



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

**Mise au point de la fluorescence induite par
diode laser résolue en temps.
Application à l'étude du transport des atomes de
tungstène pulvérisés en procédé magnétron
continu ou pulsé haute puissance**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 20 novembre 2015
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
en Physique
par
Mikaël Désécures

Composition du jury

<i>Président du jury :</i>	M J.-F. PIERSON	Professeur, Université de Lorraine
<i>Rapporteurs :</i>	M T. MINEA M G. CARTRY	Professeur, Université Paris Sud 11 Professeur, Université d'Aix Marseille
<i>Examineur :</i>	M N. PLIHON	Chargé de Recherche, ENS Lyon
<i>Directeur de thèse :</i>	M L. de POUQUES	Maître de conférences, Université de Lorraine (habilité à diriger des recherches)
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	M J. BOUGDIRA	Professeur, Université de Lorraine

Remerciements:

Ce travail doctoral n'aurait pas été possible sans la contribution et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier sincèrement.

Il me paraît important de commencer par mes deux directeurs de thèse, Ludovic de Poucques et Jamal Bougdira qui m'ont accueilli au sein de leur équipe et ont dirigé cette thèse. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans vos encouragements permanents, votre grande disponibilité et votre patience. Merci Ludovic de m'avoir fait profiter de tes compétences scientifiques, tu m'as beaucoup appris et j'ai encore beaucoup à apprendre de toi.

Je remercie les membres du jury, Jean-François Pierson, Tiberiu Minea, Gilles Cartry, Nicolas Plihon de m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail de thèse.

Je remercie mes collègues et amis doctorants et post-doctorants, Xavier, Amanda, Ahmad, Andrei, Luxherta, Pierre, Yassine, Jordan, Marion, Patricia, Sébastien, Simon, Thomas, Anne-Sophie, ... avec qui j'ai passé de très bons moments qu'ils soient liés au travail ou aux loisirs.

Mes remerciements vont également aux stagiaires dont j'ai eu la chance de participer à l'encadrement et qui ont contribué à ce travail: Kirill, Ionna, Branka, Ana, Lukas et Stéphanie.

Sans oublier tous mes collègues de l'équipe 201 et 202 qui ont toujours été là quand j'avais besoin d'eux.

Que tous ceux que j'ai oublié, et je suis sûr qu'il y en a, me pardonnent et acceptent ces derniers mots en guise de remerciements.

Le temps que j'ai passé au sein de l'institut Jean Lamour me laissera un très bon souvenir. Merci à tous.

Un très grand merci à ma famille qui m'a toujours conforté dans mes choix et qui a toujours été là pour me remonter le moral dans les moments difficiles.

A ma compagne Julie, pour ta gentillesse, ton soutien inconditionnel, tu es là peu importe les difficultés et je t'en suis infiniment reconnaissant.

Table des matières

Introduction générale.....	7
Chapitre I: Etude expérimentale et numérique des procédés de pulvérisation cathodique magnétron DC et HiPIMS	11
I.1 Procédés pour le dépôt de couches minces.....	11
I.2 Les phénomènes intervenants dans le dépôt par procédé de pulvérisation cathodique magnétron	15
I.3 Transport des atomes à l'état neutre.....	16
I.4 Modélisation	21
I.5 Les diagnostics lasers en magnétron DC et HiPIMS	23
I.6 Problématique et objectifs de la thèse	29
Chapitre II: Dispositifs expérimentaux: réacteur et diagnostics plasma	31
II.1 Description du réacteur	31
A- L'enceinte	31
B- Injection des gaz.....	31
C- Système de pompage	32
D- Configurations du réacteur	32
II.2 Le plasma magnétron.....	34
A- Configuration du champ magnétique.....	34
B- Décharge magnétron DC	34
C- Décharge magnétron HiPIMS.....	35
II.3 Techniques de diagnostic de W par diodes laser accordables en DC	36
II.3.1 Caractéristique de la source laser	37
II.3.2 Mise au point de la fluorescence induite par laser (TD-LIF).....	40
A- Généralités et principe de base	40
B- Mise en œuvre de la technique dans le réacteur magnétron	42
C- Méthode d'analyse des signaux TD-LIF.....	45
II.3.3 Mise au point de l'absorption laser (TD-LAS).....	52
A- Généralités et principe de base	52
A- Mise en œuvre de la technique dans le réacteur magnétron	53
B- Méthode d'analyse des signaux TD-LAS	53
II.4 Sonde électrostatique	55
II.5 Microscope électronique à balayage	58
Chapitre III: Etude du transport des atomes neutres W à l'état métastable par TD-LIF en décharge DC	61
III.1 Calibration de la TD-LIF par TD-LAS.....	61

III.2 L'effet du mélange à différentes distances z	68
III.3 L'effet de la Puissance/Tension	75
III.3.1 Proche de la cible ($z=0.8$ cm). Transport balistique.	75
III.3.2 Loin de la cible ($z=7, 9, 12$ cm). Transport diffusif.	79
III.3.3 Distances intermédiaires ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm). Transport mixte (balistique + diffusif)	83
III.4 Conclusions	85
Chapitre IV: Etude du transport des atomes neutres W à l'état métastable par TR-TDLIF en décharge HiPIMS	87
IV.1 Mise au point de la technique de TR-TDLIF	88
IV.1.1 Caractéristiques temporelles des impulsions plasma	88
IV.1.2 Mise en œuvre de la technique TR-TDLIF	89
IV.1.3 Méthodes d'analyse des signaux TR-TDLIF. Mise en évidence des régimes de transport balistique et diffusif.	93
IV.2 Calibration de la TR-TDLIF par TR-TDLAS	102
IV.3 Etude de l'influence des paramètres de la décharge sur le transport des atomes neutres W à l'état métastable.	104
IV.3.1 Effet du mélange	104
A- Etude du transport à différentes distances z	105
B- Calculs des flux intégrés sur une période HiPIMS. Corrélation avec l'épaisseur des couches minces déposées.	108
C- Cinétique des atomes W neutres à l'état métastable en post-décharge HiPIMS	112
IV.3.2 Effet de la puissance moyenne magnétron.....	115
A- Etude du transport proche de la cible ($z=3$ cm). Mise en évidence d'atomes avec un régime de transport intermédiaire entre "balistique" et "diffusif": les atomes thermalisés avec une vitesse de groupe (TH_{vg}).	116
B- Etude du transport le long de l'axe magnétron ($z=3$ à 9 cm). Dissociation des populations d'atomes anisotropes énergétiques (EN) et TH_{vg}	121
C- Energie cinétique moyenne globale obtenue sur une période HiPIMS des atomes EN	129
D- Calculs des flux intégrés sur une période HiPIMS. Corrélation avec l'épaisseur des couches minces déposées.	130
E- Cinétique des atomes W neutres à l'état métastable en post-décharge HiPIMS	136
Conclusions	139
Conclusion générale	141
Bibliographie.....	147

Introduction générale

La demande actuelle de couches minces ayant des propriétés de plus en plus pointues est grandissante dans l'industrie, et dans des domaines d'applications aussi variés que les semi-conducteurs, l'optique, l'électronique, la mécanique, l'automobile, l'aéronautique, la métallisation des polymères, etc. Pour satisfaire cette requête, il est nécessaire de progresser dans la compréhension des phénomènes régissant les procédés de dépôt. En particulier, la pulvérisation cathodique magnétron qui est une technique PVD (physical vapour deposition) très largement employée dans ces domaines. Cette dernière repose sur la création d'un plasma localisé, grâce à des aimants permanents, au voisinage de la cible composée du matériau à déposer. Les ions créés sont attirés et accélérés vers la cible (cathode) dans la gaine cathodique et acquièrent de l'énergie cinétique, qui est en partie transférée à la surface de la cathode, induisant alors sa pulvérisation. Les phénomènes intervenants (hormis pour la pulvérisation réactive) sont essentiellement physiques (transfert d'énergie cinétique). La pulvérisation transforme le matériau massique en atomes qui se transportent en phase gazeuse et se condensent à la surface du substrat à traiter.

Les conditions du dépôt sont affectées par les flux incidents des ions et des neutres. Les populations d'atomes ayant différentes énergies participent activement aux processus élémentaires de croissance (adsorption, diffusion de surface, réactions chimiques si gaz réactif, etc.) et déterminent les propriétés des couches minces (microstructure, cristallinité, stoechiométrie, porosité intra et inter-colonnaire, adhérence sur les substrats, etc.). Le transport des atomes jusqu'à l'échantillon est gouverné par les collisions intervenant avec le gaz porteur, impliquant des changements de leurs distributions en énergie. En effet, en fonction de la distance parcourue, de la pression et de la masse du gaz porteur, les atomes pulvérisés subissent plus ou moins de collisions qui modifient leur vitesse et leur direction.

La problématique au niveau de la physique est de déterminer précisément la densité et l'énergie (flux) des espèces pulvérisées, car ces grandeurs sont fondamentales afin de mieux contrôler et maîtriser le procédé, en particulier mieux comprendre les conditions de pulvérisation (plasma, flux d'atomes) et le transport de la matière. Pour progresser dans ce domaine, deux approches sont développées dans la communauté "pulvérisation cathodique magnétron": les mesures expérimentales et les modèles numériques. Elles sont complémentaires, car il est souvent difficile de comprendre les résultats expérimentaux sans

l'appui de la modélisation, et la complexité de ces procédés requière des mesures expérimentales pour valider et/ou fournir des données d'entrées.

Dans le cadre de cette thèse expérimentale, deux procédés de pulvérisation cathodique magnétron ont été étudiés: le premier opérant en mode continu à basse puissance (DC_direct current) et le second en mode pulsé à haute puissance (HiPIMS_high power impulse magnétron sputtering). Nous avons choisi de travailler avec le tungstène (W) pour ses nombreuses applications de dépôt de couches minces (par exemple WC et WO₃). La vapeur pulvérisée est principalement à l'état neutre en décharge DC et partiellement en décharge HiPIMS (quelques dizaines de pourcents). Cependant, même si le principe du procédé HiPIMS consiste à augmenter le degré d'ionisation de la vapeur neutre pulvérisée, pour pouvoir ensuite maîtriser l'énergie des ions en polarisant les substrats, une partie importante d'espèces neutres subsiste et ces dernières peuvent alors considérablement influencer les propriétés des films. Puisque la vapeur neutre est très difficilement contrôlable (par la pression et le mélange gazeux), l'étude de son transport est par conséquent d'une grande importance car il régit le nombre d'atomes qui atteignent le substrat, ainsi que leur distribution en énergie.

L'objectif principal du travail de thèse est de caractériser le transport des atomes pulvérisés W neutres de la cible au substrat en décharge magnétron DC et HiPIMS. Pour cela nous avons développé la fluorescence induite par diode laser car elle permet de sonder un plasma fortement inhomogène (plasma magnétron) et la vapeur pulvérisée composée de populations d'atomes énergétiques (vitesses anisotropes) et thermalisés (vitesses isotropes). De plus, le diagnostic des atomes lourds comme W est possible grâce aux diodes laser solides et accordables. En effet, la finesse spectrale acquise par celles-ci montées en cavités étendues permet de mesurer la variation du profil Doppler d'une des transitions de W (à l'état métastable dans notre cas).

Le manuscrit est structuré de la manière suivante:

Le chapitre I introduit les procédés DC et HiPIMS de dépôt de couches minces. Ensuite, les phénomènes principaux de la pulvérisation cathodique magnétron et plus spécifiquement les propriétés du transport des atomes à l'état neutre au sein du réacteur sont décrits. Une brève synthèse concernant la modélisation et les diagnostics laser en décharge magnétron DC et HiPIMS est également présentée. Enfin, la problématique et les objectifs de la thèse terminent le chapitre.

Le chapitre II est consacré à la description du réacteur et des diagnostics plasma. La première partie décrit le réacteur magnétron qui a permis d'obtenir l'intégralité des résultats de

ce manuscrit. La section suivante détaille les premières étapes expérimentales qui ont consisté à la mise au point des systèmes optiques de diagnostic par absorption (TD-LAS_tuneable diode-laser absorption spectroscopy) et par fluorescence induite (TD-LIF_tuneable diode-laser induced fluorescence) par diode laser appliquées aux atomes W en décharge magnétron DC. Les principes de base sont rappelés, les dispositifs expérimentaux et la procédure de traitement des données sont expliqués. Les dernières sections sont dédiées aux diagnostics électriques par sonde électrostatique et à la technique d'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage.

Le chapitre III commence par la calibration de la TD-LIF par la TD-LAS, ce qui permet d'effectuer des mesures absolues des distributions en vitesses des atomes (AVDF) et des flux (FVDF), résolues dans l'espace entre la cathode magnétron et le porte-substrat, en fonction des conditions plasma. De plus, des dépôts ont été réalisés afin de corrélérer les mesures de flux et la vitesse de dépôt. Les principaux résultats concernent l'évolution spatiale des AVDF, FVDF, densité, flux, température des atomes thermalisés, ainsi que l'énergie moyenne des atomes énergétiques. L'intérêt principal est la caractérisation locale de ces grandeurs, notamment proche de la cible et à basse pression car dans ces conditions le mouvement des atomes garde un caractère fortement anisotrope, mais également loin de la cible à des positions caractéristiques utilisées dans l'industrie pour les portes substrats. L'influence des différents paramètres, tels que la puissance magnétron et le mélange gazeux, est investiguée. Le travail a été mené exclusivement en Argon et en Hélium, ce dernier limitant considérablement la perte en énergie des atomes pulvérisés participant aux dépôts en améliorant leur transport (diminution de la thermalisation).

Le chapitre IV commence par la mise au point d'une chaîne de mesures de TD-LIF résolue en temps, que nous avons nommé TR-TDLIF, pour mesurer la fonction de distribution en vitesse des atomes W pulvérisés avec des impulsions plasma (HiPIMS). Étant donnée la dynamique rapide de la décharge, et du transport des atomes énergétiques (comprise entre quelques μs et quelques dizaines de μs), ce nouveau diagnostic laser a été essentiel. La dimension temporelle a requis une nouvelle approche, tant du point de vue du dispositif expérimental que dans le traitement des données qui sont détaillés dans la première partie du chapitre. La technique a permis un suivi extrêmement précis de la dynamique des grandeurs caractérisant les populations d'atomes W énergétique et thermalisée. Le degré de liberté supplémentaire qu'offre la dimension temporelle a permis de séparer les processus de création (plus précisément les flux entrant dans le volume sondé) et de pertes durant le transport des atomes dans la post-décharge, et par conséquent d'étudier la cinétique des atomes W neutres.

Nous avons suivi la même procédure expérimentale qu'en décharge DC pour la calibration et l'investigation des paramètres plasma (pression, tension, mélange gazeux, distance par rapport à la cible...). L'intérêt est de pouvoir observer localement et temporellement les effets de la dynamique de la décharge (par exemple la variation de la température du gaz porteur) sur l'évolution des grandeurs caractérisant la vapeur pulvérisée. En effet, contrairement à la décharge DC pour laquelle les différents processus de transport (thermalisation, diffusion, etc.) sont convolués, le plasma pulsé permet de séparer les différents temps caractéristiques des phénomènes, et peut permettre de mieux interpréter les résultats.

Chapitre I: Etude expérimentale et numérique des procédés de pulvérisation cathodique magnétron DC et HiPIMS

I.1 Procédés pour le dépôt de couches minces

Historiquement, la pulvérisation cathodique (procédé PVD, physical vapour deposition) générée par plasma a été constatée dans les tubes à décharge de type DC-diode (continu, Direct Current) dans lesquels la paroi proche de la cathode se recouvrait du métal composant cette dernière. Ces décharges sont produites en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes dans un gaz à relativement basse pression (supérieure à une dizaine de Pa). Sous l'effet du champ électrique, les électrons présents dans le gaz sont accélérés et des réactions d'ionisation se produisent. L'accélération des ions par le champ électrique leur procure une énergie de quelques dizaines à plusieurs centaines d'eV, entraînant la pulvérisation de la cathode. De plus, les interactions ions-surface génèrent des électrons secondaires jouant un rôle crucial pour l'entretien de la décharge [Liebermann 1994].

Ensuite, ce phénomène involontaire de pulvérisation de la cathode par impacts ioniques a été exploité et appelé pulvérisation cathodique pour métalliser des substrats. Dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt, et ainsi rendre les procédés de pulvérisation cathodique rentables industriellement, il a fallu diminuer les pressions typiques de fonctionnement des décharges DC-diode. En effet, lorsque la pression est trop élevée, les pertes d'atomes pulvérisés par collisions avec les atomes du gaz porteur sont très importantes. Cependant, en diminuant la pression (de l'ordre de 0.1-1Pa), le libre parcours moyen des électrons est très grand et cela nécessite des tensions extrêmement élevées pour maintenir les décharges DC-diode (loi de Paschen [Phelps 1999]).

Pour remédier à ce problème, les cathodes magnétrons ont été développées dans les années 60 dont le principe consiste à confiner les électrons près de la cible à pulvériser en utilisant une configuration croisée des champs électrique et magnétique [Kay 1963, Wasa 1969]. Comme illustré sur la figure I.1, le champ magnétique \vec{B} est créé par deux aimants permanents de polarités inverses, situés derrière la cible, de telle sorte que l'action combinée

du champ électrique \vec{E} (perpendiculaire à la surface de la cathode) et du champ magnétique génère une vitesse de dérive des électrons (courant de dérive) en direction $\vec{E} \times \vec{B}$. Cette vitesse, maximale dans la région où le champ \vec{B} est parallèle à la surface de la cible, c'est-à-dire lorsque $\vec{E} \perp \vec{B}$, est définie par :

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (I.1)$$

Au voisinage de la cathode, les électrons ont une trajectoire cyclotronique autour des lignes de champ magnétique combinée à une vitesse de dérive orthogonale à \vec{E} et à \vec{B} (trajectoire cycloïde). Ce type de trajectoire confine considérablement les électrons secondaires, et par ce changement de topologie, leur temps de résidence dans le plasma est augmenté. En conséquence, le taux d'ionisation du gaz et le rendement de pulvérisation augmentent et la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge diminue. Le plasma est plus dense et l'érosion de la cible est optimale où \vec{v}_d est maximale (tore de la figure I.2).

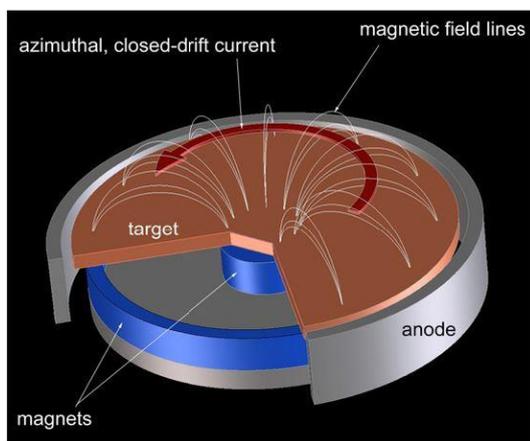


Figure I.1 Illustration de l'effet magnétron et des lignes de champ magnétique [Anders 2011].

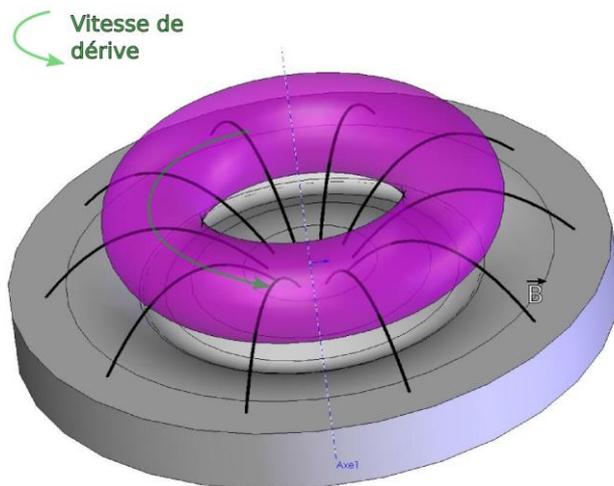


Figure I.2 Forme typique (tore) du plasma magnétron au-dessus de la cible, issu de [Imbert 2006].

La pulvérisation cathodique magnétron est très utilisée dans l'industrie pour des applications en microélectronique, en optique, en mécanique, en dépôt de couches minces ... Elle offre un grand nombre d'avantages : possibilité de pulvériser tous les types de cibles à base de métaux (conductrices et même isolantes en RF), vitesse de pulvérisation importante (jusqu'à $20 \mu\text{m h}^{-1}$), bonne uniformité des dépôts sur des substrats plans, bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) [Helmersson 2006] et une bonne reproductibilité.

Néanmoins, les demandes actuelles des industriels nécessitent que la pulvérisation cathodique magnétron puisse être appliquée à des dépôts à structure contrôlée et/ou avec des exigences de qualité de plus en plus poussées et souvent en 3D (remplissage de tranchées, de vias, protection d'outils de coupe, engrenages, films nano-structurés, ...) ou sur de très grandes surfaces ($> \text{m}^2$). Il s'avère que ces objectifs sont très difficiles (pour ne pas dire impossible) à atteindre avec la PVD magnétron classique (DC) car le principal inconvénient de cette dernière est que les atomes sont essentiellement pulvérisés à l'état neutre. Le transport des atomes neutres est difficile à contrôler, tandis que les ions peuvent être guidés par un champ électrique appliqué au substrat ou accélérés vers ce dernier par les champs électriques qui existent dans les gaines. L'énergie du bombardement ionique est choisie en contrôlant la tension de polarisation du substrat. Dans ces procédés, les ions peuvent par exemple atteindre le fond des tranchées étroites (figure I.3) [Nichols 1996, Lu 2001], tandis que les neutres ont tendance à être déposés sur le haut des tranchées (figure I.4), laissant le fond peu rempli [Powell 1999].

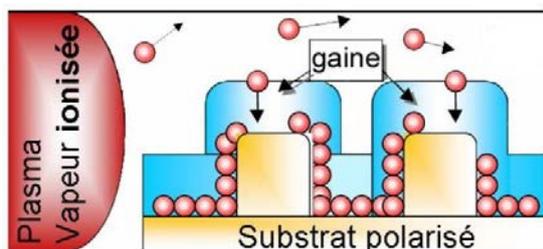


Figure I.3 Dépôt d'un film mince lorsque les atomes métalliques incidents sont ionisés [Konstantinidis 2004].

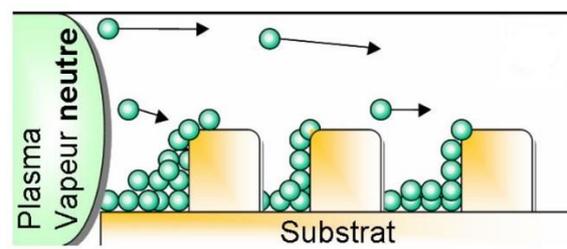


Figure I.4 Dépôt d'un film mince d'atomes neutres sur un substrat [Konstantinidis 2004].

L'ionisation de la vapeur pulvérisée présente différents avantages : l'amélioration de la qualité du film en terme de densité et l'adhérence pour les substrats de formes complexes [Konstantinidis 2003, Alami 2005, Guesmi 2009], la baisse de la température de dépôt [Schneider 1997], l'augmentation de la cristallinité [Horwat 2009] et le pouvoir d'orienter le dépôt (orientation cristalline) à l'endroit désiré.

L'amélioration de la PVD magnétron a donc consisté à ioniser la vapeur pulvérisée afin de pouvoir la contrôler au niveau du substrat avec un champ électrique adéquat. Ces procédés d'ionisation de la vapeur sont regroupés sous le sigle IPVD (ionized physical vapour deposition) et sont développés depuis le début des années 90 [Rosnagel 1993]. L'ionisation de la vapeur est généralement effectuée par un plasma additionnel Radio-Fréquence [Zhong 1999] (procédé RF-IPVD) ou plus rarement Micro-ondes [Yonesu 1999] (procédé MW-IPVD) de densité électronique relativement élevée ($n_e \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). Cependant, cette solution nécessite

de modifier les réacteurs pour ajouter le dispositif d'ionisation additionnel et l'introduction d'une antenne supplémentaire dans le réacteur peut s'avérer nuisible pour un dépôt de très haute qualité (indispensable en micro- et nano-électronique). De plus, les degrés d'ionisation, typiquement de l'ordre de 20 à 30% [Rossnagel 1994, Wang 1999], peuvent être insuffisants pour certaines applications. L'efficacité de l'IPVD dépend aussi d'une pression relativement élevée pour favoriser l'ionisation de la vapeur pulvérisée, ce qui tend à réduire la vitesse de dépôt.

Afin de ne pas dépendre d'une excitation additionnelle pour ioniser les atomes pulvérisés il est intéressant de pouvoir y parvenir directement dans le plasma magnétron. Kouznetsov et al [Kouznetsov 1999, Kouznetsov 2001] ont proposé, à la fin des années 90, de pulser la tension appliquée au magnétron. L'allure de l'impulsion pour une pression de 0.067 Pa et une fréquence de 50 Hz est tracée sur la figure I.5. C'est ainsi que les procédés HiPIMS (high power impulse magnetron sputtering) ont été développés [Sarakinis 2010]. Le caractère impulsionnel évite une trop grande élévation de la température de fonctionnement et les passages à l'arc. Grâce à des pulses de densité de puissance de l'ordre de plusieurs KW/cm^2 , ce procédé permet de réaliser l'ionisation de la vapeur pulvérisée directement dans le plasma magnétron de très forte densité électronique ($\sim 10^{13}$ - 10^{14} cm^{-3} [Kouznetsov 1999, Macák 2000, Ehasarian 2002, Gudmundsson 2001] contre 10^8 - 10^{10} cm^{-3} en magnétron conventionnel). Les degrés d'ionisation de la vapeur rapportés ou publiés peuvent atteindre des valeurs supérieures à 50 % [Macák 2000, Gudmundsson 2002, Ehasarian 2003, Bugaev 2001, Christie 2005, Vlček 2004].

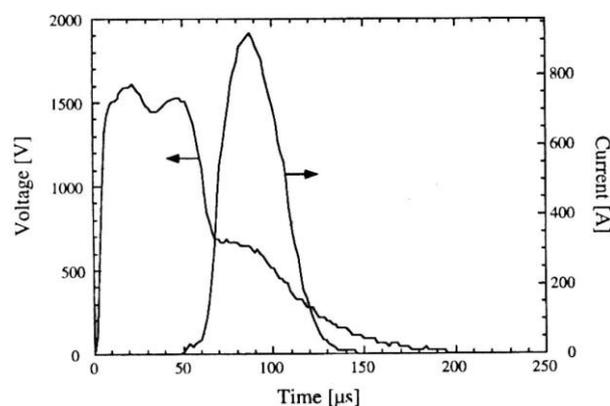


Figure I.5 Evolution de la tension et du courant magnétron lors d'une impulsion de forte puissance d'après [Kouznetsov 1999].

Pour des puissances moyennes équivalentes en décharge HiPIMS, la vitesse de dépôt est généralement plus faible que celle de la pulvérisation cathodique magnétron DC : pour la

même puissance moyenne et dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses en HiPIMS sont typiquement de l'ordre de 30-85% de la vitesse en DC [Christie 2005, Samuelsson 2010]. La vitesse de dépôt dépend de la durée de l'impulsion et augmente de 20 à 70% (ces valeurs de pourcentage ont pour référence la vitesse de dépôt en magnétron DC) [Konstantinidis 2006] lorsque la durée d'impulsion diminue de 20 à 5 μs , avec une même puissance moyenne. La diminution de la vitesse de dépôt [Brenning 2012] peut être en partie attribuée à la rétrodiffusion des ions métalliques vers la cible [Anders 2007]. Il est possible d'atténuer ce phénomène par l'utilisation d'une série de petites impulsions ($<5 \mu\text{s}$) consécutives [Antonin 2015] au lieu d'une seule impulsion longue. De plus, les instabilités plasma ("spokes") peuvent aussi conduire à un transport radial des ions [Lundin 2008], ce qui peut contribuer à une diminution de la vitesse de dépôt en face de la cible.

I.2 Les phénomènes intervenants dans le dépôt par procédé de pulvérisation cathodique magnétron

Nous allons maintenant décrire brièvement les phénomènes qui interviennent dans le dépôt par procédé magnétron dans le cas d'une décharge à faible (DC) ou fort degré d'ionisation (HiPIMS), en nous appuyant sur le schéma de la figure I.6 (issue de [Gudmundsson 2012]).

En commençant du côté de la cible, deux types d'ions sont accélérés dans la gaine, les ions du gaz porteur (I) et les ions métalliques (II) qui sont issus des atomes neutres pulvérisés et qui ont ensuite été ionisés. Ces deux types d'ions pulvérisent différentes quantités d'atomes de la cible, dépendantes des coefficients de pulvérisation respectifs. Au cours de la pulvérisation, des atomes métalliques neutres sont éjectés (III) et transportés dans le plasma où il est probable qu'ils soient ionisés (IV) par collision électronique, le degré d'ionisation étant de l'ordre de quelques pourcents en DC et au-delà de 50% en HiPIMS. Une fraction de ces ions est alors suffisamment proche de la cathode avec une énergie cinétique suffisamment faible pour pouvoir être renvoyée à la surface de la cible (V) et participer à la pulvérisation (auto-pulvérisation). Le reste de ces ions est transporté dans le réacteur (VI) où ils sont soit perdus sur les parois ("lost" de droite sur le schéma) où déposés sur un substrat (VII). Concernant les atomes pulvérisés qui n'ont pas été ionisés proche de la cible, plusieurs phénomènes sont possibles: ils peuvent i) être ionisés plus tard ou loin de la cible (VIII), et étant hors de la gaine cathodique, ils ne sont pas affectés par le potentiel de la cathode, ii) ou perdus sur les parois ("lost" de gauche sur le schéma), ou atteindre le substrat (IX). Pendant le transport, il est aussi probable que les atomes neutres métalliques subissent des collisions avec les atomes du gaz,

causant des phénomènes (X) d'échauffement et de raréfaction du gaz (les particules pulvérisées sont énergétiques et leurs collisions avec les atomes du gaz porteur tendent à entraîner ces derniers loin de la cathode magnétron, c'est l'effet du "vent magnétron" [Hoffman 1985]). Quelques pourcents des ions du gaz ne participent pas à la pulvérisation mais seront simplement neutralisés sur la cible et renvoyés dans le plasma (XI) (avec une forte énergie car ils étaient tout d'abord accélérés vers la cathode en tant qu'ions par le potentiel de la cathode et qu'une grande partie de l'énergie n'a pas été transférée aux atomes de la cible) [Lu 2000]. Une fraction de ces atomes rapides produit également des collisions avec les atomes du gaz et participe ainsi aux phénomènes d'échauffement et de raréfaction du gaz (XII).

Le travail de cette thèse porte sur l'étude en particulier des atomes neutres de tungstène (W) par TD-LIF (tuneable diode-laser induced fluorescence) en décharge DC [Desecures 2015] et TR-TDLIF (time resolved-tuneable diode laser induced fluorescence) en décharge HiPIMS [Desecures 2014] car il est impossible de sonder les ions avec les diodes laser actuelles.

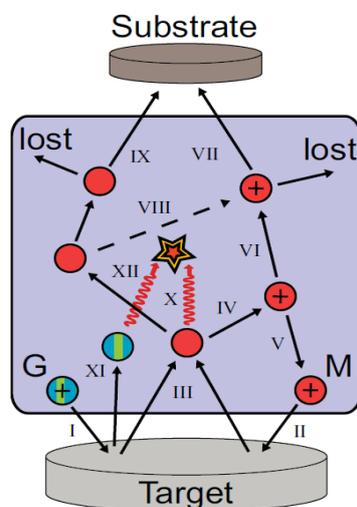


Figure I.6 Schéma global des phénomènes intervenants dans le dépôt par procédé magnétron issu de [Gudmundsson 2012]. Les lettres G et M, représentent les atomes du gaz et les atomes métalliques, respectivement.

I.3 Transport des atomes à l'état neutre

Les atomes pulvérisés qui ne sont pas ionisés (cas IX de la figure I.6) traversent le réacteur en direction du porte-substrat. Rappelons qu'en magnétron DC, la quasi-totalité de la vapeur pulvérisée est à l'état neutre lors de son transport au substrat. En décharge HiPIMS, une fraction significative de la vapeur est à l'état neutre (quelques dizaines de pourcents), le reste

étant ionisé. La vapeur neutre est très difficilement contrôlable (par la pression et le mélange gazeux). Néanmoins, l'étude de son transport est d'une grande importance dans les procédés de dépôt de couches minces, car il régit le nombre d'atomes qui atteignent le substrat, ainsi que l'énergie des particules déposées. En fonction de la distance parcourue et de la pression, les atomes pulvérisés subissent plus ou moins de collisions (avec le gaz porteur) qui modifie leur énergie cinétique et leur direction. La probabilité de collision est souvent exprimée en fonction du libre parcours moyen (l_{pm}), c'est-à-dire la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives.

La décharge magnétron est fortement inhomogène (à cause des champs électrique et magnétique qui la créent) et composée de populations d'atomes pulvérisés en régime de transport balistique (énergétique) et diffusif (thermalisé). On parle d'atomes thermalisés pour ceux qui ont subi suffisamment de collisions pour avoir une distribution isotrope, c'est-à-dire, qu'ils ont leur propre température (profil Doppler dont la largeur à mi-hauteur donne la température) et ont une distribution en vitesses de type Gaussienne (distribution de Maxwell-Boltzmann). On parle d'atomes énergétiques pour ceux n'ayant pas ou peu subi de collisions et ont une distribution anisotrope de type Thompson [Thompson 1968]. L'établissement du régime thermalisé dépend du produit "pression \times distance" ou plus exactement du produit "densité \times distance" qui tient compte de la température du gaz. C'est ce dernier qui fixe en moyenne le nombre de collisions d'un atome pulvérisé au cours de son transport de la cible au substrat.

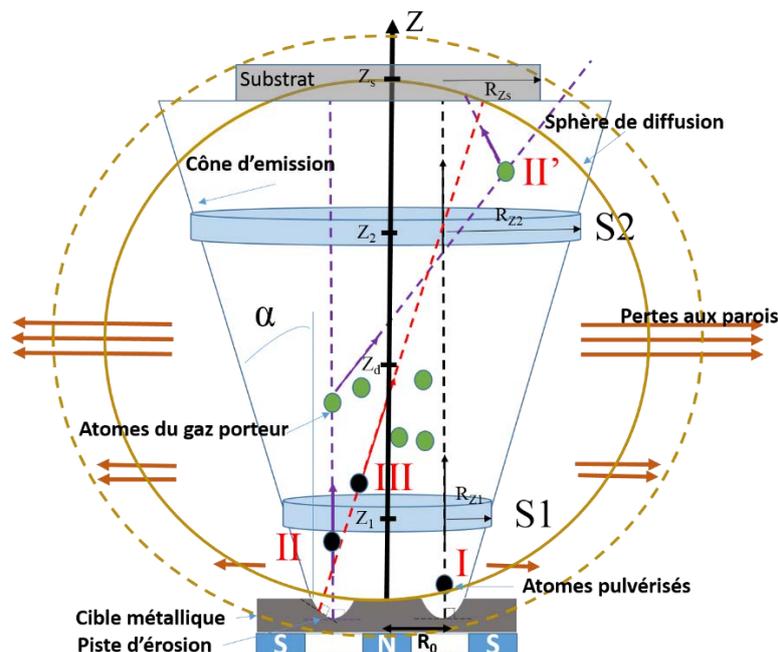


Figure I.7 Schéma des phénomènes régissant le transport des atomes pulvérisés à l'état neutre de la cible au substrat. Nous définissons z_d comme étant le centre de la sphère de diffusion.

La majorité des atomes pulvérisés sont émis dans un cône d'émission qui est illustré sur la figure I.7 de section πR_0^2 à la surface de la cible, avec R_0 la position de la piste d'érosion, et augmente en $\pi(R_0+R_z)^2$ à z (avec $R_z=z \tan\alpha$). Dans l'hypothèse d'une distribution en cosinus des atomes pulvérisés [Rossnagel 1990], plus de 70% de la vapeur est globalement émise dans un cône d'angle $\alpha=45^\circ$ par rapport à la normale, à la surface de la cible. Il est évident que les atomes pulvérisés au niveau de la piste d'érosion ont majoritairement une composante perpendiculaire à la cible (axiale), la composante parallèle étant seulement une faible contribution due à la distribution angulaire des atomes pulvérisés vers l'avant de la cible [Rossnagel 1990].

Lorsque le produit "pression × distance" est faible : le $lpm \geq$ distance cible-substrat, les particules pulvérisées subissent, en moyenne, peu de collisions. Dans ce cas, le transport de la particule se fait selon un régime dit balistique. La valeur moyenne du rapport des énergies E_f/E_i des atomes W pulvérisés avant (E_i) et après collision (E_f) élastique avec le gaz porteur est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{1}{2} \frac{4M_W M_g}{(M_W + M_g)^2} \quad (I.2)$$

où M_W est la masse des atomes de W, M_g est la masse du gaz porteur, $\frac{4M_W M_g}{(M_W + M_g)^2}$ correspondant au transfert d'énergie maximum d'un atome W au gaz porteur au cours d'une collision élastique. Les atomes les plus énergétiques, même en cas de collisions, ne subissent quasiment pas de changement de trajectoire (I), surtout dans le cas d'atomes lourds comme W (chasse les atomes du gaz sur les côtés) et de perte d'énergie (le rapport E_f/E_i donne ~ 0.7 dans le cas W/Ar et ~ 0.5 dans le cas Ti/Ar). Donc par exemple dans le cas de W, un atome pulvérisé avec une énergie $E_i = 10$ eV, reste encore très énergétique avec $E_f = 7$ eV, après une collision avec un atome d'Ar. Les atomes les moins énergétiques peuvent être déviés par collisions dont la probabilité varie en fonction de la pression, la température du gaz et du temps de transit (un atome de faible vitesse met plus de temps pour atteindre le substrat et peut donc subir plus de collisions).

La figure I.7 montre le caractère angulaire de la pulvérisation : la sélection des atomes énergétiques avec des composantes radiales de vitesse de plus en plus faibles lorsqu'on s'éloigne de la cible. Cette sélection angulaire s'accompagne d'une baisse en densité, les atomes balistiques se transportant dans un cône ($S_2 > S_1$). Ainsi, sans tenir compte des pertes (atomes purement balistiques), une partie des atomes pouvant être captés par le substrat proche de la cible ($Z_s=Z_1$ en considérant $S_s=S_1$) ne le sont plus à z plus grand ($S_2 > S_s$ pour $Z_s=Z_2$ par exemple). De plus, comme le montre le cas II, un atome balistique qui était censé atteindre le

substrat dans l'exemple de la figure I.7, peut être dévié de sa direction initiale en subissant une collision, ce qui peut déclencher en même temps le processus de thermalisation dans le cas d'une particule à relativement basse énergie. Ce phénomène peut être compensé par un atome énergétique, qui en subissant quelques collisions, revient sur le substrat mais en ayant perdu de l'énergie (cas **II'**). Notons également que, même si les collisions dévient quelques atomes de leur trajectoire initiale (cas **II**), le flux environnant et symétrique provenant de part et d'autre du profil d'érosion (cas **III**) peut se déposer sur le substrat [**Lundin 2013**].

D'autre part, une partie des atomes énergétiques peuvent être thermalisés s'ils ont subi suffisamment de collisions pour avoir une distribution en vitesses isotropes. Cependant, si le lpm est supérieur ou de l'ordre de la distance cible-substrat, il est fort peu probable que cette thermalisation soit atteinte directement lors de leur trajet allant de la cible au substrat. Ce type d'atome peut parcourir une longue distance dans le réacteur, sans se perdre sur les surfaces, et arriver sur le substrat après avoir subi un grand nombre de collisions. En effet, si le produit "pression \times distance" est faible, les atomes peuvent être plus ou moins déviés de leur trajectoire initiale et perdent peu d'énergie au cours de leur transport jusqu'au substrat. Afin d'être thermalisés, ils doivent donc parcourir une trajectoire forcément plus longue que la moyenne pour subir suffisamment de collisions. Dans le cas le plus simple des collisions suivant le modèle de sphères rigides, l'angle de déviation est globalement compris entre 0° et 60° [**Geiser 2009**], intervalle qui est fixé par les caractéristiques des atomes, rayon et masse. Cet intervalle est certainement beaucoup plus petit pour W et, tant qu'ils n'ont pas subi suffisamment de collisions pour se rapprocher de la thermalisation, ils peuvent conserver leur trajectoire orientée vers l'avant de la cible, sachant qu'il est difficile de les faire revenir sur cette dernière en tant qu'atomes énergétiques. La conversion des atomes énergétiques en atomes thermalisés nécessitant plusieurs collisions (typiquement une dizaine dans le cas de collisions W/Ar), son efficacité augmente au fur et à mesure que le produit "pression \times distance" croît. Pour résumer, si le produit "pression \times z_s " n'est pas suffisant pour que la thermalisation soit atteinte, la plupart des atomes énergétiques ne se transportent pas jusqu'au substrat d'une manière aléatoire ou isotrope, mais ils gardent une composante directionnelle majoritairement axiale et confinée dans le cône initial d'émission.

Lorsque le produit "pression \times distance" est suffisamment grand : les atomes énergétiques se thermalisent et leur énergie devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz, de l'ordre de 0.03 eV (300 K). Dans ces conditions, les particules perdent leur direction initiale d'émission et leur transport vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif. Logiquement,

lorsque l'on s'éloigne de la cible, la quantité d'atomes thermalisés déposée devrait augmenter. Mais, cette augmentation est largement pondérée par les pertes des atomes (représentées par des simples (moins intense), double ou triple flèches (plus intense) sur la figure I.7) qui se dirigent vers les parois. Les atomes thermalisés se transportent de manière isotrope dans la sphère de diffusion de centre z_d (figure I.7). Enfin, plus on diffuse près de la cible (la position z_d diminue) moins on aura de matière sur l'échantillon car la surface de la sphère (isotrope) sera plus grande au voisinage de l'échantillon ($4\pi(z_s-z_d)^2$).

Conditions plasma qui influencent le transport des atomes énergétiques et thermalisés :

- L'augmentation de la température du gaz porteur (T_{gaz}) : d'une part, le plasma chauffe le gaz porteur par échanges d'énergie avec les espèces chargées soumises aux champs électriques, en particulier les ions qui sont accélérés dans les gaines (cathodique et au voisinage des parois), et les atomes réfléchis et énergétiques qui résultent de la neutralisation des ions rapides sur la cible. D'autre part, en parallèle du refroidissement des atomes pulvérisés, les collisions peuvent également induire une augmentation significative de T_{gaz} . Comme le renouvellement du gaz dans le réacteur est assez lent, le chauffage local du gaz résulte en une diminution de la densité locale, plus particulièrement des espèces thermalisées (gaz porteur et atomes pulvérisés). Cette réduction de la densité est d'autant plus importante que la puissance magnétron est augmentée (plus d'atomes susceptibles de chauffer le gaz sont générés) et que la masse des atomes et des ions du gaz est élevée (mauvaise conductivité thermique) [Lu 2000, 2012, Ekpe 2006].
- La raréfaction du gaz : les particules pulvérisées sont énergétiques et leurs collisions avec les atomes du gaz porteur (Argon en général) peuvent pousser ces derniers hors de la région proche de la cible, c'est l'effet du "vent magnétron" [Hoffman 1985, Rosnagel 1988, Horwat 2010, Kozak 2011]. Il en résulte une réduction possible de la pression locale et partielle du gaz porteur au bénéfice des atomes pulvérisés encore énergétiques. Les collisions de ces derniers avec les atomes Ar sont alors plus rares, ce qui augmente d'autant la distance de thermalisation et donc peut diminuer les pertes aux parois (z_d). Cet effet "vent magnétron" peut être suivi d'un phénomène de "refilling" [Palmucci 2013] des régions raréfiées impliquant alors des pertes aux parois plus importantes et donc un mauvais transport vers le substrat.
- Un gaz plus léger tel que l'hélium : la thermalisation diminue (collisions entre atomes pulvérisés et l'He moins efficaces) et donc un meilleur transport vers le substrat.

I.4 Modélisation

Il existe deux approches pour étudier le transport des atomes pulvérisés dans une décharge magnétron : la modélisation et les mesures expérimentales. La modélisation d'un plasma magnétron est compliquée à cause de la configuration particulière des champs électrique et magnétique ($\vec{E} \times \vec{B}$, gradient de \vec{B} , source d'un plasma fortement inhomogène dans l'espace), des interactions entre les particules (collisions élastiques et inélastiques), les interactions plasma-surfaces, etc ... Cela est déjà difficile dans le cas de décharge magnétron DC mais c'est encore plus complexe en plasma impulsif haute puissance HiPIMS.

Ces vingt dernières années, le transport a été modélisé en plasma HiPIMS pour évaluer la vitesse de dépôt, la fraction ionisée du métal qui se dépose sur le substrat [Christie 2005] et qui retourne sur la cible [Vlček 2010]. En plasma DC, ont été déterminés les profils de dépôt [Van Aeken 2008, Depla 2012], les profils d'érosion de la cible magnétron [Van Aeken 2008], les pertes d'énergie des atomes pulvérisés durant leur transport [Somekh 1984, Westwood 1978, Lu 2012], la thermalisation des atomes pulvérisés [Turner 1989, Yamamura 1995], les atomes réfléchis du gaz porteur à la surface de la cible [Yamamura 1995, Lu 2012], l'échauffement du gaz porteur [Ekpe 2006], le transport de la vapeur métallique (3D I-OMEGA, ionized orsay metal transport in gases) [Lundin 2013], le traitement des collisions par code PIC (particle in cell) [Bultinck 2009].

Par exemple, dans l'article rédigé par Lundin et al. [Lundin 2013], un code 3D MC (OMEGA) a été développé pour simuler le transport des atomes pulvérisés en décharge DC. Les collisions entre les atomes pulvérisés Ti et Ar neutres ont été modélisées. Les distributions en direction parallèle à la surface de la cathode, résolues spatialement pour différentes pressions ont été calculées et comparées avec des profils expérimentaux obtenus par LIF (laser induced fluorescence). Cela a permis d'obtenir de nouvelles sections efficaces et plus précises (à dépendance angulaire et en énergie) pour les collisions Ti-Ar, le tout en bon accord entre la modélisation et les résultats expérimentaux. La modélisation ne permet pas seulement de calculer le flux déposé à n'importe quel endroit arbitraire dans la géométrie des systèmes, mais aussi le calcul de l'énergie et de la distribution angulaire des espèces déposées [Depla 2012]. Ce type de simulation peut être mené à terme en l'espace de quelques heures sur un ordinateur de bureau. Les différents modèles numériques peuvent permettre d'unifier plusieurs approches existantes en une description générale des procédés de dépôt.

Concernant les interactions plasma-surfaces, les modèles TRIM (TRansport of Ions in Matter) et SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) permettent d'estimer différentes grandeurs physiques liées au bombardement ionique de matériaux [Ziegler 2008]. Pour la pulvérisation ionique, il est possible de calculer le rendement de pulvérisation, la distribution angulaire des atomes pulvérisés et pour l'implantation ionique, le parcours moyen des ions.

En parallèle, des codes ont été développés pour simuler les particules composant le plasma. Cette connaissance peut être exploitée pour en déduire les paramètres de transport (diffusion des électrons entre les lignes de champs magnétiques), étudier les instabilités en HiPIMS (spokes), estimer le degré d'ionisation de la vapeur métallique etc...

Parmi ces codes de simulation, on peut lister par exemple:

- MCC (monte carlo collisional) : modéliser le comportement du plasma DC et HiPIMS pendant de courtes impulsions (quelques microsecondes) [Brenning 2013],
- Pseudo-3D PIC-MCC : modéliser les spokes [Revel 2015],
- IRM (ionisation region model) à zéro dimension [Raadu 2011] : estimer le degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée [Samuelsson 2010] et la fraction renvoyée à la cible pour comprendre la réduction de la vitesse de dépôt [Brenning 2010]. Etudier la raréfaction du gaz porteur [Huo 2012],
- OHIPIC (orsay high density plasma particle in cell mode) : établir des cartes 2D, des profils axiaux de l'évolution temporelle des grandeurs caractérisant les particules chargées telles que la densité des électrons et des ions, les eedfs (electron energy distribution functions) et le potentiel plasma [Minea 2014],
- Model fluide 1D: prédire l'évolution temporelle et axiale des paramètres plasma en DC pulsé [Thomason 2009],
- A Posteriori Monte Carlo: suivre les trajectoires des électrons émis de la cible en plasma magnétisé [Brenning 2013].

Cependant, dans ce type de modèles, l'effet de la vapeur pulvérisée sur le plasma n'est souvent pas pris en compte. Ce phénomène peut être à l'origine d'une dynamique importante du gaz porteur liée à son échauffement ou sa raréfaction, sans oublier le refroidissement des électrons par collisions inélastiques avec les atomes pulvérisés, ce qui peut influencer drastiquement les propriétés du plasma et le transport des espèces pulvérisées, comme nous l'avons décrit dans la section précédente. On modélise dans la plupart des cas le plasma ou le transport.

Pour s'approcher de la réalité, en améliorant la compréhension de ces couplages (dans l'espace et dans le temps) entre la vapeur pulvérisée et le gaz plasmagène, il est important d'apporter des informations fondamentales aux moyens des modèles et des expériences. En effet, la modélisation et les mesures expérimentales sont complémentaires. Il est souvent difficile d'interpréter des résultats expérimentaux sans l'appui de la modélisation, mais la complexité de tels procédés et processus rend la modélisation très compliquée sans les données expérimentales. C'est pourquoi des mesures expérimentales précises des particules pulvérisées sont essentielles pour fournir des données d'entrée et valider les modèles.

I.5 Les diagnostics lasers en magnétron DC et HiPIMS

Concernant les diagnostics non intrusifs existants, la spectroscopie d'émission ne permet que de sonder les états radiatifs des espèces composant le plasma. Ces derniers sont sensibles aux paramètres plasma tels que T_e , n_e . La majorité des espèces intervenant dans les dépôts étant à l'état fondamental et métastable, ce type de diagnostic n'est par conséquent pas adapté, même en développant des modèles collisionnels radiatifs, dans ce type de décharge où l'évolution des paramètres plasma (spatialement et temporellement) est très variable et très inhomogène. En revanche, les techniques d'absorption et de fluorescence induite par laser, considérées comme non intrusives tant que la puissance laser reste relativement faible, sont des diagnostics qui donnent accès aux espèces à l'état fondamental et métastable.

Dans les procédés magnétron, les espèces à déposer sont transportées de la cible pulvérisée (régime balistique, atomes énergétiques) au substrat (régime diffusif, atomes thermalisés, si le produit "pression \times distance" est suffisamment grand). Cependant, dans la majorité des cas rencontrés dans l'industrie ou dans les laboratoires, les produits "pressions (≤ 1 Pa) \times distances (5-10 cm)" impliquent un régime mixte de transport pour lequel des atomes énergétiques et thermalisés atteignent le substrat. Par conséquent, il est essentiel de pouvoir dissocier les deux populations d'atomes. L'absorption laser est une méthode qui donne des valeurs absolues de la densité et de la température, mais elle a l'inconvénient de n'être applicable que dans des conditions spécifiques, à savoir que le faisceau doit traverser un plasma relativement homogène (majorité des atomes thermalisés le long du trajet laser) et la longueur d'absorption doit être connue car le résultat est moyenné sur tout le trajet. Il en résulte que cette technique n'est pas adaptée pour sonder des plasmas ou un ensemble d'espèces pulvérisées qui sont répartis de manière très inhomogène, comme c'est le cas pour les procédés magnétron. La

fluorescence induite par laser quant à elle permet justement d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques mm dans la direction de mesure et donc d'étudier l'inhomogénéité des densités dans l'espace entre la cible et le substrat. Par une procédure d'ajustement théorique, avec deux groupes caractéristiques, on peut distinguer les deux populations qui correspondent aux particules qui restent énergétiques après l'éjection de la cible et celles qui sont thermalisées.

Ce type de régime de transport mixte (balistique et diffusif) est cependant difficile à caractériser avec des lasers classiques (YAG à colorants, OPO_Optical Parametric Oscillators,...) car leur résolution spectrale est de l'ordre des élargissements des profils Doppler sondés (quelques GHz ou quelques picomètres). Par exemple, dans l'article de Shibagaki et al. **[Shibagaki 2005]** un OPO est employé pour montrer que la fonction de distribution en vitesse des atomes métalliques dépend de la pression, et aussi de la distance par rapport à la surface de la cible. Mais à cause des caractéristiques de la source laser, les résultats sont fortement perturbés par la réflexion du laser sur la cible (puissance laser élevée) et par un élargissement supplémentaire dû à sa largeur spectrale (\sim pm). Ou encore, dans un article plus récent **[Palmucci 2013]**, un YAG est utilisé et est une source d'élargissement supplémentaire qui influence le résultat final (barres d'erreur importantes). Dans tous les cas, avec ce type de lasers, la résolution spectrale est insuffisante pour reconstituer le profil Doppler, d'où un manque de précision pour ces mesures en plasma magnétron pour pouvoir dissocier les populations d'atomes énergétiques et thermalisés **[Britun 2008, 2011a, 2012, 2015, Palmucci 2013]**.

Les lasers à semi-conducteurs de type diodes lasers (DL) **[Toptica.com]** sont une solution à ce problème. En effet, la caractéristique principale des DL est leur extrême finesse spectrale (10 MHz ou quelques 0.01 pm) et en l'absence de saut de mode sur une plage de balayage de la longueur d'onde suffisante (\sim 10 pm), on peut sonder l'ensemble des classes de vitesse des atomes pulvérisés (jusqu'à \sim 10 km/s). De plus, leur relative faible puissance de seulement quelques milliwatts limite les réflexions sur la cible et en font des outils de diagnostics particulièrement appropriés pour l'étude de la pulvérisation cathodique magnétron. Il en résulte que la finesse spectrale autorise de sonder le domaine qui correspond au profil Doppler (élargissement pour les atomes thermalisés et déplacement pour les énergétiques), sans avoir aucun élargissement supplémentaire d'appareillage. Les méthodes de diagnostic en utilisant des diodes laser constituent un domaine récent et en pleine évolution par la diversité croissante des espèces atomiques neutres et ioniques accessibles dans les plasmas (plus de 50 espèces accessibles par les DL commerciales **[Zybin 2005]**). Les diodes lasers dans le domaine proche UV/bleu (380-410 nm) sont difficiles à produire d'un point de vue technique. Elles ont été réalisées relativement tard **[Nakamura 1999 ($\lambda=410$ nm), 2013]**, ce qui a permis

d'investiguer la plupart des métaux (atomes lourds et moyennement lourds) dans leur état fondamental ou métastable. Notons que la plupart des espèces métalliques (Al, Ti) nécessitent typiquement ~ 3 eV pour être excitées à partir de l'état fondamental, ce qui est accessible aux diodes lasers dans le proche UV/bleu. Cependant, toutes les longueurs d'ondes dans cette gamme ne sont pas couvertes et par exemple pour le tungstène (W), dont le niveau fondamental est situé à $\lambda=384$ nm, n'est pas accessible avec les DL actuels. Concernant le gaz porteur (par exemple l'Argon), le premier niveau d'excitation est généralement séparé du niveau fondamental par plus de ~ 10 eV, plaçant ce type de transitions loin dans le domaine UV. En conséquence, seul un état métastable est accessible avec les DL disponibles pour effectuer de l'absorption (TD-LAS, tunable diode-laser absorption spectroscopy) ou de la fluorescence induite (TD-LIF, tunable diode-laser induced fluorescence) par diode laser.

Des études en décharge magnétron ont été menées avec les techniques TD-LAS et TD-LIF pour caractériser la vapeur pulvérisée (distributions axiales ou radiales en vitesses, flux, angles, etc ...), en particulier sur les atomes d'aluminium (Al) [Wolter 2005, Vitelaru 2010] et de titane (Ti) [Vitelaru 2011a, Vitelaru 2011b, De Poucques 2008, Sushkov 2013]. Dans ce travail de thèse, de nouvelles mesures sur W seront présentées [Desecures 2015]. Des mesures par spectroscopie d'absorption par diode laser résolue en temps (TR-DAP) ont également été effectuées pour caractériser la cinétique des atomes Ti, Al, Ar^m, O^m [Vitelaru 2011b, Vitelaru 2011c, Vitelaru 2012, Vitelaru 2013, Tiron 2013] ou Fe [Velicu 2014] en décharge HiPIMS, ou encore en absorption par cathode creuse sur Ti⁺ et Ti [De Poucques 2006], et par Britun et al (Ti, Ti⁺, Ar^m, Ti^m) [Britun 2011b]. Néanmoins, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'absorption ne peut être appliquée que dans des conditions restrictives d'homogénéité et la méthode la plus appropriée pour sonder une décharge HiPIMS est alors la fluorescence induite par laser résolue en temps. Dans la littérature, il est commun de rencontrer des techniques de fluorescences résolues en temps mais peu d'entre elles ne semblent appropriées pour étudier avec précision le transport des atomes pulvérisés en décharge HiPIMS. En particulier, lorsque la longueur d'onde du laser est variée, longueur d'onde par longueur d'onde [Vaudolon 2013], cela demande un temps d'acquisition très long pour reconstituer le profil Doppler, ce qu'il faut éviter dans la mesure du possible en décharge HiPIMS ou dans le cas où les mesures sont effectuées par DL. En effet, il est souhaitable que le temps de mesure soit réduit afin de limiter la variation possible des conditions plasma (érosion de la cible, évolution du dépôt sur les parois et leur température, etc.) et des conditions DL (dérive du faisceau laser très sensible à la température). Pour caractériser d'autres types de plasma, par exemple les propulseurs à effet Hall, où il n'est pas possible de moyennner pour

obtenir un bon rapport signal sur bruit [Durot 2014], ce qui peut s'avérer critique lorsque les signaux mesurés sont de faible intensité (comme en général les signaux de fluorescence) et qu'il est quasiment impossible d'avoir recours à une forte amplification (temps de réponse du système supérieur au temps caractéristique du phénomène observé).

Concernant les études menées en HIPIMS [Britun 2014], des mesures LIF résolues en temps sur des atomes neutres de Ti en direction parallèle à la cible ont été effectuées par Britun et al. [Britun 2011a] (figure I.8). Dans cette étude, les atomes énergétiques et thermalisés ne sont pas distingués et la température des atomes thermalisés est supposée constante au cours de la post-décharge. La décroissance exponentielle des largeurs à mi-hauteur (FWHM_full width at half maximum) déduites des profils mesurés (figure I.9) est attribuée à la thermalisation rapide et locale des atomes énergétiques.

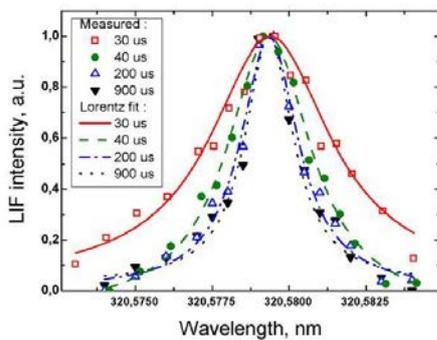


Figure I.8 Profils de fluorescence des atomes Ti pulvérisés mesurés en direction radiale à la cible par YAG issue de [Britun 2011a].

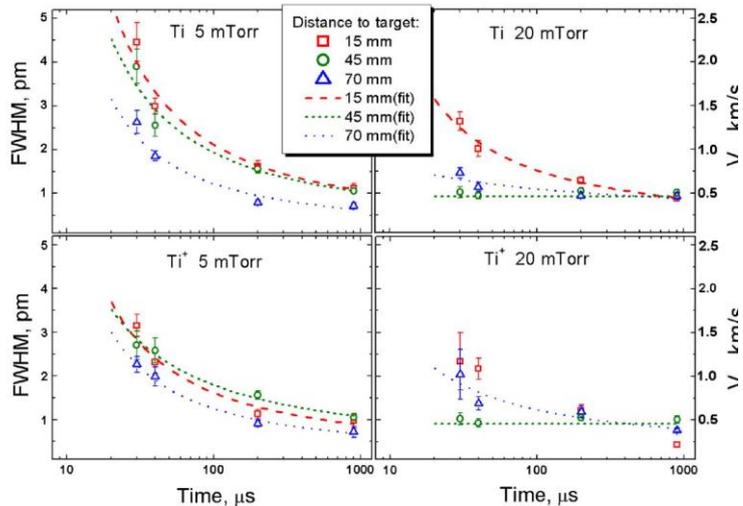


Figure I.9 Evolution temporelle des FWHMs déduites des ajustements Lorentziens [Britun 2011a].

Utilisant le même dispositif expérimental et d'analyse des données (là encore sans distinction des deux populations énergétique et thermalisée), Palmucci et al. [Palmucci 2013] ont effectué des mesures sur Ti et Ti⁺ dans la décharge et la post-décharge. La dynamique des atomes Ti et des ions Ti⁺ est supposée similaire. Ils en déduisent, entre autres, de l'évolution temporelle des vitesses radiales ($v_{//}$) pour plusieurs z (figure I.10) et deux pressions, la distance de thermalisation (figure I.11).

