

Université de Montréal

**Diagnostiques spectroscopiques de plasmas RF en régime de
pulvérisation physique et en présence de générations
successives de poussières dans les chimies organosiliciées**

par

Vincent Garofano

Département de physique

Faculté des études supérieures et postdoctorales

Thèse présentée

en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

en physique

Septembre, 2018

© Vincent Garofano, 2018

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

**Diagnostiques spectroscopiques de plasmas RF en régime de
pulvérisation physique et en présence de générations
successives de poussières dans les chimies organosiliciées**

présentée par :

Vincent Garofano

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Joëlle Margot	présidente du jury
Luc Stafford	directeur de recherche
Kremena Makasheva	membre du jury
François Vidal	membre du jury
Lénaïc Couëdel	examineur externe

Résumé

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse de doctorat caractérisent, premièrement de manière isolée puis combinée, les processus de dépôt de couches minces par pulvérisation physique d'une cible d'argent et par ajout d'un précurseur organosilicié. En régime de pulvérisation physique, nous avons notamment montré à partir de mesures par spectrométrie de masse que la fonction de distribution en énergie des ions au voisinage du substrat peut présenter une queue énergétique, un effet que nous avons aussi pu modéliser en considérant la thermalisation incomplète des espèces pulvérisées suivant leurs interactions avec les espèces du plasma. Une nouvelle méthode pour le calcul du rendement de pulvérisation des atomes de la cible basée sur l'analyse de mesures de sonde de Langmuir et d'émission optique a également été mise au point. Celle-ci a par la suite été utilisée pour caractériser le phénomène d'empoisonnement de la cible d'argent causé par l'ajout du précurseur hexaméthylsiloxane (HMDSO). Dans ce régime hybride, nous avons confirmé la pertinence d'une injection pulsée du précurseur pour réduire l'empoisonnement. Finalement, la croissance de nanoparticules, ou poussières, dans les plasmas hybrides contenant une cible d'argent et le précurseur HMDSO injecté de manière pulsée est étudiée à la fois par des mesures de spectroscopie optique d'émission couplée à un modèle collisionnel-radiatif et par des mesures de spectrométrie de masse. Dans ces conditions, le plasma est caractérisé par une dynamique à plusieurs échelles temporelles; l'injection pulsée du précurseur se déroule sur des périodes de 5 secondes alors que le cycle complet de formation et de disparition des poussières prend plusieurs centaines de secondes. Cette évolution multi-échelle permet de séparer les phénomènes et de correctement caractériser l'impact de l'HMDSO et de la formation de poussières sur les propriétés fondamentales du plasma, en particulier la densité et la température des électrons, la population des atomes dans un niveau métastable, ainsi que la cinétique de fragmentation de la molécule mère. Le rôle des parois et des électrodes dans la dynamique de formation d'hydrocarbures agissant comme précurseur à la formation de nanoparticules est également démontré.

Mots-clés : pulvérisation physique, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, plasmas poudreux, diagnostics électriques et spectroscopiques des plasmas.

Abstract

The research presented in this Ph.D. thesis characterizes, first in isolation and then in combination, thin-film deposition processes by physical sputtering of a silver target and addition of an organosilicon precursor. In the physical sputtering regime, we have shown from mass spectrometry measurements that the energy distribution function of the ions in the vicinity of the substrate can exhibit an energetic tail, an effect that we have also been able to model by considering an incomplete thermalization of sputtered species following their interactions with the plasma species. A new method for calculating sputtering yield of the target atoms based on Langmuir probe measurement and optical emission analysis has also been developed. This was later used to characterize the phenomenon of target (silver) poisoning caused by the addition of the hexamethyldisiloxane precursor (HMDSO). In this hybrid regime, we confirmed the relevance of a pulsed injection of the precursor to reduce poisoning. Finally, the growth of nanoparticles, or dusts, in the hybrid plasmas containing a silver target and the pulse-injected HMDSO precursor is studied both by optical emission spectroscopy measurements coupled with a collisional-radiative model and by mass spectrometry measurements. Under these conditions, the plasma is characterized by dynamics over multiple time scales; the pulsed injection of the precursor takes place over periods of 5 seconds while the complete cycle of formation and disappearance of the dust takes several hundred seconds. This multi-scale evolution makes it possible to separate the phenomena and to correctly characterize the impact of HMDSO and the dust formation on the fundamental properties of the plasma, in particular the density and the temperature of the electrons, the population of the atoms in a metastable level, as well as the kinetics of fragmentation of the parent molecule. The role of walls and electrodes in the hydrocarbon formation dynamics acting as a precursor to the formation of nanoparticles is also demonstrated.

Keywords : physical sputtering, plasma enhanced chemical vapor deposition, dusty plasmas, electrical and spectroscopic plasmas diagnostics.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des sigles.....	v
Remerciements.....	vi
Introduction.....	1
Chapitre 1 Principes généraux et revue de la littérature.....	6
1.1 Méthodes hybrides PVD/PECVD.....	6
1.1.1 PECVD : Fragmentation, transport et processus de surface.....	6
1.1.2 PVD : Pulvérisation et transport dans la phase gazeuse.....	10
1.1.3 Pulvérisation dans les plasmas réactifs.....	19
1.2 Plasmas poudreux.....	22
1.2.1 Croissance de nanoparticules dans les plasmas réactifs.....	22
1.2.2 Bilan de forces.....	27
1.2.3 Signature des poussières sur les propriétés du plasma.....	28
1.2.4 Oscillations et générations successives.....	31
Chapitre 2 Phénomènes de pulvérisation physique.....	34
2.1 Montage expérimental.....	35
2.2 Cinétique de pulvérisation.....	37
2.3 Transport des espèces pulvérisées.....	44
Chapitre 3 Régime hybride PVD/PECVD.....	69
3.1 Montage expérimental.....	69
3.2 Calcul du rendement de pulvérisation.....	71
3.3 Caractérisation du régime hybride PVD/PECVD.....	74
3.4 Injection pulsée du précurseur.....	80
Chapitre 4 Plasmas poussiéreux en régime hybride PVD/PECVD.....	87
4.1 Montage expérimental.....	88
4.2 Évolution multi-échelle des propriétés du plasma.....	88
4.3 Étude de la fragmentation par spectrométrie de masse.....	126

Conclusion	150
Bibliographie.....	155
Annexe 1 Résultats préliminaires sur l'évolution cyclique de la température et de la densité électroniques dans un plasma poudreux Ar/HMDSO.....	164

Liste des sigles

HMDSO : Hexaméthylidisiloxane

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*)

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

rf : Radiofréquences

cc : Courant continu

OES : Spectroscopie optique d'émission (*Optical Emission Spectroscopy*)

CR : Collisionnel-radiatif

EEDF : Fonction de distribution en énergie des électrons (*Electron Energy Distribution Function*)

IEDF : Fonction de distribution en énergie des ions (*Ion Energy Distribution Function*)

MS : Spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry*)

RGA : Analyse du gaz résiduel (*Residual Gas Analysis*)

SIMS : Spectrométrie de masse des ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectrometry*)

TEM : Microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*)

SEM : Microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy*)

OML : Mouvement limité aux orbites (*Orbital-Motion-Limited*)

LLS : Diffusion de la lumière laser (*Laser-Light Scattering*)

Remerciements

Un tout premier remerciement à la pièce centrale de ces travaux, mon directeur de thèse. Merci, Luc, pour les nombreuses opportunités. On profite d'être dans ton entourage et tu ne négliges jamais l'être humain derrière tes étudiants. Je tiens à remercier en second lieu Kremena qui m'a fait profiter de son expertise et de son laboratoire. Notre collaboration fut une des parties les plus enrichissantes de mon doctorat.

Merci également aux professeurs Lénéïc Couëdel, Joëlle Margot et François Vidal d'avoir généreusement accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Danielle, merci pour ton savoir-faire visiblement sans limites. Merci, Jean-Sébastien Mayer, pour les pièces maison d'une qualité industrielle. Merci, Véronique, pour ton intérêt et ton désir sincère que les choses fonctionnent.

Merci aux étudiants du groupe, aux postdoctorants et aux stagiaires d'été. Les discussions du midi et vos gâteaux maison (ou pas) ont rendu le quotidien plus rose, dans un environnement sinon majoritairement composé de briques beiges. Un merci particulier à Jean-Sébastien, la constance dans mes déménagements de bureaux. Merci également de l'accueil chaleureux de la part des gens de Toulouse. Mathias, Adriana, Rémi et Jacopo, vous vous êtes assuré que je passe du bon temps durant mes visites et je vous en suis reconnaissant.

À mes collègues de travail, Simon et Xavier, merci pour votre rigueur et votre créativité. Un gros merci à Antoine; je peux me compter chanceux que nos parcours universitaires se soient déroulés en parallèle durant 8 longues années. La justesse de ton discours scientifique et ta mémoire m'impressionneront toujours.

Merci, finalement, à mes parents, Nathalie et Jacques, qui m'ont supporté, encouragé, guidé et aimé. C'est ce qu'il me fallait pour me rendre jusqu'ici.

Introduction

Koehler [R1], cherchant à améliorer la solidité d'un revêtement, fut le premier à proposer en 1970 l'alternance de couches dont l'épaisseur est minimisée. Il argumentait alors que l'épaisseur d'une couche mince devrait être optimisée autour de 100 couches atomiques. C'est seulement plusieurs décennies plus tard que sont apparues des structures tridimensionnelles de tailles nanométriques [R2]. Il fut rapidement rapporté dans la littérature scientifique que les propriétés mécaniques [R3] et optiques [R4] d'un revêtement pouvaient être fortement améliorées en employant des couches nanocomposites. Ces dernières sont composées de grains nanométriques intégrés à l'intérieur d'une couche mince de composition chimique différente à celle des grains. Un exemple est donné à la Figure 0-1. Il est possible de distinguer les grains, dont la taille moyenne est située entre 5 et 10 nm, entourés par la matrice. La superposition et la différence de teinte de gris des grains sont des signes de la variabilité de leur profondeur à l'intérieur de la couche. L'avantage majeur de ce type de nanomatériau par rapport aux couches minces habituelles vient de la possibilité de combiner les propriétés physiques et chimiques de plusieurs composés ce qui, en plus de l'émergence de nouvelles propriétés due aux effets de synergie, élargit le spectre d'applications possibles. De nos jours, le marché des revêtements nanocomposites s'étend à une grande variété de domaines puisque les propriétés optiques, mécaniques, électriques, biologiques, etc. d'un large éventail de supports peuvent être modifiées et améliorées par l'usage de ces nanomatériaux multifonctionnels.

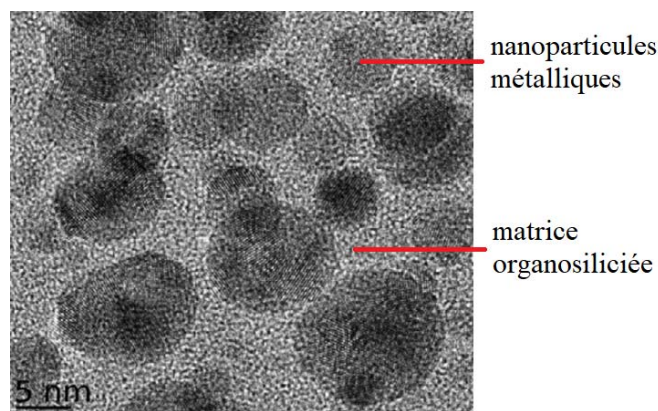


Figure 0-1 : Image TEM (*Transmission Electron Microscopy*) d'un revêtement nanocomposite. Tirée de Despax *et al.* [R5].

Un exemple de cette combinaison est la synthèse de revêtements nanocomposites contenant des grains d'argent intégrés dans une matrice organosiliciée (Ag :SiOCH). Ces revêtements servent notamment à prévenir l'infection à la surface d'implants ou de cathéters en faisant appel à l'anti-adhésivité de la matrice organosiliciée [R6] ainsi qu'aux propriétés biocides de l'argent [R7], [R8]. Les nanoparticules d'argent sont relâchées lors de l'érosion de la couche et interagissent alors avec des bactéries, pénétrant à l'intérieur de celles-ci en perçant leur membrane et causant ensuite des dommages léthaux [R9]. Plus les particules sont petites, plus le revêtement est efficace car une plus grande fraction de la surface de contact des particules se retrouve en interaction immédiate avec les bactéries. Il faut également noter qu'une particule métallique de moins de 5 nm environ possède des propriétés électroniques différentes de celle du matériau massif, améliorant ainsi sa réactivité de surface [R10].

Plusieurs méthodes peuvent être employées afin d'obtenir une couche mince contenant des nanoparticules imbriquées dans une matrice de composition chimique différente. Les méthodes chimiques passent généralement par l'élaboration de solutions colloïdales contenant des agrégats dispersés uniformément dans le solvant. Ce précurseur peut servir à y tremper un substrat [R11] ou être injecté directement dans un plasma pour une méthode PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [R12]. Dans cette dernière technique, le composé est partiellement ou complètement fragmenté par les espèces énergétiques du plasma (électrons, ions, neutres métastables), donnant lieu à un milieu hautement réactif. Ces fragments sont ensuite transportés vers le substrat où le dépôt de la couche mince s'effectue. Des méthodes hybrides peuvent également être employées dans lesquelles la matrice est déposée par PECVD alors que les nanoparticules sont déposées par PVD (*Physical Vapor Deposition*), le plus souvent par l'évaporation ou la pulvérisation d'une ou de plusieurs cibles solides. C'est de cette manière que le revêtement nanocomposite présenté à la Figure 0-1 fut obtenu. Dans le cas particulier des revêtements nanocomposites Ag :SiOCH, le premier dépôt par une méthode hybride fut obtenu par Salz *et al.* [R13] en 2002. Les chercheurs firent appel à l'évaporation d'une cible d'argent en simultané avec l'injection du précurseur hexaméthylsiloxane (HMDSO) dans un plasma radiofréquence à basse pression. La pulvérisation d'une cible d'argent par les ions énergétiques du plasma constitue une méthode alternative très populaire pour obtenir des nanoparticules métalliques [R14]. Celle-ci est très versatile et beaucoup plus

facile à implémenter d'un point de vue expérimental. D'autres précurseurs, comme le benzène, le styrène ou l'hexaméthylidisilazane (HMDSN) peuvent également être employés [R15]. Cependant, l'avantage de l'HMDSO est d'être peu coûteux en plus d'être non-toxique et inflammable.

Ce type de méthode hybride de dépôt de couches minces nanocomposites aux propriétés finement contrôlées présente cependant plusieurs défis scientifiques et technologiques. En particulier, les quantités relatives des espèces métalliques issues du PVD et radicalaires issues du PECVD doivent être bien maîtrisées afin d'obtenir la couche aux propriétés micro et macroscopiques désirées. Les deux procédés étant présents simultanément, leurs dynamiques s'affectent mutuellement. Par exemple, la quantité de métal pulvérisé dans le plasma modifie le niveau d'ionisation de ce dernier en permettant l'ionisation Penning des atomes métalliques [R16], ce qui influence le degré de dissociation du précurseur chimique. De plus, les radicaux créés dans le plasma suite à la fragmentation du précurseur viendront non seulement se déposer sur le substrat, mais également sur les parois internes du réacteur et, plus critique encore, sur la cible métallique utilisée pour la pulvérisation. Ceci induit un empoisonnement de la cible, réduisant ainsi le rendement de pulvérisation puisqu'une partie des ions incidents à sa surface serviront à graver ce recouvrement partiel ou total. Afin de contourner ce problème, une solution possible est la pulsation de l'injection du précurseur utilisé pour le PECVD [R17]. Le temps d'arrêt entre les pulses permet alors la gravure de la couche formée à la surface de la cible, ce qui améliore grandement la quantité moyenne d'atomes métalliques pulvérisés. Il fut cependant observé qu'un tel procédé peut, selon les conditions opératoires, mener à la formation de générations successives de nanoparticules, ou poussières, à l'intérieur de la phase gazeuse (plasmas poudreux) [R18]. On se retrouve ainsi avec une décharge encore plus complexe qui habite un nombre important de phénomènes différents mais corrélés.

En effectuant un survol de l'état des connaissances dans la littérature scientifique, on constate que plusieurs questions demeurent en suspens dans les procédés hybrides PVD/PECVD, en particulier dans les plasmas poudreux. Ceci inclut plusieurs aspects liés à la dynamique de pulvérisation physique et l'interaction des espèces pulvérisées avec les atomes et molécules de la phase gazeuse, mais aussi d'autres associés à la dynamique de fragmentation des précurseurs et son effet sur la génération des nanoparticules. Les travaux de recherche

présentés dans cette thèse de doctorat visent à caractériser, de manière isolée puis combinée, les phénomènes physiques et chimiques se déroulant dans la phase gazeuse en régime PVD/PECVD.

Le premier chapitre fournit une revue de la littérature sur la physique des procédés hybrides PVD/PECVD utilisés pour le dépôt de couches minces nanocomposites. Un état des connaissances sur la pulvérisation physique et le PECVD dans les plasmas à basse pression est présenté. Il sera montré que, selon les conditions opératoires, l'interaction du précurseur avec le plasma peut mener non seulement à des fragments et du dépôt de couches minces par PECVD, mais aussi à des phénomènes de croissance de nanoparticules dans la phase gazeuse, donnant lieu à des plasmas poudreux. On traite par la suite de la dynamique de croissance, d'occupation et de disparition de nanoparticules dans les plasmas poudreux ainsi que de leur impact sur les propriétés fondamentales du plasma.

En réponse à certains défis scientifiques et technologiques pouvant être déduits de cette revue de l'état de l'art sur les procédés hybrides PVD/PECVD, le deuxième chapitre traite sur l'étude de la pulvérisation physique dans les plasmas à basse pression. On s'intéresse notamment à la cinétique de pulvérisation d'une cible d'argent et de l'effet d'un magnétron sur le rendement de pulvérisation pour des énergies des ions incidents voisines du seuil de pulvérisation. Des mesures par spectrométrie de masse (MS, *Mass Spectrometry*) permettent également d'analyser la fonction de distribution en énergie des ions au voisinage du substrat dans l'optique de mieux comprendre l'ensemble des facteurs impliqués dans le transport des espèces pulvérisées dans la phase gazeuse (de la cible vers le substrat).

Le troisième chapitre traite du phénomène de pulvérisation en régime hybride PVD/PECVD pour une cible d'argent avec un précurseur organosilicié, l'HMDSO. L'effet de la diminution de la quantité d'atomes pulvérisés suite à l'apparition du précurseur sur les propriétés du plasma est abordé en ayant recours à plusieurs diagnostics dont la spectroscopie optique d'émission (OES, *Optical Emission Spectroscopy*), la sonde de Langmuir et des mesures électriques. On démontre également l'utilité de passer à une injection pulsée du précurseur comparée à une injection continue.

Le quatrième et dernier chapitre traite finalement du phénomène de croissance des nanoparticules en régime hydride PVD/PECVD. On montre notamment que l'effet de l'injection pulsée sur une période de 5 s, en plus de la formation et disparition cycliques des générations successives de poussières se déroulant sur quelques centaines de secondes, induit des variations périodiques multi-échelles des propriétés du plasma. Des mesures OES du plasma d'argon, combinées aux prédictions d'un nouveau modèle collisionnel-radiatif (CR) pour l'étude des transitions $2p - 1s$, permettent de suivre l'évolution de la température et de la densité des électrons dans le plasma. L'effet de l'HMDSO sur la désexcitation collisionnelle des atomes neutres d'argon métastables est également démontré. La fragmentation du précurseur est quant à elle étudiée au travers de nouvelles mesures et analyses par spectrométrie de masse. L'évolution des principaux fragments avec les pulses d'HMDSO et la formation des poussières permet notamment d'identifier leurs principaux mécanismes de gains et de pertes par collisions dans la phase gazeuse.

Chapitre 1 Principes généraux et revue de la littérature

1.1 Méthodes hybrides PVD/PECVD

1.1.1 PECVD : Fragmentation, transport et processus de surface

Le PECVD a vu le jour dans l'industrie des semi-conducteurs suite à des travaux pionniers qui ont permis de montrer que l'ajout d'un gaz précurseur contenant du silicium, de l'oxygène ou de l'azote dans un plasma peut faire croître des couches diélectriques ou de passivation avec des propriétés physico-chimiques pertinentes pour la photolithographie ou le recouvrement de circuits imprimés liés à une grande variété de dispositifs microélectroniques [R19]. De nos jours, il s'agit d'une des méthodes de croissance de couches minces et de revêtements fonctionnels les plus répandues, et ce, pour plusieurs raisons : le contrôle d'une grande variété de réactions chimiques ayant lieu dans la phase gazeuse et en surface permet la croissance de couches denses et stables; un changement temporel dans l'injection des produits réactifs peut mener à la croissance d'une couche dont la composition chimique varie de manière continue avec la profondeur; les vitesses de croissance sont rapides (1-10 nm/s [R20]), et ce, sur des substrats de formes variées, qu'ils soient plats ou non; un dopage peut être réalisé en cours de procédé en ajoutant des additifs dans le plasma ou encore en ayant recours à une seconde méthode de dépôt en simultané (évaporation, pulvérisation ou autres) [R21].

Afin de croître un revêtement par PECVD, il faut en premier lieu que le produit réactif injecté dans le plasma se fragmente, partiellement ou complètement, afin de permettre aux radicaux qui le composent d'être actifs. Dans les plasmas froids, hors-équilibre thermodynamique, chaque espèce (électrons, ions, neutres, métastables) possède une température différente. Ces températures, en plus de la densité des espèces, régissent les réactions qui ont lieu à l'intérieur du plasma. Le Tableau 1-1 donne un aperçu des réactions typiques que l'on y retrouve. L'ajout d'un précurseur pour le PECVD donne lieu à un plus ou moins grand nombre de nouvelles espèces dans le plasma, dépendamment du nombre d'atomes contenus dans la molécule mère, ce qui génère une pléthore de nouvelles réactions possibles. La modélisation de ce type de plasma devient alors excessivement compliquée. À titre d'illustration,

la Figure 1-1 présente un schéma de principe de PECVD de silicium à partir de SiCl₄/H₂ dans un plasma d'argon. Le dépôt peut se diviser en trois parties: l'interaction associée à la fragmentation de la molécule mère, la propagation liée au transport des fragments en phase gazeuse et la terminaison associée à l'ensemble des processus mis en jeu à l'interface plasma-substrat. Dans un plasma froid, il est généralement admis que ce sont principalement les électrons qui contribuent aux processus de dissociation [R22]. Pour l'exemple illustré, ces réactions donnent lieu à des fragments SiCl₃, SiCl₂, SiCl, Si mais aussi à du H, Cl, et Cl₂. Comme les électrons sont au cœur du PECVD, il est particulièrement important de contrôler leur fonction de distribution en énergie (EEDF, *Electron Energy Distribution Function*). En effet, celle-ci dicte non seulement le degré d'ionisation du plasma comme dans les plasmas non réactifs, mais également le degré de dissociation de la molécule mère ainsi que l'étendue des populations des divers fragments. Parmi les facteurs gouvernant l'évolution de la EEDF dans les plasmas hautement réactifs destinés au PECVD, on note la nature et les pressions partielles des différents gaz, les dimensions du réacteur, la fréquence d'excitation du champ électrique, etc. [R23], [R24].

Tableau 1-1 : Réactions se retrouvant à l'intérieur d'un plasma. Inspiré de Martinu *et al.* [R20].

Réaction	Équation générale	Réaction	Équation générale
<u>Réactions avec des électrons</u>		<u>Réactions entre espèces massives</u>	
Ionisation	$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Échange de charge	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Excitation	$e + A \rightarrow A^* + e$	Ionisation Penning	$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e$
Dissociation	$e + AB \rightarrow A + B + e$	Combinaison	$A + B \rightarrow AB$
Ionisation dissociative	$e + AB \rightarrow A^+ + B + 2e$	<u>Interactions hétérogènes</u>	
Attachement dissociatif	$e + AB \rightarrow A^- + B$	Adsorption	$R_g + S \rightarrow R_s$
Recombinaison radiative	$e + A^+ \rightarrow A + h\nu$	Déexcitation de métastables	$A^* + S \rightarrow A + S$
		Pulvérisation	$A + B_s \rightarrow A + B$
		Émission d'électrons secondaires	$A^* + S \rightarrow e + S$

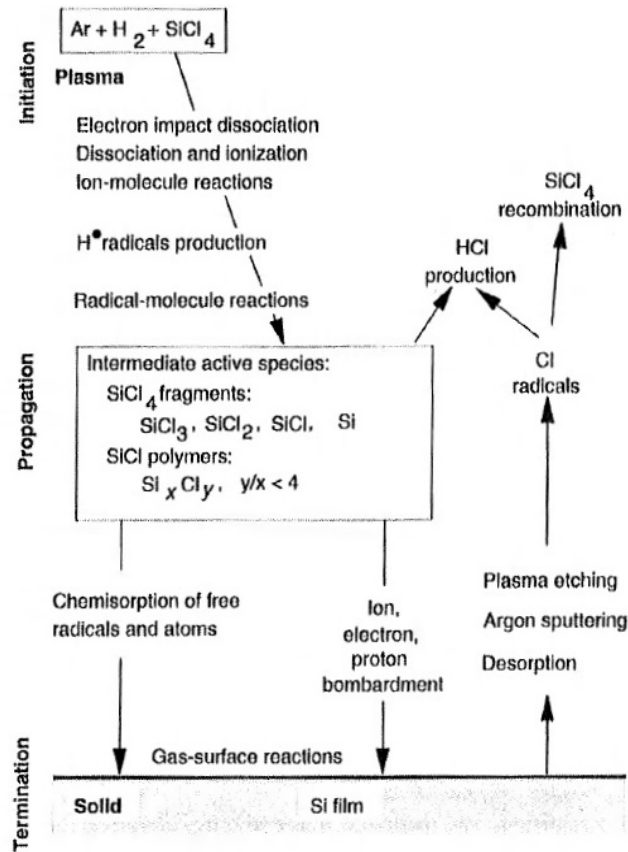


Figure 1-1 : Schéma de la chaîne de réactions lors du PECVD à partir d'un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{SiCl}_4$. Tiré de Grill [R25].

