapide	- recyclage des bains - gamme de température étroite - utilisation de sels fondus
plasma	- réduction des effluents polluants - large gamme de température - Nettoyage de la surface par bombardement ionique	- contrôle des paramètres du traitement - difficultés liées à la forme des pièces (traitement non homogène)
gaz	- traitement en profondeur - traitement de grosses pièces - facilité de mise en œuvre - matériel simple, peu coûteux	- consommation de gaz élevée - utilisation de gaz toxique - gamme de température étroite
Post-décharge Plasma étendu	- réduction des effluents polluants (utilisation du gaz naturel : CH ₄ , N ₂ ...)	- pas de pulvérisation de la surface - coût

I.10. Nitrure de molybdène

Les nitrures de molybdène suscitent un intérêt considérable, car ils présentent d'excellentes propriétés catalytiques dans beaucoup de réactions chimiques [70]. Les propriétés catalytiques de Mo₂N peuvent être comparées à celles des métaux nobles pour l'hydrotraitement, réaction d'échange H₂-D₂ [71]. Le nitrure de molybdène a été appliqué en hydrosulfuration [72], hydrogénation des alkadiènes [73], synthèse de l'ammoniac [74], la décomposition catalytique de l'ammoniac [75] et l'hydrazine [76]. Les phases MoN et Mo₂N ont une dureté très élevée 1800 HV (à une charge de 0.245N) [77] une bonne résistance à la corrosion, les films peuvent aussi être utilisés comme des barrières de diffusion dans la microélectronique [70]. Dans la littérature, on trouve que la résistivité de molybdène est de l'ordre de 13 μΩ.cm [78] mais pour le molybdène nitruré la résistivité est beaucoup plus importante (180 μΩ.cm) [79].

I.10.1. Diagramme de phase molybdène-azote

La figure I-10 représente le diagramme de phase molybdène-azote [⁸⁰]. Il indique la formation de plusieurs phases de nitrure de molybdène. Il s'agit notamment des phases suivantes: δ -MoN (hexagonale), γ -Mo₂N (cubique à faces centrées), deux phases quadratiques (β_1 -Mo₂N, β_2 -Mo₂N) et une phase quadratique Mo₁₆N₇.

- La phase hexagonale (δ -MoN), qui correspond à la formule MoN. Cette phase existe lorsque le pourcentage d'atome d'azote atteint une valeur de 50 at%.
- La phase γ -Mo₂N, de structure cubique à faces centrées apparaît à haute température (entre 850°C et 1894±25°C) et ne nécessite qu'une teneur locale de l'azote de l'ordre de 28,5% atomique (figure I.10).
- Les deux phases quadratiques (β_1 -Mo₂N, β_2 -Mo₂N) apparaissent à basse température (inférieure à 850°C) et lorsque le pourcentage d'azote atteint une valeur de 28% pour β_1 -Mo₂N et 35% pour β_2 -Mo₂N.
- Entre 400°C et 850°C il y a une zone de miscibilité entre les deux phases chimique γ -Mo₂N et β -Mo₂N.

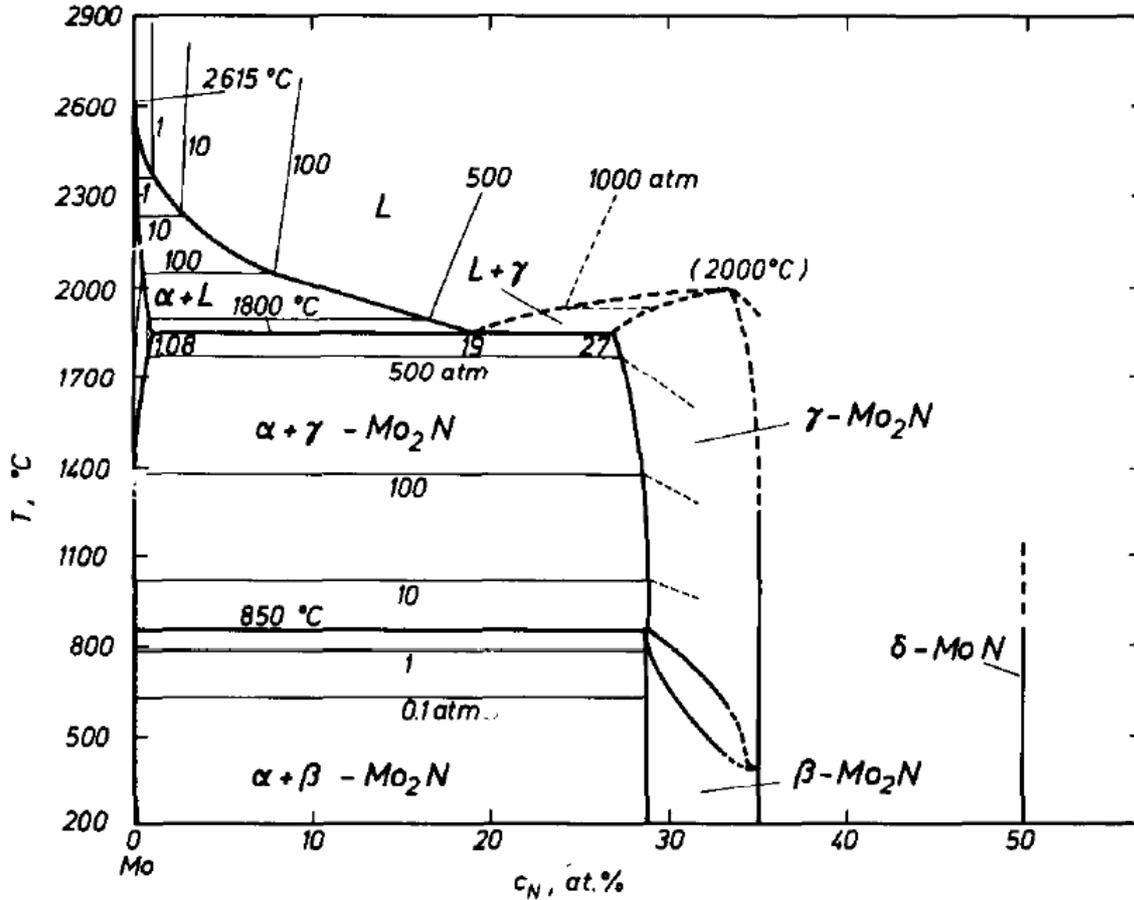


Figure I-10: Diagramme d'équilibre molybdène-azote.

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : caractéristiques cristallographiques des phases du système Mo-N [81]

Phase Mo-N	Structure	Groupe de l'espace	Paramètre cristallins
Mo ₁₆ N ₇	quadratique		a=8,48; c=8,05
Mo ₂ N	quadratique	141/amd	a=4,21; c= 8,06
γ-Mo ₂ N	cubique	Fm3m	a= 4,163
MoN	hexagonal	P63/mmc	a= 5,725; c= 5,608

I.10.2. Le nitrure γ-Mo₂N

Comme le montre la Figure I-11, le nitrure γ-Mo₂N possède une symétrie cubique faces

centrées de groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$) [81]. Les atomes de molybdène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent 50% des sites octaédriques avec un rapport N/Mo de 0.534 [82-83] du cristal en formant une structure simple. Le diagramme d'équilibre du système Mo-N, montre que la phase γ -Mo₂N est instable à haute température (entre 850°C et 1894±25 °C). D'après Maoujoud et al [84] la phase γ -Mo₂N se décompose en Mo et N₂ au-delà de 1223 K. les propriétés électroniques de γ -Mo₂N sont très différentes de celles du molybdène [78-79].

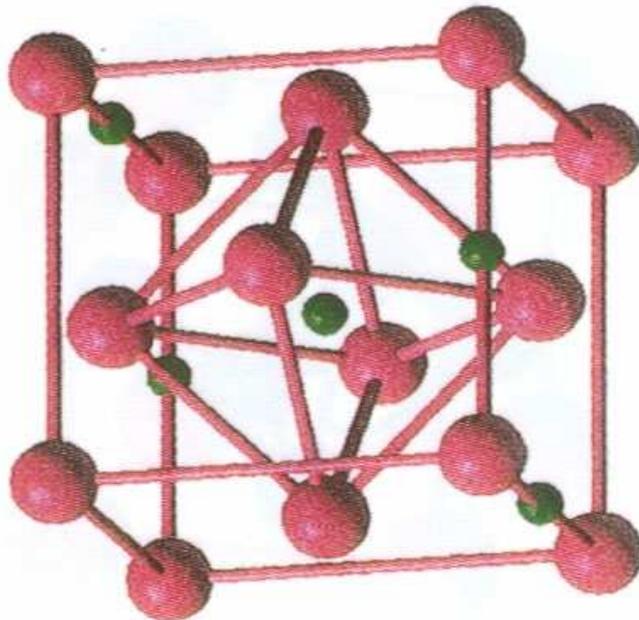


Figure I-11: structure de nitride de γ -Mo₂N [81].

I.10.3. Le nitride β -Mo₂N

Ce nitride possède une symétrie quadratique (figure I-12). Les atomes d'azote occupent les principaux sommets du réseau et la moitié des sites interstitiels et les atomes de molybdène occupent la moitié des arrêts du réseau quadratique. Cette phase est la première à se former dans la série des nitrures de molybdène. A une température inférieure à 400 °C, cette phase est instable; entre 400°C et 850 °C il y a une zone de miscibilité entre les deux phases γ et β . Dans la littérature, Bull et al ont montré que la phase β -Mo₂N se transforme en phase γ -Mo₂N

à une température comprise entre 673 K et 1113 K ^[85]. Ce composé est un supraconducteur au-dessous de 5,2 K ^[81].

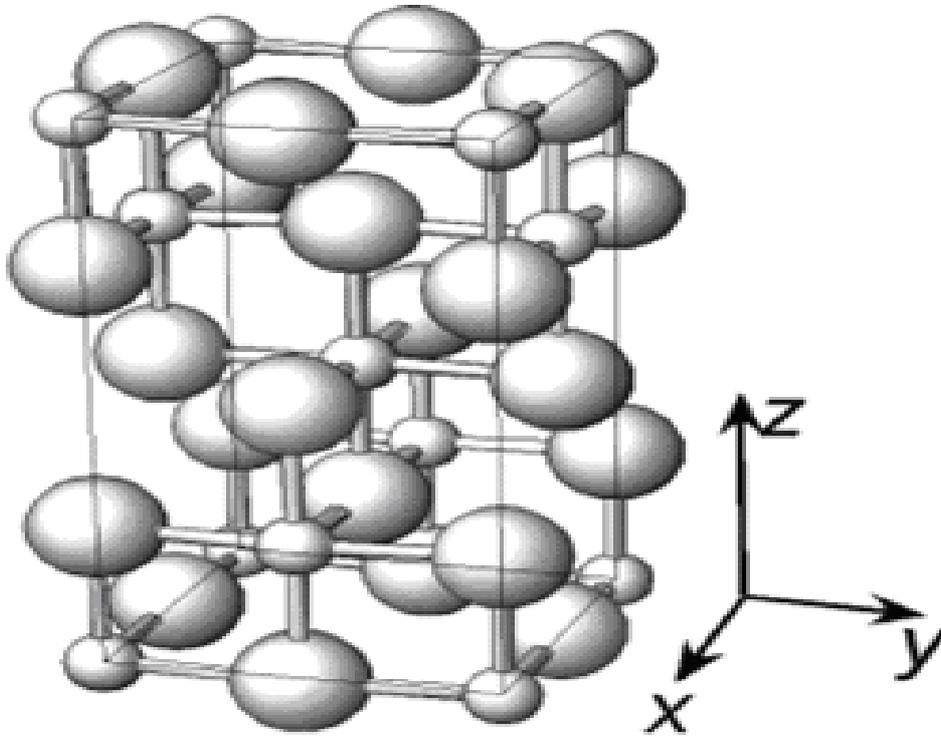


Figure I-12: structure du nitrure de molybdène β - Mo_2N ^[81]

I.10.4. Le nitrure δ -MoN

Ce nitrure possède une structure hexagonale (figure I-13) et cette phase est supraconductrice à une température supérieure à 14 K ^[86]. Cependant, la température de transition de cette phase est considérablement différente de la phase γ - Mo_2N (5 K) et de la phase β - Mo_2N (5,2 K). Des études effectuées par B.T. Matthias et J.K. Hulm pendant les années 50 ^[87] montrent que la température de transition de δ -MoN est de l'ordre de 12 K. Plus tard J. M. Vandenberg et al. ^[88] ont préparé à haute pression la phase δ -MoN en présence de soufre et le bore ; ils ont constaté que la température de transition est très élevée (14,8 K). D'autres ont montré que la température de transition de δ -MoN ^[89] est de 15,1 K. Tous ces chercheurs décrivent aussi que les températures de transition sont sensibles à des conditions de traitement, et qui sont largement changées de 11 à 15,1 K.

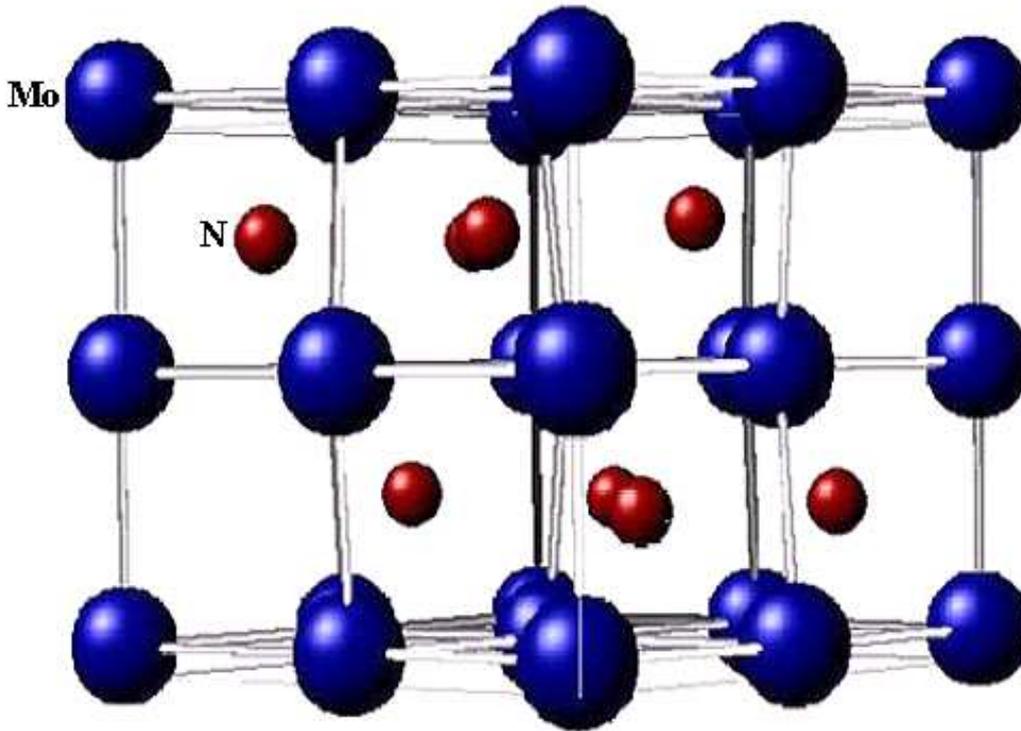


Figure I-13: structure cristalline de δ -MoN [⁸⁶]

I.11. Propriétés et applications des nitrures métalliques

Les nitrures de métaux de transition ont des propriétés mécaniques, chimiques ou optiques très intéressantes, ils sont donc des candidats potentiels pour de très nombreuses applications comme revêtements durs, barrière de diffusion dans des dispositifs en micro électronique, catalyseurs...etc.

I.11.1. Propriétés des nitrures métalliques

I.11.1.1. Caractéristiques générales

La plupart des nitrures ont la particularité d'être réfractaires. Leurs points de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000 °C [⁹⁰] ils peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (comme par exemple : TiN) [⁹¹]. Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des

composites ou des superalliages qui sont utilisés à haute température dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale [92-93]. En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (NbN, ZrN, HfN, TaN) [94]. De même, la conductivité électrique de ces matériaux est comparable à celle des métaux, c'est le cas de TiAlN [95]. Cette propriété étant étroitement liée au rapport azote/métal [90]. Certains nitrures ont des comportements magnétiques particuliers dus à l'organisation interne des atomes comme Ni₃N, Mo₂N, NbN, CrN, VN, W₂N [96 - 97]. Une des familles de nitrures possédant plusieurs types de comportements magnétiques en fonction de la composition ou du mode de synthèse du matériau, est celle de composés à base de fer [98]. Par exemple, la phase α -FeN possède des propriétés magnétiques douces (faible anisotropie et faible magnétostriction) [99]. Les propriétés magnétiques de Fe₄N se modifient en fonction de son mode de préparation. Certains nitrures sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction, c'est le cas de Mo₅N₆, δ -MoN, Nb₄N₅ [100].

I.11.1.2. Propriétés chimiques

La plupart des nitrures ont la particularité d'être stables aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs (TiN) [93]. Cette grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques dans le cas de TiN, ZN, HfN [101]; Cu₃N, SnN_x [102]. De ce fait, les nitrures peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications. Par exemple, les films de Cu₃N ou SnN_x qui sont stables à l'air et à température ambiante remplacent les couches minces à base de tellure instables à l'air et toxiques [102] pour l'enregistrement d'informations.

Les catalyseurs à base de nitrures existent sous plusieurs formes, néanmoins les matériaux finement divisés sont les plus efficaces. En effet, certaines morphologies sont plus performantes que d'autres, c'est notamment le cas de la forme pulvérulente qui présente une surface spécifique très grande et ce d'autant plus, que la taille des particules est petite. L'intérêt d'une surface spécifique importante pour un catalyseur est l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de ses performances catalytiques. C'est le cas de Mo₂N [103] et Re₃N [104].

I.11.1.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nitrures ont des applications dans divers domaines ; les couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (CrN [105]; TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄ [106]), les revêtements de protection (TaN, CrN, Mo₂N) [107]. La micro-dureté des nitrures est largement utilisée pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique comme NiAl-AlN [95]. Le principal avantage de ce composé est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins cher. Les nitrures sont utilisés le plus souvent sous forme de particules. Dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (TiN, TiB₂) [92].

I.11.1.4. Propriétés optiques

Certains films de nitrures présentent une sélectivité optique très intéressante pour diverses applications technologiques (TiN, ZrN, HfN [104, 108]). Ils possèdent une absorbance élevée et une émittance thermique basse (l'émittance thermique est la puissance émise par unité de surface, dans toutes les directions du demi-espace supérieur à la surface et pour toutes les longueurs d'onde).

Les semi-conducteur à large gap comme GaN possèdent une luminescence intense [109] de couleur bleue. De nombreux procédés de synthèse de ce nitrure sont actuellement développés car cette propriété optique particulière pourrait être utilisée dans les lasers et les diodes électroluminescentes bleus. L'objectif actuel est de réaliser des diodes qui émettraient dans la lumière blanche pour des applications d'éclairage avec un rendement électrique performant.

I.11.2. Applications

Voici un récapitulatif des applications technologiques potentielles des nitrures de métaux de transition :

- Applications en électronique : Barrières de diffusion pour les semi-conducteurs [108], détecteurs de gaz [110], en microélectronique et optoélectronique : GaN, semi-conducteur, pour l'élaboration de diodes électroluminescentes et de laser bleus [109].
- Applications en optique : Les films de TiN, ZrN, HfN et CrN_x, utilisés comme capteurs solaires de haute performance (fonctionnant à très hautes températures) [111], les films de Cu₃N et SnN_x sont utilisés pour le stockage optique de l'information [102].
- Applications en magnétisme : Films de Cu₃N [112] et couches minces de composites Ni₃N/AlN [113] utilisés comme supports d'enregistrement magnétique.
- Applications mécaniques : Incorporation de particules de AlN pour l'amélioration des propriétés mécaniques de composites à matrice métallique [95], élaboration de composites à matrice céramique (TiN compacté) possédant de bonnes performances à hautes températures [93], couches de protection et de décoration (TiN) [114].
- Applications en catalyse : Utilisation de nitrures à grande surface spécifique dont les performances sont comparables aux métaux nobles [115].

I.12. Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de rappeler les propriétés des phases susceptibles de se former à la surface des films minces de molybdène lorsqu'il est soumis à un traitement de nitruration. La présence d'une fine couche de nitrures à la surface du molybdène empêche la diffusion d'oxygène au cœur du matériau. En outre, les nitrures de métaux de transition et spécialement MoN et Mo₂N ont des propriétés physiques et chimiques (dureté, propriétés catalytiques...) très intéressantes. La nitruration des couches minces de molybdène conduit à la formation de trois phases majoritaires qui sont : γ -Mo₂N, β -Mo₂N et δ -MoN. Le diagramme de phase molybdène-azote montre que c'est la phase β -Mo₂N de structure quadratique qui se forme dans les conditions de température utilisées dans nos travaux. La diffusion d'azote dans le film de molybdène suit une loi de Fick et la résolution de cette équation permet de connaître le coefficient de diffusion de l'azote.

Après avoir défini le plasma et son domaine d'utilisation, nous avons énuméré les différents paramètres qui permettent de décrire un plasma. Ensuite nous avons détaillé les différents processus physicochimiques qui se produisent dans le volume du plasma ainsi qu'à la surface du matériau traité. Ensuite, nous avons décrit les différents procédés de nitruration, nous avons évoqué les avantages environnementaux et les techniques du procédé de nitruration par plasma micro-onde étendu (en post-décharge), procédé que nous avons utilisé pour la nitruration des couches minces de molybdène.

Enfin, nous avons fini le chapitre en décrivant les propriétés et les domaines d'application des nitrures de métaux de transition. La nitruration des matériaux trouve de nombreuses applications : en électronique, optique, magnétisme, mécanique et dans le domaine de la catalyse.

Chapitre II : Protocole Expérimental et Techniques de Caractérisations

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de décrire tous les protocoles expérimentaux utilisés au cours de cette étude : les deux réacteurs en premier lieu, l'un permettant d'étudier la chimie de plasma (diagnostic par spectrométrie de masse), et l'autre permettant d'effectuer des traitements de surface par plasma microonde étendu. Les différentes techniques de caractérisation telles que la spectrométrie de masse de neutre secondaire (SIMS/SNMS), diffraction de rayon X, microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie Raman seront abordées. J'ai utilisé l'ensemble de ces dispositifs expérimentaux pour étudier la nitruration des couches minces de molybdène pendant ces trois années de thèse.

II.2. Réacteur micro-onde en plasma étendu et conditions expérimentales

Avant mon arrivée au laboratoire SPCTS, mes directeurs de thèse ont développé un réacteur à plasma activé par des décharges dont la fréquence est égale à 2,45 GHz. Ce réacteur est utilisé non seulement pour le dépôt des couches minces (carbone-diamant) mais aussi pour le traitement des surfaces de matériaux comme les aciers ou les couches minces de métaux de transition (nitruration, carburation...).

L'onde électromagnétique est générée dans un surfaguide par l'intermédiaire d'un générateur SAIREM GMP 12 KE. Le réacteur est constitué d'un tube en silice de 15 cm de longueur connecté à une chambre en acier inoxydable de 10 cm de diamètre et de 30 cm de longueur. Elle comprend un porte-substrat muni d'un four en nitrure de bore qui peut chauffer une pièce jusqu'à une température égale à 1200 K et peut se déplacer le long de l'axe vertical du réacteur à une distance plus au moins proche du centre de la décharge. Le dispositif de l'ensemble est présenté sur la figure II.1.

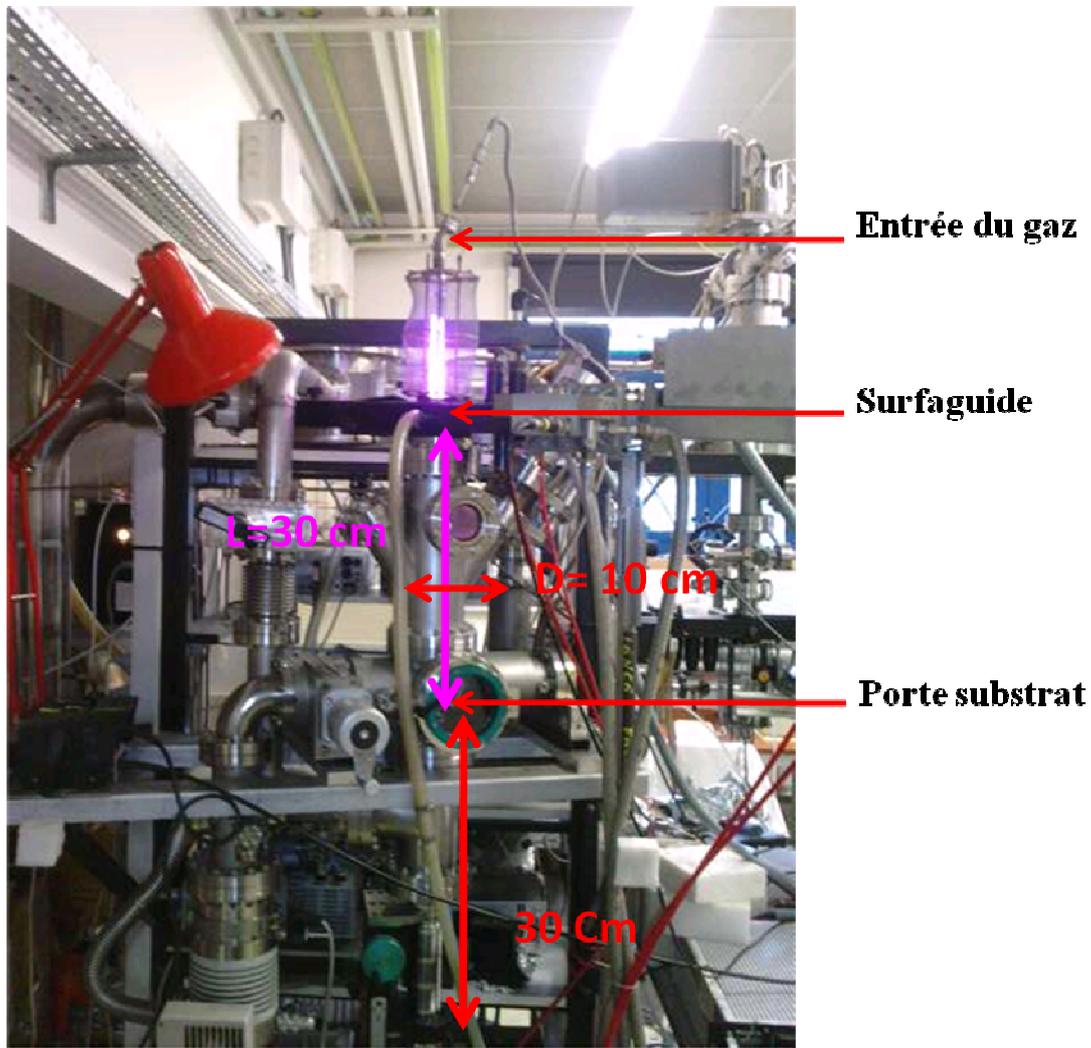


Figure II-1: Dispositif expérimental du réacteur à plasma étendu

Le mélange gazeux est introduit dans le tube en silice qui est transparent à l'onde électromagnétique, les diamètres interne et externe du tube sont respectivement égaux à 20 mm et de 24 mm. Le plasma créé au centre de la décharge au niveau du surfaguide est étendu dans la chambre métallique. Ce dispositif permet d'obtenir un plasma en expansion depuis le surfaguide jusqu'au porte substrat placé à une distance variable du centre de la décharge si la densité électronique est suffisamment importante. Ainsi, il est possible d'obtenir un jet de plasma de diamètre supérieur au diamètre du tube de quartz véhiculant le gaz et donc de former des dépôts minces sur des surfaces de diamètre supérieur au diamètre du tube de

quartz. La vitesse d'écoulement est ajustable dans la chambre d'expansion. Elle est maintenue constante au moyen d'un groupe de pompage composé d'une pompe Roots (70-700 m³/heure) ce qui correspond à une vitesse de gaz de 20 m/s dans la chambre.

Tous les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques (ASM). Les débits maximum d'argon et d'hydrogène sont respectivement égaux à 4l/min, celui de l'azote est égal à 0.1 l/min.

Avant chaque expérience, un vide résiduel de 10⁻⁴ Pa est maintenu dans le réacteur au moyen d'un groupe de pompage, qui comporte une pompe primaire sèche à membrane et une pompe turbo moléculaire (Balzers de 210l/s dans N₂).

Les mélanges gazeux qui ont été utilisés au cours de ce travail de thèse sont principalement composés d'azote, d'hydrogène et d'argon, l'argon étant utilisé pour amorcer la décharge ou pour diluer les espèces réactives.

Les espèces gazeuses qui constituent le plasma sont produites et transportées le long de la décharge jusqu'à la surface de la pièce à traiter dans les conditions de formation d'un plasma étendu c'est-à-dire si la densité des électrons est suffisamment importante. La valeur critique de la densité des électrons dépend des caractéristiques du plasma ; fréquence microonde, plasma avec collisions ou sans...

Dans une décharge micro-onde, la puissance de la décharge micro-onde est principalement transférée dans le plasma par l'intermédiaire des collisions qui se produisent entre les électrons et les espèces neutres. La puissance dissipée dans le plasma P_{abs} est donc une fonction de la densité électronique n_e (Équation II-1).

$$P_{abs} = \Theta n_e \quad \text{II-1}$$

Θ est la puissance nécessaire pour maintenir un électron dans la décharge.

L'onde électromagnétique de surface se propage dans le milieu à partir du guide d'onde si la fréquence angulaire ω de l'onde incidente est inférieure à la fréquence angulaire de résonance ω_r définie par (Équation II-2) [116]:

$$\omega_r = \omega_p (1 + \epsilon_v)^{-1/2}$$

II-2

Où ω_p est la fréquence de résonance des électrons dans le plasma et ϵ_v est la permittivité relative dans le tube de silice. Ainsi le plasma ne pourra être étendu dans le réacteur, hors du tube de quartz où il est créé, que si la valeur de la densité d'électrons est supérieure à une valeur critique dépendant de la fréquence utilisée et de la permittivité du milieu.

En raison des collisions entre les molécules et les électrons, l'addition d'un gaz moléculaire tel que l'azote ou l'hydrogène dans l'argon conduit à une diminution de la longueur du plasma et la densité critique reste constante. Il est donc nécessaire de diluer le gaz moléculaire dans l'argon pour favoriser l'expansion du plasma. Cette méthode permet aussi de sélectionner les espèces gazeuses actives du plasma en modifiant la position du plasma par rapport au centre de la décharge.

La nitruration des couches minces de molybdène est précédée d'une étude des processus réactifs qui ont lieu en décharge ou en post-décharge dans un mélange (Ar-N₂-H₂). Pour cette étude, nous avons effectué un diagnostic in situ dans le réacteur par spectrométrie de masse. Cette technique permet d'analyser les espèces neutres ou ionisées créées dans le réacteur. Dans la suite de cet exposé, nous présentons le dispositif conçu spécialement pour l'analyse par spectrométrie de masse dans les conditions de nitruration de la surface.

II.3. Dispositif d'analyse par spectromètre de masse

L'étude des espèces neutres (radicaux, atomes ou molécules), de leur formation et de leur réactivité avec les autres espèces nécessite le développement de dispositifs d'analyses appropriés. Le principal moyen d'investigation que nous avons utilisé pour l'étude de la chimie de plasma est la spectrométrie de masse. Cette technique permet d'analyser des espèces neutres ou chargées. Il existe d'autres techniques complémentaires de diagnostic in situ comme la spectroscopie d'émission et d'absorption ou les mesures par sondes électrostatiques.

L'analyse de la phase gazeuse doit être effectuée dans des conditions identiques à celles qui sont utilisées pour la nitruration des couches minces de molybdène. C'est à dire à une

pression de l'ordre de 100 à 1000 Pa. Il a donc été nécessaire d'adapter le dispositif de spectrométrie de masse qui fonctionne normalement à 10^{-4} Pa.

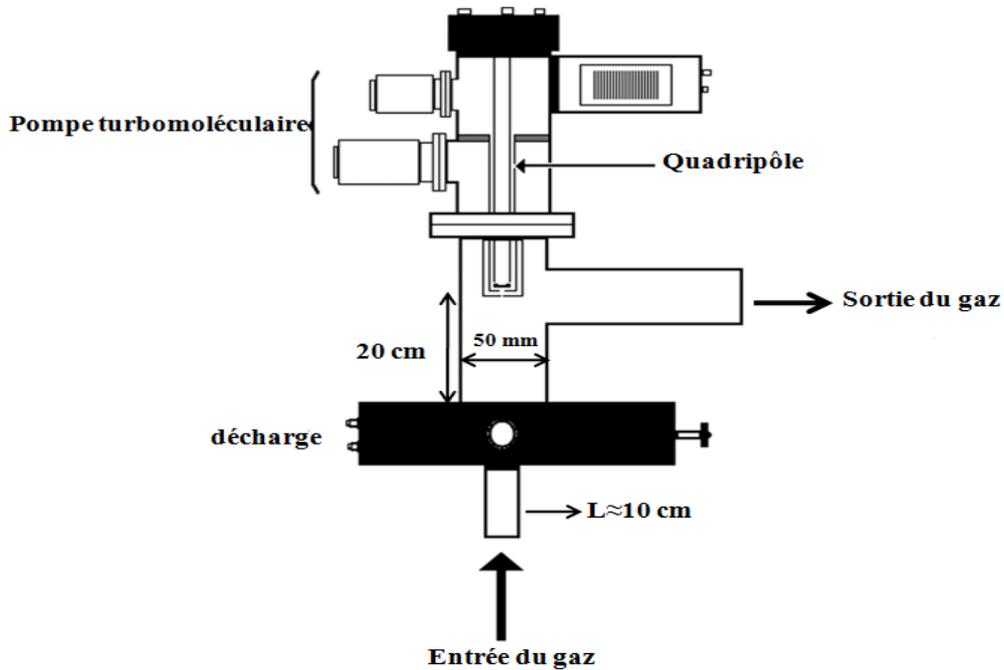


Figure II-2: dispositif expérimental de poste décharge en écoulement.

Le dispositif est présenté sur la figure II.2. Il a été réalisé en collaboration avec Roger Thomas du CNRS d'Orléans. Il comporte un tube d'écoulement muni en amont de sources d'espèces et d'une décharge micro-onde. L'écoulement du gaz s'effectue dans le tube en acier inoxydable de diamètre intérieur égal à 50 mm, situé en aval de la décharge. La vitesse d'écoulement des espèces v peut varier de 10 à 30 ms^{-1} . Elle est maintenue constante au moyen d'un groupe de pompage constitué d'une pompe Roots ($70\text{-}700 \text{ m}^3/\text{Heure}$) et d'une pompe primaire de $60 \text{ m}^3/\text{Heure}$. La pression totale dans le tube de décharge varie de 10 à 100 Pa. Le spectromètre de masse (QMG 421 Balzers) est fixé au-dessus du tube en acier inoxydable à une distance de 20 cm de la décharge. Avant chaque expérience, un vide résiduel de 10^{-4} Pa est réalisé, dans le réacteur, pendant plusieurs heures, au moyen d'un groupe de pompage, constitué d'une pompe moléculaire et d'une pompe primaire à membrane, afin de nettoyer les parois du dispositif. L'ionisation des espèces neutres est réalisée par impact d'électrons au moyen d'un dispositif « cross beam », situé dans la chambre d'ionisation. Puisque le quadripôle ne peut pas fonctionner à des pressions supérieures à 10^{-4} Pa, il a donc

été nécessaire de placer des éléments intermédiaires entre le réacteur et le quadripôle, qui permettent de passer de la pression de 100 Pa dans le réacteur à la pression de fonctionnement du quadripôle 10^{-4} Pa.

La figure II.3 présente le dispositif de détection. Il est composé de deux groupes de pompes successifs, permettant de baisser la pression de 100 Pa à 10^{-4} Pa. Il se compose de :

Le quadripôle QMA 400 Balzers inséré dans un cylindre en acier fermé à son extrémité par un disque d'acier (Partie A) muni d'un orifice de prélèvement de 500 μm . Ce dispositif permet de maintenir le quadripôle à la pression de fonctionnement de 10^{-4} Pa.

Le multiplicateur d'électrons secondaires (MES) ou le collecteur de Faraday pour la mesure du courant d'ions ainsi que le boîtier de connexion relié à l'unité de contrôle QMS 421C Balzers.

Une croix en acier inoxydable permet de relier le MES, le quadripôle et le boîtier de connexions de l'ensemble, au groupe de pompe 2. Un Té cylindrique en acier inoxydable, relié au groupe de pompe Roots et au cône d'extraction des espèces du plasma (partie B), assure l'assemblage du dispositif d'analyse avec le reste du réacteur. Le cône d'extraction (partie B) est muni à son extrémité d'un orifice d'échantillonnage de 100 μm qui permet de maintenir un vide de 0,1 Pa en aval du cône d'extraction au moyen du groupe de pompe 1. La distance entre le cône d'extraction B et l'orifice de prélèvement A est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules, typiquement de 4 à 5 cm à 0,1 Pa, afin de limiter les collisions réactives entre les espèces après le prélèvement et avant l'analyse. L'orifice d'échantillonnage qui permet le prélèvement du gaz est situé à l'intersection entre l'axe du tube d'écoulement du dispositif d'analyse et l'axe du pompage du réacteur (Roots). Cette disposition permet de collecter les espèces dans de bonnes conditions d'écoulement tout en s'affranchissant des effets indésirables du pompage.

Les groupes de pompe 1 et 2 sont constitués d'une pompe primaire à membrane et d'une pompe turbomoléculaire.

Grâce à ce dispositif, l'analyse peut être effectuée dans des conditions opératoires qui correspondent aux conditions d'utilisation du plasma pour la nitruration.