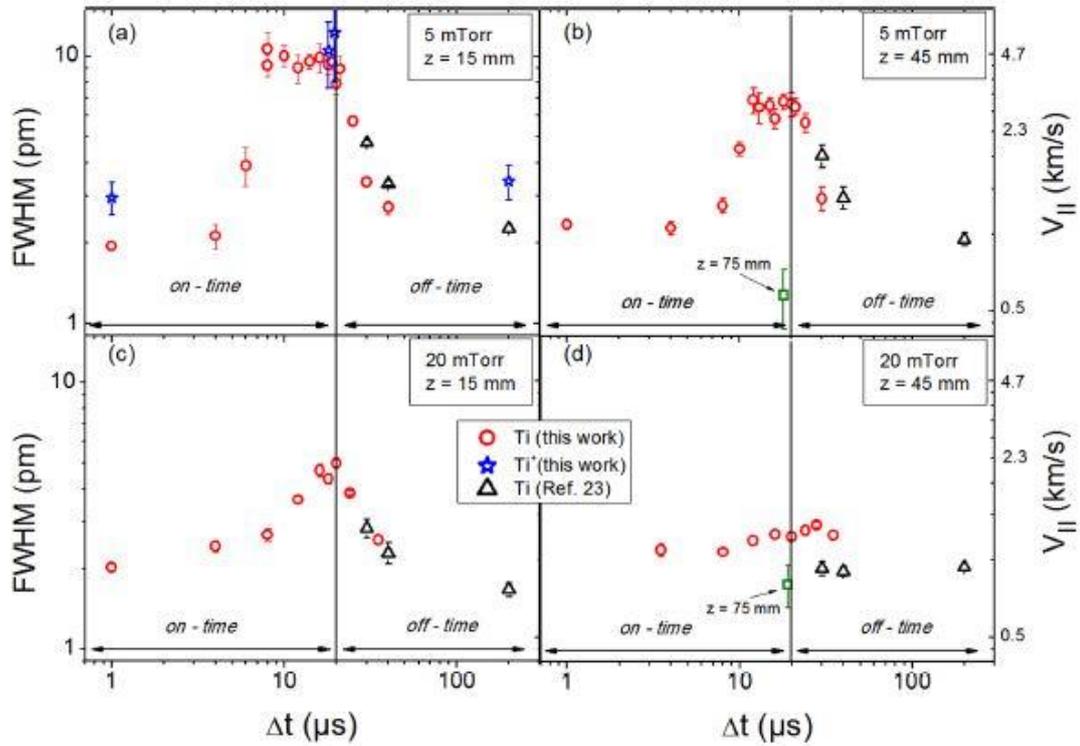


Figure I.10 FWHM et $v_{||}$ (FWHM/2) déterminées à plusieurs Δt et z pour 2 pressions [Palmucci 2013].

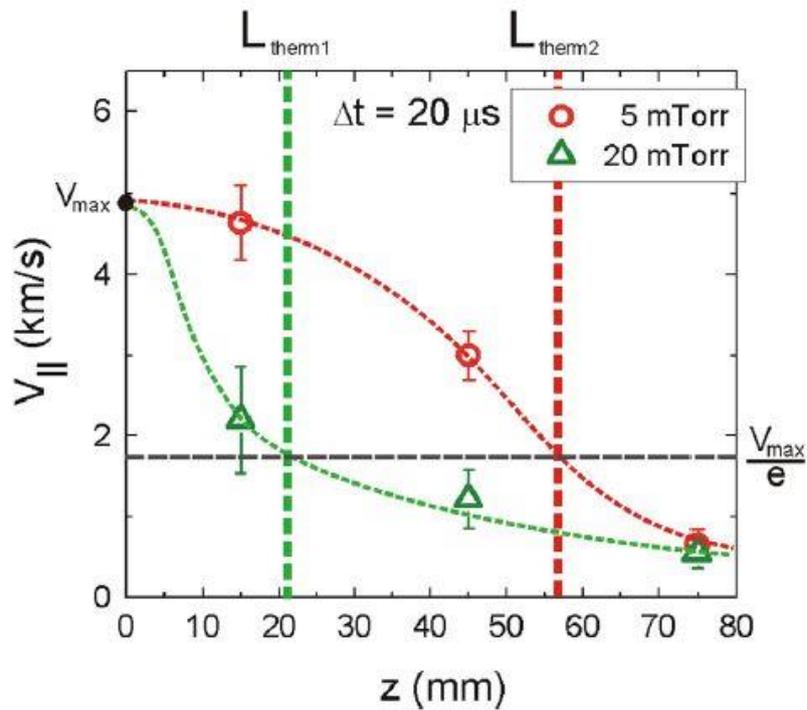


Figure I.11 Composante $v_{||}$ (FWHM/2) en fonction de z . Les distances de thermalisation sont identifiées par L_{therm1} et L_{therm2} [Palmucci 2013].

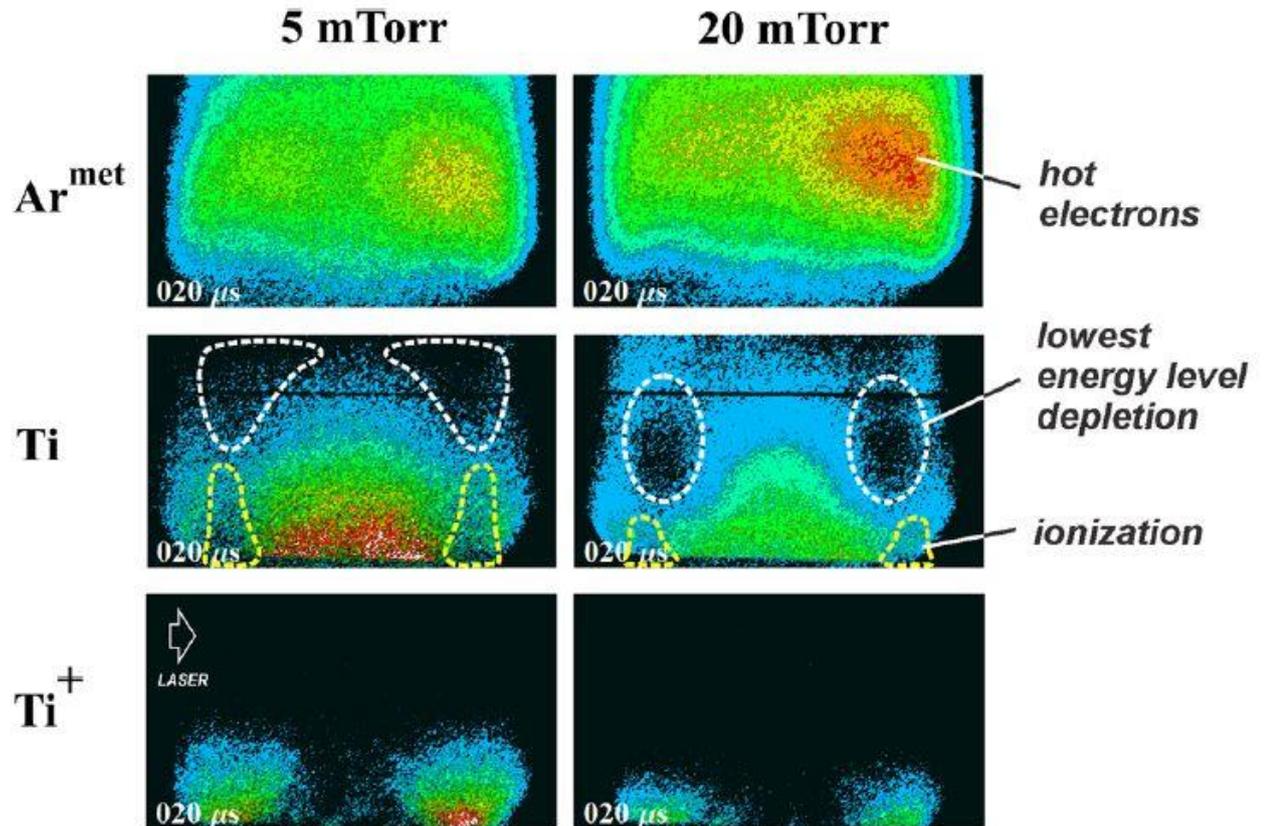


Figure I.12 Images 2D de fluorescence induite par laser à instant donné dans la post-décharge, réalisées sur Ar^{met} , Ti , Ti^+ .

Un autre exemple de caractérisation par LIF est introduit par la figure I.12 [Britun 2015]. Il s'agit d'une image 2D à un instant dans la post-décharge (ici 20 μs) de fluorescence induite par nappe laser (YAG) qui montre la répartition en densité des espèces Ar^{met} , Ti et Ti^+ .

Néanmoins, la majorité des cas rencontrés de mesures en absorption ou en LIF résolue en temps ne concernent que des mesures radiales alors que la composante principale caractérisant la cinétique des atomes énergétiques est axiale (perpendiculaire à la cible). De plus, les interprétations liées à ce type de mesures doivent être confirmées et approfondies par des techniques de diagnostics résolues en temps plus précises (meilleure résolution spectrale) et autorisant des mesures de vitesses axiales (faible puissance laser pour éviter toute perturbation liée à la réflexion sur la cible) afin de pouvoir distinguer les populations d'atomes énergétiques et thermalisés et extraire les grandeurs les caractérisant.

I.6 Problématique et objectifs de la thèse

Dans la majorité des travaux publiés, les études menées par diagnostic laser sur les espèces composant le plasma et la vapeur pulvérisée en décharge HiPIMS sont limitées en résolutions spatiale, temporelle et spectrale. Cela peut ainsi mener à une compréhension incomplète des phénomènes comme par exemple le transport de la vapeur pulvérisée qui est essentiel au dépôt de couches minces. En modélisation, nous avons vu que peu de modèles traitent des couplages entre les plasmas magnétron DC et HiPIMS et les caractéristiques de la vapeur pulvérisée alors que ces phénomènes peuvent jouer un rôle fondamental dans le transport des espèces. De plus, ces plasmas étant très complexes, les modèles numériques requièrent des mesures expérimentales précises pour les valider et/ou comme données d'entrée.

Il est important de mettre au point des diagnostics spécifiques à l'étude de la cinétique des espèces. Par rapport aux diagnostics existants, il faut développer de nouvelles approches aux niveaux des montages optiques, de l'acquisition, des schémas de détection, de l'analyse des données pour améliorer la précision de la caractérisation de la vapeur pulvérisée.

L'un des intérêts de la décharge HiPIMS est de pouvoir étudier la cinétique des phénomènes liés à la pulvérisation et au transport des espèces afin d'optimiser les processus de dépôt. En effet, les conditions au niveau du substrat sont affectées par le flux incident, tels que les ions et les neutres. Les populations d'atomes ayant différentes énergies participent activement aux processus élémentaires de croissance tels que l'adsorption, la diffusion de surface et les réactions chimiques. Elles déterminent la microstructure, la stœchiométrie [Paturaud 1998, Esteve 2000, Granqvist 2000, Vink 1993] ainsi que la porosité intra et inter-colonnaire [Roth 2009]. De plus, pour les éléments lourds comme W, l'énergie des particules incidentes est encore plus déterminante pour contrôler la mobilité des atomes sur le substrat [Paturaud 1998, Vink 1993], par exemple pour les dépôts de WC (hard coating) [Esteve 2000] et de WO_3 (dispositifs électrochromiques) [Granqvist 2000]. La problématique est donc de pouvoir caractériser et contrôler la densité et l'énergie (flux) des espèces qui se déposent, en particulier les atomes neutres en magnétron DC. De plus, même si le principe du procédé HiPIMS consiste à ioniser une partie de la vapeur neutre pulvérisée pour pouvoir ensuite maîtriser l'énergie des ions en polarisant les substrats, une partie importante d'espèces neutres subsiste et ces dernières peuvent alors considérablement influencer les propriétés des films. En effet, le but du procédé HiPIMS n'est pas forcément d'ioniser le plus possible la vapeur neutre, car ne déposer que des ions énergétiques (quelques eV ou plus) peut s'avérer nuisible pour de nombreuses applications qui nécessitent des propriétés spécifiques des couches minces.

L'objectif est donc d'ioniser convenablement la vapeur neutre pulvérisée, c'est-à-dire en choisissant le degré d'ionisation en fonction de l'application visée, afin de pouvoir contrôler et optimiser les flux d'ions et de neutres arrivant sur le substrat.

L'objectif principal de la thèse est d'avancer dans la compréhension des phénomènes régissant le transport des atomes W neutres énergétiques et thermalisés, de la cible au substrat en décharge magnétron classique (DC) et impulsionnelle (HiPIMS).

En décharge continue DC, afin de pouvoir distinguer précisément les deux populations, nous avons mis au point la technique TD-LIF appliquée aux atomes W pour déterminer les AVDFs, FVDFs, densités, flux, températures des atomes thermalisés ainsi que l'énergie moyenne des atomes énergétiques. Nous avons effectué des mesures axiales proches de la cible devant le racetrack (pour caractériser la distribution initiale) et loin de la cible à des positions caractéristiques utilisées dans l'industrie pour les substrats. Nous avons utilisé une diode laser à $\lambda=407.4358$ nm. C'est une transition qui permet de sonder l'état métastable de W neutre situé à un niveau de faible énergie (0.36 eV) car il n'existe pas de DL pour sonder l'état fondamental ($\lambda=384.7490$ nm). Nous avons étudié l'influence des différents paramètres, comme la puissance magnétron, la pression et le mélange gazeux. Nous avons travaillé en mélange Argon/Hélium, ce dernier permettant de modifier considérablement l'efficacité des échanges d'énergie lors des collisions entre les atomes pulvérisés et le gaz porteur. Les mesures ont été calibrées grâce à la TD-LAS et nous avons pris soin de vérifier que les mesures sur l'état métastable étaient bien représentatives des flux déposés en corrélant avec des mesures d'épaisseur dépôt.

En plasma HiPIMS, nous avons étudié les mêmes paramètres de la décharge sur la vapeur pulvérisée. Etant donnée la dynamique rapide du transport des atomes pulvérisés, nous avons mis au point une chaîne de mesures de TD-LIF résolue en temps, que nous avons nommé TR-TDLIF (calibrée par TR-TDLAS), afin de mesurer les fonctions de distribution en vitesse dans la post-décharge (résolution temporelle de $\sim\mu\text{s}$ et spatiale de $\sim\text{mm}$). Une attention toute particulière a été portée à l'analyse des courbes temporelles pour remonter à la cinétique des processus gouvernant le transport. En effet, lorsque les temps caractéristiques des différents processus le permettent, la visualisation des flux des différentes populations dans la post-décharge a permis de les séparer.

Chapitre II: Dispositifs expérimentaux: réacteur et diagnostics plasma

Ce chapitre est consacré à la description du réacteur magnétron, avec ses différentes configurations possibles qui sont adaptées en fonction des diagnostics plasma optiques (absorption résonante laser, fluorescence induite par laser) et électrique (sondes électrostatiques) développés. Les généralités, les principes de base, ainsi que les montages expérimentaux de ces diagnostics y sont précisés. Il détaille également les étapes des processus de traitement des données nécessaires pour déterminer les grandeurs caractérisant le plasma (n_e , T_e) et les atomes de Tungstène (W) pulvérisés (fonctions de distribution en vitesse).

II.1 Description du réacteur

Le réacteur magnétron décrit dans cette section a permis d'obtenir l'intégralité des résultats présentés dans ce manuscrit.

A-L'enceinte

La figure II.1 représente le schéma du réacteur avec les positions ① et ② de la cathode magnétron et celles utilisées pour les deux diagnostics (laser et sonde électrostatique). Le réacteur est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 35 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur. Une multitude de brides sert à la mise en place de l'injection des gaz, des différentes jauges de pression, des hublots en verre et des diagnostics. La chambre est équipée de longs tubes cylindriques (30 cm de longueur) sur lesquels sont également montés des hublots. Ce dispositif permet de minimiser le dépôt sur ces derniers afin de pouvoir réaliser de nombreuses séries de mesures. La détection des signaux LIF est faite perpendiculairement au trajet laser par le hublot de gauche sur la figure II.1, qui est également protégé du dépôt par un cylindre interne. Une bride au-dessous du réacteur permet l'installation soit d'une sonde électrostatique soit d'un porte-échantillon cylindrique (au flottant) sur lequel sont placés des substrats de silicium pour les dépôts.

B-Injection des gaz

Les gaz porteurs utilisés au cours de ces travaux sont l'Argon (Ar) et l'Helium (He), individuellement ou en mélange (les gaz sont mélangés avant d'être introduits dans l'enceinte). Le contrôle de leurs proportions est obtenu grâce à deux débitmètres indépendants (séries

FC- R7700CD), un d'He avec un débit maximum de 50 sccm (standard cubic centimeter per minute) et un autre d'Ar de 20 sccm.

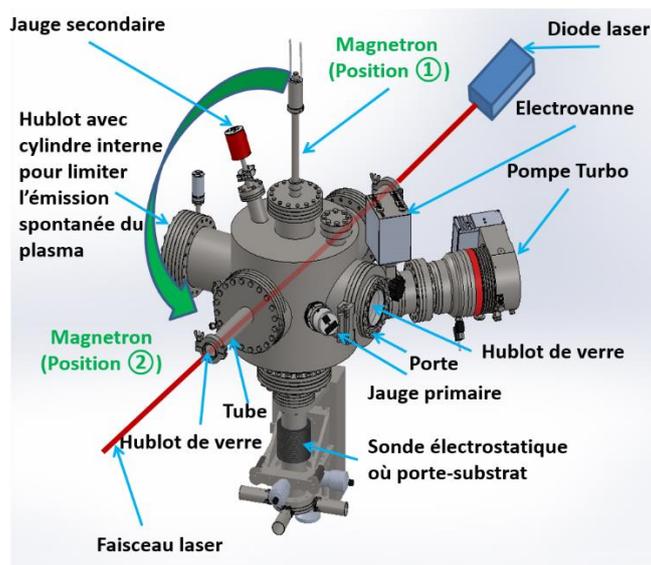


Figure II.1 Schéma du réacteur et des positions ① et ② de la cathode magnétron utilisées. Une diode laser est représentée avec le trajet du faisceau laser dans l'enceinte du réacteur.

C-Système de pompage

Le vide primaire d'une pression de ~ 1 Pa est assuré par une pompe à palettes (ADIXEN 2010SD). Cette dernière, combinée à une pompe turbo-moléculaire (ADIXEN ATH 200), permet d'atteindre un vide de 10^{-5} Pa. Un contrôleur commande l'ouverture d'une vanne papillon VAT (100 positions) placée entre la pompe turbo-moléculaire et l'enceinte (électrovanne sur la figure II.1). La pression est maintenue à la valeur désirée par la vanne qui régule la vitesse de pompage en fonction de son degré d'ouverture. La pression de travail est atteinte plus précisément en ajustant les débits des gaz. L'intervalle de pression pour nos études est compris entre 0.13 et 13.33 Pa. La pression de travail est mesurée par une jauge capacitive (PENNINGVAC PTR 90) et le vide secondaire par une jauge à cathode froide (CERAVAC CTR 90). Une jauge pirani (THERMOVAC TTR91) contrôle la pression lors de la remise à l'air de l'enceinte et le vide primaire.

D-Configurations du réacteur

La cathode magnétron supporte une cible de W de pureté 99.95%. Elle est refroidie par un circuit d'eau afin d'éviter que l'échauffement de la cible n'altère les aimants permanents. Elle peut être déplacée dans la direction perpendiculaire à la cible pour réaliser des mesures optiques résolues spatialement sans modifier le montage de détection. La photographie de la figure II.2 illustre la cathode magnétron en configuration ① (figure II.1) autorisant le

positionnement du faisceau laser parallèle à la cible afin d'effectuer des mesures d'absorption à une position z (ou des mesures de vitesses radiales non présentées dans ce manuscrit). La photographie de la figure II.3 montre le porte-substrat que nous avons, pour les mesures de n_e et T_e , remplacé par une sonde électrostatique (figure II.4). La figure II.5 représente la cathode magnétron en configuration ② permettant de placer le faisceau laser perpendiculairement à la cible pour procéder à des mesures de vitesses axiales.

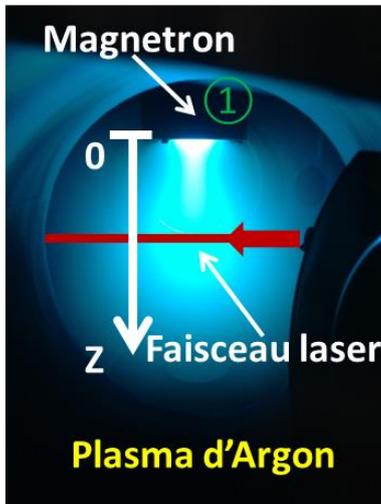


Figure II.2 Photographie du réacteur en fonctionnement (Ar pur) avec la cathode magnétron en configuration ①. Un faisceau laser est représenté schématiquement pour illustrer la configuration utilisée pour effectuer des mesures d'absorption.



Figure II.3 Photographie du réacteur en fonctionnement (He pur) avec la cathode magnétron placée en configuration ①. Un porte-substrat est placé en face de la cathode magnétron pour les dépôts.

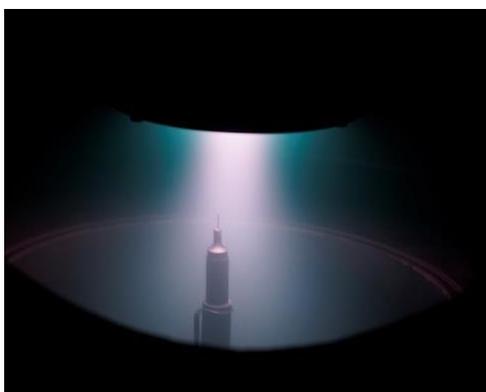


Figure II.4 Photographie du réacteur en fonctionnement (Ar pur) avec la cathode magnétron en configuration ①. Une sonde électrostatique est placée en face de la cathode magnétron.

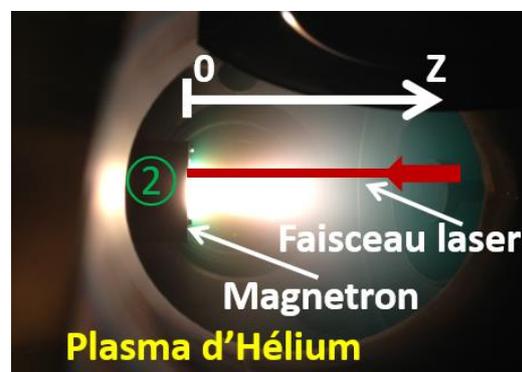


Figure II.5 Photographie du réacteur en fonctionnement (He pur) avec la cathode magnétron en configuration ②. Un faisceau laser est représenté schématiquement pour illustrer la configuration utilisée pour des mesures de vitesses axiales.

II.2 Le plasma magnétron

La source plasma de toutes les expériences décrites dans ce mémoire est une cathode magnétron avec une cible W circulaire de diamètre 5 cm. Elle est alimentée par un générateur continu pour travailler en décharge magnétron classique (DC, direct current) ou pulsé pour réaliser des décharges magnétron pulsées de haute puissance (HiPIMS, high power impulse magnetron sputtering).

A- Configuration du champ magnétique

La carte du champ magnétique a été mesurée devant la cible magnétron avec une sonde à effet Hall en relevant successivement la composante axiale puis radiale. Les résultats sont illustrés sur la Figure II.6. Il s'agit d'un magnétron "équilibré" (lignes de champs fermées) et on peut considérer $B \sim 10$ mT à $z \sim 1.5$ cm. La figure II.7 est une photographie du profil d'érosion de la cible après une dizaine d'heures d'utilisation. Le maximum d'érosion ($R_0 = 1.3$ cm) correspond bien à la position radiale pour laquelle les lignes de champ magnétique sont parallèles à la surface (et donc orthogonales au champ électrique). Cette zone circulaire d'érosion est appelée piste d'érosion, ou "racetrack".

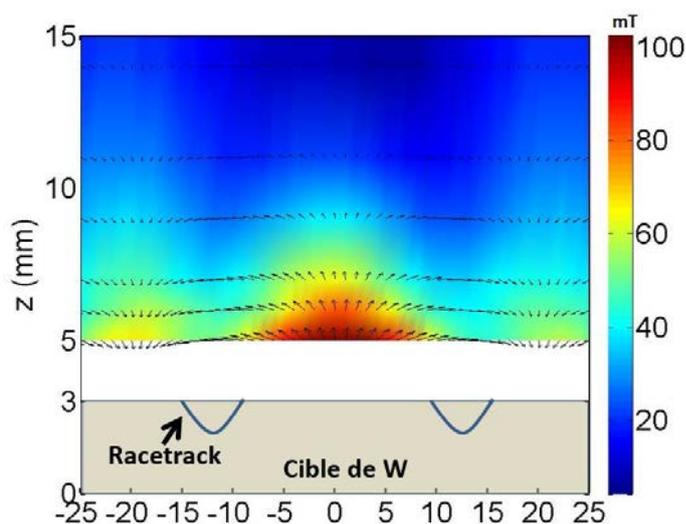


Figure II.6 Configuration des lignes de champ magnétique mesurées devant la cathode magnétron.

Piste d'érosion ('racetrack')



Figure II.7 Photographie d'une cible de tungstène de 5 cm de diamètre après une dizaine d'heures d'utilisation.

B- Décharge magnétron DC

La cathode magnétron est alimentée par une source (GP 15) qui peut délivrer une tension continue jusqu'à 1000 V et un courant maximum de 1 A. La principale limitation de ce type de décharge DC est l'échauffement de la cible qui restreint fortement les degrés de liberté sur les paramètres de la décharge (puissance moyenne < 300 W). Par conséquent, les conditions

typiques de fonctionnement sont : un courant entre 0.03 et 0.7 A et une tension comprise entre 200 et 320 V. Avec ces tensions, le coefficient de pulvérisation de W est compris entre 0.48 et 0.70 atome/ion pour Ar^+ et ~ 0 atome/ion pour He^+ (figure II.8)

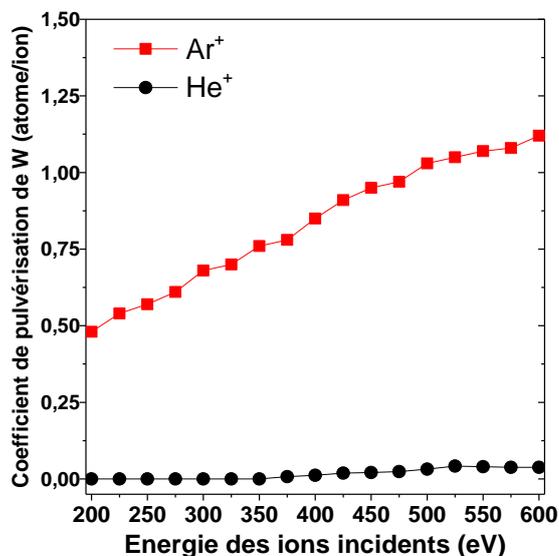


Figure II.8 Coefficient de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents déterminé avec le logiciel TRIM.

C- Décharge magnétron HiPIMS

Ce procédé consiste à appliquer des impulsions de forte puissance directement sur la cathode magnétron et, par le caractère impulsionnel, éviter une trop grande élévation de la température de fonctionnement et les passages à l'arc. Le degré de liberté supplémentaire que constitue la dimension temporelle est un excellent moyen pour pouvoir étudier le transport des atomes pulvérisés (uniquement neutres dans notre cas), ce qui est plus complexe en décharge DC où tous les processus à caractériser sont présents simultanément et moyennés dans le temps. Avec ce type de décharge, il est possible d'atteindre des conditions extrêmes ($\sim 30\text{MW/m}^2$ sur la cible) et surtout une plus grande gamme des paramètres de la décharge par rapport au DC. Cela rend possible de multiplier le courant (flux ionique) par un facteur ~ 50 et la tension (énergie des ions incidents) par un facteur ~ 2 . En HiPIMS, les caractéristiques temporelles des impulsions sont déterminées par un générateur de fonctions intégrées (SIPP2000USB) avec une très bonne précision sur la durée des impulsions et la fréquence de répétition (temps d'impulsion minimum = $5\ \mu\text{s}$). Ce dernier peut être aussi contrôlé par une source externe, ce qui permet la synchronisation des diagnostics avec le plasma pulsé. Les caractéristiques des impulsions retenues pour l'étude du transport des particules pulvérisées dans la post-décharge HiPIMS sont les suivantes : l'impulsion dure $7.5\text{-}10\ \mu\text{s}$ pour une fréquence de répétition de $665\text{-}1000\ \text{Hz}$ (soit un rapport cyclique de $0.5\text{-}1\%$) et une tension maximale dans l'impulsion de $600\ \text{V}$ (pour un

courant maximum $I_{\max}=30$ A, puissance instantanée ~ 18 kW). Avec cette tension, le coefficient de pulvérisation de W est $Y_{\text{Ar}^+/\text{W}} > 1$ atome/ion pour Ar^+ et de $Y_{\text{He}^+/\text{W}} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ atome/ion pour He^+ (figure II.8).

II.3 Techniques de diagnostic de W par diodes laser accordables en DC

La mise au point des diagnostics par diode laser étant moins difficile en décharge DC, elle constitue le point de départ du développement de tous les diagnostics laser. En effet, en HiPIMS, la dimension temporelle ajoute bien évidemment une difficulté supplémentaire. C'est pourquoi la mise au point des techniques en HiPIMS ne sera détaillée qu'au début du chapitre IV.

L'objectif de ce travail est de mesurer les grandeurs physiques pour améliorer la compréhension des processus fondamentaux qui gouvernent les procédés de pulvérisation cathodique magnétron. Pour cela, il est nécessaire de mettre au point des outils de diagnostic plasma donnant la possibilité de sonder localement les populations d'atomes pulvérisés en régime de transport balistique (atomes énergétiques) et diffusif (atomes thermalisés). Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, les atomes thermalisés ont une distribution en vitesse de type Gaussienne (distribution de Maxwell-Boltzmann) et les atomes énergétiques une distribution anisotrope de type Stepanova et al. (malgré plusieurs auteurs, Stepanova seul sera référencé dans la suite du manuscrit afin de faciliter la lecture) [Stepanova 2004] (distribution de Thompson [Thompson 1968] améliorée). Ces distributions seront précisées dans la section II.3.2C. Rappelons que ce type de décharge avec des atomes lourds comme W est difficile à caractériser avec précision avec des lasers classiques (YAG à colorants, OPO,...) car leur résolution spectrale est de l'ordre des profils Doppler sondés (~ 1 GHz ou quelques pm). C'est pourquoi, pour pouvoir bien distinguer les deux populations énergétique et thermalisée, les techniques de fluorescence induites par diode laser (DL) ont été développées (section I.5). On accède à la distribution en mesurant la fluorescence (LIF_laser induced fluorescence) en balayant en longueurs d'ondes la diode laser (TD_tuneable diode). La résolution de ces techniques TD-LIF est plusieurs centaines de fois supérieure (< 10 MHz ou quelques 10^{-3} pm) et permet donc de mesurer précisément dans la direction du faisceau laser les décalages et élargissements Doppler générés par les distributions en vitesse des atomes pulvérisés. La fluorescence induite par DL donne à la fois une bonne résolution spectrale (0.005 pm), une

bonne résolution spatiale (volume sondé de quelques mm³) et offre une sensibilité élevée (la limite de détection en densité est voisine de 10⁸ cm⁻³) [Mazzoufre 2009]. En revanche, la TD-LIF ne donne accès qu'à des mesures relatives des densités. C'est pourquoi l'absorption par diode laser sera employée pour calibrer la TD-LIF car elle fournit des mesures absolues de densité (voir Chapitre III, section III.1).

Cette section introduit la mise au point de la TD-LIF (tunable diode-laser induced fluorescence) et de l'absorption laser (TD-LAS_tunable diode-laser absorption spectroscopy) sur W en DC avec la méthode d'analyse des signaux donnant accès aux fonctions de distribution en vitesse des atomes (AVDF_atoms velocity distribution function) et des flux (FVDF_flux velocity distribution function).

II.3.1 Caractéristique de la source laser

Pour mener à bien ces expériences de spectroscopies de fluorescence et d'absorption, il est nécessaire de posséder une source laser accordable en longueurs d'ondes telle qu'une DL. Sa structure de base est un empilement de plusieurs hétérojonctions qui sont créées en juxtaposant des semi-conducteurs dopés n (les électrons sont majoritaires) avec des semi-conducteurs dopés p (les trous sont majoritaires) comme représenté sur le schéma de la figure II.9. Les longueurs d'ondes des diodes laser sont déterminées, en première approximation (équation II.1), par la largeur de la bande d'énergie interdite (band-gap) entre les niveaux d'énergie des électrons (bandes de conduction) et les niveaux d'énergie des trous (bande de valence) du semi-conducteur (matériau B) :

$$E_g = h \nu ; \lambda = \frac{c}{\nu} ; \lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (II.1)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse la lumière et E_g le band gap.

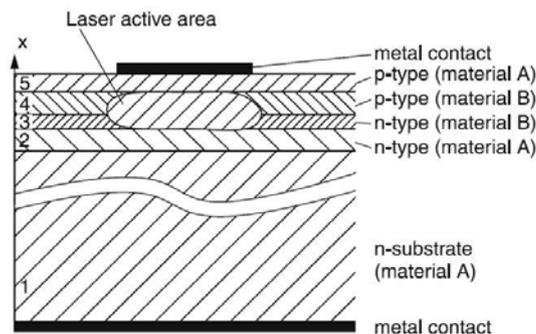


Figure II.9 Schéma d'une hétérojonction

Les diodes lasers sont fabriquées pour opérer à une gamme de longueurs d'ondes (~1 nm) fixée par le choix des matériaux semi-conducteurs. Comme tout laser, une DL fonctionne

à l'aide d'un milieu amplificateur (amplification dans les semi-conducteurs par émission stimulée), d'une structure résonnante (la jonction p-n possède des faces clivées de façon à former des surfaces réfléchissantes créant ainsi une cavité résonnante de type Fabry-Pérot) et d'un processus de pompage (courant électrique). La jonction p-n (matériau B) est placée dans une cavité Fabry-Pérot (matériau A) qui augmente le nombre de photons cohérents par émission stimulée. La condition d'émission laser s'obtient lorsque le gain sur un aller-retour est supérieur aux pertes et le déphasage sur un aller-retour doit être un multiple de 2π . Un système d'ondes stationnaires s'établit alors dans la cavité délimitée par le matériau A. Cette dernière est un résonateur optique qui agit comme un sélecteur de modes (figure II.10). En effet, la longueur de cavité L est liée à l'établissement des ondes stationnaires de différentes longueurs d'ondes suivant l'équation:

$$\lambda_{N \pm k} = \frac{2nL}{N \pm k} \quad (II.2)$$

où N est l'ordre du mode (défini comme fondamental), k est un entier et n est l'indice optique du milieu laser (matériau B). Ainsi, plusieurs modes k coexistent dans le faisceau à la sortie de cette cavité et augmentent la largeur spectrale du faisceau laser. Afin de sélectionner un mode k pour réduire encore plus la largeur de la raie émise, il est nécessaire de placer la diode dans une deuxième cavité optique, appelée cavité étendue. Pour assurer, d'une part la sélection de la longueur d'onde, et d'autre part fournir une largeur de l'ordre du MHz ($\sim 10^{-3}$ pm), le système laser DL100 Toptica fonctionne en configuration Littrow [Arnold 1998] de la cavité étendue (figure II.11).

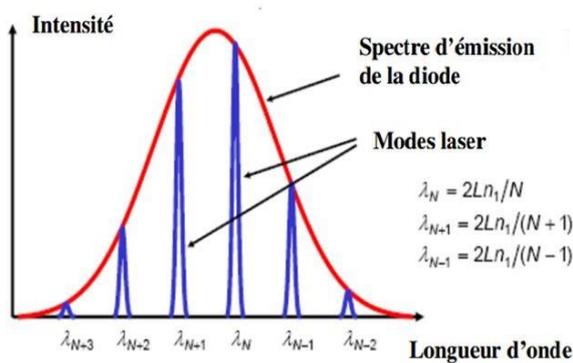


Figure II.10 Représentation schématique de l'intensité d'émission d'une diode laser superposée aux modes de la cavité FP interne à l'hétérojonction.

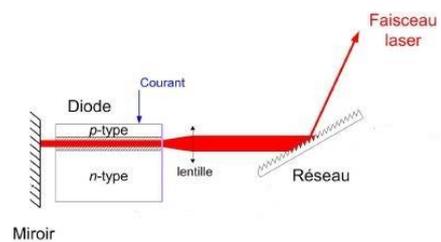


Figure II.11 Schéma de principe d'une diode laser à cavité étendue en montage Littrow.

Cette dernière est constituée d'une lentille pour collimater le faisceau, un réseau de diffraction et un miroir formant la cavité. Le réseau de diffraction est incliné de telle façon qu'il renvoie une partie du premier ordre de diffraction dans la diode, ce qui la force à amplifier un des

modes k. On obtient alors des largeurs de raies de l'ordre de quelques MHz, et une stabilisation du fonctionnement en monomode.

Une fois le mode k sélectionné, la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée avec une très grande précision par plusieurs éléments :

- la variation de la température de fonctionnement au niveau du support de la diode est effectuée par un élément thermoélectrique (Peltier). Ce dispositif maintient la température constante pour un fonctionnement stable autour d'une longueur d'onde choisie, et permet de changer la gamme de longueurs d'ondes, si nécessaire.
- le courant d'injection dans la diode varie la longueur d'onde ainsi que la puissance laser émise par la diode.
- la longueur de la cavité optique et l'orientation du réseau peuvent être ajustées de manière précise à l'aide d'un élément piézo-électrique commandé en tension, ce qui détermine l'intervalle de balayage de la longueur d'onde.
- le module de balayage applique un signal périodique de variations de type rampe sur la diode comme représenté sur la figure II.12. Son effet, imposé par la rampe, est de faire varier la longueur d'onde dans un intervalle choisi. Elle est réglable de manière symétrique, ou asymétrique. Afin d'augmenter le contrôle de la plage de balayage, la variation en tension est asservie à celle en courant.

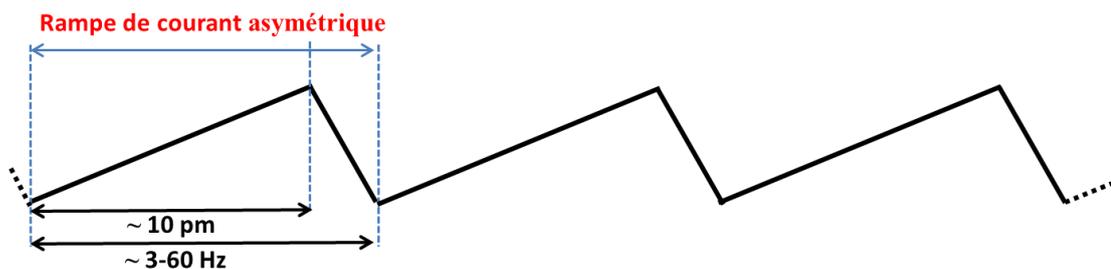


Figure II.12 Rampe de courant de la diode laser permettant de faire varier la longueur d'onde autour de la résonance.

En général, les DL peuvent effectuer un balayage d'une dizaine de picomètres sans saut de mode. La DL utilisée au cours de ma thèse est une Toptica Phototonics DL 100 (15 mW) avec une résolution spectrale $< 0.005 \text{ pm}$, ce qui est largement inférieur à l'élargissement Doppler dans nos conditions ($\sim 1.5 \text{ pm}$) pour le décrire avec suffisamment de points ou sans une forte convolution d'appareillage, comme cela peut être le cas avec d'autres types de lasers.

II.3.2 Mise au point de la fluorescence induite par laser (TD-LIF)

A- Généralités et principe de base

La TD-LIF autorise l'investigation locale des atomes en donnant accès à la résolution spatiale fixée par le volume sondé. En effet, l'information optique n'est pas moyennée sur tout le trajet du faisceau laser (comme dans les méthodes d'absorption) mais est seulement accumulée à partir d'un volume limité et localisé le long du trajet du laser. Ce volume de mesure LIF est déterminé par la section du faisceau laser et l'angle solide de détection perpendiculaire (3 mm^3 dans notre cas). La TD-LIF fournit des informations concernant les espèces à l'état fondamental ou métastable (longue durée de vie pour que leurs populations soit représentatives de l'espèce sondée). Cette technique consiste à exciter optiquement ces espèces par absorption de photons. Le niveau excité optiquement peut être un état de courte durée de vie (niveau radiatif) ou de longue durée de vie (niveau métastable). L'atome (ou la molécule) peut alors perdre une partie de son énergie en émettant un photon ou en se désexcitant par quenching (collisions avec les particules environnantes tels que les atomes, les molécules et les électrons), en particulier pour les niveaux métastables. Dans les conditions typiques de décharge magnétron à basse pression, le phénomène de quenching étant négligeable sur les niveaux radiatifs, cette technique de mesure des photons émis nous renseigne donc sur la population des états à partir desquels les photons du faisceau laser sont absorbés. La figure II.13 montre le schéma des niveaux énergétiques et des transitions caractéristiques intervenant dans le processus dit de "fluorescence".

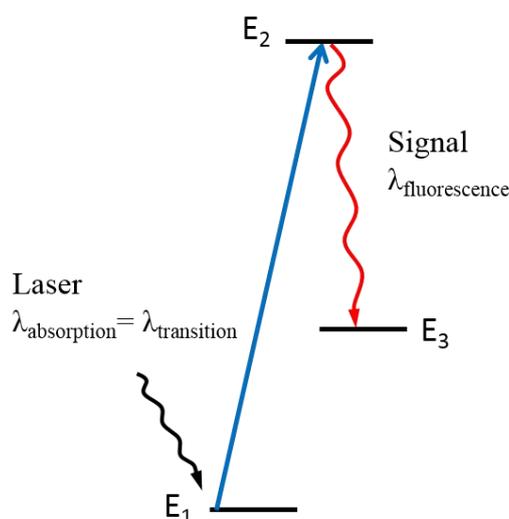


Figure II.13 Schéma de principe des niveaux énergétiques et transitions impliqués dans les mesures de fluorescence induite par laser.

Considérons un système à trois niveaux dont l'état initial E_1 est soit un niveau fondamental, soit un état métastable. On excite le niveau E_2 , à partir de l'état E_1 , lorsque l'énergie des photons de la source laser correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux ($\lambda_{\text{absorption}}$). Le nombre de photons laser n_a absorbés par unité de temps sur une longueur L du volume de mesure, est égal à [Demtröder 2008]:

$$n_a = N_1 n_L \sigma_{12} L \quad (\text{II.3})$$

avec n_L le nombre de photons incidents du laser par unité de temps, σ_{12} la section efficace d'absorption et N_1 la densité des atomes sur le niveau E_1 .

Si la durée de vie du niveau 2 est très courte (de l'ordre de la dizaine de nanoseconde), l'absorption suivie par l'émission spontanée ($\lambda_{\text{fluorescence}}$) vers le niveau inférieur E_3 peut être considérée comme instantanée. L'intensité de la transition E_2 - E_3 induite par ce processus est alors proportionnelle à la population des atomes E_1 dans la classe de vitesses qui interagit avec le laser. Lorsque la longueur d'onde des photons de fluorescence correspond à la longueur d'onde des photons laser, on qualifie la spectroscopie de fluorescence induite par laser de "résonnante" ($\lambda_{\text{absorption}} = \lambda_{\text{fluorescence}}$ ou $E_1 = E_3$). C'est un cas particulier qui nécessite des précautions particulières du point de vue expérimental car les photons du faisceau laser et les photons de fluorescence ont la même longueur d'onde. Le nombre total de photons de fluorescence émis par unité de temps à partir du niveau excité E_2 est égal à:

$$n_f = n_a \eta_2 \quad (\text{II.4})$$

avec $\eta_2 = \frac{A_{23}}{\sum_i A_{2i} + R_2}$ correspondant au rapport entre le coefficient d'émission spontanée d'Einstein A_{23} de la transition de fluorescence considérée et le coefficient total des désexcitations possibles (inverse de la durée de vie), incluant également les transitions non radiatives décrites par le taux R_2 . Rappelons que pour une condition plasma donnée, le flux de photons ou l'intensité finale du signal de fluorescence varie linéairement avec l'intensité du faisceau laser [Sadeghi 2004, Demtroder 2008]. Donc, si on fait varier les conditions plasma, en gardant l'intensité du laser constante et si $\eta_2 = \text{constant}$, l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à la densité des atomes sur le niveau énergétique E_1 ($I_f \propto N_1$). Notons que dans notre cas, $\eta_2 = 1$ car il n'y a qu'une seule transition possible de désexcitation vers le niveau E_3 .

Au cours des travaux de cette thèse, nous avons caractérisé les atomes W neutres à l'état métastable car il n'existe pas de DL pour sonder l'état fondamental ($\lambda_{\text{transition}} = 384.7490 \text{ nm}$). La figure II.14 illustre le diagramme de Grotrian de la transition mesurée à 407.4358 nm. C'est

une transition à partir d'un état métastable situé à un niveau de faible énergie (0.37 eV). La caractérisation du niveau métastable $5d^5(^6S)6s$ de l'atome W est réalisée à l'aide d'un schéma de LIF résonnant. Même si le peuplement de cet état peut être sensible à n_e et T_e , nous verrons dans les chapitres III et IV que les mesures effectuées dans nos conditions sont bien représentatives des atomes W participant aux dépôts. En faisant varier finement la longueur d'onde d'excitation de la source laser, on peut alors décrire le profil Doppler de la raie et extraire la distribution en vitesse des atomes (AVDF) et des flux (FVDF).

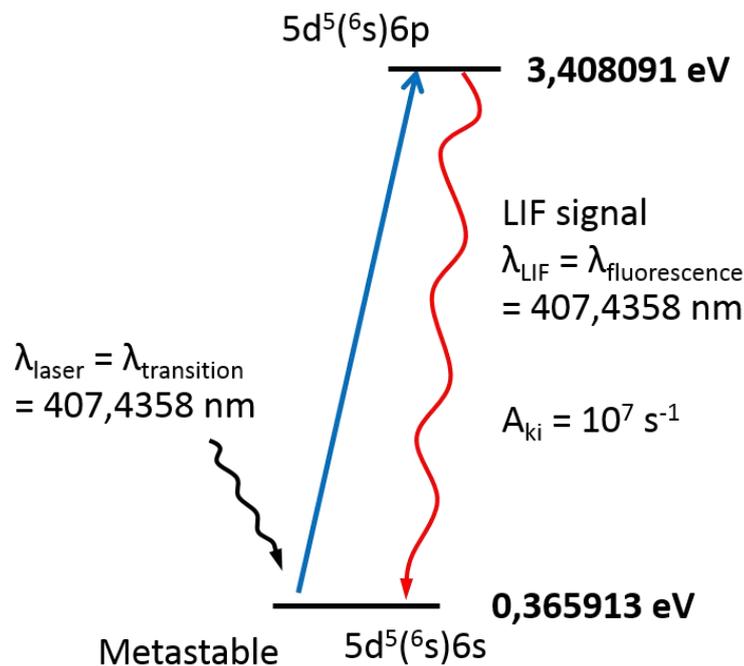


Figure II.14 Diagramme de Grotrian de la transition à 407.4358 nm de l'atome W neutre. Le niveau sondé $5d^5(^6S)6s$ est un niveau métastable.

B- Mise en œuvre de la technique dans le réacteur magnétron

Le dispositif expérimental développé pour la mise au point de la technique de TD-LIF en DC est schématisé sur la figure II.15. Le réacteur est dans la configuration ② (figure II.1) dans laquelle la cible fait face à la DL. Le faisceau émis par la DL est divisé en deux par une lame séparatrice LS : le faisceau de mesure (FM, 80%) et le faisceau étalon (FE, 20%). Le FM est placé perpendiculairement à la cible et centré sur la piste d'érosion ($R_0=1.3$ cm). L'image de la distribution angulaire des atomes pulvérisés est également indiquée avec des flèches noires. En un point quelconque du plasma, la vitesse des atomes pulvérisés peut être décomposée suivant deux composantes, une axiale (v_z) et une radiale (v_r), avec des contributions qui dépendent de la position du volume sondé. Dans cette étude, nous avons privilégié les mesures

axiales au-dessus du centre de la piste d'érosion, car la majorité des atomes y sont pulvérisés (par unité de surface) et les énergétiques ou balistiques ont une vitesse principalement orientée perpendiculairement à la cible. De plus, l'objectif final étant de caractériser le transport entre la cible et le substrat, la composante v_z est bien entendu, la plus importante. Comme nous sondons la composante des vitesses projetée sur le FM, nous l'avons donc orienté perpendiculairement à la cible pour déterminer v_z en s'assurant qu'il n'y avait pas de faisceau réfléchi.

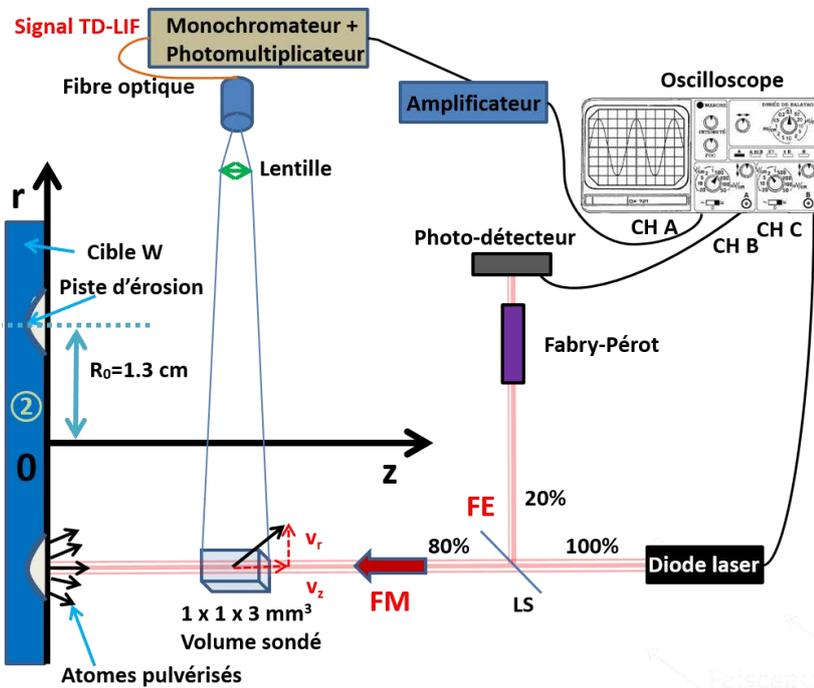


Figure II.15 Représentation schématique du dispositif utilisé pour la TD-LIF.

Le volume diagnostiqué correspond à l'intersection du FM avec le champ de visée de l'optique collectant la fluorescence et correspond typiquement à un volume de 3 mm^3 . Une lentille convergente (30 cm de focale) focalise le signal de fluorescence émis du volume sondé ($1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$) dans une fibre optique. Elle est connectée à un monochromateur (Chromex 500 IS/IM avec une largeur de fente de $\sim 300 \mu\text{m}$) réglé sur la longueur d'onde de fluorescence. L'intensité lumineuse sélectionnée par le monochromateur est alors transformée en courant par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928), ce dernier étant amplifié et converti en tension par un amplificateur (SRS 570).

Deux courbes typiques enregistrées lors de la mise au point de la TD-LIF sont représentées sur la figure II.16. Il s'agit du signal de fluorescence des atomes W neutres à l'état métastable ($\lambda_{\text{fluorescence}} = 407.4358 \text{ nm}$) et du signal Fabry-Pérot. En balayant λ_{laser} (grâce à la rampe de courant), nous obtenons le profil de fluorescence correspondant au profil Doppler dans la direction perpendiculaire à la cible.

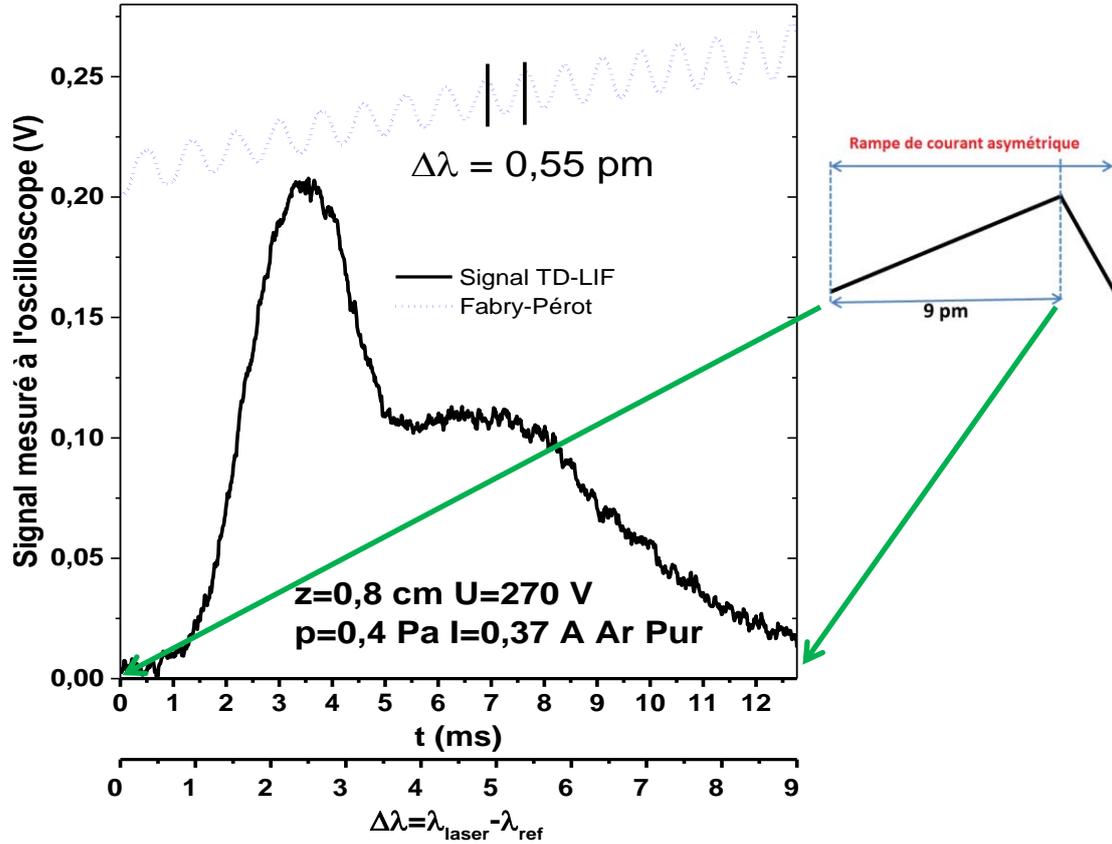


Figure II.16 Profil de fluorescence typique de TD-LIF dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible de W, au-dessus de la piste d'érosion. La conversion de l'échelle temporelle de l'oscilloscope en échelle de longueurs d'ondes est obtenue par l'intermédiaire du signal FP.

L'évolution au cours du temps de l'intensité de fluorescence est enregistrée par un oscilloscope (Lecroy Wavesurfer no 104Xi) qui est synchronisé avec la rampe de courant de la DL (60 Hz). Le lien entre la variation de λ_{laser} et le temps (en abscisse sur l'oscilloscope) est réalisé à l'aide du signal étalon Fabry-Pérot. Le faisceau laser FE est dirigé vers le FP avant d'être mesuré par une photodiode, connectée à l'oscilloscope. L'étalon est caractérisé par le domaine spectral libre ('free spectral range') qui est dans notre cas égal à $\Delta\nu=1$ GHz (équation II.5). On peut alors en déduire la variation en longueur d'onde $\Delta\lambda$ (équation II.6) séparant deux maxima sur le signal du FP et convertir l'échelle temporelle en longueur d'onde (comme le montre la figure II.16, l'écart entre deux maxima est $\Delta\lambda=0.55$ pm correspondant à $\Delta t=0.72$ ms).

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nL} = 1 \text{ GHz} \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu \lambda_{\text{transition}}^2}{c} = 0.55 \text{ pm} \quad (\text{II.6})$$

Avec $n=1.52$ l'indice du cylindre composant le FP (BK7), $L=10$ cm la longueur de ce dernier et c la vitesse de la lumière.

Dans nos conditions expérimentales, l'enregistrement d'un profil de fluorescence a nécessité de moyenniser sur plusieurs rampes de courant (~ 1000) pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Le temps d'acquisition requis est d'environ une dizaine de secondes, temps pendant lequel les conditions plasma et DL varient très peu. Cette technique requiert donc une parfaite synchronisation entre la prise de mesure, la modulation du laser et le phénomène étudié. Notons que la faible densité de puissance du FM (5 mW/mm^2) garantit l'absence de saturation de l'absorption, phénomène que nous avons vérifié avec une roue de filtres neutres.

C- Méthode d'analyse des signaux TD-LIF

Avant de procéder à l'analyse du signal TD-LIF, il faut tout d'abord considérer les différentes sources d'élargissement à laquelle peut être soumise la transition. Ces sources d'élargissement sont les suivantes :

- élargissement naturel (directement lié à l'inverse du temps de vie de l'état initial de la transition),
- élargissement Doppler (distribution en vitesses des atomes due à l'agitation thermique),
- élargissement Zeeman (champ magnétique intense),
- élargissement Stark (champ électrique externe intense $\sim 10^4 \text{ V/m}$ ou densité électronique importante $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$),
- élargissement collisionnel (pression élevée),
- élargissement isotopique (décalage en résonance et structure hyperfine des isotopes).

L'élargissement naturel est négligeable en considérant la longue durée de vie d'un niveau métastable et dans notre cas, celui du W neutre sondé à 407.4358 nm . Dans les conditions des expériences, à faible pression, en l'absence de champ électrique intense, avec une densité électronique $\ll 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et un faible champ magnétique ($B < 10 \text{ mT}$ à $z > 1.5 \text{ cm}$ au-dessus de la cible), nous pouvons considérer que les mécanismes d'élargissements principaux du profil de fluorescence sont liés à l'effet Doppler et aux isotopes de W. Ainsi, afin de procéder à l'analyse des signaux TD-LIF, il faut prendre en compte l'élargissement dû aux composantes isotopiques et hyperfines de l'atome W. L'abondance naturelle, le décalage en longueur d'onde de chaque isotope sont listés dans le tableau 1.

Tableau II.1. Isotopes du tungstène avec l'abondance naturelle, et le décalage en longueur d'onde.

Index i	Isotope	Abondance naturelle (%)	Décalage de la longueur d'onde $\Delta\lambda_{0i}$ (pm)
0	^{180}W	0.12	- 0.36
1	^{182}W	26.50	- 0.16
2	^{183}W	14.31	0 ($\lambda_{0\text{ref}}$ arbitraire)
3	^{184}W	30.64	0.14
4	^{186}W	28.43	0.40

Les décalages $\Delta\lambda_{0i}$ des isotopes et les structures hyperfines des transitions à 384.8620, 400.8750 et 407.4358 nm ont été mesurées par Lee et al. [Lee 2013]. Les isotopes ^{180}W , ^{182}W , ^{184}W et ^{186}W ont un spin nucléaire de 0 tandis que le ^{183}W à un spin nucléaire de $\frac{1}{2}$ pouvant donner lieu à une structure hyperfine. Pour la transition considérée, $\lambda_{\text{transition}}=407.4358$ nm, les contributions de l'isotope ^{180}W (avec une abondance naturelle de 0.12 %) et de l'état hyperfin de l'isotope ^{183}W sont négligeables (figure II.17). Alors que la transition à 400.8750 nm concerne également cet état métastable à 0.36eV, celle à 384.8620 nm permettrait de sonder l'état fondamental mais comme mentionné précédemment, il n'existe pas de DL à cette longueur d'onde.

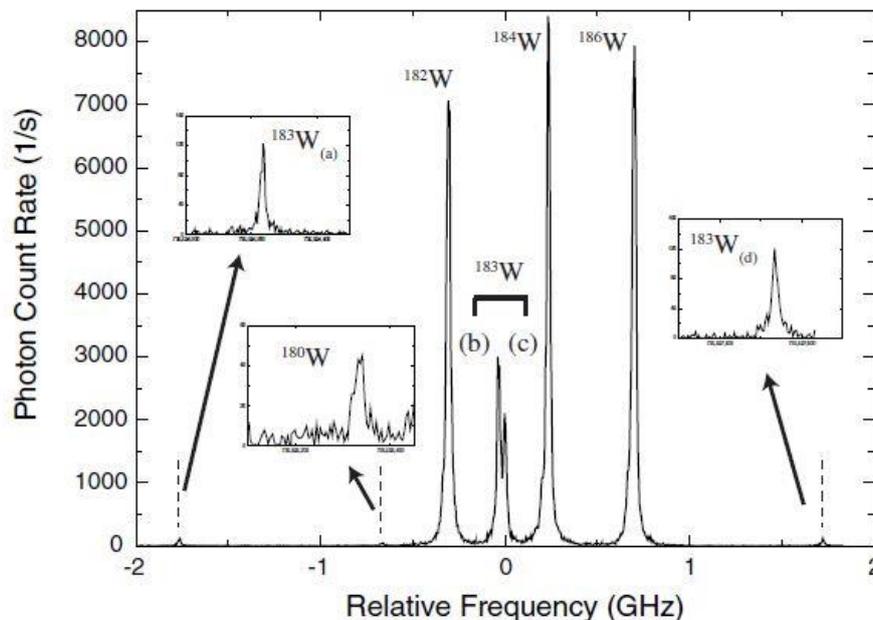


Figure II.17 Mesure LIF réalisées par Lee et al. [Lee 2013] du décalage en longueur d'onde $\Delta\lambda_{0i}$ des isotopes de W pour $\lambda_{\text{transition}}=407.4358$ nm.

Revenons maintenant à la figure II.16. Dans la gamme de longueurs d'ondes de quelques pm autour de $\lambda_{\text{transition}}=407.4358$ nm, la haute résolution spectrale de la DL (5×10^{-3} pm) fait clairement apparaître deux populations d'atomes, à savoir les atomes pulvérisés thermalisés et énergétiques. Celle de gauche correspond aux atomes thermalisés, l'autre aux atomes énergétiques.