La EEDF possède aussi un rôle déterminant sur la dynamique de transport des fragments dans le plasma. En effet, une fois formées, ces espèces pourront se mouvoir (par des phénomènes de dérive et de diffusion) dans le plasma et pourront ainsi entrer en collision avec les autres espèces du plasma. Ces interactions incluent les collisions neutres-neutres et ion-neutres, mais aussi électrons-neutres pouvant mener à une seconde fragmentation, à de l'excitation ou encore à de l'ionisation des fragments. Une fois arrivé au voisinage de la surface, l'ensemble de ces fragments peut se déposer en se liant aux atomes présents par adsorption (en particulier, par chimisorption). Cependant, comme l'illustre la Figure 1-1, sous atmosphère plasma, la surface est constamment soumise à un apport d'énergie externe qui, selon les conditions opératoires, peut provenir d'un bombardement par des ions positifs, des électrons, des photons et/ou des espèces excitées (en particulier les espèces métastables). Tout ceci, en plus du dépôt par PECVD, peut donner lieu à de la gravure, du mixage, des réorganisations de surface, etc.

Il est important de pouvoir caractériser les dynamiques précédentes afin de contrôler et d'optimiser le dépôt. Si la EEDF se présente comme un paramètre critique, elle est cependant difficile à mesurer expérimentalement. D'autres paramètres peuvent servir à caractériser le PECVD tout en étant plus faciles à obtenir. L'importance de l'énergie moyenne dissipée par atome de gaz, E_{moy} , fut mise en évidence par von Keudell *et al.* [R26]. Alexander *et al.* ont également rapporté la variation du modèle de fragmentation en fonction du ratio entre la puissance appliquée et le débit du précurseur dans une décharge d'HMDSO [R27]. E_{moy} est déterminée par des paramètres opératoires simples : la puissance moyenne absorbée et le débit de gaz. Les travaux ont permis de montrer que ces paramètres peuvent être modifiés sans changer la fragmentation, tant que E_{moy} est gardée constante. La Figure 1-2 présente leurs résultats. La dépendance des neutres stables (le précurseur de méthane (CH_4) et les molécules résultant de la fragmentation (H_2 et C_2H_2)) avec E_{moy} est évidente dans la partie gauche de la figure. On y voit entre autres qu'à $E_{moy} \sim 20$ eV, la seconde fragmentation de l'acétylène contribue à l'augmentation de la densité de fragments plus petits. Le flux des fragments contribuant au dépôt varie également avec ce paramètre, tel que présenté à la partie droite de la figure. Pour de basses E_{moy} , les espèces CH_x forment la contribution dominante à la croissance du film, alors qu'à des énergies intermédiaires, il s'agit plutôt des espèces C_2H_x . Finalement, aux énergies plus élevées, les ions carbonés prennent de l'importance pour le dépôt. L'importance de la puissance provient de son impact sur les densités de charges libres du plasma et des neutres excités, qui sont responsables de la dissociation du précurseur. Cependant, le modèle de von Keudell suppose une EEDF constante au travers des variations des paramètres opératoires. L'effet d'une modification de la température électronique sur la fragmentation reste encore à déterminer.

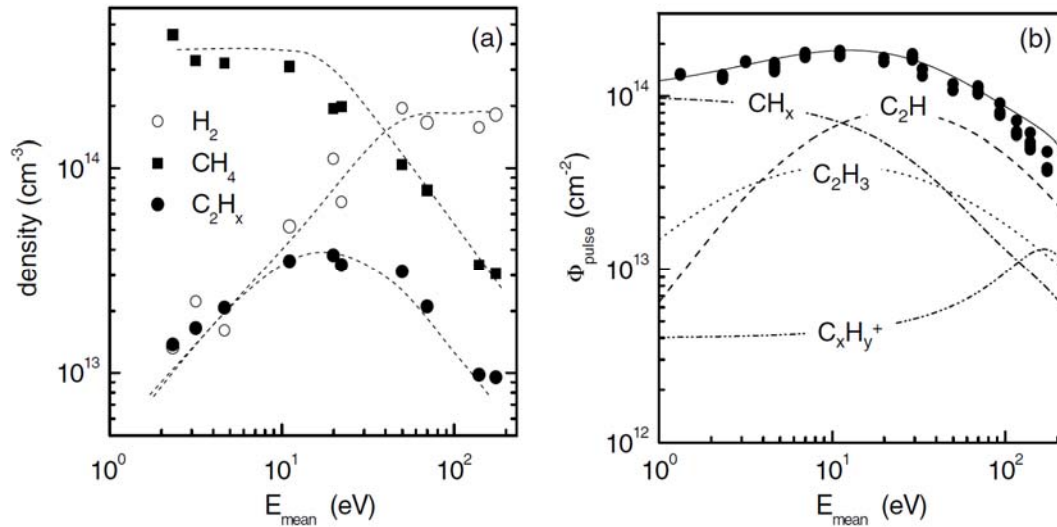


Figure 1-2 : Variation (gauche) de la densité du précurseur et de ses fragments ainsi que (droite) des flux participant à la croissance avec l'énergie moyenne dissipée par molécule. Tiré von Keudell *et al.* [R26].

1.1.2 PVD : Pulvérisation et transport dans la phase gazeuse

Au cours du dépôt de couches minces nanocomposites par des méthodes hybrides PVD/PECVD, l'apport de matière issue du PECVD est couplé à celui d'atomes provenant du PVD. Ce dernier peut se faire par évaporation d'une cible solide, mais s'effectue, le plus souvent, par pulvérisation. De manière générale, l'interaction entre des ions issus d'un plasma ou d'un faisceau d'ions et la surface d'une cible prend des formes très différentes selon la réactivité des espèces et l'énergie incidente des ions. À basse énergie ($< 10^{-2}$ eV), une forte probabilité de condensation ou de chimisorption en surface des ions incidents permet au coefficient de collage de ces derniers d'être proche de l'unité. Au contraire, à hautes énergies ($> 10^3$ eV), l'interaction ne se limite plus au voisinage de la surface puisqu'il y a alors implantation ionique, i.e. l'ion pénètre à l'intérieur du matériau, traverse plusieurs couches atomiques, et s'y loge. Entre ces deux régimes, l'interaction ion-matière mène, entre autres, à la modification de la topographie de la surface, à son chauffage ainsi qu'à la pulvérisation de ses atomes. On parle de pulvérisation lorsque la collision entre l'ion incident et les atomes de la cible mène à l'éjection d'un ou plusieurs atomes. On distingue deux types de pulvérisation, selon l'énergie de l'ion incident (voir la Figure 1-3). À basse énergie, la pulvérisation directe (ou *single knock-on*) prend place:

l'ion incident fait un nombre limité de collisions avec les atomes du matériau, une d'entre elles menant à l'éjection de l'atome rencontré. Lorsque les ions possèdent davantage d'énergie, leur parcours dans le matériau augmente de sorte que l'interaction s'effectue avec un plus grand nombre d'atomes. Dans ce régime, les atomes déplacés le long du parcours de l'ion incident font des collisions avec les autres atomes du matériau de sorte que la pulvérisation ne résulte pas de collisions directes avec l'ion incident, mais plutôt de collisions indirectes associées au développement d'une cascade linéaire de collisions.

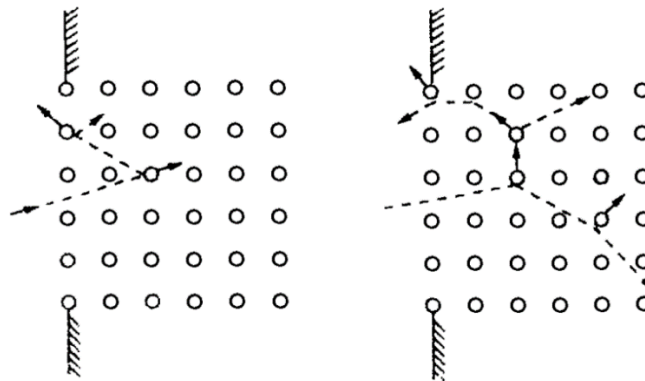


Figure 1-3 : Pulvérisation (gauche) directe et (droite) indirecte. Adapté de Ohring [R28].

Lorsqu'un plasma est utilisé pour le PVD par pulvérisation, la cible sert généralement de cathode, tel que présenté à la Figure 1-4, pour une décharge capacitive d'argon. Le plasma est produit par l'application d'une différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Pour une cible métallique, la tension peut être appliquée en cc ou en rf alors que pour des semi-conducteurs ou des matériaux isolants, la tension appliquée doit être alternative.

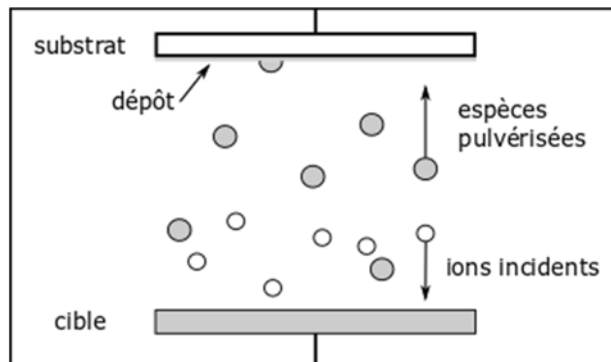


Figure 1-4 : Schéma simplifié d'une décharge plasma de dépôt par pulvérisation.

L'énergie des ions incidents sur la cible est déterminée par la chute de potentiel dans la gaine située au voisinage de la cathode. Pour une décharge en cc, la chute est égale à la différence entre la tension appliquée (négative par rapport au plasma) et le potentiel du plasma. Celle-ci étant négative, elle permet d'accélérer les ions positifs du plasma et donc d'engendrer de la pulvérisation. Pour une décharge rf, les courants électroniques et ioniques collectés par la cathode sur un cycle complet de la tension doivent être égaux. Comme les électrons sont plus mobiles, ils répondent instantanément au champ oscillant. Au contraire, les ions, plus massifs, ne voient que le champ moyen. Il y a donc apparition d'une tension négative, appelée d'autopolarisation, à la surface de la cathode, particulièrement lorsque la surface de cette dernière est plus petite que celle de l'anode, afin de repousser les électrons et d'attirer les ions afin d'assurer la balance des courants. Le phénomène est présenté à la Figure 1-5. Les courbes présentées donnent le courant capté à la cathode en fonction de la tension appliquée. Lorsque la tension moyenne est nulle, il apparaît clairement que la quantité d'électrons collectés excède celle des ions. Cependant, pour une certaine valeur négative de la tension moyenne, les courants collectés sur un cycle complet deviennent égaux. Cette tension d'autopolarisation négative permet donc d'accélérer les ions incidents vers la cible et d'augmenter leur énergie cinétique au moment où ils entrent en collision avec sa surface. Il faut également mentionner qu'une asymétrie entre l'aire des surfaces de la cathode et de l'anode permet d'augmenter ou de diminuer cette tension. En effet, les ratios des aires et des tension à leurs surfaces respectives sont généralement reliés par la relation suivante : $V_a / V_b = (A_b / A_a)^\alpha$ où α prend une valeur généralement autour de 2.5 [28, p. 432]. Ce phénomène peut être utilisé afin d'accroître la tension d'autopolarisation à la surface de la cible et ainsi augmenter le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Cette asymétrie est facilement obtenue; la cible peut par exemple être plus petite que le substrat (qui sert alors d'anode), ou le substrat peut être mis à la terre, en plus des parois du réacteur, ce qui augmente grandement la surface totale de l'anode.

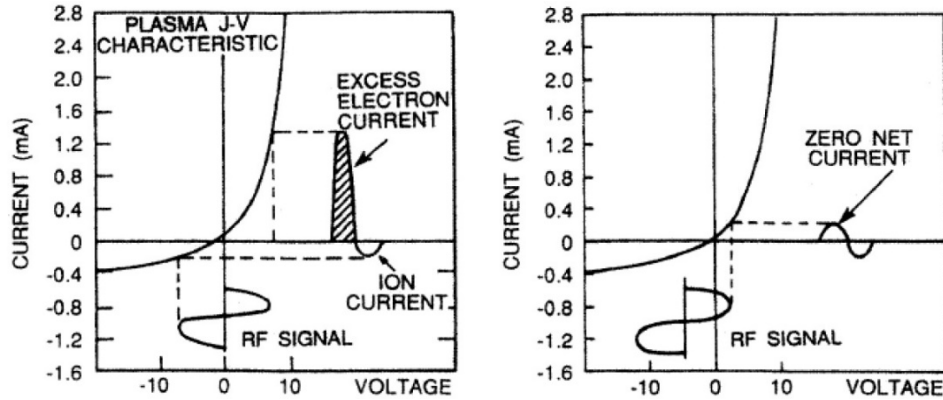


Figure 1-5 : Courbes courant-tension permettant d'expliquer l'apparition d'une tension d'autopolarisation. Tiré de Ohring [R28].

Afin de décrire la cinétique de pulvérisation, on fait généralement appel au rendement de pulvérisation, Y , défini comme le rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés et le nombre d'ions incidents. Notons que nous négligeons ici la contribution des ions accélérés vers la cible et neutralisés par des réactions de transfert de charge dans la gaine cathodique, considérée comme non-collisionnelle pour des pressions de quelques dizaines de mTorr. Dans la majorité des ouvrages, la pulvérisation est décrite par le modèle de Sigmund dans lequel Y est directement proportionnel à l'énergie déposée par les ions incidents (collisions élastiques) le long de leur parcours à l'intérieur de la cible. À titre d'illustration, la Figure 1-6 présente le rendement de pulvérisation d'une cible métallique en fonction de l'énergie des ions incidents. Pour l'ensemble des ions, le rendement augmente, atteint un maximum à quelques milliers d'électrons-volts, puis décroît, comme le font généralement les sections efficaces de collision. Le graphique de droite de la figure permet de démontrer la dépendance en racine carrée du rendement de pulvérisation à basse énergie des ions incidents [R30]. On note également qu'il existe une énergie seuil en dessous de laquelle la pulvérisation n'est pas possible. Bien que différentes expressions empiriques aient été rapportées dans la littérature pour l'énergie seuil [R28], [R31], [R32], il est généralement accepté que celle-ci est toujours proportionnelle à l'énergie de liaison des atomes de la cible, et inversement proportionnelle à la fonction de transfert de quantité de mouvement $\gamma = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2$, où M_1 et M_2 représentent respectivement la masse de l'ion incident et des atomes de la cible [R33]. Le transfert de quantité de mouvement entre deux atomes est en fait optimal lorsque ceux-ci possèdent la même masse, (γ est alors égale à 1).

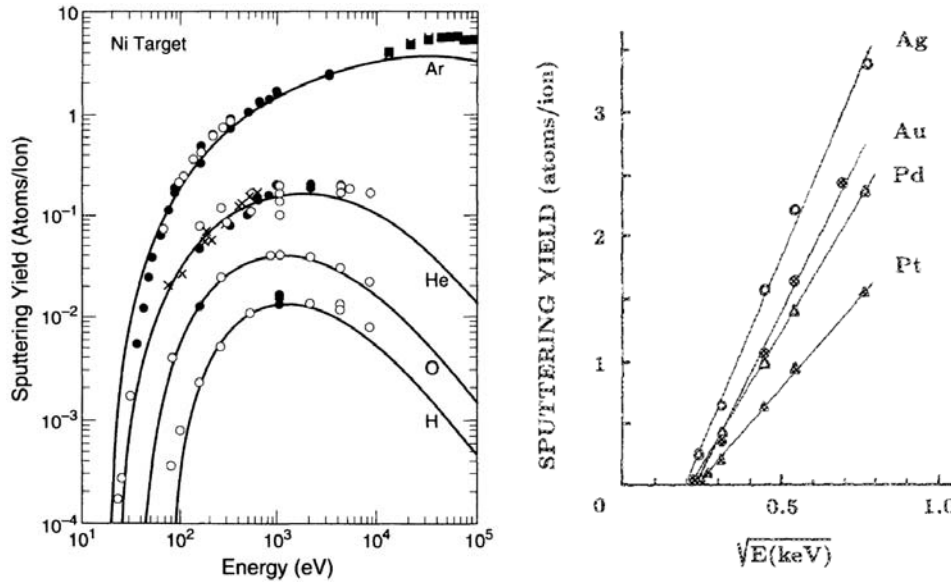


Figure 1-6 : Évolution du rendement de pulvérisation avec l'énergie des ions incidents en fonction de (gauche) la nature des ions incidents sur une cible de Ni et de (droite) la nature de la cible pulvérisées par des ions d'Ar. Tiré de (gauche) Nastasi *et al.* [R34] et (droite) Steinbruchel [R30].

Bien que l'énergie des ions incidents dicte le nombre d'atomes extraits de la cible, il est généralement considéré qu'elle n'affecte pas la fonction de distribution en énergie des atomes pulvérisés. À noter que nous n'aborderons pas les distributions angulaires du nombre et de l'énergie des espèces pulvérisées, mais que ces quantités peuvent varier avec l'angle de sortie de la cible. Cette considération provient de la théorie de Sigmund-Thomson qui décrit la pulvérisation physique comme une suite de collisions binaires élastiques. Dans ce régime de cascades linéaires de collisions, la fonction de distribution en énergie des atomes pulvérisés à la sortie de la cible est donnée par [R33], [R35] :

$$f(E) \propto \frac{E}{(E+U)^{-3+2m}}, \quad 1-1$$

où U représente l'énergie de liaison des atomes de la cible et m est un paramètre ajustable permettant de prendre en compte les phénomènes d'écrantage électronique au cours de l'interaction ion-atome. Pour des ions de basses énergie, typiquement < 1 keV, la valeur de m tourne autour de 0.1-0.2 [R30] alors que m tend vers 1 à plus hautes énergies [R33]. Bien que cette distribution ait été validée expérimentalement pour des ions hautement énergétiques,

plusieurs auteurs ont noté des déviations dans les distributions expérimentales, particulièrement à basse énergie des ions incidents [R36]–[R39]. À titre d'exemple, la Figure 1-7 présente l'évolution de la fonction $f(E)$ à différentes énergies des ions incidents pour des ions d'argon sur une cible de cuivre (mesures sous vide). Il apparaît clairement que l'énergie incidente possède un impact sur l'énergie moyenne de sortie des atomes métalliques. De plus, la décroissance exponentielle observée dans les courbes expérimentales s'avère plus marquée que celle prédite par le modèle de Thompson (dernière courbe du graphique). De ce graphique obtenu pour la pulvérisation de cuivre par des ions d'argon, les énergies moyennes sont de 4 ± 0.2 eV (correspondant à une température de 2.6 ± 0.1 eV ou 31 000 K) à 65 eV et de 30.5 ± 0.8 eV (correspondant à une température de 20.4 ± 0.5 eV ou 237 000 K) à 1 030 eV.

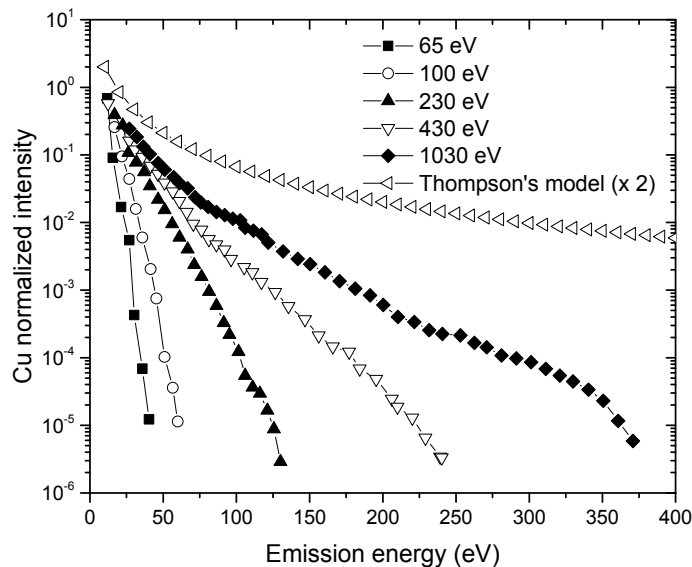


Figure 1-7 : Fonction de distribution en énergie d'atomes de cuivre pulvérisés par des ions d'argon aux énergies indiquées à incidence normale. Adapté de Mousel [R38].

Lorsque la pulvérisation s'effectue sous atmosphère gazeuse ou dans un plasma (par opposition au vide comme dans les données de la Figure 1-7), l'énergie moyenne des espèces pulvérisées est généralement plus importante que celle du gaz, typiquement autour de 300 K. Si le libre parcours moyen des espèces pulvérisées dans le gaz (lié à la pression de la chambre) est largement inférieur à la distance cible-substrat, ces dernières deviennent thermalisées avec le gaz [R29], [R40]. Au contraire, si le libre parcours moyen de ces espèces est de l'ordre de ou supérieur à la distance cible-substrat, elles peuvent donc contribuer au chauffage du dépôt,

pouvant ainsi servir à obtenir des revêtements davantage denses et uniformes. L'évolution de l'énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés, mesurée à 2.5 cm de la cible, avec la pression du plasma d'argon est présentée à la Figure 1-8. La thermalisation des atomes métalliques pulvérisés est, dans ces conditions, complète à partir de 10 Pa, ou 75 mTorr. Les simulations montrent également la dépendance de l'énergie moyenne des atomes pulvérisés à la sortie de la cible avec l'énergie des ions incidents, définie par V_d . Cette signature est cependant perdue une fois que les atomes pulvérisés sont thermalisés avec le gaz. Le contrôle de la fonction de distribution en énergie des espèces pulvérisées suite à leur interaction avec les atomes de la phase gazeuse constitue un paramètre important à contrôler lors du dépôt par PVD; nous reviendrons sur le point au Chapitre 2.

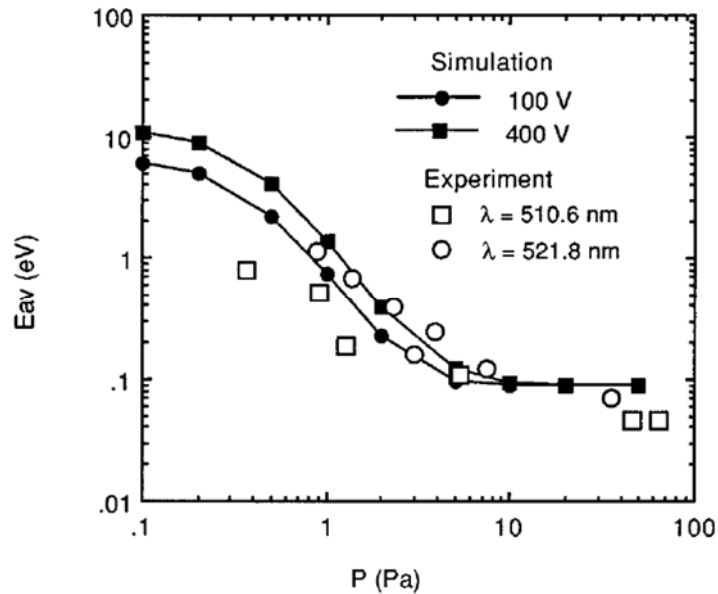


Figure 1-8 : Énergie moyenne d'atomes de cuivre pulvérisés à 2.5 cm de la cible en fonction de la pression du gaz d'argon. Les mesures obtenues par OES sont comparées aux résultats d'une simulation Monte Carlo. Tiré de Yamamura *et al.* [R40].

De manière générale, la pulvérisation par plasma s'effectue dans des plasmas à pression réduite. Celle-ci est suffisamment élevée pour obtenir des densités ioniques importantes et donc des taux de pulvérisation significatifs, mais pas trop élevée afin d'éviter les phénomènes de re-dépôt résultant de l'interaction entre les espèces pulvérisées et les atomes de la phase gazeuse [R29], [R41]. De plus, la pression réduite permet aux atomes pulvérisés de diffuser *librement* vers le substrat où s'effectue le dépôt. Durant leur transport, ces atomes peuvent interagir avec

les différentes espèces du plasma. Selon les conditions opératoires, ces interactions peuvent prendre différentes formes. En plus des collisions pouvant mener à leur thermalisation, une partie des espèces pulvérisées peut aussi être ionisée par des collisions avec les électrons ou par des collisions de transfert de charge avec les ions positifs. Si des espèces réactives peuplent également la décharge (par exemple de l'oxygène), elles peuvent aussi se lier avec les atomes pulvérisés pour former des composés (par exemple des oxydes métalliques).

Ces interactions entre les espèces du plasma et les atomes pulvérisés durant le transport de ceux-ci dans la phase gazeuse auront également un impact sur les propriétés du plasma. Les atomes métalliques possèdent typiquement des seuils d'ionisation plus bas en énergie que les atomes du gaz. Par exemple, la première ionisation de l'argent s'effectue à 7.58 eV, significativement en deçà de celle de l'argon à 15.76 eV. Si des quantités importantes d'espèces métalliques peuplent la décharge, elles auront ainsi tendance à diminuer globalement l'*énergie d'ionisation moyenne* du plasma. Ceci aura pour effet de diminuer la température des électrons, comme l'ionisation est plus facile à réaliser [R16]. De plus, l'argon possède également des niveaux d'excitation métastables. Ces niveaux sont caractérisés par des énergies plus basses que les autres niveaux d'excitation, et possèdent des transitions radiatives interdites vers le niveau fondamental (le seul niveau plus bas). Un atome excité dans un de ces niveaux métastables possède donc un temps de vie beaucoup plus long que les autres espèces excitées, et sera généralement excité ou désexcité en faisant une collision avec une autre espèce du plasma. Cela leur confère généralement des densités supérieures aux autres niveaux excités. Les niveaux métastables de l'argon sont situés entre 11.5 et 11.9 eV. Les neutres d'argon métastables possèdent donc assez d'énergie pour permettre l'ionisation Penning des atomes d'argent [R22], un autre phénomène qui peut contribuer, selon les conditions opératoires, à une diminution de la température électronique [R16].