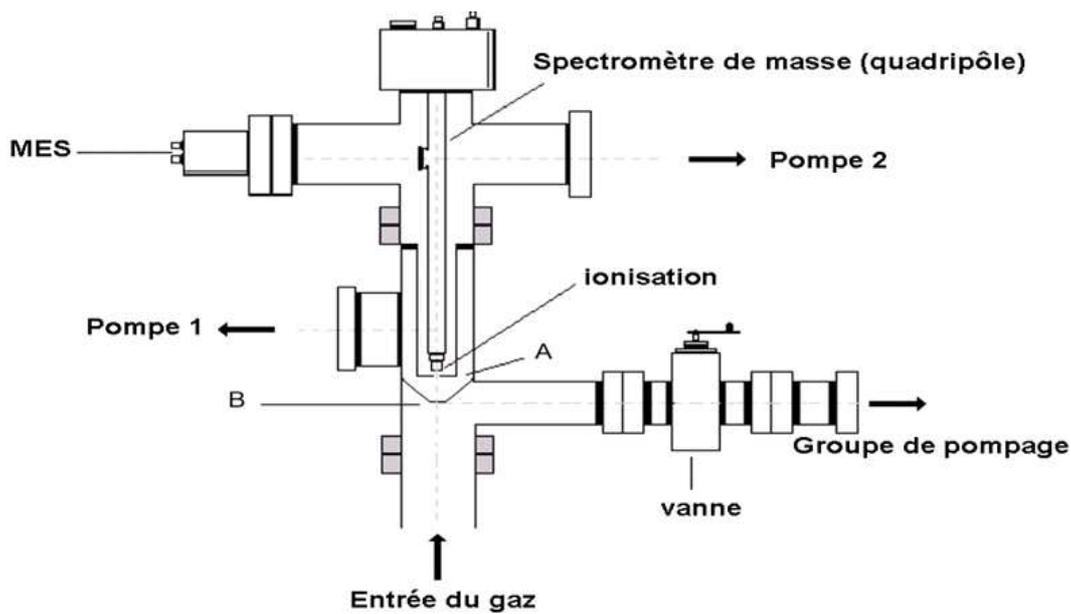


Figure II-3: dispositif d'analyse par spectromètre de masse

L'étude par spectrométrie de masse fournit des informations sur la chimie du plasma en volume et sur la réactivité entre les espèces neutres et les particules chargées. Les espèces créées dans le volume de plasma, sont amenées dans l'écoulement gazeux jusqu'au porte substrat. Ces radicaux, atomes ou molécules participent collectivement ou séparément au processus de nitruration des couches mince de molybdène [10]. Il est donc important de les identifier et d'étudier leur réactivité dans le milieu plasma, en post-décharge ou à la surface du substrat.

II.4. Dépôt de molybdène sur un wafer de silicium par évaporation

II.4.1. Description du dispositif expérimental

Les couches minces de molybdène sont déposées sur les substrats de silicium wafer Si(100) par évaporation au canon à électrons au laboratoire XLIM de l'Université de Limoges. Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est représenté sur les figure II-4 et figure II-5 [117-118]. Ce bâti de dépôt est entièrement automatisé ce qui rend son utilisation très simple. L'enceinte à vide, un parallélépipède en acier inoxydable de 800 mm de longueur, de 730 mm

de largeur et de 532,5 mm de hauteur, est divisée en deux parties par une platine intermédiaire. Sur cette platine se fixent les creusets contenant les lingots des matériaux à évaporer. La partie supérieure de l'enceinte est utilisée pour la réalisation des dépôts tandis que la partie inférieure est réservée au fonctionnement des canons à électrons. En effet, la pression limite de fonctionnement des canons à électrons ($p_{lim} \approx 10^{-1} \text{ Pa}$) est inférieure à la pression nécessaire à la réalisation d'un dépôt ($p_{lim} \approx 0,5 \text{ Pa}$). Une vanne intermédiaire permet de faire communiquer les deux parties afin de faciliter le pompage de la partie supérieure plus volumineuse. Cette vanne est évidemment fermée lors des expérimentations. Dans la partie inférieure est installée le groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes (ALCATEL 2063C, débit $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et d'une pompe turbomoléculaire (Turbo-V 1001 NAVIGATOR, débit pour l'azote $1050 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, pression limite 10^{-8} Pa). Trois caches rotatifs permettent de recouvrir entièrement les creusets contenant les lingots afin d'éviter un dépôt prématuré sur les substrats lors de la mise en phase vapeur des lingots. L'évaporation des matériaux est contrôlée par trois balances à quartz. Sur les parois de l'enceinte sont disposées trois entrées de gaz.

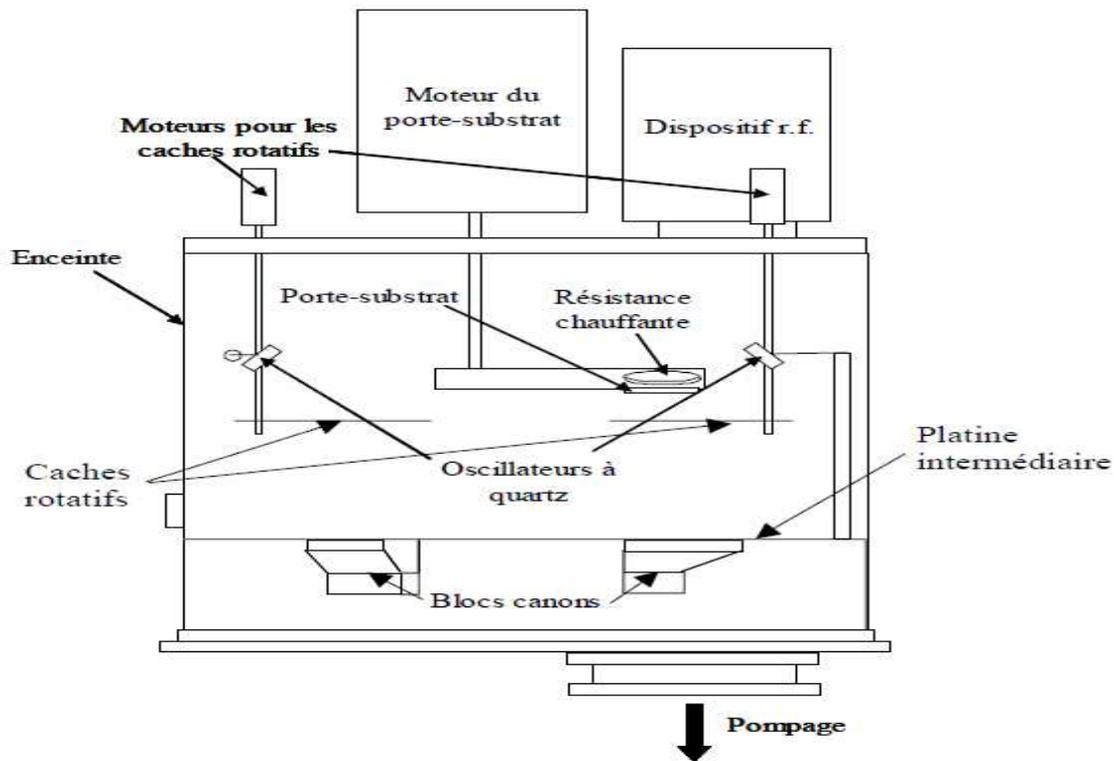


Figure II-4: Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de molybdène sur Si(100) par évaporation au canon à électrons

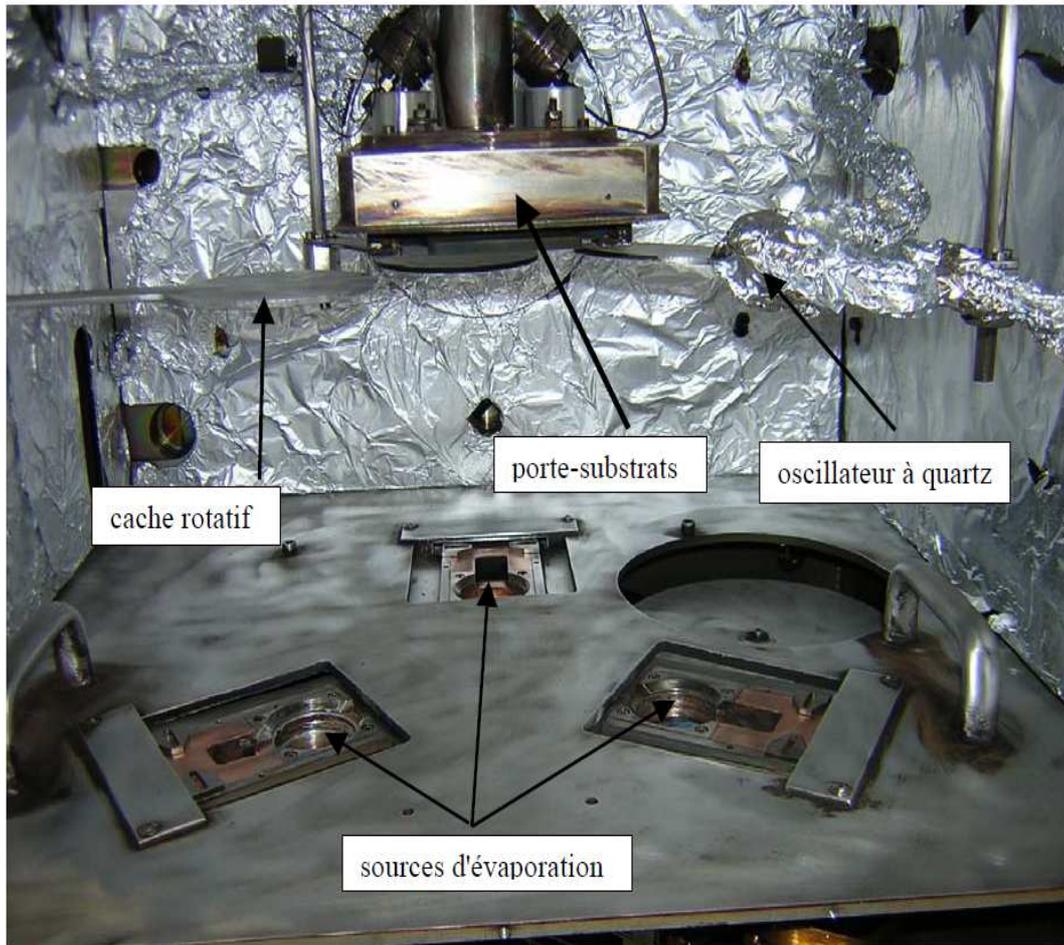


Figure II-5: Vue interne du dispositif expérimental de dépôt

II.4.2. Principe de l'évaporation au canon à électrons

Des électrons, émis par un filament (le plus souvent en tungstène), sont accélérés sous une différence de potentiel élevée (10 kV). Le faisceau d'électrons, dévié par un champ magnétique, vient tomber sur le matériau à évaporer (voir figure II.6 et Figure II-7). Cette technique permet, du fait de l'énergie importante des électrons (10 keV), d'évaporer des matériaux à haut point de fusion sous des pressions très faibles ($p \leq 10^{-3}$ Pa) en l'absence de gaz.

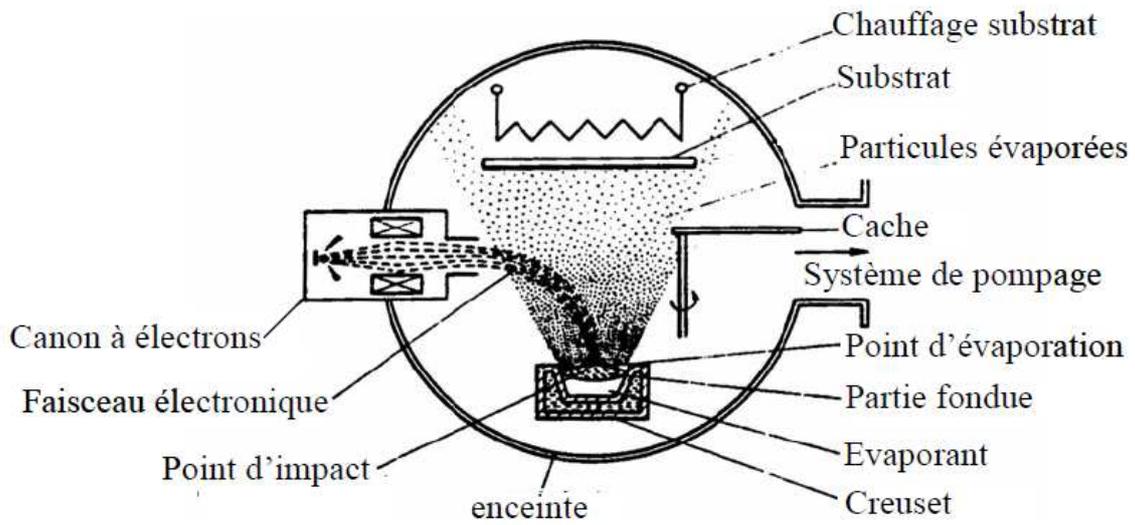


Figure II-6 : Principe de l'évaporation au canon à électrons

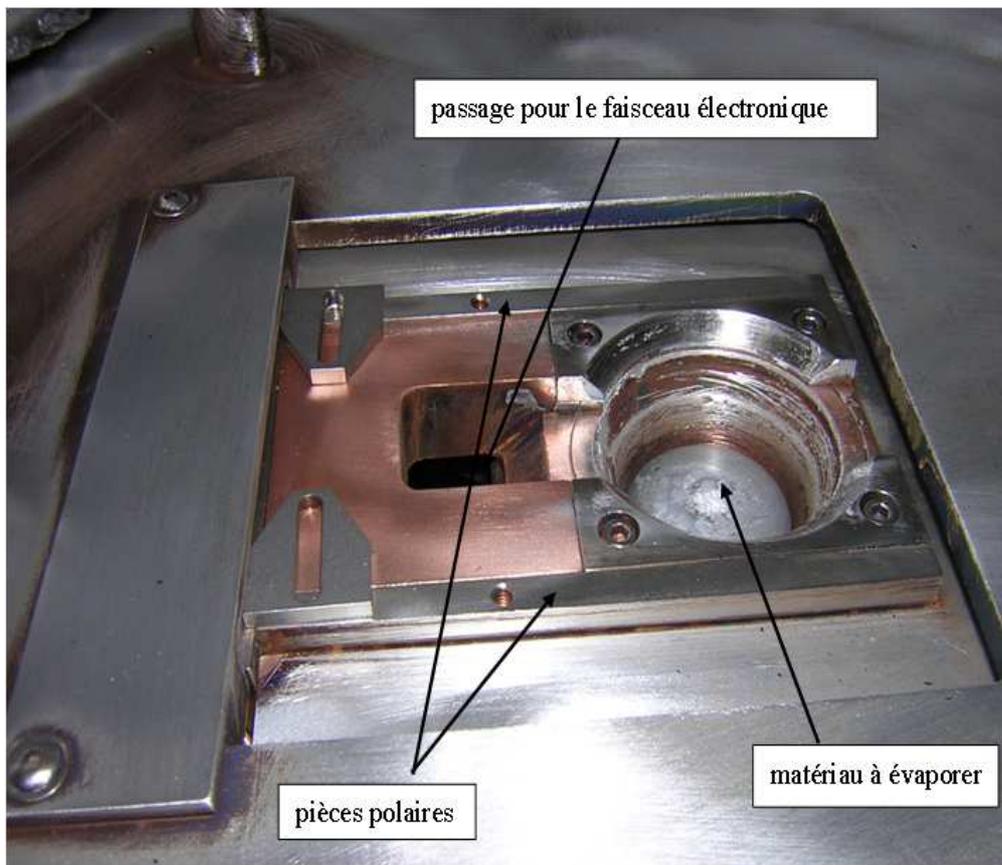


Figure II-7 : Schéma d'un bloc canon à électrons

II.4.3. Conditions expérimentales de dépôt

L'objectif étant de déposer un matériau simple (dépôt de molybdène sur substrat silicium), un seul canon à électrons est nécessaire. Dans une 1^{ère} étape, le lingot en molybdène est mis en phase vapeur progressivement durant environ 20 min. De façon à éliminer au maximum la quantité d'oxygène contenue dans le matériau. Pendant ce temps, nous ajustons les différents paramètres de dépôt (puissance du canon à électrons, pression et débit du gaz injecté, température des substrats...). Dans une 2^{ème} étape, le cache rotatif recouvrant le lingot en fusion est alors ôté et le dépôt de molybdène proprement dit peut commencer. Les conditions expérimentales de dépôt sont reportées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II-1: Conditions expérimentales de dépôt de molybdène sur wafer de silicium

Nature du gaz support de la décharge électrique	Tension d'auto polarisation	Pression d'argon	Température des substrats en silicium	Durée de dépôt	Epaisseur du film de molybdène
Argon	400 Volts	0,5 Pa	400 °C	20 minutes	100-300 nm

II.5. Nitruration de couches minces de molybdène déposées sur un substrat de silicium par plasma micro-onde étendu

Les conditions expérimentales qui ont été utilisées pour cette étude sont indiquées dans le tableau II-2, lequel servira de référence dans la suite de cet exposé. Le substrat à traiter est placé dans le réacteur sous un vide de 10^{-4} Pa environ pendant 24 heures. Il est traité directement à température ambiante ou il est préchauffé pendant vingt minutes à 400 °C ou à 600 °C avant d'être exposé au plasma. Avant chaque traitement le porte substrat est gratté puis nettoyé pendant 4 minutes à 40 °C dans l'alcool.

Tableau II-2: conditions de plasma utilisées pour la nitruration des couches mince de molybdène déposé sur un substrat de silicium par évaporation

Plasma	N ₂	Ar-N ₂	Ar-8%N ₂ 10%H ₂	Ar-30%N ₂ -12%H ₂	Ar-25%N ₂ -30%H ₂
Température °C	400 et 600	400 et 600	400	400	25; 400 et 600
Pression (Pa)	100	100	100	100	100
Puissance (W)	400	400	400	400	400
distance (cm)	9,5 et 12,5	9,5; 12,5 et 15,5	9,5	9,5	9,5 et 12,5
Temps (min)	15	15	40	40	15 et 40
Vitesse pompe (m/s)	10	10	10	10	10

II.6. Techniques de caractérisation expérimentale du matériau

Les échantillons nitrurés dans un plasma étendu sont caractérisés par plusieurs techniques, La technique SIMS/SNMS, permet d’obtenir le profil de diffusion de l’azote ainsi que la répartition des autres éléments tel que l’oxygène et le carbone dans la couche de molybdène, la diffraction des rayons X permet d’identifier les phases chimiques formées après la nitruration. La morphologie de la surface du matériau avant et après le traitement est étudiée par microscopie à force atomique et la diffusion Raman est utilisée pour identifier les composés qui se forment dans le film par l’intermédiaire des vibrations des liaisons moléculaires.

II.6.1. Description et caractérisation de l’analyseur ionique (SNMS-SIMS)

II.6.1.1. Principe

La spectrométrie de masse d’ions ou de neutres secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry / Secondary Neutral Mass Spectrometry) est une technique d’analyse des surfaces ou des régions proches de la surface d’un matériau dans l’état solide. Les mesures ont été réalisées à l’institut Jean Lamour à Nancy.

Un échantillon solide placé dans l'ultraviolet est bombardé par un faisceau d'ions primaires dont l'énergie (quelques keV) est supérieure à l'énergie d'extraction des atomes de surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la surface du solide donne naissance à des émissions secondaires variées de photons, d'électrons, d'atomes et de molécules neutres ou ionisés. Ces ions constituent la source de l'information de l'analyseur par SIMS. Ils sont triés en masse et en énergie. Le lecteur intéressé par plus des détails pourra consulter la référence: [119].

II.6.1.2. Les performances de la technique

Les applications du SIMS sont nombreuses : analyse élémentaire et moléculaire [120], profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique, etc.

II.6.1.3. Une analyse élémentaire

Il s'agit d'une méthode très sensible, contrairement aux techniques spectroscopiques. La détection des ions ne s'accompagne ni de rayonnements parasites, ni de fond continu. Il est possible de détecter tous les éléments de la classification, y compris les éléments légers (H, B, Li...), la sensibilité est de l'ordre du ppm pour beaucoup d'éléments, et du ppb dans d'autres cas (Bore). La résolution est de l'ordre du μm latéralement, du nm en profondeur et de l'ordre de 10^{-4} ($\Delta M/M$) en masse.

II.6.1.4. Une analyse de surface

Le bombardement de l'échantillon par des ions primaires entraîne une érosion de sa surface jusqu'à des profondeurs de quelques micromètres. La profondeur de diffusion des ions secondaires ne dépasse pas les trois premières couches atomiques sous la surface de l'échantillon. On obtient des images ioniques, en balayant le faisceau primaire sur celle-ci.

II.6.1.5. Une analyse en profondeur

Il s'agit de la collection des ions secondaires en fonction du temps pour obtenir le profil de

concentration en profondeur. Ce dernier est donc un découpage plan par plan du volume de l'échantillon couplé à une mesure dans chaque plan de la concentration de l'espèce voulue.

II.6.1.6. Une analyse quantitative

La principale difficulté lors d'une analyse quantitative est la forte variation du rendement d'ionisation qui dépend d'un grand nombre de paramètres. Il n'y a pas d'analyse quantitative directe par SIMS. Par contre, des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues soit par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensités, soit en utilisant des étalons (échantillons de référence). Qualitativement on peut rencontrer trois régimes de pulvérisation :

- le régime des collisions simples : dans ce régime l'énergie des projectiles est de quelques centaines d'eV. L'atome cible est directement heurté par l'ion incident et acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour parvenir jusqu'à la surface et peut être extrait, mais il ne possède pas assez d'énergie pour générer des sous cascades de collisions.
- le régime de points thermiques : ce régime se produit pour des énergies très importantes (de l'ordre du MeV). Cette haute énergie a pour effet de causer une très grande densité d'atomes mis en mouvement dans un même volume. Si ce phénomène se produit près de la surface, on assistera à une évaporation des atomes.
- le régime des cascades linéaires : il s'inscrit dans la gamme d'énergie de quelques keV. Les atomes cibles dans ce cas possèdent suffisamment d'énergie pour engendrer des sous cascades avec les autres atomes du matériau. C'est le cas de la pulvérisation en SIMS qui utilise cette gamme d'énergie pour les ions incidents.

Lors d'une analyse par SIMS, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions, dans notre cas l'échantillon est bombardé par des ions Ar^+ avec une faible énergie (8 keV). Les particules incidentes frappent les atomes de la cible et leur communiquent une partie de leur énergie. L'atome quitte son site et il suit une série de chocs consécutifs. Après un certain nombre de collisions quelques particules peuvent être éjectées hors de la cible. Si le bombardement est maintenu, on assistera à une érosion de la surface de l'échantillon (figure II.8). Les particules

émises suite à ce bombardement sont :

- Des atomes neutres de la cible : phénomène de pulvérisation cathodique (sputtering),
- Des photons : phénomène d'ionoluminescence,
- Des ions secondaires,
- Des atomes neutres du faisceau et des ions primaires rétro diffusés.

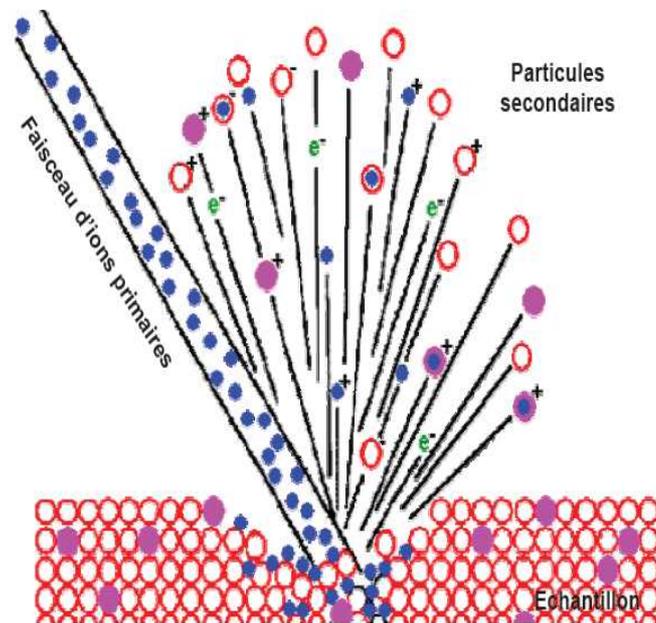


Figure II-8: Représentation schématique du régime de cascades des collisions linéaires en SIMS

II.6.2. La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique s'inscrit dans le cadre plus large des microscopies à champ proche. Elle est devenue actuellement une technique de référence pour la caractérisation des propriétés physiques de surface dans différentes disciplines (physique, chimique ...) tant par sa simplicité et sa souplesse d'utilisation que par la large gamme de ses applications (topographie, élasticité, adhésion, friction, électrochimie, organisation moléculaire...). Dans

le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à l'acquisition de la topographie de nos échantillons ainsi qu'à la mesure de rugosités à la surface. Les mesures ont été réalisées au laboratoire SPCTS.

II.6.2.1. Principe

Le microscope à force atomique AFM (atomique force microscopy) a été développée par G. Binnig et al [121]. Le principe est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe dont l'extrémité est fixée à un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (force de répulsion ionique, force de van der Waals, force électrostatique, force magnétique...). La déflexion du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du levier. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photos détectrices qui enregistrent le signal lumineux (figure II-9). Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x , y peut aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. La sensibilité en z est de l'ordre de la fraction d'angström et le déplacement en z peut aller jusqu'à quelques micromètre sur la marque du système utilisé (Digital Instrument).

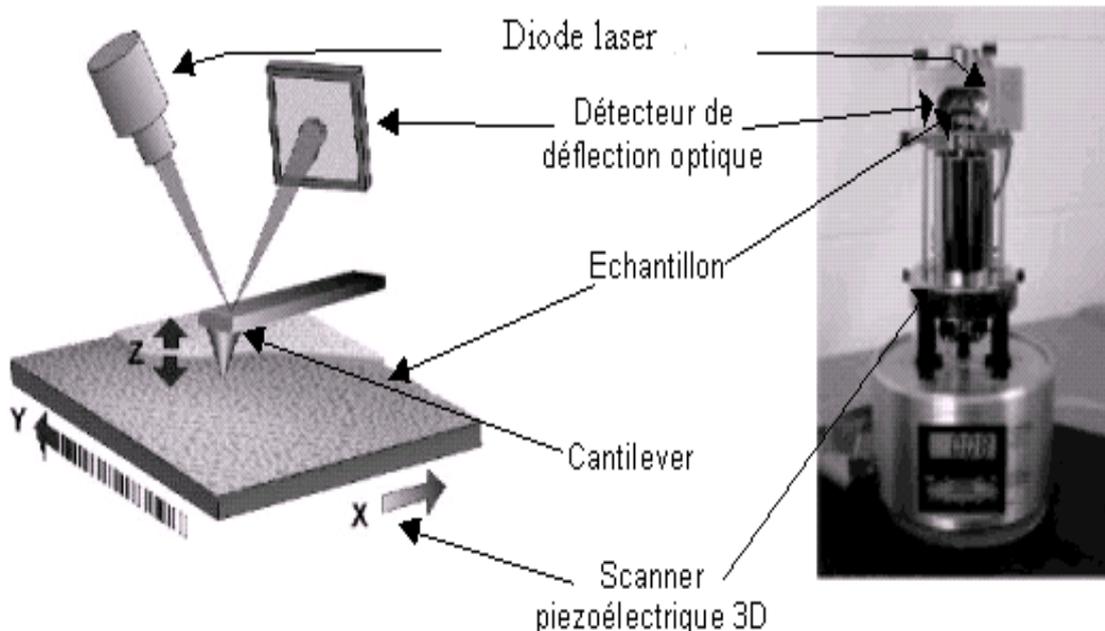


Figure II-9 : Schéma de principe d'un AFM en mode contact [122]

II.6.2.2. Les différents modes de fonctionnement de l'AFM

L'AFM est devenue, à travers différents modes d'utilisation, un outil très performant pour l'analyse et la caractérisation de surfaces à l'échelle nanométrique. On peut classer ces modes selon deux catégories : la première regroupe les techniques pour obtenir une cartographie de la topographie de la surface (contact, contact intermittent « tapping »), alors que la seconde, que nous n'avons pas utilisée, est le mode TUNA (Tunneling AFM).

II.6.2.2.1. Mode contact

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm maximum). La pointe supportée par le microlevier (« cantilever » en anglais) est placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force, F , est donnée par la loi de Hooke (Équation II-3)

$$F = k_c d \quad \text{II-3}$$

Où K_c est la raideur du microlevier. En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles : le mode hauteur et le mode force.

Le mode hauteur, ou à force constante, est le plus couramment utilisé : la déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Les lignes d'équiforces sont donc interprétées comme la topographie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z du piézoélectrique permettant de garder la déflexion constante.

Le mode force, ou mode à hauteur constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du microlevier est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques mais introduit une limitation dans le choix de l'échantillon : celui-ci doit être très peu rugueux de manière à ce que le cantilever puisse suivre la surface sans être endommagé. Ici le contraste de l'image est dû uniquement aux variations locales des forces.

A partir de l'image topographique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon. Pour cela, plusieurs paramètres sont utilisés :

* R_{max} : différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section (Équation II-4) :

$$R_{max} = [Max(z(x, y)) - Min(z(x, y))] \quad \text{II-4}$$

* R_a : moyenne des hauteurs mesurées : $R_a = \sum Z_i / n$ (n est le nombre de mesure dans la direction de z)

* RMS (Root Mean Square) : valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées (Équation II-5) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum z_i^2}{n}} \quad \text{II-5}$$

* Rugosité 10 points R_z : c'est la différence moyenne en hauteur entre les 5 plus hauts pics de la section, et les 5 plus bas, relativement à la ligne médiane.

* Période spectrale L_c : donnée par les pics sur la densité spectrale (transformée de Fourier (FFT)) de la section.

C'est en général le paramètre RMS qui est le plus souvent utilisé et cité dans la littérature. Il décrit correctement les surfaces homogènes (il est inadapté aux surfaces contenant des bosses ou des pics).

D'autre part, notons que les mesures d'AFM sont très sensibles aux vibrations externes.

II.6.2.2.2. Mode Tapping

Le mode « tapping » (TMAFM, pour Tapping Mode AFM) a été développé par Digital Instrument. Le bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude

d'oscillation est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'air libre [123]. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi minimisées.

La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de la surface. Le TMAFM est adapté aux échantillons fragiles, très isolants (pas de charge).

II.6.3. Diffraction par rayons X

Les études par diffraction de rayon X sont conduites au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex (Siemens, Munich, Allemagne), couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements en configuration Bragg-Brentano [124]. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) est dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé au moyen d'un compteur à scintillations recueillant l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence. La loi de Bragg (Équation II-6) décrit la corrélation entre les distances réticulaires d (distances entre les plans de diffraction) de l'échantillon cristallin avec l'angle d'incidence du faisceau θ , la longueur d'onde λ étant fixée. L'échantillon est placé au centre du cercle de détection et est étudié en réflexion sous incidence fixe. Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un de translation. La première rotation permet l'ajustement de l'angle d'incidence α . La deuxième rotation, motorisée, entraîne l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Ceci permet d'augmenter la statistique d'échantillon et de s'affranchir d'une partie des problèmes d'orientation préférentielle. La translation permet pour sa part de positionner la surface de l'échantillon de manière à ce qu'elle intercepte le faisceau de rayons X sur l'axe de la première rotation. La diffraction du rayonnement se manifeste alors par des pics d'intensités variables à des angles θ caractéristiques correspondant donc à une distance réticulaire d particulière [124].

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

II-6

Dans le cadre de cette étude, la tension et l'intensité de travail sont respectivement de 45 kV et 25 mA. Les longueurs d'onde utilisées sont celles correspondant aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre (anticathode de cuivre). Un détecteur linéaire couplé à un monochromateur graphite arrière permet d'éliminer la raie K_{β} du cuivre et de faire une éventuelle fluorescence de l'échantillon. Le logiciel EVA (Siemens, Munich, Allemagne) permet d'interpréter les diagrammes de diffraction à l'aide d'une base de données JCPDS.

II.6.4. Description de la diffusion Raman

II.6.4.1. Généralité sur la diffusion Raman

Les mesures ont été réalisées au laboratoire SPCTS. La spectrométrie de diffusion Raman comme la spectrométrie d'absorption infrarouge reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. Mais ce qui distingue les deux spectrométries infrarouge et Raman est le transfert d'énergie, total dans le cas de l'absorption infrarouge et partiel dans le cas de la diffusion Raman.

La diffusion Raman, mise en évidence par le physicien indien C.V. Raman en 1928, est basée sur la diffusion inélastique d'une onde monochromatique (source laser) au sein de l'échantillon. Donnons tout de suite l'approche quantique de cet effet.

Le diagramme énergétique (figure II-10)

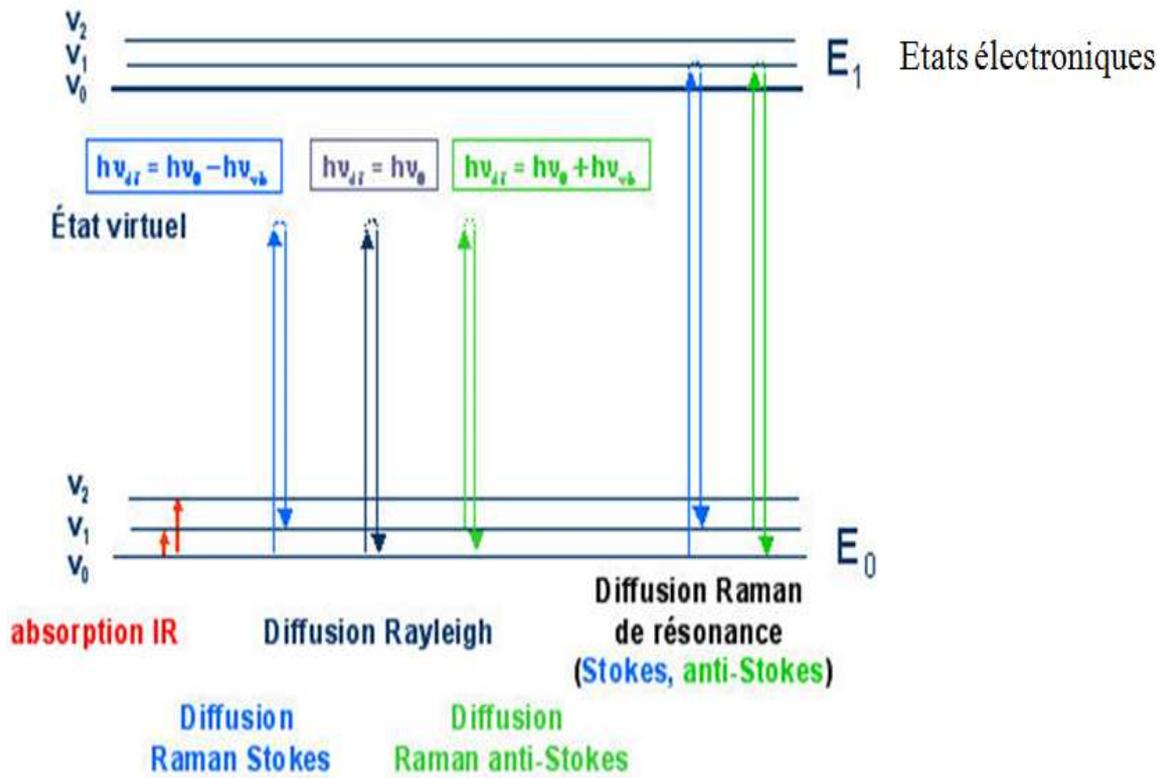


Figure II-10: Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

Les niveaux d'énergie vibrationnelles E_v d'un système atomique sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par (Équation II-7) :

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{II-7}$$

Où $v = 0, 1, 2$, est le nombre quantique vibrationnel, et ν la fréquence classique de vibration qui s'écrit (Équation II-8):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{II-8}$$

Où k et μ sont respectivement les constantes de force d'une vibration et la masse réduite d'une coordonnée normale.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $E=h\nu_0$.

$$(E) = E_i + h\nu_0 \quad \text{II-9}$$

Où E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_0 la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A telle que :

$$E_f = (E) + h\nu_A \quad \text{II-10}$$

Soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A) \quad \text{II-11}$$

La variation d'énergie ΔE constatée entre les deux types de rayonnement correspond aux transitions énergétiques de la molécule et peut alors s'écrire (équation II-12)

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A) \quad \text{II-12}$$

Où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident. En fonction de ΔE , nous pouvons alors distinguer trois situations. $(\nu_0 - \nu_A)$ est le déplacement Raman.

Soit le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0$ ($\nu_A = \nu_0$). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh.

Soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent à ce système atomique.

Elle peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) > 0$), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. Cette diffusion est nommée Raman Stokes.

A l'inverse, le système atomique peut se trouver sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) < 0$). Dans ce cas le système perd de l'énergie au profit du photon. Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes.

Ci-dessous (figure II-11), voici un exemple de spectre Raman

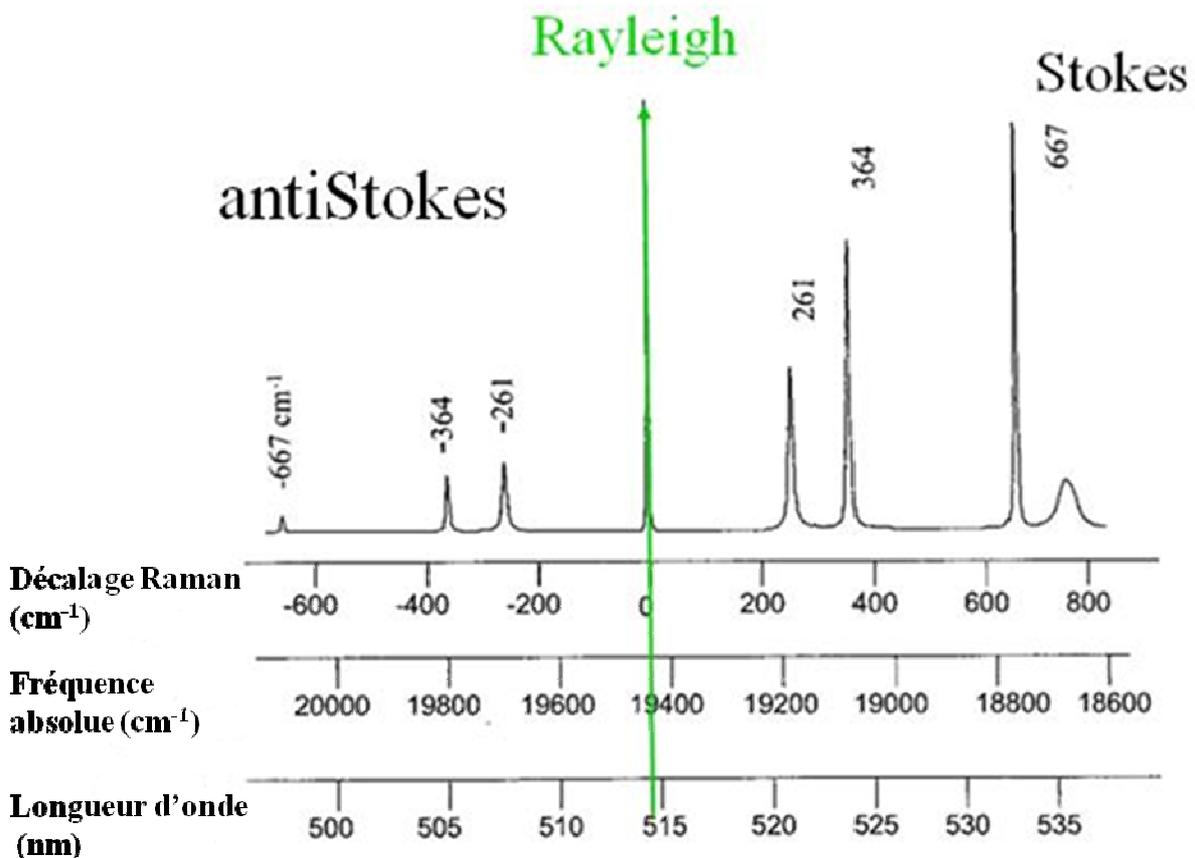


Figure II-11: Description du phénomène de diffusion en fonction du nombre d'onde (spectre du chloroforme).