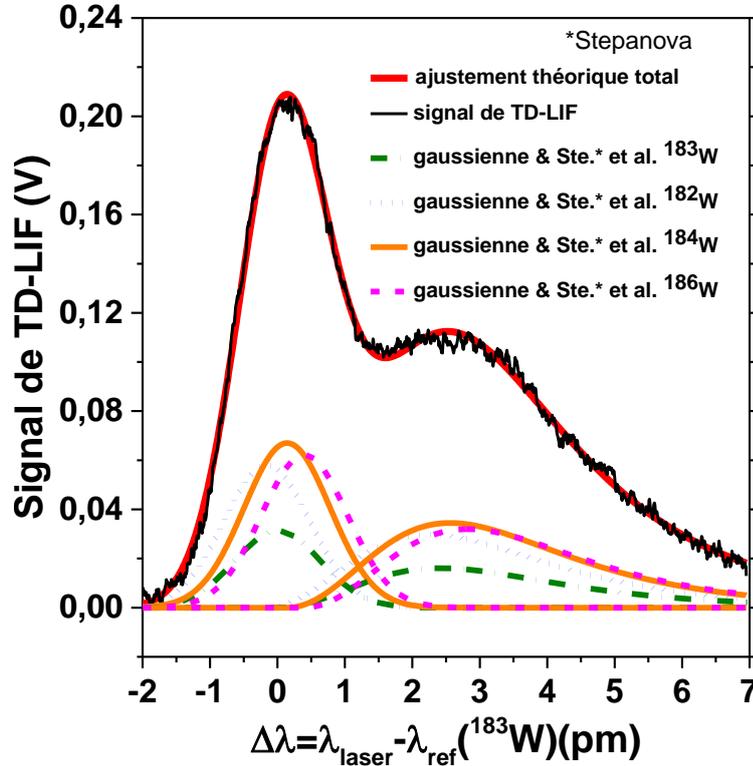


Figure II.18 Profil de fluorescence typique de TD-LIF résolue en longueur d'onde, ajusté par 4 Gaussiennes (atomes thermalisés) et 4 fonctions de Stepanova (atomes énergétiques) prenant en compte les 4 isotopes principaux du W et leur décalage en résonance.

Dans nos conditions, les élargissements Doppler à mi-hauteur des atomes thermalisés sont de l'ordre de 1.5 pm, ce qui est beaucoup plus grand que la finesse spectrale de la DL (~ 300 points sur le profil). Elle est ajustée théoriquement avec un groupe de 4 Gaussiennes (équation II.7) prenant en compte les décalages $\Delta\lambda_{0i}$ des isotopes et leur abondance naturelle (tableau 1).

$$G_i(\Delta\lambda_i) = Z_i e^{-\left(\frac{\Delta\lambda_i}{(0.6005615 \times \Delta\lambda_{iFWHM})}\right)^2} \quad (\text{II.7})$$

avec i est l'indice de l'isotope, Z_i l'amplitude, $\Delta\lambda_i = \lambda_{\text{laser}} - (\lambda_{0\text{ref}}(^{183}\text{W}) + \Delta\lambda_{0i})$, $\lambda_{0\text{ref}}(^{183}\text{W}) + \Delta\lambda_{0i}$ étant la longueur d'onde correspondant au maximum de la gaussienne i ($v_z^i = 0$), $\Delta\lambda_{iFWHM}$ (FWHM, full width at half maximum) la largeur à mi-hauteur.

Les largeurs à mi-hauteur sont supposées identiques ($\Delta\lambda_{iFWHM} = \Delta\lambda_{FWHM}$), car les isotopes ont pratiquement la même température en considérant leur très légère différence de masse ($\sim 2\%$).

Dans la procédure d'analyse des signaux TD-LIF, les décalages $\Delta\lambda_{oi}$ des isotopes et les rapports des amplitudes (correspondants à leur abondance naturelle) sont fixés. Un coefficient multiplicateur commun aux 4 Gaussiennes des isotopes est utilisé pour ajuster l'amplitude totale de la courbe théorique à la courbe expérimentale. Sur la figure II.18, l'origine de l'échelle en longueur d'onde est arbitrairement placée sur le maximum de la population thermalisée (isotope) de l'isotope ^{183}W ($\lambda_{\text{laser}} = \lambda_{0\text{ref}}$). $\Delta\lambda$ négatif signifie que les atomes ^{183}W ont une vitesse v_z dans le même sens que la propagation (vers la cible) du faisceau laser ($\lambda_{\text{laser}} < \lambda_{0\text{ref}} \leftrightarrow v_{\text{laser}} > v_{0\text{ref}} \leftrightarrow v_z < 0$) et l'opposé (vers le substrat) pour des valeurs $\Delta\lambda$ et v_z positives. La partie asymétrique du signal ($\Delta\lambda > 0$) se réfère aux atomes pulvérisés énergétiques (fonction de distribution anisotrope). L'ajustement théorique de cette population suit bien entendu la même logique que pour les atomes thermalisés dans la prise en compte des isotopes de W. En considérant la physique de la pulvérisation, la distribution des atomes énergétiques quittant immédiatement la surface de la cible peut être ajustée, en première approximation, par la fonction de distribution de Thompson. Cette dernière peut être exprimée en énergie [Thompson 1968] (équation II.8), en vitesse (équation II.9) puis en utilisant la relation de Doppler (équation II.10) en longueur d'onde (équation II.11) :

$$J_{T_i}(E_i) = K_i E_i (E_i + U)^{-3+2m} \quad (\text{II.8})$$

$$J_{T_i}(v_i) = K_i \frac{1}{2} M v_i^2 \left(\frac{1}{2} M v_i^2 + U \right)^{-3+2m} \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{\Delta \lambda_i}{\lambda_{oi}} = \frac{v_z^i}{c} \quad (\text{II.10})$$

$$J_{T_i}(\Delta \lambda_i) = K_i \frac{1}{2} M \left(\frac{c \Delta \lambda_i}{\lambda_{oi}} \right)^2 \left(\frac{1}{2} M \left(\frac{c \Delta \lambda_i}{\lambda_{oi}} \right)^2 + U \right)^{-3+2m} \quad (\text{II.11})$$

où i est l'indice de l'isotope, m le paramètre d'interaction binaire, K_i l'amplitude, E_i l'énergie des atomes pulvérisés, M leur masse, c la vitesse de la lumière, la plage de variation de la longueur d'onde, U l'énergie de liaison surfacique du matériau pulvérisé. En considérant pour les calculs que $\lambda_{oi} \sim \lambda_{0\text{ref}}(^{183}\text{W}) \sim \lambda_{\text{transition}} = 407.4358 \text{ nm}$. Une contrainte supplémentaire dans l'ajustement théorique est que, pour chaque isotope, le maximum de la Gaussienne (à $\Delta\lambda_i=0$) correspond au point de départ de la distribution de Thompson puisque les particules énergétiques ont des vitesses considérées uniquement positives (vers le substrat). Le problème est que la distribution de Thompson surestime très largement la population des atomes les plus énergétiques (queue de la distribution) comme illustré par Stepanova pour des atomes de Cu (figure II.19) [Stepanova 2004].

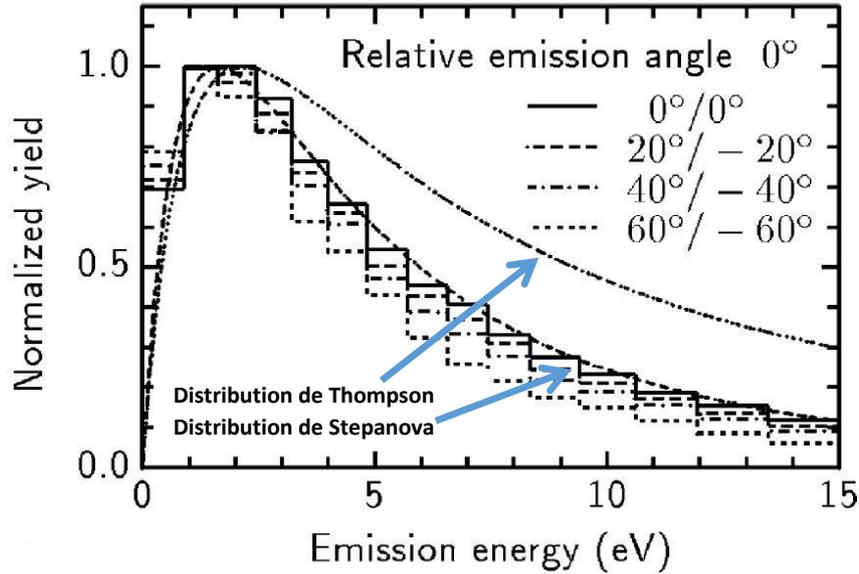


Figure II.19 Distributions en énergie des atomes de Cu émis pour différents angles d'incidence/émission. L'énergie des ions incidents est de 400 eV. Les résultats simulés des fonctions de Thompson et Stepanova à incidence normale sont tracés en pointillés [Stepanova 2004].

C'est pourquoi, afin d'améliorer l'ajustement théorique en estimant correctement les populations des atomes énergétiques, la modification empirique proposée par Stepanova fut d'introduire un terme de coupure pour limiter l'étendue de la queue de la distribution ($E_{\max} \leftrightarrow V_{\max} \leftrightarrow \Delta\lambda_{\max}$):

$$J_{TM_i}(\Delta\lambda_i) = J_{T_i}(\Delta\lambda_i) \left[1 - \frac{\left(\frac{1}{2} M \left(\frac{c \Delta\lambda_i}{\lambda_{0i}} \right)^2 + U \right)}{\left(\frac{1}{2} M \left(\frac{c \Delta\lambda_{imax}}{\lambda_{0i}} \right)^2 + U \right)} \right] \quad (\text{II.12})$$

Avec pour W , $U = 1.4 \times 10^{-18} \text{ J}$ (8.8 eV) [Kwon 2006], $m = 0.2$ [Stepanova 2004]. Comme pour les atomes thermalisés ou la largeur à mi-hauteur est la même pour chaque isotope ($\Delta\lambda_{iFWHM} = \Delta\lambda_{FWHM}$), pour les énergétiques, l'énergie de coupure est également la même pour les 4 isotopes ($\Delta\lambda_{imax} = \Delta\lambda_{\max}$). Au final, les paramètres variables de l'ajustement sont les deux amplitudes des deux populations (l'une commune aux 4 Gaussiennes, l'autre aux 4 fonctions de Stepanova), $\Delta\lambda_{FWHM}$ et $\Delta\lambda_{\max}$, de manière à les superposer au signal TD-LIF mesuré.

Une fois l'ajustement théorique réalisé, l'étape suivante est la détermination de l'AVDF (distribution en vitesse des atomes). Une méthode possible est de choisir les courbes théoriques d'un des 4 isotopes (par exemple ^{183}W) pour les deux populations, et de simplement multiplier leur amplitude respective par le facteur correctif 100/14.31 (de manière à obtenir 100% des atomes). L'autre méthode, qui est bien entendu équivalente, est d'additionner les 4 Gaussiennes

et les 4 Stepanova après avoir pris soin d'éliminer les décalages $\Delta\lambda_{0i}$. L'échelle en longueur d'onde est alors convertie en échelle de vitesse avec la relation Doppler ($v_z^i = c \cdot \Delta\lambda_i / \lambda_{0i}$). L'ajustement théorique total représente alors l'AVDF des deux populations d'atomes W pulvérisés (figure II.20).

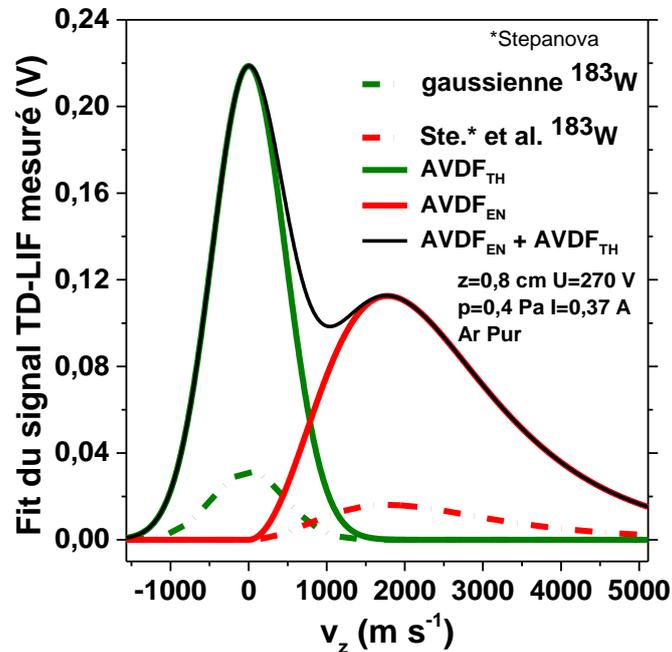


Figure II.20 Distribution en vitesse des atomes thermalisés ($AVDF_{TH}$) et des atomes énergétiques ($AVDF_{EN}$).

Ensuite, la fonction de distribution en vitesse des flux qui est représentée sur la figure II.21 est calculée utilisant le relation suivante: $FVDF(v_z) = v_z \times AVDF(v_z)$.

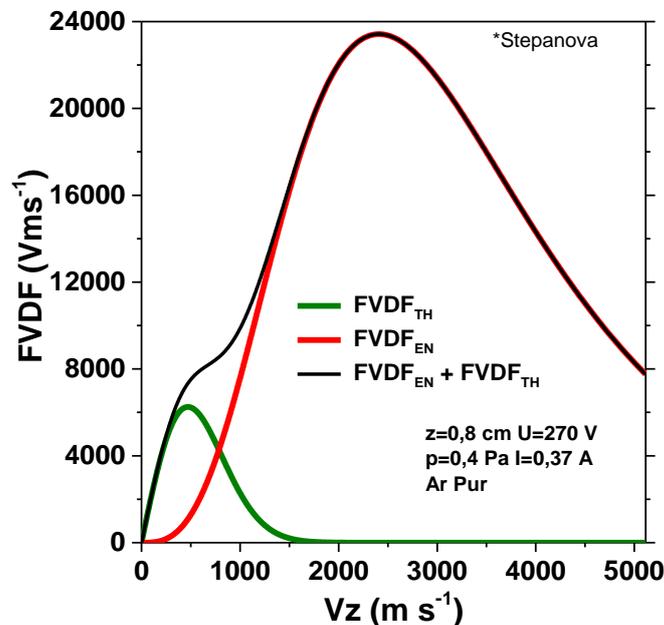


Figure II.21 Distributions en vitesse des flux des atomes thermalisés ($FVDF_{TH}$) et des atomes énergétiques ($FVDF_{EN}$) déduites de la figure II.20.

Les densités totales relatives des atomes thermalisés $[W_{rel}]_{TH}$ et énergétiques $[W_{rel}]_{EN}$ sont obtenues en calculant les aires des AVDF_{TH} et AVDF_{EN} (équations II.13 et II.14). De la même manière, les flux relatifs dirigés vers le substrat $(\Phi_{rel})_{TH}$ et $(\Phi_{rel})_{EN}$ sont calculés à partir des FVDF_{TH} et FVDF_{EN} (équations II.15 et II.16). La vitesse moyenne $\langle v_z \rangle$ et l'énergie cinétique moyenne $\langle E_z \rangle$ des atomes énergétiques sont déterminés par les équations II.17 et II.18. La température T des atomes thermalisés est déduite en utilisant l'équation II.19.

$$[W_{rel}]_{TH} = \int_{-\infty}^{+\infty} AVDF_{TH} dv_z \quad (II.13)$$

$$[W_{rel}]_{EN} = \int_0^{+\infty} AVDF_{EN} dv_z \quad (II.14)$$

$$(\Phi_{rel})_{TH} = \int_0^{+\infty} v_z \cdot AVDF_{TH} dv_z \quad (II.15)$$

$$(\Phi_{rel})_{EN} = \int_0^{+\infty} v_z \cdot AVDF_{EN} dv_z \quad (II.16)$$

$$\langle v_z \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} FVDF_{EN} dv_z}{\int_0^{+\infty} AVDF_{EN} dv_z} \quad (II.17)$$

$$\langle E_z \rangle = \frac{1}{2} M \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} M \frac{\int_0^{+\infty} v_z^2 AVDF_{EN} dv_z}{\int_0^{+\infty} AVDF_{EN} dv_z} \quad (II.18)$$

$$T = \left(\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{oi}} \cdot \frac{1}{7.16 \cdot 10^{-7}} \right)^2 \cdot M \quad (II.19)$$

où M est la masse en kg et T en K la température des atomes W, et considérant que $\lambda_{oi} = \lambda_{o3} = \lambda_{transition} = 407.4358$ nm. A titre d'exemple, les valeurs calculées de l'ensemble des paramètres caractérisant les deux populations W des figures II.20 et II.21 sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Paramètre	Valeur calculée
T	840 K
$[W_{rel}]_{EN}$	50 Vms ⁻¹
$[W_{rel}]_{TH}$	28 Vms ⁻¹
$(\Phi_{rel})_{EN}$	106000 Vm ² s ⁻²
$(\Phi_{rel})_{TH}$	9800 Vm ² s ⁻²
$\langle v_z \rangle$	1950 ms ⁻¹
$\langle E_z \rangle$	3.6 eV

Comme nous pouvons le constater, les unités des densités et des flux sont en $Vm s^{-1}$ et $Vm^2 s^{-2}$, respectivement. Nous verrons dans le chapitre III section III.1, que dans des conditions particulières (que nous allons discuter dans la section suivante), il est possible d'effectuer une calibration par TD-LAS.

II.3.3 Mise au point de l'absorption laser (TD-LAS)

A-Généralités et principe de base

Cette technique est appelée TD-LAS dans la littérature (tuneable diode-laser absorption spectroscopy). Elle est limitée aux conditions pour lesquelles l'absorption est relativement homogène le long du trajet laser (informations locales intégrées), c'est-à-dire dans un volume où les particules absorbantes sont majoritairement thermalisées en procédé magnétron. En d'autres termes, la TD-LAS n'autorise pas des mesures résolues spatialement (r et z) comme pour la TD-LIF, mais elle a l'avantage de déterminer les valeurs absolues des densités.

Dans notre cas du W ($\lambda_{\text{absorption}} = 407.4358 \text{ nm}$), pour chaque isotope i , d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_i est proportionnelle à la section efficace d'atténuation $\sigma(\Delta\lambda_i)$, à la longueur du milieu absorbant L et à la densité de l'espèce n_i absorbant le rayonnement :

$$A_i = k(\Delta\lambda_i, n_i) \cdot L = \sigma(\Delta\lambda_i) \cdot n_i \cdot L = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (\text{II.20})$$

où I_0 est l'intensité incidente du faisceau laser, I_t l'intensité transmise en présence de l'espèce n_i (plasma) et $k(\Delta\lambda_i, n_i)$ le coefficient d'absorption spécifique à la longueur d'onde $\Delta\lambda_i = \lambda_{\text{laser}} - \lambda_{0i}$ (produit de $\sigma(\Delta\lambda_i) \times n_i$). Le coefficient $k(\Delta\lambda_i, n_i)$ est maximum pour $\lambda_{\text{laser}} = \lambda_{0i}$ ($v_z^i = 0$). Bien entendu, si la densité n_i n'est pas homogène sur la longueur L du milieu absorbant, l'absorption ne peut le détecter car I_t ne donne qu'une valeur intégrée ou globale sur le trajet L . La TD-LAS permet donc de mesurer le profil Doppler en balayant λ_{laser} , d'en déduire la température (T) et enfin la densité totale (équation II.21).

$$[W_{\text{abs}}] = \sum_{i=1}^4 n_i \quad (\text{II.21})$$

A- Mise en œuvre de la technique dans le réacteur magnétron

La figure II.22 est le schéma du dispositif expérimental appliqué pour la mise au point de la technique de TD-LAS en DC. Le réacteur est dans la configuration ① (figure II.1) dans laquelle le faisceau laser est parallèle à la surface de la cible. Tout comme pour la TD-LIF, le faisceau émis par la DL est divisé en deux parties par une lame séparatrice LS : le faisceau de mesure (FM, 80% de la puissance laser) et le faisceau étalon (FE, 20%). Le FM traverse une roue de filtres neutres puis le plasma sur la longueur d'absorption L , et les évolutions de I_t et I_0 durant la rampe de courant sont mesurées par une photodiode qui est reliée à l'oscilloscope. Les filtres neutres limitent le nombre de photons laser atteignant la photodiode afin d'éviter sa saturation. Nous avons également vérifié que I_t était bien proportionnelle à I_0 (pas de saturation de la transition d'absorption [Sadeghi 2004]). Le FE est, comme pour la TD-LIF, dirigé vers le Fabry-Pérot.

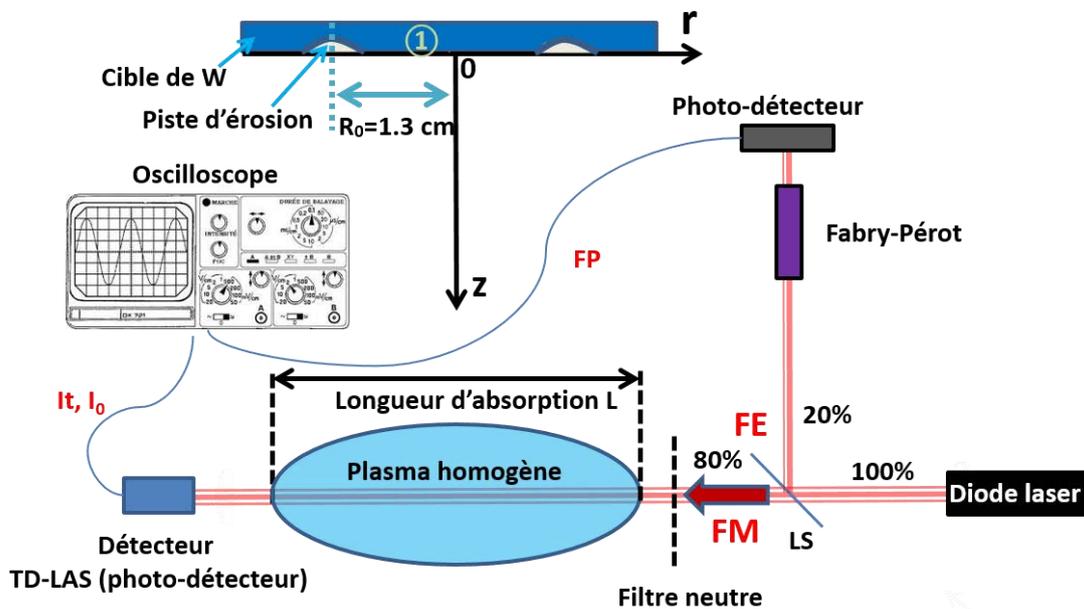


Figure II.22 Représentation schématique du dispositif utilisé pour la TD-LAS.

B- Méthode d'analyse des signaux TD-LAS

A partir des mesures expérimentales (figure II.23), on trace $A = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$ (figure II.24). Dans ce protocole expérimental, on suppose que les atomes absorbants sont thermalisés de manière à ce que l'absorption soit homogène le long du trajet laser. Cette hypothèse est valable à hautes pressions et/ou loin de la cible, c'est-à-dire pour des conditions où le nombre suffisant des collisions assure généralement l'isotropie de la distribution (thermalisation). Les courbes

de la figure II.23 ont donc été enregistrées à $z=9$ cm et $p=0.4$ Pa, conditions pour lesquelles les atomes sont thermalisés (voir chapitre III, section III.1). De plus, comme nous l'avons vu précédemment, les mécanismes d'élargissement sont liés à l'effet Doppler (température ou distribution en vitesse) et aux isotopes. Par conséquent, nous avons suivi la même procédure d'ajustement théorique que pour la TD-LIF, avec cette fois une seule population (pas d'atomes énergétiques).

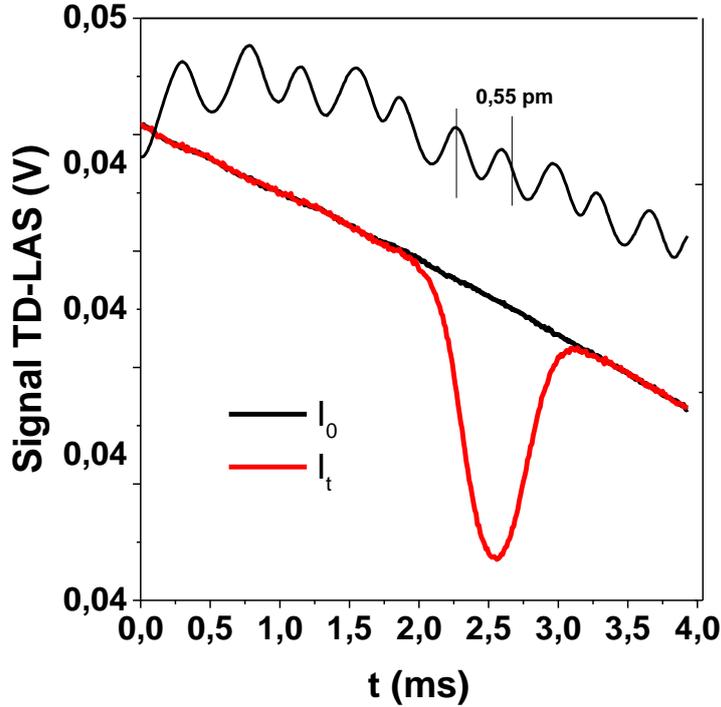


Figure II.23 Courbes caractéristiques de TD-LAS : intensité des signaux laser mesurés à l'oscilloscope par les photodiodes en l'absence de plasma (I_0), après le passage par le plasma (I_t), et après le passage par l'interféromètre Fabry-Pérot (FP).

De la même façon que pour le TD-LIF, le signal TD-LAS est ajusté théoriquement par 4 Gaussiennes avec leur décalage $\Delta\lambda_{0i}$, leur rapport en amplitude fixé par l'abondance naturelle (tableau II.1), et $\Delta_i\lambda_{FWHM}=\Delta\lambda_{FWHM}$. En prenant le maximum du profil d'absorbance du ^{183}W (notre référence pour l'échelle en longueur d'onde, en considérant $\lambda_{0i}=\lambda_{03}=\lambda_{\text{transition}}=407.4358$ nm), on calcule alors la valeur absolue de la densité totale $[W_{\text{abs}}]_{\text{th}}$ (cm^{-3}) (équation II.22) et la température (équation II.23).

$$[W_{\text{abs}}]_{\text{th}} = \frac{k_{\text{exp}}(\lambda_{03}) \cdot \Delta\lambda_{\text{FWHM}}}{8.25 \cdot 10^{-13} \cdot f \cdot \lambda_{03}^2} \times \frac{100}{14.31} \quad (\text{II.22})$$

$$T = \left(\frac{\Delta\lambda_{\text{FWHM}}}{\lambda_{03}} \cdot \frac{1}{7.16 \cdot 10^{-7}} \right)^2 \cdot M \quad (\text{II.23})$$

avec $k_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ le coefficient d'absorption mesuré au maximum de la Gaussienne ^{183}W (λ_{03}), f est la force d'oscillateur de la transition ($f=2.5 \times 10^{-2}$).

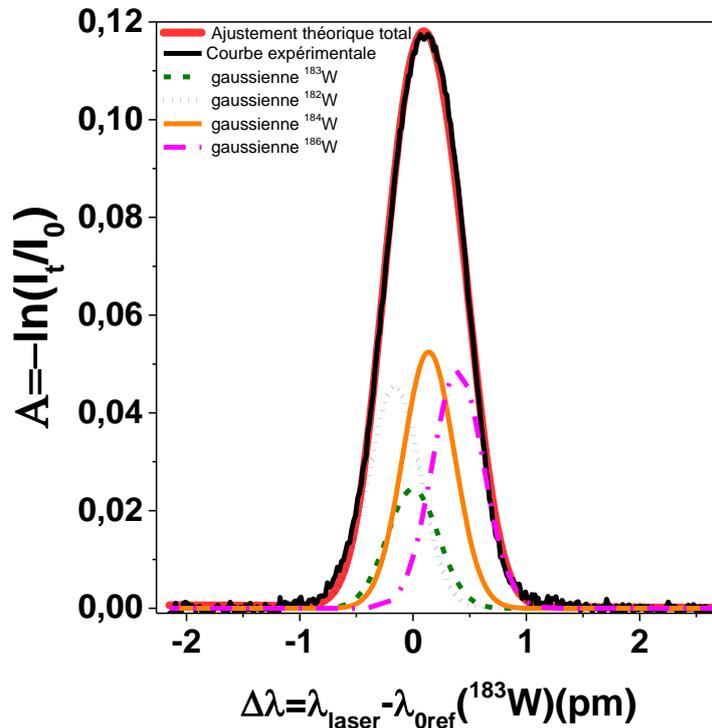


Figure II.24 Signal typique de TD-LAS, ajusté par 4 Gaussiennes (atomes thermalisés) prenant en compte les 4 isotopes principaux de W. Le décalage en résonance et la FWHM sont identiques pour chaque isotope. L'absorbance A est représentée en fonction de $\Delta\lambda = \lambda_{\text{laser}} - \lambda_{\text{ref}}(^{183}\text{W})$ (pm).

II.4 Sonde électrostatique

Des mesures par sonde électrostatique cylindrique ont été effectuées afin de caractériser les variations de la densité (n_e) et de la température (T_e) des électrons. Cette étape est importante pour contrôler si le comportement du niveau métastable des atomes est influencé par les propriétés (n_e et T_e) des électrons du plasma.

Un générateur applique une rampe de tension (V_s) à un fil mince de tungstène (sonde) plongé dans le plasma. En polarisant la sonde, elle interagit avec les espèces chargées et collecte des courants positifs (I_i ions) et/ou négatifs (I_e électrons, pour le plasma étudié). La mesure du courant I_s récolté par la sonde donne la caractéristique $I_s - V_s$ (figure II.25). Par convention, dans le domaine des plasmas, $I_e > 0$ et $I_i < 0$. L'intérêt de ce type de mesures est d'obtenir, à partir de

la caractéristique I_s-V_s , des valeurs résolues spatialement de n_e et T_e (température électronique du plasma).

L'analyse des courbes repose sur plusieurs hypothèses [Godyak 2002]:

- $T_e \gg T_i$, dans notre cas le plus défavorable en DC à $z=2$ cm $T_e \sim 2$ eV et $T_i \sim 0.04$ eV (de l'ordre de la température du gaz),
- Pas de réémission de particules par la sonde (le coefficient de collage des espèces sur la sonde vaut 1),
- Le libre parcours moyen des électrons et des ions (de l'ordre du cm à $p=4$ Pa) est grand par rapport au rayon de la sonde $r_s=0.15$ mm : la gaine est non-collisionnelle,
- $r_s > \lambda_{De}$: la sonde ne perturbe pas le plasma, avec $\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{q n_0}}$ la longueur de Debye (T_e la température électronique, q la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide, $n_0=n_e=n_i$).

Toujours dans le cas le plus défavorable en DC, $T_e=2$ eV, $n_0 \sim 3 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ donc $\lambda_{De} \sim 6 \cdot 10^{-3}$ cm est bien inférieure à r_s .

- $r_s < r_L$: le rayon de Larmor $r_L = \frac{\sqrt{T_e m_e}}{qB}$ (m_e la masse d'un électron et B l'intensité du champ magnétique) doit être grand devant le rayon de la sonde pour pouvoir considérer que la mesure n'est pas perturbée par le champ magnétique. Dans notre cas, nous pouvons considérer que les mesures ($z \geq 2$ cm) sont en dehors de l'influence du champ magnétique ($B \leq 10$ mT pour $z \geq 1.5$ cm) donc $r_s \ll r_L$.

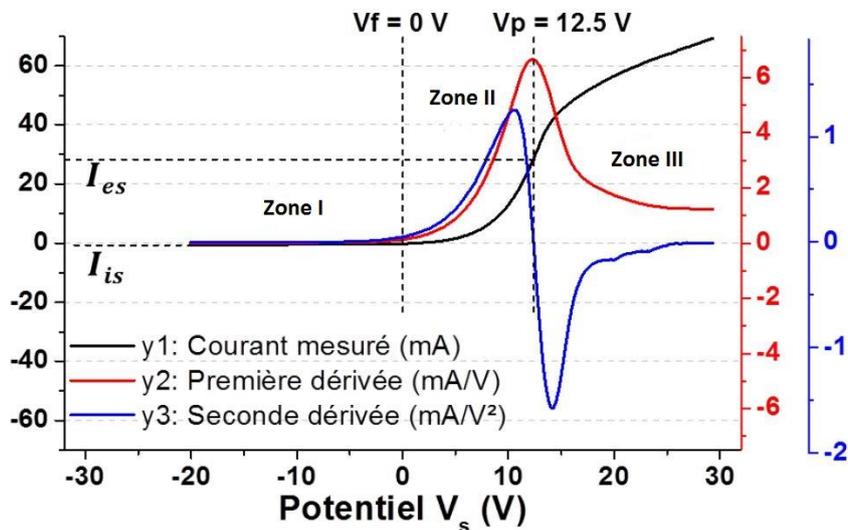


Figure II.25 Caractéristique $I_s(V_s)$ typique obtenue avec une sonde électrostatique [Glad 2014].

La courbe $I_s(V_s)$ peut être divisée en trois parties :

Zone I :

Dans la région où le potentiel de sonde (V_s) est très négatif, $V_s \ll V_p$ (potentiel plasma), la sonde attire les ions positifs et repousse les électrons d'énergie inférieure à $e(V_s - V_p)$. Le courant collecté est appelé courant de saturation ionique I_{is} dont la valeur est (sonde cylindrique):

$$I_{is} = -A_{fil}en_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} < 0 \quad (\text{II.24})$$

Où A_{fil} est la surface de collection de la sonde, e la charge élémentaire, n_i la densité ionique ($\cong n_e$) et $v_B = \sqrt{k_B T_e / m_i}$ est la vitesse de Bohm avec k_B constante de Boltzmann, T_e en K, et m_i la masse de l'ion (kg). Lorsque V_s augmente les électrons les plus rapides parviennent à vaincre le potentiel répulsif ($V_s - V_p$) de la sonde et contribuent alors de plus en plus au courant collecté. On a $I_s = I_e + I_i$, et ce courant devient nul au potentiel flottant V_f . Ce potentiel est celui auquel se fixerait spontanément la sonde si elle était isolée électriquement.

Zone II

Lorsque V_s continue à croître entre V_f et V_p , la caractéristique de sonde a une allure exponentielle : la sonde attire de moins en moins les ions et de plus en plus d'électrons participant à $I_s = I_e + I_i$. Dans cette région, le courant récolté par la sonde est :

$$I_s = -A_{fil}en_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} + A_{fil}en_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2 \pi m_e}} e^{\frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} > 0 \quad (\text{II.25})$$

Avec m_e la masse de l'électron, en kg.

Zone III

La zone III est appelée région de saturation électronique. La sonde attire les électrons et repousse tous les ions ($I_i=0$) car $V_s - V_p$ est positif.

Le courant de saturation électronique est alors donné par :

$$I_{es} = A_{fil}en_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2 \pi m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} > 0 \quad (\text{II.26})$$

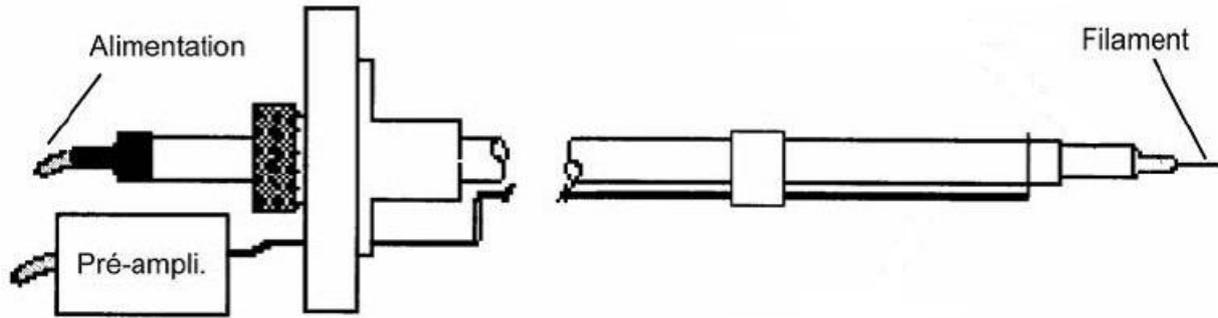


Figure II.26 Schéma de la sonde électrostatique utilisée (Smartprobe de Scientific Systems).

Le schéma de la sonde Smartprobe (Scientific Systems Ltd, Dublin, Irlande) utilisée pour cette étude est représenté sur la figure II.26. Elle comprend un filament de tungstène (rayon 0.15 mm, longueur 1 mm) fixé sur un support en céramique. V_p correspond à la valeur de tension pour laquelle la dérivée seconde de la courbe I-V est nulle : $I_s''=0$ (figure II.25). Le potentiel plasma peut être ajusté manuellement si nécessaire afin de mieux faire coïncider les courbes expérimentale et théorique. T_e et n_e sont déterminées en utilisant les équations suivantes (unités SI):

$$\frac{I_s(V_p)}{\int_{V_p}^{V_f} I_s(V_s) dV_s} = \frac{1}{k_B T_e} \quad (\text{II.27})$$

$$n_e = \frac{I_s(V_p)}{A_{fil}} \sqrt{\frac{2 \pi m_e}{e^2 k_B T_e}} \quad (\text{II.28})$$

La sonde est placée sur une bride en-dessous du réacteur comme sur la figure II.1. Elle est ajustable grâce à un module de déplacement linéaire permettant de déplacer la sonde sur une course de 300 mm le long de l'axe magnétron.

II.5 Microscope électronique à balayage

L'épaisseur et la surface des dépôts de W ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope XL-30. Le principe de ce moyen d'analyse est l'utilisation d'un faisceau d'électrons très fin (diamètre ~ 8 nm) qui balaye point par point l'échantillon. L'interaction de ce faisceau d'électrons primaires avec la surface à observer

engendre l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone avec le balayage du faisceau d'électrons primaires permet de reconstruire l'image de la zone sondée. Le pouvoir de résolution est typiquement de 3 à 10 nm.

Ces analyses ont été réalisées pour vérifier si les déterminations des fonctions de distribution en vitesse (ou énergie) des flux d'atomes à l'état métastable sont bien représentatives ou en bon accord avec les vitesses de dépôt mesurées sur la tranche des échantillons. Un exemple de photographie MEB d'une tranche d'un dépôt de W est présenté figure II.27.

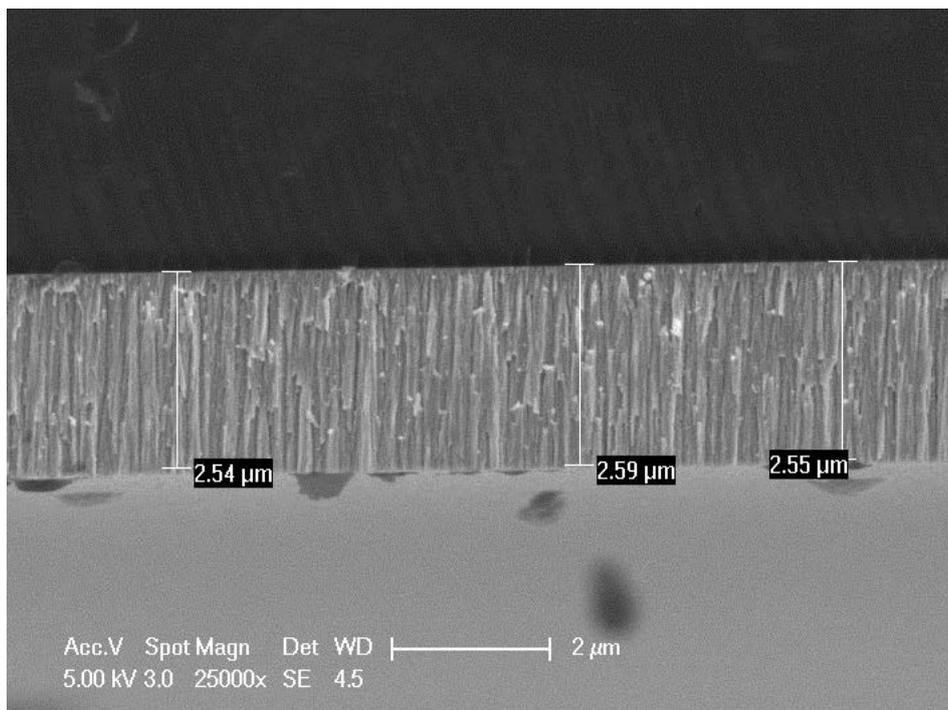


Figure II.27 Imagerie MEB de la tranche d'un dépôt de W.

Chapitre III: Etude du transport des atomes neutres W à l'état métastable par TD-LIF en décharge DC

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur des mesures axiales en décharge DC, par TD-LIF, des paramètres caractérisant la vapeur pulvérisée pour plusieurs distances le long de l'axe magnétron, en particulier au voisinage de la cible afin de déterminer les fonctions de distribution en vitesse des atomes pulvérisés (AVDFs) et les fonctions de distribution en vitesse des flux (FVDFs) correspondantes. Le transport de ces atomes est également étudié à des distances typiques pour le dépôt de couches minces dans l'industrie.

La TD-LIF, calibrée par TD-LAS est développée pour effectuer des mesures absolues entre la cible et le porte-substrat des AVDFs des atomes énergétiques (vitesses anisotropes) et thermalisés (vitesses isotropes) de W neutre à l'état métastable. Plus précisément, nous étudions l'effet du mélange gazeux (Ar/He) pour les changements de transfert d'énergie lors des collisions, puis l'effet de la puissance magnétron qui fixe la quantité et l'énergie des atomes pulvérisés. Les FVDFs sont aussi corrélées aux mesures des vitesses de dépôt afin de vérifier que l'état métastable est bien représentatif de la quantité de matière déposée.

III.1 Calibration de la TD-LIF par TD-LAS

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent la TD-LAS est une méthode locale non intrusive qui donne accès aux valeurs absolues de densité et de température. Cependant, elle a l'inconvénient d'être applicable que dans des conditions spécifiques, à savoir que le faisceau doit traverser un plasma homogène (majorité des atomes thermalisés le long du trajet laser) car le résultat est moyenné sur tout le trajet. La TD-LIF autorise la résolution spatiale $\sim 3\text{mm}$ dans la direction de mesure et d'étudier l'inhomogénéité des flux d'atomes devant la cible, mais les valeurs sont relatives.

Nous avons donc réalisé des séries de mesures par TD-LIF en fonction du mélange Ar/He, à 100 W et 0.4 Pa, et pour différentes distances par rapport à la cible ($z=0.8, 3, 5, 9\text{cm}$). Le but était, entre autres, de vérifier à partir de quelle distance les conditions d'homogénéité du

plasma sont atteintes. Une fois identifiée, une série de mesures a été réalisée à cette distance par TD-LAS afin d'effectuer la calibration de la TD-LIF. Les arrangements optiques des deux techniques, ainsi que la procédure d'analyse des données sont détaillés dans le chapitre II (section II.3.2 et II.3.3).

Tout d'abord la figure III.1 montre les signaux bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs mélanges Ar/He, à $z=0.8$ et 3 cm. Nous rappelons que l'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W .

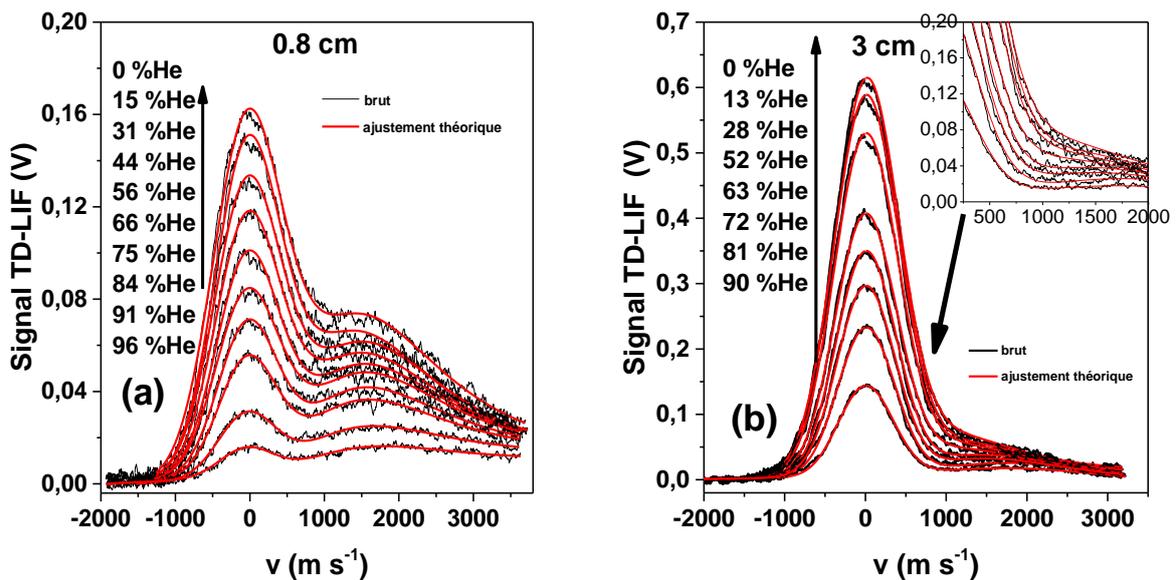


Figure III.1 Signaux TD-LIF bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs mélanges Ar/He, à $z=0.8$ cm (a) et $z=3$ cm (b). L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

Comme attendu, l'intensité du signal TD-LIF augmente drastiquement (indiqué par la flèche noire sur la figure) avec la diminution du pourcentage d'He dans Ar (%He), en raison d'une pulvérisation quasiment nulle de la cible W par les ions He^+ (voir section III.2). À $z=0.8$ et 3 cm, les deux populations d'atomes énergétiques et thermalisés peuvent être distinguées.

Il est important de faire remarquer, que même à $z=3$ cm, il est toujours approprié d'ajuster théoriquement la partie du signal TD-LIF correspondant aux atomes énergétiques avec un groupe de 4 fonctions de Stepanova (figure III.2 (a)). En effet, l'ajustement par un groupe de 4 Gaussiennes (figure III.2 (b)) ne prend pas en compte les atomes les plus énergétiques (encart de la figure III.2(b)). Cela peut s'expliquer par la grande différence de masse entre les atomes W et les atomes Ar. Même si les atomes W les plus énergétiques subissent quelques collisions,

les échanges d'énergie sont faibles ($E_f/E_i=0.71$, voir chapitre I section I.3) et les atomes ne sont pas significativement déviés. En d'autres termes, après quelques collisions (libre parcours moyen ~ 3 cm à 0.4 Pa), les atomes W les plus énergétiques gardent leur anisotropie orientée vers le substrat. En effet, pour des atomes aussi lourd que W, les atomes détectés à $z=3$ cm semblent conserver une part importante de leurs propriétés d'origine (angles d'éjection et distribution en vitesse de Stepanova). Notons qu'en cas d'atomes plus légers, le transfert d'énergie et la déviation de leur trajectoire étant plus importants (collisions avec le gaz porteur plus efficaces), la distribution des vitesses anisotropes projetées sur l'axe du faisceau laser des atomes énergétiques tend alors plutôt vers une distribution de type Gaussienne (non centrée sur $v=0$). C'est par exemple le cas, même relativement proche de la cible ($z \geq 2$ cm) pour des atomes de Ti et Al [Vitelaru 2010, Vitelaru 2011].

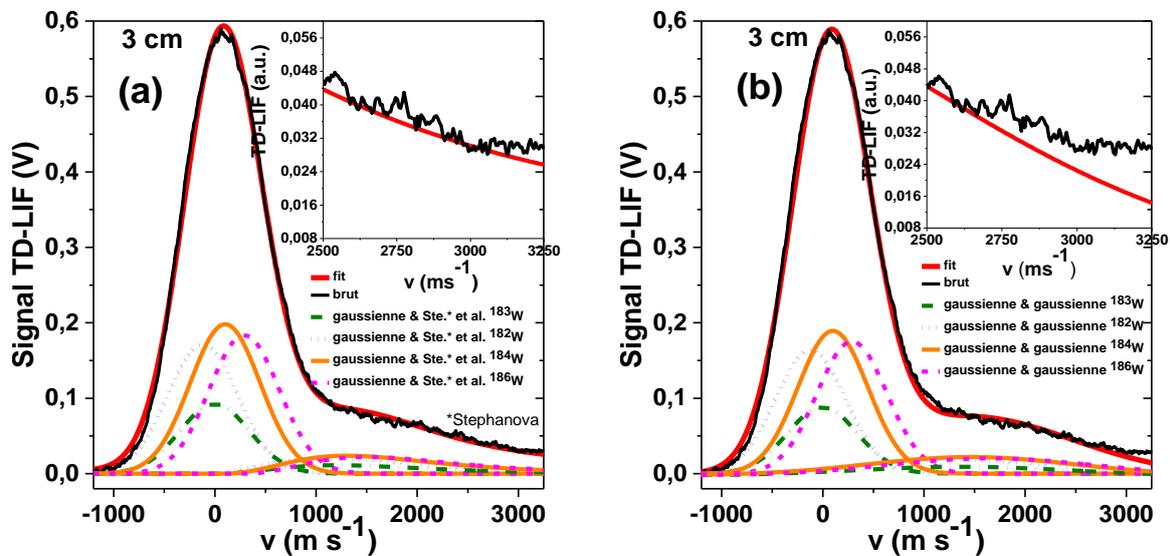


Figure III.2 (a) Signal TD-LIF ajusté par 4 Gaussiennes (atomes thermalisés) et quatre fonctions de Stepanova (atomes énergétiques). (b) la procédure est la même que dans le cas (a) mais la partie du signal correspondant aux atomes énergétiques est ajustée par un groupe de 4 Gaussiennes. $z=3$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Voyons maintenant ce qu'il se passe plus loin de la cible, c'est-à-dire à $z=5$ et 9 cm (figure III.3). A $z=5$ cm, les informations concernant les atomes énergétiques ne peuvent plus être extraites à cause de leur trop faible densité, c'est pourquoi, seul le groupe des 4 gaussiennes représentant les atomes thermalisés a été appliqué. Néanmoins, une petite fraction des atomes énergétiques est encore observable et plus particulièrement à fort %He (on remarque des écarts entre les courbes expérimentales et les ajustements de l'encart de la figure III.3(a)). À $z=9$ cm,

les atomes énergétiques ne peuvent plus être détectés (écarts extrêmement faibles entre les lignes noires et rouges de l'encart de la figure III.3(b)).

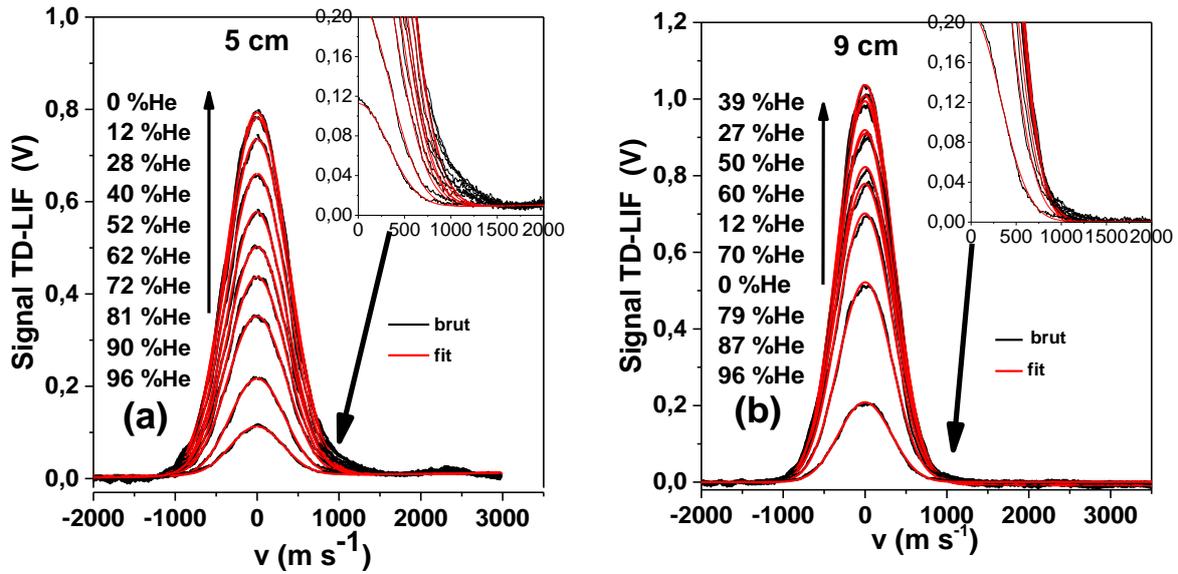


Figure III.3 Signaux TD-LIF bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs mélanges Ar/He, à $z=5$ cm (a) et $z=9$ cm (b). L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

On peut donc distinguer deux zones de transport, la première s'étend de la cible jusqu'à $z\sim 5$ cm et la deuxième pour $z > 5$ cm. La première concerne un transport mixte (ballistique + diffusif), et la deuxième un régime purement diffusif. Nous avons donc choisi cette deuxième zone pour calibrer la TD-LIF par TD-LAS, à $z=9$ cm dans notre cas.

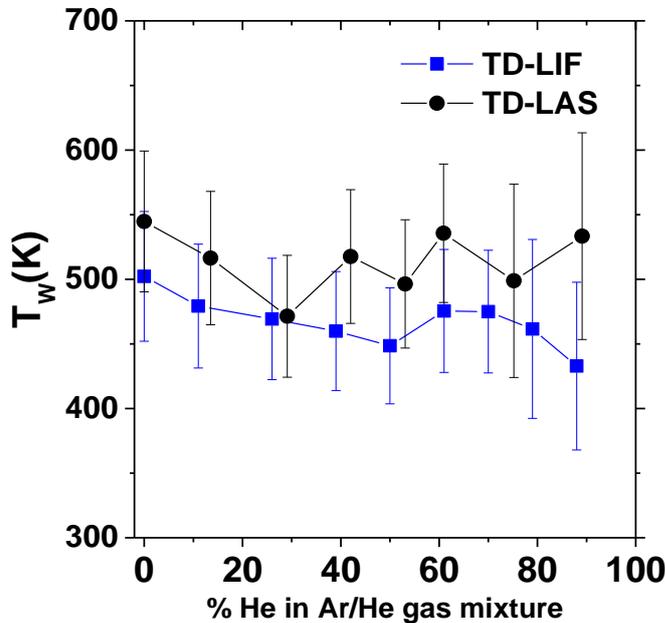


Figure III.4 Evolution de la température T_w en fonction du pourcentage d'He en mélange Ar/He. $z=9$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

Tout d'abord nous avons vérifié la bonne isotropie des vitesses mesurées à $z=9$ cm, c'est-à-dire que nous avons comparé les températures (T_W) obtenues par TD-LIF (mesures axiales) et par TD-LAS (mesures radiales). Comme nous pouvons le constater sur la figure III.4, les T_W sont bien équivalentes (différence de ~ 50 K) en fonction du %He.

Dans ces conditions où T_W varie peu (< 100 K), la variation de la densité est similaire à celle du flux. C'est pourquoi nous avons résonné sur les densités pour la calibration. Sur la figure III.5, nous pouvons observer un très bon accord entre les comportements des densités mesurées par TD-LIF (densité relative sans calibration $[W_{rel}]_{th}$) et par TD-LAS (densité absolue $[W_{abs}]_{th}$) en fonction de %He. Finalement, après toutes ces vérifications, nous en avons déduit que 10^4 Vcm s^{-1} (unité de $[W_{rel}]_{th}$) correspondait à $2.4 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} (unité de $[W_{abs}]_{th}$), c'est pourquoi dans le reste du mémoire nous n'utiliserons plus les indices "abs" et "rel". Il devient alors possible d'obtenir une évaluation quantitative locale, pour toutes les conditions, des AVDFs, FVDFs, densités $[W]$ et flux Φ .

De plus, le comportement de la densité en fonction de %He à $z=9$ cm a été confirmé par la détermination de la vitesse de dépôt mesurée sur les tranches des échantillons par microscopie électronique à balayage (indiquée également sur la figure III.5). Il en résulte que la mesure des atomes W à l'état métastable est bien représentative de la quantité d'atomes neutres déposée.

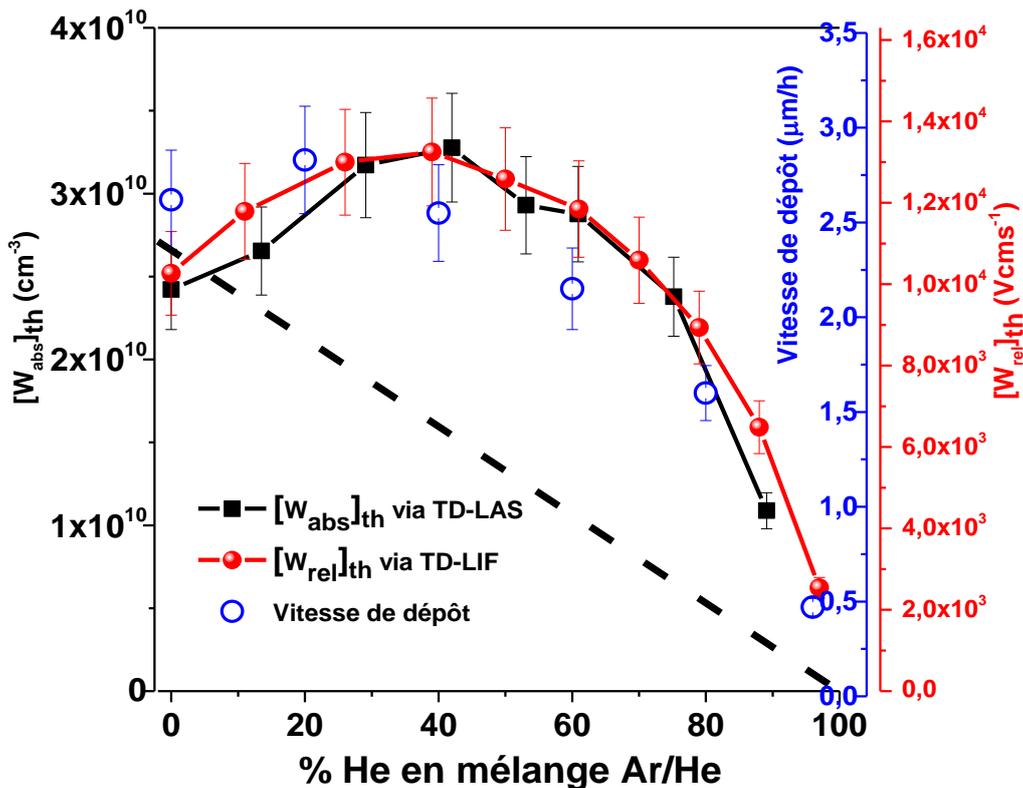


Figure III.5 Evolution de $[W_{rel}]_{th}$ mesuré par TD-LIF (valeurs relatives) et $[W_{abs}]_{th}$ par TD-LAS (valeurs absolues), et la vitesse de dépôt (MEB) en fonction du pourcentage d'He en mélange Ar/He; $z=9$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

Pour pouvoir expliquer ce dernier résultat nous avons tout d'abord mesuré le courant de décharge (figure III.6). Il varie très peu ($\sim 10\%$) de 0 à 90%He et de la même manière n_e varie probablement très peu au voisinage de la cible (rappelons que nous n'avons pas fait de mesures de n_e proche de la cible à cause du champ magnétique).

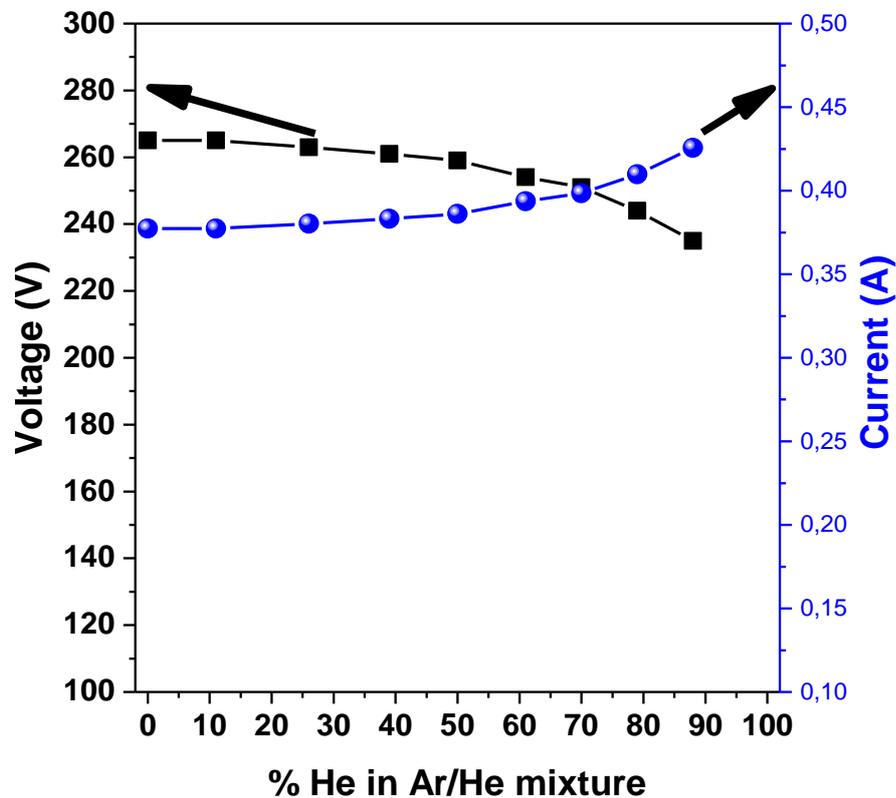


Figure III.6 Variation de la tension ($U_{\text{décharge}}$) et du courant ($I_{\text{décharge}}$) de décharge en fonction du %He en mélange Ar/He. 100 W; $p=0.4$ Pa.