D'un point de vue pratique, il est généralement nécessaire de rester dans la gamme de la dizaine à la centaine de millitorrs avec des distances cible-substrat autour de la dizaine de centimètres afin d'avoir une quantité appréciable d'atomes pulvérisés. Pour des décharges capacitatives comme celle de la Figure 1-4, la puissance injectée dans le plasma peut évidemment être modifiée pour optimiser le rendement de pulvérisation en passant par un gain d'énergie des ions (tension d'accélération dans la gaine plus élevée) et de plus hautes densités d'ions positifs

(et donc d'électrons en admettant la neutralité macroscopique du plasma). À paramètres constants, le passage à la pulvérisation dite magnétron fait cependant augmenter d'un à deux ordres de grandeur les flux d'ions incidents à la cible et par conséquent, les quantités d'atomes pulvérisés. Ceci s'explique par la présence de champs électrique (E) et magnétique (B) croisés formant une zone de confinement magnétique où une quantité importante d'électrons sont emprisonnés. Les électrons, dus à leur très petite masse, sont faciles à confiner, alors que les ions possèdent des rayons de giration ($r = mv / qB$ où $r_e \sim 10^{-3,4}$ m et $r_i \sim 1$ m) beaucoup plus grands, qui dépassent généralement les dimensions du réacteur pour des champs magnétique de l'ordre de quelques centaines ou milliers de Gauss. On considère alors généralement qu'ils ne sont pas affectés par le champ B .

La Figure 1-9 donne un aperçu de la géométrie des lignes de champ magnétique proche de la surface de la cible dans les conditions de pulvérisation magnétron typiques. Les électrons sont confinés dans la zone où le champ magnétique est le plus fort et est perpendiculaire au champ électrique, ce dernier étant perpendiculaire à la surface de la cathode [R42]. En effet, d'après la seconde loi de Newton et la force de Lorentz,

$$m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}), \quad 1-2$$

un régime stationnaire existe lorsque les électrons voyagent à l'intérieur d'une région où les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires, ce qui crée une zone de confinement de forme toroïdale. La partie droite de la figure démontre bien la décroissance rapide du champ magnétique loin de la cathode. Cela indique que le confinement se fait proche de la cible, causant une augmentation locale de la densité de particules chargées du plasma, mais limitant globalement l'espace occupé par ce dernier [R43].

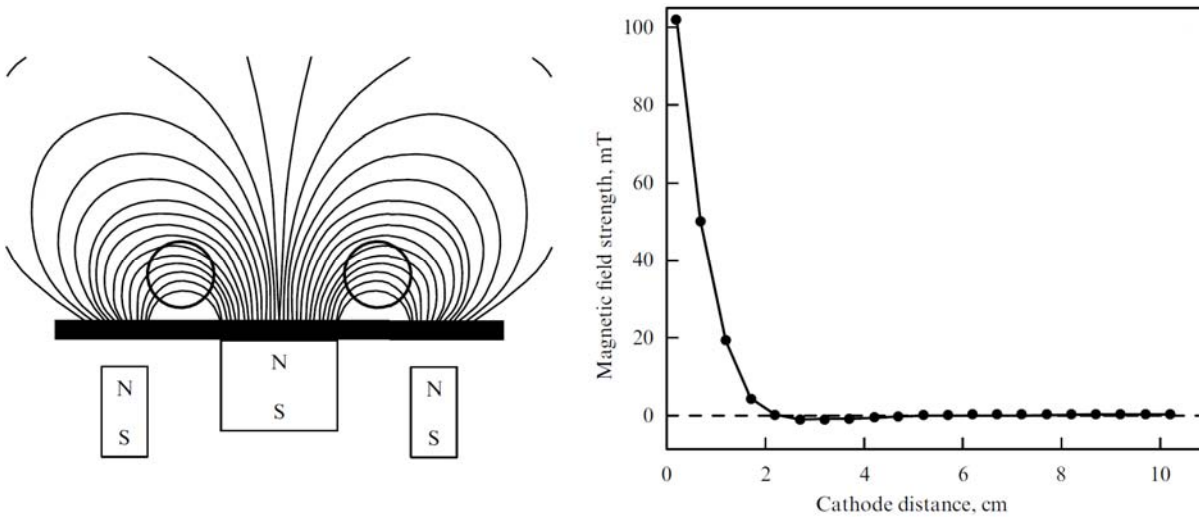


Figure 1-9 : (gauche) Lignes du champ magnétique. La zone de confinement est indiquée. (droite) Intensité du champ magnétique, une fois la valeur du champ perpendiculaire au centre soustraite, en fonction de la distance à la cible. Tiré de Kashtanov *et al.* [R42].

Si la présence d'un magnétron change la distribution de charges proche de la cible, elle influence également le potentiel dans la gaine à la surface de la cible. En effet, les électrons sont typiquement caractérisés par des distributions spatiales plus étalées que les ions dans un plasma produit par un champ rf. Par contre, cet étalement est limité lorsqu'ils sont confinés par un champ magnétique. Puisque la différence entre les distributions spatiales des électrons et des ions est amoindrie, les différences de potentiel dans les gaines cathodique et anodique le seront également. Comme la tension d'autopolarisation à la surface de la cible sert à accélérer les ions vers elle, l'ajout d'un magnétron diminue en fait le rendement de pulvérisation. Cependant, l'augmentation du flux ionique compense largement ce phénomène. Nous reviendrons sur ces aspects au Chapitre 2.

1.1.3 Pulvérisation dans les plasmas réactifs

Dans les plasmas réactifs utilisés dans les procédés hybrides PVD / PECVD, l'affinité chimique (ou la propension à former des liaisons covalentes) entre le précurseur et l'élément de la cible est un paramètre critique dans l'obtention d'une couche mince nanocomposite aux propriétés désirées [R44]. En effet, si l'affinité chimique entre les fragments du précurseur et les atomes métalliques obtenus par pulvérisation est très forte, il ne sera pas possible d'avoir deux

phases séparées lors du dépôt. Au contraire, si l'affinité est nulle, il ne sera pas possible de procéder à la fois au PVD et au PECVD, et le dépôt sera uniquement composé soit des atomes métalliques, soit des fragments [R44]. La clé du procédé hybride résulte donc en une faible affinité chimique permettant d'assurer un minimum d'interactions pour la croissance de la couche, mais pas trop pour maintenir les deux phases séparées. Cependant, l'ajout dans la phase gazeuse d'un agent qui réagit chimiquement avec le matériel de la cible induit une complexité supérieure dans le mécanisme de pulvérisation. Dans certains cas, par exemple pour des chimies fluorées ou chlorées, les espèces réactives peuvent mener à de la gravure chimique de la cible. Cependant, on observe plus généralement la formation d'une couche composée des fragments du précurseur à la surface de la cible, ce qui réduit le rendement de pulvérisation. Cela ralentit non seulement la croissance du dépôt, mais modifie également sa stœchiométrie [R44].

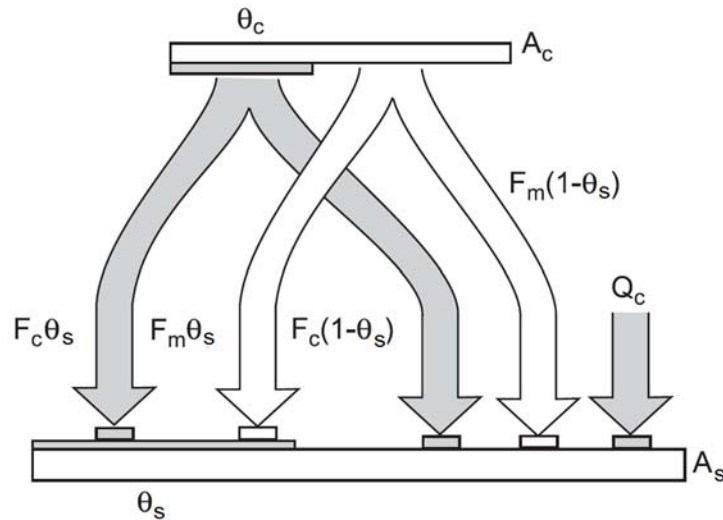


Figure 1-10 : Schéma des différents mécanismes émergeant de la pulvérisation réactive. Adapté de Berg *et al.* [R45].

La Figure 1-10 donne le schéma qualitatif des différents mécanismes prenant place lors de la pulvérisation en milieu réactif tel que proposé par Berg *et al.* [R45]. Les paramètres A_c et A_s représentent respectivement les aires de la cible et du substrat. L'interaction entre les radicaux du plasma et les atomes de la cible induit un recouvrement partiel de cette dernière, exprimé par θ_c . Quant à la surface restante de la cible, $1 - \theta_c$, n'ayant pas réagi avec les produits du précurseur, elle peut être pulvérisée et fournir des atomes métalliques au plasma. Un état stationnaire est atteint lorsque le flux d'atomes résultant de la pulvérisation du composé sur la

cible (proportionnel à θ_c) est égal au flux d'atomes se déposant sur la cible (proportionnel à $1 - \theta_c$) [R45]:

$$J_+ Y_c \theta_c A_c = \alpha_n J_n (1 - \theta_c) A_c \Rightarrow \theta_c = \frac{\alpha_n J_n}{J_+ Y_c + \alpha_n J_n}, \quad 1-3$$

où Y_c est le rendement de pulvérisation du composé, J_+ est le flux incident d'ions positifs, α_n est le coefficient de collage des fragments et J_n est le flux des fragments. L'Équation 1-3 indique que le flux d'ions à la surface de la cible doit être augmenté afin de réduire le recouvrement partiel de cette dernière. Au contraire, s'il est nul, il est clair selon cette équation que la cible sera complètement recouverte ($\theta_c = 1$). Au niveau du substrat, θ_s représente la fraction de la surface du substrat recouverte par le composé issu des fragments réactifs. Le flux d'atomes ou de fragments formant le composé peut soit provenir de la fragmentation du gaz réactif ($Q_c = \alpha_n J_n A_s$ où on suppose le même coefficient de collage à la cible et au substrat), soit de la pulvérisation du composé recouvrant partiellement la cible ($F_c = J_+ Y_c \theta_c A_c$). Le reste du substrat ($1 - \theta_s$) est recouvert par une couche métallique issue du flux d'atomes provenant de la pulvérisation de la cible, $F_m = J_+ Y_m (1 - \theta_c) A_c$, où Y_m est le rendement de pulvérisation des atomes de la cible. Un état d'équilibre est atteint lorsque les flux Q_c et F_c sur la fraction $1 - \theta_s$ de A_s sont égaux au flux F_m sur la fraction θ_s , représenté par l'Équation 1-4 :

$$(Q_c + F_c)(1 - \theta_s) = F_m \theta_s \Rightarrow \theta_s = \frac{Q_c + F_c}{Q_c + F_c + F_m}, \quad 1-4$$

Cette expression permet de mettre en évidence la complexité de la dynamique gouvernant le recouvrement du substrat. En effet, le degré de recouvrement de la cible se retrouve dans les expressions de F_c et de F_m , ce qui induit une dépendance à l'affinité chimique entre les fragments du précurseur et les atomes de la cible (au travers de α_n) ainsi qu'au taux de pulvérisation (au travers de J_+).

1.2 Plasmas poudreux

1.2.1 Croissance de nanoparticules dans les plasmas réactifs

Dans les plasmas réactifs, lorsque l'interaction du précurseur avec les électrons du plasma mène à la production d'ions négatifs, comme c'est le cas pour le silane, le méthane ou encore l'acétylène, il est possible de voir apparaître des nanoparticules dans la phase gazeuse, donnant lieu à des plasmas dits poussiéreux. En effet, les ions négatifs principalement créés par attachement électronique sont considérés comme de bons radicaux pour la formation de nanoparticules, car ils sont confinés dans le plasma par la chute de potentiel aux parois et possèdent donc un temps de résidence supérieur aux neutres et aux ions positifs [R46], [R47]. Ceci s'explique par la mobilité supérieure des électrons par rapport aux ions qui, dans une décharge globalement électropositive, induit l'apparition d'une charge moyenne négative en périphérie du plasma. Cette configuration du potentiel permet aux espèces chargées négativement d'être confinées à l'intérieur du plasma, ce qui augmente leur temps de résidence. La croissance débute lorsqu'un radical, le plus souvent un ion négatif, rencontre une autre molécule réactive, issue ou non de la fragmentation du précurseur. Dans le cas très étudié d'un plasma de silane, les premières réactions menant à la formation de protoparticules (agrégats de quelques nanomètres) peuvent s'exprimer comme :



C'est l'étape de nucléation illustrée à la Figure 1-11. La phase de coagulation débute ensuite lorsqu'une densité critique de protoparticules est atteinte, permettant la formation d'agglomérats primaires suivant la mise en contact des protoparticules entre elles [R48], [R49]. À des tailles de l'ordre du nanomètre, la distribution de charges des nanoparticules s'étend à des valeurs négatives et positives. Les interactions coulombiennes résultantes favorisent le regroupement des plus petites particules. La coagulation est considérée comme la phase de croissance rapide des particules, puisque chaque réaction de croissance se fait avec d'autres particules, plus grosses que les électrons, les ions ou les molécules. Chaque incrément est ainsi significatif. Lorsqu'une particule atteint une taille de quelques dizaines de nanomètres, elle s'intègre dans le plasma, i.e.

une gaine se forme à sa surface et la particule se met au potentiel flottant, toujours négatif par rapport au plasma. Une fois que toutes les particules possèdent une charge négative, elles cessent de s'agglomérer. C'est ce qui marque l'arrivée de la dernière phase de croissance: l'accrétion. Cette dernière est décrite par l'ajout de petites espèces comme des radicaux à la surface d'une grosse nanoparticule, tel que montré dans la partie droite de la Figure 1-11. Il s'agit de la phase de saturation, où la taille des poussières n'augmente que très légèrement.

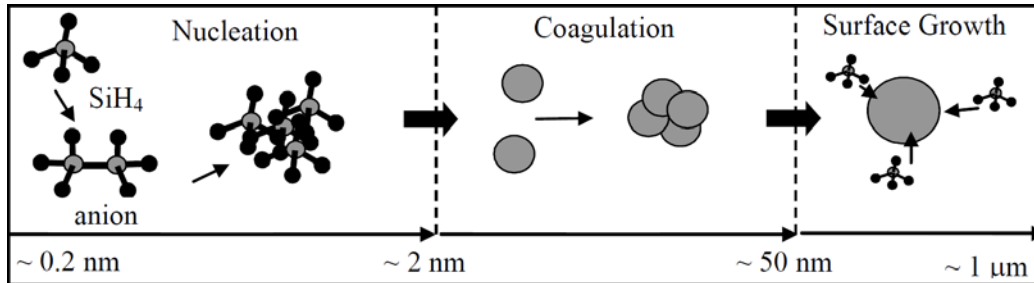


Figure 1-11 : Les trois phases de croissance distinctives des nanoparticules dans un plasma: nucléation, coagulation et accrétion. Tiré de Merlino [R50].

Les travaux de Shiratani *et al.* [R51] ont permis de mettre en évidence l'évolution temporelle de la taille et de la densité des particules au travers des différentes phases de croissance, tel que présenté dans la partie gauche de la Figure 1-12. Une fois la nucléation complétée (~ 0.5 s), la mesure de deux groupes de particules distincts est possible. Le premier groupe caractérise des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres dont la taille ne varie pas avec le temps. Le deuxième groupe caractérise les plus grosses particules, dont la taille augmente principalement au travers de la phase de croissance rapide (entre 0.5 et 2 s). Durant cette période, la densité des deux groupes décroît, puisque l'assemblage de plusieurs particules diminue leur nombre total, mais fait augmenter leur taille moyenne. Il est aussi important de noter que la fraction du volume occupé par les particules ne varie pas durant la coagulation [R52]. La phase de saturation décrit le reste de la croissance, où les densités des deux groupes ne varient pas et la taille des grosses particules n'augmente que légèrement. La partie de droite de la Figure 1-12 met en évidence l'importance du concept des groupes de particules. Il est clair selon ce graphique qu'il n'existe au début que des petites particules issues de la nucléation, et qu'avec le temps une seconde population distincte se détache et croit, en collectant, entre autres, les protoparticules nouvellement formées. Ceci empêche la formation de particules de tailles intermédiaires. Il faut noter que les deux méthodes employées ici ne permettent pas de mesurer

les particules avant que la nucléation soit complétée, car leurs tailles restent trop petites. La Figure 1-12 montre que la croissance de nanoparticules se fait sur quelques secondes. Ce comportement peut être varié en modifiant les conditions opératoires, telles que la fréquence d'excitation [R53], la vitesse d'injection et la composition (fraction occupée par le précurseur et type de précurseur) du gaz [R52] ainsi que la puissance injectée dans le plasma.

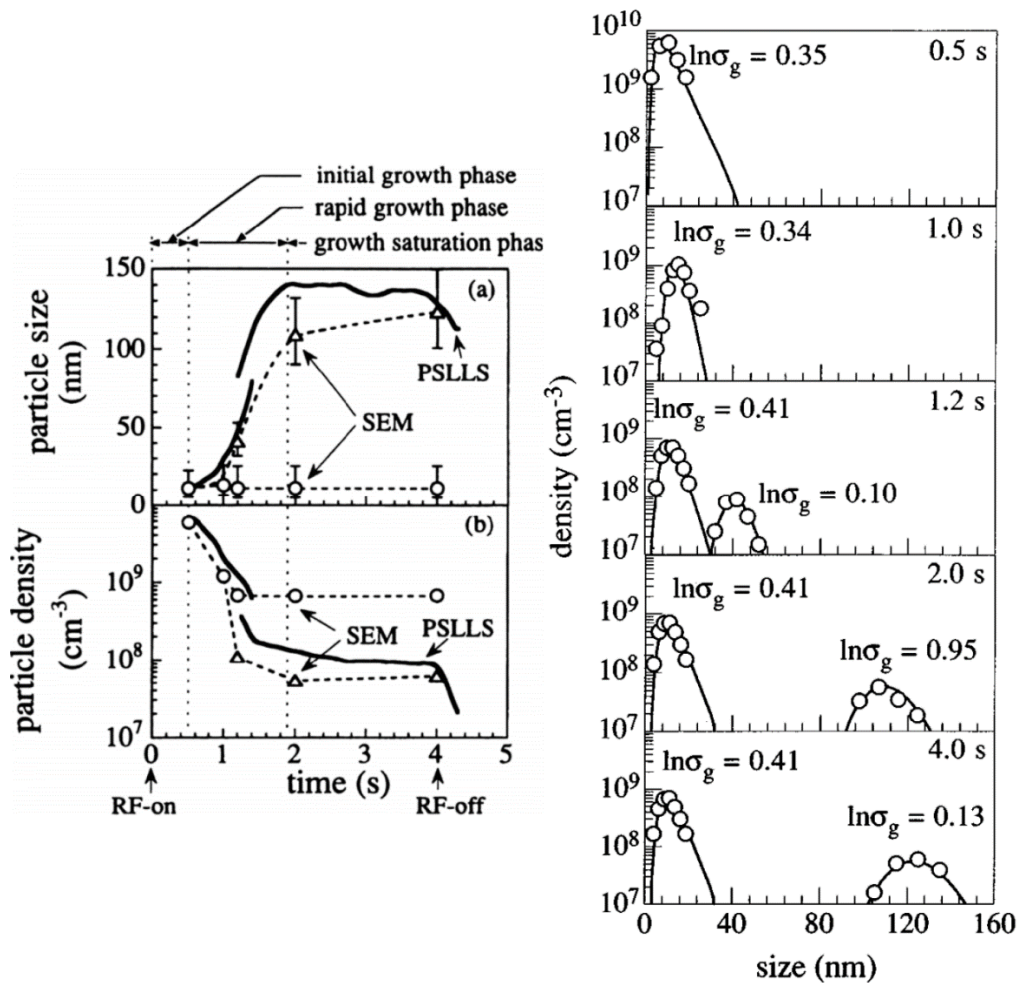


Figure 1-12 : (gauche) Évolution temporelle de la taille et de la densité des plus petites (cercles) et des plus grosses (triangles) particules obtenues par des mesures PSLLS (*Polarization-Sensitive Laser Light Scattering*) et SEM (*Scanning Electron Microscopy*). (Droite) Distribution en taille des particules obtenues par des mesures SEM. Tirés de (gauche) Watanabe [R53] et (droite) Shiratani *et al.* [R51].

Le chargement des particules dans un plasma est une caractéristique intrinsèque de leur croissance. Le processus de chargement varie en fonction de la taille. En effet, pour des tailles sub-nanométriques, le chargement dépend de la balance entre l'attachement électronique à la

surface de la particule et l'ionisation par effet tunnel et induite par des collisions électroniques. Pour une taille supérieure au nanomètre, une particule devient assez grosse pour agir comme un objet isolé électriquement qui collecte des courants électroniques et ioniques. La particule se charge et sa surface se met naturellement au potentiel flottant, afin d'équilibrer les courants. Puisque les électrons possèdent une mobilité supérieure à celle des ions, le potentiel flottant est négatif. Les courants électroniques et ioniques peuvent être calculés en se servant de la théorie OML (*Orbital Motion Limited*). Cette théorie considère que toutes les espèces chargées dirigées vers une particule avec une énergie $E \geq Ze\Phi_p + J^2 / 2mr_p^2$ (où Z est le nombre de charges, $\Phi_p = \Phi(r_p)$ est le potentiel à la surface de la particule et $J = mv_{\perp}r$ est le moment angulaire (une quantité conservée)) atteignent sa surface, car l'absorption des charges est gouvernée par des orbites sans collision avec un coefficient de collage de 1 [R54]. Ce résultat suppose qu'il n'y a pas de barrière de potentiel avant la surface de la particule [R55]. Les courants électroniques et ioniques à la surface d'une particule peuvent alors être exprimés par :

$$\begin{aligned}
 I_e &= -e4\pi r_p^2 n_{e0} \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{e\phi_p}{k_B T_e}\right) \\
 I_i &= Ze4\pi r_p^2 n_{i0} \sqrt{\frac{k_B T_i}{2\pi m_i}} \left(1 - \frac{Ze\phi_p}{k_B T_i}\right)
 \end{aligned}
 \tag{1-6}$$

On se retrouve dans une situation stationnaire une fois que la balance des courants est atteinte, i.e. $I_e = I_i$. On néglige ici l'émission d'électrons secondaires à la surface des particules, qui peut résulter d'interactions avec les neutres du plasma. En prenant un potentiel coulombien, on peut trouver une expression pour la charge q_d de la particule :

$$q_d = 4\pi\epsilon_0 r_p \cdot C \frac{k_B T_e}{e^2} \ln\left(\frac{mT_e n_i^2}{MT_i n_e^2}\right)^{1/2}
 \tag{1-7}$$

Ce résultat montre que la charge d'une particule augmente linéairement avec sa taille. Ce processus de chargement peut cesser pour deux raisons différentes, comme il est montré à la Figure 1-13, où on présente l'évolution de la charge avec la taille d'une particule pour plusieurs températures électroniques et densités de particules. Premièrement, des électrons sont éjectés

lorsque leur densité (supposée uniforme) devient trop importante et que le champ électrique à la surface de la particule atteint une valeur limitante [R56]. En second lieu, une particule ne pourra collecter autant de charges si la charge totale portée par l'ensemble des particules devient non-négligeable devant la densité de charges libres du plasma ($n_e < n_i$). C'est pourquoi la charge sature plus rapidement pour des densités de particules plus grandes (ou des densités de charges plus faibles) à la Figure 1-13. Finalement, la charge d'une particule augmente avec la température électronique puisque cette dernière est un indice de la mobilité des électrons.

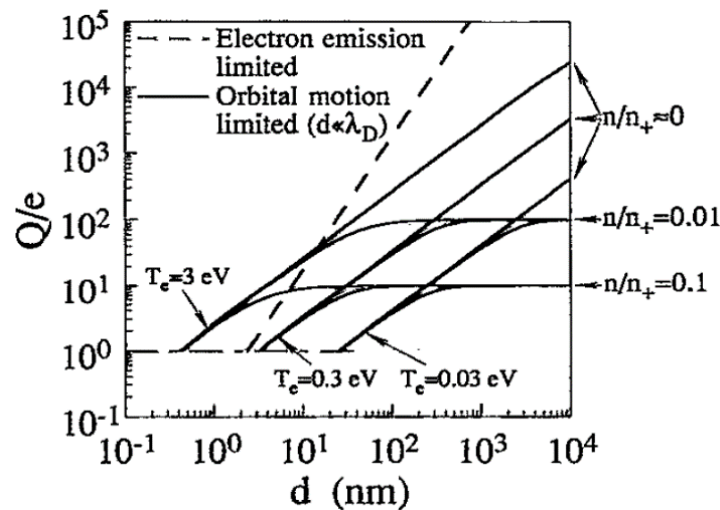


Figure 1-13 : Évolution de la charge d'une nanoparticule avec sa taille à différentes températures électroniques et densités de particules. Tiré de Fukuzawa *et al.* [R56].

Il faut noter que la charge des particules décrite par l'équation 1-7 ne représente qu'une charge moyenne, puisqu'il existe une distribution en charge des particules. On peut généralement décrire cette distribution par une gaussienne [R57]. Cui *et al.* [R58] ont montré que l'amplitude de la fluctuation varie comme $0.5qd^{-1/2}$, ce qui signifie que pour de très petites particules, la fluctuation de la charge est de l'ordre de la charge, et donc qu'il existe une portion non négligeable des particules qui possède une charge soit neutre ou positive. C'est ce qui permet l'agglomération entre les particules de quelques nanomètres (voir Figure 1-11). En effet, les nanoparticules de charges opposées peuvent s'attirer et se lier au travers d'interactions van Der Waals, dans un premier temps, et ne se repoussent pas fortement comme le font des particules plus grosses.