Nous observons les trois contributions : l'effet Rayleigh, l'effet Raman Stokes et l'effet Raman anti-stokes. L'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur 10^7 sera diffusé.

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Donc en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}), nous obtenons l'équation suivante (équation II-13) :

$$\frac{I_{\text{Stokes}}(-\Delta\theta)}{I_{\text{anti-stokes}}(\Delta\theta)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\theta}{\nu_0 + \Delta\theta}\right)^4 + \text{Exp}\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{II-13}$$

Au moment dipolaire il est possible d'associer un moment de transition tel que :

$$\mu_{if} = \int \varphi_f^* \mu \varphi_i d\tau$$

Où φ_i est la fonction d'onde de l'état i , φ_f celle de l'état f et μ l'opérateur du moment dipolaire.

Dans la théorie de l'effet Raman, on définit de la même manière un moment dipolaire induit $[P_\theta]$:

$$[P_\theta] = \int \Psi_f^* P \psi_i dq$$

Soit

$$[P_\theta] = [\alpha_0] \vec{E} \int \Psi_f^* \psi_i dq + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \vec{E} \int \psi_f^* q \psi_i dq$$

Où ψ_i est la fonction d'onde de l'état i , ψ_f celle de l'état f , toutes deux associées à l'opérateur P . L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle. Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $i=f$ (ou $\Delta v=0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend que de la polarisabilité $[\alpha_0]$.

Par contre, le second terme est non nul si $\int \psi_f^* q \psi_i dq \neq 0$, c'est à dire si $f = i \pm 1$

(ou $\Delta v = \pm 1$ dans l'hypothèse harmonique), et si $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0$, c'est à dire que pour que ce

terme soit non nul le tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration.

L'intensité de la diffusion Raman sera proportionnelle au carré de la valeur $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)$

II.6.4.2. Appareillage

Le spectromètre utilisé au laboratoire est un spectromètre de type T64000 de Jobin-Yvon pouvant fonctionner en mode soustractif (600 ou 1800 traits/mm). Il est constitué d'un triple monochromateur pour l'élimination de la diffusion Rayleigh. Il y a un pré-monochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande et qui permet de supprimer les raies plasmas du laser.

Ce dispositif expérimental classique que nous avons utilisé est constitué de trois parties principales :

II.6.4.2.1. Une source excitatrice monochromatique

Nous utilisons une source laser à argon ionisé STABILITE 2017 de chez SPECTRA PHYSIC ($\lambda_0=514 ; 532\text{nm}$). Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

II.6.4.2.2. Un système de détection

La détection est assurée par un détecteur CCD (Chargé coupled Device) SPECTRUM ONE de 1024 x 256 pixels refroidi par azote liquide. Ce détecteur est un détecteur multi canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales. Le signal obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons sont collectés. Le détecteur CCD mesure l'intensité du signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible en silicium et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe). Cette caméra offre ainsi une grande sensibilité, une grande vitesse de détection et un très bon rapport signal sur bruit.

II.6.4.2.3. Microscopie Raman confocale.

La méthode consiste à focaliser, par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope, un faisceau de lumière monochromatique (source laser à argon ionisé Stabilite 2017 de Spectra Physics, $\lambda_0 = 514,532$ nm) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retro diffusion. Un système confocal permet de sélectionner l'intensité lumineuse diffusée par une faible profondeur de l'échantillon, situé dans le plan focal, et le volume analysé est de l'ordre du micromètre cube (μm^3). La lumière est ensuite envoyée dans un prémonochromateur, puis dans le spectromètre et enfin son intensité est mesurée par un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

II.6.4.2.4. Traitement des spectres

Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant le laser à Ar^+ (raie excitatrice 514,532 nm) (avec une puissance de 300 mW), en mode triple soustractif (1800 traits/mm), avec un trou confocal de 100 μm . Les spectres présentés dans ce manuscrit sont tous corrigés du facteur de Bose ainsi que du facteur de diffusion par la relation (Équation II-14):

$$I_{Corr}^{Stokes} = I_{OBS}^{Stokes} \frac{(1 - e^{\frac{-h\nu_A}{k_B T}})}{(\nu_0 - \nu_A)} \quad \text{II-14}$$

Ils sont également tous moyennés ce qui permet une normalisation sans parti pris sur le choix d'une bande particulière dans le spectre. L'ensemble des spectres est comparés dans différents traitements que nous avons étudiés.

Chapitre III: Densité des radicaux NH_x en phase gazeuse

III.1. Introduction

La spectrométrie de masse est un outil souvent utilisé pour le diagnostic des plasmas froids. Le principe est de séparer les ions selon la valeur du rapport masse/charge. Le spectromètre de masse est un appareil de détection très sensible, qui permet l'identification des molécules, radicaux, atomes. Cette technique, de tri en masse des ions fut initiée par A.J. Dempster [¹²⁵⁻¹²⁶]. Elle permet aussi la détection des espèces neutres. Pour cela une ionisation préalable est nécessaire, elle est réalisée dans une chambre d'ionisation qui se situe à l'entrée du spectromètre.

Les espèces détectées sont extraites du plasma par un orifice d'extraction, dont le diamètre varie de quelques dizaines de micromètres à une centaine de micromètres suivant la pression en amont du spectromètre de masse. Les espèces neutres à détecter sont préalablement ionisées par collision avec des électrons, émis par un filament de tungstène (thermo émission). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel ajustable, ce qui permet de contrôler leur énergie cinétique avant l'entrée dans la chambre d'ionisation. Souvent la valeur de l'énergie choisie est de l'ordre de 70eV, cette valeur correspond généralement au maximum de la valeur de la section efficace d'ionisation des molécules atomes ou radicaux.

Après l'ionisation qui intervient soit dans le plasma soit dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse situé juste après l'orifice d'échantillonnage, les ions sont triés dans le quadripôle en fonction du rapport masse sur charge de l'ion (m/q), puis ils sont détectés. Différents type de détecteurs sont disponibles, les détecteurs de Faraday, les multiplicateurs d'électrons secondaires, les galettes multicanaux ou le plus classique channeltron (ou channel photomultiplier). Tous collectent les ions et transforment le flux ionique en impulsion électrique sans ou avec amplification. Pour nos expériences, nous utilisons soit un simple détecteur de Faraday, soit un Multiplicateur d'électrons secondaires (MES).

Comme toutes les techniques expérimentales, la spectrométrie de masse présente de nombreuses difficultés de détections ou d'interprétations. Lors de la détection des ions, un des principaux problèmes consiste à identifier le processus d'ionisation conduisant à l'espèce étudiée. Ainsi dans le cas de l'ion N^+ , celui-ci peut être créé à la fois par l'ionisation de N et par l'ionisation dissociative de N_2 . Le signal mesuré pour N^+ ($m/q=14$) ne reflètent donc pas forcément la densité de N contenu dans le mélange gazeux. L'utilisation d'une énergie

d'ionisation située entre le seuil d'ionisation de N (#12.2 eV) et le seuil d'ionisation dissociative de N_2 (#15.58eV), permet de détecter pour $m/q=14$ un signal dont l'intensité résulte exclusivement de l'ionisation directe de N et non à l'ionisation dissociative de N_2 . Cette méthode, qui permet de séparer les différents processus d'ionisation, s'appelle la spectrométrie de masse par ionisation près du seuil, elle fut proposée par Toyoda et al pour l'étude des radicaux issus du méthane [¹²⁷⁻¹²⁸], puis utilisée par d'autres auteurs, comme W. Schwarzenbach et al [¹²⁹], pour la détection de fluor atomique et les radicaux CF_x dans un plasma de CF_4 .

Une autre difficulté de la spectrométrie de masse est de séparer différentes espèces de même rapport m/q . C'est le cas de N_2H_4 et O_2 $m/q=32$ amu ou N_2 et Si $m/q=28$ ou Ar et SiC $m/q=40$, pour ne citer que les principales espèces que nous avons rencontrées au cours de différentes études préalables. Pour séparer ces espèces, différentes méthodes sont possibles. La plus immédiate est de mesurer les signaux correspondant aux différents isotopes, qui sont en proportion connues. On peut là aussi utiliser la technique précédente, d'ionisation près du seuil.

Les résultats d'analyses par spectrométrie de masse sont généralement qualitatifs. Mais, il est aussi possible d'obtenir des résultats quantitatifs. Cependant, même qualitatifs, ces résultats peuvent permettre de mieux comprendre et contrôler la physique et la chimie du plasma.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons rapidement les principaux organes constitutifs du spectromètre de masse que nous utilisons, puis nous insisterons sur les différentes étapes qui furent nécessaires pour déterminer de façon quantitative la composition du plasma dans le mélange ternaire Ar- N_2 - H_2 . Nous présenterons les différents problèmes rencontrés, les méthodes de correction du signal que nous utilisons, puis les résultats d'analyses effectuées dans des conditions qui sont utilisées pour la nitruration des couches de molybdène.

III.2. Différents éléments d'un spectromètre de masse

Un spectromètre de masse comprend trois principaux éléments:

- Une chambre d'ionisation,

- Un filtre quadripolaire de séparation en masse des ions,
- Un détecteur d'ions.

La figure III-1 présente une vue schématique du spectromètre de masse quadripolaire.

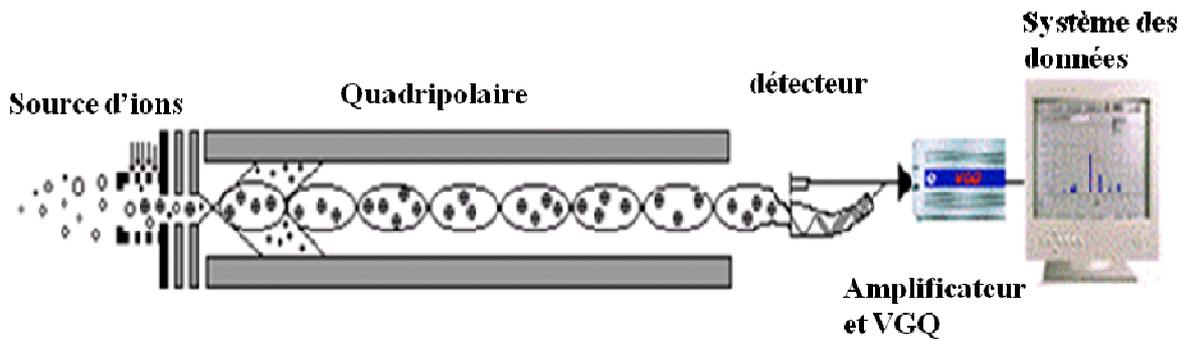


Figure III-1: Vue schématique du spectromètre de masse quadripolaire [¹³⁰]

Nous verrons dans la suite de cette présentation, les différents éléments qui constituent le spectromètre.

III.2.1. La chambre d'ionisation

Elle est située derrière l'orifice d'extraction et sert à ioniser les espèces neutres provenant du milieu analysé. La figure III-2 présente un schéma de la chambre d'ionisation. Elle comprend un filament (de tungstène ou d'iridium thorié) thermoémissif. Les électrons émis sont accélérés par une différence de potentiel qui fixe leur énergie cinétique. Les courants d'électrons émis sont généralement compris entre 0,1mA et quelques mA. Selon le modèle de spectromètre de masse, l'énergie des électrons peut être fixée ou variable. Lorsque les molécules sont ionisées, elles sont attirées vers le filtre de masse par le champ électrostatique créé dans la chambre d'ionisation. Au total, 9 tensions peuvent être ajustées afin de changer les caractéristiques de la source d'ionisation (courant d'électron, potentiel d'ionisation, déflexion et focalisation du faisceau d'ions, potentiel de référence, ...).

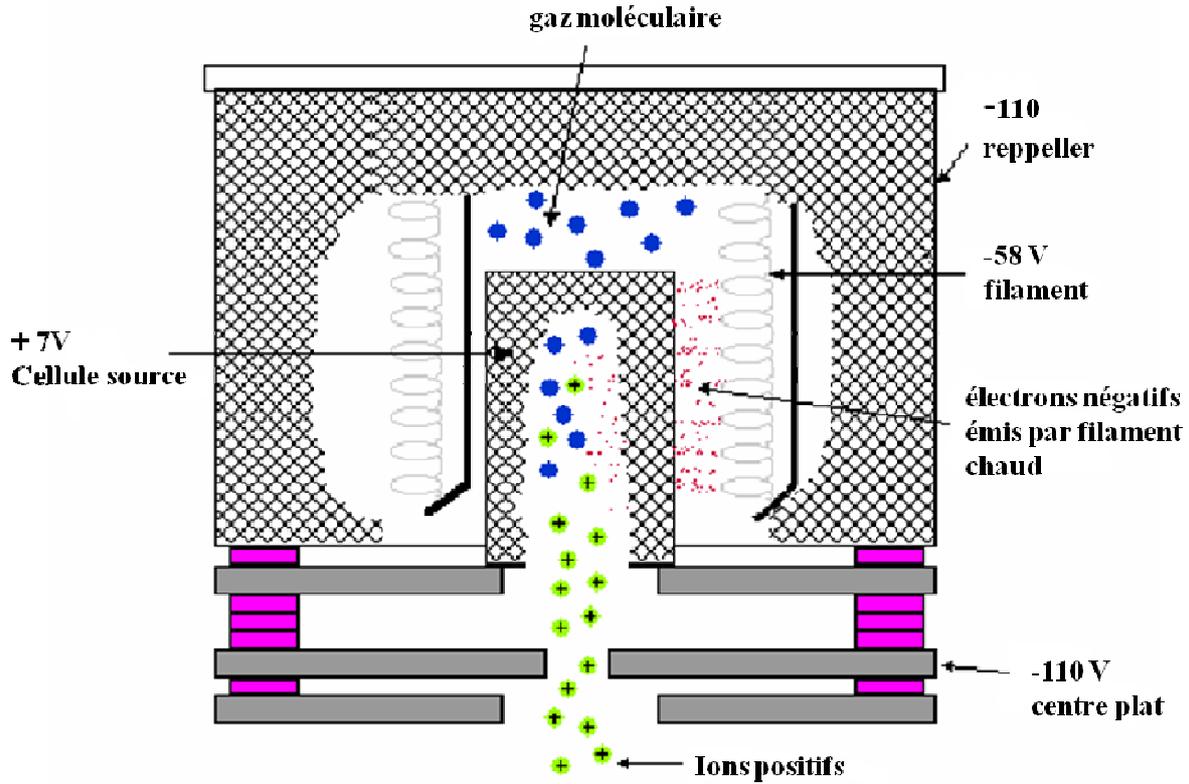


Figure III-2: La chambre d'ionisation

III.2.2. Le filtre quadripolaire de séparation en masse des ions

Le filtre de masse quadripolaire se compose de quatre barreaux métalliques cylindriques (figure III-3), connectés électriquement deux par deux. Un champ électrique est créé en surimposant à un potentiel continu, un potentiel radiofréquence. Les potentiels appliqués sur les deux paires de barres sont égaux en amplitude, de composantes continues U_0 de signes opposés et de composantes alternatives $V_\omega = V_0 \cos(\omega t + \phi)$ déphasées de 180° [131]. Ce filtre de masse permet de faire une analyse en masse des ions, dépendant du rapport de la masse des ions sur leur charge, noté m/q (ou m/z). L'unité utilisée est l'unité de masse atomique (uma).

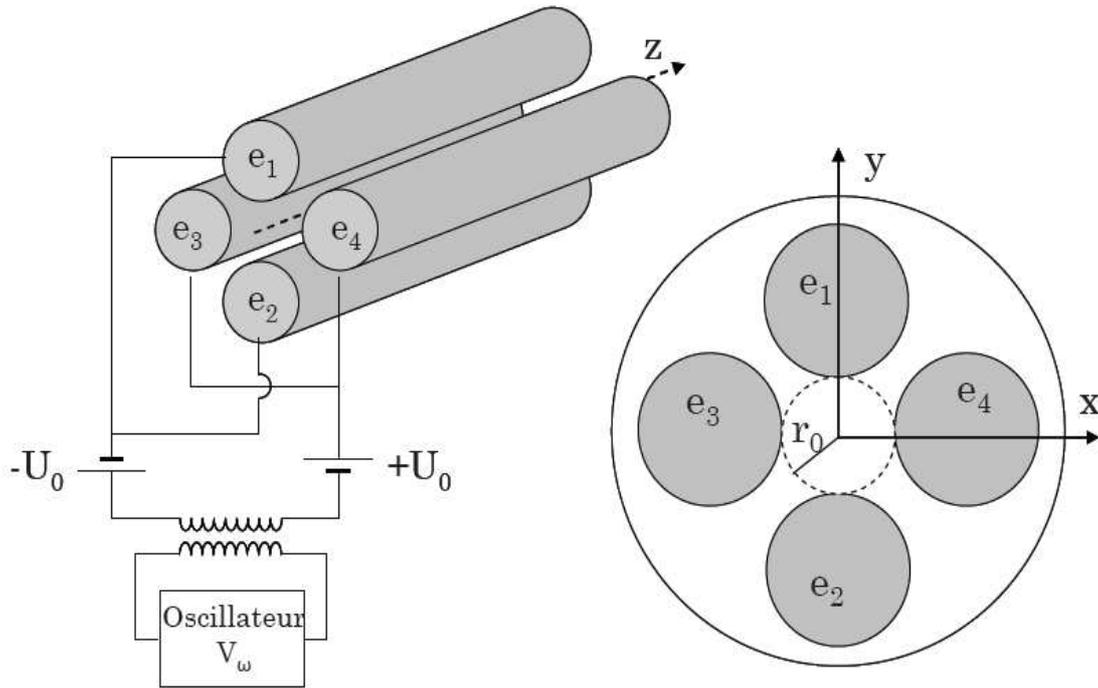


Figure III-3: Schéma du filtre de masse quadripolaire

Les ions injectés selon l'axe du quadripôle, vont suivre, sous l'influence du champ électrique, une trajectoire hélicoïdale. En choisissant convenablement les paramètres U_0 et V_0 , on peut sélectionner l'espèce ionique qui est détectée. Les autres ions, sont éjectés de l'axe du filtre et n'atteignent pas le détecteur [¹³²]. Avec le spectromètre de masse utilisé pour notre étude, il est possible de détecter des ions pour des valeurs m/q comprises entre 1amu et 120 amu.

III.2.3. Le détecteur d'ions

Le flux d'ions est transformé en courant électrique par un détecteur qui est, dans notre cas, de type collecteur de Faraday, ou multiplicateur d'électrons secondaires (SEM). Le collecteur de Faraday, n'amplifie pas le signal, il est adapté aux courants d'ions relativement importants. A chaque ion collecté de charge q , correspond une charge électrique détectée q . Dans le cas de l'analyse de plasma à basse pression, il est préférable d'utiliser un multiplicateur d'électrons secondaires (MES), qui permet d'amplifier le signal avec un temps de réponse rapide. Le MES peut être un multiplicateur à dynodes discrètes ou à dynodes continues. Comme la

plupart des détecteurs, il est fragile et sensible aux pollutions et ses performances se détériorent au cours du temps. Une description détaillée des détecteurs d'ions est proposée dans la référence [133].

III.3. Expérimentation

III.3.1. Etude du signal détecté.

Le signal détecté pour une espèce ionisée, comporte généralement plusieurs composantes, qui sont dues à l'ionisation directe de l'espèce (atome, molécule ou radical) étudiée ou à l'ionisation dissociative d'espèces de masse plus grande que l'espèce détectée. Nous allons voir comment isoler la contribution qui correspond à une espèce particulière.

Dans le cas le plus simple où l'intensité du signal mesuré dépend uniquement de l'ionisation directe de l'espèce neutre (i) étudiée, l'intensité du signal peut s'écrire en utilisant la forme simple,

$$I_i = n_i \cdot \sigma(\epsilon_e) \cdot T(m_i, n_i) \quad \text{III-1}$$

Dans cette expression n_i est la densité de l'espèce i, $T(m_i, n_i)$ est le facteur de transmission de l'espèce, $\sigma(\epsilon_e)$ est la section efficace d'ionisation de l'espèce i.

a) - La densité (concentration) de l'espèce collectée doit être représentative du milieu étudié et ne doit donc pas être influencée par l'orifice de prélèvement de l'échantillon. Cette valeur mesurée dépend de la nature de l'écoulement en aval de l'orifice du cône de prélèvement. L'écoulement est caractérisé par la valeur du nombre de Knudsen (K_n), défini par:

$$K_n = \frac{l_0}{d_c} \quad \text{III-2}$$

Où l_0 est le libre parcours moyen dans le gaz au niveau de l'orifice de prélèvement et d_c est le diamètre de l'orifice du cône de prélèvement.

- Si $K_n < 10^{-2}$, les collisions entre les molécules du gaz sont dominantes, il y a donc peu de collisions avec les parois, le milieu peut être considéré comme continu. La détente à travers l'orifice donne un jet moléculaire. La densité du gaz qui est prélevée est représentative de la densité en amont de l'orifice d'échantillonnage.
- Si $K_n > 10^{-2}$, l'écoulement est limité par les collisions des molécules sur les parois, un jet effusif est obtenu.

A titre d'exemple, dans le cas d'un spectromètre de masse commercial équipé d'un seul groupe de pompage (primaire + secondaire) et d'un diamètre d'orifice de 50 μm , pour une analyse effectuée dans un milieu à 100Pa, le libre parcours moyen à 300K est de l'ordre de 70 μm et K_n de l'ordre de 1. Le jet est déjà effusif et ce phénomène s'accroît avec la diminution de la pression.

Il est donc impératif de choisir convenablement le diamètre de l'orifice de prélèvement, afin d'obtenir, dans la gamme de pression utilisée, un jet moléculaire.

b) - Le facteur de transmission est défini comme le rapport d'ions de masse m et de charge q qui arrivent au détecteur sur le nombre d'ions de même masse et même charge produit dans la source d'ionisation. Ce facteur intègre donc la réponse des différents organes du spectromètre de masse, la source d'ionisation, le filtre en m/q et le détecteur. Il dépend du rapport m/q , de l'énergie et du flux des électrons utilisés pour l'ionisation.

La figure III-4 montre l'évolution du facteur de transmission en fonction du rapport m/z , pour deux énergies d'ionisation 30 eV et 70 eV. Il apparaît que le facteur de transmission décroît avec m/q croissant de façon importante jusqu'à 15 eV, puis de façon plus lente au-delà. On peut montrer, comme l'indique la figure III-4 (voir les courbes en traits continus à 30 et 70 eV) que pour la même énergie d'extraction des ions de la chambre d'ionisation, le flux d'ion extrait varie avec $(1/M_i)^{1/2}$ où M_i est la masse de l'ion.

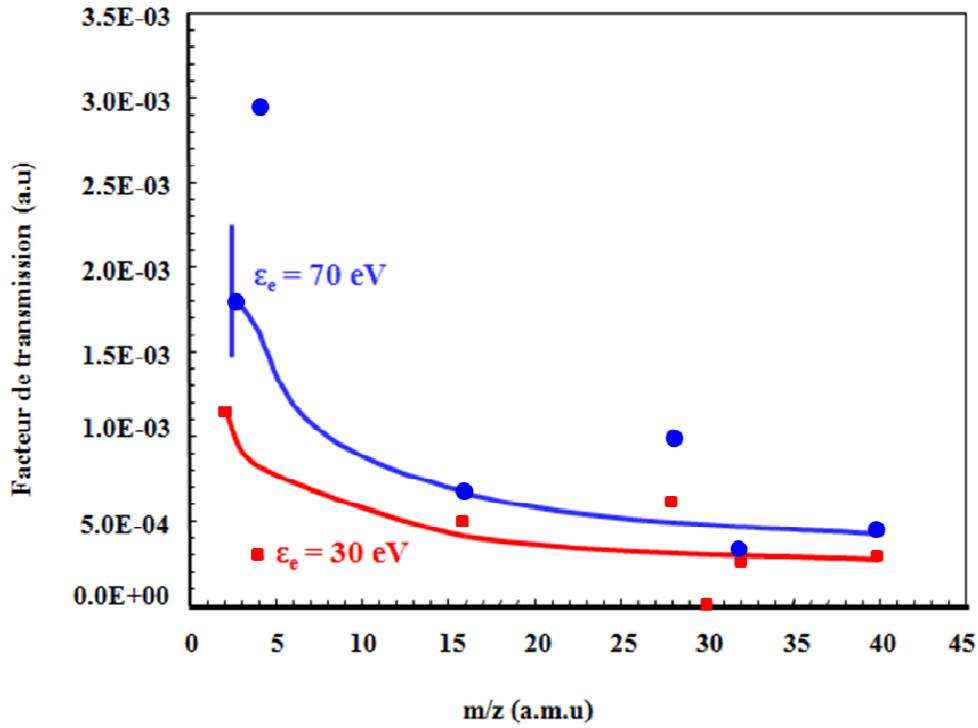


Figure III-4: Évolution du facteur de transmission en fonction du rapport m/z à 30 et 70 eV.

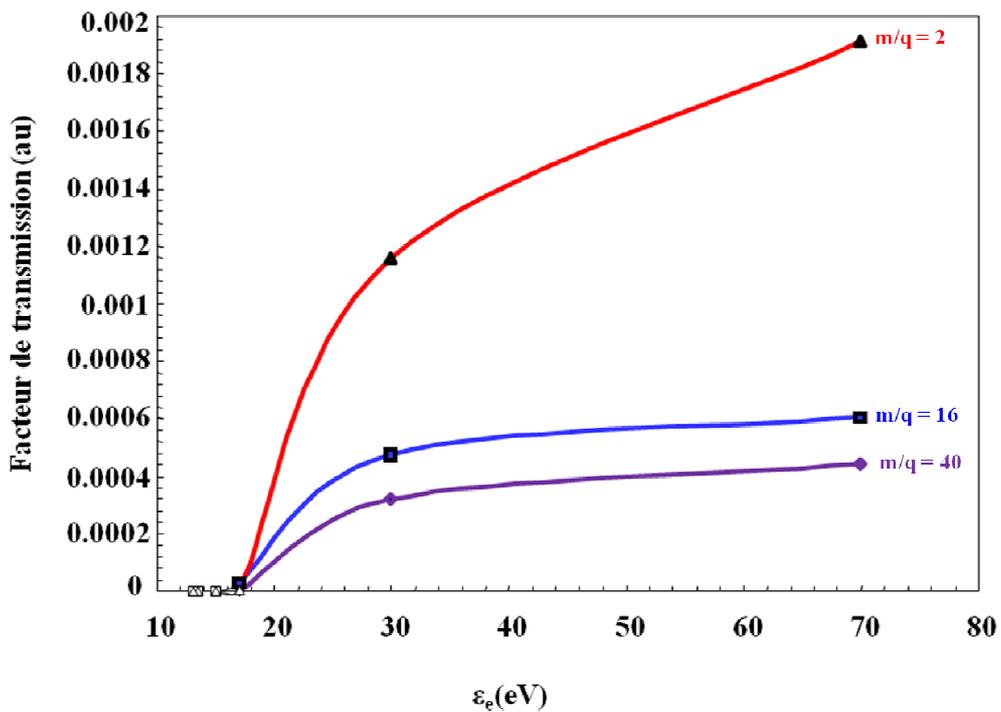


Figure III-5: Évolution du facteur de transmission pour les masses $m/q = 2$; 16 et 40 en fonction de l'énergie des électrons dans l'ioniseur.

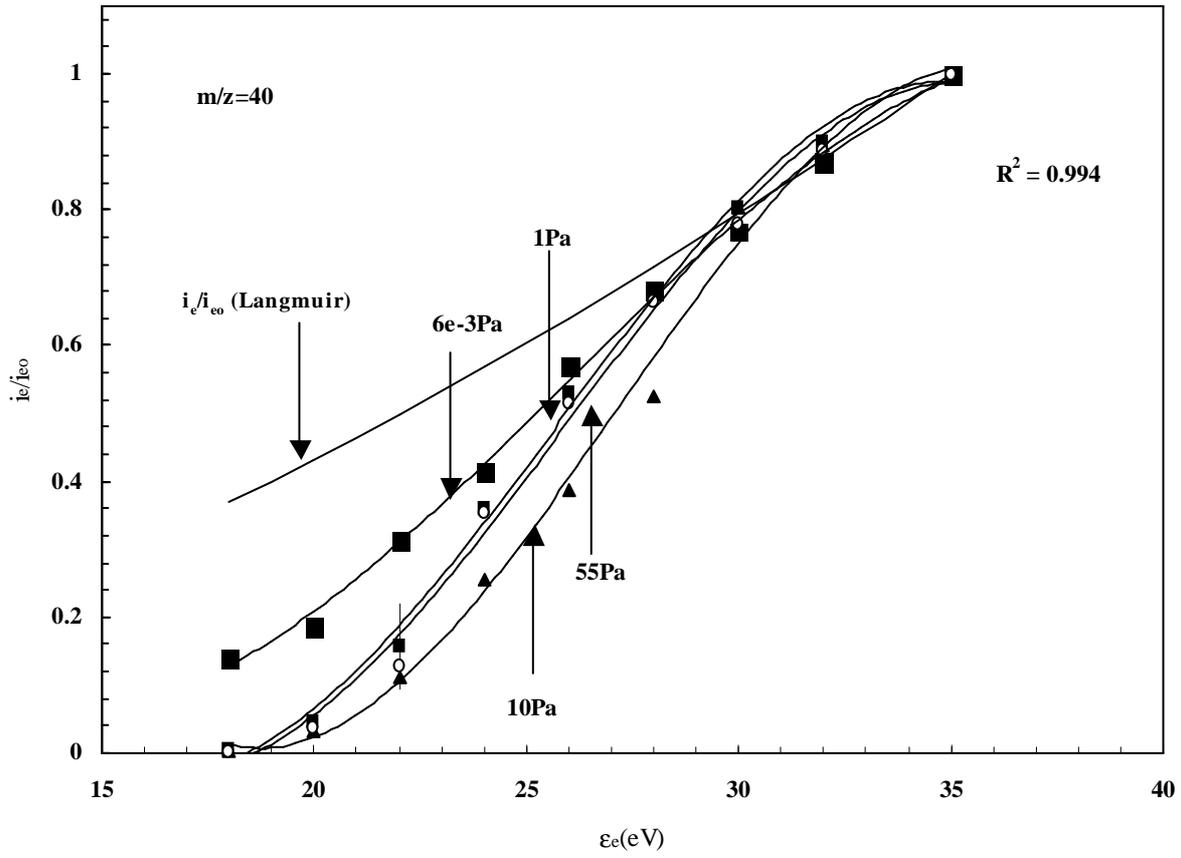


Figure III-6: Évolution de l'intensité relative du courant d'électron en fonction de l'énergie des électrons dans l'ioniseur.

La Figure III-5 montre l'évolution du facteur de transmission pour les masses $m/q=2, 16$ et 40 en fonction de l'énergie des électrons utilisée dans l'ioniseur. La valeur du facteur de transmission augmente avec l'énergie d'ionisation dès le seuil d'ionisation. Ce phénomène peut être expliqué par la variation du courant d'électrons qui pénètre dans l'ioniseur. Ce courant varie théoriquement suivant la loi de Langmuir $i_e=PU_e^{3/2}$, où P est un facteur dépendant de la géométrie de la chambre d'ionisation et U_e est le potentiel d'extraction des électrons [134-135-136]. Le courant d'électron émis par le filament augmente avec le potentiel d'extraction jusqu'à une valeur limite donnée par le courant de saturation de thermo émission, elle-même donnée par la loi de Richardson-Dushman. La figure III.6, compare l'intensité relative du courant d'électron en fonction de l'énergie des électrons dans l'ioniseur. Ces mesures ont été effectuées en suivant l'évolution du signal mesuré avec l'argon $m/q=40$ pour

plusieurs pressions dans la chambre d'analyse. Les valeurs des sections efficaces utilisées ont été mesurées par Rapp et Englander [137]. Sur la figure est reportée la courbe théorique du courant d'électron relatif calculé à partir de la loi de Langmuir. Il apparaît que le courant croît avec l'énergie des électrons et varie aussi suivant la pression. La différence entre la loi théorique de Langmuir et les résultats expérimentaux résulte probablement de la divergence du faisceau d'électron à l'entrée de la chambre d'ionisation. Une partie seulement du flux d'électrons pénètre dans la chambre, l'autre partie est réfléchi sur les parois de la fente d'entrée [135]. Cette divergence du faisceau d'électron est surtout observée à basse énergie d'électron.

c) - La section efficace est une valeur propre à l'espèce étudiée et dépend de son état d'excitation électronique ou vibrationnelle. Généralement, la valeur d'ionisation est maximum pour une énergie d'électron de 70 eV [137].

Lors de l'analyse de radicaux ou de molécules, le signal détecté est plus complexe que dans le cas précédent, pour lequel seule l'ionisation directe intervient. Il faut généralement tenir compte de tous les processus d'ionisation dissociative des molécules ou radicaux qui interviennent dans la chambre d'ionisation. L'expression de l'intensité du signal mesurée pour l'espèce i devient alors,

$$I_i = I_{i(\text{ionisation-directe})} + I_{i(\text{ionisation-dissociation})} \quad \text{III-3}$$

Le premier terme de cette égalité concerne la contribution au signal due à l'ionisation directe de l'espèce i. Le deuxième terme concerne la contribution au signal due au processus d'ionisation avec dissociation des autres espèces j plus grosses que l'espèce i.

Dans ces conditions, l'expression de l'intensité du signal mesurée devient,

$$I_i = \left[n_i \cdot \sigma_{(i+i)}(\epsilon_e) + \sum_j (n_j \cdot \sigma_{(i+j)}(\epsilon_e)) \right] \cdot T(m_i, n_i) \quad \text{III-4}$$

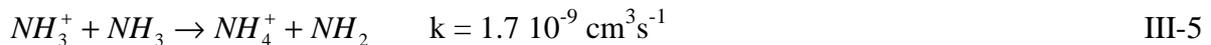
$\sigma_{(i+i)}(\epsilon_e)$ est la section efficace d'ionisation directe de l'espèce i et $\sigma_{(i+j)}(\epsilon_e)$ est la section efficace d'ionisation avec dissociation des espèces j. Pour déterminer la densité n_i de l'espèce i, il appartient alors à l'expérimentateur de trouver une procédure qui lui permet d'isoler la contribution due à l'ionisation directe de l'espèce i. Cette étape est évidemment la plus difficile

et nécessite souvent de faire preuve d'imagination.

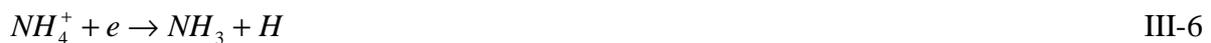
III.3.2. Analyse qualitative

L'étude que nous présentons a été réalisée en post-décharge d'un plasma micro-onde, dans le mélange gazeux Ar-N₂-H₂. Le dispositif d'analyse est présenté sur la figure II.2 (Chapitre II). Il comporte un tube d'écoulement muni en amont d'une décharge micro-onde et en aval du dispositif de détection. L'écoulement du gaz dans le tube est maintenu constant, au moyen d'un pompage Roots 70-700 m³/heure et une pompe primaire (60 m³/heure). Le diagnostic est réalisé par un spectromètre de masse dans des mélanges gazeux utilisés pour la nitruration des couches minces de molybdène. Nous avons suivi l'évolution des différentes espèces NH_x créées en décharge à 150W pour une pression de 100 Pa, en utilisant les deux énergies d'ionisation à 30 eV et 40 eV. L'hydrogène est injecté en décharge dans trois mélanges différents d'argon et d'azote : Ar-34%N₂, Ar-9%N₂ et Ar-36%N₂. L'analyse est effectuée en post-décharge, à 20 cm de la sortie de la décharge, nous suivons l'évolution de l'intensité du signal mesuré pour les différentes espèces détectées en fonction du pourcentage d'hydrogène et d'azote contenu dans le mélange ternaire. Les différentes espèces détectées sont: H, H₂, N, NH, NH₂, NH₃, H₂O (eau résiduelle), N₂, N₂H₂, O₂ et Ar. Elles sont observées respectivement pour m/q=1, 2, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 30, 32 et 40. Le pic détecté à m/q=18 est due à H₂O et pas à NH₄⁺, comme on pourrait le penser, pour les deux raisons suivantes :

D'une part, la réaction la plus probable pour obtenir NH₄⁺ en décharge est [¹³⁸]



Comme l'indique la valeur de la constante, cette réaction est efficace et est donc susceptible de produire une importante quantité d'ion ammonium. Cependant, celui-ci se recombine rapidement avec les électrons de la décharge pour donner des radicaux NH_x(x=2,3), H et H₂ selon le schéma réactionnel suivant [¹³⁹].



De ce fait, cet ion disparaît rapidement en post décharge et ne peut pas être détecté à 20 cm

au-dessus de la sortie de la décharge dans les conditions de fonctionnement utilisées (100Pa).

D'autre part, la molécule NH_4 à l'état fondamental a un temps de vie très court (0.43ns) [¹⁴⁰], en supposant qu'elle soit créée en décharge, elle ne peut pas atteindre le spectromètre de masse pour y être ionisée.

Par la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la formation en décharge des espèces majoritaires observées, qui sont la molécule NH_3 et les radicaux $\text{NH}_{x<3}$. Notre objectif est de mesurer la concentration de ces espèces (NH_x) dans les différents mélanges Ar- N_2 - H_2 et de déterminer les processus de formations mis en jeu.

III.3.3. Analyse quantitative.

La détermination de la densité relative des espèces à partir de l'intensité du signal mesurée par spectrométrie de masse, nécessite de connaître la contribution due à l'ionisation dissociative d'autres espèces que celles étudiées. Nous nous proposons de déterminer cette contribution, pour les différentes espèces impliquées.

Deux méthodes sont présentées.

La première méthode est une approche exhaustive du problème. Nous considérons l'ensemble des processus d'ionisations dissociatives mis en jeu, puis nous corrigeons le signal en utilisant les valeurs de sections efficaces proposées dans la littérature.

La deuxième méthode est une approche plus globale, à partir des sections efficaces d'ionisation directe, nous simulons la contribution due à l'ionisation directe et déduisons la part globale qui est due à l'ionisation dissociative.

Par la suite de cet exposé, nous présentons successivement ces deux méthodes en montrant les avantages et les inconvénients liés à chacune d'elles.

Première méthode de correction.

C'est la méthode qui est en principe la plus précise, mais qui se révélera la moins efficace

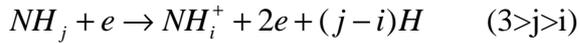
dans notre cas.