Ensuite, nous avons mesuré la densité électronique par sonde électrostatique à plusieurs distances ($z=3, 5, 9, 12$ cm) (figure III.7). Comme nous pouvons le constater n_e varie de 25% à $z=3$ cm (au plus proche, là où le champ magnétique ne perturbe pas la mesure) et de $\sim 200\%$ à $z=9$ cm. Concernant cette augmentation de n_e en fonction de %He qui est de plus en plus importante avec z , nous la discuterons dans la section suivante (nous pensons que c'est dû à une amélioration du transport des électrons à fort %He). Dans le cas de la distance pour laquelle nous avons comparé les flux avec les vitesses de dépôt à $z=9$ cm, si cette forte variation de n_e intervenait sensiblement sur la population du niveau métastable, alors on devrait observer une forte divergence avec les dépôts. En conclusion, nous avançons l'hypothèse que la majorité des atomes pulvérisés sont peuplés à l'état métastable proche de la cible, là où la densité électronique est la plus élevée (environ deux ordres de grandeur), et sont ensuite transportés

jusqu'au volume sondé ou substrat. C'est pourquoi les mesures sur le niveau métastable sont en bon accord avec la vitesse de dépôt. Nous verrons dans la section III.2 que le flux des atomes énergétiques obtenu par TD-LIF à $z=0.8$ cm est en bon accord avec l'estimation de ce flux calculé à partir du courant et de la tension de décharge. Ce résultat est très certainement dû au fait que le niveau métastable est de très faible énergie (0.36 eV par rapport à l'état fondamental) donc facilement peuplé.

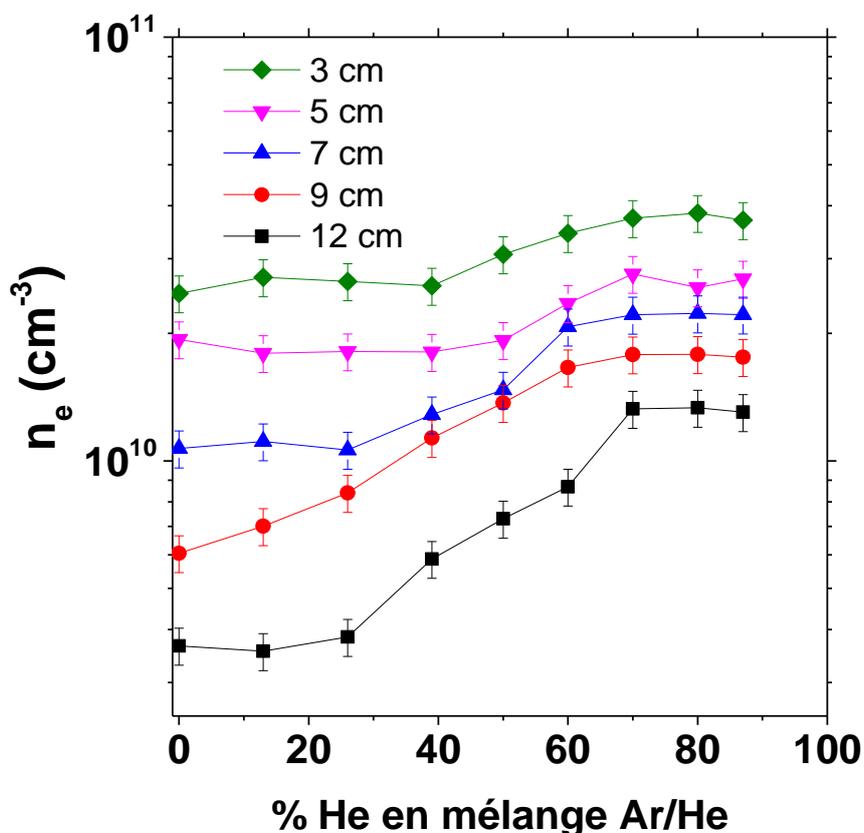


Figure III.7 Evolution de n_e en fonction du pourcentage d'He en mélange Ar/He à $z=3, 5, 7, 9, 12$ cm. 100 W; $p=0.4$ Pa.

Revenons maintenant sur le maximum que l'on peut observer sur $[W]_{TH}$ et la vitesse de dépôt à environ %He=30 (figure III.5). La puissance étant fixée, en première approximation, on aurait pu s'attendre à une décroissance relativement monotone de $[W]_{TH}$ et de la vitesse de dépôt en fonction de %He (indiqué par la droite en pointillés sur la figure), ce qui n'est pas du tout le cas. Comme nous allons le détailler dans la section suivante, ce comportement est attribué à une amélioration du transport des atomes pulvérisés et probablement à une augmentation de la proportion des ions Ar^+ par rapport à la quantité d'Ar dans le mélange, au détriment des ions He^+ qui sont plus difficiles à produire.

III.2 L'effet du mélange à différentes distances z

Nous venons de montrer que les mesures sur l'état métastable à $z=9$ cm étaient bien représentatives de la quantité d'atomes qui se dépose. Mais avant de discuter du comportement des différents flux en fonction de la distance z (transport balistique et diffusif), nous avons tout d'abord cherché à estimer le pourcentage de peuplement du métastable par rapport à la vapeur totale pulvérisée. Pour cela, nous avons calculé le flux d'atomes pulvérisés (à partir de $I_{\text{décharge}}$ et $U_{\text{décharge}}$) et mesuré le flux au plus proche de la cible et à basse pression afin de limiter les pertes possibles par collisions, et en Ar pur car en mélange Ar/He nous ne connaissons pas la proportion Ar^+/He^+ .

La figure III.8 donne les AVDFs et FVDFs des atomes thermalisés et énergétiques mesurées à $z=0.8$ cm, $p=0.4$ Pa et 100W.

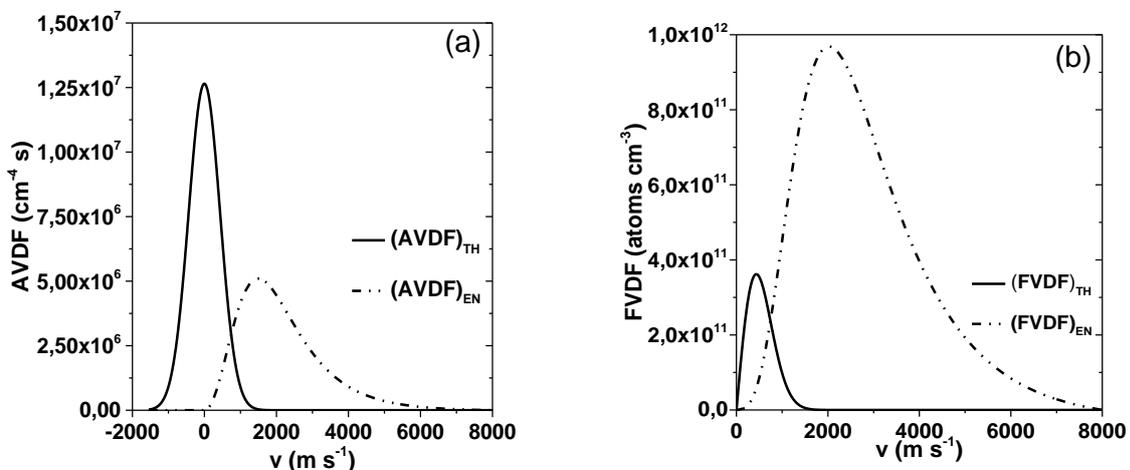


Figure III.8 (a) Distribution en vitesses des atomes thermalisés $(\text{AVDF})_{\text{TH}}$ et des atomes énergétiques $(\text{AVDF})_{\text{EN}}$. (b) Distributions en vitesses des flux des atomes thermalisés $(\text{FVDF})_{\text{TH}}$ et des atomes énergétiques $(\text{FVDF})_{\text{EN}}$, correspondant à (a). $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Tout d'abord, à titre de remarque, alors que $(\text{AVDF})_{\text{TH}}$ est supérieure à $(\text{AVDF})_{\text{EN}}$, la $(\text{FVDF})_{\text{EN}}$ est bien entendu supérieure à la $(\text{FVDF})_{\text{TH}}$. En effet, près de la cible, en raison de la vitesse plus importante des atomes énergétiques, leur flux domine largement celui des thermalisés. C'est pourquoi, en particulier proche de la cible, où les atomes thermalisés et énergétiques ont des propriétés très différentes de transport ou de comportement en termes de vitesse et de direction (anisotrope et isotrope), le paramètre important à considérer est le flux (et pas seulement la densité des atomes). Ce paramètre flux est moins fondamental plus loin de la cible ($z \geq 5$ cm dans nos conditions) car, comme nous l'avons déjà précisé dans la section

précédente, la majorité des atomes étant thermalisés et T_W variant peu ($<100K$), les déterminations des densités sont suffisantes.

Ensuite, à partir de la figure III.8, Φ_{EN} , Φ_{TH} et $\langle v_z \rangle$ sont déterminés (cf. équations II.15, II.16, II.17): $\Phi_{EN}=2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\Phi_{TH}=2.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et $\langle v_z \rangle=2000 \text{ ms}^{-1}$. De plus, comme attendu, Φ_{TH} peut être négligé car proche de la cible et à basse pression, Φ_{EN} représente les atomes qui viennent d'être pulvérisés alors que Φ_{TH} peut provenir d'une position plus lointaine. C'est pourquoi pour le calcul nous n'avons pris en compte que Φ_{EN} .

Les étapes du calcul du flux d'atomes pulvérisés sont les suivantes:

- A 0.4 Pa, $P=100 \text{ W}$, Ar pur: $I_{\text{décharge}}=0.38 \text{ A}$ et $U_{\text{décharge}}=265 \text{ V}$. En considérant $E_{Ar^+}=U_{\text{décharge}}=0.5M_{Ar^+} v_{Ar^+}$, on en déduit $v_{Ar^+}\sim 4.6 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1}$.
- La cible mesure 5 cm de diamètre, soit une surface totale de $\sim 20 \text{ cm}^2$. Le flux ionique est concentré sur $S\sim 30\text{-}40\%$ de la surface totale (largeur du racetrack (cf. figure II.7) de 0.8-1 cm centré sur $R_0=1.3 \text{ cm}$), soit $S\sim 6.5\text{-}8.0 \text{ cm}^2$, alors la densité de courant $J=I_{\text{décharge}}/S\sim 580\text{-}475 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ et les flux ioniques correspondants sont $\Phi_{Ar^+}=J/e\sim 3.6\text{-}3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les densités $n_{Ar^+}=\Phi_{Ar^+}/v_{Ar^+}$ sont alors $n_{Ar^+}\sim 7.9\text{-}6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.
- Le coefficient de pulvérisation à $U_{\text{décharge}}=265 \text{ V}$ est $Y(Ar^+/W)\sim 0.6$ (cf. figure II.8).
- En multipliant n_{Ar^+} par $Y(Ar^+/W)$, nous avons une approximation de la quantité d'atomes pulvérisés: $N_W\sim 4.7\text{-}3.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.
- Le flux d'atomes pulvérisés à la surface de la cible ($z=0$) est alors : $\Phi_W(0)=N_W \times \langle v_z \rangle \sim 9.5\text{-}7.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.
- En multipliant Φ_W par le rapport des surfaces du cône de pulvérisation $S_{0\text{cm}}/S_{0.8\text{cm}}\sim 0.4$, ($\alpha=45^\circ$), nous estimons le flux d'atomes pulvérisés qui doit être mesuré à $z=0.8 \text{ cm}$: $\Phi_W(0.8)=\Phi_W(0) \times 0.4 \sim 3.8\text{-}3.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Comme le flux d'atomes métastables mesuré à $z=0.8 \text{ cm}$ par TD-LIF est $\Phi_{EN}\sim 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, en comparant cette valeur avec $\Phi_W(0.8)$ nous pouvons alors estimer que les atomes W à l'état métastable constituent $\sim 65\text{-}80\%$ de la vapeur totale pulvérisée. Ce résultat semble confirmer qu'une grande majorité des atomes pulvérisés sont peuplés à l'état métastable au voisinage de la cible car cet état est de très faible énergie (0.36 eV).

Maintenant, nous allons nous intéresser aux autres mélanges (%He= 0 à 96) sachant que Φ_{EN} (atomes à l'état métastable) correspond à une grande partie de la vapeur pulvérisée, et toujours dans les conditions où les pertes par collisions sont limitées ($\Phi_W(0.8)$ proche de $\Phi_W(0)$). La figure III.9 montre les AVDFs et FVDFs des atomes thermalisés et énergétiques (issues des ajustements théoriques des signaux brutes de la figure III.1a), à $z=0.8$ cm, $p=0.4$ Pa et 100W.

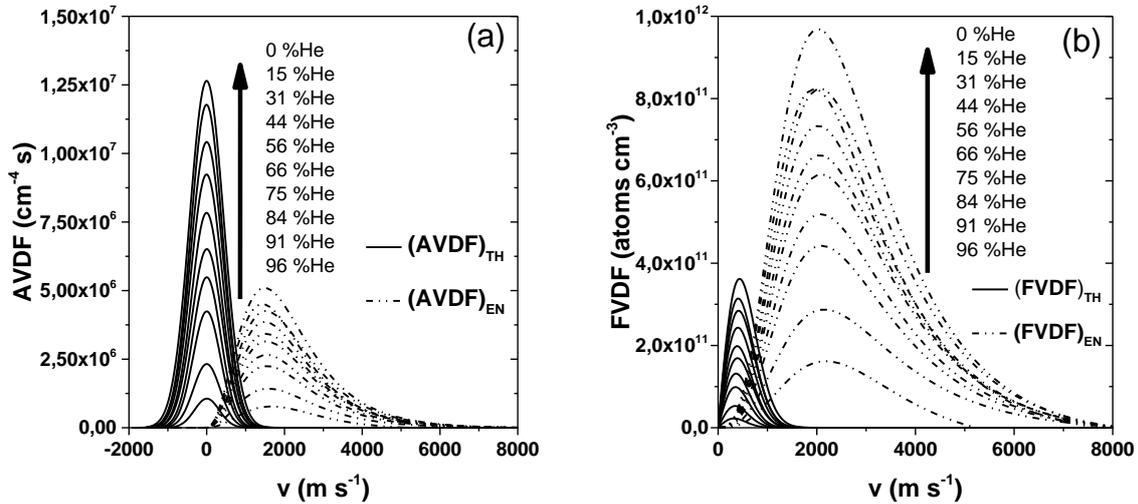


Figure III.9 (a) Distribution en vitesses des atomes thermalisés ($AVDF_{TH}$) et des atomes énergétiques ($AVDF_{EN}$) pour plusieurs mélanges Ar/He. (b) Distribution en vitesses des flux des atomes thermalisés ($FVDF_{TH}$) et des atomes énergétiques ($FVDF_{EN}$), correspondant à (a). $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

L'évolution de Φ_{EN} déterminée à partir des $FVDF_{EN}$ de la figure III.9(b) est tracée sur la figure III.10. En augmentant le pourcentage d'He, on aurait pu s'attendre à mesurer une décroissance proportionnelle de Φ_{EN} (en pointillés sur la figure) car les ions He^+ ne pulvérisent pas la cible dans nos conditions ($U_{décharge}=265V$, $Y(He/W)\sim 0$). Cependant, cette dernière affirmation est basée sur l'hypothèse que l'ionisation des gaz se fait en proportion avec le mélange ($Ar^+/Ar=constante$) et il est clair que ce n'est pas le cas sur la figure III.10. En fait, cette divergence entre le résultat attendu et nos mesures est logique car le niveau d'ionisation de l'He est plus élevé que celui de l'Ar (24.6eV contre 15.8eV) et la section efficace d'ionisation (σ_{He^+}) est environ six fois plus petite que celle de l'Ar (σ_{Ar^+}) dans la gamme d'énergie des électrons secondaires (énergie des électrons secondaires=265 eV, $\sigma_{Ar^+}=2\cdot 10^{-18}$ cm², $\sigma_{He^+}=0.3\cdot 10^{-18}$ cm² [Krishnakumar 1988]). Par conséquent, les atomes He étant bien plus difficiles à ioniser que les atomes Ar, la faible décroissance de Φ_{EN} semble révéler une augmentation du rapport Ar^+/Ar au détriment du rapport He^+/He . On peut remarquer que jusqu'à

80 %He, le rapport Ar^+/Ar augmente puisque $\Phi_{EN,20\%Ar}$ n'est pas 5 fois (%Ar) plus petit que $\Phi_{EN,100\%Ar}$ mais seulement 2 fois. Il semble donc que ce rapport augmente d'un facteur ~ 2.5 de 0 à 80%He. Au-delà de 80%He, la diminution plus importante de Φ_{EN} semble montrer une transition d'un plasma Ar vers un plasma He (forte diminution des ions Ar^+ au profit des ions He^+). En d'autres termes, nos conditions et %Ar =20, impliqueraient une forte diminution de l'excitation et l'ionisation de Ar, et donc plus d'énergie disponible pour He. Ce phénomène engendre une chute de Φ_{EN} liée à une forte diminution de Ar^+/Ar , ce qui tend à ramener Φ_{EN} à celui attendu ($\Phi_{EN,96\%He}$ se rapproche de la ligne en pointillés).

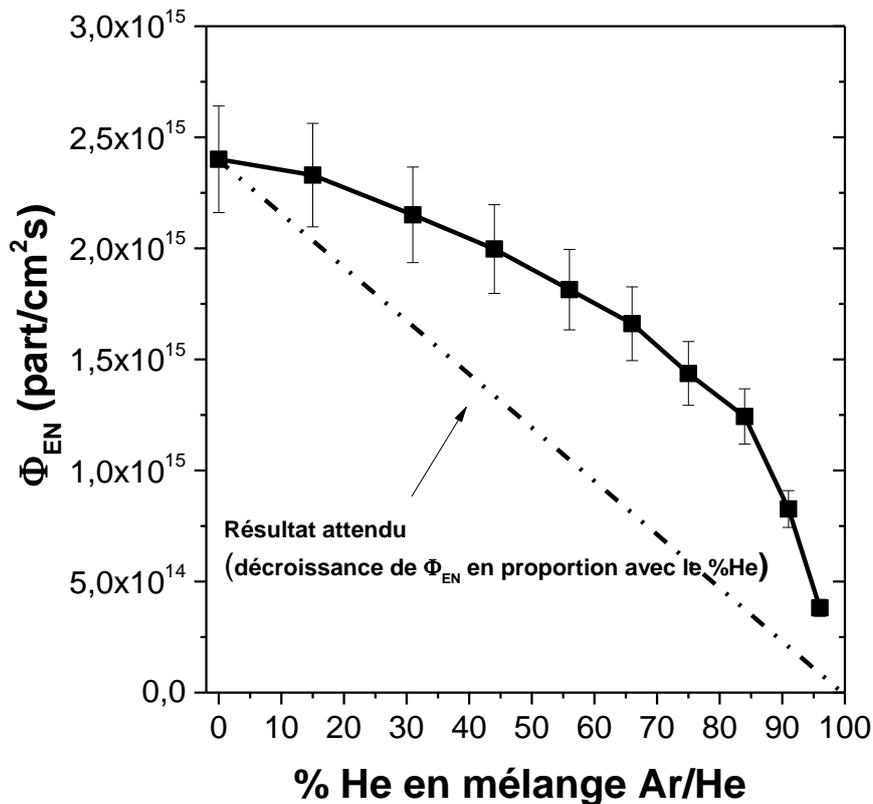


Figure III.10 Evolution du flux des atomes énergétiques Φ_{EN} en fonction du pourcentage d'He en mélange Ar/He. $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

Nous allons maintenant étudier plus précisément l'effet du mélange Ar/He, qui influence les transferts d'énergie et les trajectoires lors des collisions, et donc le transport des atomes en s'éloignant de la cible. En effet, le rapport E_f/E_i (équation I.2) donne 0.71 pour une collision W/Ar et 0.98 pour W/He. L'He étant beaucoup plus léger que l'Ar, les atomes W perdent moins d'énergie par collisions avec He, comme le montre la figure III.11. Si nous prenons le cas où l'énergie d'éjection des atomes à la surface de la cible est $E_b/2$ (maximum de la distribution de Thompson (équation II.8, $U=E_b$) avec $E_b=8.8$ eV l'énergie de liaison surfacique de W), il est

nécessaire que les atomes W pulvérisés aient subi ~ 15 collisions avec Ar pour atteindre l'équilibre thermique ($T_{Ar}=400K$) contre ~ 100 collisions avec l'He ($T_{He}=400K$). Les libres parcours moyens (λ_{pm}) W-Ar et W-He ayant le même ordre de grandeur (respectivement ~ 3 et ~ 4 cm à 0.4Pa), dans les résultats suivants obtenus à pression constante, nous considérons que le nombre de collisions est équivalent pour les deux gaz (cette hypothèse est très forte mais nous considérons que le processus le plus important est le transfert d'énergie lors des collisions qui est beaucoup plus élevé dans le cas W/Ar que W/He, cf. chapitre I section I.3).

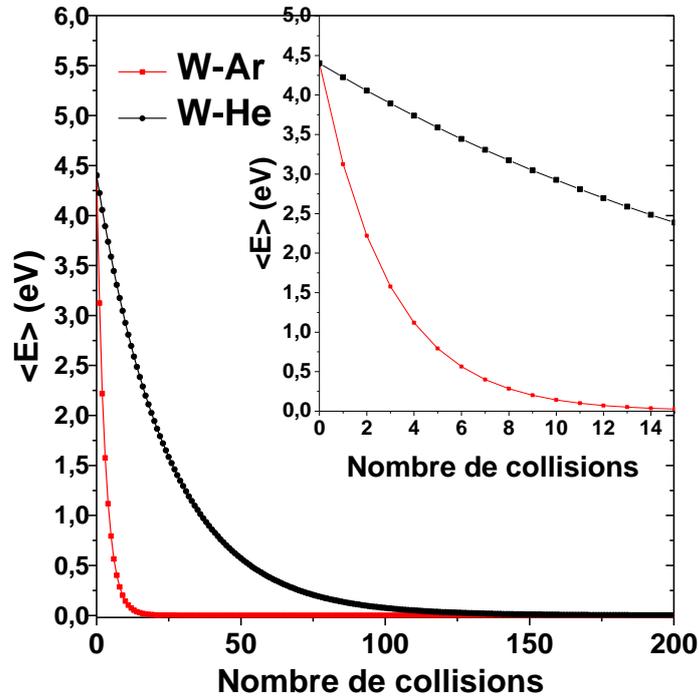


Figure III.11 Energie cinétique moyenne $\langle E \rangle$ en fonction du nombre de collisions des atomes W pulvérisés avec des atomes Ar (en rouge) ou He (en noir). La valeur initiale de $\langle E \rangle$ correspondant au cas où l'énergie d'éjection des atomes à la surface de la cible est $E_b/2$ (maximum de la distribution de Thompson (équation II.8, $U=E_b$) avec $E_b=8.8$ eV l'énergie de liaison surfacique de W.

La figure III.12 représente Φ_{TH} et Φ_{EN} sur le même graphique en utilisant une échelle semi-logarithmique en fonction de la distance (de $z=0.8$ à 3 cm) et pour 0, 40 et 80 %He. Tout d'abord, de plus en plus de particules se thermalisent en augmentant la distance par rapport à la cible ce qui conduit logiquement à une augmentation de la population des atomes thermalisés. Cependant, nous pouvons observer que la décroissance de Φ_{EN} est bien plus importante que la croissance de Φ_{TH} et que les pertes des atomes énergétiques ne se retrouvent qu'en faible quantité dans la population des thermalisés. En effet, en Ar pur, entre $z=0.8$ cm et $z=3$ cm, $\Delta\Phi_{EN}=\Phi_{EN,0.8cm}-\Phi_{EN,3cm}\sim 6\cdot 10^{15}$ atomes $cm^{-2} s^{-1}$ tandis que $\Delta\Phi_{TH}=\Phi_{TH,3cm}-\Phi_{TH,0.8 cm}\sim 6\cdot 10^{14}$ atomes $cm^{-2}s^{-1}$. La diminution de Φ_{EN} n'est donc pas seulement le résultat du processus de

thermalisation car seule une petite fraction ($\Delta\Phi_{TH}/\Delta\Phi_{EN}\sim 10\%$ en Ar pur, soit $\sim 20\%$ en prenant en compte les thermalisés qui vont vers la cible) de Φ_{EN} se répercute sur Φ_{TH} . En fait, le comportement de Φ_{EN} est principalement lié à la géométrie du cône de pulvérisation [Rossnagel 1990] (figure I.6: $S_1 < S_2$). De moins en moins d'atomes énergétiques sont détectables dans le volume sondé en s'éloignant de la cible car la section du cône augmente avec z ($S_z = \pi(R_0 + z \tan \alpha)^2$). En considérant l'hypothèse d'une distribution en cosinus des atomes pulvérisés, 70 % de la vapeur est émise dans un cône avec $\alpha = 45^\circ$ [Rossnagel 1990]. Le rapport des sections entre $z = 3$ cm et $z = 0.8$ cm est $S_{3cm}/S_{0.8cm} \sim 4$, ce qui n'est pas très éloigné du rapport $\Phi_{EN,0.8cm}/\Phi_{EN,3cm} \sim 3$. Notons que $\Delta\Phi_{TH}/\Delta\Phi_{EN}$ diminue jusqu'à $\sim 4\%$ ($\sim 8\%$ en prenant en compte tous les thermalisés) à 80%He et que cela est dû à une thermalisation moins efficace proche de la cible (Z_d s'éloigne, cf. figure I.6) à fort %He. Cet effet des collisions peut être également caractérisé par la variation de $\langle v_z \rangle$ dans différentes conditions.

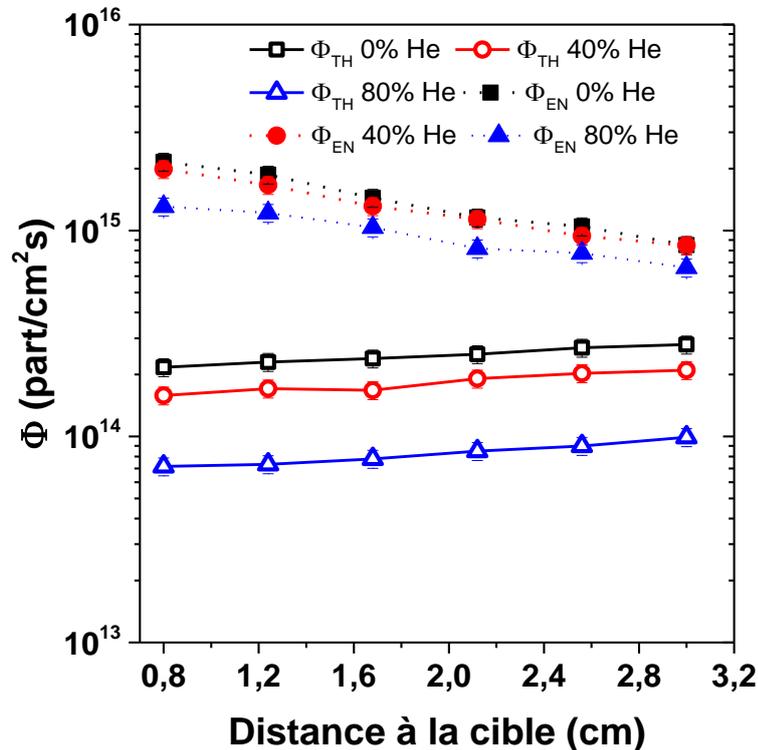


Figure III.12 Evolution du flux des atomes thermalisés Φ_{TH} et énergétiques Φ_{EN} en fonction de la distance de la cible ($z = 0.8$ cm à 3 cm) pour 3 mélanges (0, 40, 80%He). $R_0 = 1.3$ cm; 100 W; $p = 0.4$ Pa.

La figure III.13 montre l'évolution de $\langle v_z \rangle$ en fonction de la distance ($0.8 \leq z \leq 3$ cm) et pour %He=0, 40 et 80. A 80 %He, $\langle v_z \rangle$ ne varie quasiment pas ($\sim 2\%$) avec la distance z , confirmant un transfert d'énergie très limité par collisions. Ce résultat semble également indiquer que la possible contribution des atomes pulvérisés provenant des autres régions du

racetrack que celle située proche de l'axe de la mesure reste très faible [Lundin 2013]. En effet, au voisinage de la cible, les atomes sondés proviennent majoritairement des cônes d'émission localisés proches de l'axe de la mesure, et ont des angles d'éjection rapprochés de la normale à la surface de la cible. En s'éloignant, les contributions de toute la piste d'érosion peuvent augmenter [Lundin 2013] et les atomes sont susceptibles de traverser le volume sondé avec des angles importants par rapport à l'axe z. Comme nous effectuons des mesures axiales, cela peut induire une diminution significative de $\langle v_z \rangle$ si cette contribution est importante. Dans nos conditions ($z \leq 3$ cm), ce n'est clairement pas le cas. Notons que cette observation est possible avec un fort %He car on diminue considérablement l'effet des collisions (changements de trajectoire et pertes d'énergie), en particulier dans le cas d'atomes lourds tel que W. L'un des intérêts du fort %He est de pouvoir mesurer la distribution initiale des atomes pulvérisés. En revanche, avec l'augmentation du pourcentage d'Ar, les transferts d'énergie et les changements de trajectoire deviennent de plus en plus prépondérants, impliquant une diminution de plus en plus importante de $\langle v_z \rangle$ même proche de la cible (jusqu'à 12% en Ar pur).

Pour résumer, l'amélioration du transport avec un atome léger tel que He se traduit par des trajectoires initiales peu modifiées, des pertes d'énergie plus faibles des atomes énergétiques, et une distance de thermalisation plus grande (z_d augmente). La conséquence est une diminution des pertes aux parois ($4\pi(z_s - z_d)^2$ décroît, donc la densité locale augmente).

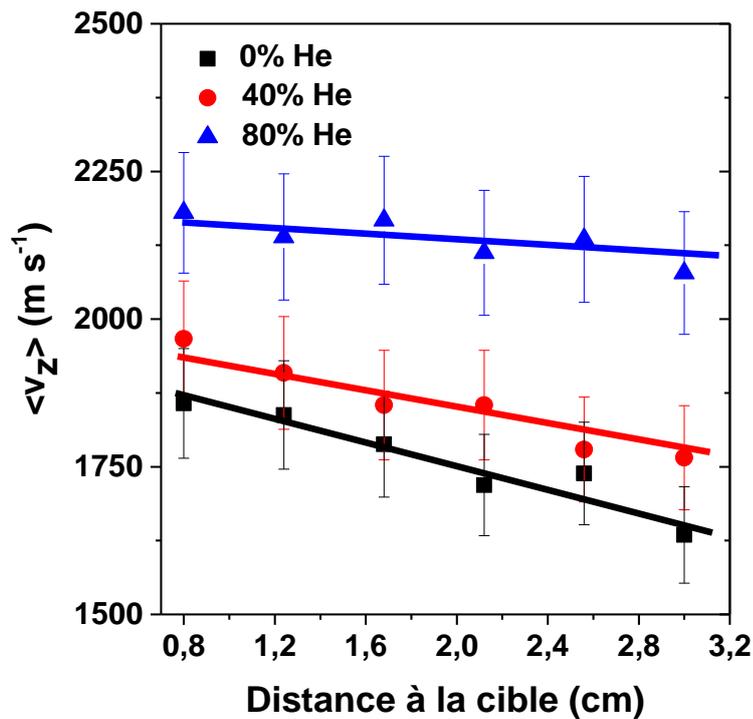


Figure III.13 Evolution de la vitesse moyenne des atomes énergétiques $\langle v_z \rangle$ en fonction de la distance de la cible ($z=0.8$ cm à 3 cm) pour 3 mélanges. $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa.

En utilisant les conclusions précédentes, il est alors possible d'interpréter l'évolution des atomes thermalisés $[W]_{TH}$ observée sur la figure III.5 ($z=9$ cm). En effet, $[W]_{TH}$ et la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'Helium montrent un maximum autour de %He =30. Deux phénomènes ont été identifiés. Le premier est l'augmentation probable du rapport Ar^+/Ar jusqu'au seuil %He=80. Le deuxième est l'amélioration du transport des atomes pulvérisés (moins de pertes aux parois). Ce comportement spécifique contenant un maximum peut être expliqué par une compétition entre la baisse du taux de pulvérisation avec %He et ces deux phénomènes. Notons que l'amélioration du transport est également visible sur les variations de la densité électronique de la figure III.7 sur laquelle on peut remarquer, pour chaque distance z , que l'ajout d'Hélium induit une augmentation de n_e . De plus, cette dernière est d'autant plus importante en s'éloignant de la cible (jusqu'à 250% à $z=12$ cm) car la probabilité de collisions, donc leur effet, augmente avec z .

III.3 L'effet de la Puissance/Tension

Nous venons d'étudier l'effet du mélange sur le transport des atomes pulvérisés. Maintenant, nous nous focalisons sur l'effet de la puissance (en Ar pur) qui détermine la quantité d'atomes pulvérisés et la tension associée qui influence leur énergie d'éjection. Tout d'abord, l'étude porte sur les distributions mesurées au plus proche de la cible ($z=0.8$ cm) afin de pouvoir accéder aux distributions initiales des atomes pulvérisés (transport balistique), puis à des grandes distances ($z=7, 9, 12$ cm) où le transport des atomes des atomes détectés est purement diffusif et enfin à des distances intermédiaires ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm) pour lesquelles le transport est mixte (diffusif et balistique).

III.3.1 Proche de la cible ($z=0.8$ cm). Transport balistique.

Contrairement à l'étude précédente en fonction du mélange où la densité électronique variait très peu (courant constant), il est évident que ce n'est pas le cas en changeant la puissance magnétron. L'objectif principal est donc de sonder les atomes pulvérisés au plus proche de la cible ($z=0.8$ cm) et à basse pression (0.4 Pa) pour accéder aux distributions d'origine (à la surface de la cible) et alors, de pouvoir caractériser dans quelle mesure la population du niveau métastable de W est influencée par la variation de n_e . Bien entendu, il n'est pas possible de réaliser des mesures par sonde électrostatique de n_e aussi proche de la cible à cause du fort champ magnétique, mais le courant de décharge I_d (figure III.14) peut être considéré comme étant représentatif de sa variation (facteur de proportionnalité de I_d avec la puissance ~ 0.8). La

question à laquelle nous allons essayer de répondre est: comment cette forte variation de I_d (ou n_e) intervient sur celle de Φ_{EN} .

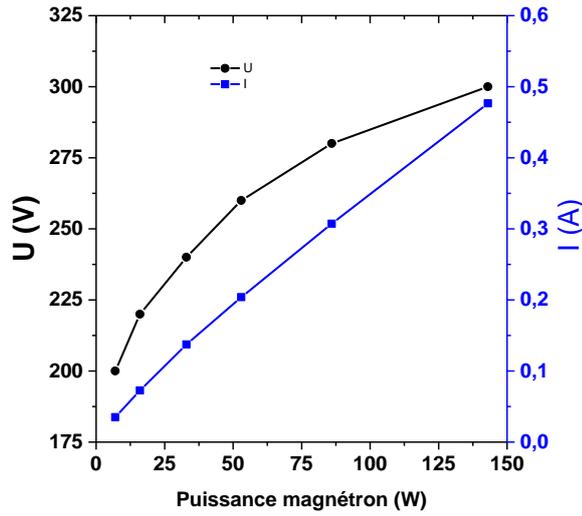


Figure III.14 Variation de la tension U_d et du courant I_d de décharge en fonction de la puissance magnétron. $p=0.4$ Pa, Ar pur.

La figure III.15 donne les signaux bruts (en noir) mesurés en fonction de la puissance magnétron avec les ajustements théoriques (en rouge), à partir desquels les FVDFs ont été déterminées et tracées sur la figure III.16.

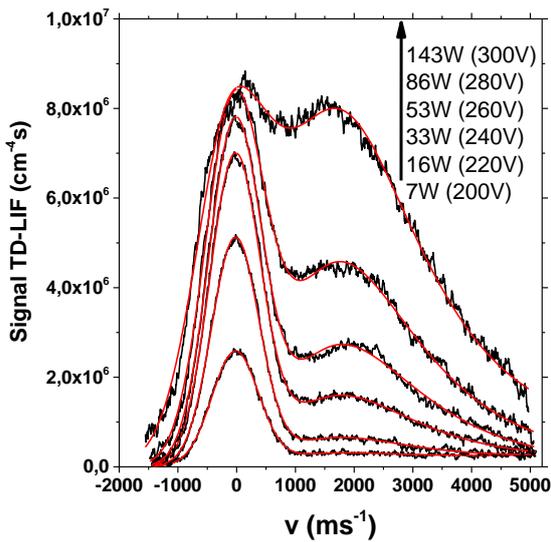


Figure III.15 Signaux TD-LIF bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs puissances. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

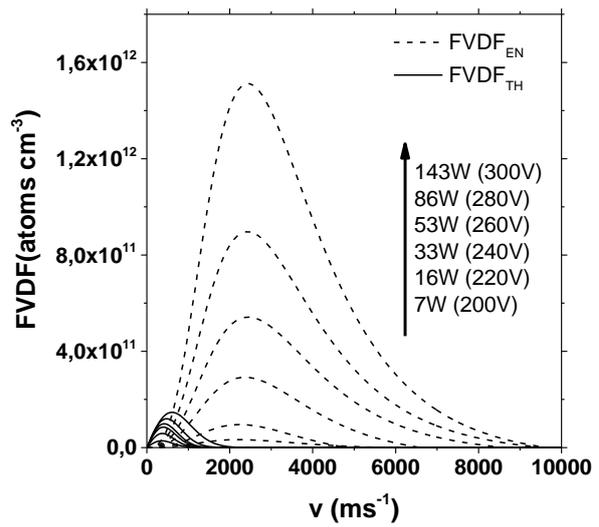


Figure III.16 Distribution en vitesses des flux des atomes thermalisés ($FVDF$)_{TH} et des atomes énergétiques ($FVDF$)_{EN} pour plusieurs puissances. $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Le but est maintenant de comparer l'évolution de Φ_{EN} (Φ_{TH} négligeable) représentée sur la figure III.17 avec la variation du flux d'atomes pulvérisés (donné par le produit "coefficient de pulvérisation $Y(Ar^+/W) \times$ courant de décharge I_d "), en fonction de la puissance.

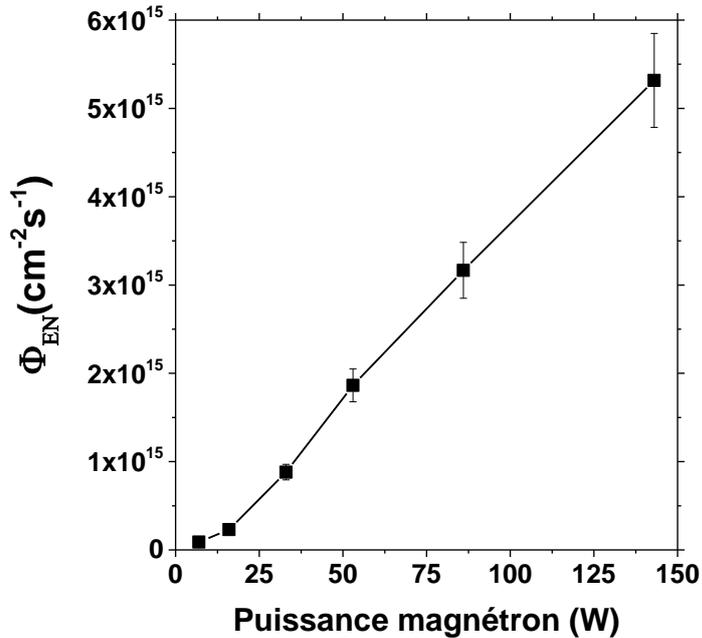


Figure III.17 Evolution du flux des atomes énergétiques Φ_{EN} en fonction de la puissance magnétron. $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Le coefficient de régression linéaire de Φ_{EN} avec la puissance vaut ~ 1 . Concernant l'évolution du flux d'atomes pulvérisés, nous avons tout d'abord, grâce au logiciel TRIM, calculé la variation de $Y(Ar^+/W)$ dans notre gamme de tensions associées à la puissance (figure III.18). Ensuite nous en avons déduit l'évolution du produit " $Y(Ar^+/W) \times I_d$ " en fonction de la puissance (figure III.19). D'après cette dernière, nous trouvons également un coefficient de régression linéaire de la variation du flux de matière pulvérisée en fonction de la puissance qui vaut ~ 1 .

En conclusion, le flux des atomes de W à l'état métastable mesuré par TD-LIF est bien représentatif du flux de matière pulvérisée en fonction de la puissance. Ce résultat prouve que la variation importante de n_e ne modifie pas sensiblement la population des atomes à l'état métastable. Cela confirme l'hypothèse que nous avons avancée dans l'étude en fonction du mélange c'est-à-dire que l'état métastable est fortement peuplé car son niveau d'énergie est très bas. Par conséquent il en résulte que les variations de n_e ne pouvant influencer que le peu d'atomes restant à l'état fondamental, cet effet est faiblement détectable sur la mesure de Φ_{EN} . Cette vérification effectuée nous pouvons maintenant étudier le transport des atomes en fonction de la puissance.

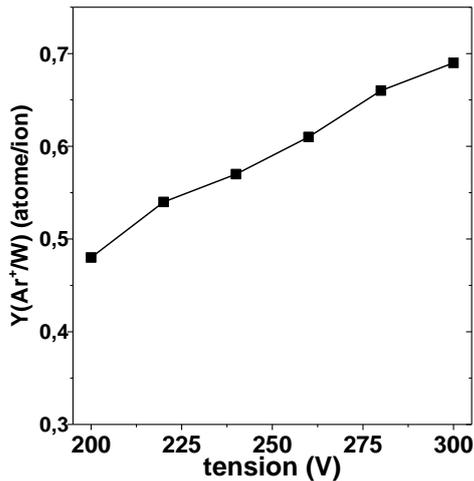


Figure III.18 Variation du coefficient de pulvérisation $Y(Ar^+/W)$ en fonction de la tension (\sim énergie des ions Ar^+) calculé par TRIM.

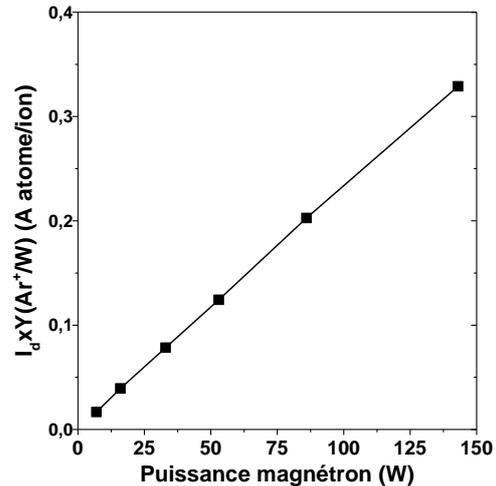


Figure III.19 Variation du produit $I_d \times Y(Ar^+/W)$ en fonction de la puissance magnétron, calculé à partir de la figure III.14 et III.18 (TRIM).

Afin d'exploiter encore les mesures de la figure III.15 nous avons cherché à étudier l'influence de la tension sur la vitesse d'éjection moyenne $\langle v_z \rangle$ (ou énergie ($\langle E_z \rangle$) des atomes (figure III.20).

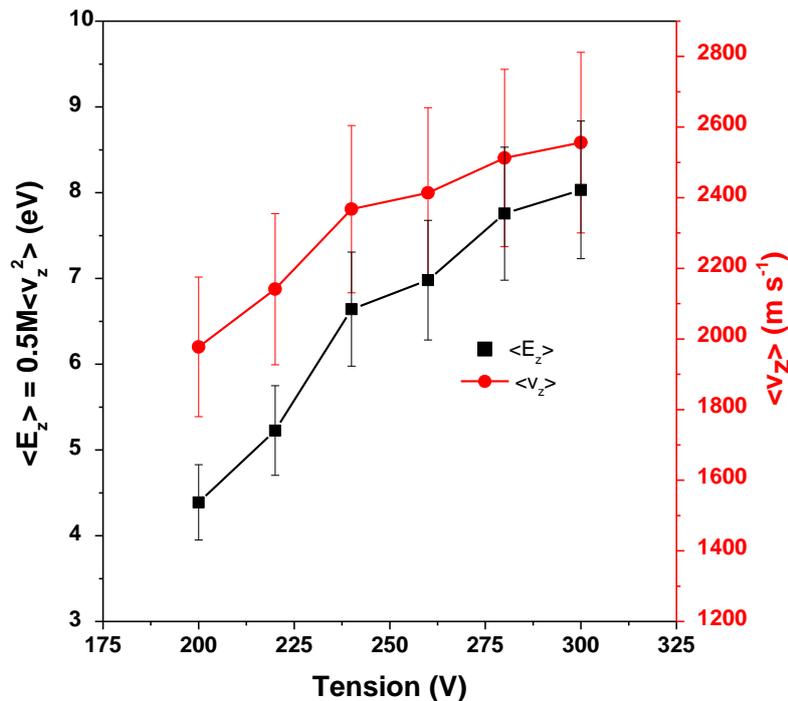


Figure III.20 Evolution de la vitesse moyenne $\langle v_z \rangle$ ou énergie moyenne $\langle E_z \rangle$ des atomes énergétiques en fonction de la tension. $z=0.8$ cm; $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Comme attendu, l'énergie des atomes se transportant de manière balistique augmente avec la tension [Rossnagel 1990]. En effet, les distributions se décalent progressivement vers les hautes vitesses/énergies (figure III.15), ce phénomène est particulièrement visible pour les

atomes les plus énergétiques. De plus, la quantité d'énergie transmise par les ions Ar^+ (accélérés dans la gaine cathodique avec une énergie de l'ordre de la tension en régime non collisionnel) aux atomes pulvérisés est $\sim 2\%$ dans nos conditions (le reste étant transféré à la cible principalement sous forme d'énergie thermique).

Nous passons maintenant à l'étude du comportement de la vapeur gouverné par un transport principalement diffusif, c'est-à-dire dans le cas où la majorité des atomes sont thermalisés (loin de la cible).

III.3.2 Loin de la cible ($z=7, 9, 12$ cm). Transport diffusif.

Les figures III.21 et III.22 montrent les signaux bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs puissances, à $z = 7, 9, 12$ cm et $p=0.4$ Pa. On peut vérifier que la totalité des atomes mesurés sont thermalisés (pas d'écart entre les courbes expérimentales et les ajustements avec le groupe des 4 Gaussiennes des atomes thermalisés sur les encarts des figures, même à 250W).

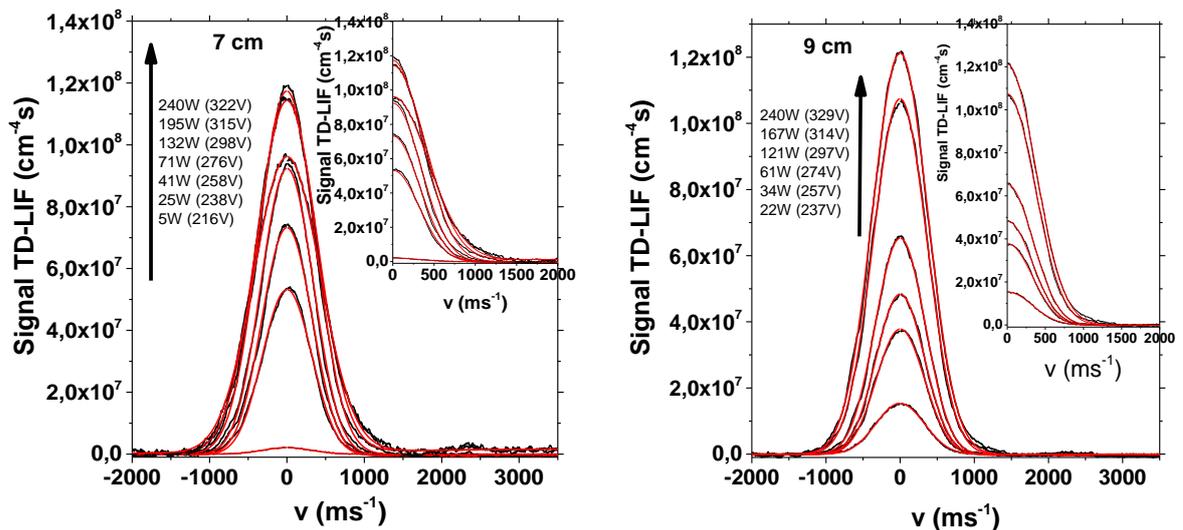


Figure III.21 Signaux TD-LIF bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs puissances, à $z=7$ cm et $z=9$ cm. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3$ cm; 100 W; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

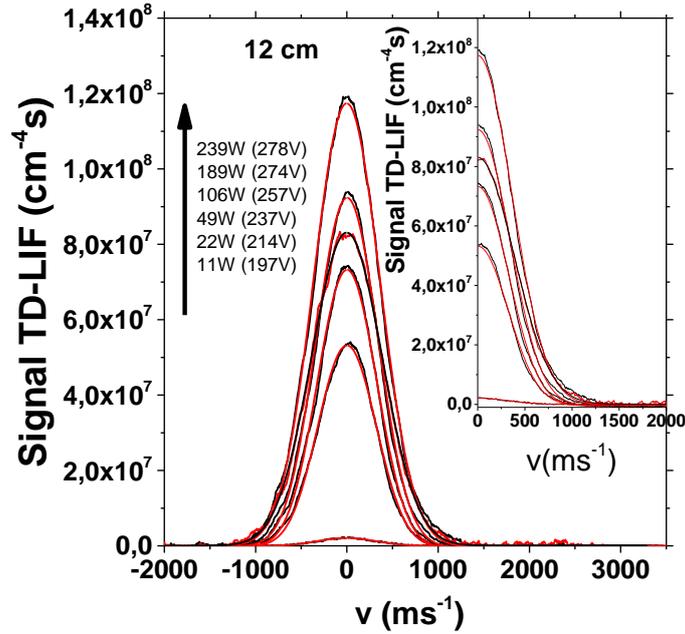


Figure III.22 Signaux TD-LIF bruts (en noir) avec les ajustements théoriques (en rouge) pour plusieurs puissances à $z=12$ cm. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Ensuite, sur la figure III.23 nous avons tracé les évolutions de Φ_{TH} en fonction de la puissance magnétron, pour les 3 distances considérées.

Nous avons vu précédemment que, au plus proche de la cible, la mesure de l'état métastable est bien représentative du flux de matière pulvérisée. Comme pour Φ_{EN} on aurait pu donc s'attendre à ce que l'évolution de Φ_{TH} soit également proportionnelle à la puissance. Or, ce n'est pas le cas et on constate une saturation de Φ_{TH} avec l'augmentation de la puissance. Afin de comprendre ce comportement il faut considérer l'évolution de T_{W} (figure III.24). T_{TH} augmente fortement avec la puissance quelle que soit la distance. Bien sûr, n'ayant pas pu mesurer la température du gaz nous ne sommes pas sûr que les atomes thermalisés de W soient en parfait équilibre avec le gaz porteur ($T_{\text{W}} \sim T_{\text{gaz}}$). Néanmoins, la pression et le mélange gazeux étant fixés, si loin de la cible ($7 \leq z \leq 12$ cm) on peut considérer que nous n'en sommes pas très éloignés. Cette dernière hypothèse semble d'ailleurs appuyée par le fait que les températures T_{W} sont équivalentes sur une distance de 5 cm. La variation de T_{W} en fonction de la puissance correspondrait donc à celle du gaz, dans la limite des erreurs expérimentales.

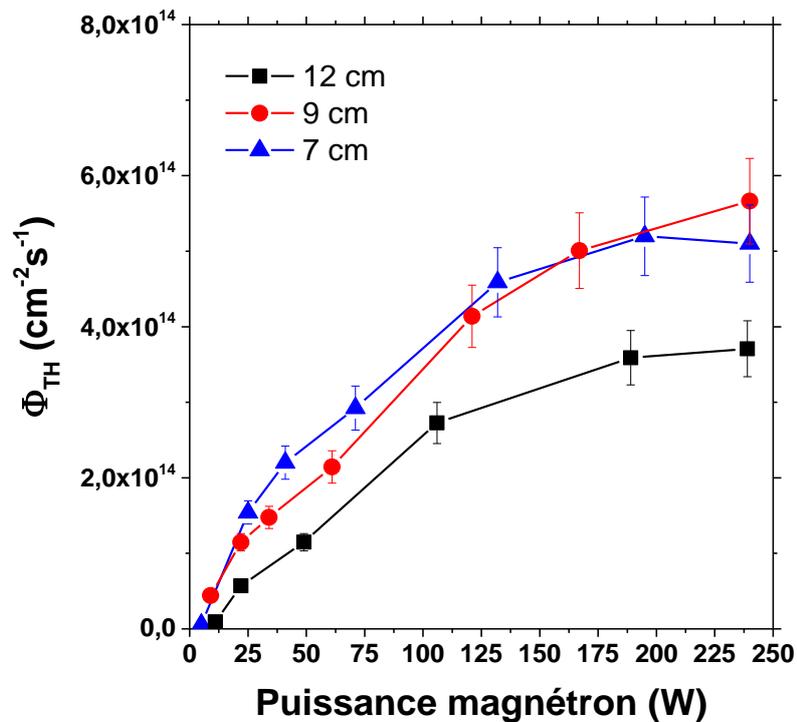


Figure III.23 Evolution du flux des atomes thermalisés Φ_{TH} en fonction de la puissance magnétron à $z=7, 9, 12$ cm. $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

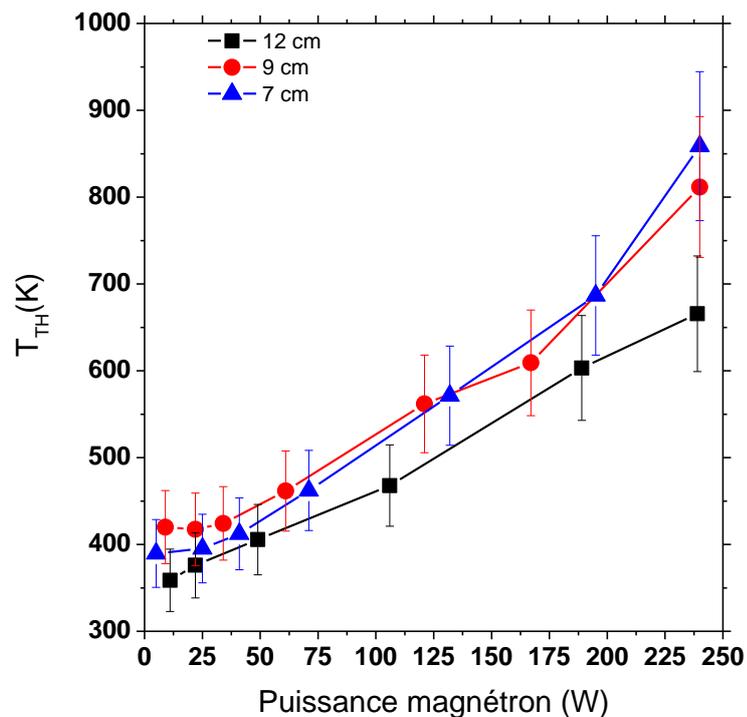


Figure III.24 Evolution de la température T_W en fonction de la puissance magnétron à $z=7, 9, 12$ cm. $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

En régime purement diffusif et à pression fixée, l'augmentation de T_{gaz} avec la puissance doit induire une diminution des densités locales (ou de Φ_{TH}). Pour confirmer que le comportement de Φ_{TH} est principalement dû à cet effet thermique, nous avons tracé le produit $\Phi_{\text{TH}} \times T_{\text{W}}$ (figure III.25). Nous pouvons alors vérifier que $\Phi_{\text{TH}} \times T_{\text{W}}$ est bien proportionnel à la puissance (coefficients de régression linéaire = 1 pour les 3 distances). De plus, cette pente de 1 montre que durant leur transport, la variation de n_e en fonction de la puissance n'influence pas la population de l'état métastable (sources et pertes) et renforce l'hypothèse faite dans l'étude en fonction du mélange, c'est-à-dire que les atomes à l'état métastable sont peuplés principalement à proximité de la cible et sont ensuite transportés jusqu'au volume sondé sans modification de leur population.

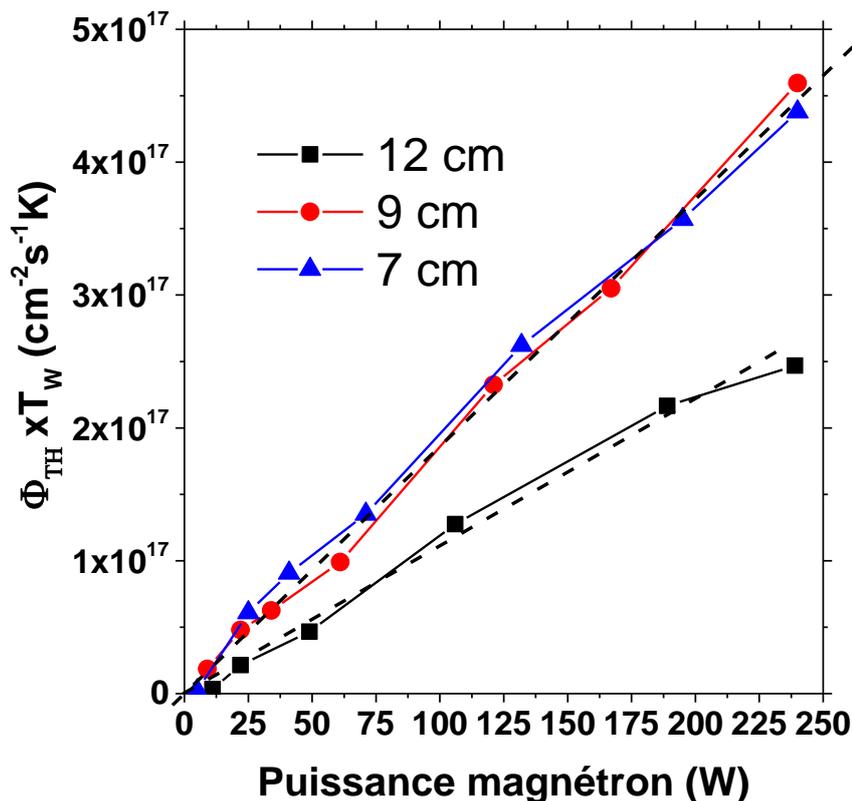


Figure III.25 Evolution du produit $\Phi_{\text{TH}} \times T_{\text{W}}$ en fonction de la puissance magnétron à $z=7, 9, 12$ cm. $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Dans la section suivant, nous allons nous intéresser brièvement au cas où le transport des atomes est mixte (ballistique et diffusif) car il est beaucoup plus compliqué à interpréter (plus de phénomènes interviennent comme la thermalisation, le chauffage du gaz porteur, le vent magnétron etc...).

III.3.3 Distances intermédiaires ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm). Transport mixte (balistique + diffusif)

La figure III.26 représente Φ_{EN} pour $1.3 \leq z \leq 5$ cm (à 5 cm il est très difficile d'extraire les atomes énergétiques du signal TD-LIF, impliquant de fortes barres d'erreurs, c'est pourquoi nous ne discuterons pas Φ_{EN} pour cette distance). La puissance ne semble pas modifier le transport des atomes énergétiques. En effet, quel que soit z , on retrouve un coefficient de régression linéaire proche de 1. De plus, les pertes par collisions (changement de trajectoire et thermalisation), qui devraient augmenter avec z , restent faibles puisque Φ_{EN} diminue progressivement entre $z=0.8$ cm et $z=3$ cm, pour toutes les puissances de manière cohérente avec l'augmentation de la surface du cône de pulvérisation (tableau III.1). Cela est conforme avec les observations précédentes en fonction du mélange (figure III.19) pour lesquelles nous en avons déduit que seule une faible proportion des atomes énergétiques se thermalise, entre ces distances et 100W ($\Delta\Phi_{TH}/\Delta\Phi_{EN} \sim 10\%$).

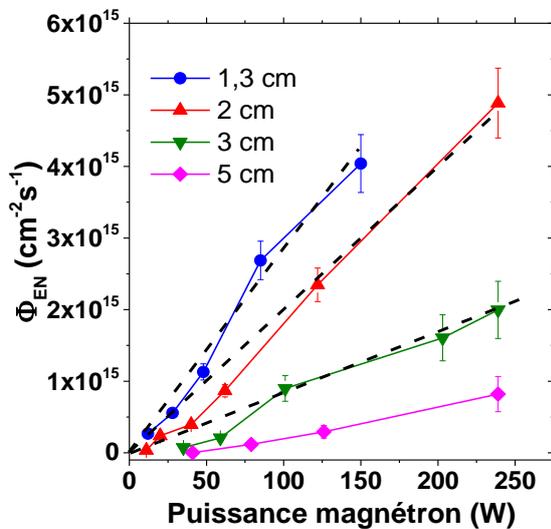


Figure III.26 Evolution de Φ_{EN} en fonction de la puissance magnétron pour plusieurs distances à la cible ($z=0.8, 1.3, 2, 3, 5$ cm). $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

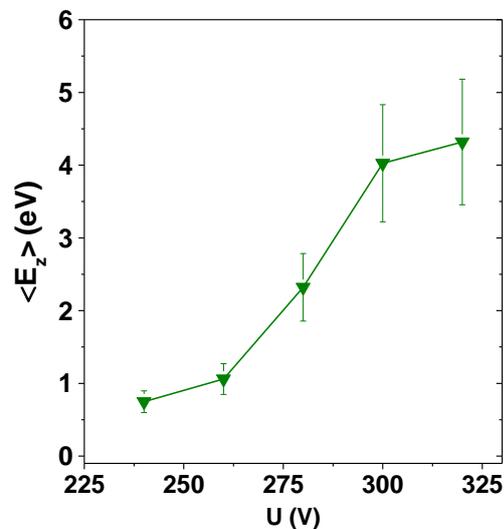


Figure III.27 Evolution de $\langle E_z \rangle$ en fonction de la tension à $z=3$ cm. $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Tableau III.1 Evaluation des surfaces du cône ($\alpha=45^\circ$), $S_z/S_{0.8cm}$ et $\Phi_{EN}(z)/\Phi_{EN}(0.8cm)$ pour $z=0.8, 1.3, 2, 3, 5$ cm,.

z	$S_{c\acute{o}ne}$ (cm ²)	$S_z/S_{0.8cm}$	$\Phi_{EN}(z)/\Phi_{EN}(0.8cm)$ (100W)
0.8cm	14	1.0	1.0
1.3cm	21	1.5	1.3
2cm	34	2.4	1.9
3cm	58	4.2	4.3

Concernant l'énergie moyenne, nous pouvons remarquer qu'elle diminue d'un facteur ~ 2 entre $z=0.8$ et 3 cm (en comparant les figures III.27 et III.20) par transfert d'énergie (ce qui est équivalent à 2 collisions en moyenne) sans modification importante de leur trajectoire (pour un atome lourd comme W, à $z=3$ cm, le caractère anisotrope de la pulvérisation initiale est conservé, c'est-à-dire la distribution de type Thompson).