1.2.2 Bilan de forces

La présence de nanoparticules ou de poussières à l'intérieur d'un plasma dépend de l'importance du confinement de ces dernières. Plus le confinement est efficace et plus elles pourront croître dans le plasma. Cependant, toutes les poudres possèdent un temps de résidence limité et finiront par quitter le plasma, soit en étant pompées, soit en se déposant sur une paroi. Ceci arrive au moment où l'équilibre des forces agissant sur les plus grosses particules est brisé. Un portrait complet des forces est ici présenté, en assumant le processus de chargement déjà décrit [R52], [R59]. Les trois forces principales, soit la force électrostatique, la force d'entraînement ionique et la gravité, sont explicitées. S'ajoutent à ces dernières la force visqueuse due à l'injection des gaz, qui dépend principalement du débit et de la géométrie du réacteur, la force de thermophorèse, qui apparaît avec un gradient de température (par exemple lorsque le substrat ou la cible sont chauffés) et la force dû à un gradient de pression, qui s'oppose toujours à la force thermophorétique. Premièrement, la force électrostatique est la plus importante, car c'est elle qui confine les nanoparticules dans le plasma dès qu'elles acquièrent une charge négative. Elle est exprimée par :

$$\vec{F}_q = -q_d e \vec{E} \propto r_d \quad 1-8$$

La force électrostatique est directement proportionnelle à la taille d'une particule puisqu'elle dépend linéairement de la charge, ce qui lui permet d'agir rapidement sur les plus petites particules.

La deuxième force est en opposition directe avec la première; il s'agit de la force d'entraînement ionique qui provient du mouvement global des ions attirés par la chute de potentiel aux frontières du plasma. Sur leur parcours, les ions font des collisions coulombiennes avec les particules et leur transfèrent une certaine fraction de leur quantité de mouvement. Cette force s'exprime par :

$$\vec{F}_i = n_i m_i u_i^2 \hat{u}_i \sigma_{i-d} G(\chi) \propto r_d^2 \quad 1-9$$

Elle varie de façon quadratique avec la taille des particules, car elle est proportionnelle à la section efficace de transfert de quantité de mouvement, σ_{i-d} . G est un facteur de correction qui

dépend du ratio χ entre la vitesse de dérive des ions et leur vitesse thermique. G tend vers 1 pour $\chi \gg 1$ [R59].

La troisième force en importance est la force gravitationnelle :

$$\vec{F}_g = m\vec{g} \propto r_d^3 . \quad 1-10$$

Cette dernière varie selon, r_d^3 car elle dépend de la masse, et donc du volume, de la particule. Elle pousse les particules hors de la décharge en les attirant dans une direction préférentielle, peu importe leur charge. La gravité n'affecte presque pas les petites particules, mais peut être responsable de la taille limite des particules en dominant les autres forces si les particules atteignent une taille trop importante.

1.2.3 Signature des poussières sur les propriétés du plasma

Il a été démontré à la fin de la section précédente que la charge des particules joue un rôle prédominant sur leur croissance. Selon la taille, le processus de chargement passe de l'attachement électronique à la surface des radicaux et protoparticules à la collection de charges par équilibre des courants, comme le fait une sonde isolée électriquement. Lorsque le nombre et la taille des particules deviennent importants, la charge totale portée par ces dernières peut dominer celle représentée par les électrons libres du plasma. Selon l'équation de quasi-neutralité macroscopique, la densité électronique peut fortement diminuer sans nécessiter une variation marquée de la densité ionique si la charge portée par les ions ou les particules négatives est significative:

$$n_e + n_p q_p = n_i . \quad 1-11$$

Ainsi, le premier impact majeur de la croissance de nanoparticules sur les propriétés fondamentales du plasma se trouve être une diminution de la densité des électrons. En second lieu, l'addition d'un mécanisme de perte supplémentaire des électrons comme l'attachement se traduit typiquement par une augmentation de la température électronique, afin que l'ionisation soit maintenue. Bouchoule *et al.* furent les premiers à rapporter un impact de la présence des

poudres sur l'EEDF, permettant de confirmer certaines prédictions théoriques dans le cas de distributions maxwelliennes [R60]. Cependant, peu d'études rapportent des mesures de l'évolution de la EEDF ou de la température électronique au travers de la croissance de poudres [R61], [R62]. La Figure 1-14 rapporte ces résultats en concordance avec la densité électronique. Il est attendu que la variation de la densité et de la température électroniques est plus importante dans la phase de croissance rapide (entre 0 et 50 s dans la figure), là où la taille et la charge des particules subissent les variations les plus importantes.

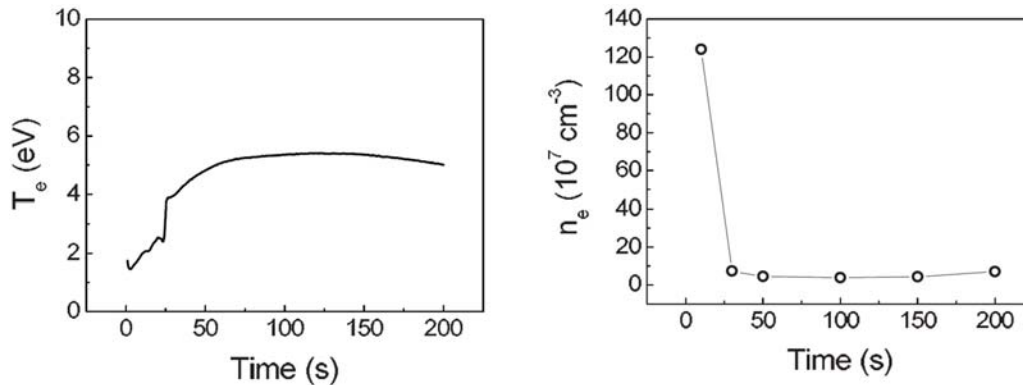


Figure 1-14 : Évolution temporelle de la température (gauche) et de la densité (droite) électroniques au travers de la croissance de nanoparticules. Adapté de Chai *et al.* [R62].

Plusieurs méthodes alternatives existent cependant afin de caractériser plus facilement la présence de poudres dans un réacteur. Les méthodes les plus directes sont les mesures en diffusion et en extinction, où un faisceau de lumière, dont la source est située à l'extérieur de l'enceinte, est dirigé vers le centre de la décharge [R63]–[R65]. En extinction, l'intensité décroît avec la densité et la taille des particules, puisque ces dernières bloquent le parcours du faisceau. Pour des mesures en diffusion, l'intensité est captée pour un certain angle de diffusion par rapport à l'axe d'entrée du faisceau. Elle augmente donc directement avec le nombre de particules, qui agissent comme centres diffuseurs. Cependant, lorsque la taille des particules est plus petite que la longueur d'onde de la lumière envoyée, l'intensité de lumière diffusée varie en r_d^6 / λ^4 , selon la théorie de la diffusion de Rayleigh. Cette méthode ne peut donc servir à détecter les protoparticules et les premiers agglomérats. Il faut mentionner que des lasers sont souvent utilisés pour de telles mesures (mesures par LLS) puisqu'ils possèdent une longueur d'onde unique et qu'ils sont mieux localisés dans l'espace [R66], [R67]. Par contre, la lumière peut interagir avec les poudres et affecter, entre autres, la coagulation, si la densité de photons

devient trop intense [R68]. L'émissivité du plasma est également sensible à la présence de poudres, puisque l'EEDF ainsi que la densité électronique déterminent entièrement la cinétique d'excitation du gaz vecteur. Il est cependant très difficile d'apporter une analyse quantitative en employant cette méthode. Elle trouve plutôt son utilité dans la caractérisation locale des poudres, bien qu'il s'agisse toujours de phénomènes macroscopiques.

Pour une décharge en courant alternatif, les premiers harmoniques du courant peuvent également être mesurés pour détecter la présence de poudres [R69]. Cette méthode possède la particularité d'être sensible à la présence de particules de tailles inférieures à 5 nm. En effet, dès le début de la phase de croissance rapide, le nombre d'électrons libres dans la décharge diminue significativement, ce qui est ressenti par le courant traversant les électrodes. Pour les mêmes raisons, la présence des poudres est ressentie par la tension d'autopolarisation et le potentiel flottant, qui dépendent du courant électrique collecté respectivement soit par la cathode, soit par un objet isolé électriquement. Des mesures des variations de l'impédance du plasma couplées à des mesures optiques peuvent également servir dans la métrologie de la croissance des nanoparticules [R70], [R71]. Une combinaison de plusieurs méthodes de détection, dont un exemple est donné à la Figure 1-15, peut évidemment permettre l'obtention d'un portrait plus complet des phénomènes se déroulant à l'intérieur du nuage de poudres [R72], [R73]. L'intensité des mesures en diffusion devient non-négligeable pour un nuage de poudres suffisamment grosses et nombreuses. Suivant l'évolution de cette dernière, la figure semble suggérer l'apparition de générations successives de poudres. Ce sujet sera traité plus bas.

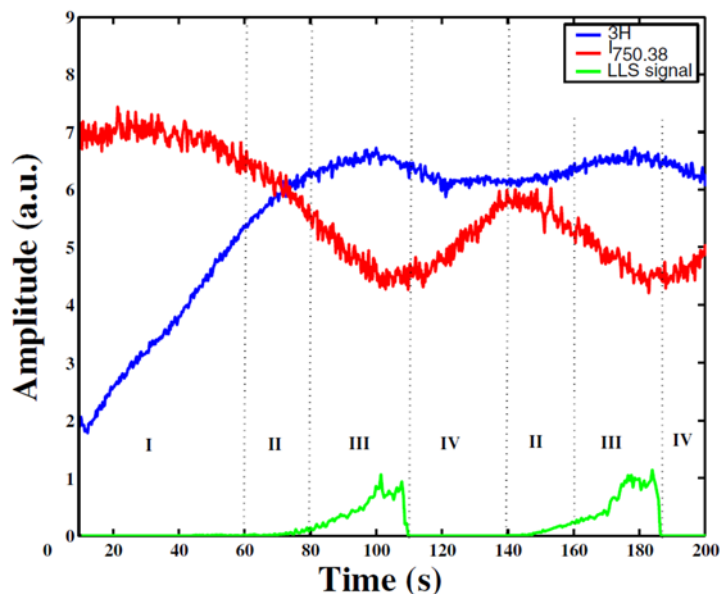


Figure 1-15 : Évolution temporelle du troisième harmonique (3H) du courant, de l'intensité de la raie d'émission de l'argon à 750.38 nm et du signal LLS. Tiré de Cavarroc *et al.* [R72].

1.2.4 Oscillations et générations successives

L'évolution temporelle caractérisant la densité, la taille et la charge des poudres fut précédemment décrite en présentant la dynamique de croissance des nanoparticules. Le confinement de ces dernières par les forces en présence dans un plasma détermine la disposition spatiale ainsi que la taille limite, qui dépend de la position, des poudres. Ces forces sont cependant corrélées aux poudres, car certaines sont induites par les espèces chargées du plasma, qui sont accumulées par les poudres lors de leur croissance. Un équilibre stationnaire est donc difficilement atteint. La littérature rapporte davantage des successions de générations de particules qu'un nuage poussiéreux stable [R63], [R72], [R74]–[R79]. Les oscillations présentées à la Figure 1-15 pour des temps supérieurs à 80 s correspondent à la formation répétée de telles générations. Ces générations peuvent cohabiter simultanément dans le plasma, mais les poudres peuvent aussi complètement disparaître de la décharge, pour une certaine période, avant qu'une nouvelle génération se forme. Ce dernier comportement peut se répéter, ce qui donne lieu à des oscillations du nuage de poudres, i.e. des cycles de formation et de disparition des poudres à l'intérieur du plasma.

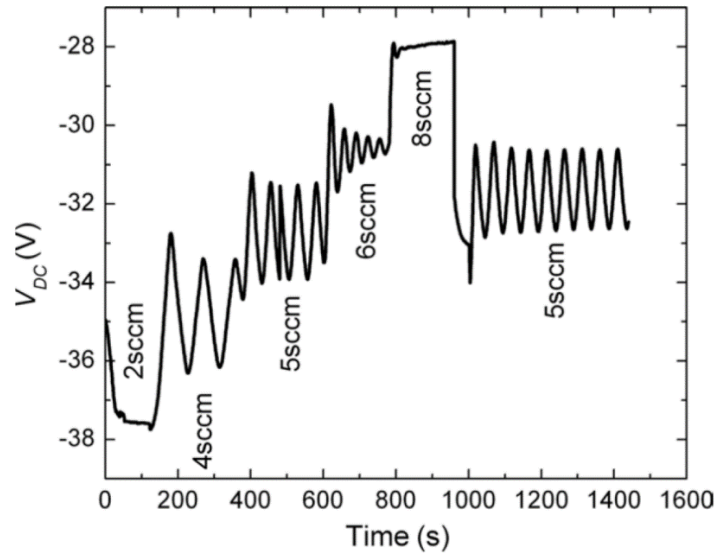


Figure 1-16 : Variation de la tension d'autopolarisation en fonction du débit de précurseur lors de la formation de générations successives de poudres. Tiré de Johnson *et al.* [R74].

À titre d'illustration, la Figure 1-16 présente l'influence de la quantité de précurseur sur le temps de formation de générations successives de nanoparticules telle que rapportée par Johnson *et al.* [R74]. Ces derniers ont mesuré la tension d'autopolarisation de l'électrode rf dans une décharge rf-PECVD de $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ injecté de façon continue. La tension montre un comportement quasi sinusoïdal possédant une période variant entre quelques dizaines et une centaine de secondes. La présence des poussières, tel que mentionné plus haut, affecte simultanément la densité et la température électronique dans le plasma. La tension d'autopolarisation est liée à ces paramètres et c'est pourquoi elle oscille avec les générations de poussières. Cette oscillation de très basses fréquences augmente avec le débit de précurseur, à puissance constante, puisque les phases de nucléation et de coagulation sont accélérées par la plus grande quantité de radicaux.

Des générations successives de poussières peuvent être obtenues avec différents types de décharges. Plus récemment, Despax *et al.* ont rapporté la formation cyclique de particules d'environ 100 nm à l'intérieur d'un plasma hybride PVD/PECVD [R76]. Les mesures optiques récoltées dans leur expérience sont présentées à la Figure 1-17. Une lampe Xe-Hg située à l'extérieur de l'enceinte fait un angle de 120° avec la fenêtre sur laquelle pointe la fibre optique utilisée pour récolter leurs mesures. L'intensité mesurée est initialement nulle, mais augmente avec le nombre et la taille des nanoparticules. L'augmentation de la raie à 546 nm est retardée

par rapport à celle à 365 nm, car elle est sensible à des particules plus grosses, qui prennent davantage de temps à être formées. Bien qu'elle continue à augmenter plus longtemps, les deux raies finissent par décroître fortement jusqu'à devenir presque nulles, signe que les poussières sont pompées à l'extérieur du plasma. Il est alors évident selon la Figure 1-17 que des générations de poussières se succèdent, et ce à des fréquences de l'ordre du mHz (périodes de quelques centaines de secondes). Les variations rapides observées au graphique de gauche correspondent à la réponse du plasma et du nuage de poussières à l'injection pulsée du précurseur qui se déroule à une fréquence de 0.2 Hz (période d'injection de 5 s), telles qu'observées au graphique de droite. L'injection du précurseur utilisé pour le PECVD est en effet ici pulsé afin de réduire l'empoisonnement de la cible, qui est elle pulvérisée pour permettre le PVD d'espèces métalliques. L'injection de l'argon, ici utilisé comme gaz vecteur, est par contre stable. Le fait que le signal optique oscille à la fois sur le cycle de formation et de disparition des poussières ainsi que sur l'injection pulsée du précurseur montre que ces deux phénomènes influencent l'état d'excitation du plasma, i.e. la densité et/ou la température des électrons. Les mécanismes sous-jacents qui expliquent de telles oscillations n'ont toutefois pas été formellement démontrés.

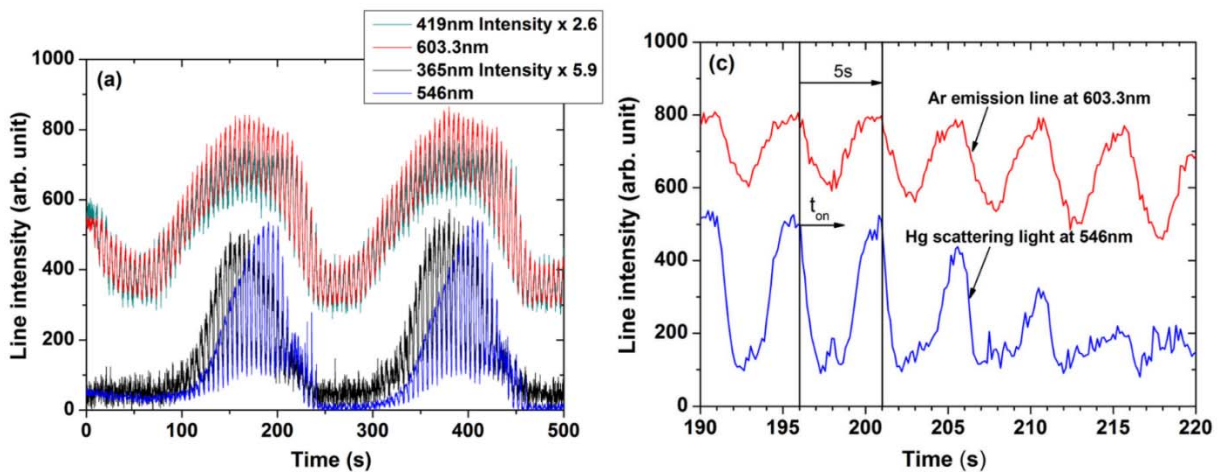


Figure 1-17: Variation cyclique de l'intensité des raies d'émission de l'argon (419 et 603 nm) et de diffusion du mercure (365 et 546 nm) sur (droite) plusieurs centaines de secondes et (gauche) 5 s. Tiré de Despax *et al.* [R76].

Chapitre 2 Phénomènes de pulvérisation physique

Le dépôt physique par pulvérisation par plasma est une méthode particulièrement pratique pour la croissance de couches minces métalliques ou céramiques. L'obtention de matériaux et de nanomatériaux aux propriétés micro et macroscopiques désirées n'est cependant pas trivial. En effet, plusieurs étapes existent entre l'état initial de la cible et le résultat final de la couche déposée. Tout d'abord, le processus de pulvérisation lui-même est assez complexe, et fait intervenir la nature, le nombre et l'énergie des ions incidents accélérés dans la gaine ionique. Bien que plusieurs travaux rapportent des données de rendement de pulvérisation en fonction de divers paramètres pour la pulvérisation sous vide avec des faisceaux d'ions, la littérature est beaucoup moins élaborée pour la pulvérisation par plasma. Par ailleurs, une fois que les atomes pulvérisés se retrouvent dans le plasma, leur transport jusqu'à la cible est caractérisé par un grand nombre d'interactions possibles avec les atomes du gaz, les charges libres ainsi que les autres composés potentiellement réactifs présents dans le plasma. Ces interactions peuvent modifier la composition des espèces qui participent au dépôt, leur nombre et leur énergie moyenne, mais également l'état général du plasma (densité et température des particules chargées), qui influence simultanément le processus de pulvérisation et les conditions de dépôt au substrat. Finalement, les processus de surface, qui dépendent du flux et de l'affinité chimique des espèces incidentes, dictent également l'évolution de la morphologie et des propriétés physiques et chimiques du dépôt.

Ce chapitre aborde le processus de pulvérisation dans un plasma rf à couplage capacitif en discutant de l'effet de la puissance injectée dans le plasma sur le rendement de pulvérisation. Le bénéfice de l'utilisation d'un magnétron sur la dynamique de pulvérisation est aussi démontré. Une étude détaillée des phénomènes de transport des espèces pulvérisées dans les plasmas est finalement présentée dans des conditions de pulvérisation à basse pression et basse énergie des ions.

2.1 Montage expérimental

La Figure 2-1 présente une vue de haut du réacteur à plasma que nous avons utilisé dans ce chapitre. Le plasma à couplage capacitif opéré à basse pression est parfaitement adapté pour les procédés PVD par pulvérisation. La puissance est appliquée sur une cible d'argent (diamètre = 6 cm) depuis un générateur rf R301 (13.56 MHz, 0-300 W, fourni par *SEREN IPS Inc*) alors que les parois sont mises à la terre. Le plasma est ainsi produit proche de la cible. Une boîte d'accord d'impédance AT et son contrôleur MC2 (fournis par *SEREN IPS Inc*) permettent d'optimiser automatiquement la puissance absorbée par le plasma et donc de minimiser la puissance réfléchie. Le pompage se fait vers le bas, en entrant vers la page dans la Figure 2-1. Une pompe mécanique DUO 20 M (fournie par *Pfeiffer Vacuum*), permettant un vide primaire, est placée en aval d'une pompe turbomoléculaire STP-451C (fournie par *Edwards Japan Ltd*). Un vide résiduel de 10^{-6} torr est typiquement atteint. Un débitmètre MFC-280 (fourni par *Tylan*) est utilisé pour l'injection de l'argon et peut fournir jusqu'à 20 sccm. Le gaz entre dans le réacteur derrière la cible. Le plasma est ici opéré à basse pression (< 25 mTorr) avec des puissances allant jusqu'à 200 W.

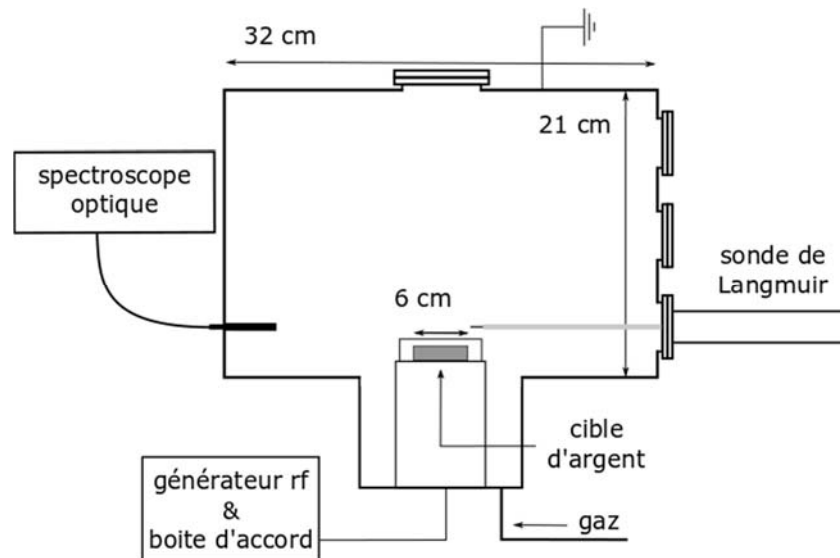


Figure 2-1 : Schéma du montage pour le PVD. Afin de limiter la diffusion vers les parois des espèces éjectées de la cible ou celles qui rebondissent à sa surface, un anneau de garde de 1 cm de hauteur fait le tour de la cible.

Le réacteur a été conçu pour accueillir plusieurs instruments de mesure. Une fibre optique double munie d'un collimateur est injecté directement dans le plasma et pointe vers le haut de la cible. Cette dernière est branchée sur deux spectroscopes optiques AvaSpec (fournis par *Avantes Inc.*), un 3648 allant de 700 à 900 nm et un autre 2048 allant de 200 à 700 nm possédant une résolution de 0.05 nm. Les spectres optiques mesurés sont corrigés par la fonction de réponse de l'appareil avant d'être analysés. Finalement, une sonde de Langmuir ALP-150 (fournie par *Impendans Ltd*) est installée sur un rail sous vide afin de pouvoir placer sa pointe soit dans le plasma juste au-dessus de la cible, soit près des parois en dehors des périodes de mesure.

Afin d'étudier les effets de confinement magnétique, un magnétron peut être placé derrière la cible. Une cartographie, obtenue expérimentalement par des mesures de sonde de Hall, des composantes radiale et axiale du champ magnétique produit par le magnétron commercialisé par *Plasmionique Inc.* est présentée à la Figure 2-2. Comme la composante axiale est nulle là où la composante radiale est maximale, il s'agit d'un magnétron conventionnel, à la différence d'un magnétron pour lequel la configuration serait débalancée, i.e. les lignes de champs ne seraient pas fermées. Proche de la cible, le champ magnétique monte axialement jusqu'à 1600 G et radialement jusqu'à 900 G. Il décroît ensuite rapidement et devient négligeable à 15 mm de la surface de la cible. Ce champ confine donc fortement le plasma proche de la cible. Bien que le champ soit maximal au centre de la cible, il ne s'agit pas de l'endroit où la pulvérisation s'effectue principalement. En effet, tel que mentionné au Chapitre 1, le confinement se fait là où le champ magnétique est parallèle à la surface de la cible. Ceci induit donc selon la Figure 2-2 une pulvérisation distribuée sur la cible ayant la forme d'un anneau possédant un diamètre de 3 cm et une épaisseur d'environ 2 cm.

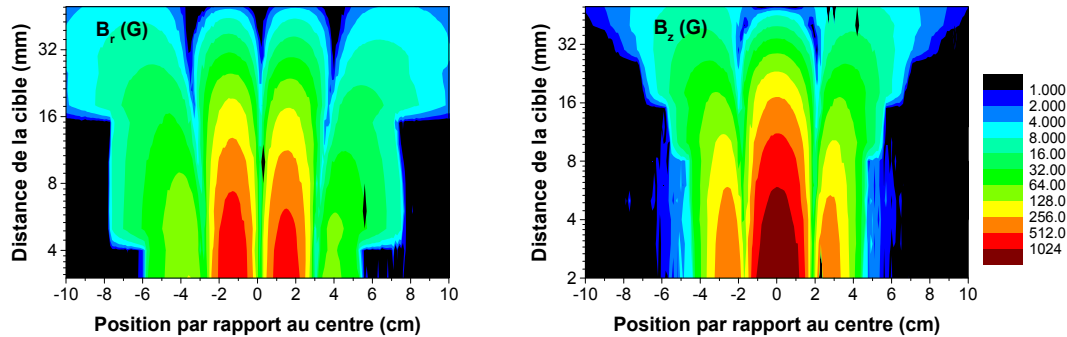


Figure 2-2 : Cartographie des composantes (gauche) radiale et (droite) axiale du champ magnétique à la surface de la cible.