Comme nous l'avons vu précédemment, une part du signal mesuré provient des processus d'ionisations dissociatives d'espèces de masse plus importante que celle qui est étudiée.

Cette contribution au signal s'écrit,

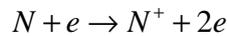
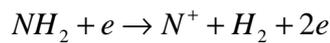
$$I_i = T_i \sum_j (\sigma_{i/j}(\epsilon_e)(NH_j)) \quad \text{III-8}$$

Où $\sigma_{i/j}(\epsilon_e)$ est la section efficace d'ionisation de l'espèce NH_j pour une énergie ϵ_e produisant l'ion NH_i⁺:

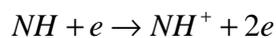


Notre travail est concentré sur l'étude des espèces majoritaires observées NH_x (x=0-3). Nous allons présenter les différents mécanismes d'ionisation produits dans l'ioniseur à partir de ces espèces, qui conduisent à la formation de chaque ion NH_x⁺.

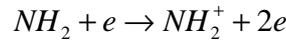
Dans le cas de l'ion N⁺:



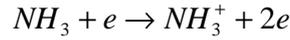
Dans le cas de NH⁺:



Dans le cas de NH₂⁺:



Dans le cas de NH₃⁺ :



Comme nous l'avons précédemment expliqué, le courant d'ion mesuré pour les différentes espèces NH_x⁺ est la somme de la part due à l'ionisation directe de NH_x et la part due à l'ionisation dissociative de l'espèce NH_y (3>y>x). Il s'écrit donc en tenant compte des différentes contributions:

Dans le cas N⁺ :

$$I_{N^+} = T_{N^+} \left\{ \begin{array}{l} \sigma(N^+ / NH_3)(\epsilon_e)(NH_3) + \sigma(N^+ / NH_2)(\epsilon_e)(NH_2) + \\ \sigma(N^+ / NH)(\epsilon_e)(NH) + \sigma(N^+ / N)(\epsilon_e)(N) \end{array} \right\}$$

Dans le cas NH⁺ :

$$I_{NH^+} = T_{NH^+} \left\{ \begin{array}{l} \sigma(NH^+ / NH_3)(\epsilon_e)(NH_3) + \sigma(NH^+ / NH_2)(\epsilon_e)(NH_2) \\ + \sigma(NH^+ / NH)(\epsilon_e)(NH) \end{array} \right\}$$

Dans le cas NH₂⁺ :

$$I_{NH_2^+} = T_{NH_2^+} \left\{ \sigma(NH_2^+ / NH_3)(\epsilon_e)(NH_3) + \sigma(NH_2^+ / NH_2)(\epsilon_e)(NH_2) \right\}$$

Dans le cas NH₃⁺ :

$$I_{NH_3^+} = T_{NH_3^+} \sigma(NH_3^+ / NH_3)(\epsilon_e)(NH_3)$$

L'équation générale pour calculer l'intensité relative du signal de l'espèce NH_x par rapport à NH₃ est la suivante :

$$\frac{I_{NH_x^+}}{I_{NH_3^+}} = \frac{T_{NH_x^+}}{T_{NH_3^+}} \frac{\sum_j (\sigma(NH_x^+ NH_j)(\epsilon_e)(NH_j))}{\sigma(NH_3^+ / NH_3)(\epsilon_e)(NH_3)}$$

Où Σ_j représente la somme des contributions dues aux espèces j qui produisent l'ion NH_x^+ par ionisation dissociative.

Considérons que le facteur de transmission reste sensiblement le même pour tous les ions (Figure III-4 et Figure III-5), nous pouvons simplifier l'expression précédente pour obtenir l'équation générale :

$$\frac{I_{NH_x^+}}{I_{NH_3^+}} = \sum A_j (NH_j) / (NH_3) \quad \text{III-9}$$

Avec : $A_j = \sigma(NH_x^+ / NH_j)(\epsilon_e) / \sigma(NH_3^+ / NH_3)(\epsilon_e)$

A partir de cette équation, il est possible de déterminer les concentrations relatives NH_2/NH_3 , NH/NH_3 et N/NH_3 , qui s'écrivent:

$$(NH_2)/(NH_3) = a_1 * \frac{I(\frac{m}{z} = 16)}{I(\frac{m}{z} = 17)} - b_1 \quad \text{III-10}$$

$$(NH)/(NH_3) = a_2 * \frac{I(\frac{m}{z} = 15)}{I(\frac{m}{z} = 17)} - b_2 * \frac{(NH_2)}{(NH_3)} - c_2 \quad \text{III-11}$$

$$(N)/(NH_3) = a_3 * \frac{I(\frac{m}{z} = 14)}{I(\frac{m}{z} = 17)} - b_3 * \frac{(NH_2)}{(NH_3)} - c_3 * \frac{(NH)}{(NH_3)} - d_3 \quad \text{III-12}$$

Avec :

$$a_1 = \sigma(NH_3^+ / NH_3) / \sigma(NH_2^+ / NH_2)$$

$$b_1 = \sigma(NH_2^+ / NH_3) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_1$$

$$a_2 = \sigma(NH_3^+ / NH_3) / \sigma(NH^+ / NH)$$

$$b_2 = \sigma(NH^+ / NH_2) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_2$$

$$c_2 = \sigma(NH^+ / NH_3) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_2$$

$$a_3 = \sigma(NH_3^+ / NH_3) / \sigma(N^+ / N)$$

$$b_3 = \sigma(N^+ / NH_2) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_3$$

$$c_3 = \sigma(N^+ / NH) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_3$$

$$d_3 = \sigma(N^+ / NH_3) / \sigma(NH_3^+ / NH_3) * a_3$$

En principe cette méthode devrait être la plus précise, car elle tient compte de tous les différents processus d'ionisation produisant chaque ion NH_x⁺ étudié. Cependant, elle nécessite la connaissance des différentes sections efficaces d'ionisation. Dans le cas des radicaux NH_x et de la molécule NH₃, ces données ont été déterminées et sont disponibles dans les publications de Tarnovsky et al [141] et Märk et al [142]. Néanmoins, ces valeurs sont déterminées avec de grandes incertitudes. Les calculs d'erreurs sur les valeurs sont typiquement de 15% dans le cas des sections efficaces d'ionisation directe et 18% pour les processus d'ionisation dissociative [141]. De telles incertitudes conduisent à des erreurs de 30% à 60% sur la valeur des coefficients a_k, b_k, c_k (k=1 à 3) et donc à de larges incertitudes sur les valeurs des concentrations relatives de radicaux NH_x. Ainsi, dans le cas du radical NH₂, l'erreur relative peut être très importante. Si on considère le cas d'un mélange comportant 45%Ar-25%N₂-30%H₂, et pour une analyse effectuée à 30eV, on obtient en utilisant les valeurs de sections efficaces de Tarnovsky [141], a₁=0.77 (+/- 31%), b₁=0.82 (+/- 66%). L'intensité mesurée pour m/q=17 est 610⁻¹⁰ (+/-17%) et pour m/q=16, elle est 3 10⁻¹⁰ (+/-17%). Dans ces conditions, l'incertitude sur le rapport des concentrations NH₂/NH₃ est de 400%. Cette incertitude dépend de la valeur de l'énergie d'ionisation utilisée et de l'intensité mesurée pour chaque espèce. Elle devient très importante lorsque la contribution de l'ionisation dissociative de NH₃ est grande, c'est-à-dire dans les mélanges gazeux contenant de fortes concentrations d'ammoniac. Cette méthode bien que rigoureuse, s'avère dans nos

conditions d'expérience, être un mauvais choix. Elle ne peut être utilisée que lorsque N_2 et H_2 sont fortement dilués dans l'argon.

Deuxième méthode de correction

Nous avons vu précédemment que l'incertitude sur la méthode de correction dépend en grande partie de l'incertitude sur les valeurs de sections efficaces données dans la littérature. Il est donc impératif d'utiliser une méthode qui limite l'utilisation de ces données. Dans des travaux ultérieurs, nous utilisons une méthode [143] qui tenait compte de l'ionisation dissociative du précurseur organométallique (Tétraméthylsilane) utilisé. Cette contribution était alors déterminée à partir de mesures effectuées lorsque la décharge était éteinte. Cependant, une telle méthode ne peut être utilisée dans le cas présent, car la principale contribution aux signaux mesurés pour les ions NH_x^+ , qui est due à des processus d'ionisation dissociative, provient de NH_3 . Cette espèce n'est pas un précurseur qui est injecté en décharge. Il est formé lorsque la décharge est allumée et seule une faible contribution due à la désorption de NH_3 apparaît lorsque la décharge est éteinte. Le faible signal détecté alors, ne peut être utilisé pour corriger le signal mesuré pour NH_x^+ , car le pic observé pour $m/q=17$ résulte aussi de l'ionisation dissociative de l'eau, qui est désorbée par les parois du dispositif en quantité souvent équivalente à celle de NH_3 . Il serait possible de déterminer la contribution due à l'ionisation dissociative de NH_3 en injectant NH_3 dans le réacteur lorsque la décharge est éteinte et en étalonnant la contribution due à l'ionisation dissociative de NH_3 dans le cas de chaque ion NH_x^+ . Cette méthode d'étalonnage, nécessite l'utilisation d'une bouteille d'ammoniac et d'un détendeur adapté à l'ammoniac. Ce qui fait des frais supplémentaires, pour seulement quelques mesures.

Nous avons préféré faire un compromis entre la première méthode, présentée au paragraphe précédant et cette méthode de calibration. A partir de l'intensité du signal mesuré pour chaque espèce en fonction de l'énergie des électrons utilisée dans l'ioniseur, nous calculons au moyen des valeurs de sections efficaces d'ionisation directe de ces radicaux, la contribution du signal due à l'ionisation directe. Puis par comparaison avec le signal mesuré nous déduisons la part due à l'ionisation dissociative. Ainsi, le signal mesuré $I(\text{NH}_x)$ pour une énergie d'électron ϵ_e est,

$$I(NH_x) = I(NH_x)_{directe} + I(NH_x)_{dissociation} = I(ref) \frac{\sigma(\epsilon_e)}{\sigma(\epsilon_0)} + I(NH_x)_{dissociation} \quad \text{III-13}$$

I(ref) est l'intensité mesurée pour le point de référence, $\sigma(\epsilon_0)$ est la section efficace d'ionisation directe à l'énergie de référence ϵ_0 , $\sigma(\epsilon_e)$ est la section efficace d'ionisation directe correspondant à l'énergie ϵ_e .

Nous faisons alors l'hypothèse que la part due à l'ionisation dissociative pour le signal de référence est nulle. Il faut donc prendre un point de référence correspondant à l'énergie d'électron la plus basse possible. Dans le cas présent, nous n'avons pas pu mesurer de signaux suffisamment précis en dessous de 25eV.

Cette méthode utilise des valeurs de section efficaces données dans la littérature avec des erreurs sur les valeurs de l'ordre de 15%. Mais ne nous considérons dans ce cas que deux valeurs de sections efficaces au lieu de deux par coefficient a_i , b_i , c_i , d_i dans le cas de la première méthode. L'incertitude totale sur la valeur de la contribution dissociative est donc moins importante. A titre d'exemple, en considérant le même cas que précédemment pour la première méthode, l'incertitude relative sur la part due à l'ionisation dissociative pour NH₂ est de 36% à 30eV au lieu de 400%.

La figure III-7 représente l'intensité mesurée pour le radical NH₂ en fonction de l'énergie des électrons dans le cas du mélange (Ar-0.7%N₂-4.7%H₂). Sur le graphique est représentée la part de l'ionisation directe calculée en utilisant les valeurs de sections efficaces proposées par Tarnovsky et al [¹⁴¹] et en utilisant comme référence le signal mesuré à 25 eV. La figure présente aussi la part due à l'ionisation dissociative déduite des deux courbes précédentes.

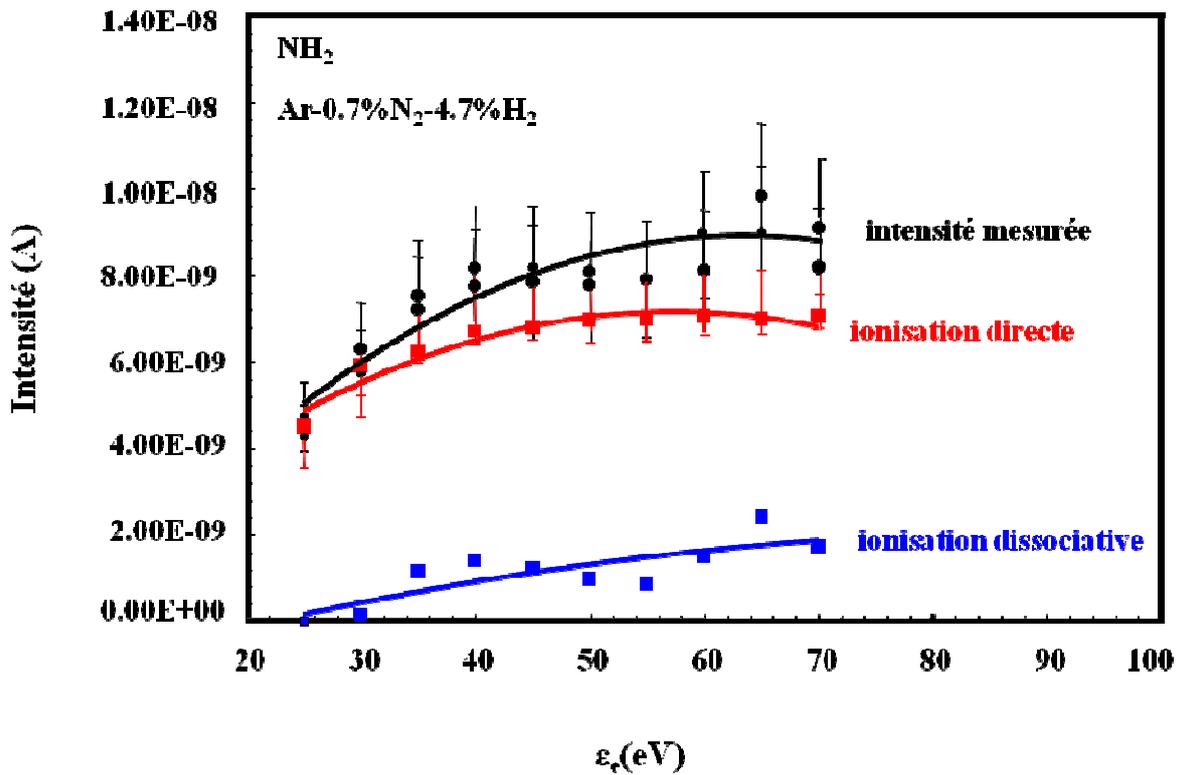


Figure III-7: Évolution de l'intensité mesurée pour NH_2 en fonction de l'énergie des électrons dans le cas du mélange (Ar-0.7% N_2 -4.7% H_2)

En procédant ainsi nous avons pu déterminer, pour chaque espèce NH_x , la contribution due à l'ionisation dissociative en fonction de l'énergie des électrons. Compte tenu des valeurs d'incertitude importantes faites sur les mesures dans le cas de NH et N , la part due à l'ionisation dissociative est dans la barre d'erreur des intensités mesurées. Elle peut donc être négligée pour ces radicaux, mais elle reste significative pour les espèces NH_3 et NH_2 . La figure III.8, montre l'évolution de la part due à l'ionisation directe pour NH_2 et NH_3 en fonction de l'énergie des électrons utilisée, pour le même mélange que précédemment (Ar-0.7% N_2 -4.7% H_2). Celle-ci reste supérieure à 70% dans tout l'intervalle d'énergie d'électron utilisé. La correction du signal est donc inférieure à 30 %.

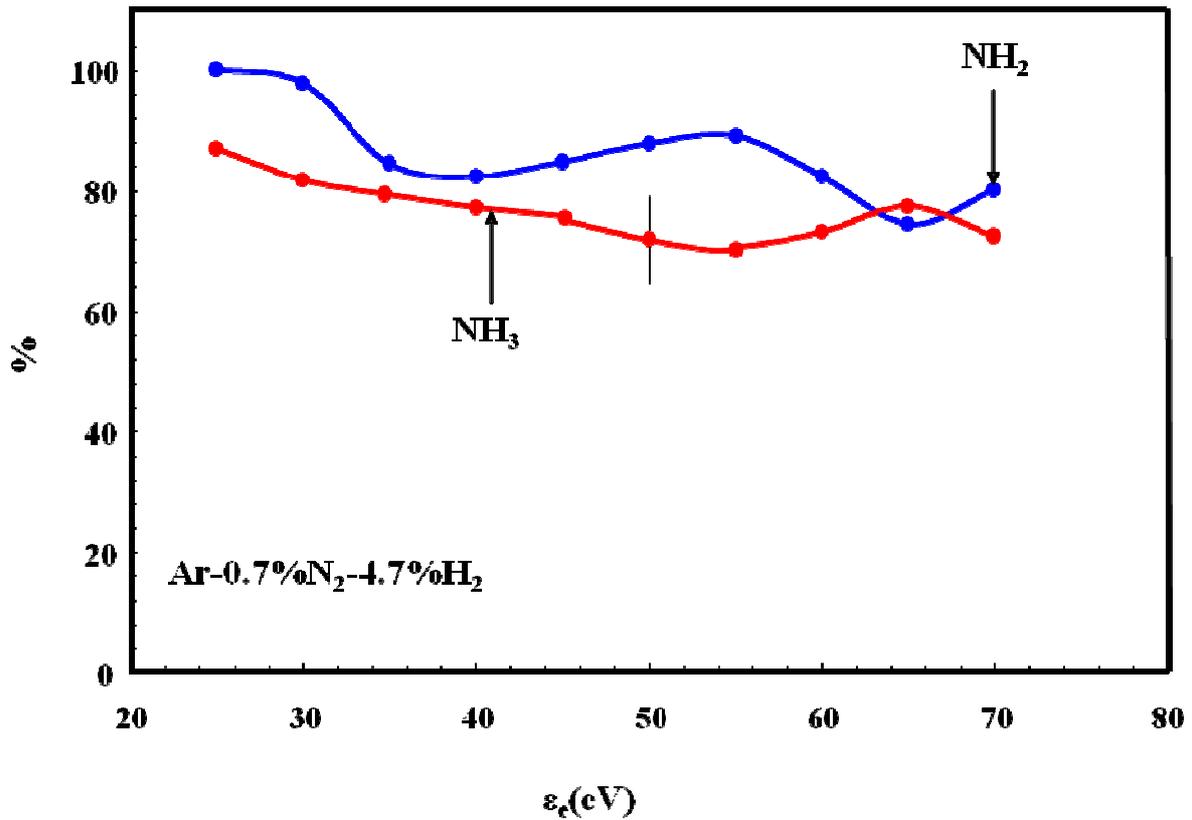


Figure III-8: Évolution de la part due à l'ionisation directe pour NH_2 et NH_3 en fonction de l'énergie des électrons.

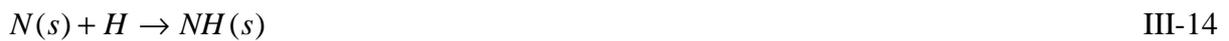
Dans le cas précis de NH_3 , nous avons observé que la différence des signaux mesurés lorsque la décharge est allumée et éteinte ($I(m/q=17)_{\text{on}} - I(m/q=17)_{\text{off}}$) permet de corriger le signal et d'obtenir directement la part du signal due à l'ionisation directe. Dans ce cas, la contribution due à l'ionisation dissociative résulte d'espèces désorbées par la paroi, principalement de l'eau ($m/q=18$).

Par la suite de ce travail, nous utiliserons donc cette nouvelle méthode pour corriger le signal de NH_2 . Le signal de NH_3 sera corrigé directement par la différence du signal mesuré lorsque la décharge est allumée puis éteinte. Pour NH^+ et N^+ , le signal est principalement dû à l'ionisation directe de NH et N , aucune correction ne sera effectuée.

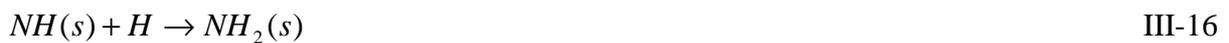
III.4. Etude en plasma Ar- N_2 - H_2

Les décharges dans N_2 , N_2-H_2 et Ar- N_2-H_2 sont utilisées pour la nitruration industrielle de matériaux ferreux et non ferreux, afin d'améliorer les propriétés mécaniques ou la résistance à la corrosion [9, 144]. Ce type de décharge trouve aussi des applications pour la nitruration de couches minces de molybdène déposées sur un substrat de silicium à basse température [145]. Le développement de ces technologies de nitruration exige la connaissance des divers processus réactifs dans le plasma et au contact de la surface. L'analyse en décharge montrent que ce type de mélanges gazeux conduit généralement à la formation des radicaux du type NH_x . Jauberteau et al [32] ont étudié les processus de création de ces radicaux $NH_{x=1,2,3}$ en post-décharge en écoulement, en utilisant des mélanges gazeux de N_2 et H_2 très dilués dans l'argon afin de former des radicaux NH_x en limitant la formation de NH_3 . A partir des travaux théoriques de Gordiets et al [146], ils ont confirmé que le processus réactif dominant de formation de l'ammoniac à basse pression est catalytique et implique la paroi du réacteur. Pour une pression de 100Pa et pour un diamètre de réacteur de 50 mm, la valeur du rapport entre la valeur du libre parcours moyen des espèces et la valeur de la distance aux parois est importante, les processus hétérogènes sont alors favorisés. Les mécanismes de réaction dominants qui sont proposés dans la littérature peuvent être simplifiés ainsi [146]:

Pour la formation de NH,



Pour la formation de NH_2 ,



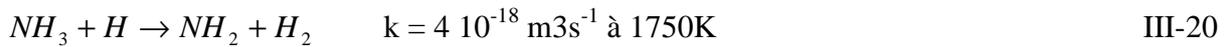
Pour la formation de NH_3 ,



Dans ces équations $NH_i(s)$ désigne l'espèce NH_i adsorbée sur la paroi. NH est formé en

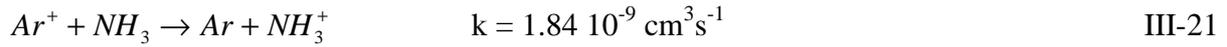
surface par réaction de N et H adsorbé (Réaction III-4-5) ou provient de la décharge. NH adsorbé NH (s) réagit avec les atomes d'hydrogène (Réaction III-6) et la molécule d'hydrogène (Réaction III-7) en écoulement en produisant NH₂ adsorbée et NH₃. Une partie du NH₂ formé en surface est désorbée, l'autre réagit avec les atomes d'hydrogène en produisant NH₃ (Réaction III-8). Dans ces processus NH₃ est supposé totalement désorbée immédiatement après sa formation en surface du tube d'écoulement et la part de NH₂ en écoulement qui s'adsorbe sur la paroi est négligée. Lorsque les processus de surface sont dominants, la part de NH₃ formé en volume gazeux est négligeable [³²] et les atomes N et H sont principalement recombinaison lors de processus réactifs de surface.

Dans le cas où les processus réactifs dominant sont homogènes, NH et NH₂ sont principalement formés par les réactions [¹³⁹],

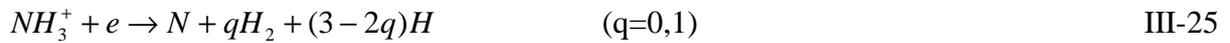
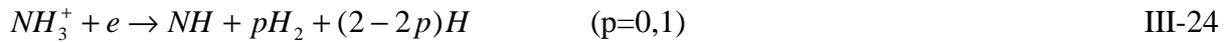


Ce dernier processus nécessite une grande énergie d'activation qui peut être apportée soit thermiquement, soit par des atomes d'hydrogène possédant une grande énergie cinétique. Dans notre cas, ce processus est probablement peu efficace pour produire NH₂. Il faut noter, que dans ce processus réactif homogène, NH₃ est aussi supposé formé en surface dans des processus hétérogènes et sa présence dans le milieu réactif en concentration suffisante implique l'intervention d'un phénomène dit de « recirculation » du gaz dans le réacteur.

Dans le mélange gazeux utilisé, l'argon joue le rôle de gaz plasmagène, il facilite la création de la décharge. Comme nous l'avons déjà mentionné, il sert aussi pour diluer les espèces réactives et éviter leur recombinaison dans le plasma. De plus, les ions Ar⁺ créés en décharge, peuvent intervenir dans le processus réactif efficace pour participer à la formation de l'hydrogène atomique (H) ou pour transférer leurs charges aux molécules NH₃, selon les réactions [¹³⁹].



Les ions moléculaires (NH_3^+) ainsi formés, se recombinaient alors en décharge avec des électrons pour donner principalement N, H, H₂ et des radicaux NH_x suivant le schéma [139].



Le plasma génère d'autres espèces ioniques NH_x^+ qui sont très réactives et ne peuvent donc pas être détectées à 20cm au-dessus de la sortie de la décharge. Toutes ces espèces ioniques, jouent probablement un rôle important lors du traitement de surface d'un matériau en plasma. Elles ne peuvent cependant pas être étudiées en post-décharge et ne font pas l'objet de ces travaux.

Par la suite de ce travail, nous présenterons les résultats d'analyse obtenus en utilisant les méthodes de corrections que nous avons déjà présentées. L'analyse est effectuée dans des mélanges gazeux utilisés pour la nitruration. L'objectif est d'établir des corrélations entre la composition du gaz et les résultats obtenus lors de traitements par nitruration.

III.4.1. Détermination de la densité de radicaux NH_x produits en plasma Ar-N₂-H₂

Nous avons suivi l'évolution de ces espèces NH_x à 150W en injectant tous les gaz en aval de la décharge. Nous considérons trois mélanges gazeux binaires Ar-32%N₂, Ar-9%N₂ et Ar-36%N₂, dans lesquels nous injectons une concentration variable d'hydrogène. Ces mélanges seront par la suite utilisés pour la nitruration. Pour les trois mélanges, le débit d'azote est fixé à 100 sccm. Dans le premier mélange le débit d'argon est de 180 sccm, dans le deuxième

mélange 1000 sccm et dans le troisième 200 sccm. Le premier et le dernier mélange sont presque équivalents. Dans le deuxième mélange, les espèces réactives sont plus diluées dans l'argon. Les processus de recombinaison des radicaux NH_x sont donc moins importants. Dans les trois mélanges binaires, la pression dans le réacteur est maintenue constante et égale à 100Pa en changeant la vitesse de rotation de la pompe Roots. L'hydrogène est injecté en aval de la décharge pour des concentrations variables comprises entre 0 à 30% du mélange total. Pour chaque espèce NH_x, la valeur du signal mesuré par spectrométrie de masse est moyennée sur 20 acquisitions successives. Nous avons suivi l'évolution du signal mesuré pour les espèces NH_x en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux précédemment cités et pour deux énergies d'ionisation 30eV et 40eV dans la chambre d'ionisation.

III.4.2. Effet de la température du plasma sur la concentration des espèces

Suivant le mélange utilisé et la teneur en hydrogène injectée dans la décharge, la température du milieu risque d'augmenter et le gaz se dilate. Il est donc nécessaire de contrôler cet effet thermique afin d'obtenir des valeurs exactes des concentrations des espèces NH_x. Sans correction, seules des valeurs relatives sont accessibles par spectrométrie de masse. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la composition du mélange sur la température du gaz, en calculant la variation du rapport des intensités du signal, mesuré pour les ions d'argon, lorsque la décharge est allumée puis éteinte. Cette méthode fut proposée par Wang et al [147]. Elle consiste à suivre l'évolution du rapport I défini comme,

$$I = \frac{I(Ar)_{(off)}}{I(Ar)_{(on)}} \quad \text{III-26}$$

$I(Ar)_{(off)}$ et $I(Ar)_{(on)}$ sont les intensités du signal mesuré pour les ions Ar⁺ lorsque la décharge est éteinte et allumée respectivement. La figure III-9 présente la variation de I en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux. L'énergie des électrons dans la chambre d'ionisation est égale à 30 eV. Il apparaît que la valeur du rapport I reste la même dans les trois mélanges étudiés, ce qui montre que la température du gaz reste constante, dans

ces mélanges, sur tout l'intervalle de $\% \text{H}_2$ étudié. Il n'est donc pas nécessaire de corriger les valeurs de densités absolues mesurées par spectrométrie de masse dans les différents mélanges gazeux.

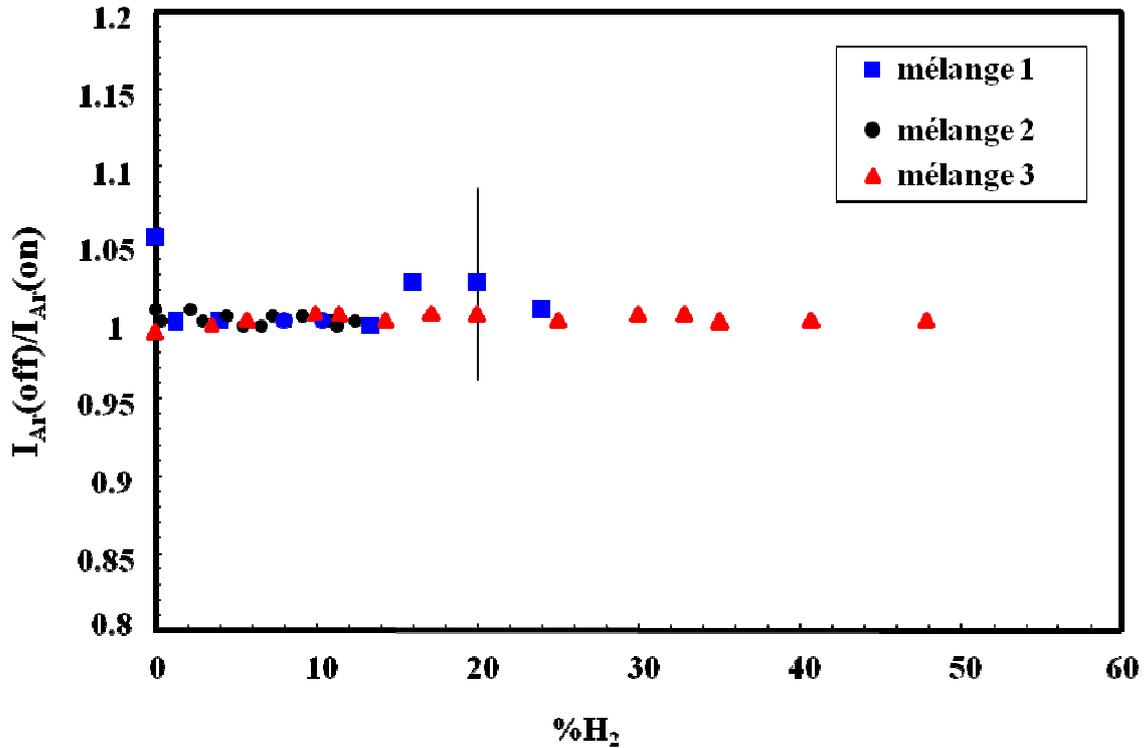


Figure III-9: Signal relatif de spectrométrie de masse $I_{\text{Ar}}(\text{off})/I_{\text{Ar}}(\text{on})$ en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges de gaz: mélange 1 (Ar-34% N_2), mélange 2 (Ar-9% N_2) et le mélange 3 (Ar-36% N_2)

III.4.3. Densité relative de NH_3/Ar

La figure III-10 représente l'évolution de la densité relative de NH_3 par rapport à la densité de l'argon en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans la décharge pour les trois mélanges binaires. L'énergie des électrons dans l'ioniseur est fixée à 30 eV. D'après les premières analyses, on constate que la densité relative de l'espèce NH_3 augmente de façon quasi identique, lorsqu'on injecte de l'hydrogène dans les trois mélanges gazeux. Quel que soit le mélange gazeux, la concentration relative d'ammoniac augmente approximativement

de façon linéaire avec la concentration d'hydrogène. Aucune saturation n'est observée dans l'intervalle de concentration en hydrogène (0 à 30%) étudié. Il faut rappeler que pour les trois mélanges, le débit d'azote est identique et donc que pour un pourcentage d'hydrogène donné, la part de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ dans le mélange total est la même. Si l'on considère les trois mélanges ternaires qui sont utilisés par la suite pour la nitruration $\text{Ar}-30\%\text{N}_2-12\%\text{H}_2$, $\text{Ar}-8\%\text{N}_2-10\%\text{H}_2$ et $\text{Ar}-25\%\text{N}_2-30\%\text{H}_2$, il apparaît clairement que pour le troisième mélange, la concentration relative de NH_3 formée par rapport à l'argon est plus importante que pour le premier mélange puis que pour le deuxième. Dans ces deux derniers mélanges, la quantité d'ammoniac formée est presque identique (légèrement supérieure pour le premier que pour le deuxième). La quantité d'hydrogène apportée dans le troisième mélange est très importante par rapport aux deux autres. Ce qui favorise la formation des espèces NH_x puis NH_3 .

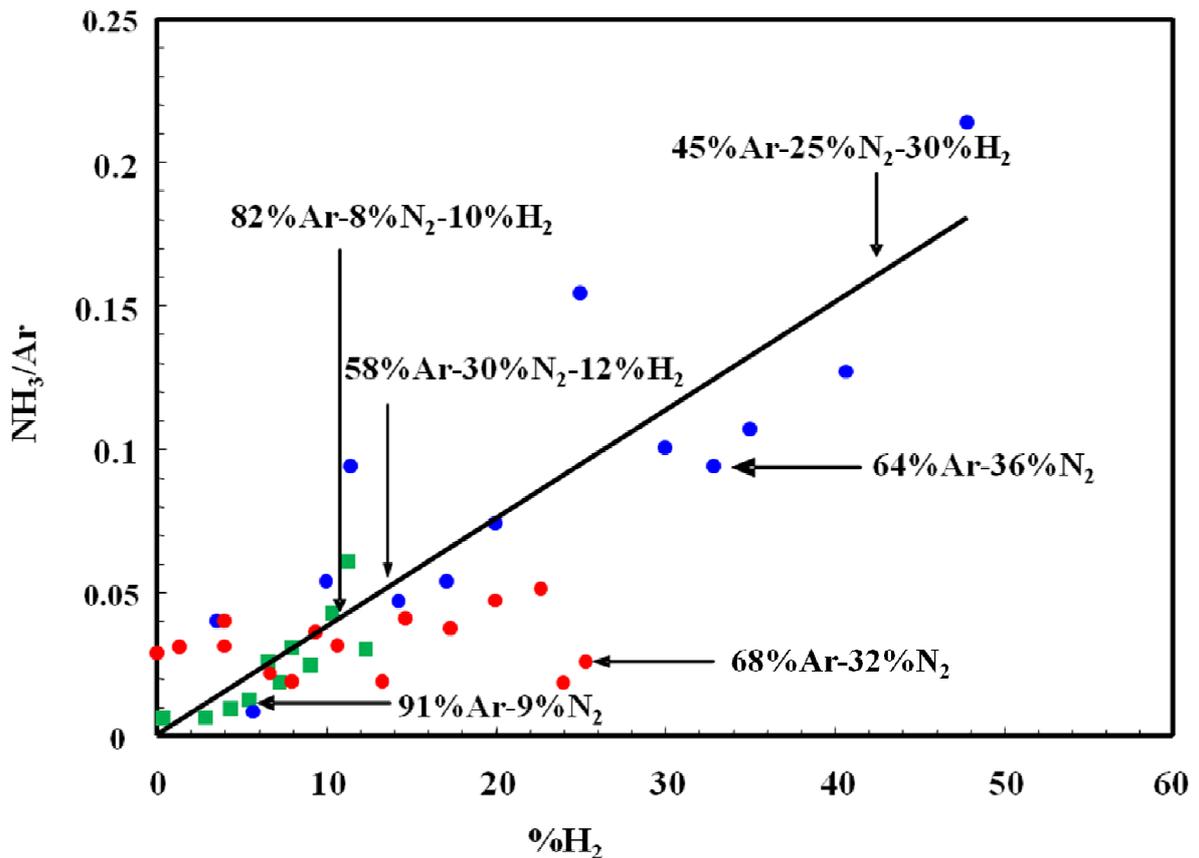


Figure III-10: Densité relative de NH_3/Ar en fonction de pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.

III.4.4. Densité relative de NH_2/NH_3

La figure III-11 représente l'évolution de la densité relative de l'espèce NH_2 par rapport à NH_3 en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux étudiés (mélange 1 : (Ar-32% N_2) ; mélange 2 : (Ar-9% N_2) et le mélange 3 : (Ar-36% N_2)). Compte tenu de la forte réactivité de NH_2 , sa densité relative varie principalement avec la dilution de N_2 et H_2 dans l'argon. Le mélange 1 qui présente le plus faible débit d'argon 180 sccm, présente aussi la plus faible densité relative de NH_2 , alors qu'elle est très importante dans le mélange 2 dont le débit d'argon est de 1000sccm. Elle atteint 80% de la concentration de NH_3 lorsque moins de 5% H_2 est injecté dans Ar-9% N_2 .

Le mélange 3 dont le débit d'argon est de 200sccm, présente un cas intermédiaire entre les deux autres. Ainsi, suivant le mélange utilisé, la concentration relative de NH_2 peut être très importante même à 20cm de la sortie de la décharge où les mesures sont effectuées.