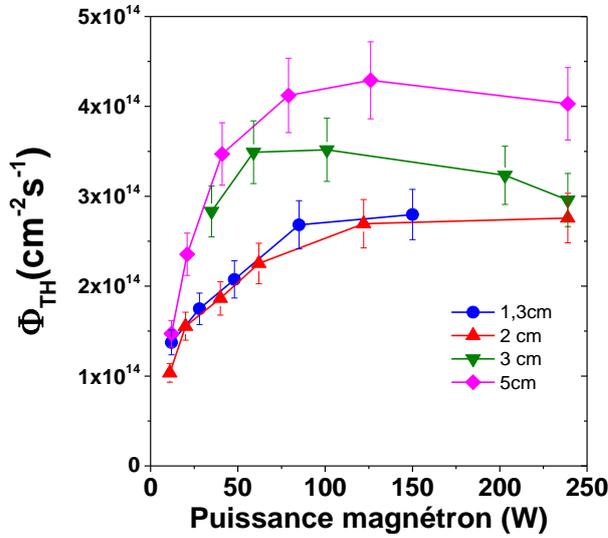


Figure III.28 Evolution de Φ_{TH} en fonction de la puissance magnétron pour plusieurs distance à la cible ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm). $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

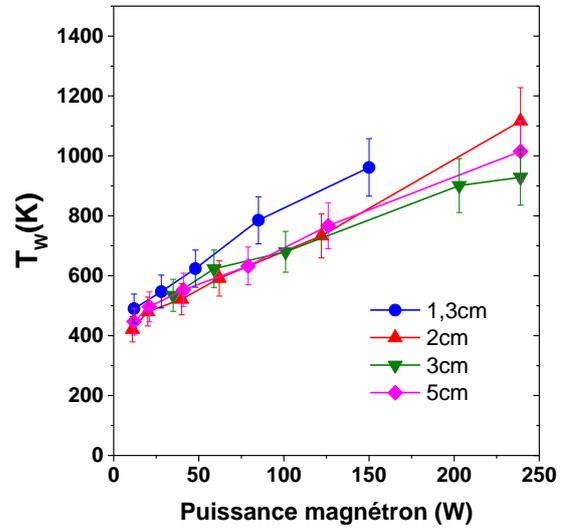


Figure III.29 Evolution de T_W en fonction de la puissance magnétron pour plusieurs distance à la cible ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm). $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Concernant les atomes thermalisés, Φ_{TH} et T_W sont tracés sur les figures III.28 et III.29. Nous pouvons observer des comportements comparables à ceux de la partie précédente. Néanmoins, comme le montre la figure III.30 l'effet de température ($\Phi_{TH} \times T_W$) ne permet pas de retrouver les pentes de 1. Le fait que T_{TH} ne compense pas les pertes sur Φ_{TH} dans cette zone relativement proche de la cible peut être la conséquence de plusieurs phénomènes. Premièrement au voisinage de la cible, nous ne savons pas si nous sommes à l'équilibre thermique. Deuxièmement, dans cette zone où il faut prendre en compte les processus de thermalisation (position de z_d ? cf. figure I.7), la densité du gaz porteur peut être réduite par effet du chauffage du gaz ($P=nkT$) et peut-être de manière moins importante par le vent magnétron (dans nos conditions le rapport des densités $[W]/[Ar]$ et de l'ordre de $\sim 1/1000$ ou de $\sim 1/100$ en rapport de flux si on tient compte du rapport des vitesses d'éjection et thermique). Ce phénomène peut alors limiter considérablement les collisions entre les atomes énergétiques et le gaz porteur, et conduire à une augmentation de leur distance de thermalisation.

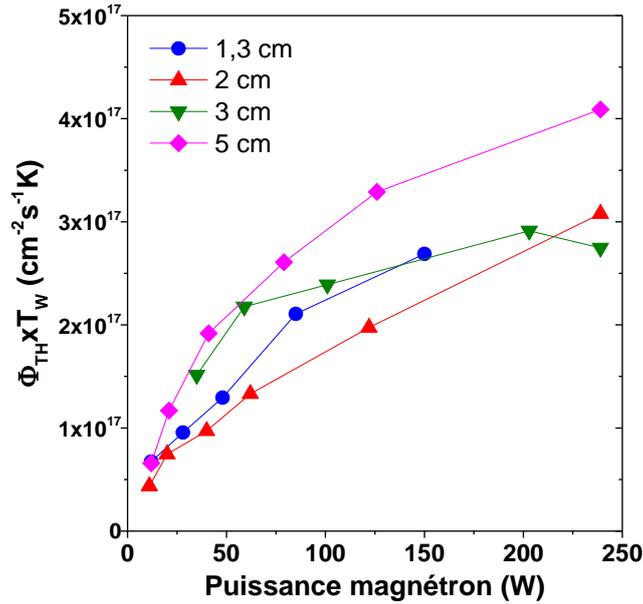


Figure III.30 Evolution du produit $\Phi_{TH} \times T_{TH}$ en fonction de la puissance magnétron pour plusieurs distances à la cible ($z=1.3, 2, 3, 5$ cm). $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; Ar pur.

Cette étude est compliquée car les processus complexes à caractériser sont présents simultanément et moyennés dans le temps. Bien sûr nous n'avons proposé qu'une interprétation possible parmi tant d'autres, c'est pourquoi nous ne nous sommes pas attardés dessus. La complexité dans ce régime mixte pour le transport (cf. section I.3) nécessite des modèles appropriés (section I.4). Cependant, la complexité de tels procédés et processus rend la modélisation très difficile sans les données expérimentales (cf. section I.5). C'est pourquoi, des mesures précises des particules pulvérisées sont essentielles pour fournir des données d'entrée et valider les modèles. Néanmoins pour pouvoir avancer dans l'interprétation et donc aider dans le développement des modèles, nous avons cherché à étudier la cinétique des atomes W neutres afin de pouvoir séparer les échelles de temps caractéristiques des différents phénomènes. Nous avons donc mis au point une technique TD-LIF résolue en temps, que nous avons nommé TR-TDLIF, qui sera l'objet du chapitre 4, afin de mesurer la fonction de distribution en vitesses des atomes W pulvérisés avec des impulsions plasma (HiPIMS).

III.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord travaillé en mélange Ar/He et utilisé la bonne correspondance entre les mesures par TD-LAS (absolue) et TD-LIF (relatives) dans des conditions où le transport de la vapeur est principalement diffusif (loin de la cible à $z=9$ cm),

pour effectuer une calibration et obtenir une évaluation quantitative locale des grandeurs caractérisant les atomes pulvérisés. Le bon accord entre le comportement observé (contenant un maximum) et la vitesse de dépôt a indiqué que les mesures sur le niveau métastable de W sont représentatives de la quantité d'atomes neutres déposés. Nous avons pu estimer, en Ar pur, le pourcentage de peuplement de la vapeur pulvérisée par la comparaison des flux mesurés au plus proche de la cible (accès aux distributions d'origines) avec une estimation effectuée depuis le courant mesuré et le coefficient de pulvérisation. Ce résultat a indiqué que la mesure sur le métastable représente la majorité (65-80%) de la vapeur pulvérisée.

Néanmoins, l'intérêt principal de varier le mélange Ar/He est de modifier les transferts d'énergie et les trajectoires lors des collisions, et donc le transport des atomes en s'éloignant de la cible. Les résultats montrent, avec l'augmentation du pourcentage d'He, une augmentation probable du rapport Ar^+/Ar et l'amélioration du transport des atomes pulvérisés se traduisant par des trajectoires initiales peu modifiées, des pertes d'énergie plus faibles et une thermalisation moindre des atomes énergétiques (diminution des pertes aux parois). Ces deux phénomènes peuvent ainsi compenser la baisse de pulvérisation avec le pourcentage d'He.

Ensuite dans l'étude en fonction de la puissance, nous avons établi que le flux des atomes de W à l'état métastable mesuré est bien représentatif du flux de matière pulvérisée malgré une variation importante de n_e . Nous avons aussi confirmé l'hypothèse que la majorité des atomes W pulvérisés sont peuplés à l'état métastable proche de la cible et sont ensuite transportés sans modification de leur population aux volumes sondés.

De plus, la proportionnalité du flux d'atomes énergétiques proche de la cible ($0.8 \leq z \leq 3$ cm) a permis de mettre en évidence que seule une petite fraction de celui-ci est répercutée sur les atomes thermalisés. En régime purement diffusif et à pression fixée, des pertes notables ont été observées sur flux d'atomes thermalisés principalement dû à un effet de température.

Concernant l'étude des atomes dans le cas d'un transport mixte (balistique et diffusif), nous en avons conclu que la complexité des phénomènes nécessite une technique de diagnostic résolue en temps permettant de d'étudier la cinétique des atomes pulvérisé. Cela doit permettre séparer les échelles de temps caractéristiques des différents phénomènes et d'avancer dans l'interprétation des résultats. Cela constitue l'objet d'étude du chapitre 4 que nous allons maintenant aborder.

Chapitre IV: Etude du transport des atomes neutres W à l'état métastable par TR-TDLIF en décharge HiPIMS

En guise d'introduction, nous rappelons que le principe du procédé HiPIMS consiste à ioniser une partie de la vapeur neutre pulvérisée pour pouvoir ensuite maîtriser l'énergie des ions en polarisant les substrats. La forte puissance appliquée induit l'ionisation de la vapeur pulvérisée directement dans le plasma magnétron de très forte densité électronique ($\sim 10^{13}$ - 10^{14} cm⁻³ [Kouznetsov 1999] contre 10^8 - 10^{10} cm⁻³ en magnétron conventionnel). Les degrés d'ionisation de la vapeur rapportés ou publiés peuvent atteindre des valeurs supérieures à 50 % [Christie 2005, Vlček 2004]. Ce degré d'ionisation élevé permet par exemple de remplir des tranchées [Nichols 1996, Lu 2001], ce qui n'est pas possible en magnétron DC puisque les atomes essentiellement neutres ne peuvent pas être attirés dans le fond de la tranchée [Powell 1999]. Néanmoins, en procédé HiPIMS, une partie importante d'espèces neutres subsiste et ces dernières peuvent alors considérablement influencer les propriétés des films (en terme d'apports énergétiques des différentes populations d'atomes). Le travail présenté dans ce chapitre a pour objectif d'apporter des informations fondamentales pour améliorer encore la compréhension des phénomènes régissant le transport de la cible au substrat des atomes neutres pulvérisés en décharge HiPIMS. De plus, la dimension temporelle du procédé HiPIMS peut permettre d'étudier la cinétique des atomes neutres en post-décharge, ce qui est très complexe en DC (pas de post-décharge) puisque tous les processus complexes à caractériser sont présents simultanément et moyennés dans le temps. Le transport des atomes est gouverné par leur énergie de pulvérisation et les collisions qu'ils subissent avec le gaz porteur, impliquant des changements rapides (de l'ordre de la μ s) de leurs distributions. Dans le cas où les espèces à déposer sont transportées de la cible au substrat avec un régime de transport mixte (ballistique + diffusif), il est essentiel de pouvoir dissocier les populations d'atomes énergétiques et thermalisés avec une bonne résolution spectrale.

Ce chapitre est consacré à la mise au point de la TD-LIF résolue en temps, que nous avons appelé TR-TDLIF (Time resolved-tunable diode laser induced fluorescence) [Desecures 2014]. Il précise également la méthode d'analyse des signaux pour déterminer les évolutions spatiales et temporelles des fonctions de distribution en vitesse des atomes (AVDF) et flux

(FVDF) de W à l'état métastable. De plus, comme pour la TD-LIF en DC (chapitre III, section III.1), les signaux TR-TDLIF sont calibrés par TD-LAS résolue en temps. Enfin, le chapitre détaille les études de l'influence du mélange gazeux et de la puissance magnétron (pour différentes pressions et distances cible-volume sondé) sur les distributions d'atomes énergétiques et thermalisés.

IV.1 Mise au point de la technique de TR-TDLIF

Comme pour le procédé magnétron DC, la transition mesurée est à $\lambda_{\text{transition}} = 407.4358$ nm (état métastable des atomes W neutres à 0.36 eV du niveau fondamental). Rappelons que le schéma de fluorescence de cette transition est résonant, ce qui implique que les longueurs d'ondes laser et de fluorescence sont identiques. Nous allons maintenant décrire les caractéristiques des impulsions plasma et la mise au point de la technique TR-TDLIF.

IV.1.1 Caractéristiques temporelles des impulsions plasma

Afin de caractériser les phénomènes de transport des particules pulvérisées au cours d'une période HiPIMS, les caractéristiques temporelles des impulsions ont été ajustées en fonction des besoins. La période (T) de l'impulsion HiPIMS (décharge + post-décharge = $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$) est de l'ordre de la ms avec une durée de décharge de l'ordre de ~ 10 μs . Cela permet d'atteindre des densités de puissance, au niveau de la piste d'érosion de la cible, de plusieurs MW/m^2 , durant quelques microsecondes. Le plasma magnétron est localisé proche de la cible avec un maximum d'intensité lumineuse pour des distances inférieures à 2 cm, ce qui rend l'utilisation d'un collimateur crucial pour limiter la forte émission spontanée du plasma et ainsi pouvoir en extraire le faible signal TR-TDLIF.

Les périodes T_{off} ont été choisies suffisamment longues pour minimiser le nombre d'atomes résiduels dans le volume sondé à la fin de la post-décharge. Les durées T_{on} sont suffisamment courtes pour pouvoir bien observer le transport des atomes énergétiques dès le début de la post-décharge, c'est-à-dire sans trop perturber la mesure par l'émission spontanée du plasma qui est encore relativement intense malgré le collimateur. La relation entre la puissance durant la décharge ($P_{\text{décharge}}$) et la puissance moyenne magnétron (P_{moy}) est:

$$P_{\text{moy}}T = P_{\text{décharge}}T_{\text{on}} \quad (\text{IV.1})$$

Les caractéristiques temporelles des impulsions sont les suivantes:

Cas 1. Pour la présentation de la mise au point de la technique TR-TDLIF, les conditions temporelles des impulsions et du plasma sondé sont: $T_{on}/T = 7.5 \mu s/1.5 \text{ ms}$, à $z=2 \text{ cm}$, $p=0.4 \text{ Pa}$ et $P_{moy}=20 \text{ W}$.

Cas 2. Pour l'étude en fonction du mélange gazeux (Ar/He), ces caractéristiques ont été choisies de manière à avoir la possibilité de sonder les atomes énergétiques au plus proche de la cible ($z=1.3 \text{ cm}$) sans être trop perturbé par l'émission spontanée du plasma (plus intense qu'en DC ou il était possible de sonder le plasma à $z=0.8 \text{ cm}$). La variation du mélange a consisté à ajouter progressivement de l'Hélium dans l'Argon jusqu'à 20%Ar/80%He et P_{moy} a été fixée à 20 W. Au-delà de 80%He, la décharge HiPIMS n'est plus stable et ne permet plus de faire des mesures dans de bonnes conditions (faible pulvérisation donc signal très faible). $T_{on}=7.5 \mu s$ avec $T=1.5 \text{ ms}$, ce qui conduit à un rapport cyclique de 0.5 % (T_{on}/T).

Cas 3. Pour les séries en fonction de la puissance moyenne magnétron P_{moy} , $T_{on}=10 \mu s$, $f=1 \text{ KHz}$ et $T_{on}/T=1 \%$. Par rapport au cas 2, T_{on} a été légèrement augmenté afin d'étendre la variation de la tension de décharge sur une gamme plus importante ($\sim 150 \text{ V}$). P_{moy} a été variée de 20 W (en-dessous le plasma n'est pas stable) à 120 W (au-dessus le courant ionique peut excéder 30 A pendant la décharge, ce qui est trop important pour stabiliser le plasma et peut endommager le magnétron).

IV.1.2 Mise en œuvre de la technique TR-TDLIF

Le montage optique réalisé pour les mesures TR-TDLIF (Figure IV.1) est identique à celui de la décharge magnétron DC dans lequel la cible fait face à la DL (figure II.1, configuration ②). La seule différence est l'absence d'amplification (où très faible) du signal car les temps de réponse de ces systèmes sont largement supérieurs aux caractéristiques gouvernant le transport des atomes pulvérisés. En effet, il est nécessaire d'avoir un système de détection avec un temps de réponse suffisamment faible pour atteindre la résolution temporelle désirée. Notons que l'utilisation de la détection synchrone classique est très difficile dans notre cas car elle n'est pas adaptée pour avoir une résolution temporelle de l'ordre de la μs (fréquence "chopper" supérieure $> \text{MHz}$ impossible). Nous privilégions les mesures axiales devant la piste d'érosion dans un volume de $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$ (pour différentes distances z) car la majorité des atomes y sont pulvérisés et ont une composante en vitesse principalement orientée perpendiculairement à la cible, c'est-à-dire parallèle à l'axe z .

Les principales difficultés pour la mise au point de la TR-TDLIF en décharge magnétron impulsionnelle sont d'obtenir les caractéristiques suivantes:

- Une bonne résolution temporelle car le temps caractéristique du transport des atomes dans la post-décharge HiPIMS nécessite une résolution de l'ordre de la μ s.
- Un nombre de points suffisants sur le profil Doppler afin de bien distinguer les différentes populations d'atomes.
- Un temps d'acquisition relativement court pour limiter les variations des conditions plasma et de la DL.
- Un bon rapport signal/bruit car l'intensité du signal mesuré est très faible (amplification restreinte pour ne pas déformer temporellement le signal).

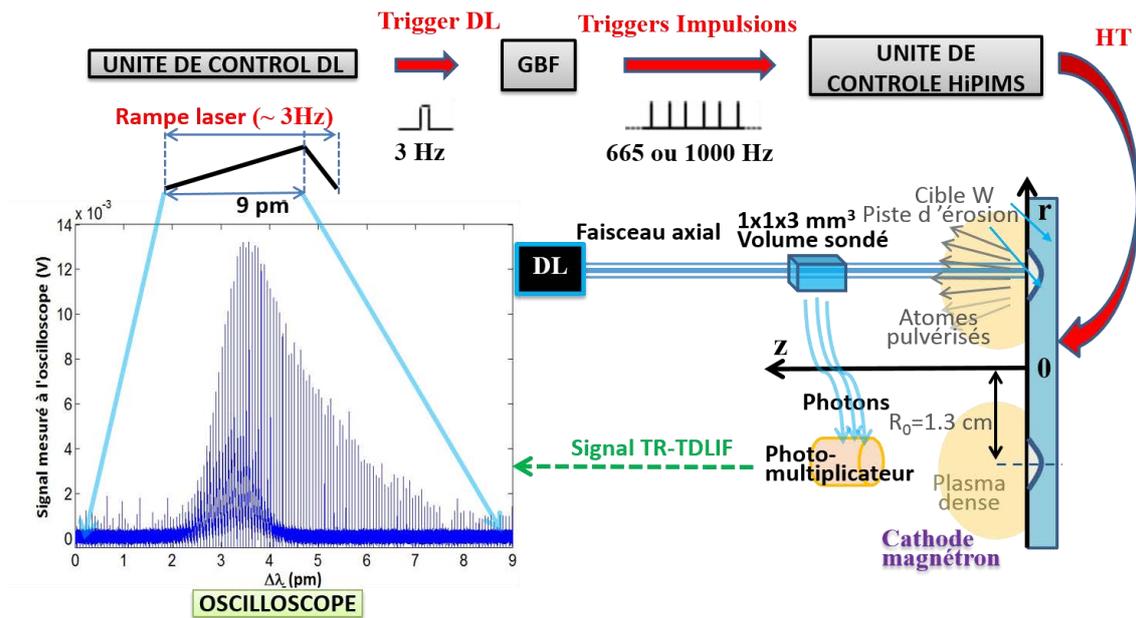


Figure IV.1 Schémas simplifiés des montages optique et électrique et des signaux de synchronisation (trigger) développés pour la technique TR-TDLIF. Encart : rampe de courant laser cadencée à 3 Hz avec le profil de fluorescence typique (visualisé sur l'oscilloscope) correspondant à la plage de variation de la longueur d'onde de 9 pm autour de $\lambda_{transition}=407.4358$ nm.

De manière générale, pour mener à bien la TR-TDLIF, nous devons prendre en compte deux variations périodiques :

- Celle en longueurs d'ondes : sur une plage suffisamment grande autour de $\lambda_{transition}$ pour sonder toutes les classes de vitesse des atomes, avec une bonne résolution pour distinguer les populations énergétique et thermalisée.
- la période de l'impulsion HiPIMS: avec suffisamment de points d'acquisition de l'oscilloscope pour obtenir une bonne résolution temporelle.

Avec le montage de la figure IV.1, nous pouvons synchroniser les deux variations périodiques en déclenchant le train d'impulsions HiPIMS avec le début de la rampe laser. Nous allons voir

maintenant comment procéder pour la mise au point de la TR-TDLIF, tout en surmontant les difficultés précédemment évoquées.

Le dispositif expérimental est composé d'une diode laser cadencée à basse fréquence afin de varier lentement la longueur d'onde autour de $\lambda_{\text{transition}}$ sur un intervalle d'une dizaine de picomètres (9 pm sur l'exemple de la figure IV.2.a), d'un générateur de fonctions (Tektronix AFG3022C, temps de montée ≤ 14 ns et jitter de 500 ps rms) et d'une unité HiPIMS. Le trigger principal de cette technique est donné par la fréquence la plus faible, c'est-à-dire celle de la diode laser qui permet la synchronisation de l'acquisition des courbes expérimentales sur l'oscilloscope (Lecroy Wavesurfer n°104Xi) avec les impulsions plasma. L'oscilloscope doit pouvoir être synchronisé à faible fréquence qui est au minimum de ~ 3 Hz dans notre cas (en dessous de cette valeur, l'oscilloscope se met en mode 'slow acquisition' et rend impossible l'acquisition des données). La fréquence de la DL est donc cadencée à 3 Hz (~ 0.3 s) et déclenche le trigger d'impulsions du générateur de fonctions (figure IV.2.b), ce dernier commandant la source d'alimentation HiPIMS qui génère typiquement ~ 200 impulsions (0.3s/1.5 ms) pendant une période de balayage de la DL (figure IV.2.c). Ainsi, on obtient l'évolution en temps du signal de fluorescence pour 200 différentes longueurs d'ondes (donc 200 points sur les profils Doppler), avec un pas de 0.045 pm (9pm/200), ce qui est fondamental pour pouvoir déterminer précisément les AVDFs et FVDFs des différentes populations d'atomes. En effet, même si elle varie légèrement, pour ne pas compliquer encore plus le traitement des données, la longueur d'onde est supposée constante entre deux impulsions HiPIMS, ce qui est raisonnable sachant que 0.045 pm représente seulement une erreur de ~ 40 m s⁻¹ sur les distributions en vitesse (± 20 K pour l'équivalence en température des atomes thermalisés). Pour atteindre une bonne résolution temporelle, il est nécessaire de travailler avec une fréquence d'échantillonnage suffisamment élevée pour enregistrer un nombre significatif de points durant une période plasma. Nous avons choisi 3000 points par période HiPIMS, ce qui correspond à $3000 \text{ (points)} \times 200 \text{ (périodes)} = 6.10^5$ points pour toute la période de balayage de la diode. Ceci assure alors, dans notre cas une résolution temporelle de 0.5 μ s. Dans nos conditions expérimentales, l'enregistrement d'un profil de fluorescence nécessite de moyennner sur plusieurs rampes de balayage (~ 1000 fois) de la DL pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Le temps d'acquisition nécessaire est d'environ ~ 10 min, temps pendant lequel les conditions plasma et DL varient très peu.

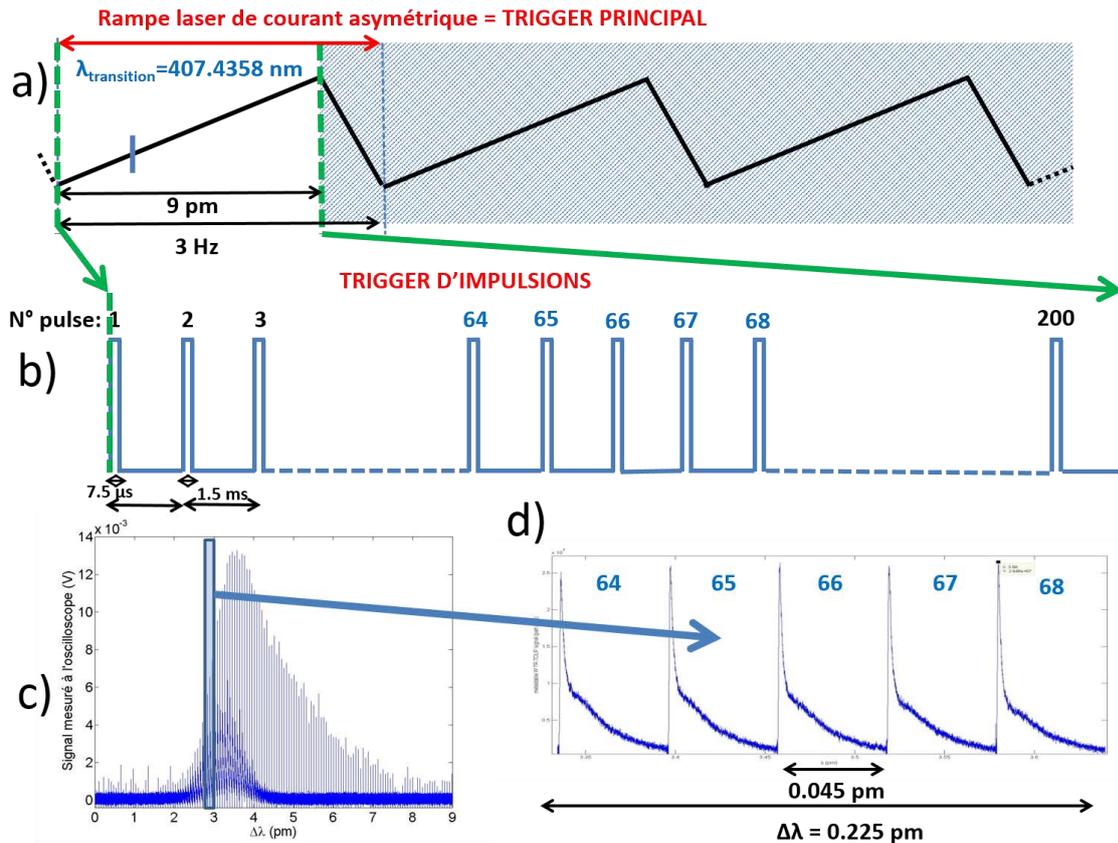


Figure IV.2 a) Rampe de courant asymétrique de la diode laser avec une fréquence de répétition de 3 Hz servant de trigger principal à l'ensemble du dispositif. La rampe montante permet de faire varier la longueur d'onde sur 9 pm autour de $\lambda_{\text{transition}}$. b) Signal du trigger d'impulsions généré par le générateur de fonctions commandant la source d'alimentation HiPIMS qui génère les 200 impulsions plasma ($T_{\text{on}}/T=7.5 \mu\text{s}/1.5 \text{ms}$). c) Evolution en longueur d'onde du profil du signal de fluorescence pour 200 différentes longueurs d'ondes, avec un pas de 0.045 pm. d) Impulsions HiPIMS correspondant aux numéros 64, 65, 66, 67, 68 du trigger d'impulsion. La longueur d'onde est supposée constante entre deux impulsions et la variation totale de la longueur d'onde par exemple sur 5 période HiPIMS est de $\Delta\lambda = 0.225 \text{pm}$.

Pour résumer, les choix qui permettent d'obtenir une bonne résolution temporelle et spectrale, avec un temps de mesure relativement faible, sont les suivants :

- La rampe laser et l'oscilloscope sont cadencés à la plus basse fréquence possible (3 Hz) pour faire varier lentement la longueur d'onde sur 9 pm (plage de variation maximum sans saut de mode de notre DL à $\lambda_{\text{transition}}=407.4358 \text{nm}$).
- Les caractéristiques temporelles des impulsions T_{on}/T déterminent le nombre d'impulsions plasma qu'il est possible de générer au cours d'un balayage de la DL. T_{on} et T sont choisis de manière à ce que T soit raisonnablement petit, tout en ayant un rapport cyclique de 0.5-1%. Cela définit le nombre de points sur le profil Doppler et donc la résolution spectrale. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.2.d, les 5 impulsions représentées correspondent à 5 longueurs d'ondes différentes (supposée

constante au cours d'une impulsion) et par conséquent à 5 classes de vitesse d'atomes sondées (avec un pas de 40 ms^{-1}).

- Le nombre de balayages de la DL (~ 1000 fois) a été choisi pour avoir un bon compromis entre le temps de mesure et le rapport signal sur bruit.
- La fréquence d'échantillonnage utilisée est de $6.10^5 \text{ points s}^{-1}$, donnant une résolution temporelle de $0.5 \mu\text{s}$.

IV.1.3 Méthodes d'analyse des signaux TR-TDLIF. Mise en évidence des régimes de transport balistique et diffusif.

Le signal complet de fluorescence de la figure IV.2c peut être décomposé en matrices colonnes (3000×1) pour chaque impulsion HiPIMS (figure IV.2.d), qui donne l'évolution temporelle t_n (n variant de 1-3000) du signal TR-TDLIF à une longueur d'onde donnée λ_N (N étant une valeur comprise entre 1 et 200). Ensuite nous pouvons construire la matrice de données $M_{t_n \lambda_N} (3000 \times 200)$ représentée par la figure IV.3. A partir de $M_{t_n \lambda_N}$ il devient possible de générer une courbe 2D (figure IV.4) du signal TR-TDLIF résolu en temps et en longueur d'onde. Chaque point de cette représentation donne alors la valeur de l'intensité (I en Volts) du signal TR-TDLIF à un instant t_n ($t_1 = 0 \mu\text{s}$ à $t_{3000} = 1.5 \text{ ms}$) de la période du plasma HiPIMS et à une longueur d'onde λ_N ($\lambda_1 = 0 \text{ pm}$ à $\lambda_{200} = 9 \text{ pm}$, ou $\lambda_1 = -2$ à $\lambda_{200} = 7 \text{ pm}$ si on prend comme référence $\lambda_{0\text{ref}}(^{183}\text{W})$ sur la figure IV.4).

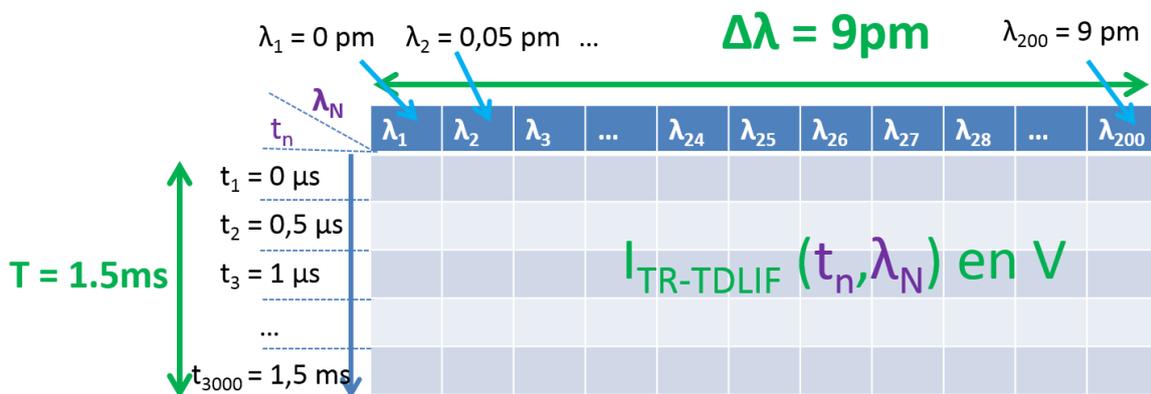


Figure IV.3 Construction de la matrice de données qui regroupe les matrices colonnes (3000×1) des 200 impulsions en $M_{t_n \lambda_N} (3000 \times 200)$. Chaque case de M donne alors la valeur de l'intensité (I en V) du signal TR-TDLIF à un instant t_n de la période du plasma et à une longueur d'onde λ_N (avec N le numéro de l'impulsion HiPIMS).

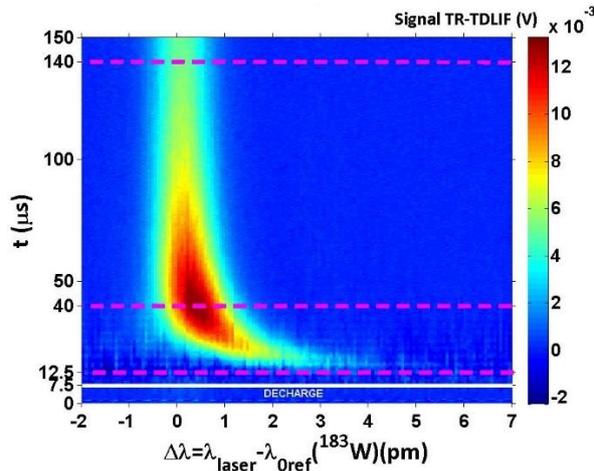


Figure IV.4 Tracé 2D du signal TR-TDLIF résolu en longueur d'onde et en temps. Le balayage de la diode est réglé pour cette condition sur un intervalle entre -2 et 7 pm autour de $\lambda_{0ref}(^{183}W)$. $z=2$ cm; $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; $P_{moy}=20$ W; $T_{on}/T=7.5$ μ s/1.5 ms; Argon pur.

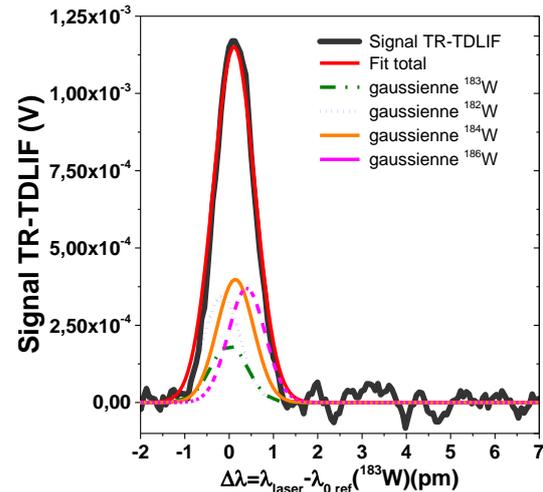


Figure IV.5 Signal TR-TDLIF mesuré à $t = 1$ ms ajusté par 4 Gaussiennes représentant les populations des quatre isotopes de W, pour déterminer la position de $\lambda_{0ref}(^{183}W)$.

Afin de procéder à l'analyse du signal 2D de TR-TDLIF (en forme de 'virgule') de la figure IV.4, nous considérerons trois populations d'atomes attendues, qui traversent le volume sondé à $z=2$ cm (dans le cas présenté) au cours de la post-décharge:

- les atomes énergétiques W_{EN} qui sont émis au cours de la décharge (pulvérisation de la cible) et s'éloignent de la cible avec une distribution en vitesse anisotrope (atomes qui n'ont pas ou peu subi de collisions avec le gaz porteur au cours de leur transport de la cible au volume sondé).
- les atomes nouvellement thermalisés W_{TH} , c'est-à-dire les atomes ayant une distribution en vitesse isotrope et qui sont issus de la thermalisation d'une partie des atomes énergétiques.
- les atomes résiduels thermalisés $W_{TH,RÉSIDUELS}$, c'est-à-dire les atomes thermalisés restant de la post-décharge précédente.

Les W_{EN} constituent la queue de la 'virgule' du signal TR-TDLIF. En évoluant dans la post-décharge, le signal se symétrise peu à peu ce qui signifie que les distributions d'atomes mesurés deviennent isotropes. Pour situer l'origine de $\Delta\lambda = \lambda_{laser} - \lambda_{0ref}(^{183}W) = 0$ de la figure IV.4, le signal TR-TDLIF a été ajusté théoriquement par 4 Gaussiennes (cf. section II.3.2.C) à un temps suffisamment long du début de la décharge où nous pouvons considérer que la majorité des atomes mesurés sont thermalisés et ont une distribution en vitesse isotrope (figure IV.5, le

balayage de la diode est réglé pour cette condition sur un intervalle entre -2 et 7 pm autour de $\lambda_{0\text{ref}}(^{183}\text{W})$). Rappelons que l'échelle en longueur d'ondes peut également être convertie en échelle de vitesse en utilisant la relation Doppler ($v = c \cdot \Delta\lambda/\lambda$).

Nous allons maintenant analyser la fonction de distribution en vitesse pour 3 temps caractéristiques de la post-décharge, avec 3 groupes de 4 gaussiennes pour dissocier les W_{EN} et W_{TH} , tout en tenant compte des $W_{\text{TH,RESIDUELS}}$. Si la distribution en vitesse des atomes thermalisés est parfaitement décrite par un groupe de 4 Gaussiennes, rien ne semble justifier théoriquement cette même procédure pour les W_{EN} . Ce choix, forcé car la fonction de Stepanova (cf. chapitre II, section II.3.2.C) ne permet pas l'ajustement, sera par la suite expliqué et validé en établissant une comparaison avec les profils mesurés en décharge DC.

Tout d'abord, la population $W_{\text{TH,RESIDUELS}}$ peut être évaluée en extrapolant la décroissance exponentielle du signal TR-TDLIF mesuré à des temps longs, de $t = 1$ à 1.5 ms (exemple en figure IV.6, échelle logarithmique). Les W_{TH} mesurés dans la post-décharge au cours de cet intervalle de temps ont une température qui est constante (les profils Doppler donnent $\sim 350\text{K}$). La largeur à mi-hauteur est donc constante et $\ln(\text{amplitude du signal})$ décroît linéairement jusqu'à 0 dans la post-décharge suivante ($t=750 \mu\text{s}$ dans cet exemple, ce temps dépendant bien entendu des conditions plasma). Dans ces conditions, le signal extrapolé $W_{\text{TH,RESIDUELS}}$ semble être correctement estimé au début de la post-décharge (figure IV.7a), et pourtant on aurait pu s'attendre à avoir un signal d'intensité plus importante dû à une nouvelle décharge qui pourrait être une source d'excitation pour les $W_{\text{TH,RESIDUELS}}$ à l'état métastable. Cela peut être expliqué par le fait que le niveau métastable est probablement déjà fortement peuplé comme nous l'avons observé en DC (chapitre III, section III.2).

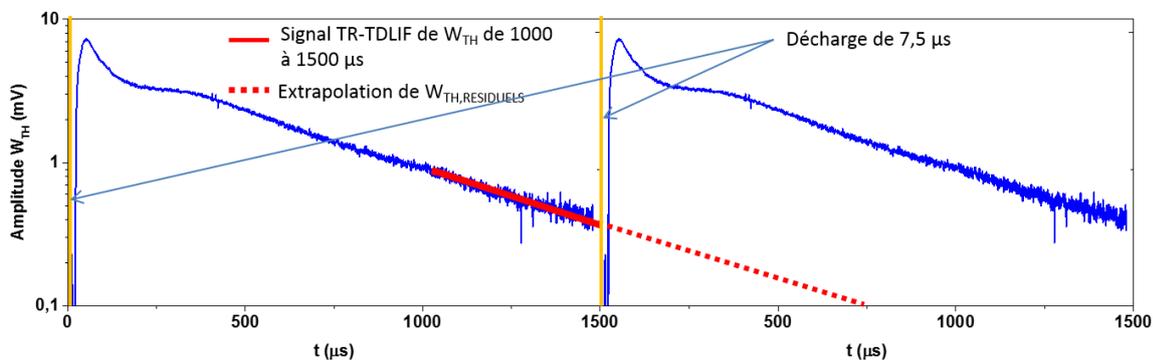


Figure IV.6 Exemple d'extrapolation de l'amplitude du signal TR-TDLIF mesuré entre $t = 1$ et 1.5ms.

Dans la post-décharge où peuvent coexister les 3 populations d'atomes, l'ajustement théorique total à chaque instant t est le résultat de la somme des trois groupes de quatre Gaussiennes correspondant à W_{TH} , W_{EN} , et $W_{\text{TH,RESIDUELS}}$ dont les caractéristiques sont déterminées au préalable. De plus, la procédure d'ajustement, une condition supplémentaire

imposée sur W_{EN} est que 5% maximum de cette population peut avoir des valeurs $\Delta\lambda < 0$ (ou $v < 0$) car les atomes énergétiques ont uniquement des vitesses positives. Cette condition n'était bien entendu pas utile en plasma DC car les W_{EN} pouvaient être ajustés par des distributions de Stepanova, dont les points de départ sont à $v=0$ (maximum des Gaussiennes des W_{TH}). Les Gaussiennes des W_{EN} s'étendant à l'infini, cette condition est par conséquent nécessaire en décharge HiPIMS.

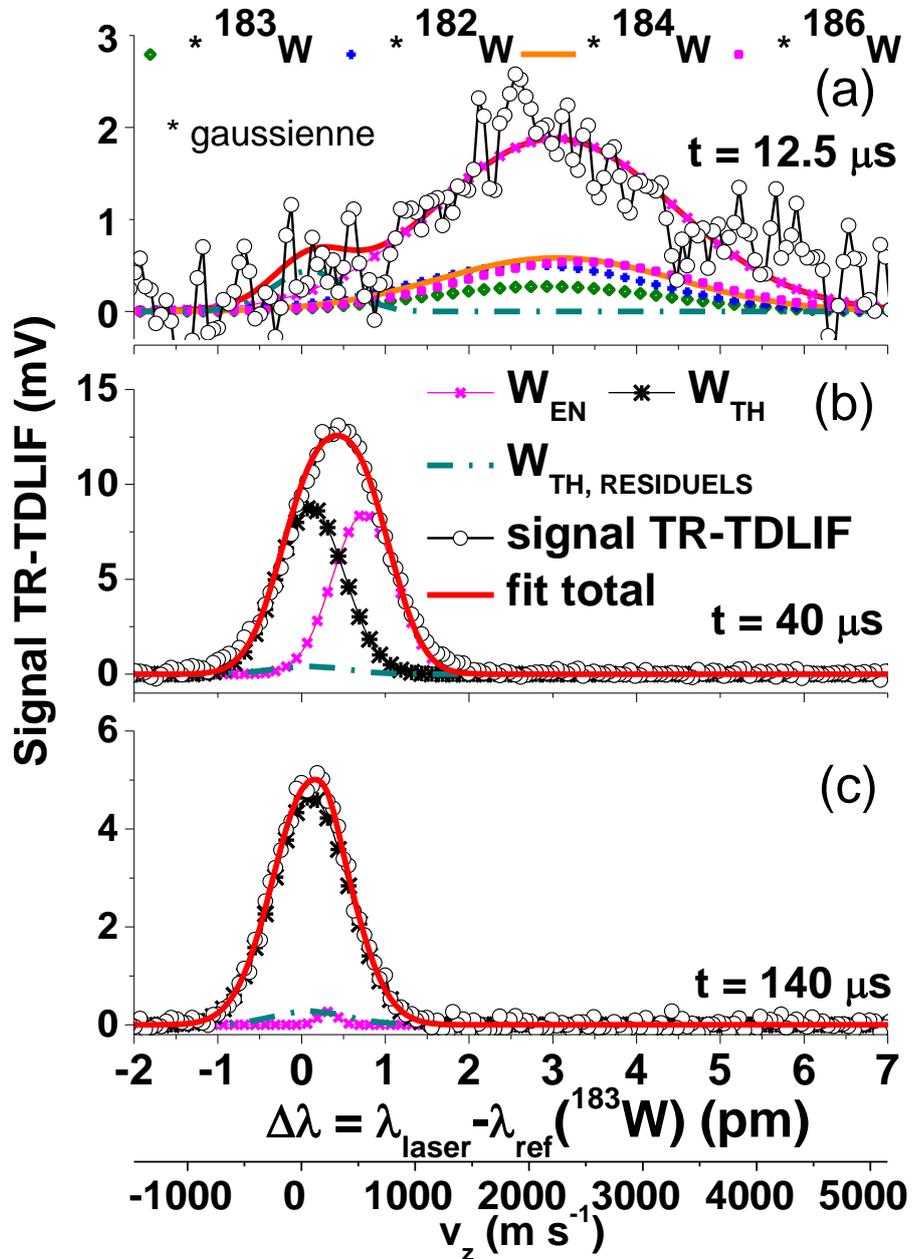


Figure IV.7 Sections horizontales de la figure IV.4 des profils Doppler à $t = 12.5$ (a), 40 (b) et $140 \mu s$ (c). Ces figures montrent trois groupes de quatre Gaussiennes correspondant aux populations W d'atomes énergétiques (W_{EN}), thermalisés mais constituant une vapeur résiduelle ($W_{TH,RESIDUELS}$), et les atomes nouvellement thermalisés (W_{TH}). $z=2$ cm; $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; $P_{moy}=20$ W; $T_{on}/T=7.5 \mu s/1.5$ ms; Argon pur.

La figure IV.7 montre donc les trois populations déduites à $t = 12.5, 40$ et $140 \mu\text{s}$:

- à $t = 12.5 \mu\text{s}$ (figure IV.7a): nous pouvons observer une population significative de W_{EN} et une contribution relativement faible des $W_{\text{TH, RÉSIDUELS}}$ autour de $\Delta\lambda = 0$. Les atomes nouvellement thermalisés W_{TH} ne peuvent pas être mesurés aussi tôt dans la post-décharge. A cet instant, le régime de transport des atomes pulvérisés traversant le volume sondé est donc majoritairement balistique.
- à $t = 40 \mu\text{s}$ (figure IV.7b): la majorité des W_{EN} détectés à $t = 12.5 \mu\text{s}$ ayant des grandes vitesses ont déjà traversé le volume sondé. On constate qu'à cet instant, les W_{EN} de faible vitesse et les W_{TH} ont des proportions équivalentes. Nous qualifions ici le régime de transport de "régime mixte (balistique + diffusif)".
- à $t = 140 \mu\text{s}$ (figure IV.7c): W_{TH} domine maintenant largement le signal TR-TDLIF avec très peu de W_{EN} mesurés. A partir de cet instant, le régime de transport des atomes traversant le volume sondé est majoritairement diffusif.

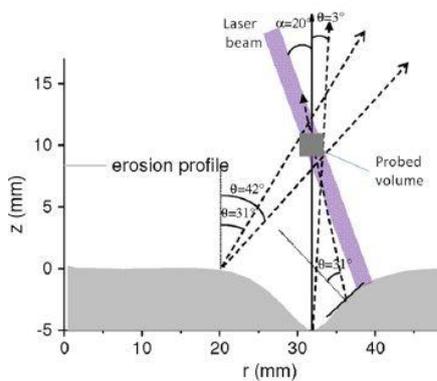


Figure IV.8 Géométrie de la piste d'érosion [Vitellaru 2011].

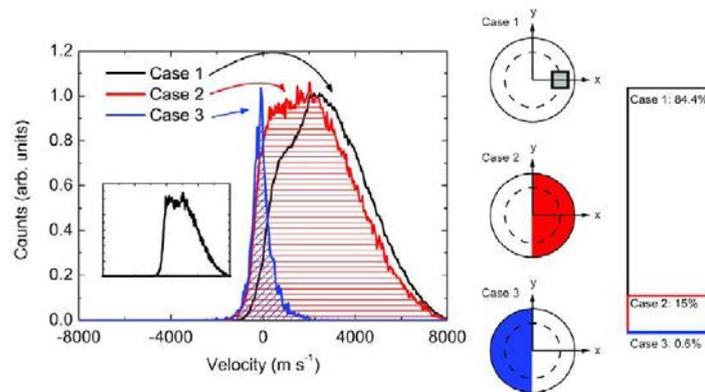


Figure IV.9 Contributions, au signal TD-LIF du volume sondé ($z=1 \text{ cm}$), des atomes de titane pulvérisés depuis différentes régions de la cible [Lundin 2013].

Les W_{EN} mesurés ont une distribution en vitesse qui peut être ajustée par un groupe de quatre Gaussiennes, ce qui peut s'expliquer par un certain nombre de considérations (géométrie de la piste d'érosion, cône de pulvérisation, collisions, mesures spatio-temporelles, etc.) que nous allons maintenant discuter. Lorsque les atomes sont détectés à une position axiale z de la cible à un instant t , ils ont nécessairement parcouru au moins cette distance z dans l'intervalle de temps donné. En considérant l'exemple de la figure IV.7a ($z=2 \text{ cm}$, $t= 12.5 \mu\text{s}$), les limites inférieure et supérieure de la vitesse de ces atomes doivent être comprises entre ~ 1700 et $\sim 3700 \text{ m s}^{-1}$ pour être transportés directement de la région de la cible la plus proche du volume sondé ($1.85 \leq z \leq 2.15$) dans un intervalle de temps compris et celui de la pulvérisation des atomes

(T_{on} de 0 à 7.5 μ s et 12.5 μ s). En pratique, la majorité des atomes énergétiques sont éjectés perpendiculairement à la cible [Anders 2007] et ont des vitesses comprises entre ces limites (figure IV.7a, Gaussienne ^{183}W de W_{EN}). Les mesures des distributions en vitesse à z et t fixés impliquent donc la sélection des vitesses dans le volume sondé et l'ajustement avec des fonctions Gaussiennes au lieu de Stepanova. De plus, nous pouvons observer une fraction non négligeable d'atomes énergétiques ayant des vitesses $< 1700 \text{ ms}^{-1}$. Cela peut être attribué aux collisions qu'ils subissent avec les atomes du gaz porteur en étant transportés jusqu'au volume sondé. Néanmoins, le nombre de collisions probable est relativement faible à $z=2 \text{ cm}$ car le libre parcours moyen des atomes énergétiques dans Ar (à 0.4 Pa et 500K) est d'environ 3 cm. Pour pouvoir expliquer des vitesses aussi faibles dans le volume sondé et proche de la cible au début de la post-décharge, sachant que seule la composante de vitesse selon l'axe z est mesurée, nous pouvons alors prendre en compte les atomes traversant le volume sondé avec une distribution angulaire (cône d'émission [Rosnagel 1990]), la géométrie de la piste d'érosion de la cible (figure IV.8, issue de [Vitelaru 2011]), ainsi que les contributions des atomes qui sont pulvérisés depuis différentes régions de la cible (figure IV.9 issue de [Lundin 2013]), ces derniers pouvant donc subir plus de collisions car ils parcourent plus de distance jusqu'au volume sondé.

Afin de confirmer cette sélection en vitesse et par conséquent l'utilisation des fonctions Gaussiennes pour l'ajustement des atomes énergétiques en post-décharge HiPIMS, reprenons, à titre de comparaison, un exemple de signal typique mesuré en décharge DC (figure IV.10a) qui est bien ajusté théoriquement avec 4 Gaussiennes (atomes thermalisés) et 4 fonctions de Stepanova (atomes énergétiques). Nous voyons clairement sur la figure IV.10b que l'allure de la distribution de Stepanova des énergétiques peut être reproduite en superposant les Gaussiennes des W_{EN} pour des temps compris entre 8 et 60 μ s, par pas de 0.5 μ s en HiPIMS.

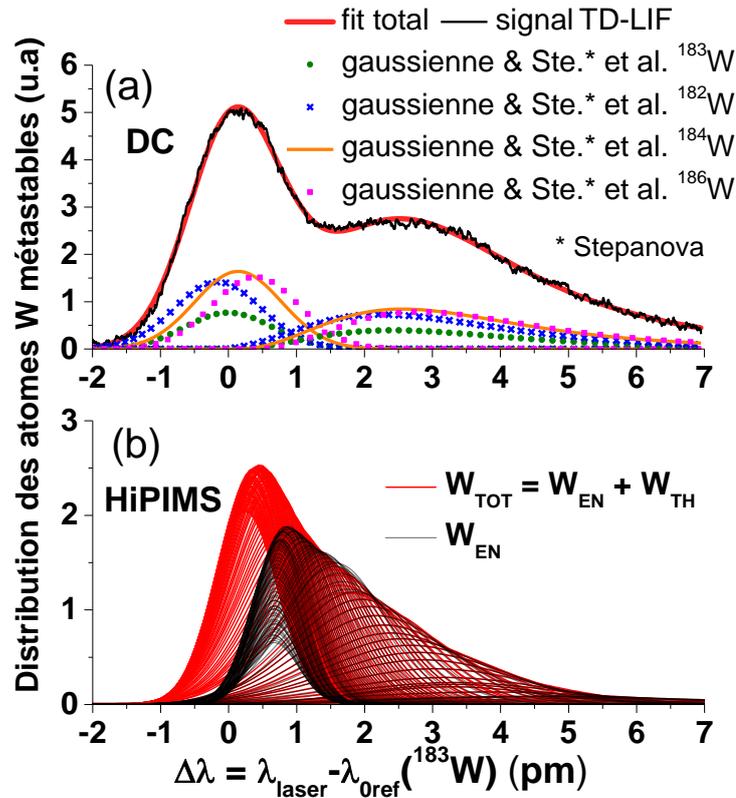


Figure IV.10: (a) Signal TD-LIF typique enregistré dans une décharge de magnétron DC ajusté théoriquement avec 4 Gaussiennes (atomes thermalisés) et 4 fonctions de Stephanova et al. (atomes énergétiques) (b) Superposition de W_{EN} et de $W_{\text{TOTAL}} = W_{\text{EN}} + W_{\text{TH}}$ mesurés par TR-TDLIF de $t = 8 \mu\text{s}$ à $60 \mu\text{s}$, par pas de $0,5 \mu\text{s}$.

Rappelons que, comme en décharge DC (chapitre II, section II.3.2.C), nous pouvons choisir les courbes théoriques (AVDFs) d'un des 4 isotopes (par exemple ^{183}W) pour les trois populations et simplement multiplier leur amplitude respective par un facteur correctif de manière à obtenir 100% des atomes.

Les atomes thermalisés et énergétiques ayant respectivement des distributions en vitesse isotrope et anisotrope, n'ont pas les mêmes régimes de transport dans l'espace entre la cible et le substrat. Ils sont donc mieux représentés par la grandeur qui tient compte de leur vitesse, c'est-à-dire par la fonction de distribution en vitesse du flux ($\text{FVDF} = v_z * \text{AVDF}(v_z)$). Le tracé 2D de la figure IV.11 correspond à $\text{FVDF}_{\text{TOT}} = \text{FVDF}_{\text{TH}} + \text{FVDF}_{\text{EN}}$ (nouveaux atomes uniquement), et montre clairement les atomes énergétiques traversant le volume sondé durant les premières $100 \mu\text{s}$. Au-delà de cet intervalle de temps, la FVDF_{TOT} devient symétrique autour de $v=0$, ce qui est caractéristique des atomes thermalisés.

En appliquant ce type de tracé, nous pouvons donc facilement distinguer les populations d'atomes, une partie asymétrique correspondant aux atomes énergétiques (FVDF_{EN}) et une

partie symétrique correspondant aux atomes thermalisés ($FVDF_{TH}$). Ainsi, on peut caractériser relativement rapidement le passage du régime de transport balistique au régime diffusif dans le volume sondé.

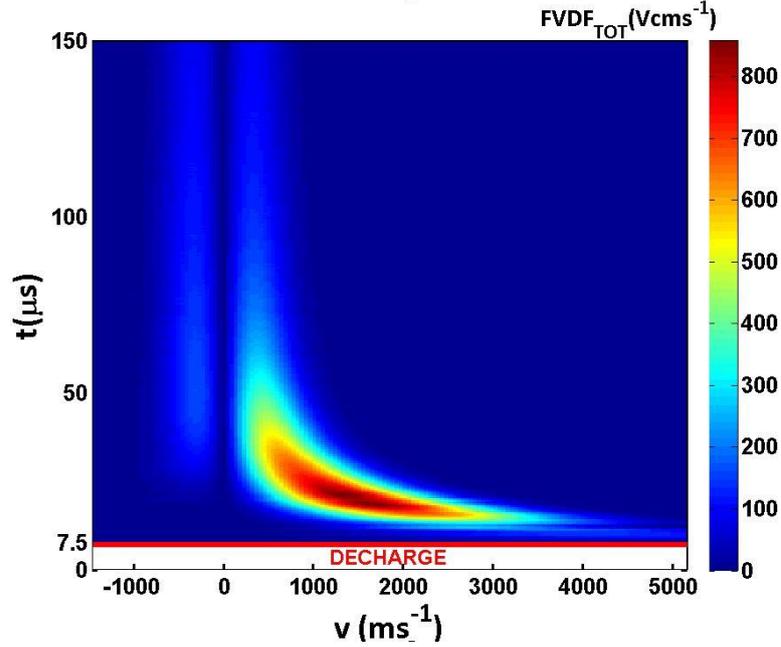


Figure IV.11: Tracé 2D de la fonction de distribution totale en vitesse du flux $FVDF_{TOT} = FVDF_{EN} + FVDF_{TH}$ des atomes W à l'état métastable, à partir des mesures brutes de la figure IV.4. $z=2$ cm; $R_0=1.3$ cm; $p=0.4$ Pa; $P_{moy}=20$ W; $T_{on}/T=7.5$ μ s/1.5 ms; Argon pur.

Comme dans le cas du DC (chapitre II, section II.3.2), à partir des AVDFs et FVDFs, on peut alors déterminer plusieurs grandeurs résolues dans le temps et l'espace. Les aires des $AVDF_{EN}$ et des $AVDF_{TH}$ définissent, pour chaque instant de la post-décharge (coupe horizontale), la densité relative des atomes W à l'état métastable $[W_{rel}]_{EN}$ et $[W_{rel}]_{TH}$. De même, les flux dirigés vers le substrat, $(\Phi_{rel})_{EN}$ et $(\Phi_{rel})_{TH}$, sont respectivement calculés à partir des $FVDF_{EN}$ et des $FVDF_{TH}$ (vitesses positives uniquement). A chaque instant t , les densités et les flux relatifs totaux sont donc: $[W_{rel}]_{TOT} = [W_{rel}]_{EN} + [W_{rel}]_{TH}$ et $(\Phi_{rel})_{TOT} = (\Phi_{rel})_{EN} + (\Phi_{rel})_{TH}$. La vitesse moyenne $\langle v_z \rangle_{EN}$ et l'énergie moyenne $\langle E_z \rangle_{EN}$ des atomes énergétiques s'éloignant de la cible sont déterminées par $\langle v_z \rangle_{EN} = (\Phi_{rel})_{EN} / [W_{rel}]_{EN}$ et $\langle E_z \rangle_{EN} = 0.5M\langle v_z^2 \rangle$.

En appliquant ces calculs à partir des figures IV.4 et IV.11, nous voyons sur la figure IV.12 que $[W_{rel}]_{EN}$, $(\Phi_{rel})_{EN}$ et $\langle v_z \rangle_{EN}$ chutent, comme attendu, durant les premières 100 μ s à $z=2$ cm. Comme déjà vu en DC, seule une faible fraction du flux énergétiques se répercute sur le flux thermalisé au cours du transport jusqu'au volume sondé proche de la cible et à 0.4 Pa.

La décroissance rapide de $\langle v_z \rangle_{EN}$ (figure IV.12c) entre 8 et 20 μ s peut être attribuée à un régime de transport très peu collisionnel des atomes les plus énergétiques traversant le

volume sondé, ce régime devenant beaucoup plus collisionnel pour $t \geq 20 \mu\text{s}$ (nous reviendrons sur ce point section IV.3.1). Ce temps frontière correspond justement à l'apparition des nouveaux thermalisés que nous pouvons précisément déterminer ou identifier après avoir soustrait les atomes thermalisés résiduels.