2.2 Cinétique de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation représente un paramètre critique en physique des interactions plasmas-surfaces. Il permet notamment de caractériser l'efficacité du plasma à effectuer la croissance d'une couche mince par PVD. Bien que cette quantité soit facilement mesurable pour les expériences sous vide avec des faisceaux d'ions, elle est beaucoup plus difficile à obtenir lorsque la pulvérisation s'effectue dans un plasma. La présente section démontre la méthode que nous avons mis au point pour mesurer le rendement de pulvérisation ainsi que de l'effet de la puissance injectée dans le plasma rf à couplage capacitif. L'impact de l'utilisation d'un magnétron est également discuté.

La méthode proposée repose sur la spectroscopie optique d'émission couplée à des mesures de sonde de Langmuir. Un exemple de spectre d'émission est donné à la Figure 2-3. Les deux raies principales observées provenant des atomes d'argent pulvérisés sont situées à 328.1 et 338.3 nm, dans la partie gauche du graphique. Ces raies proviennent de réactions de désexcitation radiative des premiers niveaux excités de l'argent vers son niveau fondamental, correspondant respectivement à des différences en énergie potentielle de 3.78 et 3.66 eV. L'émission du gaz principal d'argon est quant à elle plus riche. La majorité des raies sont observées entre 675 et 800 nm, correspondant uniquement à des désexcitations radiatives des neutres d'argon excités. Les plus fortes raies sont situées à 750.4 et 763.5 nm. La majorité de ces raies correspondent à des transitions radiatives des niveaux 2p vers les niveaux 1s, en

notation de Paschen. Les intensités présentées à la Figure 2-3 sont corrigées par la fonction de réponse de l'appareil et sont divisées par le temps d'intégration de la mesure.

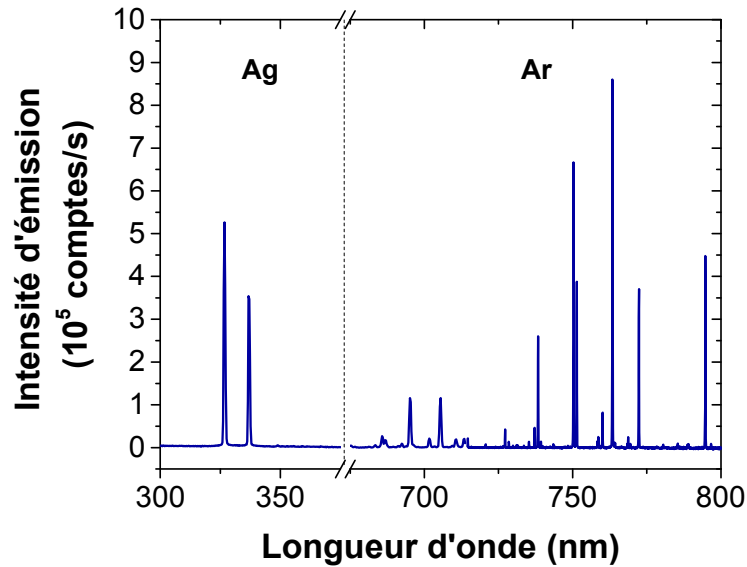


Figure 2-3 : Exemple d'un spectre optique d'émission. Conditions : Ar = 20 sccm, pression = 15 mTorr, puissance = 70 W.

De manière générale, l'intensité mesurée d'une raie d'émission optique dépend de plusieurs facteurs :

$$I(\lambda) \propto n_{x^*} (n_x, n_{x^m}, n_e, k(T_e)) A_{ij} \theta(\lambda) f(\lambda) . \quad 2-1$$

$f(\lambda)$ représente ici la fonction de réponse de l'appareil et dépend de la longueur d'onde. $\theta(\lambda)$ représente quant à lui le facteur d'échappement. Il caractérise la propriété du plasma à réabsorber certaines raies, dépendamment de la densité d'atomes dans le niveau receveur de la transition radiative correspondante. Il prend donc une valeur située entre 0 et 1. A_{ij} est le coefficient d'Einstein de la raie; il représente la propension du niveau émetteur à se désexciter en émettant un photon à cette longueur d'onde particulière. Finalement, n_{x^*} représente la densité du niveau émetteur. Cette dernière dépend de plusieurs paramètres fondamentaux du plasma, tels que la densité de gaz n_x , la densité de neutres dans un état excité métastable n_m , la densité électronique n_e et des taux d'excitation k , qui varient exponentiellement avec la température électronique T_e pour les collisions d'excitation impliquant les électrons.

L'intensité d'une raie peut donc facilement être modifiée en changeant la pression dans l'enceinte et la puissance appliquée. Par exemple, une augmentation de la puissance induit généralement une augmentation de la densité de charges dans le plasma. L'intensité de l'émission doit donc également augmenter. Cependant, la puissance joue un effet double sur les raies d'argent. En effet, une augmentation de la densité ionique proche de la cible cause nécessairement une augmentation du taux de pulvérisation de la cible. Comme n_{Ag} augmente donc en plus de n_e , on s'attend à voir une augmentation plus marquée du signal de l'argent comparativement à celui de l'argon. La Figure 2-4 présente l'évolution du rapport de l'intensité de la raie de l'argent à 328.1 nm sur celle de la raie d'argon à 696.5 nm en fonction de la puissance, pour une pulvérisation standard et une pulvérisation magnétron. On observe premièrement que l'émission de l'argent augmente effectivement plus que celle de l'argon avec la puissance. Cette croissance est beaucoup plus élevée pour une pulvérisation magnétron; nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

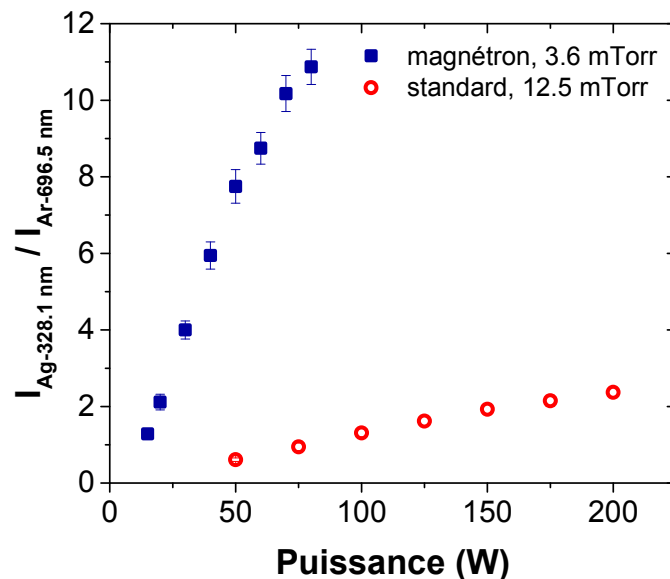


Figure 2-4 : Évolution du ratio entre la raie d'argent à 328.1 nm et la raie d'argon à 696.5 nm en fonction de la puissance appliquée en l'absence et en la présence d'un magnétron. Conditions : Ar = 9.1 sccm.

Un autre paramètre pouvant influencer les ratios de raies présentés à la Figure 2-4 est la température électronique. En effet, si cette dernière varie, elle favorisera l'excitation par impact électronique de certains niveaux plus ou moins élevés en énergie. Par exemple, les niveaux 2p

de l'argon se retrouvent entre 12.9 et 13.5 eV au-dessus du niveau fondamental alors que les premiers niveaux de l'argent sont en dessous de 4 eV. Une augmentation de l'énergie moyenne des électrons, directement reliée à leur température, favorisera donc l'excitation de l'argon par rapport à celle de l'argent comme l'argon requiert davantage d'énergie de la part de électrons. Cependant, l'analyse des mesures de sonde a permis de déterminer que dans les conditions actuelles, la température électronique est constante en fonction de la puissance, et se situe à 2.8 ± 0.2 eV pour une pulvérisation standard et 1.9 ± 0.1 eV pour une pulvérisation magnétron. À noter que la température électronique est ici considérée comme une propriété non-locale du plasma sans magnétron et caractérise donc tout son volume. Pour une pulvérisation magnétron, le confinement des électrons mène à une distribution spatiale de la température des électrons, plus faible à l'intérieur des zones de confinement [R43]. L'énergie des électrons est plus basse dans le dernier cas comme les pertes de particules chargées par diffusion et recombinaison sur les parois du réacteur sont grandement diminuées par le confinement induit par le champ magnétique. Une baisse des pertes des particules chargées se traduit généralement par une baisse de la température électronique afin de diminuer le taux d'ionisation par impact électronique et maintenir l'équilibre entre les gains et les pertes des particules chargées.

Il a été mentionné plus haut que la puissance influence la densité de charges dans le plasma. En effet, une augmentation de la puissance totale absorbée par le plasma se traduit par une croissance de la fréquence des réactions inélastiques, notamment les réactions d'ionisation, et donc une augmentation de la densité totale d'électrons et d'ions. Les variations de la densité ionique obtenues à partir des analyses des courants ioniques mesurés par la sonde dans ce réacteur en fonction de la puissance sont présentées à la Figure 2-5 pour les cas d'une pulvérisation standard et magnétron [R80]. Il apparaît clairement que la densité de charges au voisinage de la cible augmente de manière importante avec la puissance. Cette croissance est plus marquée avec le magnétron; un comportement évidemment lié aux effets de confinement magnétique (plus faible volume du plasma et plus faible valeur de température électronique).

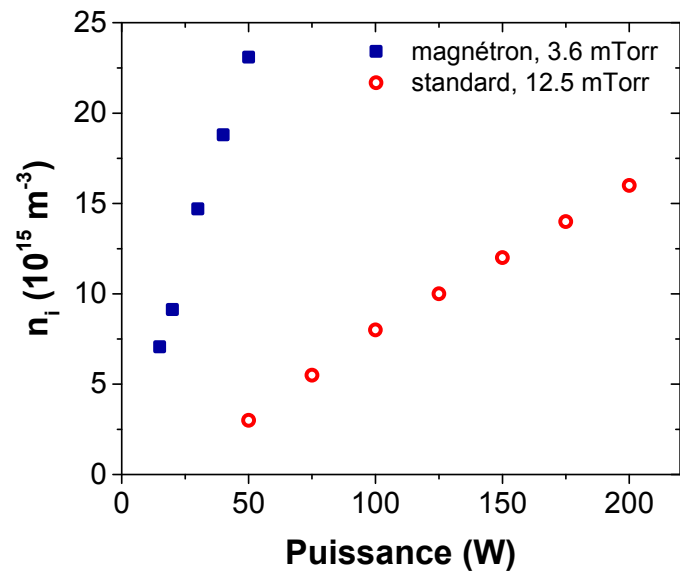


Figure 2-5 : Évolution de la densité ionique en fonction de la puissance appliquée en l'absence et en la présence d'un magnétron. Conditions : Ar = 9.1 sccm.

Afin de caractériser le rendement de pulvérisation de la cible, il est nécessaire de connaître l'énergie des ions incidents acquise au cours de leur accélération dans la gaine ionique. Comme l'expérience est ici réalisée à 15 mTorr, on suppose que la gaine à la surface de la cible est non-collisionnelle, c'est-à-dire que sa largeur est inférieure au libre parcours moyen des ions dans le plasma. L'énergie des ions incidents est donc considérée comme étant égale à la différence entre le potentiel du plasma (positif) et la tension d'autopolarisation (négative) [R81]. On néglige ici l'énergie initiale des ions (la vitesse de Bohm est largement inférieure à celle induite par le gradient de potentiel de la gaine). Le potentiel du plasma est obtenu en analysant les mesures de sonde de Langmuir. Il est défini comme la tension à laquelle la dérivée du courant est maximale et où la dérivée seconde du courant est nulle. Dans les conditions opératoires étudiées, la variation du potentiel du plasma avec la puissance étant très faible, l'augmentation de l'énergie des ions incidents, telle que présentée dans le graphique de droite de la Figure 2-6, est principalement due à l'augmentation de la tension d'autopolarisation. En effet, le potentiel du plasma est stable à $13 \pm 1 \text{ V}$ pour une pulvérisation standard et $42 \pm 4 \text{ V}$ pour une pulvérisation magnétron.

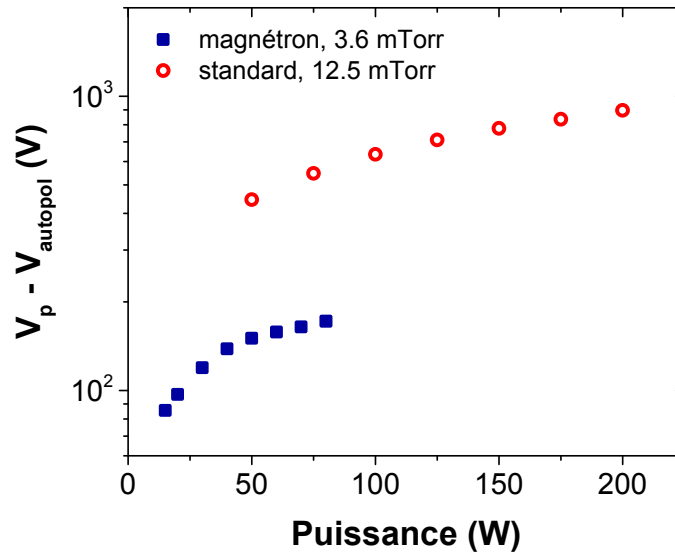


Figure 2-6 : Évolution de la différence entre la tension d'autopolarisation et le potentiel du plasma en fonction de la puissance appliquée en l'absence et en la présence d'un magnétron. Conditions : Ar = 9.1 sccm.

La tension d'autopolarisation est ici définie comme la composante dc de la tension telle que mesurée par le contrôleur de la boîte d'accord d'impédance. Dans les conditions opératoires étudiées, cette tension augmente avec la puissance appliquée. De plus, la Figure 2-6 montre l'effet très important de la présence du magnétron sur l'autopolarisation de la cible. En effet, la différence de potentiel passe de 450 V à 50 W à 900 V à 200 W en l'absence du magnétron alors qu'elle varie de 85 à 170 V entre 15 et 80 W avec le magnétron. Il faut noter que les énergies obtenues ici, en deçà de 1 keV, sont assez faibles comparativement à celles employées pour le dépôt à grande échelle par PVD [R82]. Elles sont cependant assez élevées pour que les ions d'argon pulvérisent la cible d'argent, comme le montre la Figure 2-4.

Finalement, le rendement de pulvérisation est défini comme la quantité d'atomes extraits de la cible par ion incident à sa surface, et sera donc proportionnel au ratio de la densité d'atomes d'argent (n_{Ag}) sur la densité ionique (n_i) dans le plasma :

$$Y = \frac{n_{Ag}}{n_i} \quad 2-2$$

Afin de calculer le rendement, il faut donc tout d'abord mesurer la densité d'argent et la densité d'ions positifs. Cette dernière, présentée à la Figure 2-5, est considérée comme proportionnelle au flux ionique à la surface de la cible. Quant à la densité d'argent, elle est obtenue par une méthode d'actinométrie simplifiée en se servant du rapport de raies présenté à la Figure 2-4. En actinométrie, on suppose que les niveaux émetteurs des deux espèces excitées sont principalement peuplés par impact électronique sur le niveau fondamental de sorte que le rapport de raies s'écrit (d'après l'Équation 2-1 pour un milieu optiquement mince) [R83] :

$$\frac{I_{Ag}}{I_{Ar}} = \frac{f(\lambda_{Ag}) A_{Ag} k_{Ag}^{exc} n_{Ag}}{f(\lambda_{Ar}) A_{Ar} k_{Ar}^{exc} n_{Ar}} \quad 2-3$$

Bien que n_{Ag} et n_i augmentent avec la puissance, l'effet est plus marqué au niveau de l'argent. Il est cependant plus intéressant de regarder l'évolution du rendement avec l'énergie des ions incidents, définie par la différence de potentiel présentée à la Figure 2-6. Ces résultats sont tous utilisés afin de produire la Figure 2-7. Il a été mentionné au Chapitre 1 que le rendement à basse énergie possédait une dépendance linéaire avec la racine carrée de l'énergie des ions incidents sur la cible. Les résultats obtenus ici permettent effectivement de faire une extrapolation linéaire, particulièrement puisque l'utilisation ou non d'un magnétron permet de couvrir un plus grand écart en énergie. Cette extrapolation est utilisée afin de déterminer un seuil de pulvérisation à $9.3 \pm 0.8 \text{ eV}^{1/2}$, soit $87 \pm 15 \text{ eV}$. L'argent, possédant une énergie de liaison à sa surface de 2.97 eV , doit recevoir généralement entre 3 et 4 fois cette valeur afin de pouvoir observer un début de pulvérisation [R82], [R84]. L'énergie de seuil de pulvérisation dépend de la nature des ions incidents comme la fonction de transfert de quantité de mouvement, γ , dépend des masses M_1 et M_2 impliqués dans la collision. $\gamma = 0.78$ pour des ions d'argon sur une cible d'argent. On rapporte dans la littérature un seuil de pulvérisation à 13.9 eV dans une telle situation [R82]. Il semble donc qu'on ait ici surestimé l'énergie seuil. Il se pourrait par exemple que les deux séries de mesures ne soient pas parfaitement *compatibles*. En prenant

uniquement la série de données avec magnétron, on pourrait en effet imaginer un seuil autour de la dizaine d'électron-volts, tel que démontré par l'ajout du trait pointillé à la Figure 2-7.

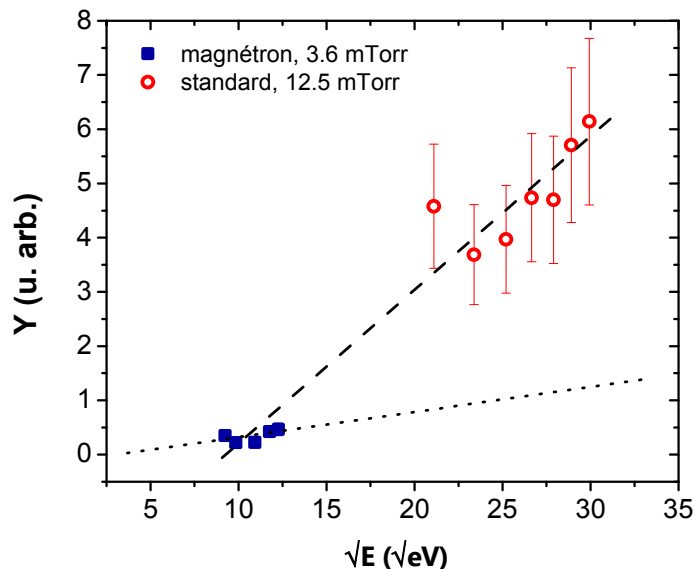


Figure 2-7 : Évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la racine de l'énergie moyenne des ions incidents en l'absence et en la présence d'un magnétron. L'extrapolation de des résultats donne une énergie seuil de 9.8 eV. Conditions : Ar = 9.1 sccm.

2.3 Transport des espèces pulvérisées

À la suite de nos travaux sur la cinétique de pulvérisation, nous nous sommes intéressés aux phénomènes de transport des espèces pulvérisées dans la phase gazeuse. Dans ce contexte, nous avons effectué des mesures de fonction de distribution en énergie des ions (IEDF, *Ion Energy Distribution Function*) au voisinage du substrat par spectrométrie de masse en mode SIMS+ (*Secondary Ion Mass Spectrometry*). Les expériences ont été réalisées en régime magnétron (basse pression et basse énergie des ions incidents sur la cible). Dans ces conditions, on note une population importante d'ions d'argent avec des énergies largement supérieures à celles des ions d'argon accélérés dans la même gaine ionique. Afin d'interpréter ce phénomène, nous avons mis au point un modèle cinétique pour les atomes pulvérisés basé sur l'équation de Boltzmann. Le modèle élaboré prend également en compte les phénomènes de thermalisation et

d'ionisation des atomes pulvérisés lors de leur transport dans le plasma ainsi que l'élargissement de la distribution en énergie des ions par le champ oscillant de la gaine ionique présente à la surface de l'appareil. De ces travaux, on note que l'énergie de sortie des atomes de la cible peut être décrite par une distribution bi-maxwellienne. Chaque distribution Maxwell-Boltzmann est caractérisée par une énergie moyenne qui dépend des conditions opératoires. Elles sont notamment reliées à des mécanismes de pulvérisation différents. Les travaux sont présentés sous la forme d'un article récemment soumis au *Journal of Vacuum Science & Technology A* (JVSTA-A-18-246). Dans ce travail, j'ai effectué l'ensemble des mesures et analyses. J'ai aussi rédigé le premier jet de l'article. F. Montpetit et R. K. Gangwar ont contribué à l'élaboration du modèle et X. Glad à l'interprétation des données. Les travaux étaient supervisés par L. Stafford.

Experiments and kinetic modelling of the ion energy distribution function at the substrate surface during magnetron sputtering of silver targets in RF argon plasmas

V. Garofano, F. Montpetit, X. Glad, R. K. Gangwar and L. Stafford*

Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

The quality of the films obtained by magnetron sputtering depends on numerous parameters, including the energy of the ions impinging on the substrate. The energy distribution functions of Ar and Ag ions during magnetron sputtering of a silver target in rf argon plasmas are hereby reported. Measurements were carried out by plasma sampling mass spectrometry at (i) various bias voltages on the surface of the target at constant pressure and (ii) various operating pressure at constant bias voltage. A distinct high-energy tail is observed for the sputtered silver ions (ionized in the plasma) in comparison to the argon gas ions. The results indicate that the sputtered Ag atoms are not completely thermalized by collisions with background gas atoms over the range of experimental conditions investigated. To confirm such assertion, a model has been developed for the ejection of Ag atoms from the target, their transport in the gas phase and their acceleration in the sheath at the surface of the mass spectrometer. Since sputtering occurs at low impinging ion energies, the energy distribution function of the extracted atoms cannot be represented by the usual Sigmund-Thomson distribution. It is rather assumed to be characterized by a bi-Maxwellian distribution, with one population related to the direct “classical” sputtering and the other one to indirect “2-step etching”. During the transport of Ag neutrals, both ionization and thermalization processes are considered. Finally, the rf sheath near the entry of the mass spectrometer oscillates at a period close to the transit time of the ions passing through it. This induces a complex energy gain also implemented in the model. An excellent agreement between the latter and experimental measurements is obtained. The results are used to probe the effect of the bias voltage and pressure on the fitting parameters, namely the dc and rf components of the voltage drop in the sheath, the mean energy of the sputtered atoms and the relative importance of the sputtered populations.

1. INTRODUCTION

Over the last two decades, plasma-assisted deposition (PAD) processes have emerged as a very promising alternative to the traditional approaches^{1,2}. PAD can be realized in number of ways; from plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD, injection of reactive precursors in the gas phase)^{3,4} to physical vapor deposition (PVD, evaporation or sputtering of metallic and semi-metallic targets)⁵⁻⁹. Moreover, the magnetron plasma sputter-deposition is very popular due to numerous advantages over other processes, most notably a high deposition rate and good film quality⁹⁻¹². Magnetron sputtering also allows compact film deposition on relatively large area even at low gas temperatures¹³. In the case of zinc or silver coatings, the homogeneity, surface morphology and crystalline structure (among other film properties) highly depend on the operating conditions such as pressure, plasma excitation frequency, absorbed power and gas composition¹⁴⁻²³.

During magnetron sputtering, be it in dc, pulsed (HiPIMS)^{24,25} or rf mode, the bombardment of energetic ions coming from the plasma induces the ejection of atoms from the target. Previous studies have revealed that these sputtered species interact with the gas phase and produce ions through inelastic collisions involving electrons, metastables or ions^{13,26-31}. Positive ions can also be ejected directly from the target, provided that the plasma ions attain sufficiently high energies from the acceleration in the cathodic sheath at the target surface³². The introduction of a large number of sputtered species in the gas phase has an impact on the plasma parameters, mainly by changing the mean excitation and ionization thresholds of neutrals and modifying the plasma stoichiometry²². Note that the sputtering rate, and thus the sputtered species density, is greatly influenced by the plasma conditions, *e.g.* the applied power and operating pressure.

The goal of the PAD processes lies in the resulting deposited films. In addition to the density of the sputtered atoms and ions, their energy also plays a significant role on the deposition growth rate and structure, altering the general quality of the film^{28,29,31}. The total flux of sputtered material on the substrate modifies not only the growth rate but also the morphology and stoichiometry of the deposition. Regarding the ions impinging on the substrate, in the low energy range (a few eV), an increase in their energy may improve the film density through heating processes³³. On the other hand, high-energy ions (> 50 eV) induce local damage³⁴⁻³⁶. Controlling the ion bombardment is thus an important step to improve the film quality. A large number of studies focused on this topic, notably about the behaviour of the ion energy distribution function (IEDF)³⁷⁻⁴¹. Moreover in rf plasmas, the plasma potential oscillates at the excitation

frequency which can lead to a significant broadening of the IEDF⁴². Note that ions generated from the sputtered atoms tend to be more energetic than plasma ions^{43,44} since they exit the target with a significant velocity compared to the cold plasma ions. Consequently, in a steady-state plasma at fixed conditions, the energy distribution function of the ions impinging on the substrate strongly depends on the ion nature, its charge, the gases in presence and the excitation frequency.

Understanding the IEDF of the sputtered material means understanding every step followed by a target atom from its extraction from the target to its arrival at the substrate surface as an energetic ion. The sputtered atoms, after leaving the target, flow toward the bulk plasma where thermalization occurs through collisions with the gas atoms (typically at temperatures lower than the mean energy of the sputtered particles⁴⁵). A portion of them may be ionized by the plasma species, such that ions as well as atoms are eventually deposited on the remote substrate or the reactor walls. The Sigmund-Thomson formula for the energy distribution of sputtered species at the target is commonly accepted for high impinging gas-phase ion energies^{46,47}. However, it has been observed that exit energies can depart from this theory at lower impinging energies^{48,49}. Following the extraction of the atoms from the target, the interactions of sputtered atoms with gas phase atoms can give rise to a complex energy distribution. For example, Anderson et al.⁴² reported a bimodal distribution during sputtering of Al target with Ar/O₂ mixture plasmas, which diminishes as pressure increases. This behavior, linked to the thermalization of sputtered atoms in the gas phase, was also reported by other authors^{50,51}. However, the thermalization process has not been formerly demonstrated, and needs to be quantified. Finally, the sheath covering the entrance of the measuring mass spectrometer used in these studies is always at a different potential than the plasma, generally either at the floating potential or the ground. This potential drop induces an acceleration of the charged species, which needs to be taken into account since it may cause a shift in the energy of the ions impinging on the substrate, a broadening of the peaks and even a multiplication of the peaks if the plasma potential oscillates in the sheath edge⁵². All the reasons cited above explain the complex shapes and behaviors an IEDF can exhibit. In the search for a better process control, especially in PAD, it is mandatory to understand these phenomena.