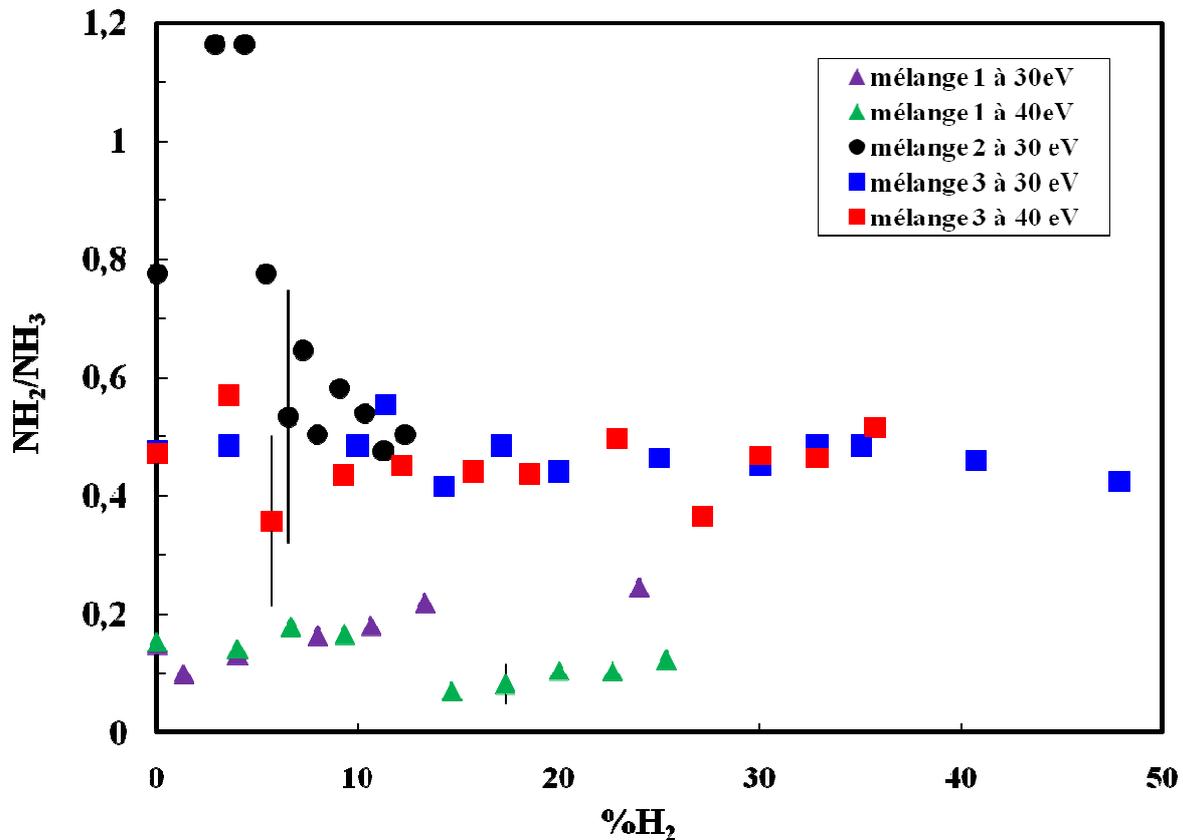


Figure III-11: Évolution de la densité relative de l'espèce NH_2/NH_3 en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux

III.4.5. Densité relative de NH/NH_3

La figure III-12 représente l'évolution de la densité relative de l'espèce NH dans les trois mélanges gazeux cités précédemment en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans la décharge. Dans les différents résultats qui sont présentés ci-dessous, la densité relative de NH est systématiquement inférieure à celle de NH_2 , d'au moins un ordre de grandeur. La production de NH reste faible et de l'ordre de 1% et 4% dans le cas du mélange 3, pour les deux énergies d'ionisation 30 et 40eV respectivement. Elle est de 1 à 2 % pour les mélanges 1 et 2. Compte tenu des incertitudes sur les mesures, il est difficile de déduire de ces résultats des tendances. Néanmoins, il apparaît que, du fait de la forte réactivité de NH en post-décharge, la densité relative de ce radical diminue légèrement lorsque la concentration en hydrogène augmente pour les trois mélanges considérés.

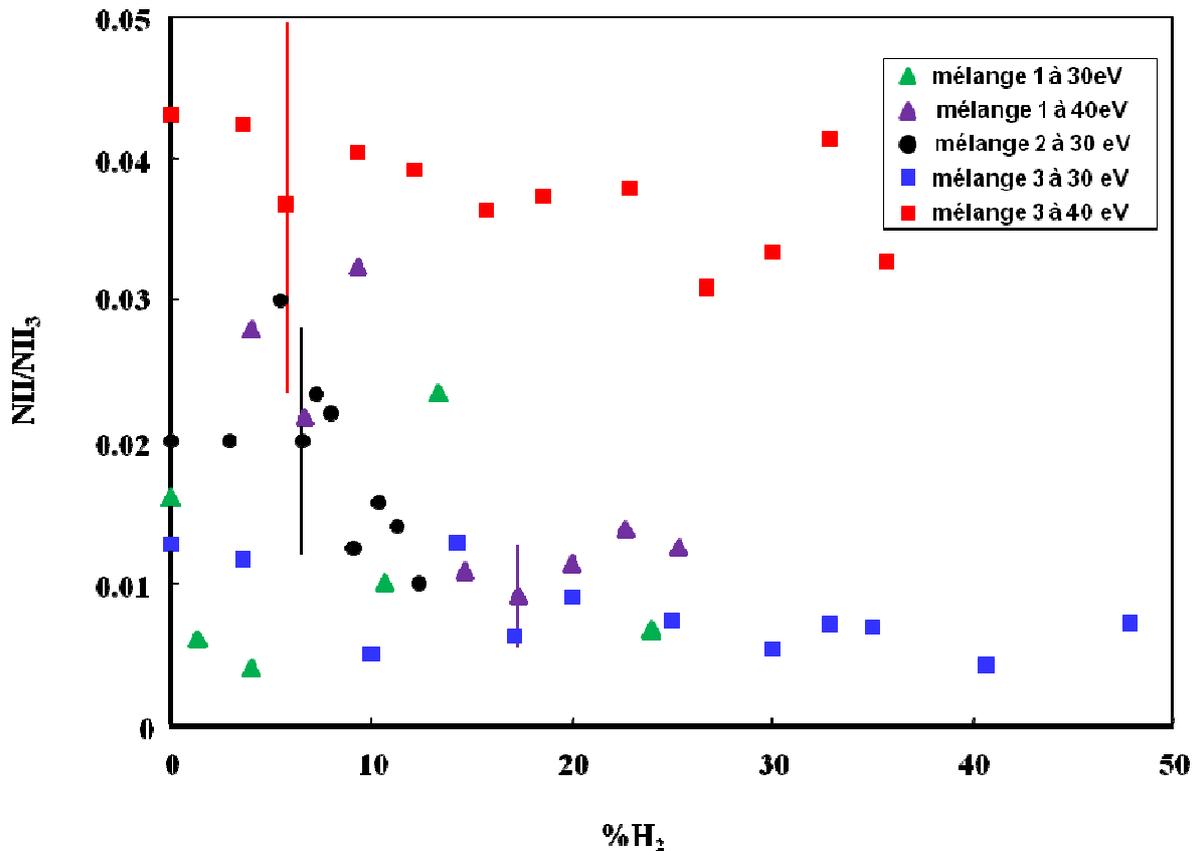


Figure III-12: Évolution de la densité relative de l'espèce NH/NH_3 en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.

III.4.6. Densité relative de N/NH_3

La figure III-13 représente l'évolution de la densité de N atomique en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans la décharge à deux énergies d'ionisation 30 et 40 eV. Les résultats sont comparables à ceux qui ont été obtenus pour NH , la densité est encore plus faible et reste systématiquement inférieure à 3%. Compte tenu des marges d'erreurs sur les valeurs mesurées, il est comme pour NH , difficile de discuter des évolutions en fonction des paramètres de décharge. La concentration en N atomique apparaît plus importante pour de faibles pourcentages d'hydrogène injectés, elle décroît rapidement avec le pourcentage d'hydrogène ajouté et reste constante au-delà de 10%. Cette évolution est plus visible dans le cas du mélange 2, qui présente la plus grande dilution d'hydrogène et d'azote dans l'argon.

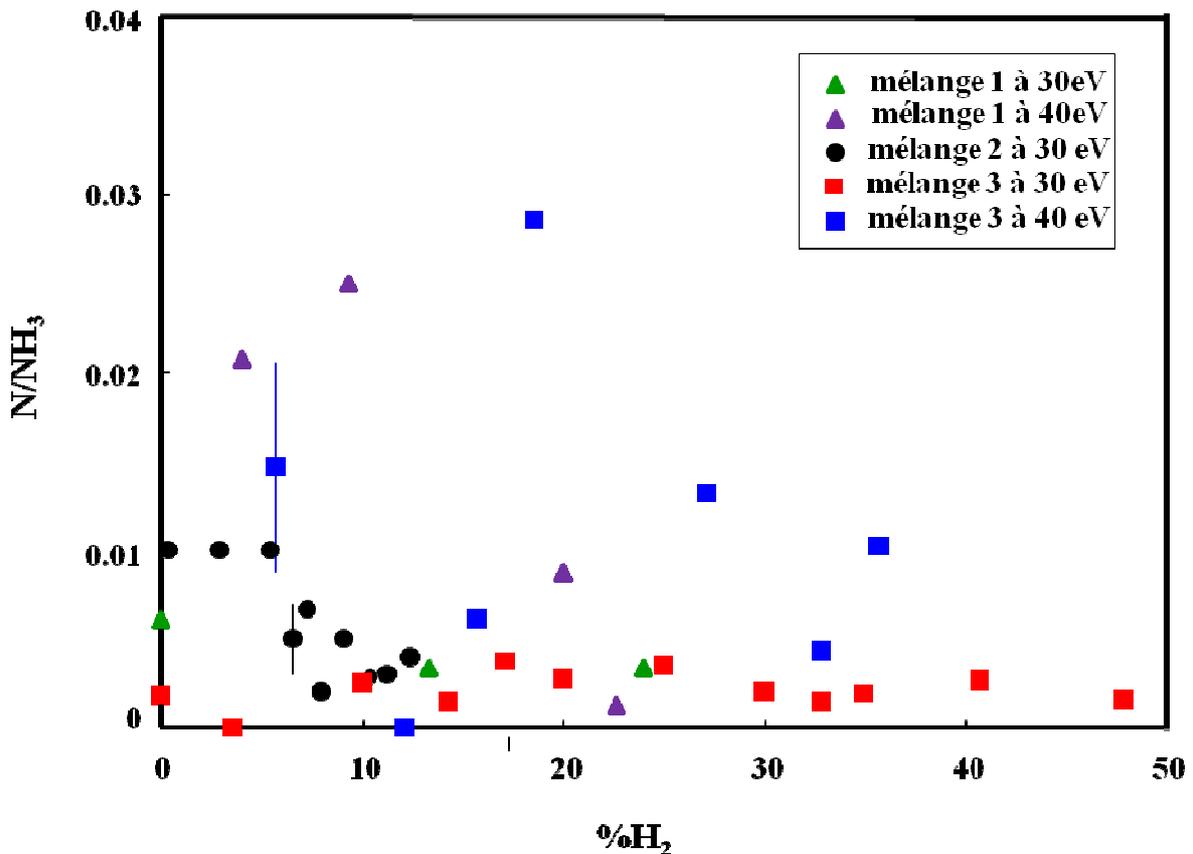


Figure III-13: Évolution de la densité de N/NH_3 en fonction du pourcentage de l'hydrogène injecté dans les trois mélanges gazeux.

III.5. Conclusion

Cette étude réalisée en post-décharge en écoulement dans des mélanges ternaires Ar- N_2 - H_2 a montré que les principales espèces produites sont des radicaux $\text{NH}_{x<3}$ et la molécule d'ammoniac. Dans notre cas (basse pression et faible diamètre de réacteur), les processus dominants de formation de l'ammoniac sont des processus hétérogènes qui furent préalablement décrits par Gordiet et al [¹⁴⁶]. Nous avons montré que suivant la composition du mélange gazeux, la concentration des différentes espèces évolue de façon significative. Ainsi, dans un mélange riche en azote et hydrogène, une importante quantité d'ammoniac est produite, la densité relative $\text{NH}_3/\text{Ar} = 15\%$ pour un mélange contenant 25% H_2 et 30% N_2 . Dans un mélange pauvre en hydrogène et azote, mais correspondant à un important débit d'argon (1000 sccm), l'effet de la dilution des espèces réactives dans un gaz inerte (l'argon) permet de préserver les radicaux NH_x en post-décharge. Il est donc possible, en utilisant différentes compositions de mélanges ternaires et différents débits de gaz, d'obtenir un mélange pauvre en ammoniac mais relativement riches en radicaux réactifs (Ar-8% N_2 -10% H_2), un mélange pauvre en ammoniac et plus pauvre en radicaux réactifs (Ar-30% N_2 -12% H_2) ou bien un mélange riche en ammoniac mais relativement pauvre en radicaux réactifs (Ar-25% N_2 -30% H_2). Ces différentes compositions gazeuses, présentées dans cette étude, ont aussi été utilisées pour la nitruration de couches de molybdène afin d'établir des corrélations entre la composition du milieu gazeux et les caractéristiques des traitements de nitruration réalisés.

Chapitre IV : Nitruration des Couches Minces de Molybdène par Plasma Micro- onde étendu

IV.1. Introduction

Au cours d'études antérieures, des films de molybdène d'épaisseur comprises entre 400 et 600 nm ont été déposés sur des substrats de Si(100) par évaporation, ils ont été chauffés jusqu'à une température de 600 °C environ et traités dans deux plasma ternaires (Ar-25%N₂-30%H₂) et (Ar-8%N₂-10%H₂) à deux distances du centre de la décharge. Les résultats obtenus par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) ont montré que l'azote diffuse jusqu'à l'interface Mo / Si et que sa concentration est constante dans toute l'épaisseur du film quelles que soient la composition du plasma et la distance du substrat par rapport au centre de la décharge. Les deux paramètres de procédé ne semblent donc pas jouer un rôle primordial sur la diffusion d'azote dans le film métallique dans ces conditions expérimentales. Le coefficient de diffusion qui a été déduit de l'application de la deuxième loi de Fick aux courbes de diffusion expérimentales est compris entre 5×10^{-10} et 5×10^{-11} cm²s⁻¹, cette valeur peut être comparée à celle qui est calculée à partir du modèle de diffusion des atomes par l'intermédiaire des interstices du réseau (modèle de Zener) qui est de l'ordre de 10^{-10} cm²s⁻¹. Le film de molybdène nitruré est constitué de grains de taille nanométrique comprise entre 20 et 30 nm et de morphologie colonnaire dans la direction de croissance. Les grains cristallisent dans la phase Mo₂N de structure quadratique dont les paramètres de réseau sont a=b=0,4182 nm et c=0,7993 nm. Plus de détails sont donnés dans [10]. Il est important de noter que dans la plupart des procédés de traitement de nitruration par plasma, le transfert d'azote dans le matériau est facilité par la pulvérisation des couches passives par les ions; oxydes, carbures qui résident à la surface du métal. Dans notre procédé, l'énergie moyenne des électrons est égale à 0,4 eV dans l'azote pur et elle est comprise entre 0,5 et 0,7 eV dans les plasmas ternaires (Ar-N₂-H₂). L'énergie des ions est peu différente de ces valeurs. La réduction des couches passives formées par les oxydes est donc principalement due aux espèces hydrogénées [10]. D'autres études antérieures ont montré que l'addition d'hydrogène dans le plasma améliore notablement le transfert d'azote dans le film de molybdène par la réduction des couches d'oxyde [57]. Dans la suite de cet exposé, le rôle de l'hydrogène sur le transfert d'azote dans les couches métalliques sera précisé et des corrélations entre la diffusion d'azote et les composés formés dans le film ainsi que la physicochimie du plasma seront établies.

Des films de molybdène très minces (100-200 nm) ont été réalisés par évaporation de molybdène sur des wafers de silicium Si (001). Ils ont ensuite été traités dans un réacteur à

plasma étendu activé par microonde (voir chapitre II). Les gaz utilisés sont l'azote pur ainsi que des mélanges binaires ou ternaires ; (Ar-N₂) (Ar-N₂-H₂). La composition, la structure ainsi que la morphologie des films métalliques sont étudiées. L'influence des paramètres du procédé comme la température du substrat, la composition du mélange de gaz, la distance entre le centre de la décharge et le substrat est aussi examinée.

IV.2. Caractéristiques des films de molybdène déposés sur Si (100)

Les films minces de molybdène sont déposés sur des wafers de silicium orientés suivant la direction (100), par évaporation de molybdène assistée par un faisceau d'électrons au laboratoire XLIM de l'Université de Limoges (voir les conditions expérimentales dans le chapitre II). L'épaisseur des films de molybdène varie entre 100 et 200 nm. La composition des films est caractérisée par spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS), leur structure est étudiée par spectrométrie Raman et par diffraction des rayons X tandis que la morphologie de leur surface est caractérisée par microscopie à forces atomiques (AFM). Ces différentes études seront réitérées dans le cas des substrats qui ont été traités.

IV.2.1. Composition des films

Les taux résiduels d'oxygène, d'azote et de carbone dans les films de molybdène sont très faibles même à proximité de la surface comme le montre la figure IV-1 [¹⁴⁸⁻¹⁴⁹]. Le taux d'oxygène est de l'ordre de 5 at % dans toute l'épaisseur du film. Les taux d'azote et de carbone sont inférieurs à cette valeur. Les signaux SNMS du molybdène et du silicium sont également représentés sur la figure IV-1.

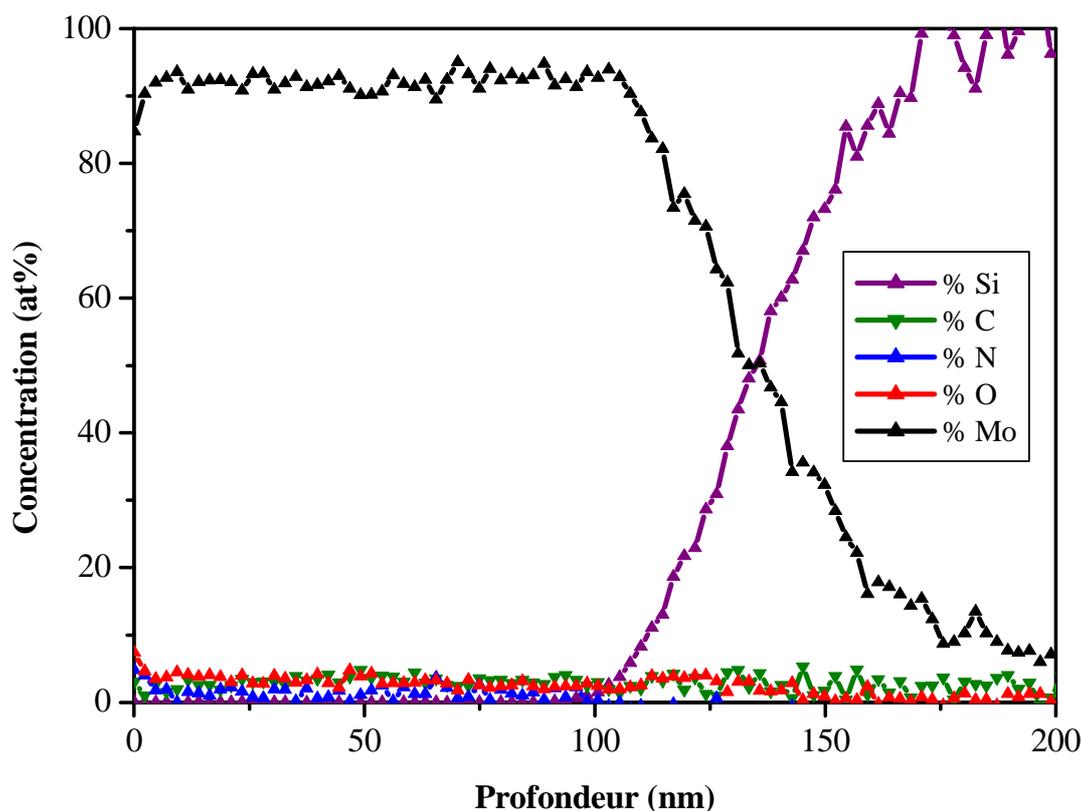


Figure IV-1: Profils SNMS des éléments : azote, oxygène, molybdène et silicium correspondant au film de molybdène déposé sur Si (100) avant le traitement de nitruration

IV.2.2. Structure des films

Le spectre Raman correspondant au film non traité montre deux larges bandes à 848 et 958 cm^{-1} qui correspondent aux fréquences caractéristiques de MoO_3 (A_g, ν_s M=O stretch et A_g, ν_s M-O) (Figure IV-2). Dans la littérature, les valeurs de ces fréquences sont plutôt égales à 823 et 996 cm^{-1} et correspondent à un oxyde bien cristallisé (monocristal ou polycristal) [150, 151, 152]. Dans notre cas, l'oxyde de molybdène qui est présent à la surface du film a une structure plutôt amorphe, ce qui aboutit à un élargissement du signal Raman. Aucune raie correspondant au substrat de Si n'est détectée.

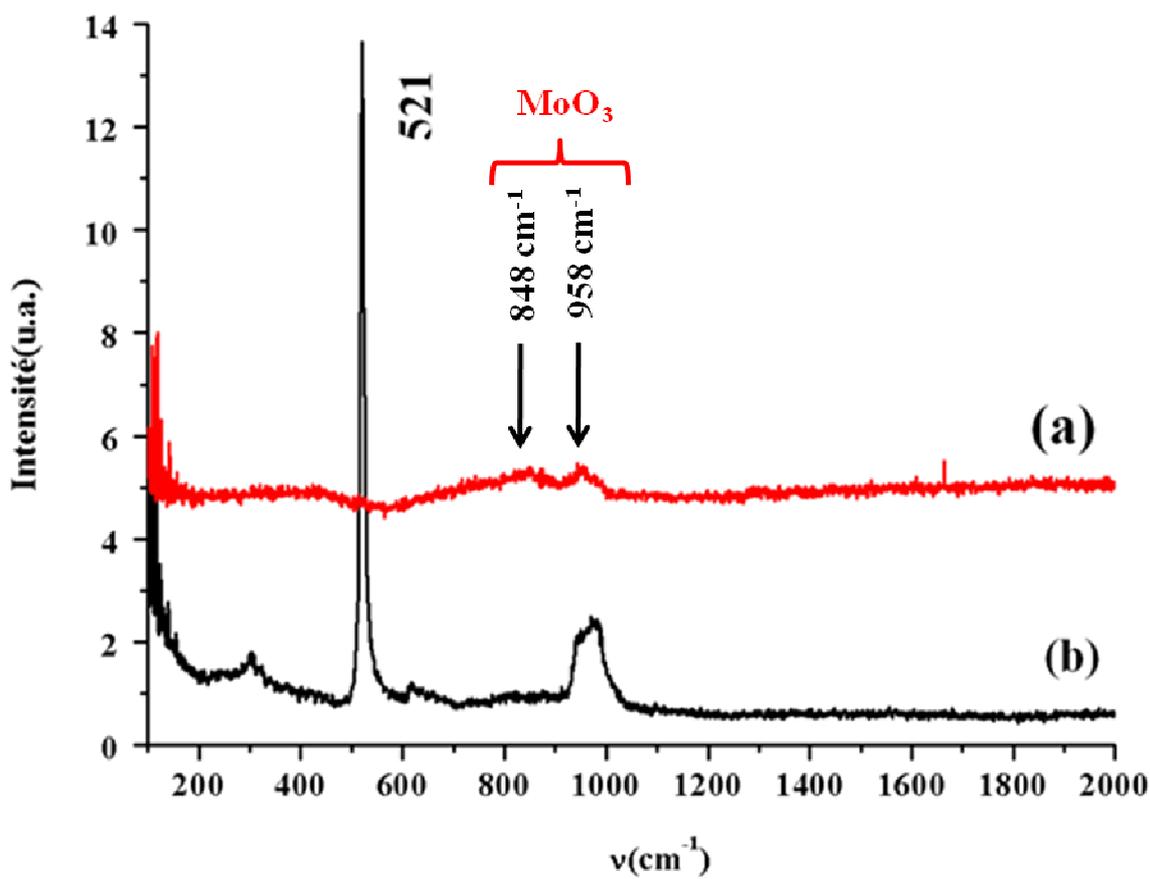


Figure IV-2: Spectre Raman du film de molybdène non traité (a) comparé à celui du substrat de Si (b)

La structure du film de molybdène a aussi été étudiée par diffraction X. Cependant l'interprétation des résultats s'avère difficile car le volume de molybdène analysé est faible par rapport à celui du silicium. La raie correspondant au support de Si orienté (100) est très intense et se situe à $2\theta = 70^\circ$ approximativement. Le spectre n'est donc pas enregistré au-delà de 60° . Néanmoins, la raie la plus intense de la phase Mo de structure CFC; Mo (110) à $2\theta = 40,5^\circ$ et Mo(200) est détectée (Figure IV-3). Les autres raies de la phase Mo ont des intensités voisines de celle du fond continu [153]. Les autres raies de faible intensité à $2\theta = 47,5^\circ, 48,5^\circ, 54,75^\circ, 56,5^\circ$, ne sont pas identifiées et pourraient correspondre à des impuretés.

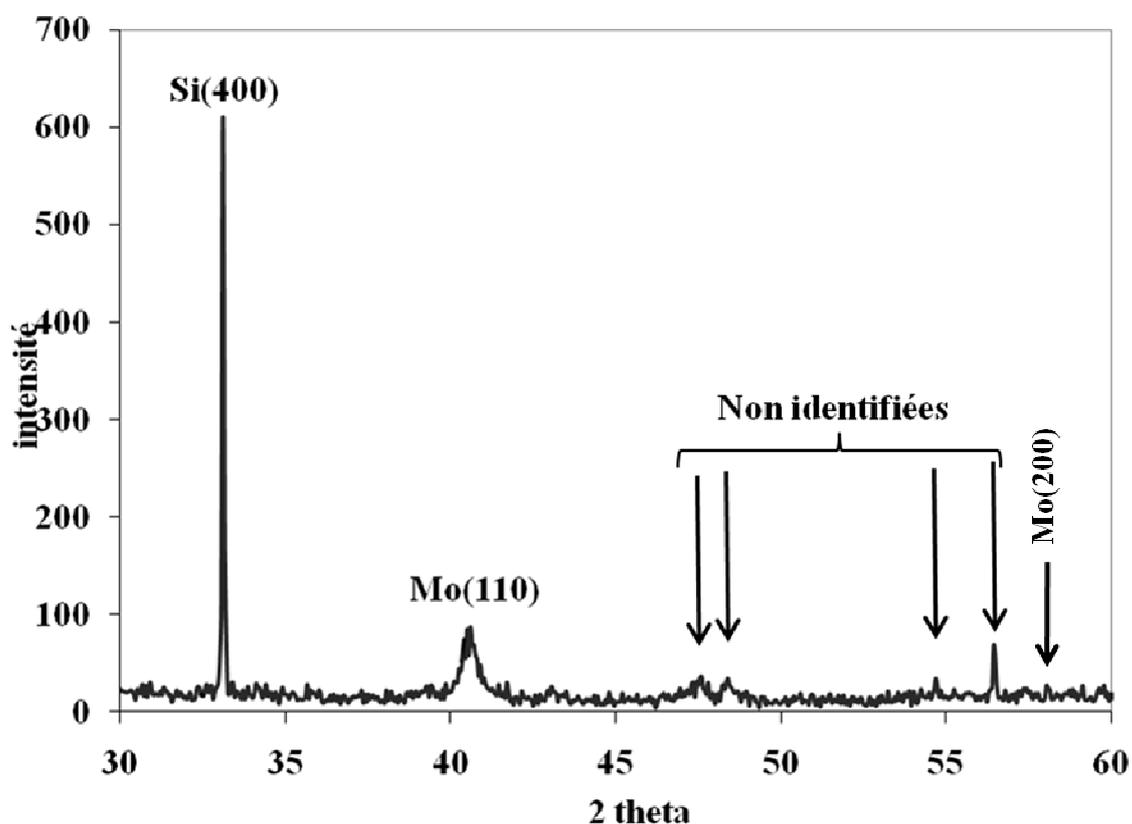


Figure IV-3: Diffraction des rayons X du film de molybdène non traité

IV.2.3. Morphologie de la surface des films

Les mesures AFM ont été effectuées sur deux morceaux de wafers de Si différents recouverts d'un film de molybdène. Les deux films ont une morphologie quasiment identique constituée de grains dont la taille varie entre 50 et 100 nm mais dont la rugosité est très différente. Les valeurs sont respectivement égales à 4,3 nm et 15,3 nm pour les films correspondant à la figure IV-4 (a) et (b) qui comprend aussi des agglomérats [148-149].

Les films qui seront comparés dans la suite de cet exposé seront découpés dans le même wafer de silicium recouvert de molybdène.

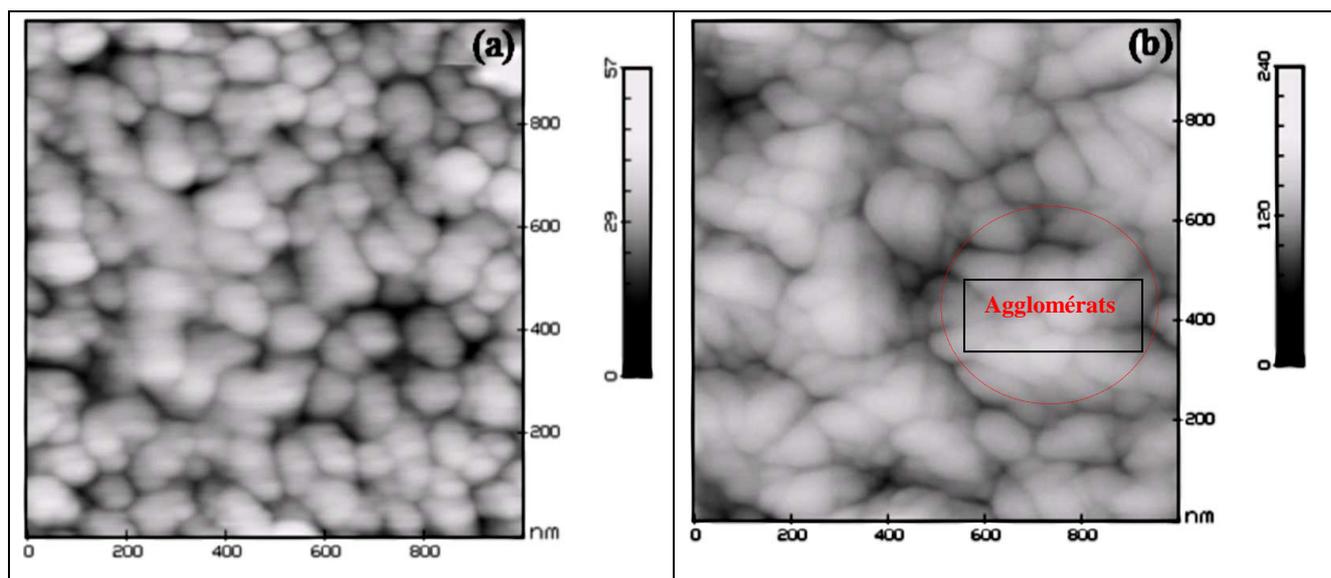


Figure IV-4: image AFM du film de molybdène non traité: (a) rugosité (4,3 nm) et (b) rugosité (15,2 nm).

En résumé, nous pouvons écrire que le taux d'azote dans le film de molybdène avant le traitement est à peine décelable et que le taux d'oxygène ne dépasse pas les 5% dans toute l'épaisseur du film, l'oxyde formé est MoO_3 de structure amorphe, le film est formé de grains de molybdène de structure cfc dont la taille varie entre 50 et 100 nm.

IV.3. Traitement dans un plasma N₂ pur à 400 °C et 600 °C

IV.3.1. Conditions expérimentales

Le tableau IV-1: représente les conditions expérimentales de nitruration

plasma	Temps (min)	Puissance micro-onde (W)	Pression (mbar)	Dcd-s (cm)	Température (°C)
100%N ₂	15	400	1	9,5	400
100%N ₂	15	400	1	15,5	400
100%N ₂	15	400	1	12,5	600

Où Dcd-s est la distance entre le centre de la décharge et le substrat

IV.3.2. Composition des films

Le film de molybdène est chauffé à une température de 400 °C et traité à deux distances du centre de la décharge à 9,5 et 15,5 cm puis analysé par SNMS (figure IV-5 et figure IV-6), respectivement). Lorsque le film de molybdène est traité à 9,5 cm du centre de la décharge, le taux d'oxygène est très important à proximité de la surface puisqu'il atteint une valeur supérieure à 20 at% jusqu'à une profondeur égale à environ 40 nm, puis il diminue rapidement jusqu'à 5 at % environ ce qui correspond à la valeur détectée dans le substrat non traité. Cette accumulation d'oxygène provient probablement de la désorption de l'oxygène et/ou de l'eau des parois du réacteur au contact avec le plasma. La présence d'oxygène dans les couches semble jouer un rôle sur la diffusion de l'azote puisque l'azote diffuse jusqu'à une profondeur de 40 nm environ seulement [148-149]. Le taux de carbone présent dans l'ensemble du film est de l'ordre de 2 at %. Lorsque le film de Mo est traité dans les mêmes conditions expérimentales mais à une distance plus grande du centre de la décharge, la diffusion de l'azote dans le film est très faible, elle se situe dans le domaine de l'incertitude expérimentale et le taux d'oxygène est quasiment similaire à celui qui a été mesuré avant le traitement. Ce résultat peut être corrélé aux caractéristiques du plasma d'azote qui est confiné au voisinage

du centre de la décharge. En effet, la valeur de la densité d'électrons qui est égale à $0,16 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ est plus faible que celle du plasma d'argon qui est comprise entre $0,5$ et $1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ [10]. Cette discussion sera approfondie ultérieurement.

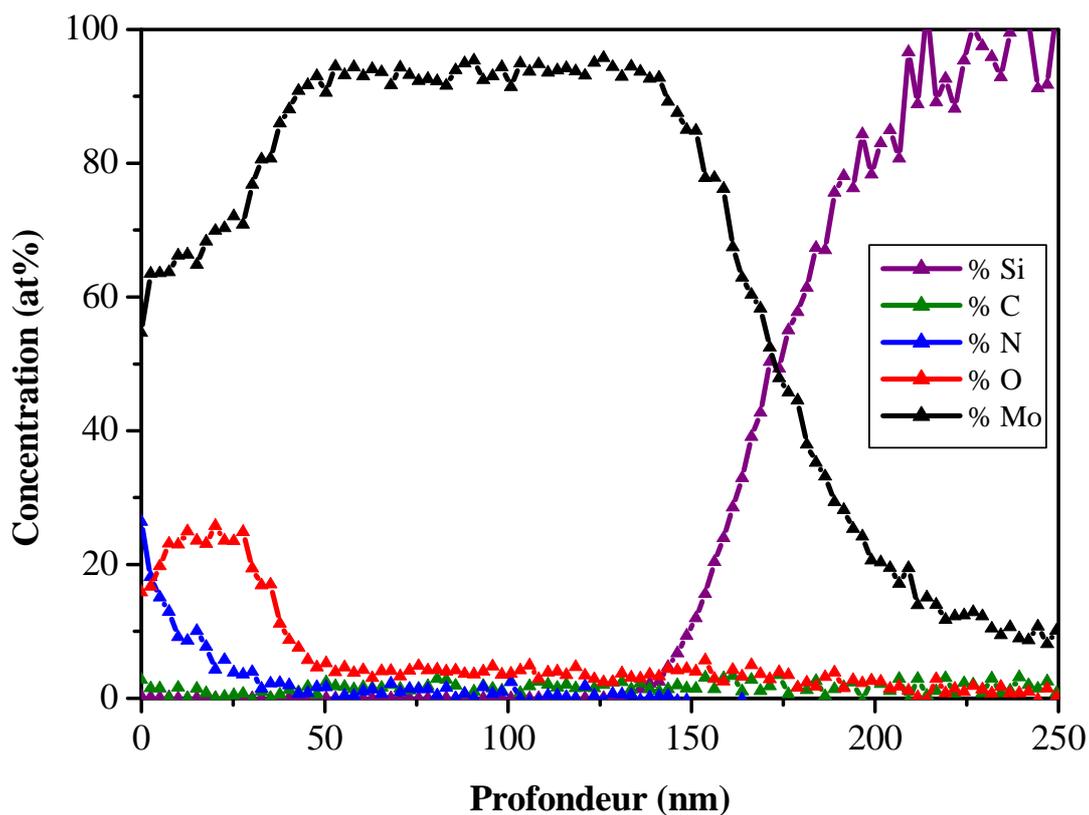


Figure IV-5: Profil de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma d'azote pur à 9,5 cm du centre de la décharge, pendant 15 minutes à une puissance microonde de 400 W et à une pression égale à 1 mbar.

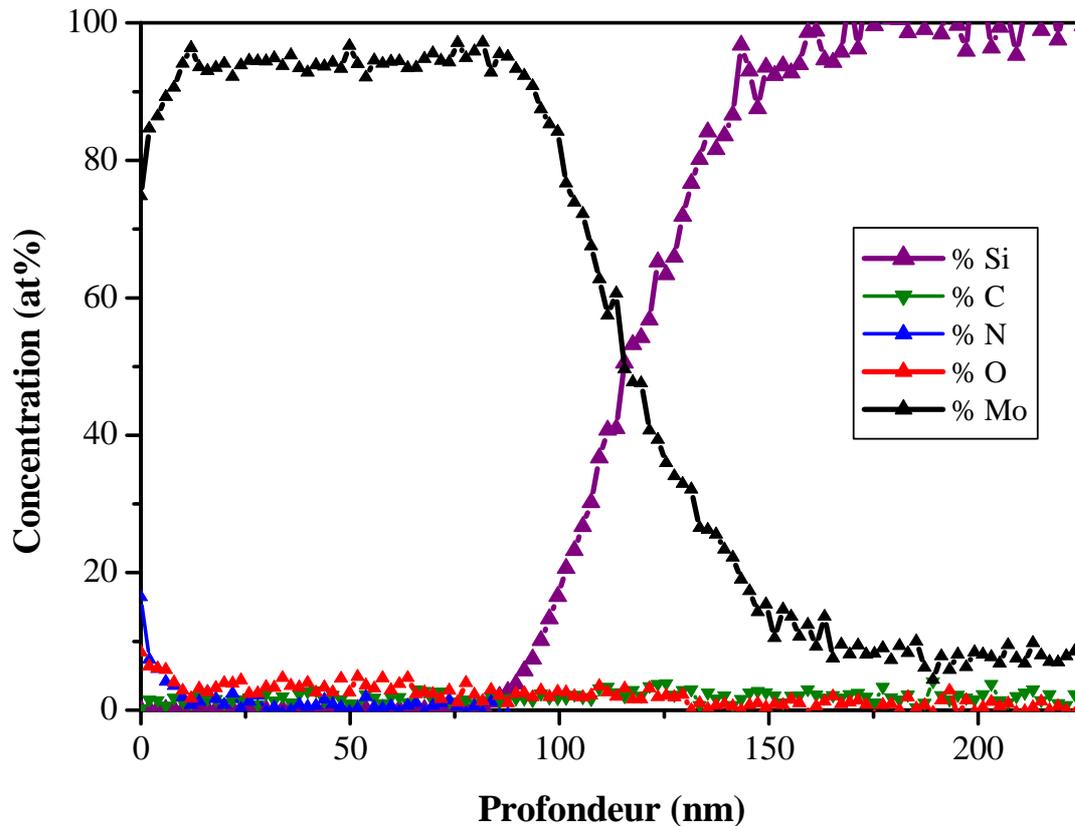


Figure IV-6 : Profil de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma d'azote pur à 15,5 cm du centre de la décharge, pendant 15 minutes à une puissance microonde de 400 W et à une pression égale à 1 mbar.