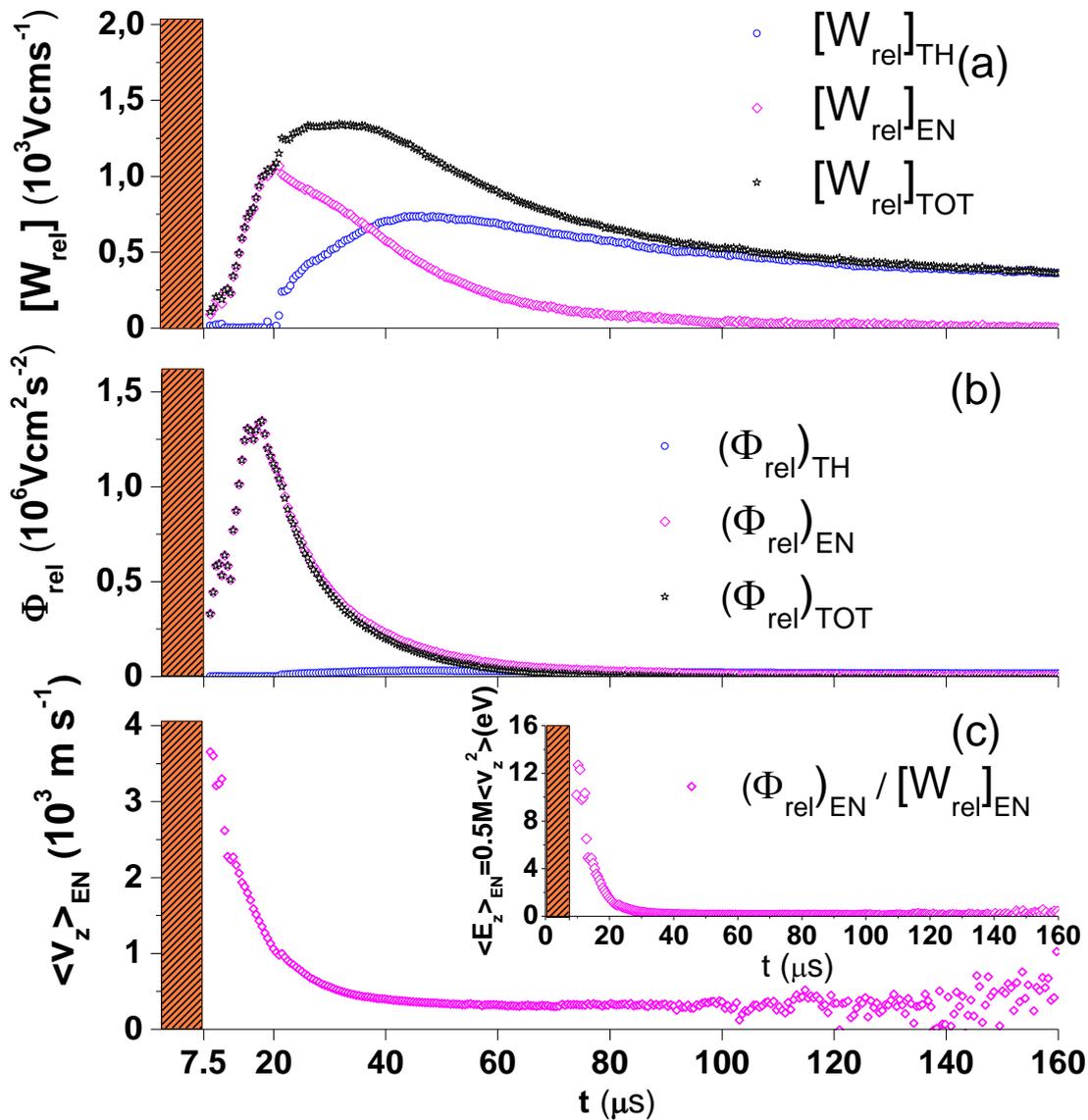


Figure IV.12: Exemple d'évolutions temporelles de la densité $[W_{\text{rel}}]$ (a), le flux Φ_{rel} dirigé vers le substrat (b), et la vitesse moyenne $\langle v_z \rangle_{\text{EN}}$ ou énergie moyenne $\langle E_z \rangle_{\text{EN}}$ (c) des atomes W à l'état métastable en fonction du temps à partir des données de la figure IV.4.

IV.2 Calibration de la TR-TDLIF par TR-TDLAS

Tout comme en DC et pour la détermination de $[W_{\text{abs}}]$ (cf. chapitre III, section III.1) nous avons procédé à la calibration des signaux TR-TDLIF par TR-TDLAS dans les conditions pour lesquelles l'absorption est homogène le long du trajet laser, c'est-à-dire à une distance z et un intervalle de temps dans la post-décharge HiPIMS où les particules absorbantes sont majoritairement thermalisées. Notons que le temps de réponse de la photodiode utilisée en DC est approprié pour mesurer des phénomènes de l'ordre de la μs .

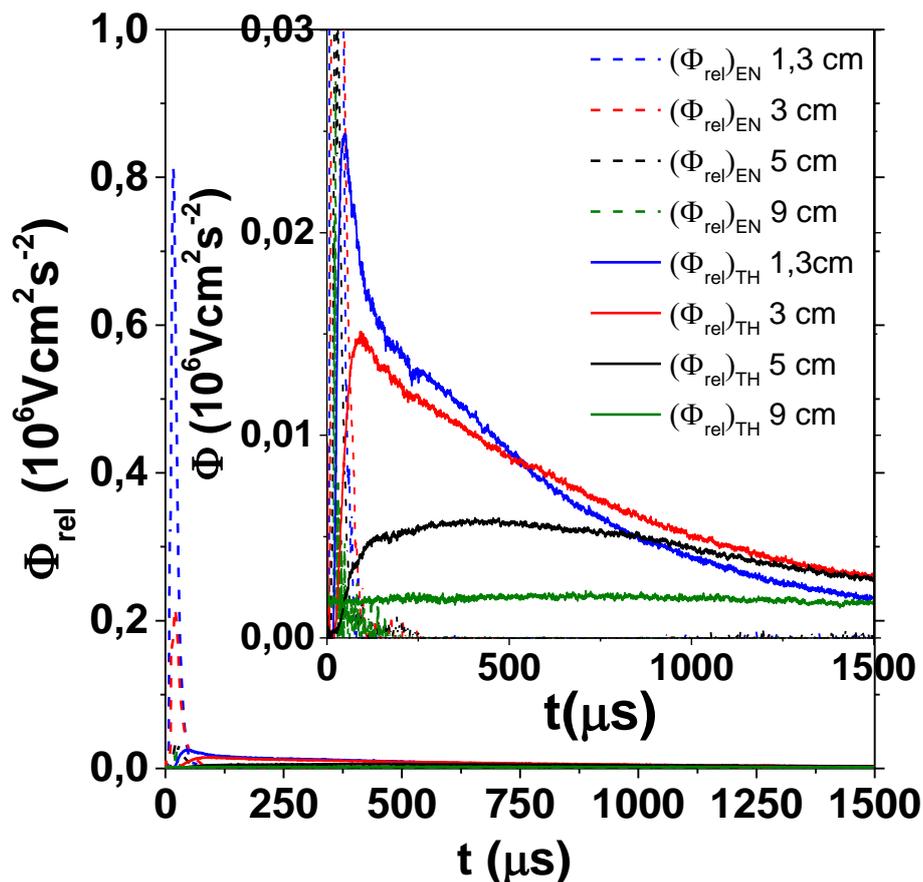


Figure IV.13 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques $(\Phi_{\text{rel}})_{\text{EN}}$ et thermalisés $(\Phi_{\text{rel}})_{\text{TH}}$ mesurés à $z=1.3, 3, 5, 9$ cm, $p=4$ Pa, Argon pur, $P_{\text{moy}}=20\text{W}$ (cas 1 section IV.1.1)..

La figure IV.13 présente les évolutions temporelles des flux des atomes énergétiques $(\Phi_{\text{rel}})_{\text{EN}}$ et thermalisés $(\Phi_{\text{rel}})_{\text{TH}}$ mesurés par TR-TDLIF à $z=1.3, 3, 5$ et 9 cm, en Ar pur et $p=4$ Pa. Nous pouvons constater que le flux des atomes énergétiques détectés pour toutes les distances est largement négligeable au-delà de $250 \mu\text{s}$. Le signal de TR-TDLIF a donc été calibré dans les conditions les plus favorables pour atteindre l'homogénéité de la vapeur, c'est-à-dire loin de la cible (9 cm), tard dans la post-décharge ($0.8 \leq t \leq 1.5\text{s}$) et à haute pression (4

Pa). L'évolution temporelle de la densité absolue $[W_{abs}]_{TH}$ mesurée par TR-TDLAS correspond bien à l'évolution temporelle de la densité relative $[W_{rel}]_{TH}$ déterminée par TR-TDLIF (figure IV.14) et que la température des atomes mesurée pendant cet intervalle de temps par les deux techniques donne exactement la même valeur de température ($T=350K$). Ainsi, nous avons trouvé que 10 Vcm s^{-1} (unité de $[W_{rel}]_{TH}$) correspond à $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (unité de $[W_{abs}]_{TH}$).

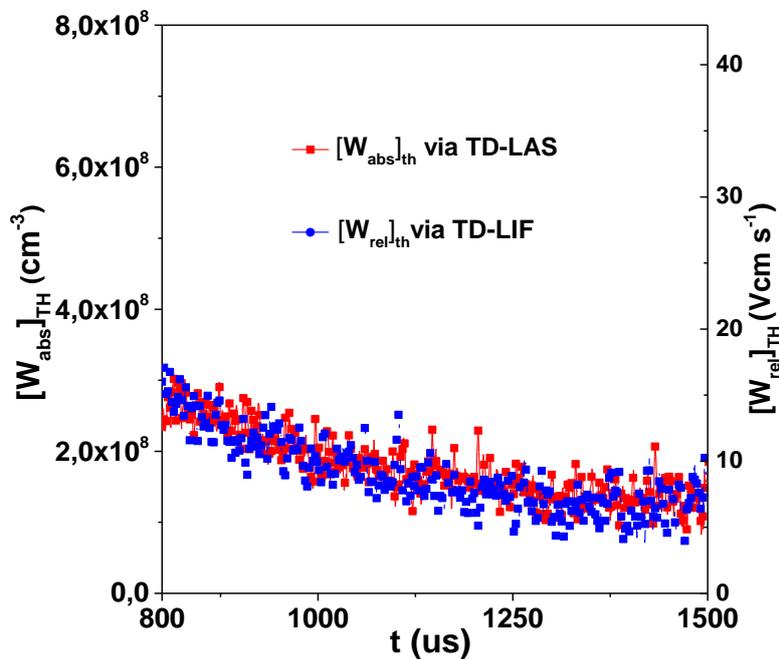


Figure IV.14 Evolutions temporelles de la densité absolue $[W_{abs}]_{TH}$ mesurée par TR-TDLAS et le la densité relative $[W_{rel}]_{TH}$ déterminée par TR-TDLIF, de 800 à 1500 μs , à $z=9 \text{ cm}$, $p=4\text{Pa}$, Argon pur, $P_{moy}=20W$ (cas 1 section IV.1.1).

IV.3 Etude de l'influence des paramètres de la décharge sur le transport des atomes neutres W à l'état métastable.

Dans cette section nous étudions la variation temporelle des paramètres définissant les propriétés de la vapeur pulvérisée. Plus précisément, comme en DC, nous caractérisons l'effet du mélange gazeux (Ar/He) puis l'effet de la puissance magnétron. Ces deux études sont menées en variant également la pression et la distance cible/substrat. Les FVDFs déterminées par TR-TDLIF sont aussi corrélées aux vitesses de dépôt.

IV.3.1 Effet du mélange

Tout d'abord, dans le cadre de cette étude, les conditions de décharge ($T_{on}/T=7.5 \mu s/1.5 ms$ et faible puissance $P_{moy}=20 W$) ont été choisies de manière à pouvoir sonder les atomes au plus proche de la cible ($z=1.3 cm$) sans perturbation liée à l'émission spontanée et aussi pour limiter les phénomènes de chauffage du gaz. La tension et le courant de la décharge s'ajustent automatiquement pour maintenir la puissance moyenne magnétron constante pour les différents mélanges. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.15, $U_{décharge}$ et $\langle I \rangle_{décharge}$ sont quasiment constants (maximum de variation de $\sim 6\%$ entre 0 et 80%He), pour les deux pressions. Cela permet, à une pression donnée, de considérer comme constant le flux ionique (composé d' Ar^+ et He^+) accéléré sur la cible, ainsi que l'énergie d'éjection des atomes. Les libres parcours moyens (lpm) W-Ar et W-He ayant le même ordre de grandeur (respectivement ~ 3 et $\sim 4 cm$ à $0.4 Pa$ et ~ 0.3 et $\sim 0.4 cm$ à $4 Pa$), pour les résultats obtenus à pression fixée, nous supposons que le nombre de collisions est équivalent pour tous les mélanges (le phénomène le plus important étant le transfert d'énergie lors des collisions W/Ar et W/He, cf. Chapitre I section I.3). Nous allons dans une première approche procéder à la caractérisation de l'influence du mélange Ar/He sur le transport des atomes W à l'état métastable grâce aux représentations 2D des évolutions temporelles des distributions en vitesse du flux total ($FVDF_{TOT} = FVDF_{EN} + FVDF_{TH}$) pour plusieurs distances z (1.3, 3, 5 et 9 cm).

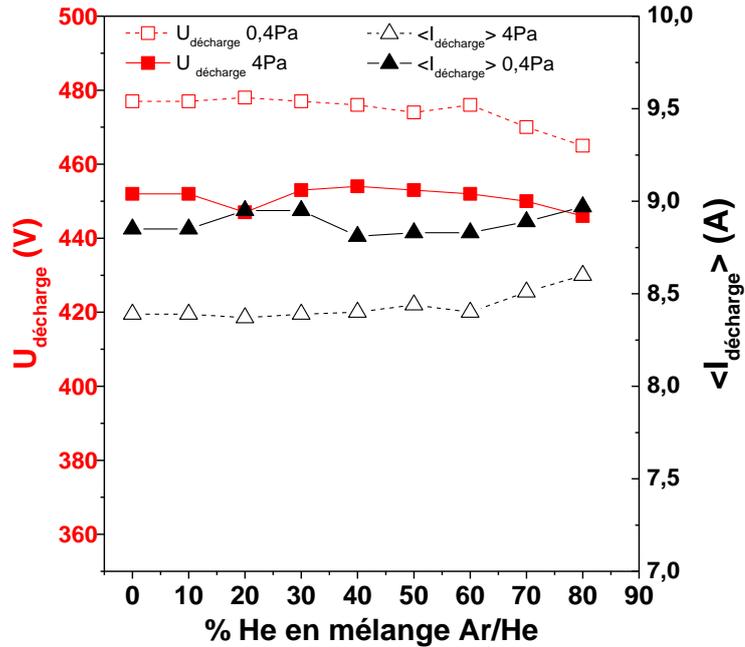


Figure IV.15 Variation de la tension $U_{\text{décharge}}$ et du courant moyen $\langle I_{\text{décharge}} \rangle$ de décharge en fonction du %He en mélange Ar/He à 0.4 et 4 Pa; $P_{\text{moy}}=20$ W (cas 2 section IV.1.1).

A-Etude du transport à différentes distances z

Le paramètre important est évidemment l'évolution temporelle de la FVDF des atomes à cause de la forte inhomogénéité du plasma HiPIMS, surtout en début de post-décharge, proche de la cible et à basse pression. L'énergie cinétique des espèces pulvérisées peut atteindre quelques dizaines d'eV lors de la pulvérisation. Avec les représentations 2D des FVDF_{TOT}, nous obtenons dans un premier temps un aperçu des distributions d'atomes énergétiques (FVDF_{EN}, partie asymétrique) et thermalisés (FVDF_{TH}, partie symétrique) traversant les volumes sondés, et la possibilité d'observer leurs évolutions en fonction du %He.

La figure IV.16 montre les variations temporelles des signaux TR-TDLIF bruts (maxima des échelles indiqués sur chacun des tracés 2D) obtenues sur l'axe qui passe par le centre de la piste d'érosion ($R_0=1.3$ cm), en fonction du %He en mélange Ar/He à $z=1.3, 3, 5$ cm, 0.4 Pa et $P_{\text{moy}}=20$ W, à partir desquels les variations temporelles des FVDF_{TOT} sont déterminées et tracées sur la figure IV.17. Les échelles utilisées pour les FVDF_{TOT} sont identiques pour une même distance et ajustées d'un même facteur multiplicatif entre les distances de manière à faciliter la lisibilité (maxima de $17 \cdot 10^{11}$ part cm^{-4}s à $z=1.3$ cm, $8.5 \cdot 10^{11}$ part cm^{-4}s à $z=3$ cm, $2.8 \cdot 10^{11}$ part cm^{-4}s à $z=5$ cm).

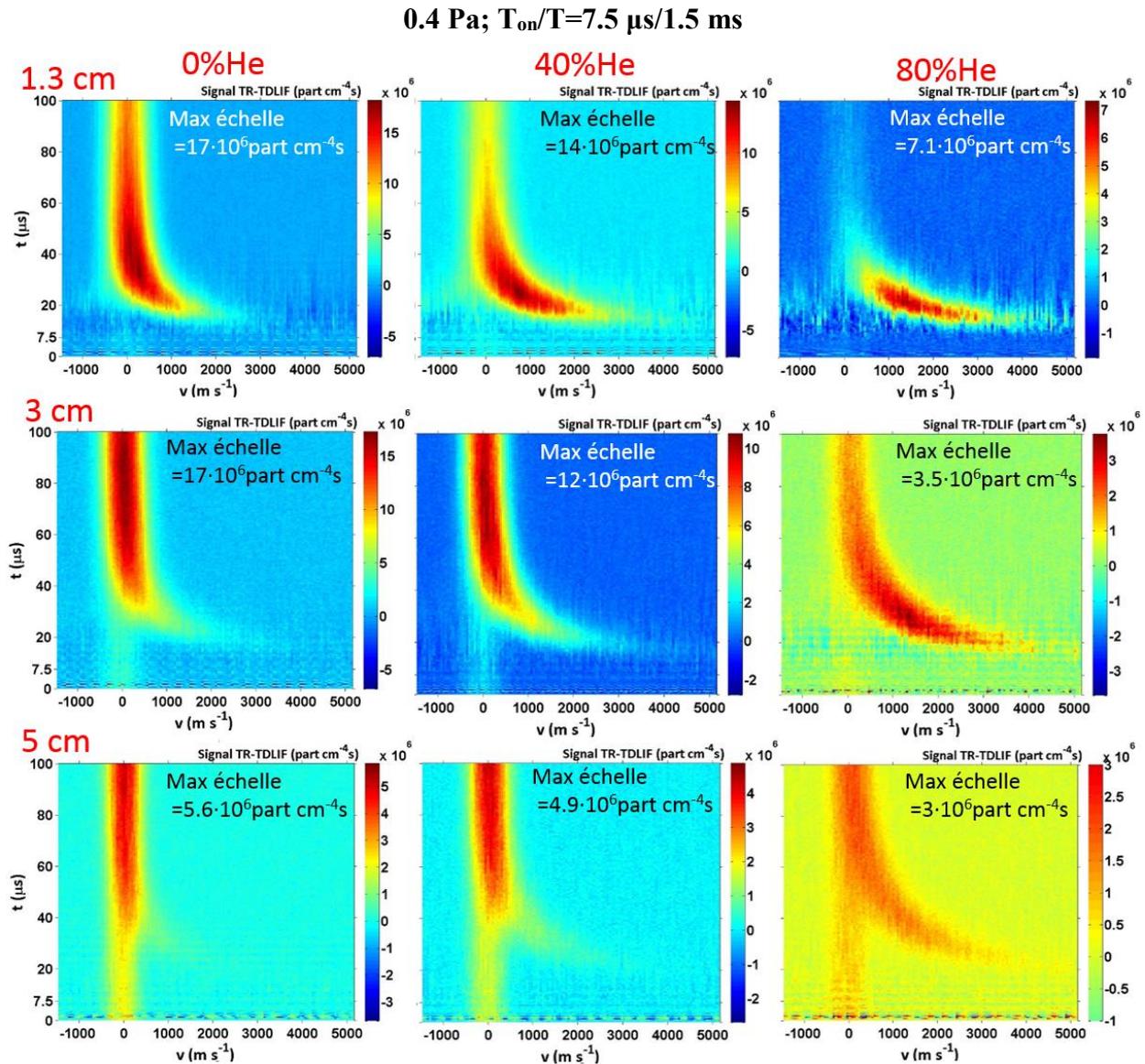


Figure IV.16 Variations temporelles des signaux TR-TDLIF en fonction du %He (0, 40, 80 %He) en mélange Ar/He à $z=1.3, 3, 5 \text{ cm}$. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; $P_{\text{moy}}=20 \text{ W}$.

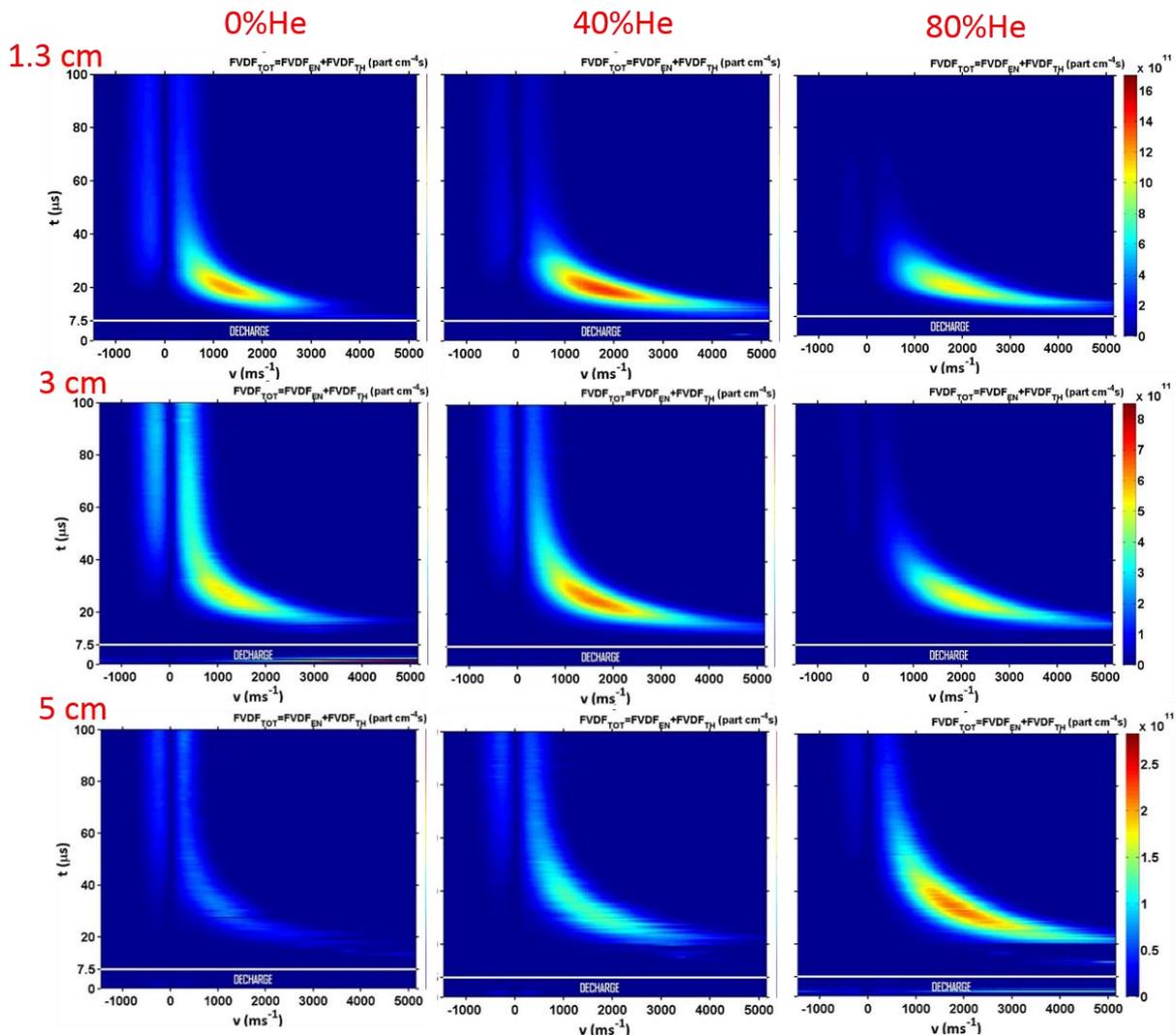
0.4 Pa; $T_{on}/T=7.5 \mu\text{s}/1.5 \text{ ms}$


Figure IV.17 Variations temporelles des $FVDF_{TOT}=FVDF_{EN}+FVDF_{TH}$ en fonction du %He en mélange Ar/He à $z=1.3, 3, 5 \text{ cm}$; $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; $P_{moy}=20 \text{ W}$.

De manière globale, ces courbes mettent en évidence trois points. Le premier est que la pulvérisation des atomes W reste efficace même à 80%He. Le deuxième est bien entendu que la thermalisation diminue considérablement avec %He. Enfin, l'amélioration du transport avec le %He est particulièrement visible à $z=5 \text{ cm}$ avec des $FVDF_{EN}$ plus élargies et intenses vers les hautes vitesses. En effet, alors que les $(AVDFs)_{EN}$ n'étaient pas exploitables en DC à $z=5 \text{ cm}$ (figure III.3), nous avons pu identifier l'amélioration du transport sur les atomes thermalisés (TH) à $z=9 \text{ cm}$ (maximum $\sim 20\text{-}30\%$ He sur la figure III.5). En HiPIMS, nous obtenons clairement une augmentation importante de la population des atomes énergétiques (EN) jusqu'à 80%He.

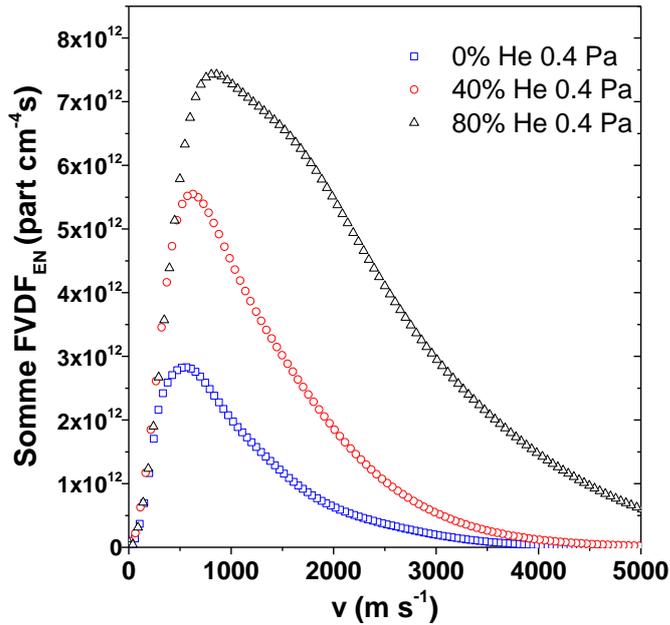


Figure IV.18 Intégration de $t = 7.5$ à $160 \mu\text{s}$ des $FVDF_{EN}$ des atomes neutres W à l'état métastable mesurées à $z=5 \text{ cm}$ et $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; $P_{moy}=20 \text{ W}$.

Pour mieux visualiser l'effet des collisions sur les atomes EN, nous avons tracé sur la figure IV.18 l'intégration de $t = 7.5 \mu\text{s}$ à $100 \mu\text{s}$ des $FVDF_{EN}$ mesurées à $z=5 \text{ cm}$, à $p=0.4 \text{ Pa}$. A fort %He, même si les atomes W subissent des collisions, ils conservent la majeure partie de leur énergie. Cela a pour effet de maintenir le maximum, ainsi que la queue de la distribution, vers les hautes vitesses. Cette augmentation de $FVDF_{EN}$ avec %He peut être expliquée par la combinaison des deux phénomènes évoqués précédemment, à savoir que la quantité de matière pulvérisée reste significative même à 80%He et que le transport est bien meilleur avec le gaz He. Afin de vérifier que ces mesures sont bien représentatives (pas un effet du peuplement du métastable), nous allons comparer le flux total d'atomes EN et TH traversant le volume sondé sur une période HiPIMS avec les vitesses de dépôt.

B- Calculs des flux intégrés sur une période HiPIMS. Corrélation avec l'épaisseur des couches minces déposées.

Nous intégrons les flux dirigés vers le substrat des populations d'atomes EN (Φ_{EN}^{int}) (équation IV.2), TH (Φ_{TH}^{int}) (équation IV.3), et TH,RESIDUELS ($\Phi_{TH,RESIDUELS}^{int}$) (équation IV.4) correspondants au nombre d'atomes traversant le volume sondé par unité de surface pendant une période HiPIMS ($T=1.5 \text{ ms}$). La somme des trois populations avec $v_z \geq 0$ est le flux total $\Phi_{DIR Tot}^{int}$ (équation IV.5).

$$\Phi_{EN}^{int} = \int_{t=0}^{t=1.5ms} \Phi_{EN} dt \quad (IV.2)$$

$$\Phi_{TH}^{int} = \int_{t=0}^{t=1.5ms} \Phi_{TH} dt \quad (IV.3)$$

$$\Phi_{TH,RESIDUELS}^{int} = \int_{t=0}^{t=1.5ms} \Phi_{TH,RESIDUELS} dt \quad (IV.4)$$

$$\Phi_{DIR Tot}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{TH}^{int} + \Phi_{TH,RESIDUELS}^{int} \quad (IV.5)$$

Sur la figure IV.19, nous avons tracé $\Phi_{DIR Tot}^{int}$ et les vitesses de dépôt mesurés à $z=5$ et 9 cm, $p=0.4$ et 4 Pa, en fonction du pourcentage d'He. Cette comparaison donne la possibilité de faire des corrélations qualitatives entre les flux d'atomes mesurés par spectroscopie laser et la quantité de métal déposé. Nous pouvons observer un relativement bon accord entre les deux.

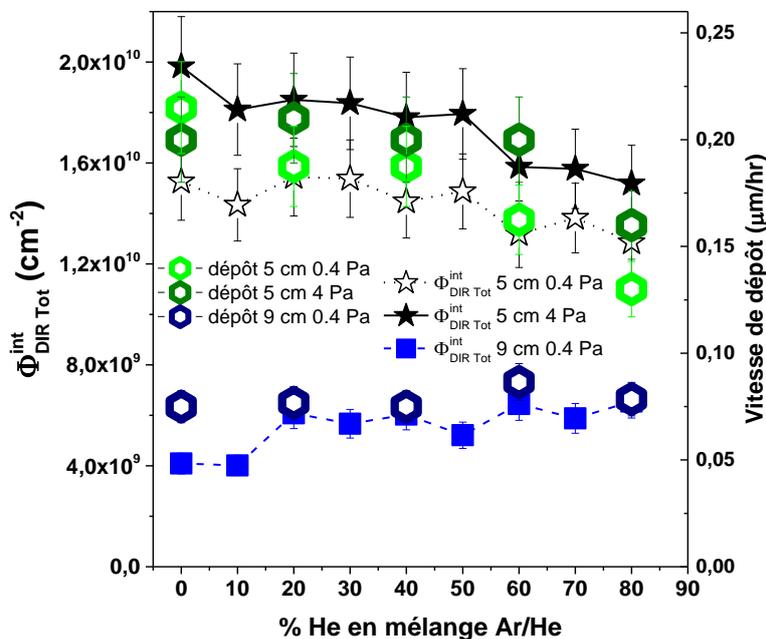


Figure IV.19 Evolutions des flux totaux ($v_z \geq 0$) intégrés ($\Phi_{DIR Tot}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{TH}^{int} + \Phi_{TH,RESIDUELS}^{int}$) des atomes neutres W à l'état métastable et de la vitesse de dépôt de W (mesurée par MEB) en fonction %He à $z=5$ et 9 cm, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; $P_{moy}=20$ W.

Cette étape, permet de considérer la mesure sur le niveau métastable de W comme étant bien représentative de la variation de la quantité totale de matière déposée en HiPIMS (atomes neutres + ions). De plus cet accord confirme que les cinétiques des deux populations d'atomes ne semblent pas fortement influencées par la variation de n_e en post-décharge (comme en DC, les atomes à l'état métastable sont donc supposés principalement

peuplés proche de la cible et pendant la décharge, puis sont transportés jusqu'au substrat). Nous pouvons également constater à $z=5$ cm que les vitesses de dépôt sont légèrement supérieures à $p=4$ Pa par rapport à $p=0.4$ Pa. Ce résultat peut paraître surprenant car il est bien connu que pour augmenter la vitesse de dépôt, il faut en général diminuer la pression afin de minimiser les pertes par collisions. En fait, comme le montre une autre série de mesures de $\Phi_{DIR Tot}^{int}$ (figure IV.20) comprenant les distances intermédiaires $z=1.3$ et 3 cm, dans nos conditions, la quantité d'atomes pulvérisés se transportant vers le substrat est plus grande à 4 Pa par rapport à 0.4 Pa ($z=1.3$ cm). L'effet des collisions attendu (pertes vers les parois) plus important à 4 Pa pour un mélange donné est alors bien visible en s'éloignant de la cible puisque $\Phi_{DIR Tot}^{int}(4 \text{ Pa})$ se rapproche de $\Phi_{DIR Tot}^{int}(0.4 \text{ Pa})$ jusqu'à avoir $\Phi_{DIR Tot}^{int}(9 \text{ cm}, 4 \text{ Pa}) < \Phi_{DIR Tot}^{int}(9 \text{ cm}, 0.4 \text{ Pa})$. De plus comme en DC, l'effet du %He induisant des collisions moins efficaces en termes de pertes vers les parois (meilleur transport) est bien visible en s'éloignant de la cible, en particulier à $z=9$ cm, puisque $\Phi_{DIR Tot}^{int}$ et la vitesse de dépôt ne diminuent pas en fonction du %He. Même si ces résultats semblent maintenant évidents, gardons à l'esprit que nos mesures TR-TDLIF fournissent des valeurs absolues, qui peuvent aider à la modélisation HiPIMS.

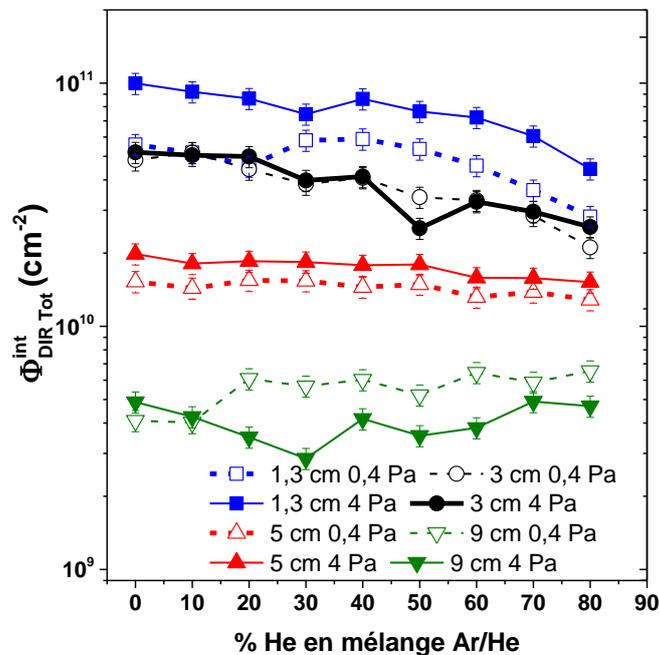


Figure IV.20 Evolutions des flux totaux ($v_z \geq 0$) intégrés ($\Phi_{DIR Tot}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{TH}^{int} + \Phi_{TH,RESIDUELS}^{int}$) des atomes neutres W à l'état métastable en fonction %He à $z=1.3, 3, 5$ et 9 cm, à $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; $P_{moy}=20$ W.

Afin de mieux visualiser l'effet des collisions, la figure IV.21 présente les flux intégrés des atomes énergétiques Φ_{EN}^{int} pour les distances $z=1.3, 3, 5$ et 9 cm.

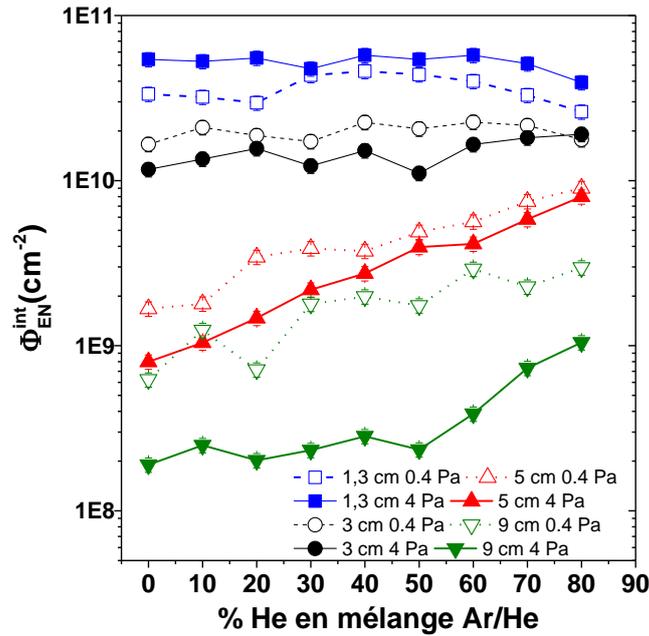


Figure IV.21 Evolutions des flux totaux intégrés des atomes énergétiques neutres W à l'état métastable (Φ_{EN}^{int}) en fonction %He à $z=1.3, 3, 5, 9$ cm, à $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; $P_{moy}=20$ W.

Proche de la cible ($z=1.3$ cm, effet des collisions limités), le rapport Ar^+/Ar la encore semble augmenter avec le pourcentage d'He car Φ_{EN}^{int} ne diminue pas à 0.4 Pa et aussi à 4 Pa. Ce phénomène combiné à l'amélioration du transport induit par conséquent une augmentation constante et sensible (jusqu'à 80% He) du flux intégré des atomes EN en s'éloignant de la cible ($z=3, 5$ et 9 cm). Dans ces conditions, toujours dans l'objectif de vérifier la bonne cohérence des mesures sur le niveau métastable, nous comparons Φ_{EN}^{int} avec le rapport des surfaces du cône de pulvérisation (cf. figure I.7). Au plus proche de la cible ($z=1.3$ cm) et à basse pression ($p=0.4$ Pa) le flux intégré Φ_{EN}^{int} est en moyenne égale à $\sim 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, ce qui va constituer notre valeur de référence pour effectuer, en fonction des distances z , la comparaison des rapports $\Phi_{EN}^{int}(z)/\Phi_{EN}^{int}(1.3 \text{ cm})$ avec le rapport des surfaces du cône d'émission. Toujours à basse pression, pour les distances à $z=3, 5, 9$ cm nous prenons les valeurs obtenues avec 80% He afin de limiter les effets des collisions. Les rapports des flux intégrés sont alors $\Phi_{EN}^{int}(1.3 \text{ cm})/\Phi_{EN}^{int}(3 \text{ cm})=2.3$, $\Phi_{EN}^{int}(1.3 \text{ cm})/\Phi_{EN}^{int}(5 \text{ cm})=4.5$ et $\Phi_{EN}^{int}(1.3 \text{ cm})/\Phi_{EN}^{int}(9 \text{ cm})=13.7$. Maintenant, les rapports des surfaces du cône d'émission ($\alpha=45^\circ$) donnent $S(3 \text{ cm})/S(1.3 \text{ cm})=2.7$, $S(5 \text{ cm})/S(1.3 \text{ cm})=5.9$ et $S(9 \text{ cm})/S(1.3 \text{ cm})=15.7$. Les deux séries de rapports sont en bon accord, ce qui permet encore une fois de considérer la mesure sur le niveau métastable de W comme étant bien représentative de la quantité d'atomes pulvérisés pour toutes les distances, même dans les conditions où il n'est pas possible d'effectuer des dépôts pour le valider, c'est-à-dire proche de la cathode. Enfin, l'effet des collisions est bien visible à 4 Pa et

en s'éloignant de la cible sur la population des atomes EN puisque le rapport $\Phi_{EN}^{int}(4 \text{ Pa})/\Phi_{EN}^{int}(0.4 \text{ Pa})$ décroît fortement avec z (de ~ 2 à $z=1.3 \text{ cm}$ à ~ 0.3 à $z=9 \text{ cm}$ en Ar pur). Concernant la population d'atomes TH, plusieurs processus pouvant considérablement l'influencer, il est préférable d'avoir recours à leur étude cinétique dans la post-décharge HiPIMS.

C- Cinétique des atomes W neutres à l'état métastable en post-décharge HiPIMS

L'équation générale décrivant l'évolution temporelle de $[W]_{TH}$ (équation IV.6) (équivalente à Φ_{TH}) pendant la post-décharge s'écrit en supposant les termes de "sources" et de "pertes" linéaires:

- Sources: Thermalisation, refroidissement du gaz ...
- Pertes: par collisions (position de z_d , cf. figure I.7), chauffage du gaz, gradient de T_{gaz} ...

$$\frac{\partial [W]_{TH}}{\partial t} + \nabla \cdot ([W]_{TH} \vec{v}) = \text{Sources} - \text{Pertes} = C_s [W]_{TH} - C_p [W]_{TH} \quad (\text{IV.6})$$

$$\nabla \cdot ([W]_{TH} \vec{v}) = \nabla \cdot (-D \nabla ([W]_{TH})) = -D \Delta ([W]_{TH}) = D \frac{[W]_{TH}}{\Lambda^2} \quad (\text{IV.7})$$

avec C_s le coefficient de sources, C_p le coefficient de pertes vers les parois, $D \propto \frac{1}{\sigma} \frac{(kT)^{3/2}}{p}$ (avec σ la section efficace de collision) étant le coefficient de diffusion et Λ la longueur de diffusion (fonction du gradient de densité).

Le temps caractéristique de transport τ_t dans le volume sondé est donné par l'expression suivante:

$$\frac{1}{\tau_t} = - \left(\sum C_p - \sum C_s + \frac{D}{\Lambda^2} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Quand les termes sources peuvent être négligés, par exemple en fin de post-décharge à partir de t_0 , alors $\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{\tau_{pertes}}$ et $[W]_{TH}(t) = [W]_{TH}(t_0) e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_{pertes}}}$ (avec τ_{pertes} le temps caractéristique de pertes).

Les figure IV.22 et IV.23 correspondent à l'évolution temporelle de Φ_{EN} et $\Phi_{TH} + \Phi_{TH,RESIDUELS}$ pour 5 mélanges (0, 20, 40, 60, 80%He), à $z=9 \text{ cm}$, $p=0.4 \text{ Pa}$ et 4 Pa , respectivement.

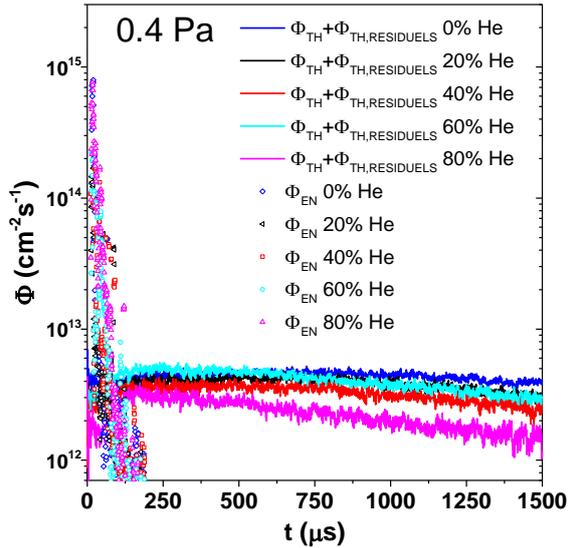


Figure IV.22 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés ($\Phi_{TH}+\Phi_{TH,RESIDUELS}$) mesurés à $z=9$ cm, pour 5 mélanges Ar/He (0, 20, 40, 60, 80%He). $p=0.4$ Pa; $R_0=1.3$ cm; $P_{moy}=20$ W.

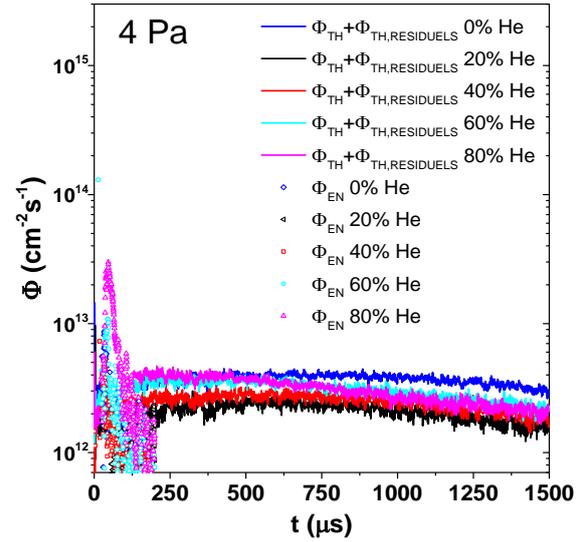


Figure IV.23 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés ($\Phi_{TH}+\Phi_{TH,RESIDUELS}$) mesurés à $z=9$ cm, pour 5 mélanges Ar/He (0, 20, 40, 60, 80%He). $p=4$ Pa; $R_0=1.3$ cm; $P_{moy}=20$ W.

Notons tout d'abord qu'à cette distance ($z=9$ cm), il est encore possible d'observer des atomes EN, en particulier à haut %He pour les deux pressions, ce qui n'était pas le cas en DC.

A cette distance et en fin de post-décharge, les termes sources pouvant être considérés comme extrêmement faibles, et sans effet de température ($T \sim \text{constante} = 350$ K) l'évolution temporelle des TH est par conséquent essentiellement gouvernée par la diffusion et les pertes par collisions. Les temps caractéristiques de pertes (τ_{pertes}) ont donc été déterminés à partir des pentes de l'évolution linéaire de $\ln(\Phi_{TH}+\Phi_{TH,RESIDUELS})$, de 1000 à 1500 μs (figure IV.24). Avec l'augmentation de %He, la chute de τ_{pertes} (transport plus rapide dans le volume sondé) à basse pression peut être logiquement expliquée globalement par l'augmentation du processus de diffusion (D plus grand en He) qui est majoritaire par rapport à la baisse du coefficient de pertes réelles pour le dépôt, c'est-à-dire vers les parois (collisions moins efficaces pour la thermalisation donc z_d augmente, cf. figure I.7). En d'autres termes, cette décroissance de τ_{pertes} avec %He est caractéristique de l'amélioration du transport des atomes pulvérisés. Nous pouvons également observer que τ_{pertes} sont équivalentes aux deux pressions à fort %He. Ce résultat est surprenant, car on s'attendait à ce que le transport des atomes thermalisés soit beaucoup moins rapide à 4 Pa ($D \propto 1/p$). Néanmoins, il semble que cet effet soit compensé par les pertes réelles radiales par collisions qui sont plus importantes à haute pression (z_d plus proche de la cible). Ce phénomène de pertes par collisions est d'ailleurs bien visible à fort %Ar et 4 Pa puisque $\tau_{pertes}(4 \text{ Pa, Ar pur}) = \tau_{pertes}(0.4 \text{ Pa, Ar pur})/4$.

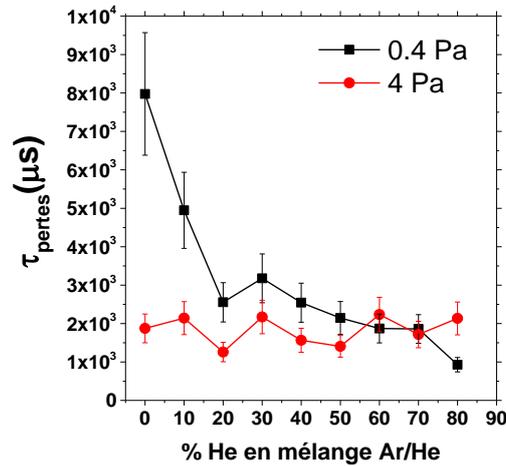


Figure IV.24 Variations de τ_{peries} déterminés à partir des évolutions linéaires de $\ln(\Phi_{TH} + \Phi_{TH,RESIDUELS})$ de 1000 à 1500 μs pour deux pressions $p=0.4 Pa$ et $4 Pa$ de 0 à 80%He, à $z=9 cm$, $R_0=1.3 cm$, $P_{moy}=20 W$.

Nous terminons cette partie avec un exemple de cas proche de la cible ($z=1.3 cm$, figure IV.25 et IV.26) pour illustrer que d'autres effets sont bien observables en début de post-décharge sur l'évolution de Φ_{TH} . Nous pensons bien évidemment à des effets thermiques et pour bien pouvoir les étudier, nous avons choisi de les amplifier en réalisant des séries de mesures à plus hautes puissances.

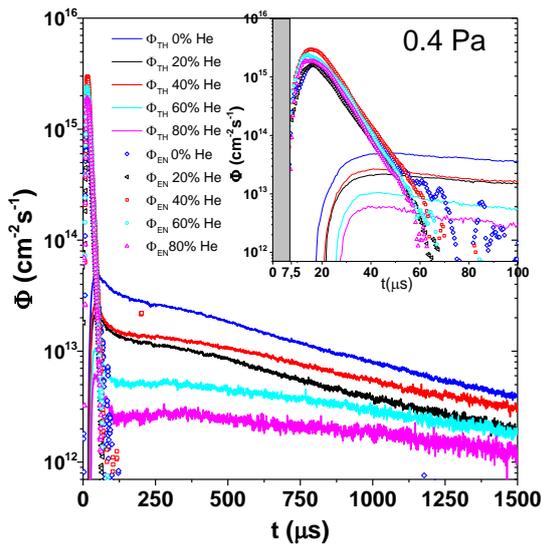


Figure IV.25 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés (Φ_{TH}) mesurés à $z=1.3 cm$, $p=0.4 Pa$, pour 5 mélanges Ar/He (0, 20, 40, 60, 80%He). $R_0=1.3 cm$, $P_{moy}=20 W$.

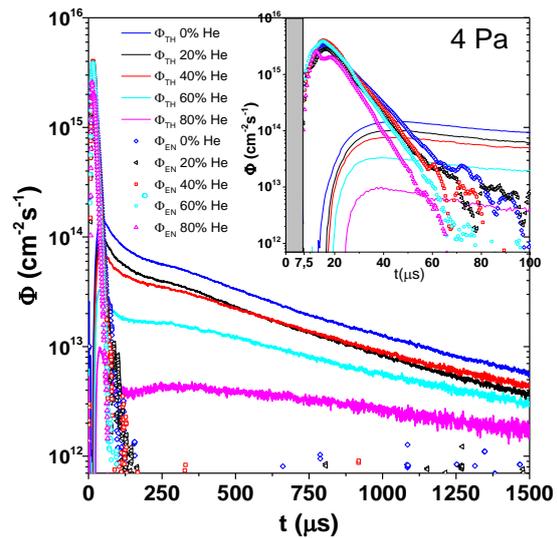


Figure IV.26 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés (Φ_{TH}) mesurés à $z=1.3 cm$, $p=4 Pa$, pour 5 mélanges Ar/He (0, 20, 40, 60, 80%He). $R_0=1.3 cm$, $P_{moy}=20 W$.

IV.3.2 Effet de la puissance moyenne magnétron

Dans cette section, les mesures au plus proche de la cible ont été réalisées à $z=3$ cm pour limiter la perturbation liée à l'émission spontanée du plasma qui est particulièrement intense lorsqu'on augmente la puissance (le plasma s'étale plus loin de la cathode). Rappelons que $T_{on}=10 \mu s$ et $T=1$ ms est le cas 3 de la section IV.1.1. L'un des objectifs étant de corrélérer les FVDF_s avec les vitesses de dépôt, les $\Phi_{TH,RESIDUELS}$ seront tout le temps pris en compte car ils participent aux dépôts (partie $v_z \geq 0$). C'est pourquoi nous ne distinguerons plus Φ_{TH} et $\Phi_{TH,RESIDUELS}$, les deux populations se retrouvant alors dans Φ_{TH} dans cette partie.

Les distributions sont mesurées en Ar pur, pour six valeurs de P_{moy} comprises entre 20 W et 120 W (donc 6 tensions différentes), 2 pressions ($p = 0.4$ et 4 Pa) et 3 distances par rapport à la cible ($z = 3, 5$ et 9 cm). Le coefficient de pulvérisation (cf. figure II.8) varie linéairement de 0.78 à 1.08 atome/ion (soit +39% d'augmentation) dans la gamme de tensions utilisées ($380 \leq U_{décharge} \leq 560$ V). À $p=0.4$ Pa et 4 Pa, les variations de $U_{décharge}$ sont de 414 V (20 W) à 560 V (120 W) et de 380 V (20 W) à 550 V (120 W), respectivement (figure IV.27), ce qui représentent des augmentations de 35% et 47% des valeurs initiales et donc de l'énergie des Ar^+ accélérés dans la gaine.

La variation du courant moyen pendant la décharge ($\langle I_{décharge} \rangle$) y est également indiquée pour avoir une bonne idée des fortes augmentations de la densité électronique avec P_{moy} (comme il n'est pas possible de la mesurer par sonde électrostatique proche de la cible à cause du champ magnétique).

Pour cette étude, le balayage de la diode a été étendu jusqu'à 12 pm (-2 à 10 pm autour de $\lambda_{transition}$) car les atomes sont très énergétiques à haute puissance (jusqu'à ~ 7000 m s⁻¹ ou ~ 45 eV). Nous avons bien entendu vérifié que ce nouveau réglage ne modifiait pas les résultats d'une des courbes de référence qui est enregistrée systématiquement avant chaque début d'expérience afin de vérifier que les conditions plasma ou de la DL n'ont pas varié après chaque série de mesures. Cela afin de pouvoir utiliser la calibration précisée dans la section IV.2 (figure IV.14).

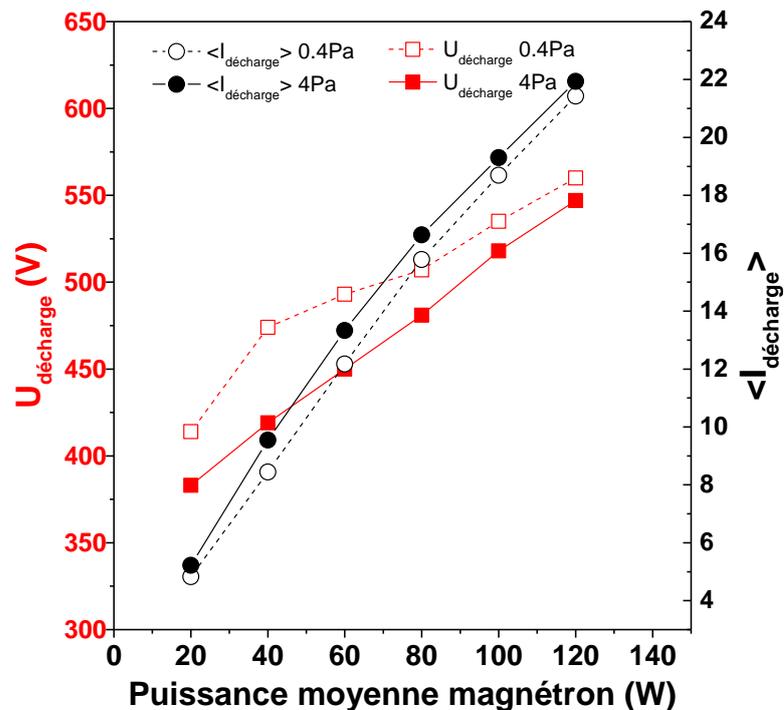


Figure IV.27 Variations de la tension ($U_{\text{décharge}}$) et du courant moyen ($\langle I_{\text{décharge}} \rangle$) de la décharge HiPIMS en fonction de la puissance moyenne magnétron P_{moy} , à $p=0.4$ et 4Pa , Ar pur.

A-Etude du transport proche de la cible ($z=3$ cm). Mise en évidence d'atomes avec un régime de transport intermédiaire entre "ballistique" et "diffusif": les atomes thermalisés avec une vitesse de groupe (TH_{vg}).

La figure IV.28 représente les variations temporelles des FVDF_{TOT} en direction perpendiculaire à la cible, obtenues sur l'axe qui passe par le centre de la piste d'érosion ($R_0=1.3$ cm), en Argon pur, $z=3$ cm, pour 6 P_{moy} (de 20 à 120 W par pas de 20 W) et à $p=0.4$ Pa. L'échelle est identique pour l'ensemble des FVDF_{TOT} avec un maximum de $4 \cdot 10^{12}$ part cm^{-4}s de manière à visualiser directement l'effet de P_{moy} .

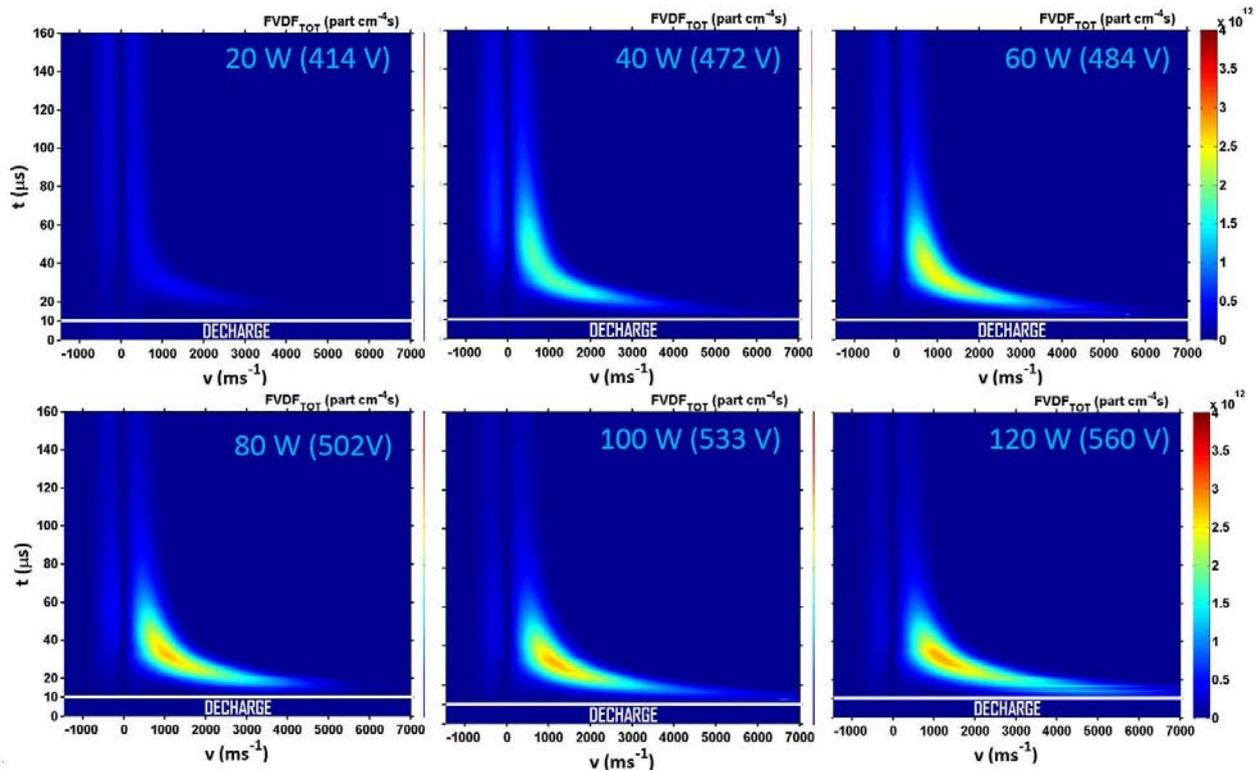
3 cm; 0.4 Pa; $T_{on}/T=10 \mu s/1 ms$ 

Figure IV.28 Variations temporelles de la $FVDF_{TOT}=FVDF_{EN}+FVDF_{TH}$ à $z=3 cm$ pour 6 P_{moy} allant de 20W à 120W correspondant à une tension de décharge allant de 383V à 547V. $p=0.4 Pa$; $R_0=1.3 cm$; Ar pur.

Comme attendu, l'augmentation de P_{moy} engendre un flux d'atomes de plus en plus important et un élargissement progressif (vers les vitesses élevées) des $FVDF_{EN}$ en début de post-décharge. En effet, les augmentations de $\langle I_{décharge} \rangle$ et $U_{décharge}$ impliquent une grande quantité d'atomes pulvérisés à plus haute énergie puisqu'une partie de l'énergie des ions Ar^+ incidents est transférée aux énergies d'éjection des atomes W (cf. chapitre III, section III.3.1).

A partir de ces courbes tracées en 2D et dans le but d'avoir une vue globale de l'ensemble des distributions en vitesses et en énergies de tous les atomes énergétiques ayant traversé le volume sondé, nous avons intégré les $FVDF_{EN}$ et les distributions en énergies des flux (FEDF_flux energy distribution function), de $t = 10 \mu s$ à $160 \mu s$, pour 3 P_{moy} (40, 80 et 120 W) (figures IV.29 et IV.30). Comme nous pouvons le voir, même dans les conditions de mesure les plus extrêmes (120 W/560 V; basse pression à 0.4 Pa), nous avons accès à l'intégralité de la distribution des atomes énergétiques. Avec l'augmentation de la tension, nous observons avec plus de précision que sur la figure IV.28 que les maxima (valeurs les plus probables) et les queues des distributions se décalent progressivement vers les hautes vitesses/énergies. Ce phénomène de croissance de l'énergie d'éjection avec $U_{décharge}$ sera étudié finement dans la partie C.