The present study aims at elaborating a model to fit experimental measurements of energy distributions of target ions at the substrate obtained by plasma sampling mass spectrometry (PSMS) and by doing so, establishing the relative importance of each step that leads to the measured energies. The model takes into account two different sputtering paths, different ionization and thermalization processes and broadening of the IEDF in the rf sheath at the PSMS entry. From the comparison between the predictions of the model

and the experimental data, the behaviour of the IEDF of the sputtered species after their ionization in the plasma is characterized as a function of the applied power and pressure in the chamber.

2. EXPERIMENTAL SETUP AND METHODOLOGY

The RF (13.56 MHz) magnetron sputtering plasma chamber is described in details in previous publications^{5,6}. A schematic of the experimental setup is given in Fig. 1. It consists of a low-pressure capacitively-coupled plasma where the sputtering target serves as the cathode. The silver target (provided by Kurt J. Lesker, Clairton, PA, USA) has a radius of 2.5 cm with a typical magnetron apparatus (provided by Plasmionique Inc., Canada). The intensities of the axial and radial components of the magnetic field are $B_z = 0.15$ T and $B_r = 0.09$ T respectively, at 2 mm from the target surface, and sharply decrease with distance. The magnetron is powered by a Seren IPS Inc. R301 generator delivering up to 300 W at 13.56 MHz. The cylindrical chamber has a diameter of 32 cm and a length of 21 cm. The chamber is pumped with a 60 L/s turbomolecular pump (provided by Edwards Lab Vacuum Pumps, United Kingdom) and reaches a base pressure of 3×10^{-6} Torr. The relative number density of positive ions 16 cm from the sputtering target is analyzed using a PSMS commercialized by Hiden Analytical Ltd (EQP300, United Kingdom). Furthermore, in the present study, a grounded stainless-steel plate is added at the level of the PSMS entry to limit the plasma expansion in the axial direction.

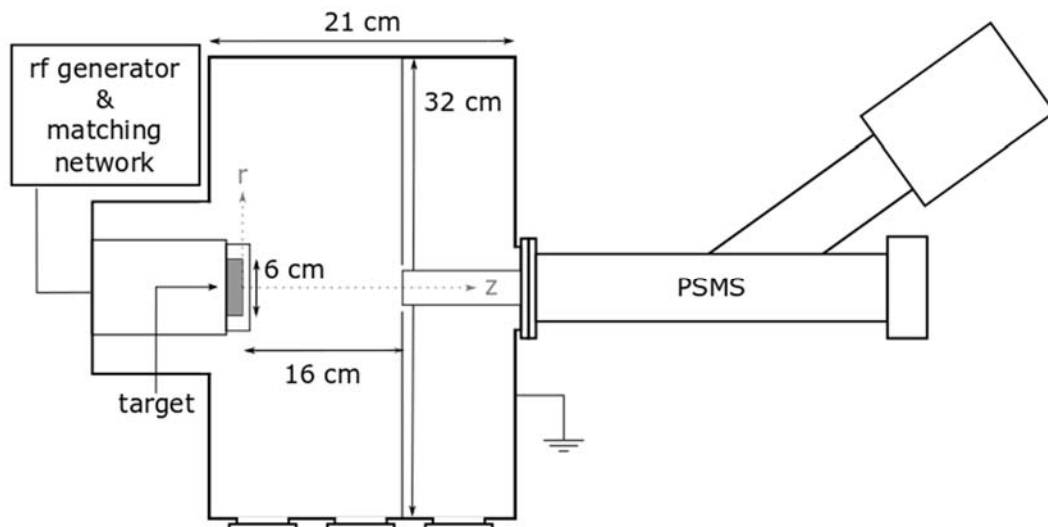


Figure 1: Sketch of the experimental setup used to analyze the ions impinging at the substrate by PSMS in a magnetron sputtering discharge.

3. ION POPULATIONS OF THE PLASMA MEASURED BY PSMS

The discharge is sustained in pure Ar at a flow rate of 20 sccm with pressures ranging from 6 to 22.5 mTorr (0.8 to 3 Pa). The self-bias voltage on the target varies between - 40 and - 134 V, corresponding to a net incident rf power applied to the target between 15 and 80 W, respectively. In these conditions, previous works⁵³ indicated that the electron temperature and density vary around 2.5-3.5 eV and 10^9 - 10^{10} cm⁻³. For all measurements, the collecting surface of the spectrometer is maintained at floating potential (V_f), its axis being aligned with the one of the target. In addition to Ar⁺ signal at 40 u, both mass-to-charge (M/Z) ratios of silver ions corresponding to the two Ag⁺ isotopes at 107 and 109 u (about 50% abundance each) are recorded and give similar results. The lighter 107 u isotope has been selected for the analysis of PSMS measurements. The data for the aforementioned ions are presented in Fig. 2 at $V_{\text{bias}} = -66$ V (25 W) and 8.5 mTorr.

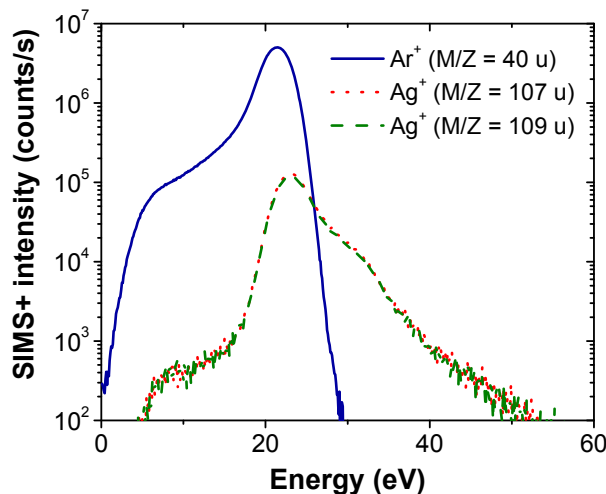


Figure 2: IEDFs for Ar⁺ as well as 107 and 109 u Ag⁺ ions recorded at 8.5 mTorr, 25 W ($V_{\text{bias}} = -66$ V), 16 cm from the target.

Fig. 2 displays similar behaviours for all probed ions below about 30 eV: a steep peak centred around 22 eV with a low-energy tail up to 5 eV. Both Ag⁺ ions present the exact same distributions and, contrary

to Ar^+ ions, show a high-energy tail with a shoulder at 34 eV. The position of the common main peak is determined by the dc component of the sheath potential at the surface of the PSMS. Note that, at 16 cm from the rf energy electron absorption (close to the target), the oscillating plasma potential (V_p) of the plume may broaden the peak. Indeed, the electron energy relaxation length is about 30 cm for $T_e \sim 3.5$ eV, $T_{\text{gas}} = 300$ K and $p = 6$ mTorr⁵⁴. Moreover, this value increases significantly with the gas temperature, the latter being far greater than 300 K close from the target⁵⁵. The peak broadening of the IEDF is addressed later in this paper. Nonetheless, ions are accelerated by the electric field due to the difference between plasma and floating potentials (as a first approximation, ion energy $\sim V_p - V_f$). To better represent the evolution of the shape of the IEDF of the sputtered metals atoms when varying the target bias voltage and argon pressure, the dc sheath contribution is subtracted to the measured ion counts in the following figures. In this study, we solely focus on the high-energy tail section of the IEDFs without taking into consideration the part of the distribution below the dc sheath value. It is however observed that the energy of the main peak decreases when either the bias voltage or the pressure increases. On one hand, the bias voltage is increased by applying more power on the target. The main peak is at 28 eV for a $V_{\text{bias}} = -40$ V and decreases to 21 eV at -134 V. This is due to a slight decrease in the electron temperature induced by the change in plasma composition. Namely, silver atoms are sputtered in greater numbers with increasing power and are more easily ionized than argon (having an ionization energy at 7.58 eV as compared to 15.76 eV for argon). In the low-pressure range, it is well-known that in such plasmas, where free electrons are mainly lost by diffusion, the electron temperature decreases with increasing pressure. The electron temperature is also linked with the energy of the ions; T_e and $V_p - V_f$ being proportional in a pure argon discharge. It is also important to note that even if these results concern the Ag^+ ions population, they directly relate to the behaviour of the sputtered Ag atoms, as discussed in section 4.2.

Firstly, IEDFs of Ag^+ (107 u) obtained from PSMS at 7.5 mTorr are shown in Fig. 3 for various target bias voltages (i.e. various absorbed power). The latter shows that the total amount of sputtered metal atoms is directly related to the energy of the ions impinging on the substrate (not shown here since the dc sheath contribution is subtracted) via the change in the bias voltage at the surface of the target (sputtering threshold of $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ag}$ is 15 eV⁵⁶). This is consistent with the observations made in a previous study⁸. However, the IEDF of Ag^+ ions, including the high-energy tail, keeps the same behaviour with rising V_{bias} .

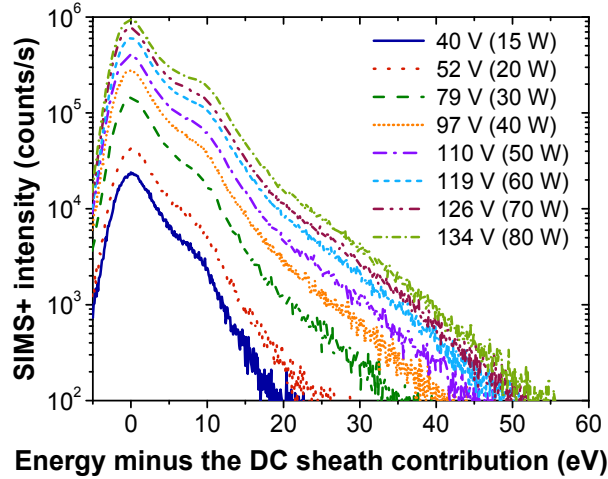


Figure 3: $107 u \text{ Ag}^+$ IEDFs for different target bias voltages (absolute values) and corresponding absorbed powers. Conditions: 7.5 mTorr, 16 cm from the target.

Fig. 4 presents the evolution of Ag^+ energy distribution functions with pressure ranging from 6 to 22.5 mTorr, at a constant $V_{\text{bias}} = -66 \text{ V}$ (absorbed power of 23 W). As previously observed with bias voltage, the total amount of sputtered material increases significantly with rising pressure due to the increased power coupling efficiency in rf capacitive mode, and thus, the increased plasma density close to the target⁵⁷. Furthermore, the shape of the IEDF changes significantly with pressure. A high-energy tail is observable at low pressure (with a shoulder above 10.5 eV, for 6 mTorr) while it vanishes between 18.5 and 22.5 mTorr. These pressures present an IEDF with a single-peak distribution similar to the one of the plasma gas ions. These observations may be explained by a thermalization of the sputtered neutral atoms and ions with the surrounding gas atoms⁴². This phenomenon is observed for many types of targets^{6,58-60}. Indeed, the mean free path (mfp) for collisions between sputtered neutrals and Ar atoms is inversely proportional to pressure. The thermalization distance is commonly estimated to be ten times the mfp which may become smaller than the target-to-mass spectrometer distance (16 cm) at high pressure. Note that this peak is also broader at lower pressures. Also, as discussed in the next section, it is important to precise that the mfp also depend on the initial kinetic energy of the sputtered atoms since cross sections are energy dependent.

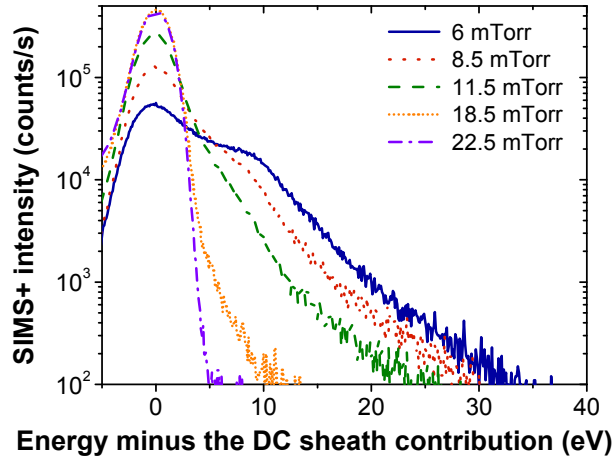


Figure 4: 107-u Ag^+ IEDFs for different pressures. Conditions: $V_{bias} = 66 V$ (25 W), 16 cm from the target.

A model is elaborated to gain insight on the variation, with both the bias voltage and the pressure, of the energy distribution of Ag^+ ions, and especially for the observed high-energy tail. In the next section, a description of the said model is given, detailed in three parts. Firstly, an accurate description of the energy distribution function of the sputtered atoms directly at the surface of the target is presented. Secondly, the interactions between metal and gas atoms leading to thermalization are estimated and, finally, the energy gained in the time-varying sheath at the surface of the PSMS is detailed.

4. MODELLING OF THE IEDF

A. Energy distribution of sputtered atoms exiting the target

The model starts with an accurate representation of the energy distribution function (f) of the sputtered metal atoms right after their extraction from the target, that is $f(z=0, \varepsilon)$ where z is the distance to the target and ε is the energy of the sputtered Ag atoms. As mentioned above, when the energy of impinging particles is very high compared to the binding energy of the targets atoms, the energy spectrum is typically in good agreement with the theoretical predictions following Sigmund's formula^{46,47}. However, in our conditions, the average incident energy is typically lower (< 150 eV), inducing a decrease in the energy of the sputtered atoms that leads to a departure from the distribution obtained with Thompson's model^{61,62}. The decrease of the sputtered atoms with energy in the observed distributions in these conditions is usually

steeper⁶³. Furthermore, Mousel *et al.*⁴⁸ reported distributions that show an exponential decrease, pointing towards possible Maxwellian-like distributions, but with an effective temperature higher than the surrounding gas. Our measurements (Figs. 3 and 4) were carried out 16 cm away from the target and thus, take into account both energy of the sputtered atoms exiting the target and their following thermalization with the surrounding gas. However, in the very-low pressure case (6 mTorr), the greater mfp of sputtered Ag atoms gives us insight of their initial energy when exiting the target. Two distributions seem to emerge (starting with the shoulder at 10.5 eV). $f(0, \varepsilon)$ is therefore taken as the sum of two Maxwellian distributions having different temperatures ($T_{1/2}$) and repartition coefficients ($A_{1/2}$):

$$f(0, \varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \left(A_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_2}\right) \right), \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant.

B. Transport of sputtered atoms in the plasma

After being ejected from the target, Ag atoms interactions with the Ar neutral atoms may lead to their thermalization. Moreover, PSMS, when working in SIMS+ mode, measures *ions*. Because of the electric field pointing towards the target resulting from the self-bias voltage, any “sputtered ions” (*i.e.* species exiting the surface as ions) return to the target⁶⁴. This population is then neglected, and only metallic neutral atoms that are ionized in the plasma before being measured by the mass spectrometer are considered. Three different ionization mechanisms are taken into account: (i) charge transfer reactions with Ar ions ($\text{Ar}^+ + \text{Ag} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ag}^+$), (ii) Penning ionization reactions with metastable Ar atoms ($\text{Ar}_m + \text{Ag} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ag}^+ + e^-$), and (iii) electron-impact ionization on ground state Ag atoms ($\text{Ag} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+ + 2e^-$).

In contrast to Penning ionization and electron impact ionization, charge transfer between Ar^+ ions and sputtered atoms is found to be a very selective process. It occurs only if the energy difference between the Ar^+ ion ground state (or Ar^+ ion metastable level) and the energy levels of the resulting Ag^+ ion is sufficiently small. The efficiency of this process decreases with growing energy difference between the levels⁶⁵ as its cross section is of resonance behaviour. Since there are no Ag^+ ion energy levels available in the nearby energy regime of Ar^+ ion energy levels (or Ar^+ ion metastable level), the process is unlikely in Ar-Ag systems and is thus ignored here.

Penning ionization on the other hand is expected to play a more significant role, and can often be responsible for most of the ionization depending on the density of the Ar metastable atoms^{65,66}. This process is possible since the energy levels of Ar_m metastable atoms are higher (between 11.5 and 11.9 eV) than the ionization energy of Ag (7.58 eV). Electron impact ionization is also expected to contribute significantly since the measured electron temperature varies between 2.5 and 3.5 eV, meaning that an important part of the electron population has sufficient energy to directly ionize Ag. However, in very low-density plasmas, sputtered atoms are mostly ionized through Penning ionization^{64,67}. Rate constants for Penning ionization presented in the literature are independent of the energy of the ionized atoms, because the cross sections are generally inversely proportional to their relative velocity^{68,69}. Ionization by electron impact is also independent of the energy of the atom since the velocity of electrons exceeds that of the atoms by a few orders of magnitude. For the model presented here, only relative intensities in the IEDF are important. Since the rate constants that leads to ionization of the sputtered Ag atoms do not depend on their energies, it is here approximated that the energy distribution for Ag neutral atoms and Ag⁺ ions are directly proportional.

The method for modelling the thermalization of the sputtered atoms following their transport inside the plasma is now presented. $f(z, \varepsilon)$ is defined as the *energy distribution function* of the neutral sputtered Ag atoms. Based on the Boltzmann equation and using the *relaxation operator to the isotropic function* ($f_0(\varepsilon)$), Moisan and Pelletier⁷⁰ found an expression that characterizes the thermalization of species that depends on their energy and their position:

$$\left[f(z', \varepsilon) - f_0(\varepsilon) \right] \Big|_{z'=z} = \left[f(z', \varepsilon) - f_0(\varepsilon) \right] \Big|_{z'=0} \exp(-\sigma(\varepsilon) n_{Ar} z). \quad (2)$$

It should be noted that atoms exiting a target resulting from a sputtering process present an anisotropic energy distribution function. Further collisions with the surrounding gas atoms reduce that anisotropy. The cross section for transfer of kinetic energy between gas and sputtered atoms is represented by $\sigma(\varepsilon)$. At this point, f_0 is taken to be a Maxwellian distribution for the completely thermalized sputtered atoms at $T_g = 300$ K, written as

$$f_0(\varepsilon) = A_0 \sqrt{\varepsilon} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_g}\right). \quad (3)$$

It is the energy distribution function towards which f tends when enough collisions between sputtered and gas atoms occur. Before the equation for $f(z, \varepsilon)$ can be rewritten, one last development

needs to be considered. The product between f_0 and the exponential term is very small over the whole energy spectrum compared to the product with $f(z=0, \varepsilon)$ (Eq. 1), because f_0 peaks at 300 K (0.013 eV), where the exponential is close to zero, and is negligible elsewhere. Eq. 3, re-expressed after the latter considerations and using Eq. 1 above, takes the following form:

$$f(z, \varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \left[A_0 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_g}\right) + \exp\left(-\frac{\sigma(\varepsilon) P z}{k_B T_g}\right) \left(A_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_2}\right) \right) \right]. \quad (4)$$

The Ar density is replaced by the total pressure ($P_{Ar} \approx P$) divided by the (Ar) gas temperature and the Boltzmann constant following the ideal gas law. This is the equation used when calculating the energy distribution of Ag^+ ions. It appears clearly from this expression that the relative importance of the non-thermalized populations (characterized by A_1 , A_2 , T_1 and T_2) decreases with gas pressure and distance from the target.

C. Broadening of the Ag IEDF by the sheath near the entry of the PSMS

As with any floating object embedded into the plasma, the entry of the PSMS automatically sets itself to the floating potential, lower than the plasma potential, thus generating a sheath around its floating surface. This sheath accelerates positive ions, shifts and, in the case of a time-varying plasma potential, broadens IEDF measurements. Since an rf potential is applied on the magnetron and that the electron energy relaxation is, for the lowest pressures, greater than the magnetron-PSMS distance, it results that the properties of the sheath are also time-dependent.

Many rf sheath broadening models have been proposed in the literature, but most of them focused on either the high or the low frequency regime. Miller and Riley⁷¹ proposed a model that works in both extreme cases as well as in the intermediate regime. The basis upon which a regime is declared high, intermediate or low relies on the factor $\omega\tau_i$, the product of the excitation frequency ω and the ion transit time τ_i . If $\omega\tau_i \gg 1$, the time spent by the ions in the sheath is long, allowing many rf periods to occur. As such, the potential acting upon the ions is mainly the constant averaged potential. On the contrary, if $\omega\tau_i \ll 1$, the ions quickly cross the sheath and their movement is dictated by the instantaneous potential.

These two cases are easily modeled by Kawamura *et al.*⁵². However, in this present study, the regime is intermediate ($\omega\tau_i \approx 1$: $\omega = 13.56$ MHz while the expression for the transit time given yields approximatively 10^{-7} s) and the sheath broadening cannot be modeled by any of the two extreme regimes. The model proposed by Miller and Riley was used by Panagopoulos *et al.*⁷² in order to unite the two cases

into one model that could be applied to both high and low frequency regimes. The idea focused mainly on a new damped potential that is felt by the ions in the sheath. However, the model associated with this potential did not lead to an IEDF broadening but rather to a two-peak IEDF linked to the rf plasma potential.

As such, a different model is hereby proposed to characterize the IEDF broadening by an rf sheath. In order to do this, the energy of an ion that has passed through the time-varying sheath has to be related to its initial energy and the time at which it entered the sheath. A few key expressions are needed before doing so. A collisionless Child law sheath is considered, with the time-varying potential expressed by its two components $V(t) = V_{dc} + V_{rf} \sin(\omega t)$. Following a similar development to what is done by Lieberman and Lichtenberg⁷³, but considering the initial ion energy different from 0, it is possible to find expressions for the time-dependent sheath width s , the ion transit time τ_i and the time and space-dependant electric field E inside the sheath:

$$s(t) = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{De} \left(\frac{2V(t)}{T_e} \right)^{3/4} \quad (5)$$

$$\tau_i = \frac{3s}{v_{dc}} \quad \text{with } v_{dc} = \sqrt{\frac{2}{M} (eV_{dc} + \epsilon_i)} \quad (6)$$

$$E(z', t) = \frac{4}{3s} \left(\frac{z'}{s} \right)^{1/3} \left(V(t) + \frac{\epsilon_i}{e} \right). \quad (7)$$

where λ_{De} is the Debye length and v_{dc} is the characteristic velocity of the ions passing through the sheath. With these, it is possible to properly calculate the sheath broadening of the IEDF. The well-known Newton's second law gives:

$$Mdv = Fdt = qE(z', t) dt = e \frac{4}{3s} \left(\frac{z'}{s} \right)^{1/3} \left(V(t) + \frac{\epsilon_i}{e} \right) dt. \quad (8)$$

Integrating over the transit of an ion in the sheath, one obtains:

$$M(v - v_0) = \frac{4}{v_{dc}} \left[\frac{eV_{dc} + \epsilon_i}{2} + \frac{eV_{rf}}{(\omega\tau_i)^2} * \left\{ \sin(\omega(t_0 + \tau_i)) - \omega(t_0 + \tau_i) \cos(\omega(t_0 + \tau_i)) - \sin(\omega t_0) + \omega t_0 \cos(\omega t_0) \right\} \right] = \gamma. \quad (9)$$

In Eq. 9, v_0 is expressed as the sum of Bohm's velocity, v_B , and the ion initial velocity v_i (related to the initial energy of the ion). Thus, an expression for the gain of energy in the sheath, which depends on the entry time t_0 , is obtained:

$$E = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M \left(\frac{\gamma}{M} + v_i + v_B \right)^2 = \left(\frac{\gamma}{\sqrt{2M}} + \sqrt{\varepsilon_i} + \sqrt{\frac{T_e}{2}} \right)^2, \quad (10)$$

The amount of ions having a particular energy is inversely proportional to the time derivative of the energy⁷⁴. Indeed, if the energy fluctuates quickly in time, fewer particles gain this precise value of energy. Therefore,

$$g_i = N(\varepsilon_i) * \left| \frac{dE}{d(\omega t_o)} \right|^{-1}, \quad (11)$$

where $N(\varepsilon_i)$ refers to the initial energy distribution before the sheath broadening and is directly proportional to Eq. 4.

5. DATA FITTING

Having the initial energy distribution of the ions entering the sheath at the surface of the PSMS with Eq. 4 and the broadening induced by this sheath with Eq. 10 and Eq. 11, it is now possible to fit the measurements of the IEDF presented above. Fig. 5 shows such a comparison for a typical condition (rf power: 23 W, bias voltage: -66 V, pressure: 8.5 mTorr). Excellent agreement is achieved between the model and the measured IEDF of Ag^+ . The former uses numerous adjustable parameters. In order to limit the number of adjustable parameters, some were imposed based on literature data. In particular, electron density and temperature were estimated from previous works⁵³, using a Langmuir probe, at respectively 10^{16} - 10^{17} m^{-3} and 2.5-3 eV. Measurements in Ar^+ were fitted first since they depend only on the dc and rf potentials in the sheath at the entry of the PSMS and not on the thermalization parameters. Afterwards, using those values for the dc and rf potentials in the sheath at the entry of the PSMS, Ag curves were fitted to obtain values for A_1 , A_2 , T_1 and T_2 (see Eq. 4).

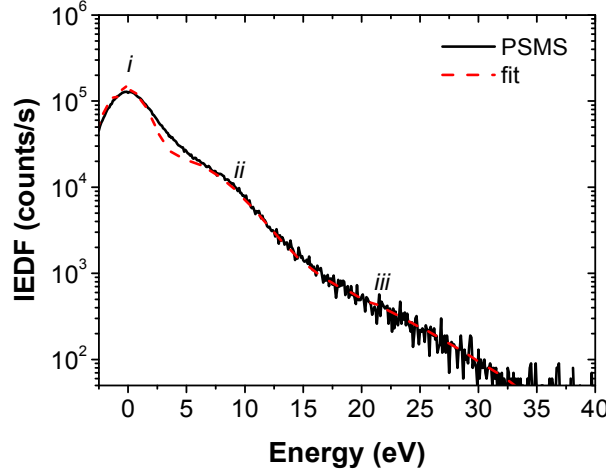


Figure 5: Excellent agreement is obtained between the Ag^+ IEDF measured by PSMS (black curve) and the IEDF calculated by the model (red dashed curve). Three distinct populations are identified at low, mid and high energy. Conditions: 8.5 mTorr, 25 W and a bias voltage of -66 V.