IV.3.3. Structure des films

Le spectre Raman correspondant au film de molybdène traité dans l'azote pur chauffé à 400°C et 600 °C placé à 9,5 cm et à 12,5 cm du centre de la décharge, présente à la fois des raies larges et des raies très fines (Figure IV-7). Les deux bandes larges situées à des fréquences égales à 964 et à 848 cm^{-1} correspondent à l'oxyde de molybdène résiduel MoO_3 de structure orthorhombique qui est déjà présent dans le film de molybdène avant la nitruration. Les raies très fines détectées à des fréquences égales à 199, 229, 350, 361 et 493 cm^{-1} ainsi que les bandes plus larges à 460, 570, 590 et 739 cm^{-1} correspondent à l'oxyde de molybdène MoO_2 qui cristallise dans la structure monoclinique [¹⁵², ¹⁵⁴, ¹⁵⁵]. La présence de

raies très fines montre que la phase MoO_2 est bien cristallisée contrairement à MoO_3 . La présence de MoO_2 est corrélée à l'augmentation du taux d'oxygène dans les couches du métal observée par SNMS. MoO_2 se formerait donc à partir de l'oxygène et/ou de l'eau initialement adsorbés à la surface du réacteur qui seraient transférés dans le plasma et oxyderaient la surface. Le spectre Raman montre aussi la présence de carbone de type DLC qui est détecté par les larges bandes à 1303 et 1599 cm^{-1} . Dans la littérature, ces bandes sont plutôt localisées à 1360 et 1550 cm^{-1} et correspondent respectivement à la bande D et à la bande G du carbone [156]. En raison de sa très grande sensibilité au rayonnement incident du faisceau laser, l'intensité des raies Raman du carbone de type DLC est très importante. La quantité de carbone dans le film de molybdène est donc probablement beaucoup plus faible que celle des oxydes et pourrait provenir d'un reste de carbone présent au niveau du porte-substrat [57]. Il est important aussi de noter la présence d'une bande large comprise entre 100 et 300 cm^{-1} qui ne correspond pas à un oxyde. Dans la littérature, cette bande est attribuée au nitrure de molybdène Mo_2N de structure cubique comportant des lacunes d'azote [152, 157]. En effet, les matériaux de structure hautement symétrique de type B1 comme NaCl qui cristallisent dans le système CFC n'ont pas de spectre Raman du premier ordre. Cependant l'existence de lacunes anioniques brise la symétrie de la structure, ce qui induit une relaxation des règles de sélection [157].

Le spectre Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 600°C et traité dans les mêmes conditions expérimentales comporte les mêmes caractéristiques Raman que celui obtenu à 400°C (Figure IV-7). L'oxyde de molybdène MoO_2 se forme dans le film mince de molybdène comme précédemment. Cependant le taux de carbone est plus important que dans le film chauffé à 400°C et la bande large comprise entre 100 et 300 cm^{-1} attribuée à la phase Mo_2N de structure cubique n'apparaît pas sur le spectre. D'après le diagramme d'équilibre Mo-N (voir chapitre I), c'est la phase Mo_2N de structure quadratique qui se forme à 600°C, cette phase a d'ailleurs été observée dans des films de molybdène chauffés à 600°C et traités dans des plasmas ternaires [10]. La phase cubique est stable à plus haute température. Jusqu'à présent, nous n'avons trouvé aucune phase sur le spectre Raman de Mo_2N de structure quadratique, alors que d'après les règles de sélection, cette structure devrait donner lieu à un spectre Raman du premier ordre. Il sera donc nécessaire de mener des études supplémentaires pour mieux comprendre l'origine de la bande Raman comprise entre 100 et 300 cm^{-1} .

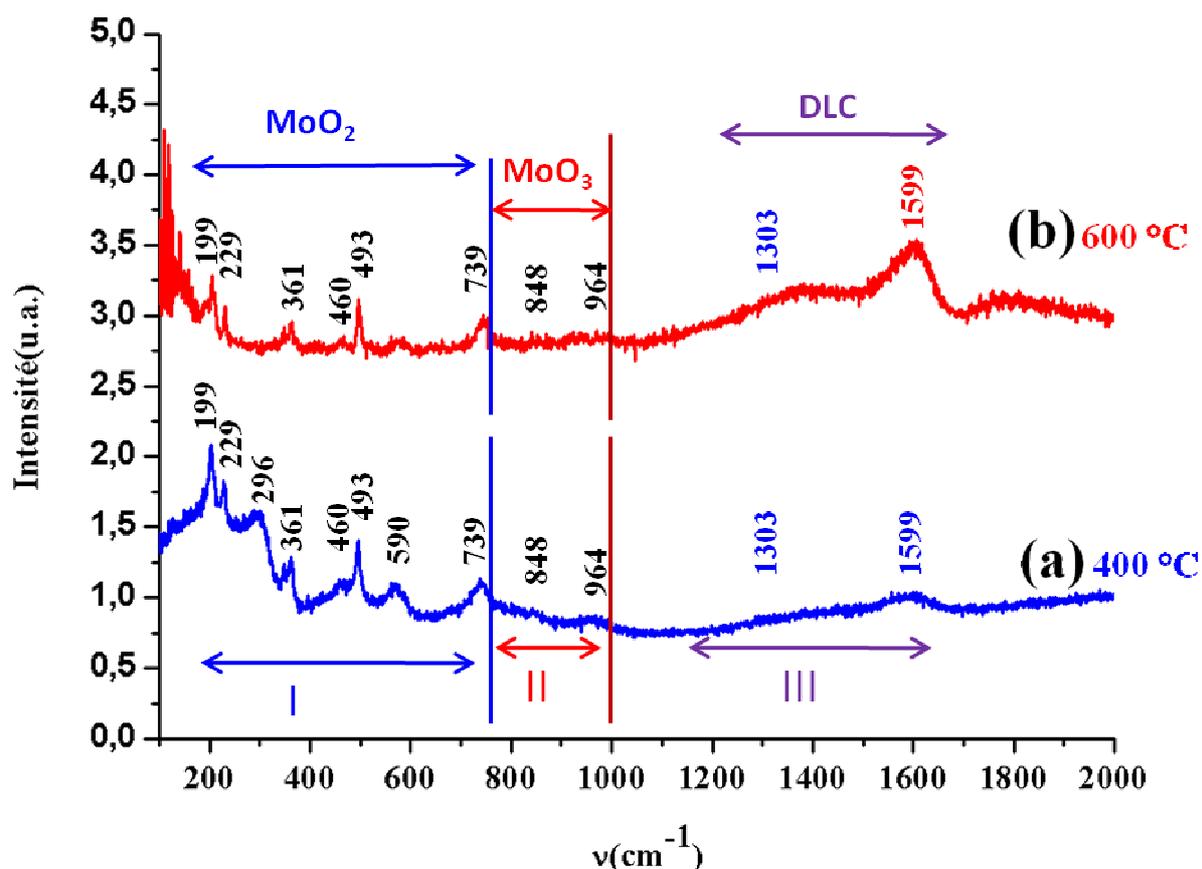


Figure IV-7: Spectres Raman correspondant au film de molybdène traité dans un plasma de N_2 pur après avoir été placé respectivement à 9,5 et 12,5 cm du centre de la décharge et chauffé respectivement à 400°C et 600°C (a) et (b).

IV.3.4. Morphologie de la surface des films

La figure IV-8 représente la morphologie de la surface du film mince de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma d'azote pur à partir du substrat de rugosité égale à 4,3 nm environ. Le cliché AFM montre que le traitement diminue légèrement la taille des grains dont les dimensions sont comprises entre 50 et 100 nm et augmente légèrement la rugosité qui est égale à 5,4 nm [148, 149].

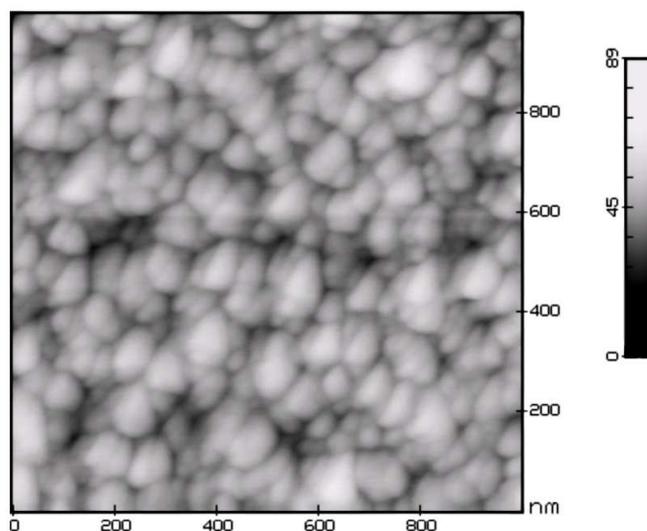


Figure IV-8: mesures AFM du film de molybdène chauffé à 400 °C et placé à 9,5 cm du centre de la décharge et traité dans un plasma d'azote pur pendant 15 minutes.

En résumé, nous pouvons écrire que le traitement des films minces de molybdène dans un plasma d'azote pur à 400 °C et à 9,5 cm du centre de la décharge entraîne une diffusion d'azote dans le film qui est faible et limitée par le taux important d'oxygène au voisinage de la surface qui atteint une valeur de 20 at.% environ. À 15,5 cm du centre de la décharge la diffusion d'azote est encore plus faible, ce qui est probablement lié aux caractéristiques du plasma d'azote qui reste confiné au voisinage du centre de la décharge. L'oxyde formé à 400 et 600 °C est l'oxyde MoO₂ de structure monoclinique très bien cristallisé. La nitruration du film de molybdène à 400 °C entrainerait la formation d'une structure Mo-N comportant des défauts. Le traitement dans un plasma d'azote pur diminue légèrement la taille des grains et augmente légèrement la rugosité.

IV.4. Traitement dans des plasmas (Ar-1%N₂) et (Ar-35%N₂) à 400 °C et 600 °C

IV.4.1. Conditions expérimentales

Les paramètres expérimentaux utilisés dans cette étude sont répertoriés dans le tableau suivant:

Tableau IV-2: Conditions expérimentales de nitruration,

plasma	Temps (min)	Puissance microonde (W)	Pression (mbar)	Dcd-s (cm)	Température (°C)
(Ar-1%N ₂)	15	400	1	9,5	400
(Ar-1%N ₂)	15	400	1	15,5	400
(Ar-35%N ₂)	15	400	1	9,5	400
(Ar-35%N ₂)	15	400	1	12,5	600

Où Dcd-s est la distance entre le centre de la décharge et le substrat

IV.4.2. Composition du film

La densité des électrons dans un plasma d'argon est comprise entre 0,5 et $1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ lorsque la puissance micro-onde est égale à 400 W et que les mesures par sonde de Langmuir sont réalisées à une dizaine de centimètres du centre de la décharge [10]. Lorsqu'on ajoute un gaz moléculaire dans l'argon tel que l'azote, la densité des électrons augmente jusqu'à un pourcentage d'azote égal à 1% puis diminue très rapidement jusqu'à 5% environ, en raison des collisions inélastiques qui se produisent entre les molécules et les électrons [57]. Pour des valeurs de pourcentage d'azote plus grandes, la densité des électrons dans le plasma diminue plus lentement. L'expansion du plasma est donc maximum lorsque le taux d'azote est égal à 1%. Lorsque les films de molybdène sont placés à 9,5 et 15,5 cm du centre de la décharge, chauffés à 400° C et traités dans un plasma (Ar-1%N₂), la diffusion d'azote dans le film est très faible et se situe dans les limites de l'incertitude expérimentale à l'instar du film de molybdène traité dans l'azote pur à 15,5 cm du centre de la décharge (Figures IV-9 et IV-10, respectivement). Le taux d'azote dans le plasma n'est probablement pas suffisant pour entraîner une diffusion d'azote conséquente dans le film de molybdène. Cependant, le taux

d'oxygène est très important dans les premières couches du film métallique placé à une distance de 15,5 cm du centre de la décharge, il atteint une valeur comprise entre 30 et 40 at % au voisinage de la surface et l'oxygène diffuse jusqu'à une profondeur égale à 25 nm environ. Il provient probablement de l'oxygène et/ou de l'eau adsorbés à la surface du réacteur. Ce résultat est probablement lié aux caractéristiques du plasma (Ar-1\%N_2) qui est plus étendu que le plasma d'azote pur, sa surface de contact avec le réacteur est donc plus grande. Le taux de carbone dans le film de molybdène est quasiment identique à celui qui est détecté avant le traitement.

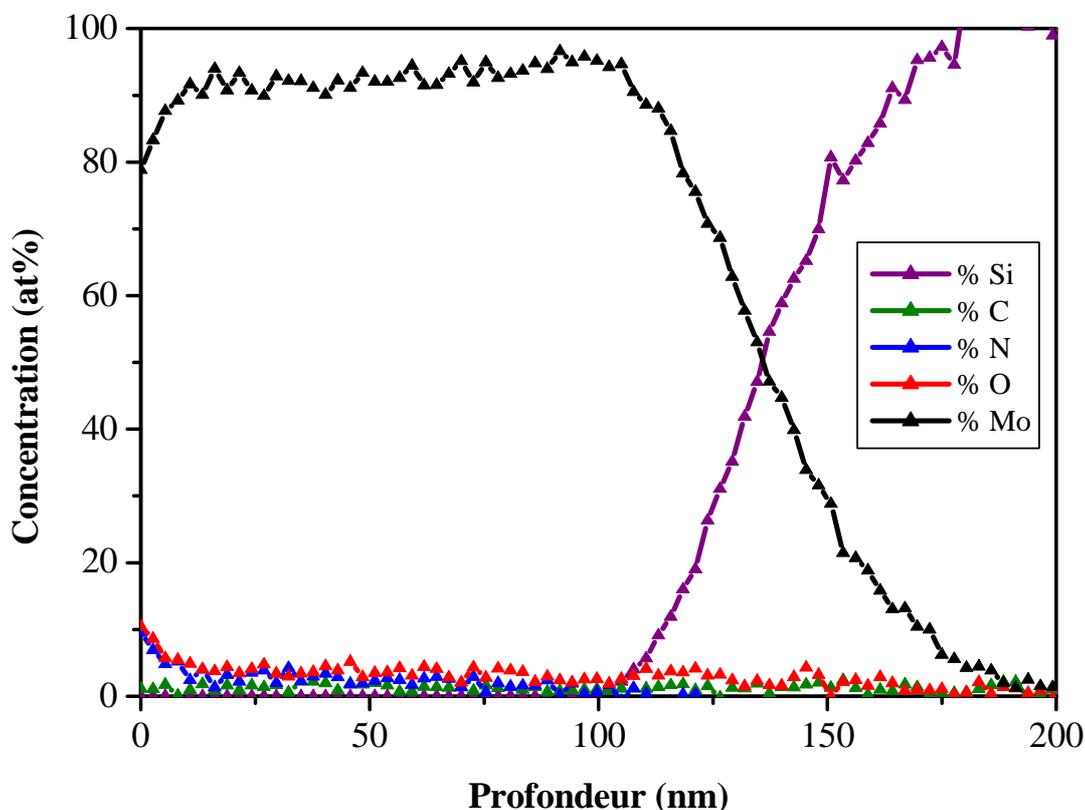


Figure IV-9: Profils de diffusion des éléments, N, C, O, Si et Mo dans le film de molybdène placé à 9,5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans un plasma (Ar-1\%N_2) pendant 15 minutes.

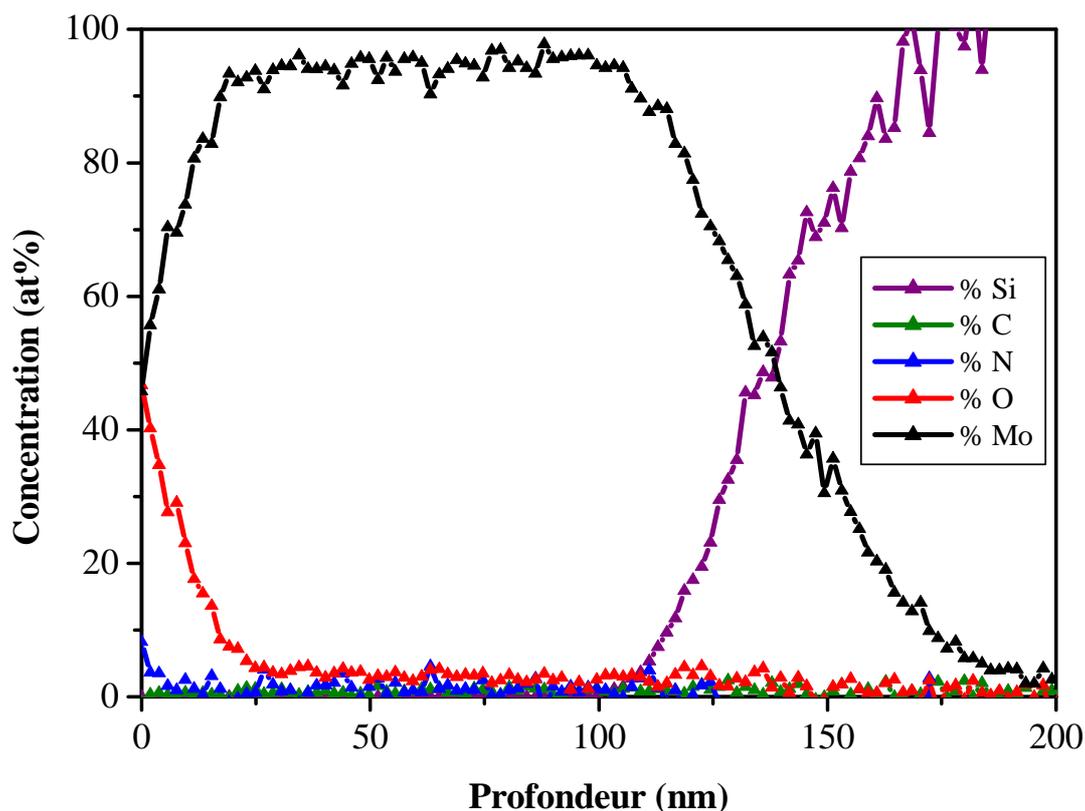


Figure IV-10: Profils de diffusion des éléments, N, C, O, Si et Mo dans le film de molybdène placé à 15,5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans un plasma (Ar-9%N₂) pendant 15 minutes.

IV.4.3. Structure des films

Contrairement au spectre Raman correspondant au film de molybdène traité dans l'azote pur, le spectre Raman correspondant au film de molybdène placé à 9,5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans le mélange binaire (Ar-1%N₂) ne comporte pas les raies caractéristiques de l'oxyde MoO₂ (Figure IV-11). Ce résultat est en accord avec les mesures SNMS qui montrent que le taux d'oxygène dans le film est très faible. L'oxygène se trouve seulement sous la forme de MoO₃ et correspond à l'oxygène résiduel présent dans le film métallique avant le traitement. Le spectre est aussi composé d'une large bande localisée autour de 300 cm⁻¹ de très faible intensité attribuée à Mo₂N de structure cubique

Le spectre Raman du film de molybdène placé à 9,5 cm du centre de la décharge, chauffé à 400 °C et traité dans un plasma binaire (Ar-35%N₂) est similaire à celui qui a été obtenu dans un plasma d'azote pur [158]. Le film est principalement formé d'oxyde MoO₂ bien cristallisé (Figure IV-11). Cependant aucune structure liée au carbone n'est enregistrée, le carbone est donc probablement pulvérisé par l'argon du plasma ou le carbone part avec l'oxygène. Les raies correspondant à MoO₃ sont aussi présentes ainsi que la bande large située autour de 300 cm⁻¹. Lorsque le film de molybdène est placé à 12,5 cm du centre de la décharge, chauffé à 600°C et traité dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, le spectre Raman est aussi composé principalement des raies caractéristiques de l'oxyde MoO₂ bien cristallisé ainsi que celles du DLC mais leurs intensités sont plus faibles que celles qui correspondent au film traité dans un plasma d'azote pur, la bande localisée autour de 300 cm⁻¹ n'apparaît pas non plus.

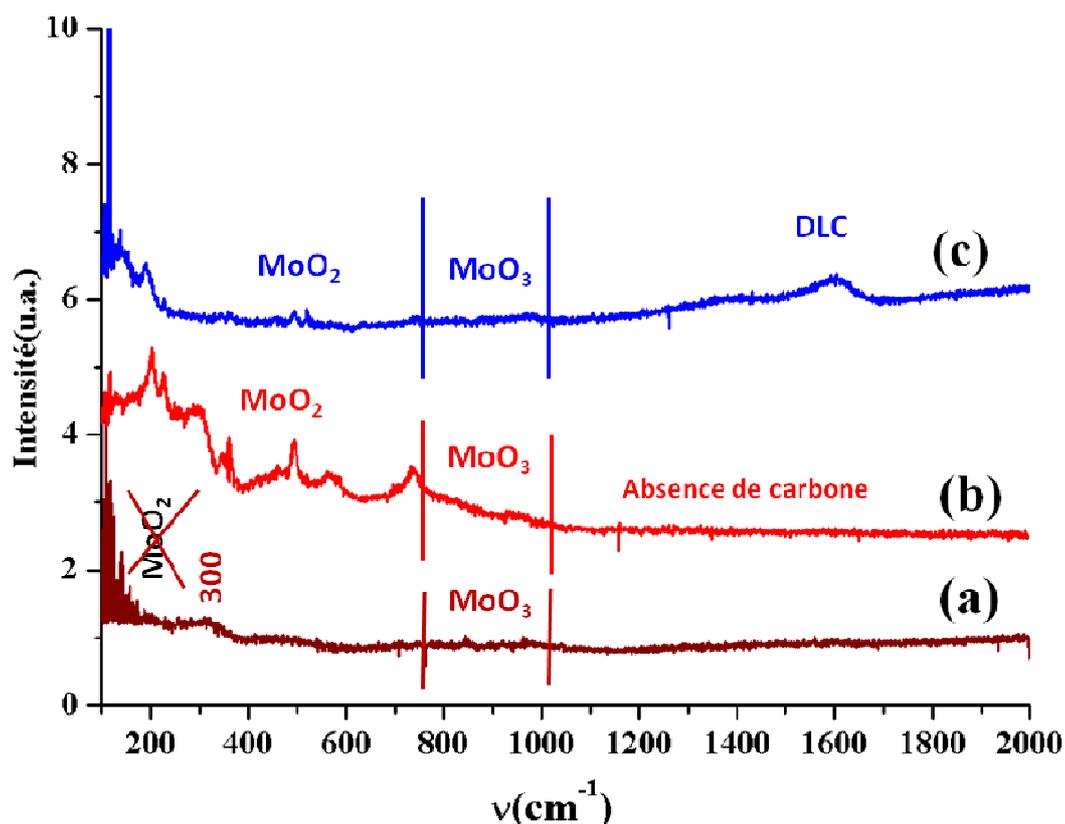


Figure IV-11 Spectres Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et respectivement exposés à des plasmas (Ar-1%N₂) et (Ar-35%N₂) à 9,5 cm du centre de la décharge (a) et (b) et chauffé à 600°C et traité dans un plasma (Ar-35%N₂) à 12,5 cm du centre de la décharge (c).

En résumé, nous pouvons écrire que la diffusion d'azote dans un plasma (Ar-1%N₂) est quasiment inexistante quelle que soit la distance entre le substrat et le centre de la décharge en raison du faible taux d'azote présent dans le plasma. L'oxygène des films se trouve seulement sous la forme de l'oxyde résiduel MoO₃. Le traitement dans un plasma (Ar-35%N₂) à 400 et 600 °C entraîne la formation de l'oxyde MoO₂ dans le film de molybdène. A 400 °C, la structure Mo-N comportant des défauts serait aussi détectée.

IV.5. Traitement dans les plasmas ternaires (Ar-25%N₂-30%H₂), (Ar-8%N₂-10%H₂) et (Ar-30%N₂-12%H₂) à 25°C, 400°C et 600 °C

IV.5.1. Préliminaires et études antérieures

La présence d'hydrogène dans les plasmas augmente très significativement la diffusion d'azote dans les films minces de molybdène. Lorsque le film de molybdène est traité à une température égale à 400°C, la diffusion dans les couches profondes est plus importante lors d'un traitement de nitruration effectué dans un plasma (Ar-25%N₂-30%H₂) que dans un plasma (Ar-35%N₂) [57, 159]. Ce résultat est corrélé à une diminution significative du taux d'oxygène présent à la surface du film métallique. Les espèces hydrogénées du plasma réduisent les oxydes résiduels qui se trouvent à la surface du film métallique et qui forment une barrière de diffusion à l'azote. Dans la plupart des procédés de traitement de surface, les ions énergétiques pulvérisent les couches passives, oxydes ou carbures ce qui permet d'activer le traitement. Dans notre procédé les énergies moyennes des électrons sont de l'ordre de 0,5 eV et celles des ions sont du même ordre de grandeur [10]. De ce fait, la réduction des couches passives est due principalement aux espèces hydrogénées. De plus, les espèces hydrogénées modifient la morphologie de la surface du film [57]. La taille des grains qui composent la surface du matériau diminue lorsque le film est chauffé à basse température et traité dans un mélange de gaz (Ar-25%N₂-30%H₂) par rapport au film non traité. La diffusion d'hydrogène dans le matériau pourrait provoquer des ruptures de liaison ce qui aboutirait à une recristallisation du matériau et donc à une augmentation de la densité des joints de grains qui constituent le chemin de diffusion préférentiel dans la plupart des matériaux. A l'opposé,

lorsque le film est traité à haute température, la taille des grains augmente. Des effets similaires sont signalés dans la littérature pour d'autres matériaux [160-161], l'hydrogène interagit avec les défauts ce qui aboutit à une fragilisation du matériau et dans le cas des matériaux ferreux, la présence d'hydrogène dans le plasma aboutit à une décarburation de l'acier.

IV.5.2. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Tableau IV-3: Paramètres expérimentaux

plasma	Temps (min)	Puissance microonde (W)	Pression (mbar)	Dcd-s (cm)	Température (°C)
Ar-25%N ₂ -30%H ₂	15	400	1	9,5	400
Ar-25%N ₂ -30%H ₂	40	400	1	9,5	400
Ar-25%N ₂ -30%H ₂	15	400	1	12,5	400
Ar-25%N ₂ -30%H ₂	15	400	1	9,5	25
Ar-25%N ₂ -30%H ₂	15	600	1	12,5	600
Ar-8%N ₂ -10%H ₂	40	400	1	9,5	400
Ar-30%N ₂ -12%H ₂	40	400	1	9,5	400

Où Dcd-s est la distance entre le centre de la décharge et le substrat

IV.5.3. Composition des films

Lorsque le film de molybdène est chauffé à 400°C et exposé au plasma ternaire (Ar-25%N₂-30%H₂) pendant 15 minutes, l'azote diffuse dans toute l'épaisseur du film jusqu'à l'interface molybdène-silicium (Figure IV-12) ce qui correspond à une valeur égale à environ 125 nm alors que la profondeur de diffusion est de 40 nm seulement dans un plasma d'azote pur [148-149]. La concentration d'azote diminue progressivement jusqu'à la valeur correspondant à sa concentration initiale. Ce résultat est probablement lié aux taux d'oxygène et de carbone qui

demeurent similaires à ceux qui sont mesurés dans le film avant le traitement. La comparaison de ce résultat avec ceux qui ont été obtenus dans le plasma d'azote pur et (Ar-N_2) permet d'affirmer que la présence des espèces hydrogénées comme les radicaux $\text{NH}_{x<3}$, H atomique... dans le plasma empêche la diffusion de l'oxygène dans le film de molybdène en réduisant les oxydes qui se forment dans le film métallique et qui sont une barrière à la diffusion de l'azote.

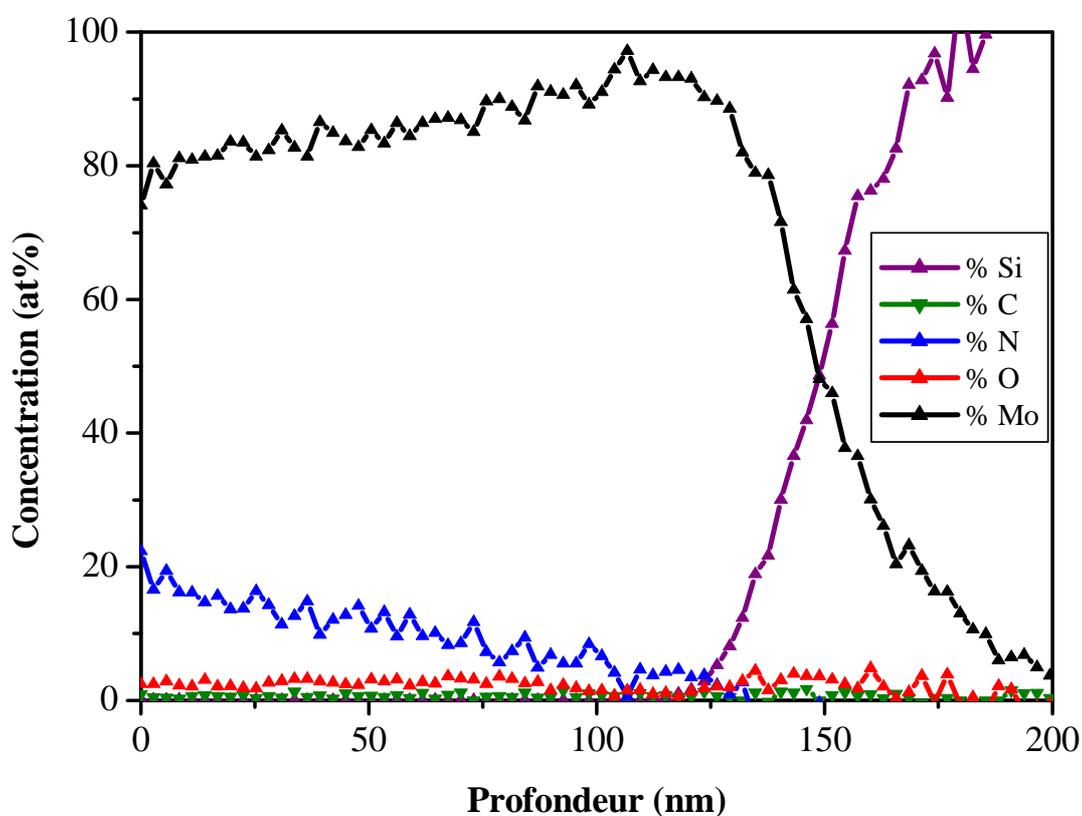


Figure IV-12: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma ($\text{Ar-25}\%\text{N}_2\text{-30}\%\text{H}_2$) pendant 15 min, à 9,5 cm du centre de la décharge.

Lorsque le traitement de nitruration est effectué pendant 40 minutes dans les mêmes conditions expérimentales, la concentration d'azote est constante et égale à 20 at % environ

dans toute l'épaisseur du film jusqu'à l'interface Mo-Si (Figure IV-13). La profondeur de diffusion de l'azote est de l'ordre de 200 nm. Les concentrations de carbone et d'oxygène sont comparables à celles qui étaient mesurées dans le film avant le traitement.

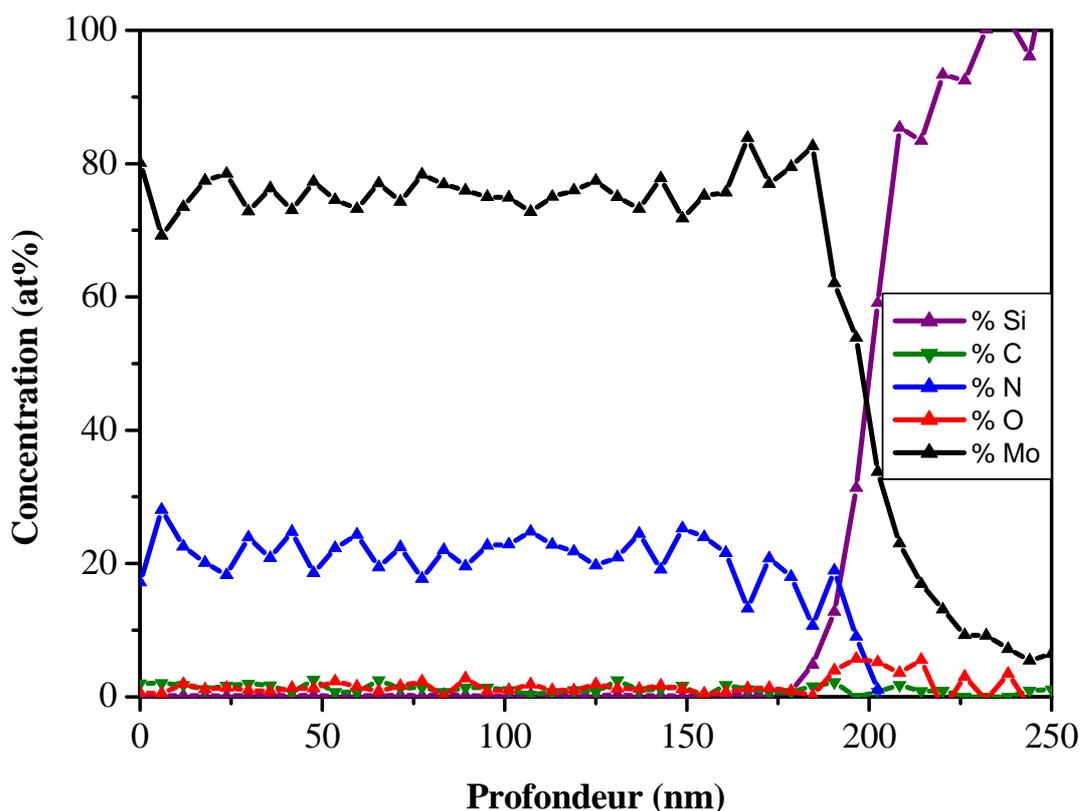


Figure IV-13: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) pendant 40 min, à 9,5 cm du centre de la décharge.

En ce qui concerne les traitements effectués à 400 °C dans les deux autres plasmas ternaires ($\text{Ar-30\%N}_2\text{-12\%H}_2$) et ($\text{Ar-8\%N}_2\text{-10\%H}_2$), les profils de diffusion d'azote ainsi que les taux d'oxygène et de carbone mesurés dans le film de molybdène sont similaires à ceux qui ont été obtenus après exposition au plasma ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) (Figures IV-14 et figure IV-15). Malgré les différences notables qui existent entre ces trois mélanges ternaires au niveau de la composition du plasma et des densités électroniques, les résultats sont identiques. Dans ces

conditions expérimentales, le processus est donc principalement contrôlé par l'action des espèces hydrogénées qui améliorent le transfert d'azote dans le film en réduisant les couches d'oxydes qui forment une barrière de diffusion. Des détails sur ce processus seront apportés ultérieurement.

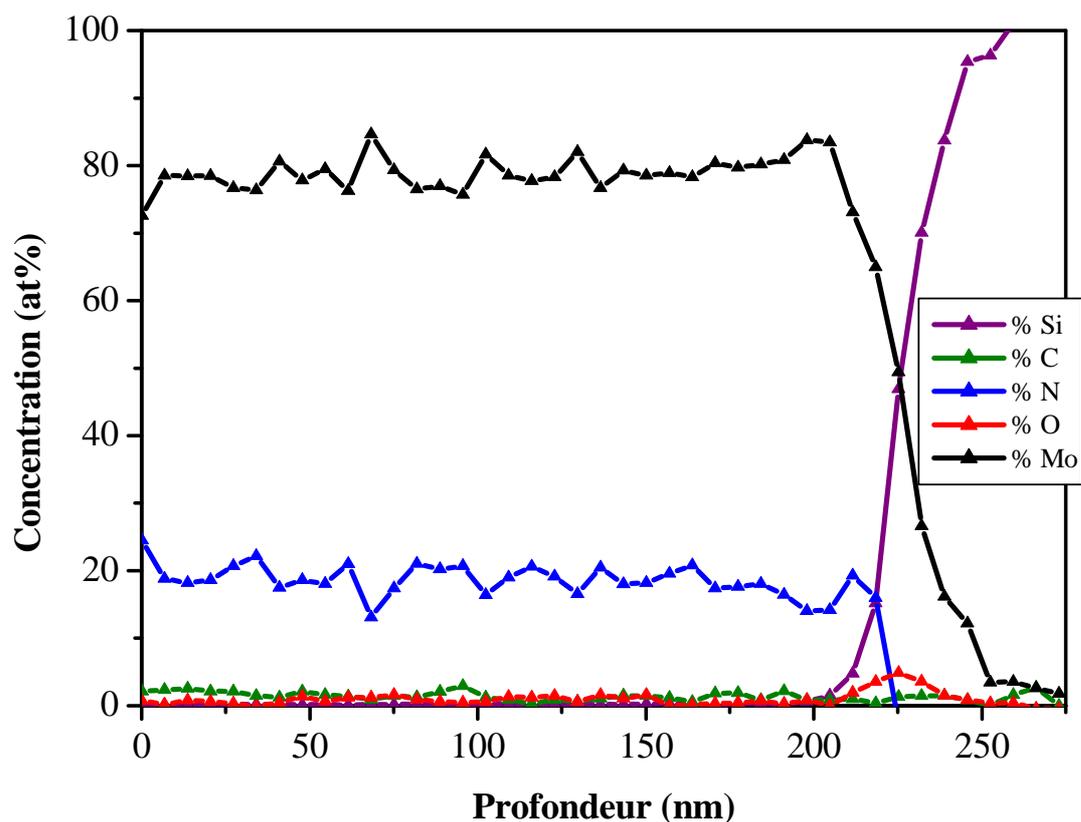


Figure IV-14: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma ($Ar-30\%N_2-12\%H_2$) pendant 40 min, à 9,5 cm du centre de la décharge.