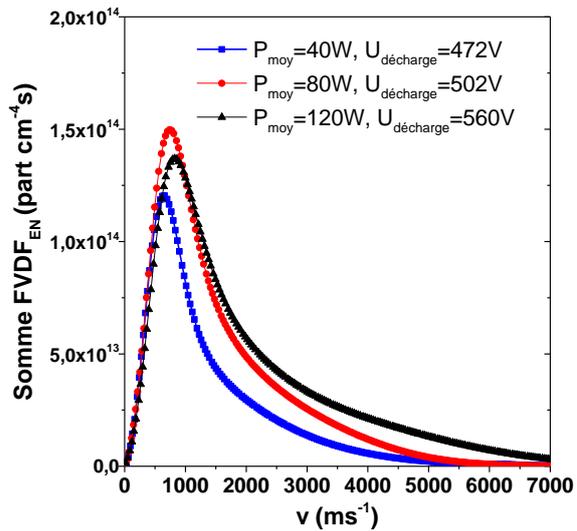


Figure IV.29 Intégration des FVDF_{EN} mesurées de $t=10$ à $160 \mu\text{s}$. $z=3 \text{ cm}$; $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur

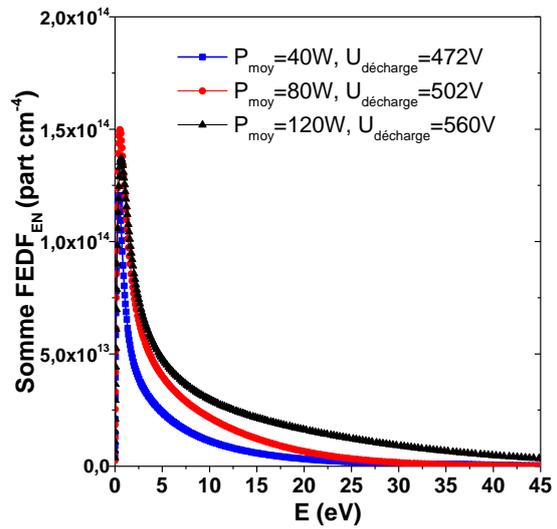


Figure IV.30 Intégration des FEDF_{EN} mesurées de $t = 10$ à $160 \mu\text{s}$. $z=3 \text{ cm}$; $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur

Pour une caractérisation plus précise des deux populations d'atomes, les évolutions temporelles des flux dirigés vers le substrat Φ_{EN} et Φ_{TH} sont tracées sur la figure IV.31.

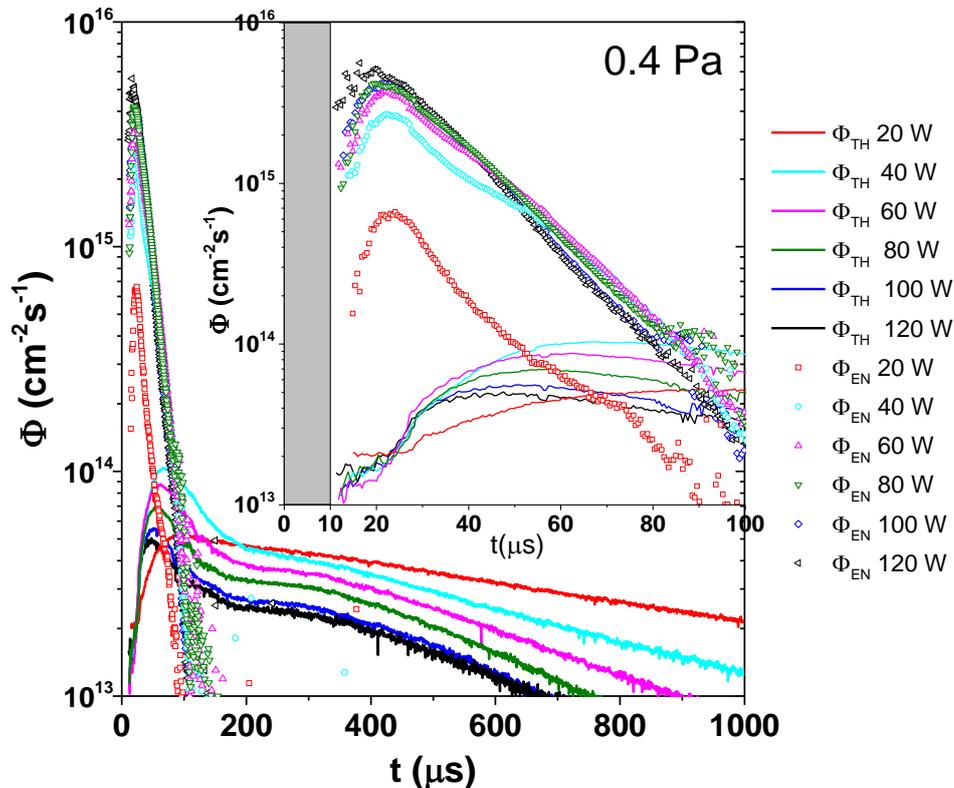


Figure IV.31 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés (Φ_{TH}) mesurés à $z=3 \text{ cm}$, pour 6 puissances moyenne magnétron (20 W à 120 W par pas de 20W). $p=0.4 \text{ Pa}$; $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur.

Tout d'abord, le comportement des Φ_{TH} sera étudié en détails dans la partie E. Ensuite, nous voyons que la puissance magnétron ne semble pas changer les conditions de transport des atomes les plus énergétiques. En effet, les pentes de l'évolution linéaire de $\ln(\Phi_{EN})$ caractérisant les pertes sont quasi-parallèles avec au début un temps caractéristique de transport $\tau_t \sim 33 \mu s$. Néanmoins on peut remarquer sur l'encart de la figure, une rupture de pente à 20, 40 et 60 W, pour $t \geq 40 \mu s$. Afin de la confirmer, nous avons mesuré les $FVDF_{TOT}$ à 4 Pa (figure IV.32) et déterminé les Φ_{EN} (figure IV.33).

Nous observons très clairement que ce phénomène est amplifié et bien visible pour toutes les puissances à 4 Pa et laisse apparaître, sans trop de doute, l'existence de deux populations d'atomes anisotropes, la première étant les atomes EN et la deuxième restant à définir.

3 cm; 4Pa; $T_{on}/T=10 \mu s/ 1 ms$

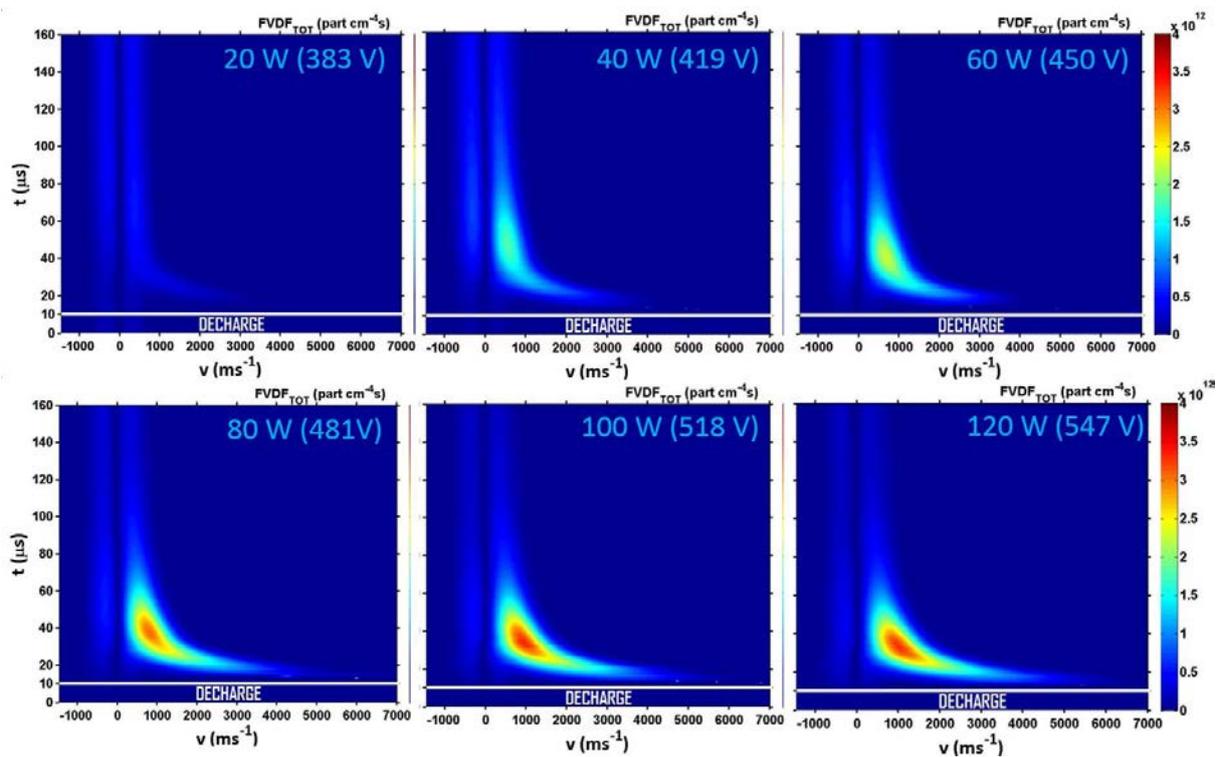


Figure IV.32 Variations temporelles de la $FVDF_{TOT}=FVDF_{EN}+FVDF_{TH}$ à $z=3 cm$ pour 6 P_{moy} allant de 20 W à 120 W correspondant à une tension de décharge allant de 383 V à 547 V. $p=4 Pa$; $R_0=1.3 cm$; Ar pur.

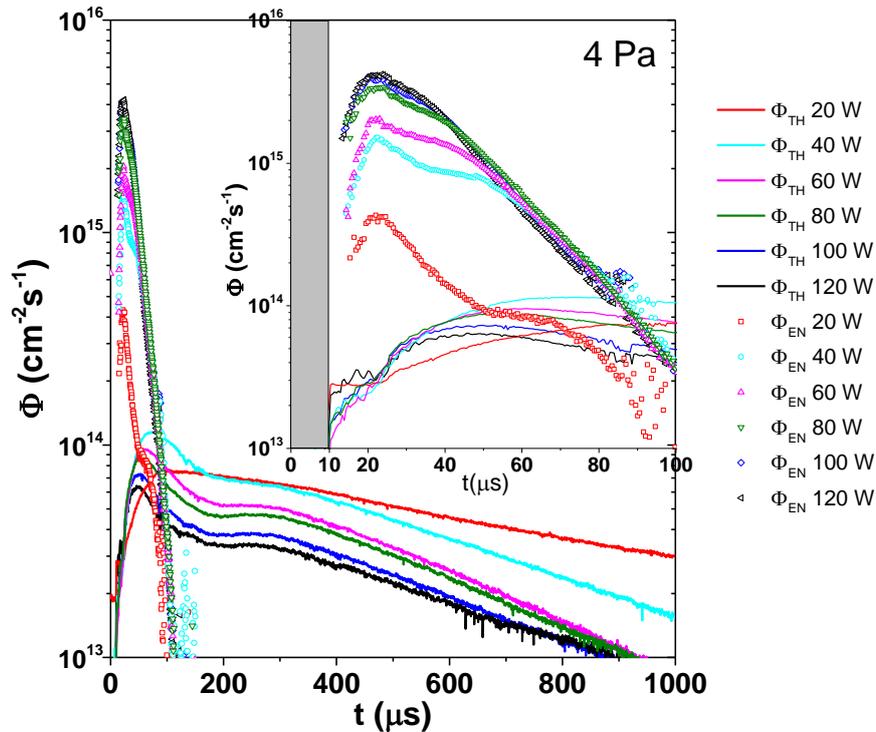


Figure IV.33 Evolutions temporelles des flux des atomes énergétiques (Φ_{EN}) et thermalisés (Φ_{TH}) mesurés à $z=3$ cm pour 6 puissances moyenne magnétron (20 W à 120 W par pas de 20 W). $p=4$ Pa; $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

Afin d'avancer dans l'interprétation de cette nouvelle population, nous avons calculé les évolutions temporelles de l'énergie cinétique moyenne $\langle E_z \rangle$ aux deux pressions (figures IV.34 et IV.35). La décroissance rapide de $\langle E_z \rangle$ (d'une dizaine d'eV à ~ 0.3 eV) entre 8 et 40 μ s correspond à un régime de transport rapide caractéristique des atomes énergétiques traversant le volume sondé. Nous observons un changement bien marqué à $t=40-50$ μ s et il coïncide avec l'apparition de la deuxième population d'atomes anisotropes. À ce stade, nous pouvons donc conclure qu'une deuxième population d'atomes ayant une distribution en vitesses anisotropes semble coexister avec les atomes EN au début de la post-décharge. Nous supposons que cette population est quasi-thermalisée car les énergies de ces atomes sont proches de celles des atomes thermalisés ($\sim 0.3-0.05$ eV) et leur maximum en flux ou densité apparaissent à des temps comparables à ceux des atomes TH nouvellement formés (quand tous les atomes EN sont déjà passés dans le volume sondé). Néanmoins, τ_i est plus important pour les atomes quasi-thermalisés que pour les TH car ils passent plus vite dans le volume sondé à cause d'une vitesse de groupe, et sont rapidement perdus en alimentant la population des TH. En effet, ce sont probablement des atomes qui ne sont pas encore complètement thermalisés auxquels il manque une ou deux collisions pour avoir une distribution en vitesse complètement isotrope (autour de

$v_z=0$). Cette population a un régime de transport intermédiaire entre les régimes balistique et diffusif, et se rapproche fortement de ce dernier. C'est pourquoi nous l'avons appelé "TH_{vg}" (atomes thermalisés ayant une vitesse d'ensemble ou de groupe "vg" et s'éloignant de la cible). La section suivante va donc expliquer la procédure pour extraire cette population TH_{vg} de celle des atomes EN.

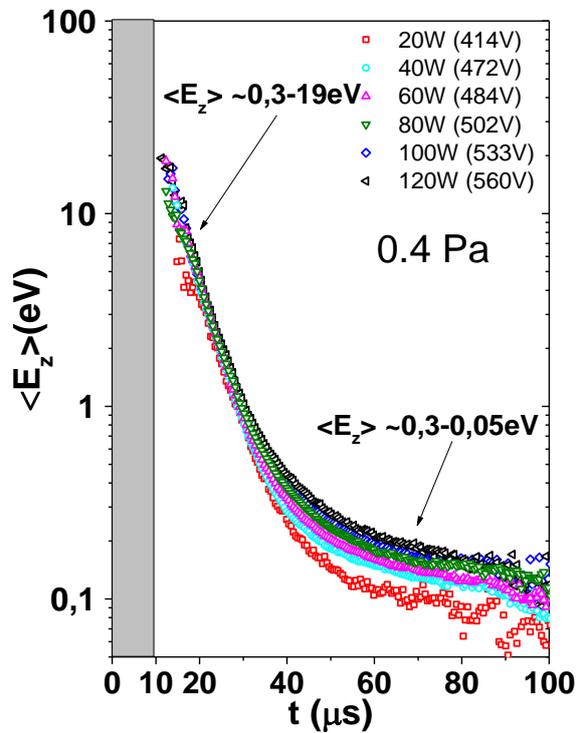


Figure IV.34 Evolutions temporelles de l'énergie cinétique moyenne $\langle E_z \rangle$ (eV) des atomes anisotropes à $z=3$ cm, $p=0.4$ Pa, pour 6 puissances moyenne magnétron (20 W à 120 W par pas de 20 W); $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

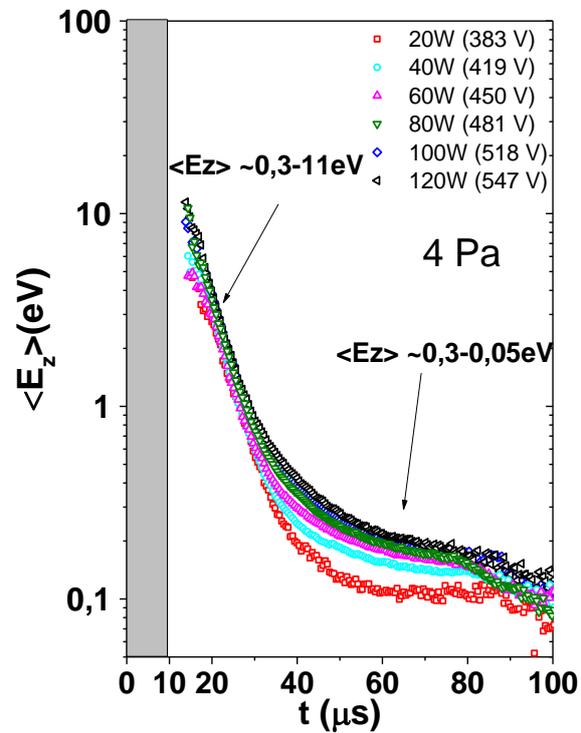


Figure IV.35 Evolutions temporelles de l'énergie cinétique moyenne $\langle E_z \rangle$ (eV) des atomes anisotropes à $z=3$ cm, $p=4$ Pa, pour 6 puissances moyenne magnétron (20 W à 120 W par pas de 20 W); $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

B-Etude du transport le long de l'axe magnétron ($z=3$ à 9 cm). Dissociation des populations d'atomes anisotropes énergétiques (EN) et TH_{vg}.

Nous avons mis en évidence précédemment l'existence de deux populations d'atomes anisotropes, les atomes énergétiques EN et les atomes thermalisés avec une vitesse de groupe TH_{vg}. Afin de pouvoir étudier le comportement de ces populations avec celui des atomes parfaitement thermalisés TH (vitesses isotropes), nous nous intéressons maintenant aux mesures réalisées à 2 autres distances z (5 et 9 cm).

Afin de confirmer que les effets observés ne sont pas liés au traitement des données ou de peuplement du métastable, la figure IV.36 montre les variations temporelles de $t=0$ à $160 \mu\text{s}$ des signaux TR-TDLIF bruts (maxima des échelles indiqués sur chacun des tracés 2D) pour trois distances ($z=3, 5$ et 9 cm), trois différentes puissances ($P_{\text{moy}}=40, 80$ et 120 W), en Argon pur et à 0.4 Pa , à partir desquels les variations temporelles des $\text{FVDF}_{\text{TOT}} = \text{FVDF}_{\text{EN}} + \text{FVDF}_{\text{THvg}} + \text{FVDF}_{\text{TH}}$ sont déterminées et tracées sur la figure IV.37.

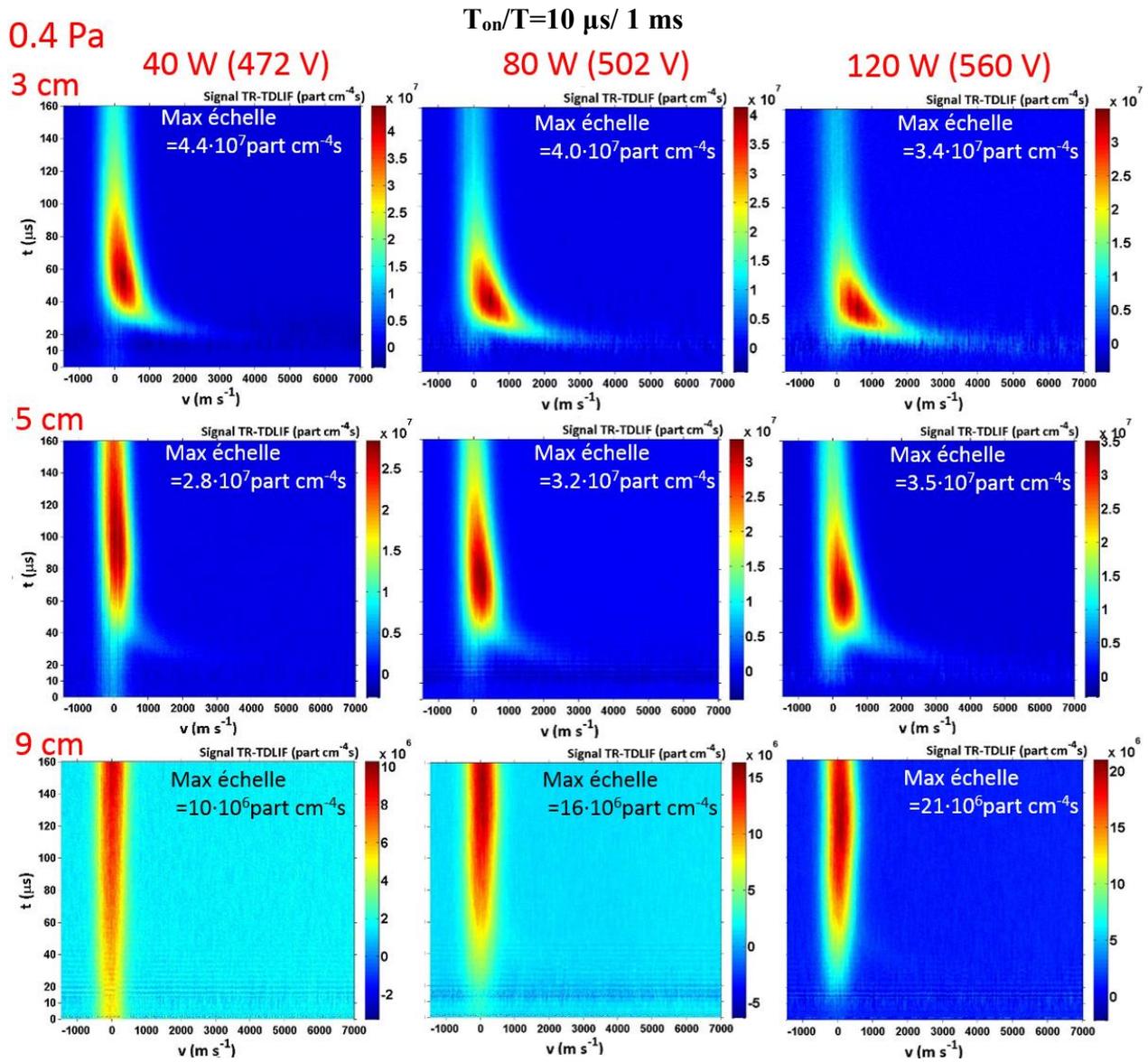


Figure IV.36 Variations temporelles ($t=0$ à $160 \mu\text{s}$) et spatiales ($z=3, 5, 9 \text{ cm}$) des signaux TR-TDLIF bruts en direction perpendiculaire à la cible. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3 \text{ cm}$, Argon pur, $p=0.4 \text{ Pa}$.

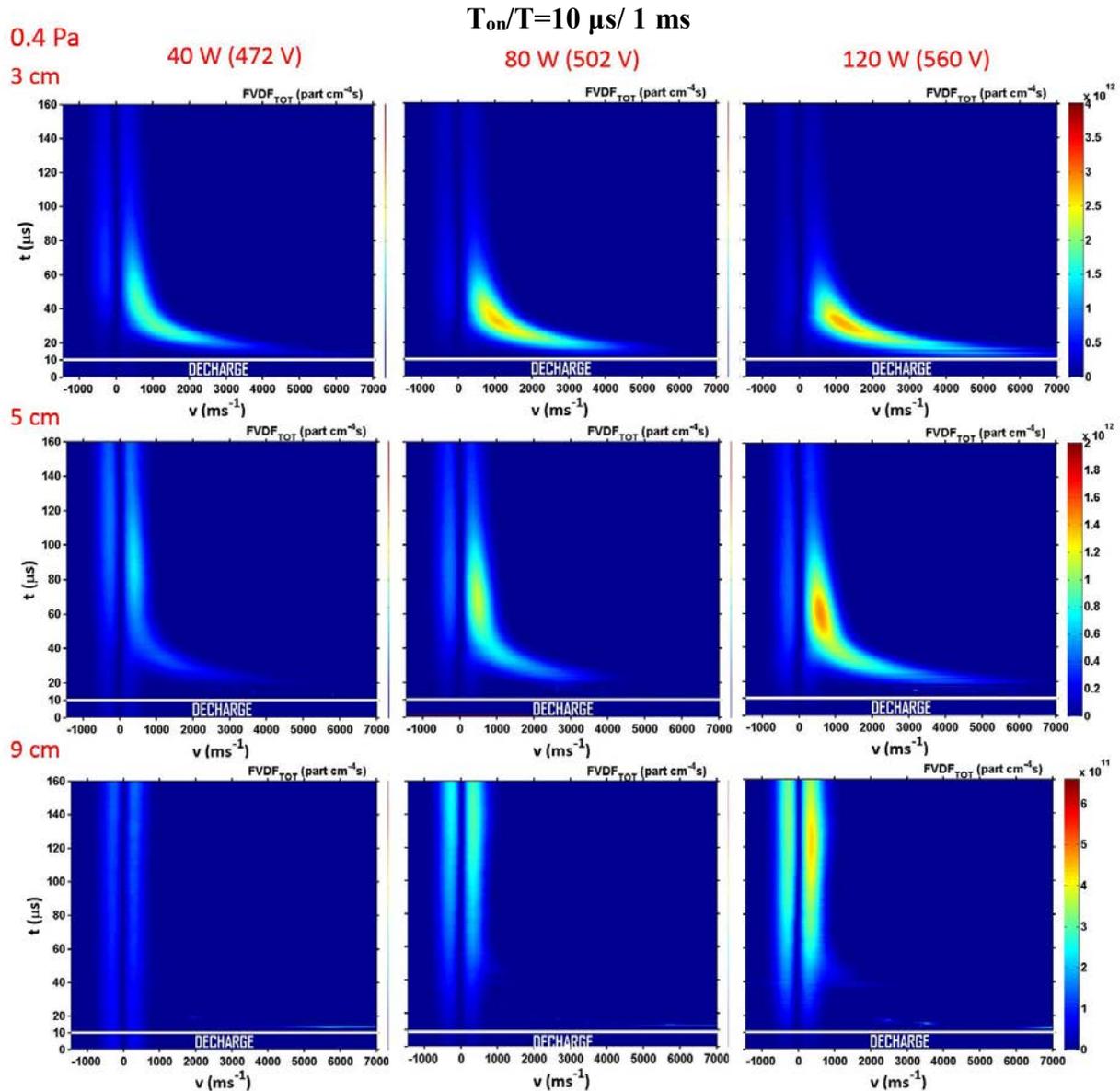


Figure IV.37 Variations temporelles ($t=0$ à $160 \mu\text{s}$) et spatiales ($z=3, 5, 9 \text{ cm}$) des $FVDF_{TOT}$ en direction perpendiculaire à la cible. $R_0=1.3 \text{ cm}$, Argon pur, $p=0.4 \text{ Pa}$.

Les échelles utilisées pour les $FVDF_{TOT}$ sont identiques pour une même distance et pondérées par un même facteur de multiplication entre les distances de manière à faciliter la lisibilité (maxima de $4 \cdot 10^{12} \text{ part cm}^{-4}\text{s}$ à $z=3 \text{ cm}$, $2 \cdot 10^{12} \text{ part cm}^{-4}\text{s}$ à $z=5 \text{ cm}$, $7 \cdot 10^{11} \text{ part cm}^{-4}\text{s}$ à $z=9 \text{ cm}$).

Au plus proche de la cible ($z=3 \text{ cm}$), quel que soit P_{moy} , le flux des atomes EN domine largement et logiquement le flux des atomes TH en début de post-décharge. On voit que ça tend à s'équilibrer à $z=5 \text{ cm}$ à basse puissance (40 W). A $z=9 \text{ cm}$ et basse puissance (40 W), la $FVDF_{TOT}$ est symétrique, ce qui indique que la majorité des atomes détectés est parfaitement thermalisés autour de $v=0$ (distribution isotrope). Cela s'explique bien entendu par la sélection angulaire et par le processus de thermalisation. En effet, la sélection angulaire est de plus en plus fine lorsqu'on s'éloigne de la cible (diminution de l'angle solide entre le racetrack et le volume sondé), donc de moins en moins d'atomes énergétiques sont détectables.

L'établissement du régime thermalisé dépend de z puisque c 'est le produit "pression \times distance" qui compte. Plus le produit "pression \times distance" croît, plus la conversion EN vers TH est efficace.

Concernant la population des atomes TH_{vg} , nous l'identifions encore mieux sur les représentations 2D des signaux TR-TDLIF bruts (figure IV.36) et des $FVDF_{TOT}$ (figure IV.37) à $z=5$ et 9 cm (asymétrie après le passage des EN). La population $FVDF_{EN}$ ayant traversée le volume sondé depuis quelques dizaines de microsecondes, cette asymétrie met bien en évidence la superposition des distributions $FVDF_{TH}$ et $FVDF_{THvg}$ à $z=9$ cm.

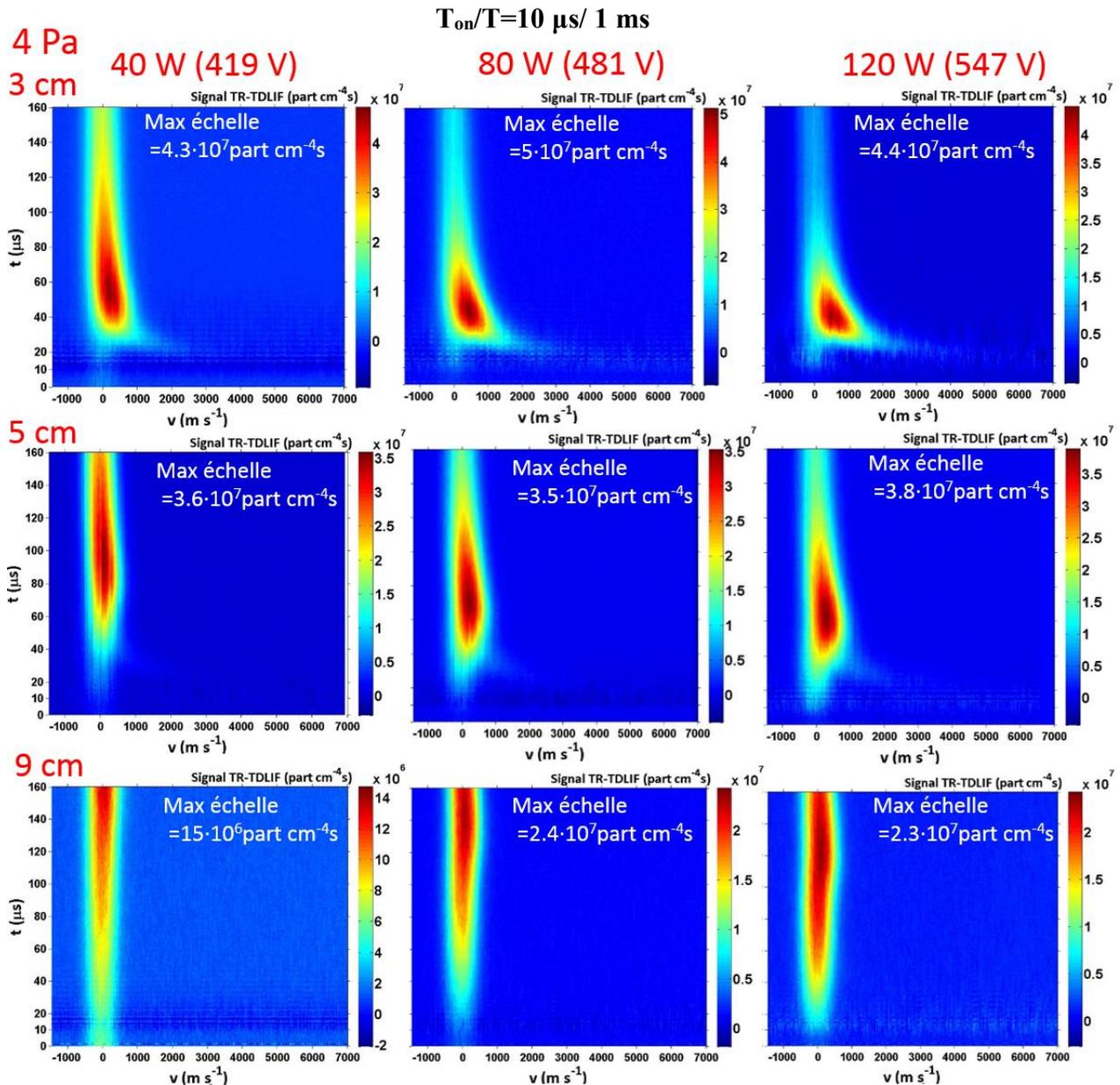


Figure IV.38 Variations temporelles ($t=0$ à $160 \mu s$) et spatiales ($z=3, 5, 9$ cm) des signaux TR-TDLIF bruts en direction perpendiculaire à la cible. L'échelle des vitesses est centrée sur le maximum de la population des atomes thermalisés de l'isotope ^{183}W . $R_0=1.3$ cm, Argon pur, $p=4$ Pa.

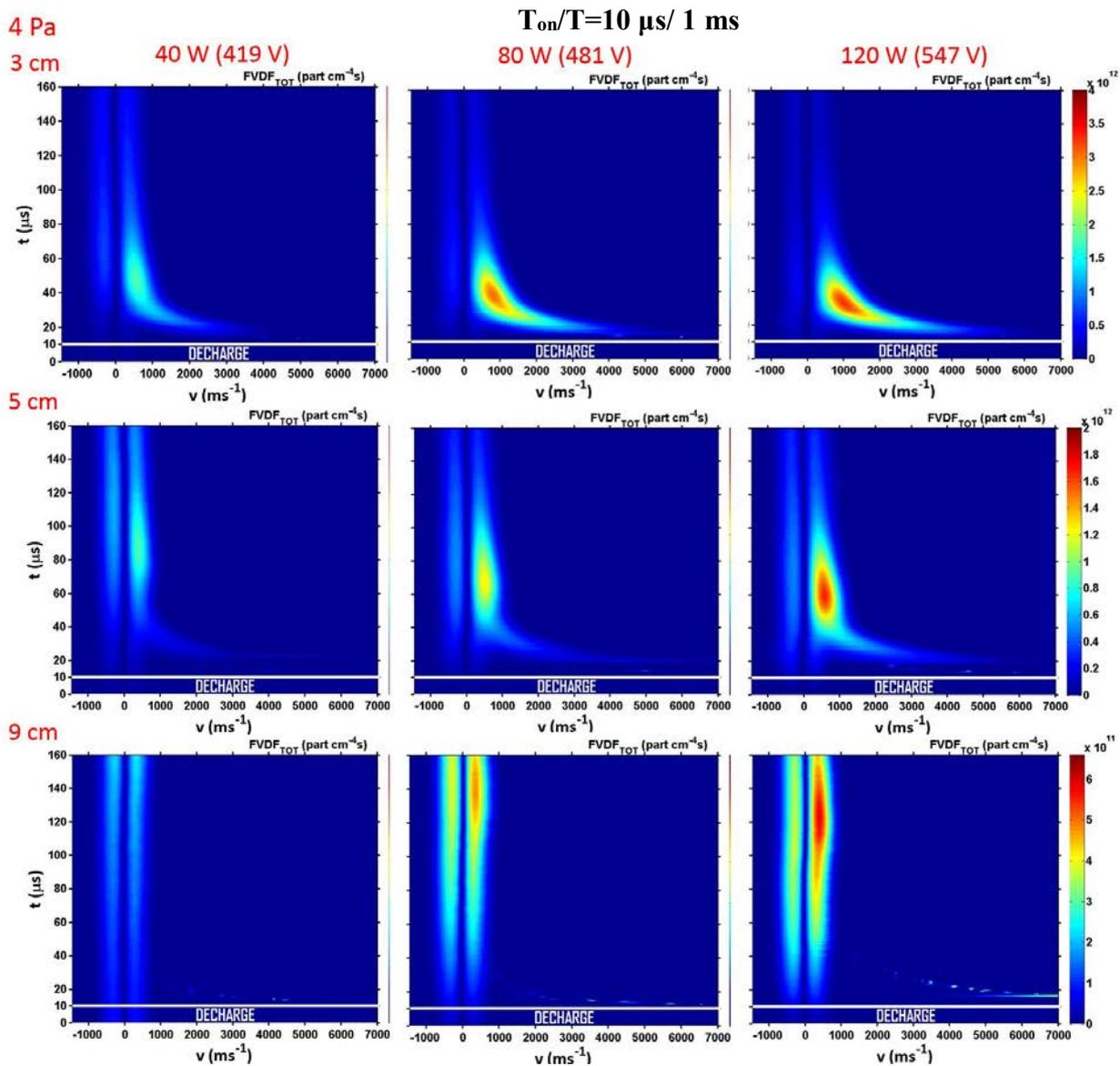


Figure IV.39 Variations temporelles ($t=0$ à $160 \mu\text{s}$) et spatiales ($z=3, 5, 9 \text{ cm}$) des $FVDF_{TOT}$ en direction perpendiculaire à la cible, $R=1.3 \text{ cm}$, Argon pur, $p=4 \text{ Pa}$.

Nous venons de voir l'effet de l'augmentation du produit "pression \times distance" grâce à la distance z , augmentons encore ce produit avec la pression (4 Pa; figure IV.38 et IV.39 représentant les signaux TR-TDLIF bruts et les $FVDF_{TOT}$, respectivement). Les échelles utilisées pour les $FVDF_{TOT}$ des deux pressions sont identiques. Sans détailler précisément les proportions des différentes populations, ce qui sera fait dans la partie D, en comparant les figures IV.37 et IV.39, par exemple à $z=9 \text{ cm}$, nous pouvons déjà bien voir l'effet des collisions. La proportion d'atomes TH (partie $v_z < 0$) est bien entendu plus grande à 4 Pa, et la partie asymétrique ($v_z > 0$) caractéristique des TH_{vg} est également plus prononcée.

Focalisons nous sur les populations EN et TH_{vg} qui ont été, jusqu'à maintenant, ajustées mathématiquement par un seul groupe de 4 gaussiennes. Les figures IV.40 et IV.41 correspondent aux évolutions temporelles de $[W]_{EN}+[W]_{THvg}$ et $\Phi_{EN}+\Phi_{THvg}$, respectivement, à 3, 5 et 9 cm, $P_{moy}=120$ W et pour les deux pressions.

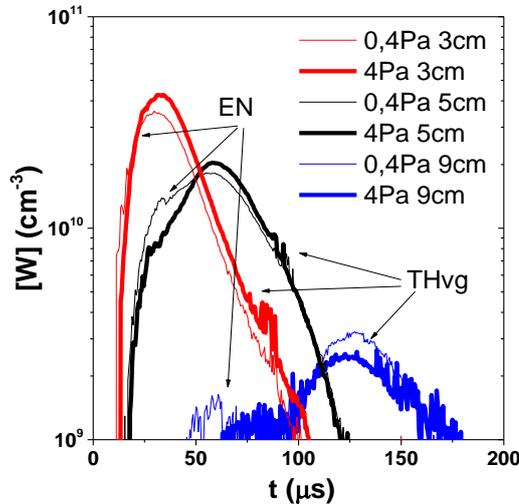


Figure IV.40 Variations temporelles de $[W]_{EN}+[W]_{THvg}$, à 3, 5 et 9 cm, $P_{moy}=120$ W, $p=0.4$ (traits fins) et 4 Pa (traits épais).

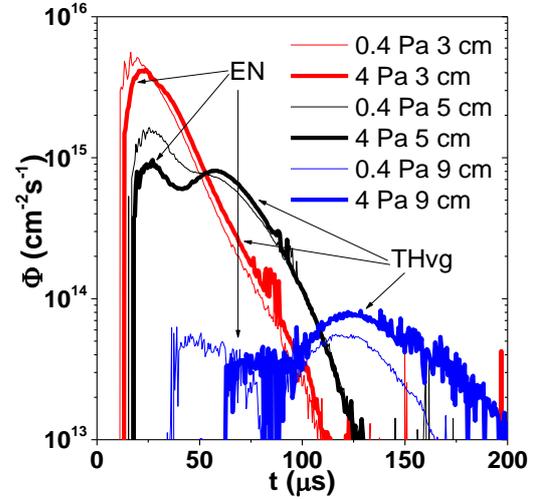


Figure IV.41 Variations temporelles de $\Phi_{EN}+\Phi_{THvg}$, à 3, 5 et 9 cm, $P_{moy}=120$ W, $p=0.4$ (traits fins) et 4 Pa (traits épais).

En s'éloignant de la cible (à $z=5$ et 9 cm), nous distinguons très clairement les deux contributions sur l'évolution temporelle des densités et encore mieux sur celle des flux. Le premier pic correspond aux atomes EN et le deuxième aux atomes TH_{vg}.

Nous décrivons maintenant la procédure pour les séparer même dans le cas très défavorable à $z=3$ cm. A partir de l'équation IV.6, c'est-à-dire toujours en ne considérant que des termes et sources linéaires, on en déduit:

$$[W]_{THvg}(t) = A \left[\overbrace{1 - e^{-C_{p1}(t-t_{01})}}^{\text{montée}} \right] \text{ ou } A \left[\overbrace{e^{-C_{p2}(t-t_{02})}}^{\text{descente}} \right] \quad (\text{IV.9})$$

avec $A(1 - e^{-C_{p1}(t_{02}-t_{01})})$ étant la valeur maximale des TH_{vg} à $t=t_{02}$, C_{p1} le coefficient de perte pendant la montée, C_{p2} celui pendant la descente, t_{01} et t_{02} les temps initiaux des fonctions "montée" et "descente", respectivement. C_{p1} et C_{p2} peuvent être différents car comme nous le

verrons dans la section E, la température peut varier considérablement dans cet intervalle de temps.

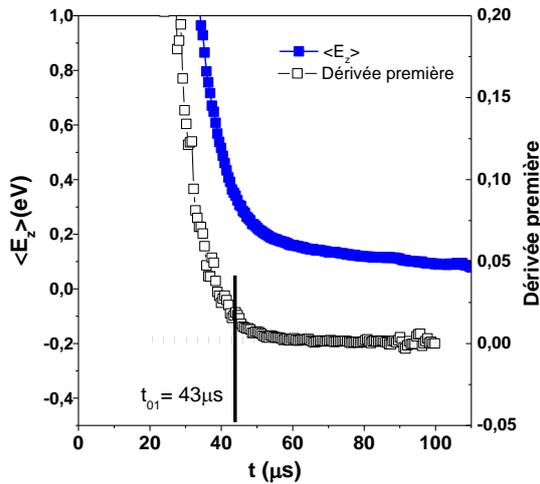


Figure IV.42 Evolution temporelle de $\langle E_z \rangle$ à $z=5\text{ cm}$, $P_{\text{moy}}=120\text{ W}$, $p=0.4\text{ Pa}$.

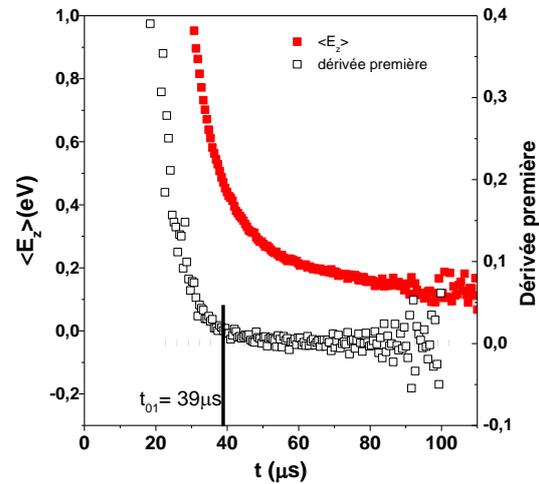


Figure IV.43 Evolution temporelle de $\langle E_z \rangle$ à $z=3\text{ cm}$, $P_{\text{moy}}=120\text{ W}$, $p=0.4\text{ Pa}$.

Dans les cas simples ($z \geq 5\text{ cm}$), il est possible de facilement distinguer les deux populations et par conséquent d'extraire de la courbe globale la partie correspondante aux atomes TH_{vg} . Dans des cas plus compliqués comme par exemple à $z=3\text{ cm}$, il y a sans doute des TH_{vg} mais en plus faible quantité et fortement convolués avec la distribution des atomes EN qui est importante. Dans le but de déterminer le temps t_{01} à partir duquel la population des atomes TH_{vg} apparait (même dans les conditions difficiles), nous avons choisi de calculer la dérivée première de l'évolution temporelle de $\langle E_z \rangle$. Les figures IV.42 ($z=5\text{ cm}$) et IV.43 ($z=3\text{ cm}$) illustrent les variations temporelle de $\langle E_z \rangle$ à $P_{\text{moy}}=120\text{ W}$ et 0.4 Pa , et leur dérivée première. $\langle E_z \rangle$ varie rapidement au passage des atomes EN et très faiblement pour les TH_{vg} . Par conséquent, le temps t_{01} correspondrait au moment où la dérivée première est quasi-nulle. En effet, nous pouvons remarquer que le temps $t_{01} \sim 43\text{ μs}$ de la figure IV.42 coïncide plutôt bien avec le début de l'apparition des TH_{vg} sur la figure IV.44. Cela permet de valider la méthode pour dissocier les deux populations et donc de fixer $t_{01}=39\text{ μs}$ à 3 cm d'après la figure IV.43, ce qui était très difficile sur la figure IV.40. Avec cette procédure, un exemple de d'ajustement est donc montrée sur la figure IV.44, où nous pouvons estimer la population TH_{vg} (pointillés) et la population EN (en soustrayant les ajustements des TH_{vg}).

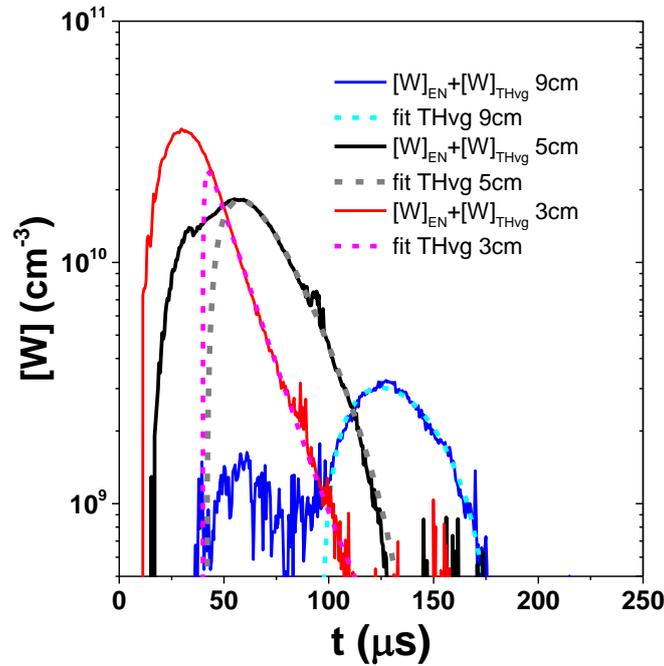


Figure IV.44 Variation temporelle de $[W]_{EN}+[W]_{THvg}$ à 3, 5 et 9 cm, $P_{moy}=120W$, $p=0.4 Pa$.

Remarque :

La vitesse de groupe des atomes TH_{vg} ($vg \sim 750 \text{ m s}^{-1}$) est indépendante de la position z , et de la pression puisque les maxima en densité (figure IV.40) et en flux (figure IV.41) apparaissent aux mêmes temps à 0.4 et 4 Pa (cas 3, section IV.1.1). De plus, ces temps caractéristiques des maxima correspondent à ceux des TH (autour de $50 \mu\text{s}$ pour les deux pressions à $z=3 \text{ cm}$ sur les figures IV.31 et IV.33). Pour ces derniers, nous voyons donc qu'ils sont également peu influencés par les conditions de collisions (même dans l'étude en fonction du mélange, figures IV.25 et IV.26). Ce lien entre les TH_{vg} et les TH est plutôt logique car les premiers TH sont des TH_{vg} qui viennent de subir une à deux collisions supplémentaires (la destruction des TH_{vg} alimente la population des TH). Ils sont donc les premiers détectés dans le volume sondé car les atomes pulvérisés qui n'ont pas subi suffisamment de collisions restent des EN et ceux qui en ont subi beaucoup sont thermalisés plus loin du volume sondé et mettent donc beaucoup plus de temps pour arriver, sachant qu'ils n'ont pas cette vitesse de groupe. Par contre, que ces temps caractéristiques soient indépendants des conditions de collisions peut paraître plus surprenant. En fait, les TH_{vg} détectés dans un volume sondé (et les premiers TH) sont des atomes pulvérisés qui ont subi en moyenne le même nombre de collisions avec les atomes d'Argon (les collisions avec l'Hélium étant beaucoup moins efficaces), quelle que soit la distance z (donc $vg(z) \approx \text{constante}$), quel que soit le mélange Ar/He et quelle que soit la pression. En conclusion, les conditions de collisions peuvent influencer la quantité de TH_{vg}

détectée (et l'amplitude des maxima des TH bien entendu) mais peu la vitesse de transport de ceux (TH_{vg} et premiers TH) qui sont arrivés jusqu'aux volumes sondés. Notons que ce résultat remarquable a pu être mis en évidence avec les atomes W car ils sont suffisamment lourds (par rapport aux atomes d'Argon) pour garder un caractère directif de leurs trajectoires (autour de v_g) jusqu'à la thermalisation complète (autour de $v_z=0$).

C-Energie cinétique moyenne globale obtenue sur une période HiPIMS des atomes EN

Les deux populations d'atomes anisotropes que nous avons appelés EN et TH_{vg} peuvent maintenant être dissociées. L'énergie cinétique moyenne globale, nommée $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy}$ correspond à $\langle E_z \rangle_{EN}$ (cf. équation II.18) moyennée sur une période HiPIMS.

Nous avons cherché à étudier l'influence de la tension sur la variation de $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy}$ pour les atomes EN seuls (équation IV.10, figure IV.45). L'ensemble des conditions à $z=3$ et 5 cm (6 tensions et 2 pressions) sont représentés. $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy}$ n'est pas déterminée à $z=9$ cm car peu d'énergétiques subsistent (voir figure IV.40) ce qui implique une incertitude trop importante.

$$\langle E_z \rangle_{EN}^{moy} = \frac{1}{t_{01} - t_1} \int_{t_1}^{t_{01}} \langle E_z \rangle_{EN} dt \quad (IV.10)$$

Avec t_1 le temps correspondant à l'arrivée des premiers EN dans le volume sondé, t_{01} le temps correspondant à l'arrivée des TH_{vg} (dérivée première ~ 0 , voir section précédente).

A $z=3$ cm et $p=0.4$ Pa, l'énergie des atomes se transportant de manière balistique (EN) augmente linéairement avec la tension suivant la relation $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy} \propto 1.5U_{décharge}$. De plus, la quantité d'énergie transmise par les ions Ar^+ (accélérés dans la gaine cathodique avec une énergie de l'ordre de la tension en régime non collisionnel) aux atomes pulvérisés est $\sim 0.4\%$ à $414V$ et $\sim 0.9\%$ à $560V$ dans nos conditions (le reste étant transféré à la cible principalement sous forme d'énergie thermique).

L'effet des collisions entre les atomes W et Ar semble limité car la différence $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy}$ pour les deux distances à 0.4 et 4 Pa est relativement faible. Pour expliquer cette observation il est nécessaire d'avoir recours à des modèles permettant de simuler le transport (cf. section I.4) et par conséquent, nous ne nous attardons pas sur cette observation.

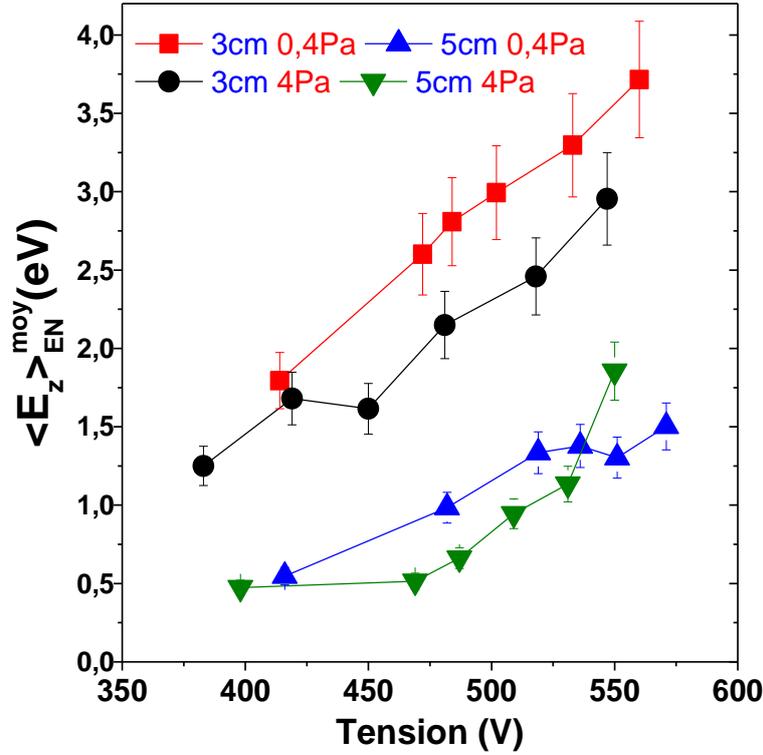


Figure IV.45 Variation de $\langle E_z \rangle_{EN}^{moy}$ en fonction de la tension à 3, 5 cm, $p=0.4$ Pa et 4 Pa, $P_{moy}=120W$; Ar pur.

D-Calculs des flux intégrés sur une période HiPIMS. Corrélation avec l'épaisseur des couches minces déposées.

Comme nous avons procédé dans l'étude en fonction du mélange, nous vérifions que la mesure sur le niveau métastable est bien représentative des atomes pulvérisés. Pour cela nous allons considérer les flux intégrés et dirigés vers le substrat ($v_z \geq 0$) de chacune des populations à savoir, les atomes énergétiques (Φ_{EN}^{int}) (équation IV.2), les atomes thermalisés (Φ_{TH}^{int}) (équation IV.3) et les atomes thermalisés avec une vitesse de groupe (Φ_{THvg}^{int}) (équation IV.11) pendant une période HiPIMS ($T=1$ ms). La somme des trois populations correspond au flux total ($v_z \geq 0$) des atomes $\Phi_{DIR Tot}^{int}$ (équation IV.12) traversant le volume sondé au cours d'une période HiPIMS.

$$\Phi_{THvg}^{int} = \int_{t=0}^{t=1ms} \Phi_{THvg} dt \quad (IV.11)$$

$$\Phi_{DIR Tot}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{TH}^{int} + \Phi_{THvg}^{int} \quad (IV.12)$$

La figure IV.46 représente les flux totaux ($\Phi_{\text{DIR Tot}}^{\text{int}} = \Phi_{\text{EN}}^{\text{int}} + \Phi_{\text{TH}}^{\text{int}} + \Phi_{\text{THvg}}^{\text{int}}$) et les vitesses de dépôt (MEB) mesurés à $z=5$ et 9 cm, $p=0.4$ et 4 Pa, en fonction de P_{moy} . Pour les deux pressions, avec l'augmentation de la puissance moyenne magnétron, les différents $\Phi_{\text{DIR Tot}}^{\text{int}}$ mesurés par diode laser indiquent un bon accord avec les vitesses de dépôt, en termes de comportements en fonction de P_{moy} et de z . Cette étape confirme que la mesure sur le niveau métastable de W est bien représentative de la quantité d'atomes neutres et ionisés déposée en HiPIMS et que la cinétique des trois populations d'atomes est bien réelle.

De plus, on aurait pu s'attendre à ce que le rapport W^+/W augmente avec P_{moy} , ce qui se manifesterait par une divergence importante entre les évolutions des courbes des dépôts et des flux. Ce n'est pas le cas ici. Par conséquent, la proportion atomes neutres/ions déposée ne varie pas sensiblement avec l'augmentation de la puissance (résultat très spécifique au W et à nos conditions). Il est connu de la littérature que le degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée peut être supérieur à 50% [Christie 2005, Vlček 2004]. En conséquence, s'il a peu d'atomes neutres, même en multipliant P_{moy} par un facteur 6, l'ionisation ne sera pas plus significative. Le rapport des maxima d'intensité I_{max} des raies d'émission correspondant à $W^+(434 \text{ nm})$ et $W(407 \text{ nm})$ qui est représenté sur la figure IV.47 semble conforter ce raisonnement. Même si ces résultats sont à prendre avec des précautions, on peut constater que le rapport $I_{\text{max}}(W^+)/I_{\text{max}}(W)$ varie relativement peu. Une forte influence de P_{moy} sur la quantité d'ionisation de la vapeur pulvérisée, par exemple proportionnelle à P_{moy} montrerait une augmentation importante de W^+/W entre 60 et 120 W, ce qui n'est pas le cas.

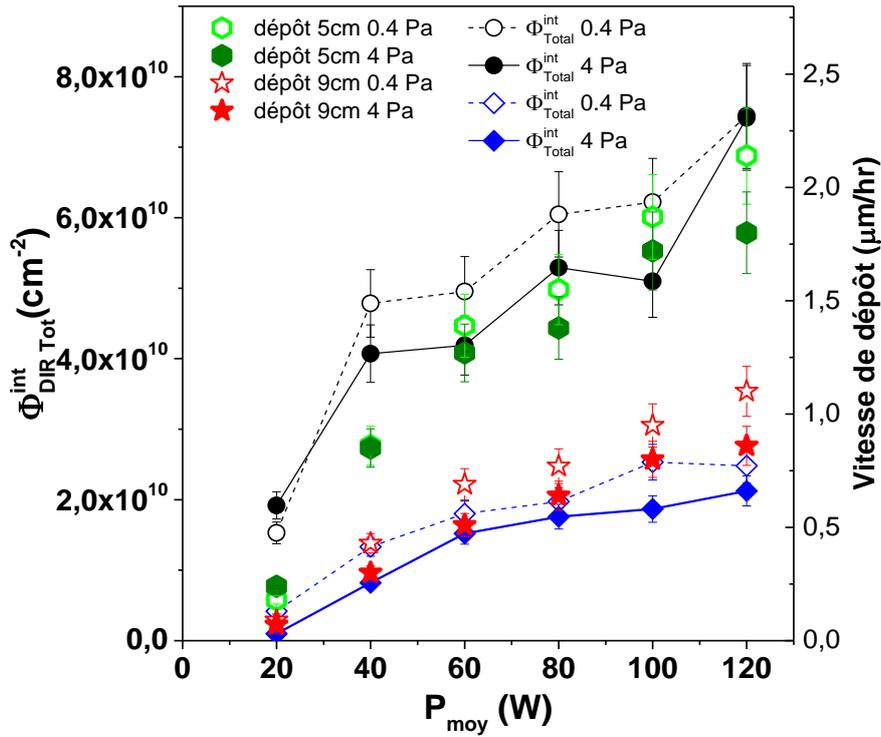


Figure IV.46 Evolutions des flux totaux intégrés ($\Phi_{DIR Tot}^{int} = \Phi_{EN}^{int} + \Phi_{TH}^{int} + \Phi_{THvg}^{int}$) des atomes neutres W à l'état métastable et de la vitesse de dépôt de W (MEB) à $z=5$ et 9 cm, $p=0.4$ et 4 Pa en fonction de la puissance moyenne magnétron. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

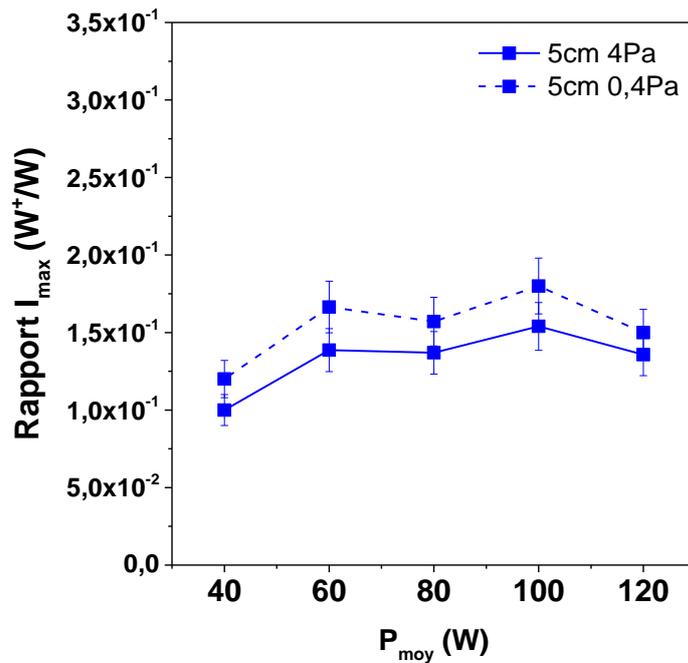


Figure IV.47 Rapport des maxima des lignes d'émissions correspondant à W^+ (434nm) et W (407nm) en fonction de la puissance moyenne magnétron à $z=5$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa.

Estimation de la proportion W⁺/W

Il est possible d'estimer la proportion d'atomes W⁺/W déposée en faisant le parallèle avec les mesures de flux obtenues en décharge DC. En effet en DC, seulement une petite fraction de la vapeur pulvérisée est ionisée (quelques pourcents), par conséquent on peut considérer que l'intégralité des flux d'atomes déposés et mesurés sont des atomes de W à l'état neutre.

Les étapes du calcul sont les suivantes:

- En décharge DC, p=0.4 Pa, Ar pur, P=100 W et z= 9 cm, la densité mesurée (cf. figure III.5) est $n_{DC}=1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (dirigée vers le substrat). Le flux correspondant est $\Phi_{DC}=n_{DC} \cdot v_{th}=2.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($v_{th}=215 \text{ ms}^{-1}=215 \cdot 10^2 \text{ cms}^{-1}$ avec $T_{Ar}=400 \text{ K}$). Le flux total mesuré sur un intervalle de temps de 1 ms (équivalent à une période HiPIMS) est donc de $\Phi_{DC} \cdot 1 \text{ ms}= 2.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; la vitesse de dépôt correspondante est $vd_{DC}=2.5 \text{ }\mu\text{m/hr}$.
- En décharge HiPIMS, p=0.4 Pa; Ar pure; $P_{moy}=100 \text{ W}$; z= 9 cm; $T_{on}/T=10 \text{ }\mu\text{s}/1 \text{ ms}$;
Le flux total mesuré sur une période HiPIMS est $\Phi_{DIR Tot}^{int}=\Phi_{HiPIMS}=2.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (figure IV.46): la vitesse de dépôt correspondante est $vd_{HiPIMS}=0.95 \text{ }\mu\text{m/hr}$

Si nous faisons l'hypothèse simplificatrice que la densité du dépôt est la même en DC et en HiPIMS, nous pouvons avoir une estimation de la proportion W⁺/W. Nous avons un facteur 2.6 entre les vitesses de dépôt et un facteur 11 entre les flux. Nous définissons $\Phi_{eq}=\Phi_{HiPIMS} \times 2.6 = 6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ comme étant le flux d'atomes équivalent en HiPIMS pour obtenir la vitesse de dépôt correspondant au DC. Le rapport $\Phi_{DC}/\Phi_{eq} \sim 4$ ce qui donne un équivalent de 25% de neutres et 75% d'ions déposés.