Three populations can be observed in Fig. 5: (i) a low-energy population of Ag^+ ions accelerated in the sheath voltage and formed by ionization of Ag atoms fully thermalized with the background gas, (ii) a mid-energy and (iii) a high-energy populations of Ag^+ ions accelerated in the sheath voltage and formed by ionization of partially thermalized Ag atoms. For the experimental conditions shown in Fig. 5, the characteristic temperatures of the two partially thermalized populations (deduced from the comparison between the measured IEDF and the predictions from the model) are $T_1 = 0.14 \pm 0.01$ eV and $T_2 = 0.55 \pm 0.05$ eV.

The presence of two distinct populations for the non-thermalized sputtered atoms, each with a defined temperature and coefficient (describing their relative population intensity), could be due to two separate sputtering paths: direct and indirect sputtering. Direct sputtering is hereby defined as the “classical” sputtering case, i.e. the creation of a collision cascade leading to the ejection of Ag atoms from the near-surface⁷⁵. Such phenomenon has a threshold energy of about 12 eV ($E_{\text{sputt, Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}} = 15$ eV)⁵⁶. On the contrary, indirect sputtering is a two-step process called “mild etching” or “ion-irradiation induced damage” where a first ion creates weakly-bonded atoms (or adatoms, interstitials) in the target that may be easily desorbed either thermally or by collision with another ion^{76,77}. The atom displacement threshold energy is lower than the one for sputtering and thus, at low ion energy (< 150 eV), this indirect process could be significantly more important than direct sputtering. It is commonly accepted that the ejection energy distribution of the etched atom is centred, as a first approximation following Sigmund’s formula,

on half the value of its surface binding energy. Hence, the atoms sputtered directly from the lattice are ejected with more energy than adatoms that are more weakly bound to the target. In the case of Maxwellian distributions, they peak at the energy equal to half the temperature. It seems that our measurements match the theory when defining the first and second temperatures mentioned above respectively as the temperatures for direct and indirect sputtering:

$$T_1 = T_{\text{indirect sput.}} \quad \& \quad T_2 = T_{\text{direct sput.}} \quad \text{with } T_1 < T_2 \text{ and } A_1 > A_2 . \quad (12)$$

Values for the dc (V_{dc}) and rf (V_{rf}) components of the voltage in the sheath at the entrance of the PSMS are obtained by fitting the Ar^+ curves, and confirmed by fitting the Ag^+ ones. Results are shown in Fig. 6 for the bias voltage and pressure variations. V_{dc} and V_{rf} decrease with both operating parameters. The rf voltage in the sheath is linked to the sustaining time-varying electric field close to the magnetron and to the electron energy relaxation length λ_{ϵ} , with λ_{ϵ} , and thus V_{rf} , rising with increasing T_e^{54} . The dc voltage in the sheath is directly related to the electron temperature. This explain why both V_{rf} and V_{dc} are inversely proportional to the pressure. The decrease of T_e with increasing bias voltage on the target is consistent with a lower mean ionization energy that follows from the increasing sputtering yield (change in plasma composition due to the presence of sputtered atoms).

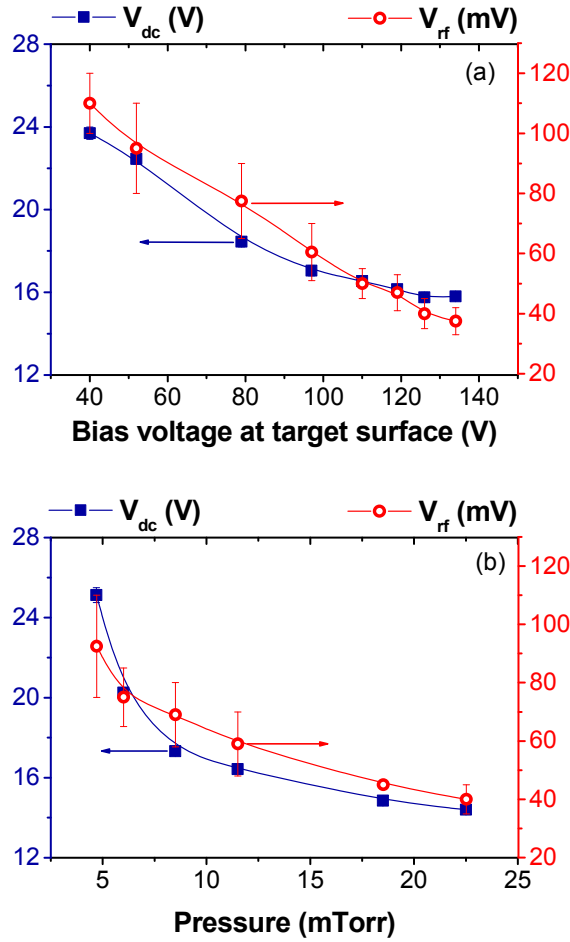


Figure 6: Evolution of the dc and rf components of the voltage in the sheath close to the entrance of the PSMS as a function of (a) the bias voltage (in absolute value; related to the absorbed power) and (b) pressure. Fitting of the model is done on the PSMS curves presented in Fig. 3 and Fig. 4. Conditions: (top) 7.5 mTorr; (bottom) -66 V (25 W).

The fitting of the experimental curves for the Ag^+ distributions with the model is used to determine the influence of both the bias voltage and the pressure on the mean energy of sputtered atoms. The evolutions of T_1 , T_2 and the ratio between their respective populations, A_2 / A_1 , are presented in Fig. 7. Note that A_2 / A_1 describes the relative population of the atoms extracted through direct sputtering over the one extracted through indirect sputtering, i.e. an increase in this ratio corresponds to an increase in the mean energy of the total sputtered population.

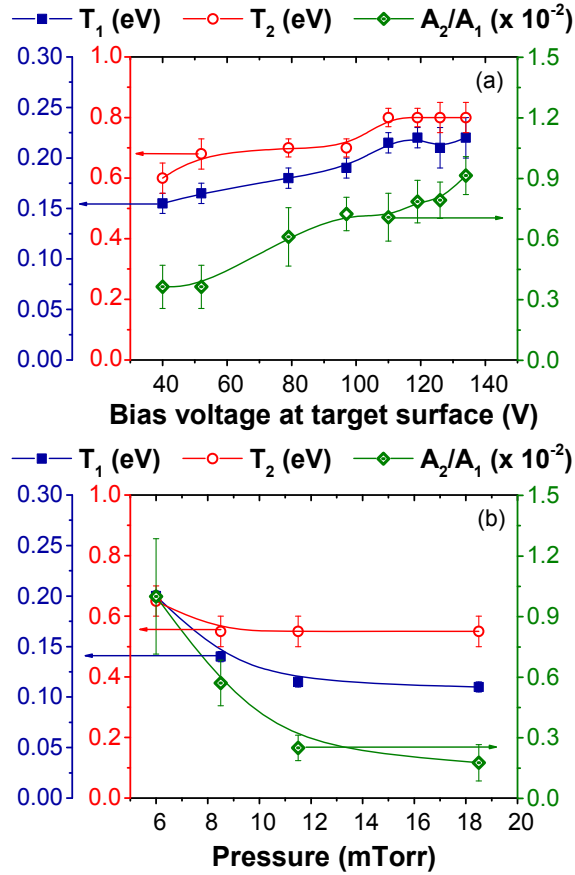


Figure 7: Evolution of T_1 , T_2 and the ratio A_2/A_1 as a function of (a) the bias voltage (and thus absorbed power) and (b) the pressure. Fitting of the model is done on the PSMS curves presented in Fig. 3 and Fig. 4. Conditions: (top) 7.5 mTorr; (bottom) 66 V (25 W).

Fig. 7 clearly shows that the operating parameters possess a strong impact on the proportion of sputtering processes. While the contribution of direct sputtering seems to be increasing linearly with the bias voltage compared to indirect sputtering, it drops significantly with pressure. The energy of the sputtered silver atoms (ions) follows a similar trend; for both sputtering processes, the Maxwellian temperature increases with the bias voltage. Such results imply that the energy of the particles exiting the target is linked with the incident ion energy. While it is not the case for high-energy ion sputtering where distributions peak at half the surface binding energy value, a shift of distribution peak has already been observed for low-energy ion bombardment⁶¹. On the other hand, the Maxwellian temperature of the sputtered atoms distribution drops with rising pressure while the Ar^+ bombarding energy is kept almost constant (~ 90 eV). T_1 and T_2 values lose respectively 45 % and 15 % from 6 to 18.5 mTorr. Knowing

that the electron density close to the target –and thus argon ion flux– increases with rising pressure, the results reveal that for an incident Ar^+ energy of 90 eV, the 2-step etching process is far more dependent on the ion flux than the direct sputtering one. The 5-fold decrease of the A_2 / A_1 ratio strengthens this assertion. The explanation lies in the fact that, at 90 eV, an incident ion is far more likely to generate defects and adatoms / interstitials than to directly eject an Ag atom from the crystalline lattice. From these measurements, and with the help of a thorough model, it has been shown that, in these conditions of low argon ion bombarding energy, two different silver sputtering processes must be considered: direct “classical” sputtering and indirect “2-step etching”. The latter seems to be more dominating, at fixed Ar^+ ion energy, when the impinging ion flux is increased, while the former gains importance, at fixed pressure, when the Ar^+ ion energy is increased.

6. CONCLUSION

Plasma sampling mass spectrometry measurements during magnetron sputtering of a silver target in argon RF plasmas revealed a high-energy tail in the IEDF of Ag^+ ions. This high-energy group of ions is shown to result from sputtered neutrals not entirely thermalized with the surrounding cold argon gas. A model accounting for (i) the energy distribution of the sputtered atoms just outside the target –i.e. two Maxwellian distributions, (ii) the thermalization and ionization processes in the gas phase as well as (iii) the ion acceleration sustained in the time varying sheath at the surface of the PSMS, showed an excellent agreement with the experimental data. The two populations of sputtered Ag atoms were related to two sputtering paths, i.e. direct “classical” sputtering and indirect “2-step etching”. These calculations were used to probe the evolution of the dc and rf components of the voltage near the entry of the PSMS in addition to the hot Ag^+ population ratio and both sputtering Maxwellian temperatures over a wide range of bias voltages (at fixed pressure) and gas pressures (at fixed incident argon ion energy). Both V_{dc} and V_{rf} decrease with increasing bias voltage and pressure due to a decrease in the electron temperature. The temperatures of both processes are found to increase linearly with the bias voltage, while they decrease with pressure. The classical sputtering effect is, at fixed pressure, more dominant at higher impinging ion energy. Finally, the more rapid decrease of the Maxwellian temperature of the 2-step etching process with rising pressure indicates that the mild etching phenomenon is, at low bombarding ion energy, strongly influenced by the ion flux. These observations can extend to other environments than silver targets

sputtered by argon ions. The critical condition for such distribution energies of the sputtered species is the small gap between the energy of the impinging ions and displacement threshold energy of the target atoms. Since the latter is below 50 eV for most target material, having a bias voltage of a few hundred volts at the most should always promote the apparition of the two competing sputtering paths.

ACKNOWLEDGMENTS

The plasma reactor and diagnostics were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada are also acknowledged.

References

- ¹ K. Ellmer, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **33**, R17 (2000).
- ² H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 050801 (2011).
- ³ O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, *Plasma Process. Polym.* **9**, 1168 (2012).
- ⁴ A. Kilicaslan, O. Levasseur, V. Roy-Garofano, J. Profili, M. Moisan, C. Côté, A. Sarkissian, and L. Stafford, *J. Appl. Phys.* **115**, 113301 (2014).
- ⁵ L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 021301 (2012).
- ⁶ L. Maaloul and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 061306 (2013).
- ⁷ H. Naghshara, S. Sobhanian, S. Khorram, and N. Sadeghi, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 025202 (2011).
- ⁸ L. Maaloul, R.K. Gangwar, and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 041302 (2015).
- ⁹ P.J. Kelly and R.D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
- ¹⁰ R.D. Arnell and P.J. Kelly, *Surf. Coatings Technol.* **112**, 170 (1999).
- ¹¹ R.D. Arnell, P.J. Kelly, and J.W. Bradley, *Surf. Coatings Technol.* **188–189**, 158 (2004).
- ¹² N. Maréchal, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1691 (1994).
- ¹³ K. Ellmer and T. Welzel, *J. Mater. Res.* **27**, 765 (2012).
- ¹⁴ A. Bikowski, T. Welzel, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* **114**, 223716 (2013).
- ¹⁵ B. Szyszka, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* (Springer, 2008).
- ¹⁶ K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, and O. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 944 (1985).
- ¹⁷ O. Kluth, G. Schöpe, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, and H. Werner Schock, *Thin Solid Films* **502**, 311 (2006).
- ¹⁸ T. Minami, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 958 (1982).
- ¹⁹ J. Bulíř, M. Novotný, J. Lančok, L. Fekete, J. Drahokoupil, and J. Musil, *Surf. Coatings Technol.* **228**, 86 (2013).

- ²⁰ M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* **135**, 115 (1998).
- ²¹ G.T. West and P.J. Kelly, *Surf. Coatings Technol.* **206**, 1648 (2011).
- ²² M. Novotný, J. Bulíř, P. Pokorný, J. Lančok, L. Fekete, J. Musil, and M. Čekada, *Surf. Coatings Technol.* **228**, 466 (2013).
- ²³ K. Kato, H. Omoto, and A. Takamatsu, *Vacuum* **84**, 587 (2010).
- ²⁴ K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, *Surf. Coatings Technol.* **204**, 1661 (2010).
- ²⁵ G.T. West, P.J. Kelly, and J.W. Bradley, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38**, 3057 (2010).
- ²⁶ T. Welzel, S. Naumov, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* **109**, 073303 (2011).
- ²⁷ H.C. Nguyen, T.T. Trinh, T. Le, C.V. Tran, T. Tran, H. Park, V.A. Dao, and J. Yi, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 105022 (2011).
- ²⁸ Y. Cai, W. Liu, Q. He, Y. Zhang, T. Yu, and Y. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1694 (2010).
- ²⁹ A. Bikowski, T. Welzel, and K. Ellmer, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 242106 (2013).
- ³⁰ T. Welzel and K. Ellmer, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 315202 (2013).
- ³¹ T. Welzel, R. Kleinhempel, T. Dunger, and F. Richter, *Plasma Process. Polym.* **6**, S331 (2009).
- ³² T.R. Lundquist, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 684 (1978).
- ³³ H. Asahara, A. Inokuchi, K. Watanuki, M. Hirayama, A. Teramoto, and T. Ohmi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C135 (2009).
- ³⁴ D.M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1105 (1989).
- ³⁵ A. Janotti and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
- ³⁶ E. Wendler, O. Bilani, K. Gärtner, W. Wesch, M. Hayes, F.D. Auret, K. Lorenz, and E. Alves, *Nucl. Instrum. Meth. B* **267**, 2708 (2009).
- ³⁷ R. Roth, J. Schubert, and E. Fromm, *Surf. Coatings Technol.* **74–75**, 461 (1995).
- ³⁸ H. Kersten, G.M.W. Kroesen, and R. Hippler, *Thin Solid Films* **332**, 282 (1998).
- ³⁹ J.W. Bradley, H. Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, P.J. Kelly, and R.D. Arnell, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 165 (2002).
- ⁴⁰ R. V. Stuart and G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **35**, 1819 (1964).

- ⁴¹ R. V. Stuart, G.K. Wehner, and G.S. Anderson, *J. Appl. Phys.* **40**, 803 (1969).
- ⁴² J.M. Andersson, E. Wallin, E.P. Münger, and U. Helmersson, *J. Appl. Phys.* **100**, 033305 (2006).
- ⁴³ P. Pokorný, M. Novotný, J. Musil, P. Fitl, J. Bulíř, and J. Lančok, *Plasma Process. Polym.* **10**, 593 (2013).
- ⁴⁴ P. Pokorný, J. Musil, J. Lančok, P. Fitl, M. Novotný, J. Bulíř, and J. Vlček, *Vacuum* **143**, 438 (2017).
- ⁴⁵ H. Oechsner and L. Reichert, *Phys. Lett.* **23**, 90 (1966).
- ⁴⁶ P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- ⁴⁷ A. Cortona, W. Husinsky, and G. Betz, *Phys. Rev. B* **59**, 15495 (1999).
- ⁴⁸ T. Mousel, W. Eckstein, and H. Gnaser, *Nucl. Instrum. Meth. B* **152**, 36 (1999).
- ⁴⁹ R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering By Particle Bombardment* (Springer, 2007).
- ⁵⁰ E.D. Van Hattum, A. Palmero, W.M. Arnoldbik, H. Rudolph, and F.H.P.M. Habraken, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 171501 (2007).
- ⁵¹ I. Tanarro and V.J. Herrero, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 034007 (2009).
- ⁵² E. Kawamura, V. Vahedi, M.A. Lieberman, and C.K. Birdsall, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, R45 (1999).
- ⁵³ L. Maaloul, R.K. Gangwar, S. Morel, and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 061310 (2015).
- ⁵⁴ P. Chabert and N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas* (Cambridge University Press, 2011).
- ⁵⁵ G.M. Turner, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2161 (1995).
- ⁵⁶ R. V. Stuart and G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 2345 (1962).
- ⁵⁷ W.T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K.Z. Xing, E. Broitman, W.R. Salaneck, J.E. Greene, and J.-E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2696 (1996).
- ⁵⁸ M. Misina, L.R. Shaginyan, M. Macek, and P. Panjan, **142–144**, 348 (2001).
- ⁵⁹ S. Kadlec, C. Quaeys, G. Knuyt, and L.M. Stals, *Surf. Coatings Technol.* **89**, 177 (1997).
- ⁶⁰ A. Plagemann, K. Ellmer, and K. Wiesemann, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 1341 (2007).
- ⁶¹ M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. B* **4**, 356 (1984).

- ⁶² M. Stepanova and S.K. Dew, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2805 (2001).
- ⁶³ A. Goehlich, D. Gillmann, and H.F. Döbele, Nucl. Instrum. Meth. B **164**, 834 (2000).
- ⁶⁴ J.W. Coburn and E. Kay, Appl. Phys. Lett. **18**, 435 (1971).
- ⁶⁵ A. Bogaerts, K. a. Temelkov, N.K. Vuchkov, and R. Gijbels, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **62**, 325 (2007).
- ⁶⁶ L.A. Riseberg, W.F. Parks, and L.D. Schearer, Phys. Rev. A **8**, 1962 (1973).
- ⁶⁷ J. Hopwood and F. Qian, J. Appl. Phys. **78**, 758 (1995).
- ⁶⁸ K.A. Temelkov, N.K. Vuchkov, R.P. Ekov, and N. V Sabotinov, J. Phys. D. Appl. Phys. **41**, 105203 (2008).
- ⁶⁹ H. Hotop and A. Niehaus, Z. Phys. A-Hadron Nucl. **228**, 68 (1969).
- ⁷⁰ M. Moisan and J. Pelletier, *Physique Des Plasmas Collisionnels: Application Aux Décharges Haute Fréquence* (EDP Sciences, 2006).
- ⁷¹ P.A. Miller and M.E. Riley, J. Appl. Phys. **82**, 3689 (1997).
- ⁷² T. Panagopoulos and D.J. Economou, J. Appl. Phys. **85**, 3435 (1999).
- ⁷³ M.A. Lieberman, Trans. Plasma Sci. **16**, 638 (1988).
- ⁷⁴ M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (Jonh Wiley & Sons, Inc., 2005).
- ⁷⁵ W. Eckstein, J. Roth, W. Nagel, and R. Dohmen, J. Nucl. Mater. **328**, 55 (2004).
- ⁷⁶ A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, J. Appl. Phys. **107**, (2010).
- ⁷⁷ X. Glad, L. De Poucques, and J. Bougdira, J. Phys. D. Appl. Phys. **48**, (2015).

Chapitre 3 Régime hybride PVD/PECVD

Avant de passer à l'étude des phénomènes liés à la croissance de nanoparticules dans les plasmas hybrides PVD/PECVD, on aborde le phénomène de pulvérisation dans un environnement réactif. La présence d'un précurseur impacte non-seulement les propriétés du dépôt en faisant intervenir des réactions inhérentes au PECVD, mais également les conditions de pulvérisation. Plus particulièrement, en ayant recours aux mêmes diagnostics que ceux décrits dans le chapitre précédent, on s'intéresse à la cinétique de pulvérisation en présence d'un précurseur organosilicié, l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). Ce chapitre se focalise également à caractériser l'injection pulsée du précurseur organosilicié. La pertinence d'une telle méthode pour la prévention de l'empoisonnement de la cible est discutée en comparant l'évolution du rendement de pulvérisation pour une injection continue versus une injection pulsée.

3.1 Montage expérimental

Dans le contexte de ces travaux en plasmas réactifs, un nouveau réacteur fut mis sur pied dans les laboratoires de l'Université de Montréal, suivant une configuration typique d'enceinte à plasma basse pression à couplage capacitif employé pour la croissance de couches minces en régime hybride PVD-PECVD. Un schéma du réacteur est présenté à la Figure 3-1. Une cible d'argent (diamètre = 5 cm) est encore utilisée comme cathode. Le porte substrat (diamètre = 10 cm) est placé directement en face de cette dernière, à une distance de 5 cm. Cette asymétrie permet notamment une augmentation de la tension d'autopolarisation de la cible. Le substrat peut soit être mis à la terre, comme les parois, ou être isolé électriquement si par exemple une tension appliquée de l'extérieur devait être employée pour contrôler le flux ionique lors du dépôt. On se sert du même système de générateur et d'accord d'impédance que précédemment. Le magnétron est également placé derrière la cible afin d'améliorer le taux de pulvérisation et de limiter l'empoisonnement éventuel de la cible par le précurseur injecté.

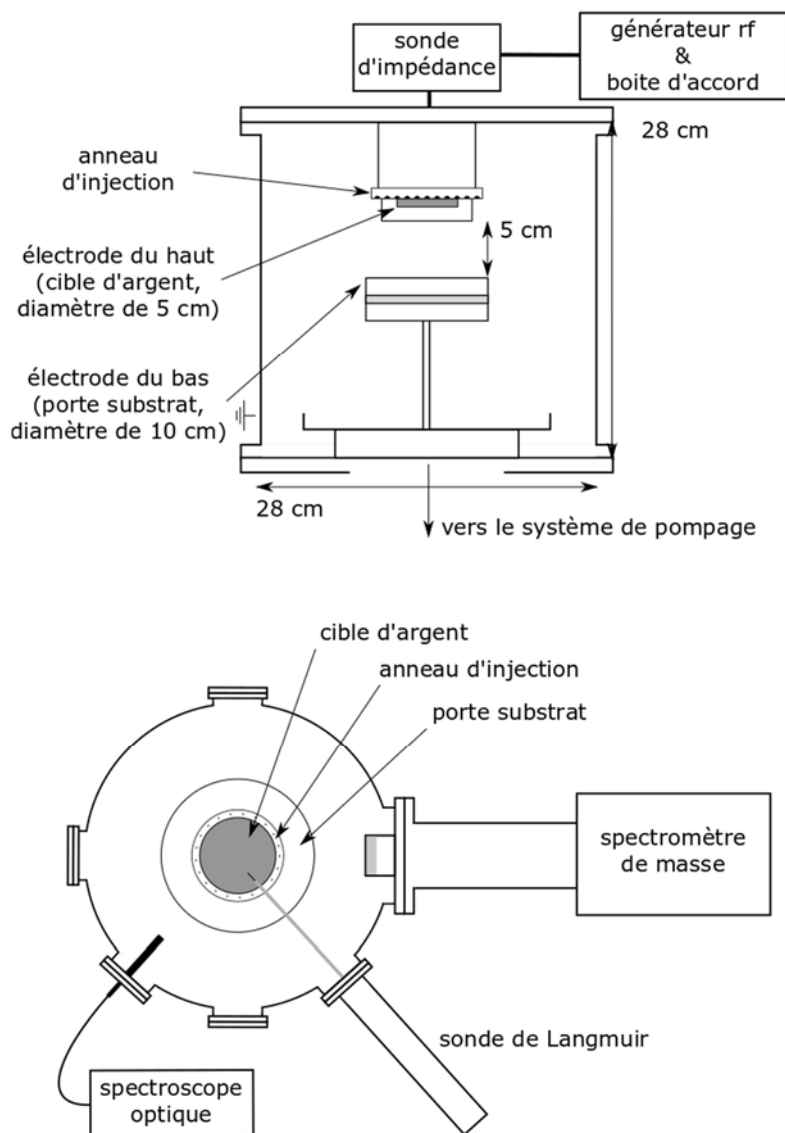


Figure 3-1 : Schéma du montage pour le PVD/PECVD.

Afin d'assurer l'homogénéité des espèces dans l'enceinte, l'injection du mélange de gaz se fait ici au travers d'un anneau percé entourant la cible. Le pompage (identique au système PVD) se fait en dessous du porte-substrat. Un bain est placé devant les pompes afin d'empêcher d'éventuelles nanoparticules de tomber sur les pales de la pompe turbomoléculaire. Ce système permet d'obtenir un vide résiduel de 10^{-7} Torr. L'argon est injecté en se servant du même débitmètre que dans le montage précédent (débit maximal de 20 sccm). Le système d'injection de l'HMDSO FLO-1 (fourni par *Plasmionique Inc.*) est placé à quelques centimètres de l'entrée des gaz dans le réacteur, afin de limiter les risques de condensation du précurseur liquide sur les

parois. Les lignes de gaz, tout comme le récipient d'HMDSO et le débitmètre, sont chauffés à 330 K. Le débitmètre envoie un débit constant d'HMDSO suivant la commande indiquée. Cependant, afin de permettre une injection pulsée du précurseur dans l'enceinte, une valve trois-voies est placée à la sortie du débitmètre. Une première sortie est dirigée vers l'entrée des gaz dans le réacteur alors que la deuxième est connectée sur un renvoi vers la pompe mécanique. L'alternance successive entre l'ouverture et la fermeture de ces valves permet un bon contrôle du débit durant les périodes d'injection.