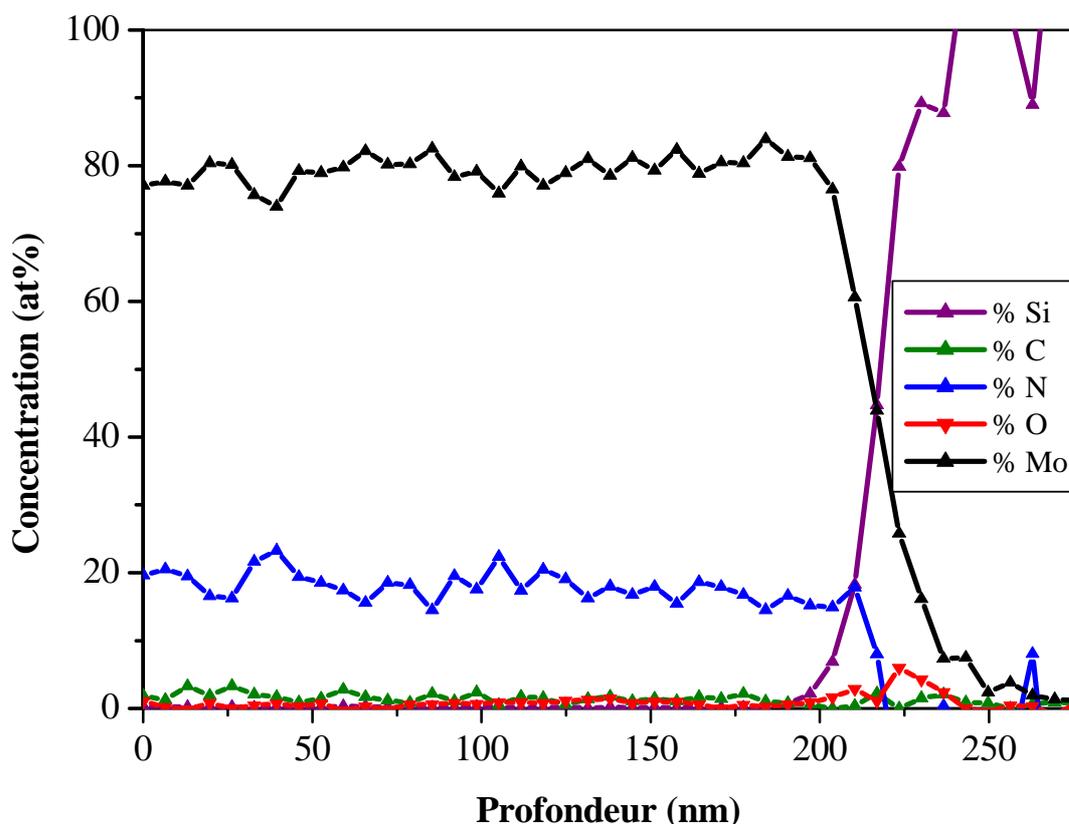


Figure IV-15: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma ($\text{Ar-8\%N}_2\text{-10\%H}_2$) pendant 40 min, à 9,5 cm du centre de la décharge.

L'influence de la position du substrat par rapport au centre de la décharge sur le transfert d'azote dans le matériau a été déterminée dans le cas où le film de molybdène est chauffé à 400°C et traité dans un plasma ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) à une distance égale à 15,5 cm du centre de la décharge pendant 40 minutes (Figure IV-16). La comparaison de ce résultat avec celui obtenu à une distance égale à 9,5 cm du centre de la décharge montre que l'azote diffuse dans toute l'épaisseur du film jusqu'à l'interface Mo-Si comme précédemment mais la concentration d'azote est légèrement plus faible que celle qui a été obtenue après un traitement effectué à 9,5 cm du centre de la décharge. De plus, les taux d'oxygène et de carbone qui sont mesurés sont un peu plus importants que précédemment, ce qui pourrait être lié à la diminution du taux d'espèces actives présentes dans les plasmas ternaires telles que les

radicaux simples $NH_{x<3}$.

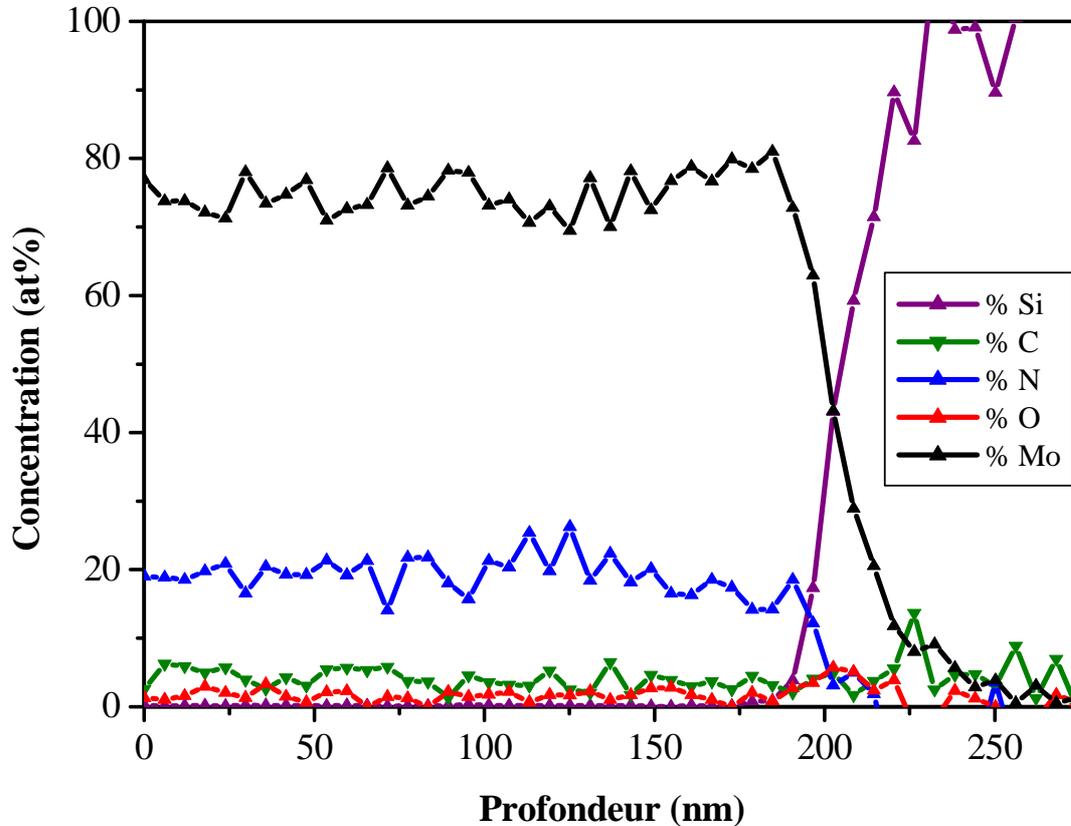


Figure IV-16: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène chauffé à 400 °C et exposé au plasma ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) pendant 40 min, à 15,5 cm du centre de la décharge.

Lorsque le film est traité dans un plasma ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) à 9,5 cm du centre de la décharge, pendant 40 minutes sans être chauffé, l'azote diffuse dans l'ensemble du film de molybdène jusqu'à l'interface Mo-Si, comme précédemment (figure IV-17). Cependant, la diminution de la température de la surface du film entraîne une réduction des processus physicochimiques qui ont lieu à la surface au contact avec les espèces hydrogénées du plasma ce qui entraîne une diminution de la concentration d'azote, les taux d'oxygène et de carbone dans le film métallique étant légèrement plus importants qu'à 400 °C. Le coefficient de diffusion calculé dans le cas d'une solution solide d'azote dans le molybdène est extrêmement faible puisqu'il est égal à $10^{-26} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25° C alors qu'il est égal à $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 400 °C

[⁵⁷]. La diffusion d'azote à température ambiante pourrait donc être due à une augmentation de la température à la surface du film liée à la formation d'eau à partir des réactions entre l'oxygène et les espèces hydrogénées du plasma qui sont fortement exothermiques et aussi par bombardement ionique lié à la gaine.

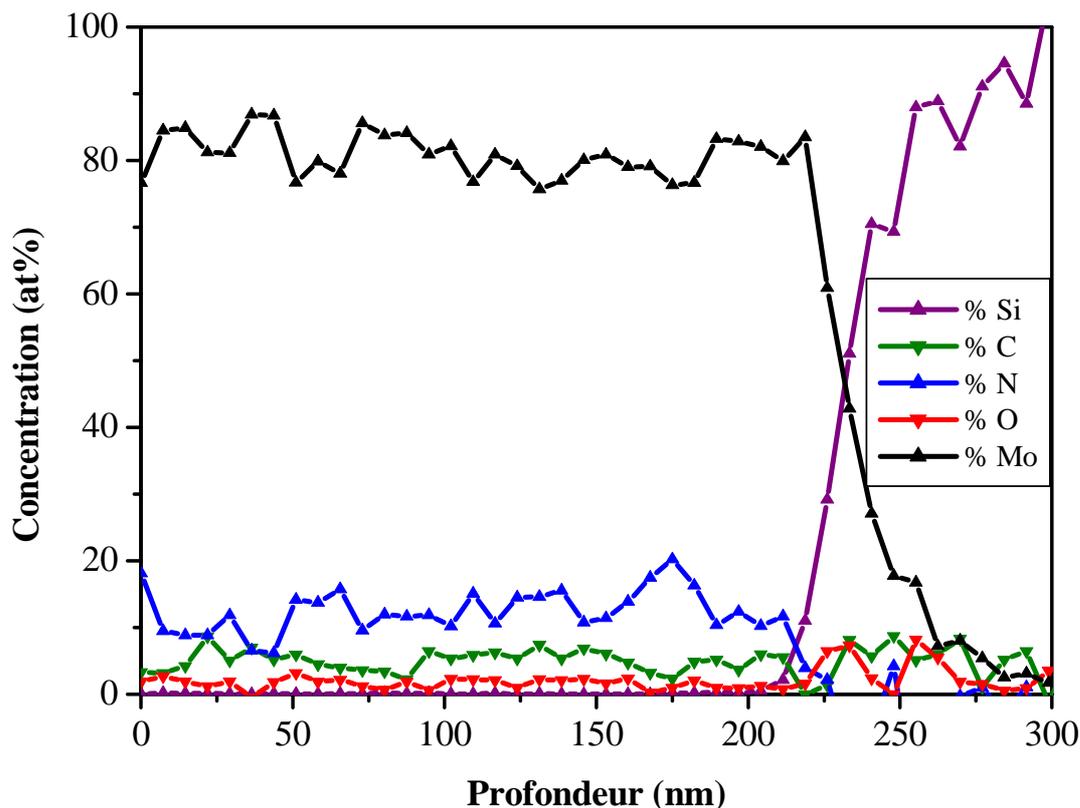


Figure IV-17: Profils de concentration des éléments, N, C, O, Si et Mo dans un film de molybdène exposé au plasma ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) pendant 40 min, à 9,5 cm du centre de la décharge à température ambiante.

IV.5.4. Structure des films

Le spectre Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans le mélange ternaire ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) pendant 15 minutes ne présente ni les raies correspondant à l'oxyde de molybdène MoO_2 ni celles attribuées au DLC comparé au spectre

du film exposé à N_2 (Figure IV-18) [152,158]. Seules les raies localisées à 848,5 et 969,1 cm^{-1} et attribuées à l'oxyde MoO_3 déjà présent à la surface du molybdène avant le traitement ainsi que la bande large positionnée autour de 300 cm^{-1} sont identifiées. Ce résultat confirme le rôle des espèces hydrogénées dans le plasma ternaire, lesquelles réduisent les oxydes de molybdène qui se forment à la surface du film métallique au cours du traitement. Le spectre Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 600°C et traité dans les mêmes conditions expérimentales est quasiment plat (Figure IV-18). Les oxydes de molybdène présents dans le film sont complètement réduits à haute température.

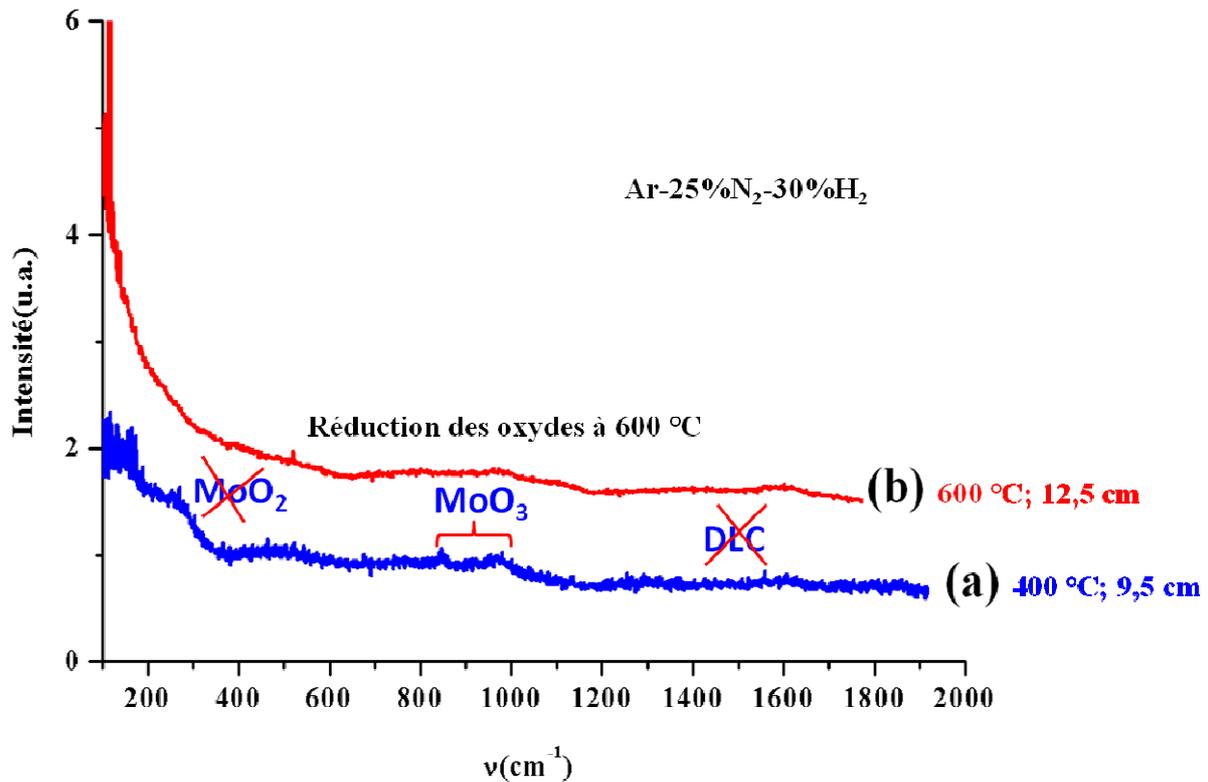


Figure IV-18: Spectres Raman correspondant au film de molybdène chauffé à 400°C et exposé à un plasma ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) à 9,5 cm du centre de la décharge (a) et chauffé à 600°C et traité dans un plasma ($Ar-25\%N_2-30\%H_2$) à 12,5 cm du centre de la décharge (b).

En ce qui concerne les mesures effectuées par rayons X, l'interprétation des résultats est difficile pour les raisons évoquées précédemment. Le film de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma (Ar-25%N₂-30%H₂) pendant une durée de 20 minutes à 9,5 cm du centre de la décharge comprend encore la phase Mo de structure cubique à faces centrées initiale puisque la raie la plus intense du molybdène pur, Mo (110) à $2\theta = 40,8^\circ$ est identifiée sur le spectre [153]. D'après le diagramme d'équilibre Mo-N (voir chapitre bibliographie), c'est la phase Mo₂N de structure quadratique qui se forme à ces températures, or la raie la plus intense à $2\theta = 37,6^\circ$ n'est pas identifiée sur le spectre (Figure IV-19) [162]. Les raies positionnées à $2\theta = 36^\circ$ et $48,5^\circ$ pourraient correspondre aux deux raies les plus intenses de la phase δ -MoN de structure hexagonale, δ -MoN (200) et (202) [163]. Cependant, cette phase semble difficile à synthétiser, le potentiel de nitruration doit être très important. Maoujoud et al. [84] ont montré que la phase δ -MoN se forme en présence de NH₃ au bout de 2 heures de traitement à des températures comprises entre 723 et 1073 K. De plus, la raie à $2\theta = 48,5^\circ$ est mélangée à celle d'une impureté qui est déjà présente avant le traitement. Les autres raies à $2\theta = 39,5^\circ$ et $43,2^\circ$ pourraient correspondre respectivement aux raies (103) et (200) de la phase β -Mo₂N, ce qui est peu probable puisque la raie d'intensité maximum correspondant à cette phase n'est pas présente sur le spectre. Il est donc peu probable que les phases β -Mo₂N et δ -MoN se forment dans ces conditions expérimentales mais plutôt des phases mixtes ou comportant des défauts. Des études supplémentaires seront effectuées sur des films de molybdène d'épaisseur plus grande afin d'éclaircir ces résultats.

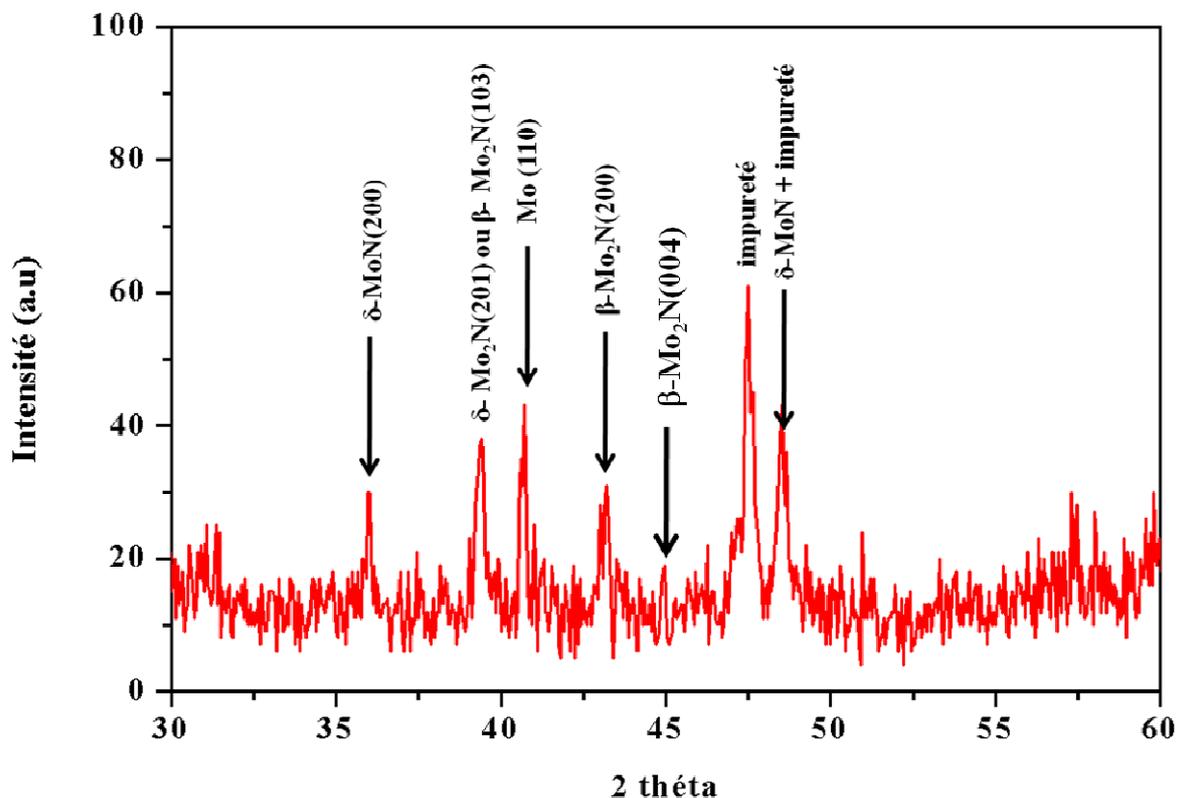


Figure IV-19: Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 400°C et traité dans un plasma (Ar-25%N₂-30%H₂) pendant 20 minutes, dans les conditions suivantes: pression=1mbar, puissance micro-onde = 400W et à 9,5 cm de la sortie de la décharge.

Le diagramme de diffraction de rayon X du film de molybdène chauffé à 600°C et exposé à un mélange de gaz (Ar-25%N₂-30%H₂) à 12,5 cm du centre de la décharge est très différent du précédent ; il montre essentiellement la formation de la phase β -Mo₂N de structure quadratique, la raie positionnée à $2\theta = 37,75^\circ$ correspond à la raie la plus intense β -Mo₂N (112) (Figure IV-20) [162] ce qui est conforme aux résultats antérieurs [10]. Les raies β -Mo₂N (103) et (200) ainsi que la raie la plus intense de la phase du molybdène pur Mo(110) sont respectivement positionnées à $2\theta = 39,3^\circ$; $2\theta = 43,12^\circ$ et $2\theta = 40,09^\circ$.

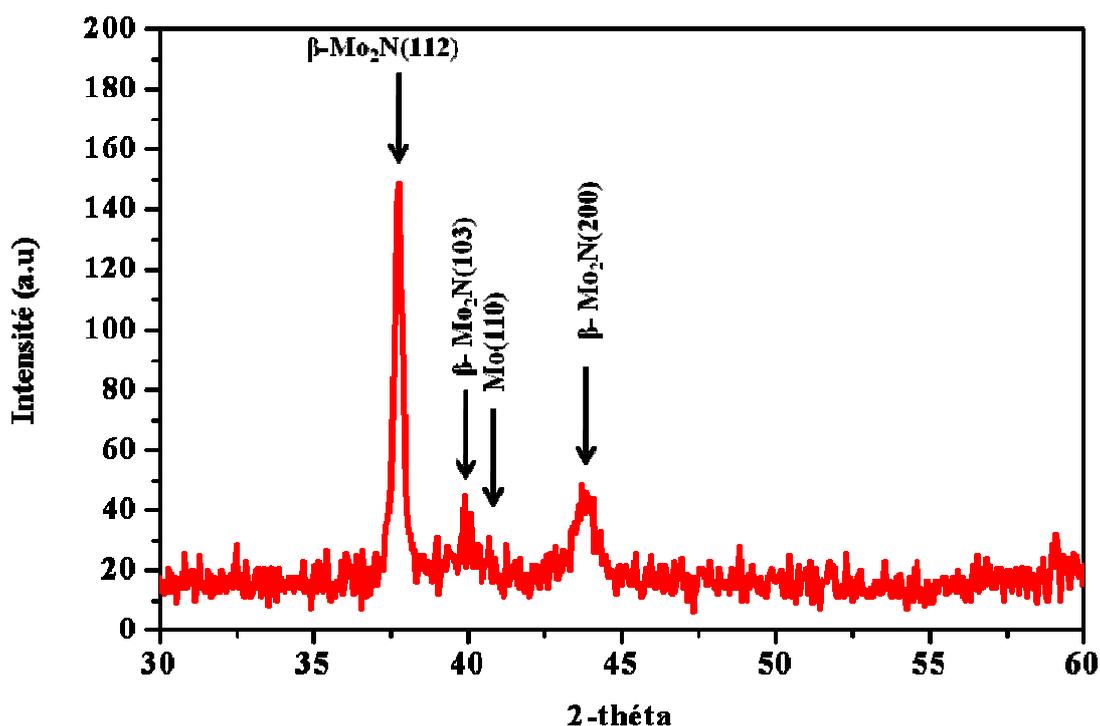


Figure IV-20: Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 600°C et traité dans un plasma ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) pendant 30 minutes, dans les conditions suivantes pression=1mbar, puissance micro-onde = 400W et à 12,5 cm de la sortie de la décharge.

Comme nous l'avons indiqué précédemment l'analyse de ces films très minces par diffraction X s'avère très difficile aussi des études devront être menées ultérieurement sur des films de molybdène d'épaisseur plus grande pour améliorer la qualité des résultats et mieux comprendre les différences de structure qui existent à 400°C et à 600°C.

IV.5.5. Morphologie de la surface des films

La figure IV.21 (a) et (b) représente la morphologie de la surface correspondant à deux films de molybdène placés à 9,5 cm du centre de la décharge, chauffés à 400°C et traités, l'un dans un plasma ($\text{Ar-8\%N}_2\text{-10\%H}_2$) et l'autre dans ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) [148]. Les rugosités de ces

films sont respectivement égales à 15,8 nm et 15,7 nm. Comme il a été précédemment observé lors du traitement effectué dans l'azote pur, la taille des grains diminue légèrement tandis que la rugosité augmente légèrement après le traitement, comparé au résultat obtenu avant le traitement. La taille des grains varie entre 50 et 100 nm. La présence de plaquettes orientée dans le même sens sur le deuxième cliché est probablement dû à une distorsion du signal au cours de l'interaction entre la surface étudiée et la pointe du microscope qui balaie la surface en mode contact. Il est plus probable que la surface due film traité dans le plasma (Ar-8%N₂-10%H₂) ressemble à celle du film traité dans le plasma (Ar-25%N₂-30%H₂). Les études antérieures ont montré que le traitement à 600 °C conduit à une augmentation de la taille des grains [57].

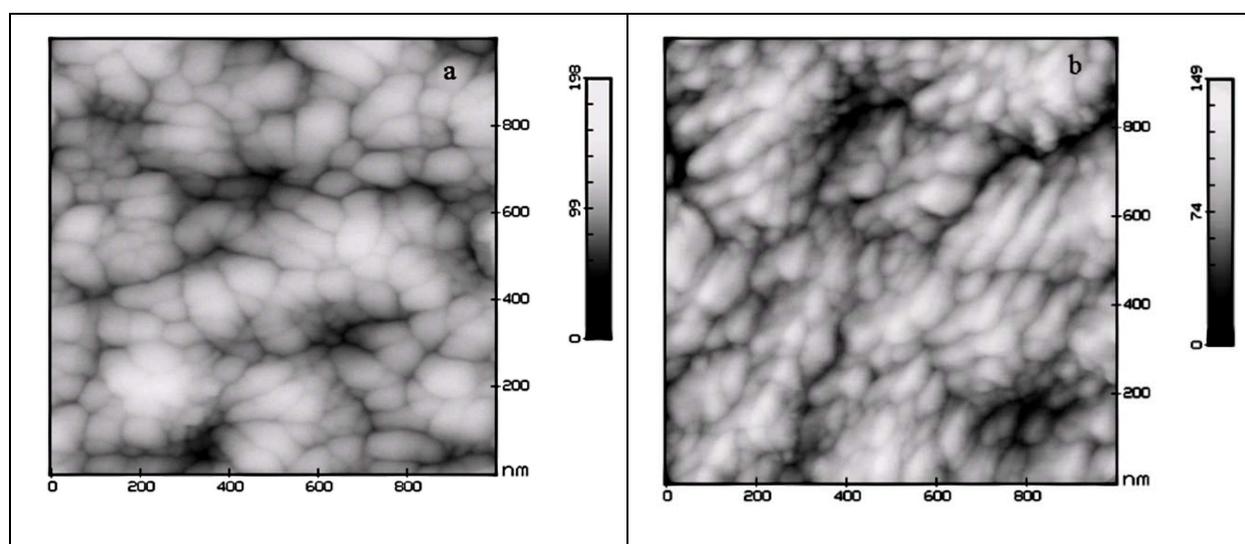


Figure IV-21: image AFM de deux films de molybdène chauffés à 400°C et traités dans des plasmas (Ar-8%N₂-10%H₂) (a) et (Ar-25%N₂- 30%H₂) (b) pendant 15 min à 9,5 cm du centre de la décharge.

En résumé nous pouvons écrire que l'azote diffuse largement dans l'ensemble du film traité pendant 40 min, à 400 °C et à 9,5 cm du centre de la décharge, jusqu'à l'interface molybdène-silicium quelle que soit la composition du plasma. La diffusion d'azote dans le film augmente avec le temps de traitement, le taux d'azote est égal à 22 at% environ au bout de 40 min. Le taux d'oxygène ne varie pas par rapport à celui qui a été mesuré avant le traitement, l'oxygène se trouve sous la forme MoO₃ de structure amorphe. A 400 °C, la structure Mo-N comportant

des défauts serait présente. A 600 °C, c'est la phase Mo₂N de structure quadratique qui se forme tandis que l'oxyde résiduel MoO₃ est quasiment entièrement réduit. La diffusion d'azote dans le film diminue lorsque la distance de traitement par rapport au centre de la décharge augmente. A température ordinaire, l'azote diffuse dans l'ensemble du film bien que le coefficient de diffusion soit extrêmement faible dans ces conditions, ceci est probablement lié à des réactions exothermiques qui se produisent à la surface et/ou à l'impact de particules énergétiques. Le traitement dans des plasmas ternaires diminue légèrement la taille des grains et augmente légèrement la rugosité.

IV.6. Corrélations avec la physicochimie des plasmas et conclusions

La diffusion d'azote dans les films de molybdène très minces (100-200 nm d'épaisseur) chauffés à basse température (400°C) et traités par un procédé de nitruration utilisant un plasma étendu de gaz ; N₂, (Ar-N₂) ou (Ar-N₂-H₂) a été mise en évidence par spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS). Elle est étroitement liée à la présence d'oxygène dans le film, elle provient probablement de la désorption de l'oxygène et/ou de l'eau des parois du réacteur. Les mesures effectuées par spectroscopie Raman ont montré que l'oxygène se trouve sous la forme d'oxyde de molybdène, MoO₂ bien cristallisé qui coexiste avec l'oxyde de structure MoO₃ plutôt amorphe déjà présent dans le molybdène avant le traitement. De plus, une large bande Raman localisée autour de 300 cm⁻¹ qui pourrait être attribuée aux lacunes et d'azote dans le nitrure Mo₂N de structure cubique, est observée dans tous les spectres correspondant aux films de molybdène traités à 400°C.

Le traitement des films dans un plasma N₂ à une distance de 9,5 cm du centre de la décharge conduit à une diffusion d'azote jusqu'à 40 nm environ, cette valeur est en accord avec celle qui avait été trouvée par spectrométrie Auger dans des travaux antérieurs [9]. Les études par spectroscopie Raman montrent que la diffusion d'azote dans le film est limitée par la formation d'oxyde MoO₂ qui coexiste avec MoO₃ déjà présent dans le film avant le traitement. Le traitement par un plasma N₂ n'entraîne donc pas la réduction de l'oxyde MoO₃ qui est très stable au regard de son enthalpie de formation qui est égale à -755 kJmol⁻¹. Cette

valeur est plus grande que celle de MoO_2 qui est égale à -544 kJmol^{-1} [164]. Les spectres Raman montrent aussi la formation de DLC en faible concentration.

La dilution de l'azote dans l'argon entraîne une augmentation de la densité d'électrons dans le plasma. Les densités d'électrons sont respectivement égales à $0,16 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ et $0,5 - 1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ dans le plasma d'azote et dans le plasma d'argon [10]. Le plasma d'azote pur est donc plus confiné que le plasma d'argon. Des résultats antérieurs ont montré que la densité d'électrons est maximum dans un plasma (Ar-1\%N_2) [57]. La diffusion d'azote dans le molybdène traité dans le plasma (Ar-1\%N_2) est très faible, quelle que soit la distance entre le substrat et le centre de la décharge, la faible concentration d'azote dans ce plasma n'est pas suffisamment compensée par le taux d'azote atomique qui augmente avec le débit d'argon [9]. Le taux d'oxygène détecté au voisinage de la surface devient très important lorsque le traitement est effectué à 15,5 cm du centre de la décharge car la surface balayée par le plasma est plus grande qu'à 9,5 cm du centre de la décharge.

A l'instar des résultats qui ont été obtenus dans l'azote pur, l'oxyde MoO_2 se forme dans le film de molybdène traité dans le plasma (Ar-35\%N_2) à 9,5 cm du centre de la décharge. De plus aucune structure liée à la formation de DLC n'est détectée car ce composé est probablement pulvérisé par l'argon. Des études antérieures ont montré que la diffusion d'azote dans les couches est légèrement supérieure à celle qui correspond à un traitement dans l'azote pur. Dans ce cas, la production d'azote atomique compense largement la dilution d'azote dans l'argon [9].

Les résultats qui ont été obtenus dans les trois plasmas ternaires ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$), ($\text{Ar-8\%N}_2\text{-10\%H}_2$) et ($\text{Ar-30\%N}_2\text{-12\%H}_2$) sont très différents de ceux qui ont été obtenus dans les plasmas N_2 et (Ar-N_2). L'azote diffuse dans toute l'épaisseur du film de molybdène chauffé à 400°C et traité pendant 15 min dans ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) jusqu'à l'interface molybdène-silicium lorsque le substrat est traité à 9,5 cm du centre de la décharge ce qui semble lié à l'absence de MoO_2 dans les couches. L'oxyde MoO_3 de structure amorphe est toujours détecté dans le film de molybdène. La diffusion d'oxygène dans les couches entre en compétition avec la diffusion d'azote et l'oxyde MoO_2 forme une barrière de diffusion à l'azote au cours du traitement de nitruration des films minces de molybdène. A l'instar du traitement effectué dans les plasmas (Ar-1\%N_2) et (Ar-35\%N_2), le DLC ne se forme pas, il est probablement pulvérisé par les espèces contenues dans ces plasmas. Comme prévu, la diffusion d'azote

augmente avec la durée du traitement car au bout de 40 minutes, la concentration d'azote est constante et approximativement égale à 20 at % jusqu'à l'interface molybdène-silicium. Les résultats sont similaires lorsque le traitement a lieu dans les deux autres plasmas. L'efficacité du procédé mettant en œuvre des plasmas ternaires (Ar-N₂-H₂) peut être attribuée à la présence d'espèces réactives NH_{x<3} dans ces plasma ainsi qu'à l'hydrogène atomique etc. Dans ces trois plasmas, la concentration des radicaux NH₂ est supérieure à celle de NH ou N. Contrairement aux plasma binaires (Ar-N₂) ou même (Ar-H₂) où la densité des électrons diminue très rapidement lorsque la concentration de N₂ ou H₂ augmente, les densités des électrons dans les deux plasma ternaires (Ar-25%N₂-30%H₂) et (Ar-8%N₂-10%H₂) qui sont respectivement égales à 10¹⁶m⁻³ et 1,5 – 0,5 10¹⁶ m⁻³ dans les mêmes conditions sont peu différentes de celle qui est mesurée dans un plasma d'argon même si le mélange (N₂+H₂) est supérieur à 50%. [10]. Ces résultats sont liés aux potentiels d'ionisation des espèces NH_x (x=1, 2,3) qui sont plus faibles que ceux de Ar, N₂ et H₂ (10,166 eV pour NH₃, 11,22 eV pour NH₂, 12,8eV pour NH, 15,75 eV pour Ar, 15,58eV pour N₂ et 15,426 eV pour H₂). Leur formation favorise donc l'ionisation du plasma et l'augmentation de la densité d'électrons. Ce qui permet la propagation du plasma dans l'enceinte. La densité d'électrons est beaucoup plus faible dans le plasma (Ar-30%N₂-12%H₂) puisqu'elle est égale à 0,1 x 10¹⁶ m⁻³. Comme cette valeur est peu différente de celle qui a été trouvée dans un plasma d'azote pur, il est probable que la diffusion d'azote dans le film diminue brutalement lorsque le substrat est éloigné du centre de la décharge. Le traitement effectué dans le plasma (Ar-25%N₂-30%H₂) à 15,5 cm du centre de la décharge entraîne seulement une légère diminution du taux d'azote par rapport au même traitement effectué à 9,5 cm du centre de la décharge. La diffusion d'azote dans le film de molybdène a lieu même quand le film n'est pas chauffé. Ce résultat qui avait déjà été observé au cours d'études antérieures [57] pourrait être corrélé à la réaction de réduction des oxydes à la surface du film pour former de l'eau qui est fortement exothermique, ce qui augmenterait la réactivité de la surface du molybdène et/ou à l'impact de particules énergétiques.

Les analyses de la morphologie de la surface qui ont été effectuées par AFM ont montré que la surface du film de molybdène traitée dans ces différents plasmas est constituée de grains d'une taille comprise entre 50 et 100 nm, la taille des grains diminue légèrement avec le traitement tandis que la rugosité augmente très légèrement.

L'ensemble de ces résultats ont été comparés à ceux qui ont été obtenus à 600°C. A l'instar des films de molybdène chauffés à 400°C, l'oxyde MoO₂ se forme dans les films traités dans les plasmas d'azote pur et (Ar-35%N₂). La concentration de DLC augmente avec la température. En ce qui concerne les traitements de nitruration effectués dans les plasmas ternaires, les études antérieures ont montré que la diffusion d'azote augmente avec la température. L'azote diffuse dans toute l'épaisseur du film jusqu'à l'interface molybdène-silicium et sa concentration est constante. Le nitrure de molybdène Mo₂N qui est formé est de structure quadratique et constitué de grains de taille nanométrique comprise entre 20 et 30 nm [10]. Les études effectuées par spectroscopie Raman ont montré qu'à 600°C, les oxydes MoO₂ et MoO₃ sont quasiment entièrement réduits ce qui améliore notablement la diffusion de l'azote dans l'ensemble du film. Cependant, de nombreuses questions subsistent dans l'analyse des résultats par spectroscopie Raman et diffraction X. Les spectres de diffraction X sont difficilement interprétables car les intensités des raies correspondant aux phases du molybdène sont très faibles en raison de l'épaisseur du film de molybdène. Lorsque les films sont traités à 600 °C, c'est la phase Mo₂N de structure quadratique qui se forme. Ce résultat est en accord avec les études antérieures et le diagramme d'équilibre Mo-N puisque cette phase est stable à 600° C. Cependant les mesures effectuées par spectroscopie Raman ne détectent pas de spectre du premier ordre correspondant à cette phase alors que les règles de sélection le permettent. De plus, nous n'avons trouvé aucun spectre correspondant à Mo₂N de structure quadratique dans la littérature, jusqu'à présent. La large bande qui est présente dans les spectres obtenus à 400°C pourrait être attribuée aux lacunes d'azote dans la structure Mo₂N cubique, cependant d'après le diagramme d'équilibre Mo-N, cette phase n'est stable qu'à des températures largement supérieures. Le spectre de diffraction X correspondant ne comporte pas la raie la plus intense de la phase Mo₂N de structure quadratique. Il pourrait se former des phases mixtes ou des phases comportant des défauts et ordonnées à longue distance. Des études ultérieures et notamment effectuées sur des films d'épaisseur plus importante sont nécessaires pour mieux comprendre l'origine de cette bande Raman.

IV.7. Annexe. Simulation d'interaction Ion-Surface par logiciel TRIM/SRIM

IV.7.1. Présentation du logiciel de simulation numérique

Plusieurs logiciels de simulation numérique sont utilisés pour calculer les phénomènes cinétiques associés aux pertes d'énergie des ions. L'un d'entre eux est le logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions In Matter). Dont la version accessible sous DOS est appelée TRIM, est un ensemble de programmes qui permettent de calculer l'arrêt et l'étendue de pénétration des ions dans la matière (jusqu'à 2 GeV/atmu (= atomic mass unity)). Ce programme utilise les théories de la mécanique quantique pour décrire la collision ion-atome (en supposant qu'un atome en mouvement est un ion, et que tous les atomes de la cible sont des atomes).

Dans ce programme, développé par Ziegler et Biersack [¹⁶⁵], le matériau est supposé isotrope. Les calculs sont effectués selon une simulation de type Monte-Carlo, consistant à suivre individuellement un grand nombre d'ions au hasard des collisions. Un ion incident a une trajectoire rectiligne avec des pertes d'énergie électronique, puis change de direction sous l'influence des collisions nucléaires. Lorsque l'énergie de l'ion est inférieure à son énergie de déplacement E_d , il s'arrête et il y a dissipation d'énergie sous forme de phonons.