Il est bien connu de la littérature que l'ionisation de la vapeur pulvérisée en HiPIMS diminue d'environ un facteur 2 la vitesse de dépôt [Sarakinis 2010]. Cela est expliqué par le fait qu'environ ~50% de la vapeur ionisée est rétrodiffusée vers la cible [Vlček 2010]. Si nous déposons 75% ions/25% d'atomes neutres à z=9 cm, cela correspondrait donc à un degré d'ionisation (Di) donné par l'équation IV.13 de la vapeur pulvérisée de ~85% au voisinage de la cible.

$$Di = \frac{[W^+]}{[W] + [W^+]} = \frac{0.75 \times 2}{0.25 + 0.75 \times 2} \quad (\text{IV.13})$$

Correspondance entre le courant moyen de décharge ionique est le flux d'atomes mesuré proche de la cible (z=3 cm)

Maintenant que nous avons une estimation du degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée au voisinage de la cible, nous pouvons vérifier le bon accord entre le courant moyen de décharge ($\langle I_{\text{décharge}} \rangle$) et le flux d'atomes pulvérisés $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}}$ mesuré au plus proche de la cible.

A partir de la figure IV.31 (100 W), $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}}$ et $v_{\text{moy}}^{\text{int}}$ (correspond à $\langle v_z \rangle_{\text{EN}}$ (cf. équation II.17) moyennée sur une période HiPIMS) sont déterminés: $\Phi_{\text{EN}}^{\text{int}} \sim 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et $v_{\text{moy}} \sim 2000 \text{ m s}^{-1}$.

Pour effectuer ce calcul sachant qu'on ne connaît pas les proportions des ions Ar^+/W^+ qui sont accélérés à la cible, étant donné $Y(\text{Ar}^+/\text{W}) \approx Y(\text{W}^+/\text{W})$ (respectivement 1.1 et 0.9 atom/ion à 560 V) on considère que 100% du courant ionique est composé d' Ar^+ .

Les étapes du calcul sont les suivantes:

- A 0.4 Pa, $P_{\text{moy}}=100 \text{ W}$, Ar pur: $\langle I_{\text{décharge}} \rangle=22 \text{ A}$ et $U_{\text{décharge}}=560 \text{ V}$. En considérant $E_{\text{Ar}^+}=U_{\text{décharge}}=0.5 M_{\text{Ar}^+} v_{\text{Ar}^+}$, on en déduit $v_{\text{Ar}^+} \sim 6.7 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1}$.
- La cible mesure 5 cm de diamètre, soit une surface totale de $\sim 20 \text{ cm}^2$. Le flux ionique est concentré sur $S \sim 30\text{-}40\%$ de la surface totale (largeur du racetrack (cf. figure II.7) de 0.8-1 cm centré sur $R_0=1.3 \text{ cm}$), soit $S \sim 6.5\text{-}8.0 \text{ cm}^2$, alors la densité de courant $J=I_{\text{décharge}}/S \sim 3.4\text{-}2.8 \text{ A cm}^{-2}$ et les flux ioniques correspondants sont $\Phi_{\text{Ar}^+}=J/e \sim 2.1 - 1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les densités $n_{\text{Ar}^+}=\Phi_{\text{Ar}^+}/v_{\text{Ar}^+}$ sont alors $n_{\text{Ar}^+} \sim 3.2 - 2.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.
- Le coefficient de pulvérisation à $U_{\text{décharge}}=560\text{V}$ est $Y(\text{Ar}^+/\text{W})=1.1 \text{ atom/ion}$.
- En multipliant n_{Ar^+} par $Y(\text{Ar}^+/\text{W})$, nous avons une approximation de la quantité d'atomes pulvérisés: $N_{\text{W}} \sim 3.5\text{-}2.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.
- Le flux d'atomes pulvérisés à la surface de la cible ($z=0$) au cours de la décharge de $T_{\text{on}}=10 \mu\text{s}$ est alors : $\Phi_{\text{W}}(0)=N_{\text{W}} \times \langle v_z \rangle \times T_{\text{on}}=5.2\text{-}4.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.
- En multipliant Φ_{W} par le rapport des surfaces du cône de pulvérisation $S_{0\text{cm}}/S_{0.8\text{cm}} \sim 0.1$, ($\alpha=45^\circ$), nous estimons le flux d'atomes pulvérisés qui doit être mesuré à $z=3 \text{ cm}$: $\Phi_{\text{W}}(3)=\Phi_{\text{W}}(0) \times 0.1=5.2\text{-}4.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.
- Le flux de W neutre métastable mesuré par DL qui représente $\sim 15\%$ de la quantité de matière pulvérisée. En complétant par les 85% que constitue les ions W^+ cela donne $\Phi_{\text{W}}(3) \times 0.15=0.8\text{-}0.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

L'estimation faite à partir du courant ionique est en bon accord avec la mesure de $\Phi_{EN}^{int}(3)=1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Les atomes W à l'état métastable, représenteraient, gardant à l'esprit toutes les hypothèses, $\sim 60\text{-}80\%$ de la vapeur totale pulvérisée. Ce résultat confirme, celui du DC (chapitre III, section III.2) qu'une grande majorité des atomes pulvérisés sont peuplés à l'état métastable au voisinage de la cible, car cet état est de très faible énergie (0.36 eV).

Revenons maintenant aux comportements observés sur la figure IV.46. On peut constater un phénomène de saturation sur les vitesses de dépôts et $\Phi_{DIR\ Tot}^{int}$, en particulier à $z=5$ cm (pente en deux temps, de 20 à 60 W et 60 à 120 W). C'est pourquoi dans le but de visualiser les pertes globales, on trace $\Phi_{TOTAL}^{int} = \Phi_{DIR\ Tot}^{int} + \Phi_{TH}^{int}(v_z < 0)$ comprenant les atomes TH avec $v_z < 0$, à $z=5$ cm (figures IV.48) et 9 cm (figures IV.49). A $z=9$ cm, Φ_{TOTAL}^{int} se rapproche de la proportionnalité avec P_{moy} (ligne en pointillés, résultat attendu car le flux de matière pulvérisée est en principe proportionnel à P_{moy} , cf. figure III.19) alors qu'à $z=5$ cm le phénomène de saturation est bien marqué (ligne en pointillés). Afin d'identifier l'origine de ce dernier nous devons déterminer la contribution de chaque population au Φ_{TOTAL}^{int} .

Sur les figures IV.48 et IV.49, avec Φ_{TOTAL}^{int} , sont tracés, Φ_{EN}^{int} , Φ_{TH}^{int} , Φ_{THvg}^{int} et $\Phi_{TH}^{int} + \Phi_{THvg}^{int}$. Il est clair que les atomes EN et TH_{vg} ne sont pas la source de la saturation observée sur Φ_{TOTAL}^{int} en fonction de P_{moy} à $z=5$ cm. Ce phénomène de perte peut être attribué aux atomes TH et il faut donc procéder à l'analyse de leur cinétique pour essayer d'expliquer cette saturation.

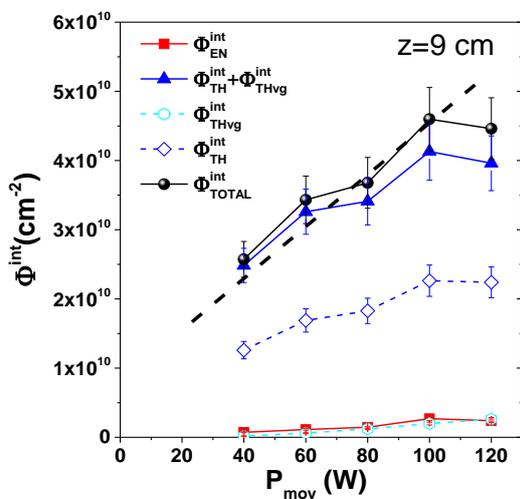


Figure IV.48 Evolutions des flux intégrés Φ_{TOTAL}^{int} , Φ_{EN}^{int} , $\Phi_{TH}^{int}(v_z < 0$ et $> 0)$, Φ_{THvg}^{int} en fonction de la puissance moyenne magnétron à $z=9$ cm, $p=0.4$ Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

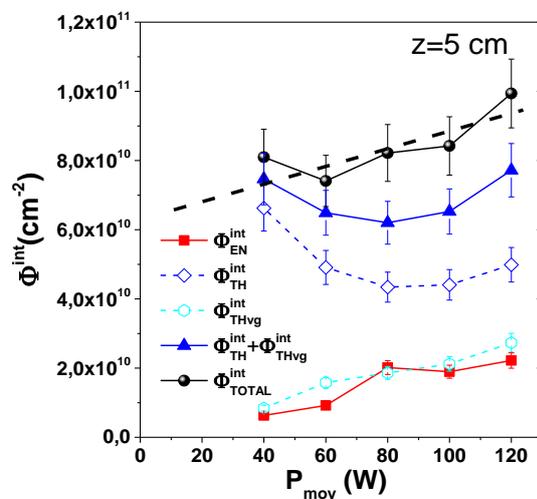


Figure IV.49 Evolutions des flux intégrés Φ_{TOTAL}^{int} , Φ_{EN}^{int} , $\Phi_{TH}^{int}(v_z < 0$ et $> 0)$, Φ_{THvg}^{int} en fonction de la puissance moyenne magnétron à $z=5$ cm, $p=0.4$ Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

E-Cinétique des atomes W neutres à l'état métastable en post-décharge HiPIMS

Nous étudions dans cette section les évolutions temporelles de Φ_{TH} , tout d'abord loin de la cible à $z=9$ cm (situation normale, Φ_{TOTAL}^{int} se rapprochant de la proportionnalité avec P_{moy}), puis $z=5$ cm (saturation de Φ_{TOTAL}^{int}) et pour finir, proche de la cible à $z=3$ cm. Les figures IV.50 et IV.51 représentent les évolutions temporelles de Φ_{TH} et T_W , respectivement, à $z=9$ cm, pour 3 puissances (40, 80, 120 W) et deux pressions ($p=0.4$ et 4 Pa).

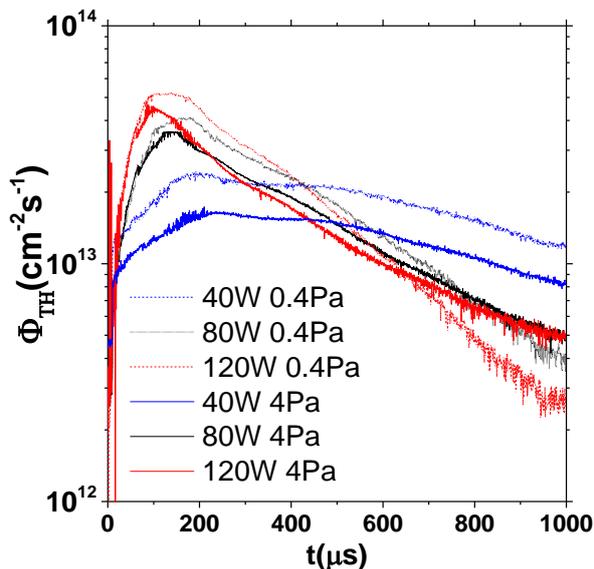


Figure IV.50 Evolutions temporelles de Φ_{TH} pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=9$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

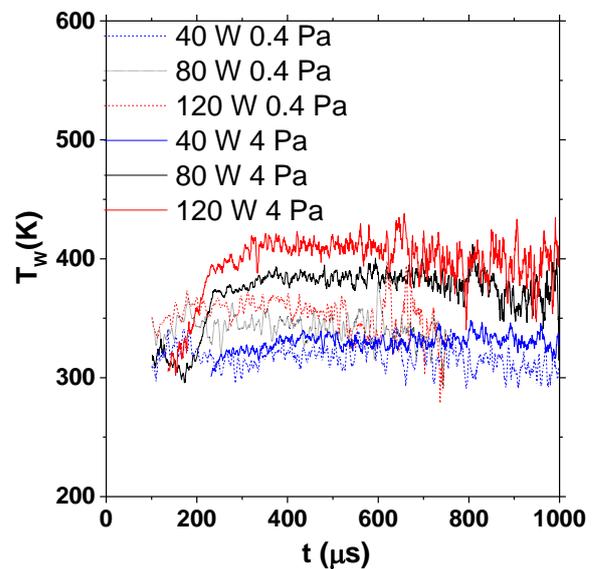


Figure IV.51 Evolutions temporelles de T_W pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=9$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

A cette distance, T_W augmentant légèrement jusqu'à 400K au maximum (120 W, 4 Pa) et relativement lentement, ses effets sur la cinétique du transport des atomes TH, en particulier les pertes par collisions, restent limitées. Par conséquent, alors qu'en DC, en régime purement diffusif, l'effet de la variation de température avec la puissance ne permet pas d'avoir la variation de Φ_{TH} linéaire (équivalent en DC à Φ_{TOTAL} à $z=9$ cm, figure III.25), dans le cas de l'HiPIMS, on s'en rapproche fortement (Φ_{TOTAL}^{int} , figure IV.48).

En se rapprochant de la cible, à $z=5$ cm (figure IV.52 et IV.53), on peut constater une variation plus importante de T_W dans la post-décharge. Cette effet de variation de température, impliquant une variation de la densité locale semble se répercuter sur Φ_{TH} puisqu'on voit à 120 W, une rupture de pente (τ_i) autour de 250 μs . On peut constater que cette dernière est très fortement atténuée. Néanmoins, alors que T_W expliquerait parfaitement les variations de Φ_{TH} (figure III.25) la prise en compte de cet effet de température ne permet pas d'expliquer pourquoi

$\Phi_{TH}^{int}(120 \text{ W}) \leq \Phi_{TH}^{int}(40 \text{ W})$ que l'on peut également voir sur Φ_{TH} (figure IV.52), car cette constatation reste visible sur le produit $\Phi_{TH} \times T_W$ (figure IV.54).

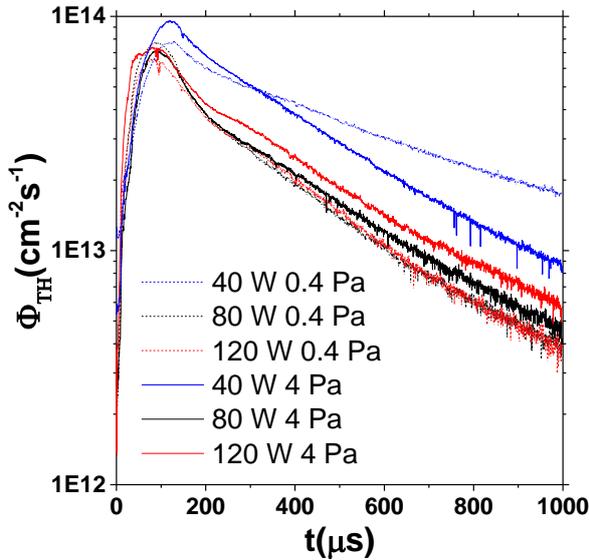


Figure IV.52 Evolutions temporelles de Φ_{TH} pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=5 \text{ cm}$, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur.

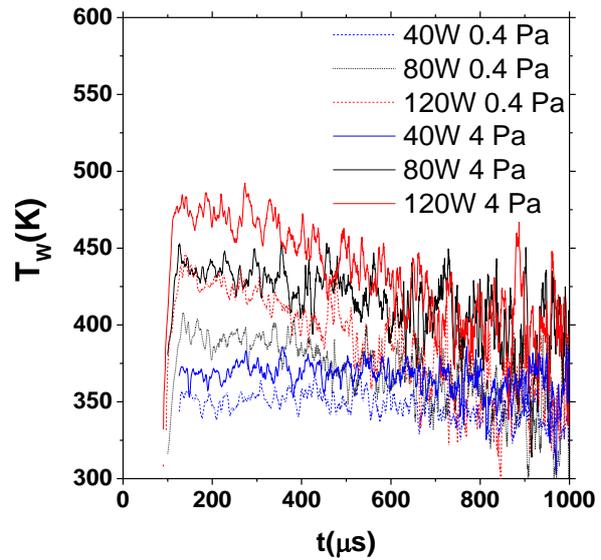


Figure IV.53 Evolutions temporelles de T_W pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=5 \text{ cm}$, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur.

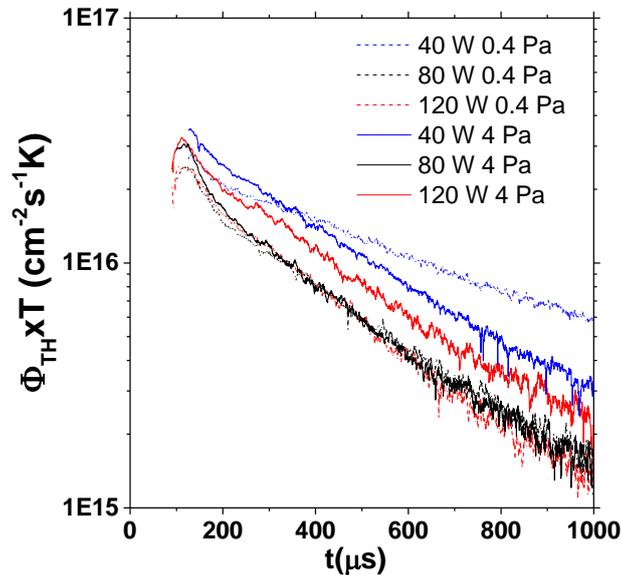


Figure IV.54 Evolutions temporelles du produit $\Phi_{TH} \times T_W$ pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=5 \text{ cm}$, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3 \text{ cm}$; Ar pur.

Ces phénomènes s'amplifient encore à $z=3 \text{ cm}$ (figure IV.55 et IV.56 et IV.57). En particulier, on constate une forte et rapide augmentation de T_W , ($P_{moy}=120 \text{ W}$: 200 K en 100 μs). Cette dernière est très localisée à la fois spatialement (on ne l'observe pas à $z=5$ et 9 cm) et temporellement. Le chauffage se produit durant les premières 100 μs et le refroidissement majoritairement sur 400 μs .

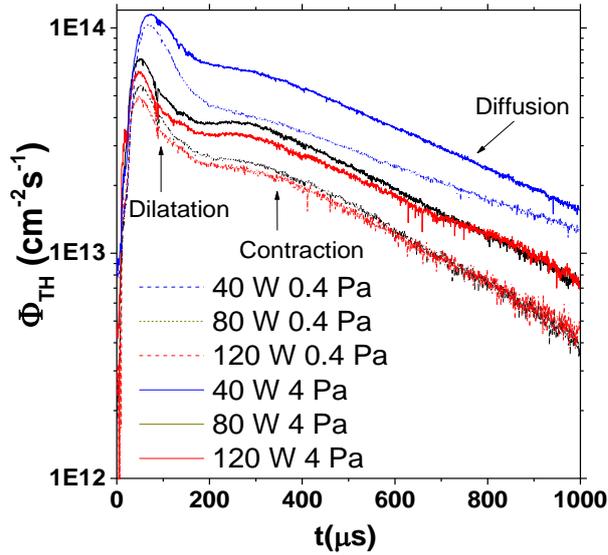


Figure IV.55 Evolutions temporelles de Φ_{TH} pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=3$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

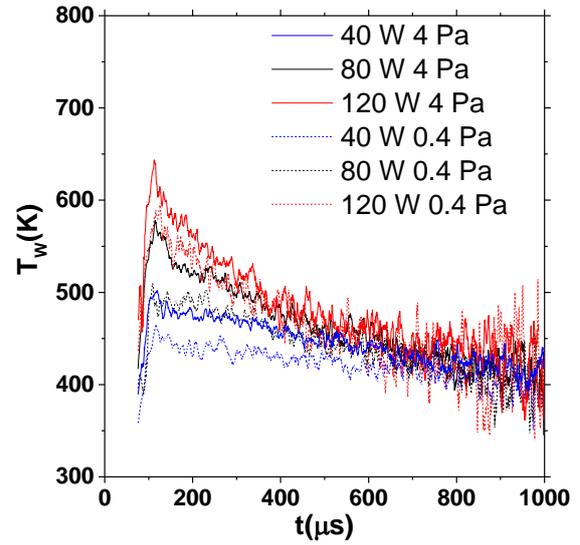


Figure IV.56 Evolution temporelle de T_W pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=3$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa. $R_0=1.3$ cm; Ar pur.

Ces résultats semblent par conséquent montrer que la rupture de pente est essentiellement induite par l'augmentation de température (les atomes se thermalisent avec un gaz porteur plus chaud) des atomes TH (dilatation) puis par leur refroidissement principalement jusqu'à environ 500 μs (contraction). Ensuite pour $t \geq 500$ μs , on retrouve un régime de transport classique diffusif (que nous avons exploité dans l'étude en fonction du mélange pour τ_{pertes}).

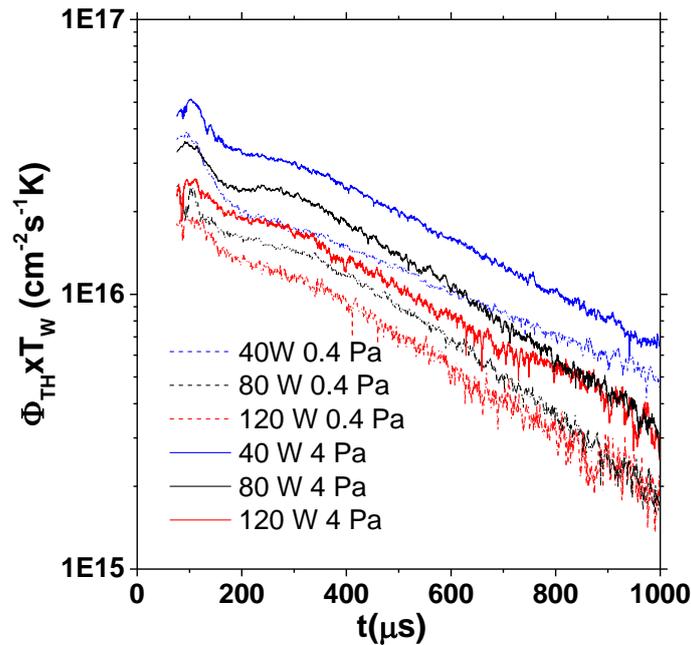


Figure IV.57 Evolution temporelle du produit $\Phi_{TH} \times T_W$ pour 3 P_{moy} (40, 80, 120 W) à $z=3$ cm, $p=0.4$ et 4 Pa.

Pour conclure, la baisse de $\Phi_{\text{TOTAL}}^{\text{int}}$ avec P_{moy} impliquant une saturation (figure IV.49) se produit essentiellement durant les 100 premières microsecondes (premier pic avant dilatation), c'est-à-dire durant la montée de Φ_{TH} car c'est elle qui impose ensuite l'amplitude de Φ_{TH} dans le reste de la post-décharge. Le principal processus responsable de cette saturation de $\Phi_{\text{TOTAL}}^{\text{int}}$ apparaît comme étant extrêmement aigu et rapide ($\sim 100 \mu\text{s}$) puisqu'en augmentant P_{moy} par 3, on s'attendait à augmenter $\Phi_{\text{TOTAL}}^{\text{int}}$ dans les mêmes proportions (à $z=5 \text{ cm}$). Nous pensons bien entendu à une forte expansion du gaz (incluant peut-être des phénomènes de "refilling" (cf. section I.3) qui sont plus importants en HiPIMS qu'en DC) qui peut générer beaucoup de pertes vers les parois, ces dernières ne pouvant pas être compensées durant la contraction car la dynamique du transport des atomes est très rapide durant la montée de Φ_{TH} . Bien entendu, nous n'avons pas été plus loin dans le résonnement, en particulier proche de la cible car la modélisation reste indispensable à l'interprétation de ces résultats.

Conclusions

La TR-TDLIF fournit un outil d'analyse d'un grand intérêt pour pouvoir étudier le transport des atomes pulvérisés dans la post-décharge, grâce aux remarquables résolutions qu'elle autorise (spatial, temporelle et spectrale). Dans cette section nous avons mis à profit cette technique pour étudier la variation temporelle des paramètres définissant les propriétés de la vapeur pulvérisée en variant le mélange Ar/He et la puissance moyenne magnétron. La calibration de la TR-TDLIF par TR-TDLAS a permis de fournir des valeurs absolues des grandeurs mesurées, qui peuvent aider à la modélisation HiPIMS.

L'étude en fonction du mélange a mis en évidence, comme en DC, que la pulvérisation reste efficace même à fort %He ce qui est probablement dû à l'augmentation du rapport Ar^+/Ar . Ce dernier phénomène, combiné à une thermalisation moindre (meilleur transport) se traduit par l'augmentation de la population des atomes énergétiques en s'éloignant de la cible avec l'augmentation de %He. L'effet de l'He induisant des collisions moins efficaces en termes de pertes vers les parois, le flux total d'atomes dirigé vers le substrat ($v_z > 0$) et les dépôts ne diminue pas loin de la cible à ($z=9 \text{ cm}$). De plus, loin de la cible et en fin de post-décharge là où le transport des atomes thermalisés est essentiellement gouverné par la diffusion (terme source faible), les temps caractéristiques de pertes τ_{pertes} , déterminés de la cinétique des atomes thermalisés, diminue avec l'augmentation de %He, ce qui est le résultat d'un meilleur transport des atomes pulvérisés.

L'étude en fonction de la puissance a révélé une population d'atomes avec un régime de transport intermédiaire à balistique et diffusif que nous avons appelé "atomes thermalisés avec une vitesse de groupe" (TH_{vg}) car ce sont des atomes anisotropes ayant des propriétés proches de celles des atomes thermalisés TH et il leur manque probablement une ou deux collisions pour être parfaitement isotrope. Il s'est avéré que les propriétés de transport des TH_{vg} ne dépendent pas des conditions de collisions (pression, mélange) car ces atomes ont tous subi pratiquement le même nombre de collisions pour appartenir à cette population. En d'autres termes, en changeant les conditions de collisions, ils alimentent plus ou moins la population des atomes TH (d'où une coïncidence des temps de montées dans la post-décharge des atomes TH et TH_{vg}) mais ils gardent leurs caractéristiques (vitesse).

Dans cette étude, il a été aussi souligné que le rapport W^+/W (degré d'ionisation de $\sim 85\%$) ne varie pas sensiblement et que le flux total (comprenant les atomes thermalisés rétrodiffusés vers la cible) montrent un phénomène de saturation (pertes) en fonction de la puissance magnétron. Ce dernier qui se produit essentiellement en début de post-décharge, a été expliqué par une possible forte expansion du gaz très localisée spatialement (proche de la cible) et temporellement (chauffage des atomes TH les 100 premières microsecondes avec une augmentation de T_w qui peut atteindre $\sim 200K$). Ce phénomène thermique est potentiellement la source de beaucoup de pertes aux parois.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse concernent les procédés de pulvérisation cathodique magnétron continu (DC_direct current) et pulsé (HiPIMS_high power impulse magnetron sputtering). L'objectif était d'améliorer la compréhension des processus fondamentaux qui gouvernent le transport des atomes neutres de tungstène (W). Nous avons choisi W pour ses nombreuses applications dans le dépôt de couches minces (par exemple WC et WO₃), mais aussi car il constitue un cas très intéressant en terme de transport d'atomes pulvérisés car il est lourd et comporte quatre isotopes majoritaires, ces derniers rendant l'analyse des mesures plus complexes. Le but principal était de pouvoir mesurer précisément la densité et l'énergie (flux) des espèces pulvérisées pour parvenir, à moyen terme, à moduler les propriétés des dépôts (c'est l'une des nombreuses perspectives de ce travail) dans une gamme intermédiaire de pression. Ces mesures ont été possible grâce à l'utilisation d'une diode laser (DL) pour développer un diagnostic particulièrement performant en termes de résolutions (spatiale, temporelle, spectrale), et non intrusif (faible puissance laser).

Dans le chapitre II, nous avons décrit les techniques d'absorption (TD-LAS_tunable diode-laser absorption spectroscopy) et de fluorescence induite (TD-LIF_tunable diode-laser induced fluorescence) par DL, ainsi que les procédures de dépouillement des données adaptées à W en décharge magnétron DC. Dans nos conditions, l'élargissement Doppler typique des atomes thermalisés est de ~ 1.5 pm, ce qui est beaucoup plus grand que la finesse spectrale de la DL (~ 300 points sur le profil). Ainsi, deux populations d'atomes (les thermalisés et les énergétiques) ont pu être clairement distinguées. Les atomes W neutres à l'état métastable ($\lambda_{\text{transition}} = 407.4358$ nm) ont été caractérisés car il n'existe pas encore de DL pour sonder l'état fondamental ($\lambda_{\text{transition}} = 384.7490$ nm).

Dans le chapitre III (excitation continu de la décharge), nous avons tout d'abord calibré la TD-LIF (mesures relatives axiales) par TD-LAS (mesures absolues radiales) pour obtenir des distributions en vitesse des atomes et des flux absolues. Des séries de dépôts à 0.4 Pa ont confirmé que la mesure des atomes W à l'état métastable était bien représentative de la quantité d'atomes déposée. Nous avons conforté ce dernier point en estimant, par comparaison du flux d'ions Ar⁺ bombardant la cible et la mesure du flux W au plus proche de la cible, le degré de peuplement de la vapeur à l'état métastable qui s'est avéré être important (65-80 %), certainement dû au fait que ce niveau est de très faible énergie (0.36 eV par rapport à l'état fondamental) et donc très facilement peuplé. De plus, tous les éléments ont indiqué que la

vapeur pulvérisée est peuplée en grande partie à l'état métastable proche de la cible et est ensuite transportée sans modification significative de population jusqu'aux volumes sondés ($0.8 < z < 9$ cm). Ces différents résultats ont été complétés par une étude en fonction du mélange Ar/He qui a montré que les populations des ions Ar^+/He^+ du plasma ne semblent pas refléter les proportions des gaz injectés (augmentation du rapport Ar^+/Ar lorsque le pourcentage d'He est plus important car l'He à un niveau d'ionisation bien plus élevé) et que l'ajout d'un gaz léger tel que l'He participe à l'amélioration du transport des atomes pulvérisés. De plus, il a été mis en évidence le caractère très directif des atomes énergétiques W qui sont très peu impactés par les collisions en termes de transfert d'énergie et de changement de trajectoire (faible efficacité de thermalisation qui génère beaucoup de pertes aux parois). C'est pourquoi il a été possible d'ajuster les distributions des atomes énergétiques, même relativement loin de la cible ($z=3$ cm) et en Ar pur avec des distributions initiales de Stepanova (transport balistique). L'étude suivante en fonction de la puissance magnétron a montré que la proportion de peuplement du métastable n'est que faiblement influencée par la forte variation de la densité électronique (n_e), conséquence de sa population très élevée. De plus, cette étude a indiqué que seule une faible fraction des atomes énergétiques est répercutée sur les atomes thermalisés (une dizaine de pourcent en Ar pur) d'où une bonne proportionnalité du flux de matière pulvérisée énergétique proche de la cible avec la puissance. Nous avons également constaté que dans le cas où la vapeur est transportée en régime diffusif, l'augmentation de la puissance induisant le chauffage du gaz porteur implique des pertes sur la population des atomes thermalisés ($P=nkT$).

Néanmoins, en DC, l'interprétation des mesures effectuées en régime mixte (balistique + diffusif) peut s'avérer complexe car tous les processus de transport sont présents simultanément. En conséquence, une approche permettant l'accès à la dimension temporelle qui autorise, entre autre, de séparer les différents temps caractéristiques de ces processus est nécessaire (cinétique en procédé HiPIMS).

Le chapitre IV débute donc par la mise au point de la fluorescence induite par diode laser résolue en temps que nous avons nommé TR-TDLIF (time resolved-tunable diode laser induced fluorescence), autorisant la caractérisation spatio-temporelle de la post-décharge HiPIMS. La détermination spatiale (volume sondé de quelques mm^3) des FVDFs (flux velocity distribution functions) avec une bonne résolution temporelle ($< 1 \mu\text{s}$) et une très bonne résolution spectrale des profils Doppler ($< 0.1 \text{ pm}$, plus d'une centaine de points par distribution) a été alors réalisée. L'un des intérêts de la technique que nous avons développée est le faible temps de mesure (~ 10 min) pour l'acquisition de profils Doppler complets (~ 2000 à

7000 m s⁻¹) et suffisamment moyennés (~1000 fois) pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Nous avons également, comme en DC, calibré la TR-TDLIF par TR-TDLAS, pour obtenir des mesures absolues, et vérifier le caractère représentatif des mesures de l'état métastable grâce à des séries de dépôts. Cela a permis, en comparaison avec le dépôt en DC (atomes neutres en majorité), d'estimer la proportion d'atomes neutres/ions déposée et le degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée. Un résultat assez inattendu fut que la proportion d'atomes neutres/ions déposée à z=9 cm (~25/75 %) et le degré d'ionisation proche de la cible (~85 %) ne varient pas sensiblement avec l'augmentation de la puissance (n_e).

Les analyses fines des résultats résolus en temps ont clairement montré les différentes étapes du transport des atomes, dans la post-décharge, notamment par la présence d'un intervalle spatio-temporel de transport balistique (~10-50 μ s) suivi par deux intervalles de transport quasi-diffusif (~50-200 μ s) et complètement diffusif (~50 μ s-fin de post-décharge=1 ms). En effet, les représentations 2D de la FVDF et l'évolution temporelle du flux des atomes anisotropes ont révélé l'existence d'une population d'atomes, que nous avons appelé "atomes thermalisés avec une vitesse de groupe", ayant un régime de transport "quasi-balistique", c'est à dire intermédiaire entre balistique et diffusif. C'est un résultat très important car, à notre connaissance, cette étape intermédiaire du transport des atomes n'avait jamais pu être observée car difficilement dissociable des énergétiques.

Ensuite, grâce à la cinétique des atomes neutres thermalisés, nous avons pu visualiser les effets de la dynamique du gaz porteur (par exemple chauffage ou refroidissement) sur le transport des atomes (thermalisation, collisions). L'effet du chauffage du gaz porteur peut conduire comme en DC à une réduction de la densité locale des atomes W (dilatation du gaz porteur qui entraîne les atomes W thermalisés, hors de l'axe perpendiculaire au centre du racetrack), en particulier au voisinage de la cible. Nous avons pu constater cet effet au plus proche de la cible avec la diminution du flux totale d'atomes (énergétiques + quasi-thermalisés + thermalisés) mesuré avec l'augmentation de la puissance magnétron. De la même manière, en s'éloignant de la cible le refroidissement du gaz porteur pendant le transport, peut provoquer l'effet inverse (contraction du gaz) et ne plus faire apparaître ces pertes de flux total dans le volume sondé (flux mesuré proportionnel à la puissance).

Le transport des atomes les plus énergétiques reste quant à lui pratiquement insensible aux paramètres de la décharge, confirmant les observations en DC, à savoir que même en régime collisionnel, les atomes conservent leur directivité et une grande partie de leur énergie. Cette propriété est difficilement applicable au transport des atomes les moins énergétiques car

leur vitesse plus faible entraînent bien entendu des temps de résidence plus long, les collisions avec le gaz porteur sont probablement plus nombreuses et contribuent à la thermalisation.

Concernant l'étude en fonction du mélange et à relativement faible puissance, conditions pour lesquelles les processus pouvant impliquer une dynamique importante de la température du gaz sont limités. Comme déjà observé en DC, la thermalisation diminue fortement et le rapport Ar^+/Ar semble augmenter avec le pourcentage d'He car le flux des atomes énergétiques ne diminue pas proche de la cible ($z=1.3$ cm) à 0.4 Pa et 4Pa. Ce phénomène, combiné à l'amélioration du transport induisent par conséquent une augmentation constante et sensible (jusqu'à 80%He) du flux intégré au début de la post-décharge des atomes énergétiques en s'éloignant de la cible ($z= 3, 5$ et 9 cm).

Perspectives:

Parmi les perspectives de ces travaux de thèse, on peut envisager l'étude combinant les analyses des couches minces déposées et la détermination des FVDFs en procédés DC et HiPIMS, afin d'établir des corrélations pour mieux comprendre les interactions entre les atomes pulvérisés et la surface sur laquelle ils se déposent. Le but serait d'étudier l'influence des propriétés des atomes, sur les caractéristiques des dépôts réalisés (morphologie, rugosité, cristallinité, densité ou porosité, propriétés physiques...). Par exemple, nous pourrions déterminer l'impact de l'énergie des atomes, qui induit leur mobilité de surface, sur la proportion des défauts dans les couches minces. Il serait aussi intéressant d'étendre l'application de la TR-TDLIF et la TD-LIF aux atomes de Titane et d'Aluminium. Ces deux éléments sont largement utilisés dans l'industrie (optoélectronique, microélectronique, aéronautique, médecine, optique, catalyse, mécanique...) pour le dépôt de couches minces. Les échantillons pourraient être analysés par microscopies électronique à balayage (MEB), à force atomique (AFM) et en transmission (TEM), afin d'acquérir les informations sur leur morphologie, leur rugosité, leur microstructure/cristallinité et la vitesse de dépôt. L'ellipsométrie peut également être utilisé pour obtenir leurs propriétés optiques.

Une autre perspective serait la caractérisation du procédé HiPIMS en pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces à base de W, Ti et Al. Ces éléments sont largement employés sous forme de composés de types nitrures, carbures ou oxydes dans l'industrie. Ces procédés sont encore bien plus complexes et pourront faire l'objet de futurs thèses et projets.

La modélisation dans de tels procédés étant très compliquée, les mesures expérimentales précises des particules pulvérisées peuvent aussi fournir des données d'entrée et valider les modèles.

La TR-TDLIF ouvre de nombreuses possibilités sur les études du transport de différents atomes pulvérisés en procédé HiPIMS. Les applications potentielles de cette technique au-delà de cette étude sont nombreuses. Cette méthode peut être appliquée au plasma pulsé en général mais aussi à l'étude des mécanismes qui interviennent dans les gaines électrostatiques, des phénomènes non linéaire et turbulent dans les plasmas. De plus, ce type de mesure pourrait aider à confirmer des théories qui décrivent des phénomènes complexes.

Bibliographie

1. **[Alami 2005]** Alami, J., Persson, P. Å., Music, D., Gudmundsson, J. T., Bohlmark, J., & Helmersson, U. (2005). Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23(2), 278-280.
2. **[Anders 2007]** Anders, A., Andersson, J., & Ehasarian, A. (2007). High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering. *Journal of Applied Physics*, 102(11), 113303.
3. **[Anders 2011]** Anders, A. (2011). Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205, S1-S9.
4. **[Antonin 2015]** Antonin, O., Tiron, V., Costin, C., Popa, G., & Minea, T. M. (2015). On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(1), 015202.
5. **[Bugaev, 2001]** Bugaev, S. P., Podkovyrov, V. G., Oskomov, K. V., Smaykina, S. V., & Sochugov, N. S. (2001). Ion-assisted pulsed magnetron sputtering deposition of ta-C films. *Thin Solid Films*, 389(1), 16-26.
6. **[Bultinck 2009]** Bultinck, E., & Bogaerts, A. (2009). Particle-in-cell/Monte Carlo collisions treatment of an Ar/O₂ magnetron discharge used for the reactive sputter deposition of TiO_x films. *New Journal of Physics*, 11(10), 103010.
7. **[Brenning 2010]** Brenning, N., Huo, C., Lundin, D., Raadu, M. A., Vitelaru, C., Stancu, G. D., ... & Helmersson, U. (2012). Understanding deposition rate loss in high power impulse magnetron sputtering: I. Ionization-driven electric fields. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2), 025005.
8. **[Brenning 2013]** Brenning, N., Lundin, D., Minea, T., Costin, C., & Vitelaru, C. (2013). Spokes and charged particle transport in HiPIMS magnetrons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(8), 084005.
9. **[Britun 2008]** Britun, N., Gaillard, M., & Han, J. G. (2008). Laser induced fluorescence for Ti and Ti⁺ density characterization in a magnetron discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(18), 185201.
10. **[Britun 2011a]** Britun, N., Palmucci, M., & Snyders, R. (2011). Fast relaxation of the velocity distribution function of neutral and ionized species in high-power impulse magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 99(13), 131504.
11. **[Britun 2011b]** Britun, N., Palmucci, M., Konstantinidis, S., & Snyders, R. (2011). Time-resolved evolution of the sputtered species ground state densities in a HIPIMS discharge.
12. **[Britun 2012]** Britun, N., Palmucci, M., Konstantinidis, S., & Snyders, R. (2012, September). Time-resolved laser-induced fluorescence diagnostics in a HIPIMS discharge. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 39, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.
13. **[Britun 2014]** Britun, N., Minea, T., Konstantinidis, S., & Snyders, R. (2014). Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(22), 224001.
14. **[Britun 2015]** Britun, N., Palmucci, M., Konstantinidis, S., & Snyders, R. (2015). Particle visualization in high-power impulse magnetron sputtering. I. 2D density mapping. *Journal of Applied Physics*, 117(16), 163302.
15. **[Christie 2005]** Christie, D. J. (2005). Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23(2), 330-335.
16. **[De Poucques 2006]** de Poucques, L., Imbert, J. C., Boisse-Laporte, C., Bretagne, J., Ganciu, M., Teulé-Gay, L., & Touzeau, M. (2006). Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high power pulsed magnetron sputtering device. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4), 661.
17. **[De Poucques 2008]** De Poucques, L., Vitelaru, C., Minea, T. M., Bretagne, J., & Popa, G. (2008). On the anisotropy and thermalization of the metal sputtered atoms in a low-pressure magnetron discharge. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(1), 15002.

18. **[Demtröder 2008]** Demtröder, W. (2008). *Laser spectroscopy 2. Experimental techniques*. Springer Berlin Heidelberg.
19. **[Depla 2012]** Depla, D., & Leroy, W. P. (2012). Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling. *Thin Solid Films*, 520(20), 6337-6354.
20. **[Desecures 2014]** Desecures, M., de Poucques, L., Easwarakhanthan, T., & Bougdira, J. (2014). Characterization of energetic and thermalized sputtered atoms in pulsed plasma using time-resolved tunable diode-laser induced fluorescence. *Applied Physics Letters*, 105(18), 181120.
21. **[Desecures 2015]** Desecures, M., de Poucques, L., & Bougdira, J. (2015). Characterization of energetic and thermalized sputtered tungsten atoms using tuneable diode-laser induced fluorescence in direct current magnetron discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(1), 015012.
22. **[Durot 2014]** Durot, C. J., Gallimore, A. D., & Smith, T. B. (2014). Validation and evaluation of a novel time-resolved laser-induced fluorescence technique. *Review of Scientific Instruments*, 85(1), 013508.
23. **[Ehiasarian 2002]** Ehiasarian, A. P., New, R., Münz, W. D., Hultman, L., Helmersson, U., & Kouznetsov, V. (2002). Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. *Vacuum*, 65(2), 147-154.
24. **[Ehiasarian 2003]** Ehiasarian, A. P., Münz, W. D., Hultman, L., Helmersson, U., & Petrov, I. (2003). High power pulsed magnetron sputtered CrN x films. *Surface and coatings technology*, 163, 267-272.
25. **[Ekpe 2006]** Ekpe, S. D., & Dew, S. K. (2006). 3D numerical simulation of gas heating effects in a magnetron sputter deposition system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(7), 1413.
26. **[Esteve 2000]** Esteve J., Zambrano G., Rincon C., Martinez E., Galindo H., Prieto P. (2000) Thin solid films, 373, p.282.
27. **[Glad 2014]** Glad, X. (2014). *Synthèse et étude de la formation de pyramides et cônes de graphite par gravure en plasma radiofréquence argon/hydrogène* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
28. **[Godyak 2002]** Godyak, V. A., Piejak, R. B., & Alexandrovich, B. M. (2002). Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 11(4), 525.
29. **[Granqvist 2000]** Granqvist C. G. (2000) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60, p.201.
30. **[Gudmundsson 2001]** Gudmundsson, J. T., Alami, J., & Helmersson, U. (2001). Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. *Applied Physics Letters*, 78(22), 3427-3429.
31. **[Gudmundsson 2002]** Gudmundsson, J. T., Alami, J., & Helmersson, U. (2002). Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. *Surface and Coatings Technology*, 161(2), 249-256.
32. **[Gudmundsson 2012]** Gudmundsson, J. T., Brenning, N., Lundin, D., & Helmersson, U. (2012). High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(3), 030801.
33. **[Guesmi 2009]** Guesmi, I., de Poucques, L., Teule-Gay, L., Bretagne, J., & Boisse-Laporte, C. (2009). RF-Ionised Physical Vapour Deposition for Cu Thin Films: Deposition on Polymer Substrate. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S347-S351.
34. **[Huo 2012]** Huo, C., Raadu, M. A., Lundin, D., Gudmundsson, J. T., Anders, A., & Brenning, N. (2012). Gas rarefaction and the time evolution of long high-power impulse magnetron sputtering pulses. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(4), 045004.
35. **[Hoffman 1985]** Hoffman, D. W. (1985). A sputtering wind. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 3(3), 561-566.
36. **[Horwat 2009]** Horwat, D., Dehmas, M., Aubry, E., Zollinger, J., Migot, S., & Pierson, J. F. (2009). Properties of nanocrystalline and nanocomposite WxZr 1-x thin films deposited by co-sputtering. *Intermetallics*, 17(6), 421-426.
37. **[Horwat 2010]** Horwat, D., & Anders, A. (2010). Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges. *Journal of Applied Physics*, 108(12), 123306.

38. **[Helmersson 2006]** Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehasarian, A. P., & Gudmundsson, J. T. (2006). Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*, 513(1), 1-24.
39. **[Imbert 2006]** Imbert, J. C. (2006). *Etude spatio-temporelle d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron à fort degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée* (Doctoral dissertation, Paris 11).
40. **[Kay 1963]** Kay, E. (1963). Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth. *Journal of Applied Physics*, 34(4), 760-768.
41. **[Konstantinidis 2003]** Konstantinidis, S., Nouvellon, C., Dauchot, J. P., Wautelet, M., & Hecq, M. (2003). RF amplified magnetron source for efficient titanium nitride deposition. *Surface and Coatings Technology*, 174, 100-106.
42. **[Konstantinidis 2004]** Thèse intitulé "Diagnostic de plasmas magnétron ionisés Application aux décharges amplifiées par boucle d'induction radiofréquence et au magnétron pulsé à haute puissance"
43. **[Konstantinidis 2006]** Konstantinidis, S., Dauchot, J. P., Ganciu, M., Ricard, A., & Hecq, M. (2006). Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. *Journal of applied physics*, 99(1), 013307.
44. **[Kouznetsov 1999]** Kouznetsov, V., Macák, K., Schneider, J. M., Helmersson, U., & Petrov, I. (1999). A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and coatings technology*, 122(2), 290-293.
45. **[Kouznetsov: 2001]** V. Kouznetsov: brevet N° 6 296 742 BI, Octobre 2001. USA.
46. **[Kozak 2011]** Kozak T and Pajdarov´a A D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 103303
47. **[Krishnakumar 1988]** Krishnakumar, E., & Srivastava, S. K. (1988). Ionisation cross sections of rare-gas atoms by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(6), 1055.
48. **[Kwon 2006]** Kwon, D. H., Rhee, Y. J., & Kim, Y. K. (2006). Ionization of W and W⁺ by electron impact. *International Journal of Mass Spectrometry*, 252(3), 213-221.
49. **[Lee 2013]** Lee, J., Chen, J., & Leanhardt, A. E. (2013). High resolution isotope shifts and hyperfine structure measurements of tungsten by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(7), 075003.
50. **[Liebermann 1994]** Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30, 899-901.
51. **[Lu 2000]** Lu, J., & Kushner, M. J. (2000). Effect of sputter heating in ionized metal physical vapor deposition reactors. *Journal of Applied Physics*, 87(10), 7198-7207.
52. **[Lu 2001]** Lu, J., & Kushner, M. J. (2001). Trench filling by ionized metal physical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5), 2652-2663.
53. **[Lu 2012]** Lu, J., & Lee, C. G. (2012). Numerical estimates for energy of sputtered target atoms and reflected Ar neutrals in sputter processes. *Vacuum*, 86(8), 1134-1140.
54. **[Lundin 2008]** Lundin, D., Larsson, P., Wallin, E., Lattemann, M., Brenning, N., & Helmersson, U. (2008). Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering. *Plasma Sources Science and Technology*, 17(3), 035021.
55. **[Lundin 2013]** Lundin, D., Vitelaru, C., de Poucques, L., Brenning, N., & Minea, T. (2013). Ti-Ar scattering cross sections by direct comparison of Monte Carlo simulations and laser-induced fluorescence spectroscopy in magnetron discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(17), 175201.
56. **[Macák 2000]** Macák, K., Kouznetsov, V., Schneider, J., Helmersson, U., & Petrov, I. (2000). Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18(4), 1533-1537.
57. **[Mazouffre 2009]** Mazouffre, S. (2009). Spectroscopie de fluorescence induite par diodes laser: Application au diagnostic des plasmas. *Plasmas Froids: Systèmes d'analyse, Modélisation et Rayonnement*, 67.

58. **[Minea 2014]** Minea, T. M., Costin, C., Revel, A., Lundin, D., & Caillault, L. (2014). Kinetics of plasma species and their ionization in short-HiPIMS by particle modeling. *Surface and Coatings Technology*, 255, 52-61.
59. **[Nakamura 1999]** Nakamura, S. (1999). Blue light emitting laser diodes. *Thin Solid Films*, 343, 345-349.
60. **[Nakamura 2013]** Nakamura, S., Pearton, S., & Fasol, G. (2013). The blue laser diode: the complete story. Springer Science & Business Media.
61. **[Nichols 1996]** Nichols, C. A., Rossnagel, S. M., & Hamaguchi, S. (1996). Ionized physical vapor deposition of Cu for high aspect ratio damascene trench fill applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(5), 3270-3275.
62. **[Palmucci 2013]** Palmucci, M., Britun, N., Konstantinidis, S., & Snyders, R. (2013). Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma. *Journal of Applied Physics*, 114(11), 113302.
63. **[Paturaud 1998]** Paturaud, C., Farges, G., Sainte Catherine, M. C., & Machet, J. (1998). Influence of particle energies on the properties of magnetron sputtered tungsten films. *Surface and Coatings Technology*, 98(1), 1257-1261.
64. **[Phelps 1999]** Phelps, A. V., & Petrovic, Z. L. (1999). Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons. *Plasma Sources Science and Technology*, 8(3), R21.
65. **[Powell 1999]** Powell R.A, Rossnagel R.M. (1999) Academic Press, San Diego and London.
66. **[Raadu 2011]** Raadu, M. A., Axnäs, I., Gudmundsson, J. T., Huo, C., & Brenning, N. (2011). An ionization region model for high-power impulse magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(6), 065007.
67. **[Revel 2015]** Revel, A. (2015). *Modélisation des plasmas magnétisés. Applications à l'injection de neutres pour ITER et au magnétron en régime impulsif haute puissance*. (Université Paris-sud).
68. **[Rossnagel 1988]** Rossnagel, S. M. (1988). Gas density reduction effects in magnetrons. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 6(1), 19-24.
69. **[Rossnagel 1990]** Rossnagel, S. M., Cuomo, J. J., & Westwood, W. D. (Eds.). (1990). *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. William Andrew.
70. **[Rossnagel 1993]** Rossnagel, S. M., & Hopwood, J. (1993). Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization. *Applied physics letters*, 63(24), 3285-3287.
71. **[Rossnagel 1994]** Rossnagel, S. M., & Hopwood, J. (1994). Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12(1), 449-453.
72. **[Roth 2009]** Roth, J., Tsitrone, E., Loarte, A., Loarer, T., Counsell, G., Neu, R., ... & ITER PWI Team. (2009). Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER. *Journal of Nuclear Materials*, 390, 1-9.
73. **[Sadeghi 2004]** N. Sadeghi, Saturation et autres pièges en spectroscopie laser, Plasmas Froids – Generation, caractérisation et technologies, Publications de l'Université de Saint-Etienne, p. 255 (2004).
74. **[Samuelsson 2010]** Samuelsson, M., Lundin, D., Jensen, J., Raadu, M. A., Gudmundsson, J. T., & Helmersson, U. (2010). On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 591-596.
75. **[Sarakinis 2010]** Sarakinis, K., Alami, J., & Konstantinidis, S. (2010). High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*, 204(11), 1661-1684.
76. **[Schneider 1997]** Schneider, J. M., Sproul, W. D., Voevodin, A. A., & Matthews, A. (1997). Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3), 1084-1088.
77. **[Stepanova 2004]** Stepanova, M., & Dew, S. K. (2004). Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 215(3), 357-365.

78. **[Somekh 1984]** Somekh, R. E. (1984). The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2(3), 1285-1291.
79. **[Sushkov 2013]** Sushkov, V., Do, H. T., Cada, M., Hubicka, Z., & Hippler, R. (2013). Time-resolved tunable diode laser absorption spectroscopy of excited argon and ground-state titanium atoms in pulsed magnetron discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(1), 015002.
80. **[Thomason 2009]** Thomason, P., Browning, P., & Bradley, J. (2009). 1-D Self-consistent Fluid Modelling of the Pulsed Magnetron Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S767-S775.
81. **[Thompson 1968]** Thompson, M. W. (1968). II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. *Philosophical Magazine*, 18(152), 377-414.
82. **[Tiron 2013]** Tiron, V., Vitelaru, C., Velicu, I. L., Ghiorghiu, F., & Popa, G. On transport phenomena in high power pulse unbalanced magnetron discharge with additional external magnetic field.
83. **[Toptica.com]** <http://www.toptica.com/>
84. **[Turner 1989]** Turner, G. M., Falconer, I. S., James, B. W., & McKenzie, D. R. (1989). Monte Carlo calculation of the thermalization of atoms sputtered from the cathode of a sputtering discharge. *Journal of applied physics*, 65(9), 3671-3679.
85. **[Van Aeken 2008]** Van Aeken, K., Mahieu, S., & Depla, D. (2008). The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(20), 205307.
86. **[Vaudolon 2013]** Vaudolon, J., Balika, L., & Mazouffre, S. (2013). Photon counting technique applied to time-resolved laser-induced fluorescence measurements on a stabilized discharge. *Review of Scientific Instruments*, 84(7), 073512.
87. **[Velicu 2014]** Velicu, I. L., Tiron, V., & Popa, G. (2014). Dynamics of the fast-HiPIMS discharge during FINEMET-type film deposition. *Surface and Coatings Technology*, 250, 57-64.
88. **[Vink 1993]** Vink, T. J., Walrave, W., Daams, J. L. C., Dirks, A. G., Somers, M. A. J., & Van den Aker, K. J. A. (1993). Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering. *Journal of applied physics*, 74(2), 988-995.
89. **[Vitelaru 2010]** Vitelaru, C., Aniculaesei, C., de Poucques, L., Minea, T. M., Boisse-Laporte, C., Bretagne, J., & Popa, G. (2010). Tunable diode-laser induced fluorescence on Al and Ti atoms in low pressure magnetron discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(12), 124013.
90. **[Vitelaru 2011a]** Vitelaru, C., de Poucques, L., Minea, T. M., & Popa, G. (2011). Space-resolved velocity and flux distributions of sputtered Ti atoms in a planar circular magnetron discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(4), 045020.
91. **[Vitelaru 2011b]** Vitelaru, C., de Poucques, L., Minea, T. M., & Popa, G. (2011). Time resolved metal line profile by near-ultraviolet tunable diode laser absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 109(5), 053307.
92. **[Vitelaru 2011c]** Vitelaru, C., Minea, T., De Poucques, L., Ganciu, M., & Popa, G. (2011). TIME RESOLVED TUNABLE DIODE LASER ABSORPTION SPECTROSCOPY ON Al AND ArM ATOMS IN HIGH POWER PULSED MAGNETRON SPUTTERING. *ROMANIAN JOURNAL OF PHYSICS*, 56, 47-53.
93. **[Vitelaru 2012]** Vitelaru, C., Lundin, D., Stancu, G. D., Brenning, N., Bretagne, J., & Minea, T. (2012). Argon metastables in HiPIMS: time-resolved tunable diode-laser diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2), 025010.
94. **[Vitelaru 2013]** Vitelaru, C., Lundin, D., Brenning, N., & Minea, T. (2013). Plasma reactivity in high-power impulse magnetron sputtering through oxygen kinetics. *Applied Physics Letters*, 103(10), 104105.
95. **[Vlček 2004]** Vlček, J., Pajdarova, A. D., & Musil, J. (2004). Pulsed dc magnetron discharges and their utilization in plasma surface engineering. *Contributions to Plasma Physics*, 44(5), 426-436.
96. **[Vlček 2010]** Vlček, J., & Burcalová, K. (2010). A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(6), 065010.
97. **[Wang 1999]** Wang, W., Foster, J., Snodgrass, T., Wendt, A. E., & Booske, J. H. (1999). An rf sustained argon and copper plasma for ionized physical vapor deposition of copper. *Journal of applied physics*, 85(11), 7556-7561.

98. **[Wasa 1969]** Wasa, K., & Hayakawa, S. (1969). Low pressure sputtering system of the magnetron type. *Review of Scientific Instruments*, 40(5), 693-697.
99. **[Westwood 1978]** Westwood, W. D. (1978). Calculation of deposition rates in diode sputtering systems. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 15(1), 1-9.
100. **[Wolter 2005]** Wolter, M., Do, H. T., Steffen, H., & Hippler, R. (2005). Aluminium atom density and temperature in a dc magnetron discharge determined by means of blue diode laser absorption spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14), 2390.
101. **[Yamamura 1995]** Yamamura, Y., & Ishida, M. (1995). Monte Carlo simulation of the thermalization of sputtered atoms and reflected atoms in the magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13(1), 101-112.
102. **[Yonesu 1999]** Yonesu, A., Kato, T., Takemoto, H., Nishimura, N., & Yamashiro, Y. (1999). Cylindrical DC magnetron sputtering assisted by microwave plasma. *Japanese journal of applied physics*, 38(7S), 4326.
103. **[Zhong 1999]** Zhong, G., & Hopwood, J. (1999). Ionized titanium deposition into high aspect ratio vias and trenches. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 17(2), 405-409.
104. **[Ziegler 2008]** Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., & Biersack, J. P. (2008). *SRIM*. Cadence Design Systems.
105. **[Zybin 2005]** Zybin, A., Koch, J., Wizemann, H. D., Franzke, J., & Niemax, K. (2005). Diode laser atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(1), 1-11.

Mise au point de la fluorescence induite par diode laser résolue en temps. Application à l'étude du transport des atomes de tungstène pulvérisés en procédé magnétron continu ou pulsé haute puissance

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé plasma très répandu dans l'industrie pour le dépôt de couches minces. Néanmoins, les exigences des nouvelles applications nécessitent de mieux comprendre, contrôler et maîtriser les processus fondamentaux gouvernant le transport de la matière pour optimiser le procédé. Ce travail de thèse porte sur l'étude du transport des atomes pulvérisés de tungstène (W) en décharge magnétron continu (DC_direct current) et pulsée haute puissance (HiPIMS_high power impulse magnétron sputtering).

La fluorescence induite par diode laser (TD-LIF) a été mise au point afin de mesurer les fonctions de distribution en vitesse des atomes W pulvérisés. Les mesures ont été calibrées par absorption laser et validées en corrélant avec les vitesses de dépôt. En procédé DC, l'étude de l'influence des paramètres de la décharge (puissance, tension, mélange gazeux Ar/He, distance par rapport à la cible, etc.) a mis en évidence l'évolution spatiale des régimes de transport balistique (atomes énergétiques), diffusif (atomes thermalisés), et mixte (balistique+diffusif).

Pour l'étude du procédé HiPIMS, le plasma pulsé a nécessité de développer la TD-LIF résolue en temps (TR-TDLIF). Le degré de liberté supplémentaire qu'offre la dimension temporelle du plasma HiPIMS a permis de mieux comprendre le transport mixte qui représente le cas le plus compliqué. En effet, cela a permis de mesurer la cinétique du transport des atomes pulvérisés en ayant la possibilité de séparer les temps caractéristiques des différents processus.

Mots clés: Fluorescence induite par diode laser résolue en temps, transport, tungstène, pulvérisation cathodique magnétron, high power impulse magnétron sputtering (HiPIMS), distribution en vitesses des atomes pulvérisés.

Development of time resolved diode laser induced fluorescence. Application for study of W atoms transport in direct current and pulsed magnetron discharge

Magnetron sputter deposition is an established and widely used method for the growth of thin films. Nevertheless, the high level of expectations regarding new applications require a better understanding, controlling, mastering of basic processes governing atoms transport in the view of process optimization. This work consist in the study of transport of sputtered W atoms in direct current and high power impulse magnetron discharges (DC and HiPIMS).

A tunable diode laser induced fluorescence technique (TD-LIF) has been developed, in order to measure W sputtered atom velocity distribution function. Measurements were calibrated using laser absorption and were corroborated by deposition rate. In DC, the study of the influence of discharge parameters (power, voltage, Ar/He gas mixture, and distance from target, etc.) highlighted spatial evolution of different regimes of transport: ballistic (energetic atoms), diffusive (thermalized atoms), and mixed (ballistic + diffusive).

In HiPIMS, pulsed plasma required to develop a time resolved TD-LIF technique (TR-TDLIF). The additional degree of freedom, given by time dimension allowed for a better understanding of mixed transport which represents the most complicated situation. This technique allowed to measure the kinetic of sputtered W atoms while at the same time providing the possibility to separate characteristic time scales of different processes.

Key words: Time resolved diode laser induced fluorescence, transport, tungsten, magnetron sputtering, high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), atoms velocity distribution function of sputtered atoms.