Ce programme permet de calculer différents paramètres liés à l'implantation d'ions dans une cible, entre autres:

- ✓ La distribution spatiale des ions implantés (profondeur moyenne, dispersion, distribution latérale)
- ✓ Les distributions des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de la profondeur (ce sont les distributions moyennes pour un ion, elles sont exprimées en eV/Å);

Cependant, il existe certaines limitations à ce programme dont il faut tenir compte:

- ✓ La cible ne garde aucun "effet mémoire" d'une particule sur l'autre: ainsi, la distribution de défauts et le déplacement des atomes de recul ne tiennent pas

compte des précédents défauts calculés, ce qui ne permet pas de déterminer un taux de diffusion d'une couche à l'autre;

- ✓ Le calcul ne tient pas compte d'éventuels effets chimiques qui peuvent devenir importants lorsque l'énergie de l'ion incident est de l'ordre de l'électron volt en fin de parcours;
- ✓ La simulation ne tient pas compte non plus des effets liés à l'élévation de température due à l'irradiation;

Ce programme est mieux adapté à des cibles massives qu'à des milieux stratifiés: un nombre limité de couches de compositions différentes peuvent être représentées à la fois (jusqu'à 20 couches pour SRIM 2000).

IV.7.2. Application à l'implantation d'azote dans le molybdène

Afin d'illustrer les points précédemment exposés, nous avons choisi l'exemple d'un ion d'azote pénétrant une cible de molybdène. La simulation est effectuée à l'aide du logiciel SRIM/TRIM (2006), ce programme mis au point par les équipes de ZIEGLER et autres repose sur une méthode type Monte-Carlo [166]. Nous avons choisi deux cas d'énergie 250 eV et 50 keV, correspondant aux énergies minimales et maximales. A 250 eV nous avons suivi la variation de l'énergie de l'ion d'azote en fonction de la profondeur de diffusion dans le molybdène et à 50 keV nous avons suivi la variation de la concentration des ions d'azote en fonction de la profondeur de diffusion. Nous avons commandé 2000 tirs avec simulation des trajectoires de tous les ions produits lors des cascades. Le choix de ce nombre résulte de la convergence de ce programme au bout de 2000 simulations dans ce domaine d'énergie. La méthode de Monte-Carlo ne fournit de résultats valables qu'après environ 10000 tirs, il faut savoir que TRIM bénéficie de « sub-routines » accélératrices, permettant d'améliorer la convergence d'une part et de limiter le temps de calcul d'autre part. Notamment dans les cascades, le procédé n'est pas de type Monte-Carlo, mais analytique.

IV.7.3. Variation de l'énergie des ions et l'énergie absorbée par le molybdène

La figure IV-22 représente la variation de l'énergie absorbée par le Molybdène et celle de l'ion en fonction de la profondeur de pénétration lors de la traversée d'une couche de molybdène à 250 eV. On peut remarquer qu'au bout de quelque Angstrom ($\sim 5 \text{ \AA}$), le parcours de l'énergie cédée par l'ion et celle absorbée par le molybdène est la même quelque soit la profondeur de pénétration, on peut expliquer la diminution de l'énergie des ions par le phénomène de collision élastiques avec les atomes de la cible, ce qui produit le déplacement définitif d'un nombre considérable d'atomes de leurs sites. On peut dire aussi que la masse atomique de la cible joue un rôle important lors de bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ion.

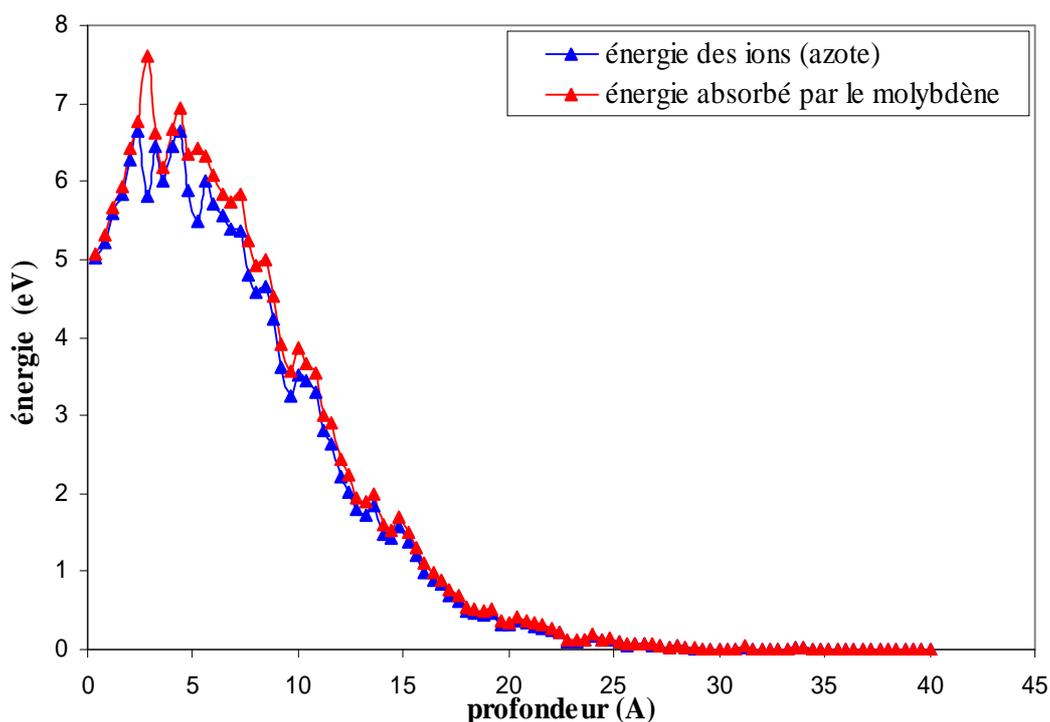


Figure IV-22 : variation de l'énergie de l'ion (azote) et de l'énergie absorbée par le molybdène en fonction de la profondeur de pénétration

IV.7.4. Implantation de l'azote dans le molybdène à 50 keV

La figure IV-24 représente la localisation en profondeur des atomes d'azote. La forme de cette courbe représente donc la localisation de la densification de l'implantation de l'azote à un instant donné, elle est très similaire à celle obtenue par le modèle théorique de I. Jauberteau et al. [159]. Elle comporte un pic en surface à une profondeur de quelque Angstrom, qui correspondant au déplacement préférentiel des atomes d'azote dans les lacunes créées par les premières collisions lors de la pénétration des ions. On peut noter ainsi que le stockage de l'azote peut amener, par le biais des atomes de recul et par la pénétration des ions dans la couche plus profonde (profondeur de 0,1 μm presque).

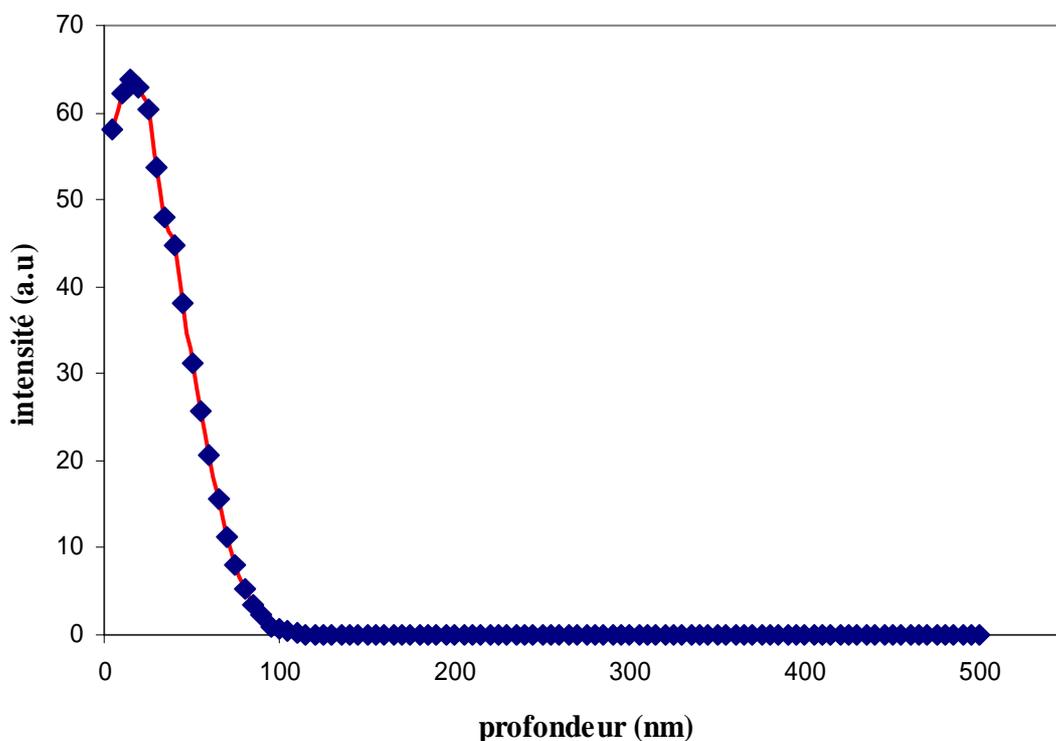


Figure IV-23 : Implantation de l'azote dans le molybdène à 50 KeV

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la thématique de la réactivité de surface. Il s'articule autour de deux grandes approches. La première concerne les processus conduisant à la production des espèces neutres (radicaux, atomes ou molécules) dans une décharge de gaz (Ar-N₂-H₂) et la deuxième concerne les processus physicochimiques qui ont lieu dans le film mince au contact du plasma. Dans ce type de plasma l'argon joue le rôle de gaz plasmagène, il facilite la création de la décharge, il peut aussi servir à diluer les espèces réactives et donc permettre leur extraction afin de les amener plus loin dans l'extension du plasma ou participer pour former des ions Ar⁺ qui peuvent intervenir dans les processus réactifs, comme par exemple la formation d'hydrogène atomique. Les processus physicochimiques qui ont lieu dans les couches de surface du matériau jouent un rôle important au niveau de la croissance des couches.

Le premier chapitre est consacré à des rappels sur le plasma et ses caractéristiques physiques, les différents procédés de nitruration ainsi que les domaines d'application des nitrures de métaux sont détaillés.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux qui ont permis de mener à bien les différentes étapes de ce travail de thèse comme le diagnostic du plasma, dépôt des couches minces de molybdène sur le silicium ainsi que le traitement de nitruration des couches minces de molybdène par plasma micro-onde étendu. Une description détaillée des principales méthodes de caractérisation (notamment le spectromètre de masse de neutres secondaires, la microscopie à force atomique, la diffraction des rayons X et la diffusion Raman) est également présentée.

Après une revue des différentes techniques expérimentales de caractérisation, nous nous sommes attachés à présenter les résultats de nos analyses. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la formation en décharge des différentes espèces formées dans le volume de plasma (Ar-N₂-H₂) comme la molécule NH₃ et les radicaux NH_{x<3}. Dans le plasma réactif, la décomposition des molécules de gaz initiales (réactifs...) est initiée par collision avec les électrons ou des métastables, mais des produits de dissociation formés peuvent ensuite réagir entre eux et avec les molécules initiales pour former de nouveaux produits. Les différents processus d'ionisation produits dans l'ioniseur à partir de ces espèces sont présentés. Ces différentes espèces sont, soit directement ionisées, soit ionisées et dissociées pour former de

nouvelles espèces. Nous avons suivi l'évolution de la concentration des différentes espèces $\text{NH}_{x=1,2,3}$ créées dans la décharge à deux énergies d'ionisation à 30 eV et 40 eV en fonction du pourcentage d'hydrogène injecté dans la décharge dans trois mélanges différents (Ar-34\%N_2), (Ar-9\%N_2) et (Ar-36\%N_2). Le pourcentage d'hydrogène injecté dans les trois mélanges varie entre 0 et 50%. Les différentes espèces que nous avons détectées par spectrométrie de masse sont : H, H_2 , NH, NH_2 , NH_3 , H_2O , N_2 , N_2H_2 , O_2 et Ar. Cette étude qui concerne la chimie de plasma nous a montré aussi que suivant la composition du mélange gazeux, la concentration des différentes espèces évolue de façon significative, dans le mélange ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) par exemple une importante quantité d'ammoniac est produite. La présence d'une quantité importante d'argon dans les mélanges gazeux permet de créer plus des radicaux NH_x en post-décharge. Nous constatons aussi que dans les différents mélanges que nous avons étudiés, il est possible d'obtenir :

- Le mélange ($\text{Ar-8\%N}_2\text{-10\%H}_2$) pauvre en ammoniac mais riches en radicaux réactifs.
- Le mélange ($\text{Ar-30\%N}_2\text{-12\%H}_2$) pauvre en ammoniac et plus pauvre en radicaux réactifs.
- Le mélange ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) riche en ammoniac mais pauvre en radicaux réactifs.

Dans la dernière partie, nous avons traité les couches minces de molybdène par plasma microonde étendu. Le principal avantage de ce procédé réside dans le fait que les molécules formées dans le volume de plasma sont complètement dissociées avant d'atteindre la surface du matériau. La présence d'espèces hydrogénées dans les plasmas ($\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$) comme l'hydrogène atomique, les radicaux $\text{NH}_{x<3}$ augmentent notamment la réactivité de la surface des films minces de molybdène au cours du traitement de nitruration.

- ✓ L'azote diffuse jusqu'à une profondeur de 40 nm seulement lorsque les films minces de molybdène sont traités dans l'azote pur. Ce résultat est corrélé à la formation d'oxydes MoO_2 dans le film de molybdène qui jouent le rôle de barrière de diffusion à l'azote. Le même résultat a été trouvé dans les plasmas (Ar-35\%N_2). L'addition d'hydrogène dans le plasma (Ar-N_2) augmente considérablement la concentration d'azote à la surface du film ainsi que la profondeur de diffusion puisque l'azote diffuse jusqu'à l'interface molybdène-silicium. Les espèces présentes dans le plasma tels que

l'hydrogène atomique et les radicaux type $\text{NH}_{x<3}$ favorisent la diffusion d'azote dans le film métallique en réduisant les oxydes MoO_2 . Ce résultat est important car il lève l'hypothèse couramment émise que les oxydes résiduels MoO_3 , présents à la surface des films sont réduits par les espèces hydrogénées du plasma. Ces oxydes MoO_3 sont très stables et subsistent après un traitement effectué dans les plasmas ($\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$) à 400 °C. La température du substrat joue aussi un rôle significatif sur la nature des composés formés puisque lorsque le film de molybdène est exposé à un mélange de gaz ternaires ($\text{Ar-25\%N}_2\text{-30\%H}_2$) à 600 °C, une phase chimique de structure quadratique Mo_2N est formée alors que le même traitement effectué à une température de 400° C conduit probablement à la formation de phases Mo-N comportant des défauts. D'autres études sont nécessaires pour vérifier le bien-fondé de cette hypothèse. La présence d'argon dans le plasma empêche la formation de carbone dans les films probablement par pulvérisation. L'étude de la morphologie des films minces de molybdène traités dans différents mélanges gazeux montre que la surface est formée des grains dont la taille est comprise entre 30 et 50 nm. Les traitements dans les plasmas effectués à 400 °C ont un effet peu significatif sur la topographie des films.

Pour une étude complète du plasma et pour la complémentarité des résultats, il est important d'utiliser d'autres moyens de diagnostics, par exemple les sondes électrostatiques, la spectroscopie d'émission, spectroscopie d'absorption et le spectromètre de masse à temps de vol qui permet de suivre en temps réel les espèces désorbées. D'autre part, pour une approche complémentaire de la réactivité de surface, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisation, citons par exemple la spectrométrie d'électrons Auger qui permet de suivre in situ la structure des liaisons chimiques à la surface des matériaux au cours du traitement.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [¹] T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel and D. Ablitzer, Surf. Coat. Technol. 112(1999), pp. 5-9.
- [²] P. Cavaliere, G. Zavarise and M. Perillo, Computational Materials Science 46 (2009), pp. 26-35.
- [³] J. Michalski, J. Mat. Sci. Lett. 19(2000), pp. 1411-1414.
- [⁴] M.J. Baldwin, S.C. Haydon, M.P. Fewell, Surf. Coat. Technol, 97(1997), pp. 97-101.
- [⁵] Y. Benarioua, D. Chicot, J. Lesage, J. Phys. IV France (2005), pp. 195-199.
- [⁶] E. Portolan, I.J.R. Baumvol and C.A. Figueroa, Appl. Surf. Sci. 255 (2009), pp. 6661-6665.
- [⁷] T. Liapina, A. Leineweber and E. J. Mittemeijer, Metallurgical and Materials Transactions 37A (2006), pp. 319-330.
- [⁸] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce and T. Bell, Surf. Coat. Technol. 71(1995), pp. 135-141.
- [⁹] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, M.N. Séméria, A. Larré, J. Piagnet, J. Aubreton, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999), pp. 222-228.
- [¹⁰] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, P. Goudeau, B. Soulestion, M. Cahoreau and J. Aubreton, Surf. Coat. Technol, 203 (2009), pp. 1127-1132.
- [¹¹] A. Alsaran, A. Celik, Materials Characterization, 47(2001), pp.207-213.
- [¹²] I. Langmuir, Physical Revue 33 (1929), pp.954.
- [¹³] H. Conrads, M. Schmidt, Plasma Sources Sci. Technol. 9(2000), pp. 441-454.
- [¹⁴] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma discharges and materials processing, Second Edition [New York: Wiley], 2005.
- [¹⁵] P. Fauchais, J. Phys. D : Appl. Phys. 37(2004), pp. R86-R87.
- [¹⁶] E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Proc. 19 (1999), pp. 1-31.
- [¹⁷] S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan and J. Amouroux, Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007), pp. 1906-1915.

- [¹⁸] P. A. Kruglenya and O. Y. Maslennikov, *Appl. Surf. Sci.* 215 (2003), pp. 101-104.
- [¹⁹] H. Oyama and N. Shiramatsu, *Displays* 23 (2002), pp. 31-39.
- [²⁰] D. Sun and G. K. Stylios, *J. Proc. Technol.* 173 (2006), pp. 172-177.
- [²¹] S. Y. Park, B. R. Deshwal and S. H. Moon, *Fuel Proc. Technol.* 89 (2008), pp. 540-548.
- [²²] F. Rousseau, S. Awamat, M. Nikravech, D. Morvan and J. Amouroux, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007), pp. 1226-1230.
- [²³] A. Brysbaert, K. Melessanaki and D. Anglos, *J. Archaeol. Sci.* 33 (2006), pp. 1095-1104.
- [²⁴] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian and L'H. Yahia, *International Journal of Pharmaceutics* 226 (2001), pp. 1-21.
- [²⁵] F. S. Denes, S. Manolache, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004), pp. 815-885.
- [²⁶] H. F. Winters, R. P. H. Chang, C.J. Mogab, J. Evans, J.A. Thornton and H. Yasuda, *Mater. Sci. Eng.* 70 (1985), pp. 53-77.
- [²⁷] R. N. Franklin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36(2003), pp. R309-R320.
- [²⁸] J. P. Chang and J.W Coburn, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003), S145-S151.
- [²⁹] P. Verdonck «Plasma Etching».
- [³⁰] B. Gordiets, C. M. Ferreira, M. Capitelli, « Plasma Kinetics In atmospheric gases » Springer (2000).
- [³¹] A. M. Pointu, A. Ricard « Réactivité dans les plasmas. Application aux lasers et au traitement de surface » Aussois (Savoie) France 16-27 août 1983, pp 91.
- [³²] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau and J. Aubreton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002), pp. 665-674.
- [³³] J.C. Polanyi and G. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 51(1969), pp. 1439-1450.
- [³⁴] J. H. McCreery and G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 65(1976), pp. 1310-1316.
- [³⁵] J. H. McCreery and G. Wolken, *J. Chem. Phys.* 67(1977), pp. 2551-2559.
- [³⁶] K. Hassouni, E. Utku, S. Cavadia, J. Amouroux, *Journal of High Temperature Chem. Proc.* 1 (1992), pp. 517-523.
- [³⁷] R. d'agostino, P. Capezzuto, G. Bruno and F. Gramarossa, *Pure and Appl. Chem.* 57

(1985), pp. 1287-1298.

[³⁸] M. Venugopalan, Nuclear Instruments and methods in Physics Research section B23(1987), pp.405-417.

[³⁹] R. J. Shul, S. J. Pearton (Eds), Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, New York (2000), pp. 1-31.

[⁴⁰] E. R. Fisher, Plasma Source Sci. Technol. 11 (2002), pp. A105-A112.

[⁴¹] C. I. Butoi, N. M. Mackie, P. R. McCurdy, J. R. D. Peers and E. R. Fisher, Plasma and Polymers 4 (1999), pp. 77-91.

[⁴²] M.S. Sheu, D. M. Hudson, "Biomaterials Surface Modification Using Plasma Gas Discharge Process", in: Encyclopedia Handbook of Biomaterials and Bioengineering, D.L.Wise, EDS., New York 1995, p.865.

[⁴³] V.N. Vasilets, I. Hirata, H. Iwata, Y. Ikada, J. Poly. Sci: Part A: Polymer Chemistry 36 (1998), pp.2215-2222.

[⁴⁴] M.R. Wertheimer, A. C. Fozza, A. Holländer, Nucl. Instr and Meth. In Phys. Res. B 151(1999), pp.65-75.

[⁴⁵] Guyon Cedric, «Catalycité de matériaux céramiques et semi-conducteur sous flux d'oxygène atomique. Etude expérimentales et modélisation», thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie (2003).

[⁴⁶] Y. C. Kim and M. Boudart, Langmuir 7 (1991), pp. 2999-3005.

[⁴⁷] P.W. Atkins et J. de paula, « chimie physique », de Boeck ed, 2nd édition, 2004.

[⁴⁸] Achim Von Keudell, Plasma Source Sci. Technol, 9 (2000), pp.455-467.

[⁴⁹] Stephen J. Lombardo and Alexis T. Bell, Surface Science Reports 13 (1991), pp. 1-72.

[⁵⁰] S.P. Singh-Boparai, Michael Bowker and David A. King, Surf. Sci. 53 (1975), pp. 55-73.

[⁵¹] M. L. Knotek, V. O. Jones and Victor Rehn, Physical review Letters, 43 (1979), pp. 300-303.

[⁵²] J. Philibert, J. Phys. 3(1984), pp. 393.409.

[⁵³] M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer, JPEDAV 26 (2005), pp. 520-528.

[⁵⁴] T. Belmonte, M. Goune and H. Michel, Materials Science and Engineering, A302 (2001), pp. 246-257.

- [⁵⁵] M. Gouné, T. Belmonte, J.M. Fiorani, S. Chomer and H. Michel, *Thin Solid Films*, 377-378(2000), pp. 543-549.
- [⁵⁶] I. Jauberteau, M.J. Cinelli, M. Cahoreau, J.L. Jauberteau and J. Aubreton, *Journal of Vacuum and Science Technology A*,18(2000), pp.108-114.
- [⁵⁷] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, M. Cahoreau and J. Aubreton, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38(2005), pp. 3654-3663.
- [⁵⁸] G. Turban, Journée d'étude « Oléron 87 », « Interaction plasma froids-matériaux », GRECO 57 du CNRS, les éditions de physique, 1987.
- [⁵⁹] <http://fbi.bodycote.com/resources/Nitrurations.pdf>.
- [⁶⁰] T. Hirsch, T. G. R. Clarke, A. da. Silva Rocha, *Surf. Coat. Technol.* 201(2007), pp.6380-6386.
- [⁶¹] J.L. Marchand, D. Ablitzer, H.Michel, M. Gantois, J.Szekely and A. Richard, *Revue International des hautes températures et des réfractaires*, 25(1989), pp.129-141.
- [⁶²] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel and T. Czerwiec, *Surf. Coat. Technol.* 111(1999), pp. 128-133.
- [⁶³] M. Tamaki, H. Kuwahara, Y. Tomii and N. Yamamoto, *J. Mater. Synth. Proc.* 6(1998), pp.215-219.
- [⁶⁴] E.C. Santos, M. Morita, M. Shiomi, K. Osakada and M. Takahashi, *Surf. Coat. Technol.* 201(2006), pp.1635-1642.
- [⁶⁵] A. Ricard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997), pp. 2261-2269.
- [⁶⁶] J. Musil, J. Vlcek, M. Ruzicka, *Vacuum*, 59 (2000), pp. 940-951.
- [⁶⁷] O. Salas, U. Figueroa, J.L. Bernal and J. Oseguera, *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003), pp. 339-346.
- [⁶⁸] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, *Vacuum* 59(2000), pp. 14-23.
- [⁶⁹] H.Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* 72 (1995), pp. 103-111.
- [⁷⁰] J. D. Wu, C. Z. Wu, X.X. Zhong, Z.M. Song and M. F. Li, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997), pp. 330-336.
- [⁷¹] M. Nagai, *Appl. Catal. A: General* 322 (2007), pp. 178-190.
- [⁷²] S. Gong, H. Chen, W. Li and B. Li, *Catalysis Communications*, 5 (2004), pp. 621-624.

- [⁷³] Y. Li, Y. Fan, J. He, B. Xu, H. Yang, J. Miao and Y. Chen. *Chem. Eng. J.* 99 (2004), pp. 213-218.
- [⁷⁴] R. Kojima and K. Aika, *Appl. Catal. A: Gen.* 219 (2001), pp. 141-147.
- [⁷⁵] H. J. Lee, J-G. Choi, C. W. Colling, M. S. Mudhokar and L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.* 89 (1995), pp. 121-130.
- [⁷⁶] X. Chen, T. Zhang, M. Zheng, Z. Wu, W. Wu and C. Li, *J. Catal.* 224 (2004), pp. 473-478.
- [⁷⁷] M. Nagae, T. Yoshio, Y. Takemoto and J. Takada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001), pp. 1175-1177.
- [⁷⁸] S. Franssila, H. Kattelus and E. Nykänen; *Microel. Eng.* 37/38 (1997), pp. 373-380.
- [⁷⁹] H. Kattelus, J. Koskenala, A. Nurmela and A. Niskanen, *Microel. Eng.* 60 (2002), pp. 97-105.
- [⁸⁰] H. Jehn and P. Ettmayer, *J. less-Common Metals* 58(1978), pp.85-98.
- [⁸¹] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, *Chem. Mater.* 17 (2005), pp. 5935-5940.
- [⁸²] V.P. Anittha, S. Major, D. Chandrashekharn and M. Bhatnagar, *Surf. Coat. Technol.* 79(1996), pp. 50-54.
- [⁸³] Y.Wang, R.Y.Lin, *Mat. Sci. Eng.B*112(2004), pp.42-49
- [⁸⁴] M. Maoujoud, M. Jardinier-Offergeld and F. Bouillon, *Appl. Surf. Sci.* 64(1993), pp.81-89.
- [⁸⁵] C. L. Bull, P. F. McMillan, E. Soignard and K. Leinenweber, *J. Sol. Stat. Chem.* 177 (2004), pp. 1488-1492.
- [⁸⁶] K. Inumaru, T. Nishikawa, K. Nakamura and S. Yamanaka, *Chem. Mater.* 20(2008) pp. 4556-4761.
- [⁸⁷] B. T. Matthias and J. K. Hulm, *Phys. Rev.* 87 (1952), pp. 799-806.
- [⁸⁸] J. M. Vandenberg and B. T. Mattias, 9 (1974), pp. 1085-1090.
- [⁸⁹] D. Machon, K. Yvon and J. Muller, *J. Solid State Commun.* 63 (1987), pp. 141-145.
- [⁹⁰] E. Gillan and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.*, 33(1994), pp. 5693-5700
- [⁹¹] R. M. Marin-Ayral, C. Pascal, F. Martinez, J. C. Tedenac, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000), pp. 2679-2684.

- [⁹²] L. Rangaraj, C. C. Divakar and V. Jayaram, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(2009), pp.311-317.
- [⁹³] T. Graziani, C. Melandri and A. Bellosi, *J. Hard Mater*, 4 (1993), pp.29-36.
- [⁹⁴] K. S. Weil, J. Y. Kim and P. N. Kumta, *Mater. Lett.* 39(1999), pp.292-297.
- [⁹⁵] A. Wolfenden, C.M. Miller and M. G. Hebsur, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1998), pp. 1861-1864.
- [⁹⁶] H. Shimizu, M. Shirai and N. Suzuki, *Physica B* 237-238 (1997), pp. 546-547.
- [⁹⁷] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi and S. Kikkawa. *J. Mater. Chem.* 9 (1999), pp. 1527-1537.
- [⁹⁸] N. S. Gajbhiye, R. S. Ningthoujam and J. Weissmüller, *Phys. Stat. Sol.* 189 (2002), pp. 691-695.
- [⁹⁹] S. Iwama, K. Hayakawa, T. Arizumi, *J. Crys. Growth*, 66 (1984), pp. 189-194.
- [¹⁰⁰] E. R. Glaser, W. E. Carlos, G. C. B. Braga, J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, R. L. Henry, M.W. Bayerl, M.S. Brandt, H. Obloh, P. Kozodoy, S. P. DenBaars, U.K. Mishra, S. Nakamura, E. Haus, J.S. Speck, J.E. Vand Nostrand, M.A. Sanchez, E. Calleja, A.J. Ptak, T.H. Myers and R.J. Molnar, *Mater. Sci. Eng. B*93 (2002), pp. 39-48.
- [¹⁰¹] J. M. D. Coey and P.A.I. Smith, *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 200 (1999), pp. 405-424.
- [¹⁰²] T. Maruyama and T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996). pp. 890-891.
- [¹⁰³] R. Ochoa, G. T. Hager., W. T. Lee, S. Bandow, E. Givens and P. C. Eklund, *Amer. Chem. Soc.* 3133 (1995), pp.341-345.
- [¹⁰⁴] C. G. Ribbing and A. Roos, *Proceedings of SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.* 3133 (1997), pp. 148-162.
- [¹⁰⁵] F. Attar and T. Johannesson, *Thin Solid Films* 258 (1995), pp. 205-212.
- [¹⁰⁶] H. Hiaro, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *Advanced in Ceramics*, 12 (1987), pp. 289-299.
- [¹⁰⁷] J.L. O’Loughlin, C.H. Wallace, M.S. Knox and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* 40(2001), pp.2240-2245.
- [¹⁰⁸] E. Pascual, M.C. Polo, J. Esteve and E. Bertran, *Surf. Sci.* 251/252 (1991), pp. 200-203.
- [¹⁰⁹] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J.M. Baranowski and M. Kaminska, *Mater. Sci. Eng. B*50 (1997), pp. 46-49.

-
- [¹¹⁰] J. Schalwing, G. Müller, M. Eickhoff, O. Ambacher, M. Stutzmann, Mater. Sci. Eng. B93 (2002), pp. 207-214.
- [¹¹¹] M. D. Aguas, A.M. Nartowski, I.P. Parkin, M. Mackenzie and A.J. Craven, J. Mater. Chem. 8 (1998), pp. 1875-1880.
- [¹¹²] C. Cermer, M. Witthaut, D. Neuschütz, C. Trappe, M. Laurenzis, O. Winkler and H. Kurz, Mikrochim. Acta 133(2000), pp.299-302.
- [¹¹³] L. Maya. T. Thundat, J. R. Thompson and R. J. Stevenson, Appl. Phys. Lett. 67 (1995), pp. 3034-3036.
- [¹¹⁴] C. Wiemer, F. Lévy and F. Bussy, Surf. Coat. Technol. 68-69 (C)1994), pp.181-187.
- [¹¹⁵] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs and M.L.H. Green, Chem. Mater. 12 (2000), pp. 132-142.
- [¹¹⁶] C. Boisse-Laporte, A. Granier, E. Dervisevic, P. Leprince, J. Marec. J.Phys. D. Appl. Phys. 20 (1987), pp.197-203
- [¹¹⁷] M. Vérite, M. Valetas, A. Bessaudou, F. Cosset, J.C. Vareille, J. Europ. Ceram. Soc. 25(2005), pp. 1689-1695.
- [¹¹⁸] P. Aubreton, A. Bessaudou, C. Di. Bin, Comput. Mater. Sci. 33(2005), pp.400-406.
- [¹¹⁹] John C. Vickerman and Ian S. Gilmore "Surface Analysis", The Principal Techniques, Second Edition, 2009.
- [¹²⁰] G. Mancina, « Amélioration de la résolution en profondeur de l'analyse SIMS par déconvolution: algorithme spécifique et application aux couches dopées ultra-minces de la microélectronique ». Thèse de Doctorat : INSA de Lyon : (2001), pp. 15-52.
- [¹²¹] G. Binnig, C. F. Quate and C.H. Gerber, Phys. Rev. Lett, 56 (1986), pp.930-933
- [¹²²] Aumeur El Amrani, « Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs phototransistor et photocoupleur organiques », thèse soutenue à l'université de Limoges, octobre, (2008).
- [¹²³] R. Luthi, L. Meyer, L. Howald and M. Ruetschi, Appl. Phys. Lett, 57 (1990), pp. 2089-2091.
- [¹²⁴] R. Guinebretiere, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins-instrumentation et étude de la microstructure, Ed. Lavoisier, Paris, France, 2006, p.330.
- [¹²⁵] A. J. Dempster « a positive method of positive ray analysis » Phys. Rev. Vol XI, 4 (1917), pp. 316-325.

- [¹²⁶] J. Perrin, In *Plasma Processing of Semiconductors*, edited by P.F. Williams, NATO ASI Series E: Appl. Sci. Vol.336 (1997), p. 397.
- [¹²⁷] H. Toyoda, H. Kojima and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989), pp. 1507-1509.
- [¹²⁸] H. Kojima, H. Toyoda and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989), pp. 1292-1294.
- [¹²⁹] W. Schwarzenbach, G. Gung and J.P. Booth, *J. Appl. Phys.* 85 (1999), pp. 7562-7268.
- [¹³⁰] Thien Dao, « Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces, UMR 7674 du CNRS, Ecole Polytechnique de France », Thèse soutenu le 25 Mai 2007.
- [¹³¹] C. A. McDowell, *Mass Spectrometry*, MC Graw-Hill Book Company, Inc. ed. (New-York), 1963.
- [¹³²] Régis Bisson, «Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de Silicium », thèse de doctorat au LPICM (2004), Ecole Polytechnique, France, pp. 64.
- [¹³³] Le Vide, *Détection et mesure des courants d'ions en Spectrométrie de Masse* 285 (1997), pp. 339-351.
- [¹³⁴] T. Durakiewicz and S. Halas, *Int. J. Mass Spectrom* 177 (1998), pp. 155-161.
- [¹³⁵] T. D. Märk and E. Hille, *J. Chem. Phys.* 69 (1978), pp. 2492-2496.
- [¹³⁶] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 21 (1913), pp 450-486.
- [¹³⁷] D. Rapp, P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* 43 (1965), pp. 1464-1479.
- [¹³⁸] M. P. Skrzypkowski and R. Johnsen, *Chem. Phys. Lett.* 274 (1997), pp. 473-477.
- [¹³⁹] P. J. Van den Oever, J. H. Van Helden, C.C. H. Lamers, R. Engeln, D.C. Schram, M.C.M. Van de Sanden and W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 98 (2005), pp. 093301-1_093301-10.
- [¹⁴⁰] Charles E. Melton, *J. Phys.* 45 (1966), pp. 4414-4424
- [¹⁴¹] V. Tarnovsky, H. Deutsch and K. Beker, *J. Mass. Spec. Ion Processes* 167/168 (1997), pp. 69-78.
- [¹⁴²] T. D. Märk, F. Egger and M. Cheret, *J. Chem. Phys.* 67 (1977), pp. 3795-3802.
- [¹⁴³] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau and J. Aubreton, *International Journal of Masse Spectrometry* 266 (2007), pp. 15-24.
- [¹⁴⁴] M. J. Baldwin, G.A. Collins, M.P. Fewel, S.C. Haydon, S. Kumar, K. T. Short and J. Tendys, *Jap. J. Appl. Phys.* 36 (1997), pp. 4941-4948.

- [¹⁴⁵] I. Jauberteau, M. Cahoreau, J.L. Jauberteau and J. Aubreton, *Phys. Chem. News* 16 (2004), pp.7-13.
- [¹⁴⁶] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, M. J. Pinheiro and A. Ricard, *Plasma Source Sci. Technol.* 7 (1998), pp. 363-378.
- [¹⁴⁷] Y. Wang, R.J. Brunt and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.* 83 (1998), pp. 703-708.
- [¹⁴⁸] S. Touimi, I. Jauberteau, S. Weber, A. Bessaudou, A. Passelergue, R. Mayet, J.L. Jauberteau, J. Aubreton, *IOP Conf. Series : Mat. Sci. Eng.* 12 (2010) 012009 (4 pages)
- [¹⁴⁹] S. Touimi, I. Jauberteau, S. Weber, A. Bessaudou, A. Passelergue, J.L. Jauberteau, J. Aubreton, *Phys. Chem. News* (soumis).
- [¹⁵⁰] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), pp. 812-821
- [¹⁵¹] A. Klisinska, A-S. Mamede, E.M. Gaigneaux, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2904-2912
- [¹⁵²] I. Jauberteau, T. Merle-Méjean, S. Touimi, S. Weber, A. Bessaudou, A. Passelergue, J.L. Jauberteau, J. Aubreton, *Surf. Coat. Technol.* (soumis)
- [¹⁵³] Joint Commitee on Powder Diffraction Standards
- [¹⁵⁴] L.O. Alemàn-Vàzquez, E. Torres-Garcia, J.R. Villagomez-Ibarra, J.L. Cano-Dominguez, *Catalysis Letters*, 100 (2005), pp. 219-225
- [¹⁵⁵] M. Dieterle, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002), pp. 822-826
- [¹⁵⁶] E. Braca, G. Saraceni, J. M. Kenny, L. Lozzi and S. Santucci. *Thin Solid Films* 415 (2002), pp.195-200
- [¹⁵⁷] C.L. Bull, T. Kawashima, P.F. McMillan, D. Machon, O. Shebanova, F. Daisenberger, E. Soignard, E. Takayama-Muromachi, L.C Chapon, *J. Sol. State Chem.* 179 (2006), pp.1762-1767
- [¹⁵⁸] S. Touimi, I. Jauberteau, T. Merle-Méjean, J.L. Jauberteau, S. Weber, A. Bessaudou, A. Passelergue, J. Aubreton, *Mat. Sci. Eng.* (soumis)
- [¹⁵⁹] I. Jauberteau, HDR (Habilitation à diriger des recherches), soutenue à l'Université de limoges, 5 juillet 2004.
- [¹⁶⁰] A. Atrens, D. Mezzanotte, N.F. Fiore, M.A. Genshaw, *Corrosion Science* 20 (1980), pp. 673-684.
- [¹⁶¹] L. Marot, « Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semi-conducteurs », thèse soutenue à l'Université de Poitiers, 23 mai 2001.

[¹⁶²] Joint Committee on Powder Diffraction Standards

[¹⁶³] Joint Committee on Powder Diffraction Standards

[¹⁶⁴] R. H. Perry, D. W. Green (Eds), Chemical Engineers Handbook, 6th edition, McGraw-Hill, New York, 1984, p3.

[¹⁶⁵] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and Range of Ion in Solids, Volume I and II. 1980.

[¹⁶⁶] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmarck. Chap. 4, The Stopping and Rang of Ions in solids, vol. 1, Pergamon press. New-York, 1985.