Le réacteur est également conçu afin d'accueillir plusieurs diagnostics électriques et spectroscopiques du plasma. Le bas de la Figure 3-1 présente une vue de haut du montage. La fibre optique, la sonde de Langmuir ainsi qu'un spectromètre de masse HAL-511S/2 (fourni par *Hidden Analytical*) pointent tous sur l'axe des électrodes du réacteur. Le spectromètre de masse possède son propre système de pompage, suivant la même configuration que celui du réacteur; une pompe turbo-moléculaire TMU-071-P (fournie par *Pfeiffer Vacuum*) est placée devant une pompe mécanique DUO-2.5 (fournie par *Pfeiffer Vacuum*). Grâce au petit volume du spectromètre de masse, sa pression intérieure descend jusqu'à 10^{-9} Torr. Ceci permet une pression différentielle entre le plasma et l'appareil, ce qui induit un flux des espèces vers son entrée, composée d'un orifice de 50 μm de diamètre connecté à la chambre d'ionisation. Le spectromètre peut servir à analyser des neutres en mode RGA (*Residual Gas Analysis*), mais également des ions positifs et négatifs grâce aux modes SIMS+ et SIMS-. En mode RGA, l'énergie des électrons dans la chambre d'ionisation est fixée à 100 eV. Finalement, la vue de côté du réacteur présentée dans le haut de la Figure 3-1 inclut une sonde VI Octiv-Poly (fournie par *Impendans Ltd*). Cette dernière permet de mesurer simultanément les 15 premiers harmoniques du courant et de la tension à la cible en plus de la puissance appliquée, absorbée et réfléchie.

3.2 Calcul du rendement de pulvérisation

Au Chapitre 2, nous avons proposé une méthode basée sur la spectroscopie optique d'émission couplée à des mesures de sonde afin de calculer le rendement de pulvérisation. On commence ici par reprendre la méthode pour ce nouveau réacteur afin de confirmer les résultats

précédents et de comparer la qualité des mesures. Davantage de mesures à basse puissance permettent également d'obtenir plus d'information sur les phénomènes se déroulant proche du seuil de pulvérisation. La Figure 3-2 présente l'évolution du rapport des raies d'émission de l'argent et de l'argon, de la densité ionique ainsi que de la différence entre le potentiel du plasma et la tension d'autopolarisation en fonction de la puissance appliquée. L'augmentation de ces trois quantités avec la puissance suit les résultats présentés au chapitre précédent pour une pulvérisation magnétron.

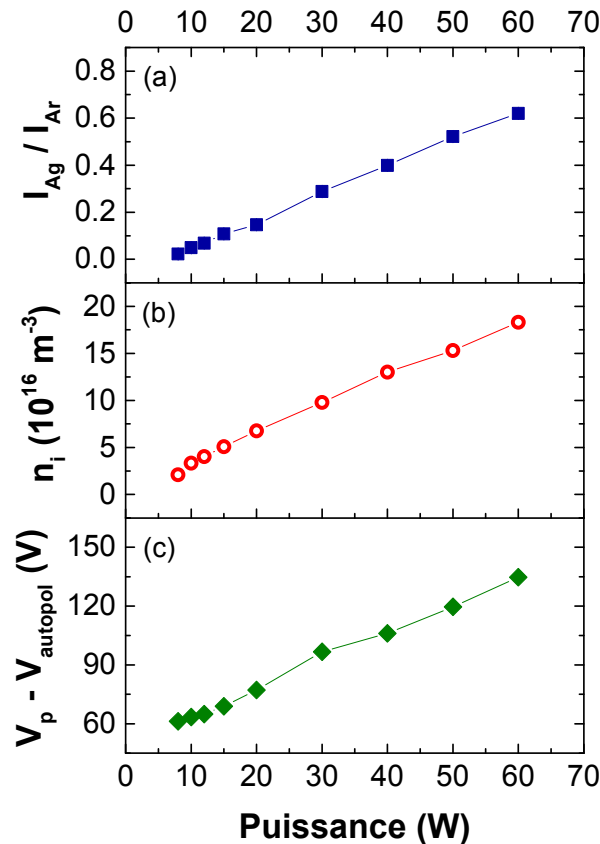


Figure 3-2 : Effet de la puissance appliquée sur (a) le rapport des raies d'émission de l'argent à 328.1 nm et de l'argon à 750.4 nm, (b) la densité ionique et (c) la différence entre le potentiel plasma et la tension d'autopolarisation. Conditions : Ar = 20 sccm, pression = 15 mTorr.

Dans les conditions opératoires étudiées, la Figure 3-2 montre que le rapport de raies Ag/Ar se rapproche fortement de 0 à basse puissance, signe que la quantité de métal devient négligeable lorsqu'on s'approche des conditions limites du plasma. En effet, le plasma ne peut être allumé en deçà de 8 W à 15 mTorr dans ce réacteur. Quant à la densité ionique, on note une

augmentation importante telle qu'attendue avec la puissance. En effet, la densité augmente d'un facteur 8.7 entre 8 et 60 W. Le potentiel du plasma est constant à 45 ± 1 V. Ce dernier est mesuré à 2 cm de la surface de la cible. Dans cette région, aucune dépense radiale du potentiel n'est observée. Finalement, la tension d'autopolarisation passe de la dizaine à la centaine de volts sur l'intervalle de puissances couvert, ce qui explique l'augmentation de la différence entre ces potentiels observée au bas de la Figure 3-2.

Les résultats présentés dans cette section sont ensuite utilisés afin d'obtenir l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents à des énergies proches du seuil de pulvérisation. La Figure 3-3 permet de comparer les résultats obtenus pour une pulvérisation magnétron dans cette nouvelle enceinte avec les résultats présentés à la Figure 2-7 pour les deux régimes de pulvérisation. La pulvérisation magnétron se déroule dans les deux cas autour de $10 \text{ eV}^{1/2}$. Cependant, les nouveaux résultats permettent d'aller plus bas en énergie et de se rapprocher du seuil de pulvérisation. Ce dernier crée clairement une diminution asymptotique du rendement de pulvérisation dans son voisinage. Ces nouvelles mesures pointent vers une énergie seuil plus basse que celle déterminée au chapitre précédent. Cependant, afin de correctement déterminer des seuils de pulvérisation, on se sert généralement de décroissances de rendement sur plusieurs ordres de grandeur [R85], [R86]. S'il avait été possible de descendre plus bas en puissance, et donc en énergie des ions, une estimation de l'énergie seuil plus près de celle rapportée dans la littérature aurait certainement pu être obtenue. Finalement, tel que rapporté à la Section 2.3, les distributions en énergies des ions peuvent être élargies de façon importante par le champ oscillant de la gaine. Cet élargissement de la fonction de distribution autour de l'énergie moyenne induit évidemment des incertitudes supplémentaires sur la détermination de l'énergie des ions incidents sur la cible.

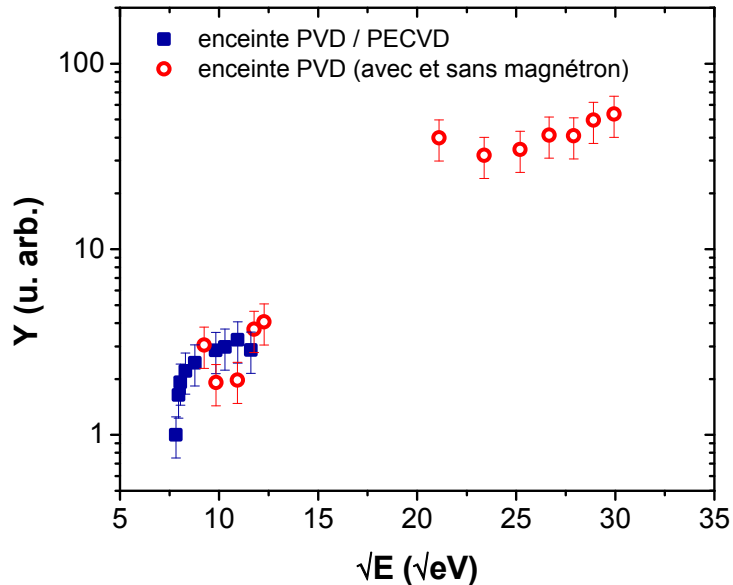


Figure 3-3 : Variation du rendement de pulvérisation en fonction de la racine carrée de l'énergie moyenne des ions incidents. Les résultats obtenus avec l'enceinte PVD sont également présentés. Conditions : Ar = 20 sccm, pression = 15 mTorr.

3.3 Caractérisation du régime hybride PVD/PECVD

La présence de l'HMDSO peut être détectée de plusieurs manières. La méthode la plus directe pour caractériser l'ajout d'une espèce dans la phase gazeuse est l'identification des pics lui correspondant en spectrométrie de masse. Les modes SIMS+ et SIMS- permettent respectivement de mesurer les ions positifs et négatifs formés dans le plasma à partir de la molécule mère, mais le mode RGA, qui mesure les neutres, caractérise l'intégralité des fragments ainsi que la molécule mère. Les mesures sont cependant toujours réalisées en filtrant les espèces en masse et en énergie à l'aide de champs électriques et/ou magnétiques. Afin de pouvoir filtrer les espèces, il faut donc qu'elles soient chargées. C'est pourquoi, en mode RGA, il est nécessaire d'avoir recours à une chambre d'ionisation à l'entrée du spectromètre. Des électrons sont émis par un filament et accéléré à une énergie fixe. Les réactions ionisantes entre ces électrons et les espèces entrant dans le spectromètre de masse induisent cependant une fragmentation secondaire de ces espèces (ionisation dissociative). Avant d'analyser le signal

provenant du plasma, il est donc pertinent d'analyser la signature de la molécule mère à plasma éteint; c'est ce qu'on appelle le *cracking pattern*.

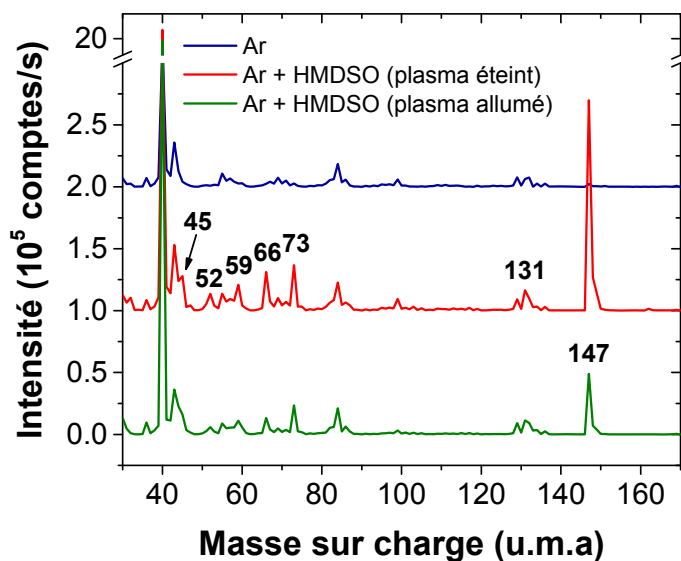


Figure 3-4 : Spectres de masse obtenue par spectrométrie de masse en mode RGA pour un environnement d'Ar et d'Ar + HMDSO à plasma éteint et allumé. Conditions : Ar = 20 sccm, HMDSO = 0/1 sccm, pression = 15 mTorr, puissance = 0/40 W.

La Figure 3-4 compare les spectres en masse obtenus pour un mélange d'argon et argon + HMDSO à plasma éteint et allumé. Il est évident que la fragmentation de la molécule mère, à $m/z = 162$ u.m.a (écrit sous la forme m/z 162 par la suite), dans la chambre d'ionisation est très importante. Son signal est en effet négligeable. Cela est dû au fait que la plupart des réactions dans la chambre d'ionisation consistent en des réactions d'ionisation dissociative, qui changent la nature de l'espèce, mais également à la forte instabilité de l'ion à m/z 162, qui perd rapidement un groupement méthyl et donne lieu à un ion à m/z 147. Bien que ce dernier soit dominant, plusieurs autres fragments sont également observés à la Figure 3-4. Le Tableau 3-1 présente les ions correspondant aux signaux observés ainsi que les réactions principales par lesquelles ils sont produits. Tout d'abord l'ion à m/z 147 provient de la molécule mère. Par la suite, cet ion peut se décomposer et donner lieu aux ions à m/z 131 et 73. Ces derniers peuvent ensuite se décomposer et former respectivement les ions à m/z 59 et 45. Il faut également noter la présence d'espèces doublement ionisées. La première, à m/z 66, correspond à la molécule mère ayant perdu deux groupement méthyl lors d'une réaction d'ionisation dissociative. Elle

peut ensuite se décomposer spontanément et donner lieu à l'ion double à m/z 52. Plusieurs autres fragments peuvent être observés dépendamment des conditions expérimentales. Finalement, en présence d'un plasma, les réactions de recombinaison peuvent mener à la présence d'une riche chimie hydrocarbonée ainsi qu'à la formation d'espèces plus lourdes suite à des réactions d'oligomérisation [R27], [R87], [R88].

Tableau 3-1 : Liste des ions correspondants aux signaux de l'HMDSO observés en mode RGA.

m/z (u.m.a.)	Ion [R89]	Réaction [R90]
45	SiCH_5^+	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ \rightarrow \text{SiCH}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_4$
52	$\text{Si}_2\text{OH}_2(\text{CH}_3)_2^{++}$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4^{++} \rightarrow \text{Si}_2\text{OH}_2(\text{CH}_3)_2^{++} + \text{C}_2\text{H}_4$
59	$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2^+$	$\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+ \rightarrow \text{SiH}(\text{CH}_3)_2^+ + \text{SiOC}_2\text{H}_4$
66	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4^{++}$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4^{++} + (\text{CH}_2)_3 + 3e$
73	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+ \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{SiO}(\text{CH}_3)_2$
131	$\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+ \rightarrow \text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+ + \text{CH}_4$
147	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6^+ \rightarrow \text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+ + \text{CH}_3$ $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+ + \text{CH}_3 + 2e$

La différence entre les spectres de masse à plasma allumé et éteint présentés à la Figure 3-4 provient de l'importante dissociation de l'HMDSO dans le plasma. Bien que tous les pics liés à l'HMDSO diminuent en intensité, celui à m/z 147 descend drastiquement. Cela est dû au fait qu'il provient uniquement de la molécule mère entrant dans le spectromètre de masse, alors que les autres signaux peuvent également provenir de fragments produit dans le plasma. Pour cette raison, l'intensité du pic à m/z 147 est considérée comme directement proportionnelle à la densité d'HMDSO non-dissocié dans le plasma, à condition que les paramètres de mesure dans le spectromètre restent fixes. La Figure 3-5 donne l'évolution du signal à m/z 147 en fonction du débit d'HMDSO dans le réacteur pour un plasma éteint et allumé. Bien évidemment, le signal augmente avec le débit. On observe aussi clairement que ce signal est toujours supérieur à

plasma éteint. De ces résultats, le pourcentage de dissociation de l'HMDSO dans le plasma peut être calculé en utilisant les intensités à plasma éteint et allumé :

$$K_{dissociation} (\%) = 1 - \frac{I_{m/z147}^{\text{plasma allumé}}}{I_{m/z147}^{\text{plasma éteint}}} \quad 3-1$$

Dans les présentes conditions, le pourcentage de dissociation est constant à $68 \pm 3 \%$, signe que la présence du précurseur n'est pas assez importante pour modifier sa dynamique de fragmentation, qui peut par exemple varier avec le nombre et l'énergie moyenne des électrons. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre suivant.

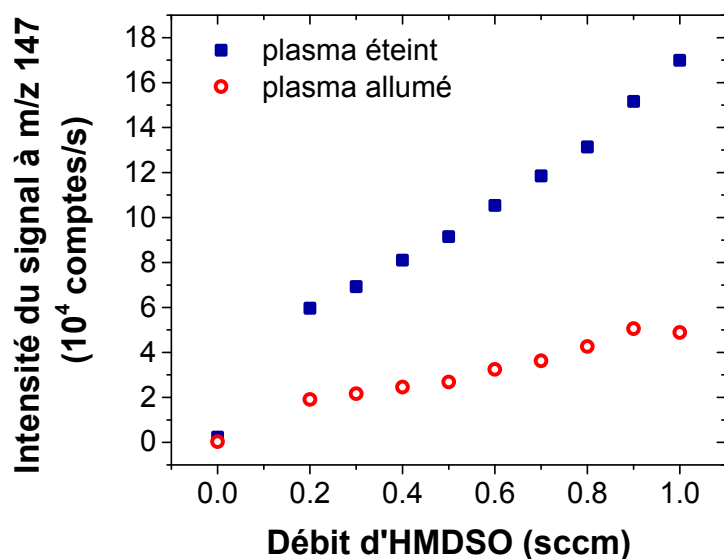


Figure 3-5 : Évolution de l'intensité du signal RGA à m/z 147 en fonction du débit d'HMDSO. Conditions : Ar = 20 sccm, pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 0/40 W.

L'HMDSO possède également une signature sur les spectres d'émission optique. En effet, les espèces présentes dans le plasma et liées au précurseur seront également excitées par des collisions avec les électrons. La signature optique de l'HMDSO peut être riche, mais le plasma est ici opéré à basse puissance et la quantité de précurseur est faible (1 sccm comparé à 20 sccm pour l'argon) [R91]. Les réactions de dissociation de la molécule mère et de ses fragments requièrent moins d'énergie de la part des électrons avec lesquels ils entrent en collision, comparativement aux réactions d'excitation (3.5 à 9 eV pour les différentes dissociations de l'HMDSO et 12.1 eV pour le niveau émetteur de l'hydrogène menant à la raie

H_α [R92]–[R94]), ce qui mène à davantage de fragmentation dans le plasma et moins d'émission de photons. C'est pourquoi la raie H_α (656.3 nm), la plus forte signature optique de l'HMDSO [R94], est le seul signal du précurseur observé dans les présentes conditions. La Figure 3-6 montre néanmoins que son signal est très faible comparativement aux raies d'émission de l'argon et de l'argent.

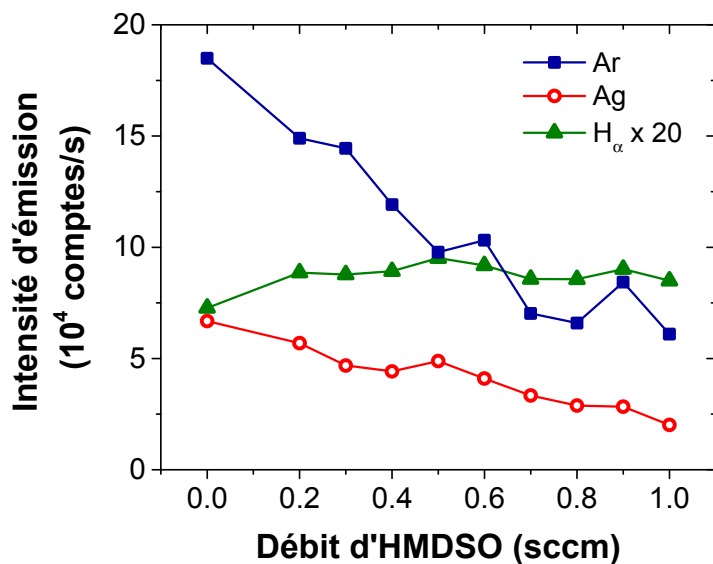


Figure 3-6 : Évolution des intensités d'émission de l'argon (750.4 nm), de l'argent (328.1 nm) et de l'hydrogène (656.3 nm) en fonction du débit d'HMDSO. Conditions : Ar = 20 sccm, pression = 15 mTorr, puissance = 40 W.

La Figure 3-6 compare l'évolution du signal optique des trois principales espèces, i.e. l'argon, l'argent et l'hydrogène, en fonction du débit d'HMDSO, en injection continue. Il faut noter que la raie H_α n'est pas nulle à 0 sccm d'HMDSO. Cela est dû à la présence d'hydrogène désorbé des parois même lorsque le précurseur n'est pas injecté. De plus, on voit que le signal de la raie augmente après l'injection de l'HMDSO, puis reste constant par la suite. Bien qu'il n'augmente pas constamment avec le débit du précurseur, il ne diminue pas comme le font les raies de l'argon et de l'argent. En effet, ces dernières possèdent toutes deux une intensité trois fois moins importante pour 1 sccm d'HMDSO comparativement 0 sccm. La baisse d'intensité de la raie d'argon ne peut être causée par une variation de sa densité dans le plasma : son débit, et donc sa pression partielle, sont stables. Elle indique plutôt une diminution avec la densité d'HMDSO de la fréquence d'excitation de l'argon, liée au nombre et à l'énergie moyenne des

électrons dans le plasma. Une telle modification induit alors une diminution de l'intensité d'émission globale du plasma. La raie H_{α} est constante parce que sa densité augmente autant avec le débit d'HMDSO que sa fréquence d'excitation diminue. Le signal de l'argent peut en revanche être en plus modifié par un recouvrement partiel de la cible suite à l'injection du précurseur.

Suivant la méthode présentée à la Section 3.2, nous avons obtenu l'évolution du rendement de pulvérisation de la cible en fonction du débit moyen du précurseur. Cette relation est présentée à la Figure 3-7. Le rendement est normalisé par rapport à sa valeur à 0 sccm. Il présente une décroissance linéaire constante et diminue d'un facteur 10 par rapport à sa valeur initiale à 0.9 sccm. On peut s'attendre à un comportement asymptotique, ou simplement une valeur nulle, au-delà de 1 sccm. Le recouvrement de la cible joue donc rapidement un rôle crucial, comme il réduit de façon importante la quantité d'atomes d'argent pulvérisés, et ce même sous forme de traces.

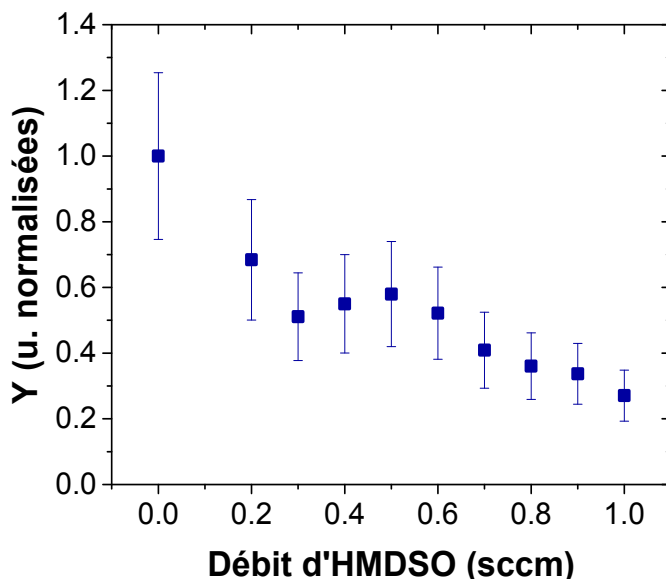


Figure 3-7 : Évolution du rendement de pulvérisation en fonction du débit d'HMDSO. Conditions : Ar = 20 sccm, pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 40 W.

3.4 Injection pulsée du précurseur

L'addition d'un précurseur dans le mélange de gaz est nécessaire afin de procéder au PECVD en simultané avec le PVD. Tel que mentionné au Chapitre 1, la présence de ce précurseur induit un recouvrement partiel ou complet de la cible pulvérisée, dépendamment de l'affinité entre les radicaux générés par la fragmentation du précurseur et les espèces de la cible. C'est pourquoi le rendement de pulvérisation décroît avec le débit d'HMDSO à la Figure 3-7. La couche déposée sur la surface de la cible sera toutefois également pulvérisée par les ions incidents. Évidemment, la présence d'un magnétron derrière la cible augmente le flux ionique à sa surface, ce qui réduit le recouvrement de la cible, mais ne le prévient pas totalement. Il est également possible de limiter l'empoisonnement de la cible en pulsant l'injection du précurseur. Les périodes d'injection permettent de procéder au PECVD alors que les périodes d'arrêt servent à nettoyer temporairement la cible. En optimisant le cycle utile de l'injection pulsée, i.e. le pourcentage de temps durant lequel le précurseur est injecté, on cherche à maintenir la propreté de la cible tout en injectant une quantité satisfaisante de précurseur. Avant de comparer le processus de pulvérisation pour une injection continue et pulsée, la première partie de cette section porte sur la caractérisation de l'injection dynamique de l'HMDSO dans la présente décharge.

Des mesures par spectrométrie de masse en mode RGA permettent de suivre l'évolution temporelle du précurseur dans le plasma. La Figure 3-8 présente la variation du signal à m/z 147, qui correspond à la pression partielle de l'HMDSO dans la phase gazeuse, en variant le cycle utile de l'HMDSO. Un cycle utile de 100 % correspond à une injection continue, c'est pourquoi le signal est stable au début de l'expérience. Les oscillations du signal observées par la suite correspondent à la pulsation de l'injection sur plusieurs cycles. Ici, la période des pulses est fixée à 5 s et le temps d'arrêt est ajusté lorsque le temps d'injection est modifié. L'intensité présente des oscillations d'environ un facteur 4 entre les périodes d'injection et les périodes d'arrêt. Cela signifie que le temps de résidence de l'HMDSO à l'intérieur de la décharge est considérable. On voit clairement que la quantité moyenne de précurseur décroît avec le cycle utile. Le fait que l'intensité maximale décroît également avec le cycle utile signifie que l'HMDSO prend davantage que 5 s à atteindre un équilibre stationnaire dans le réacteur. Notons finalement que pour des cycles utiles inférieurs à 30 %, l'intensité RGA du signal d'HMDSO

devient négligeable. Bien que la pression moyenne augmente de 3 mTorr pour les plus hauts cycles utiles, les variations instantanées de la pression à l'intérieur des pulses d'injection du précurseur ne dépassent pas quelques dixième de mTorr.

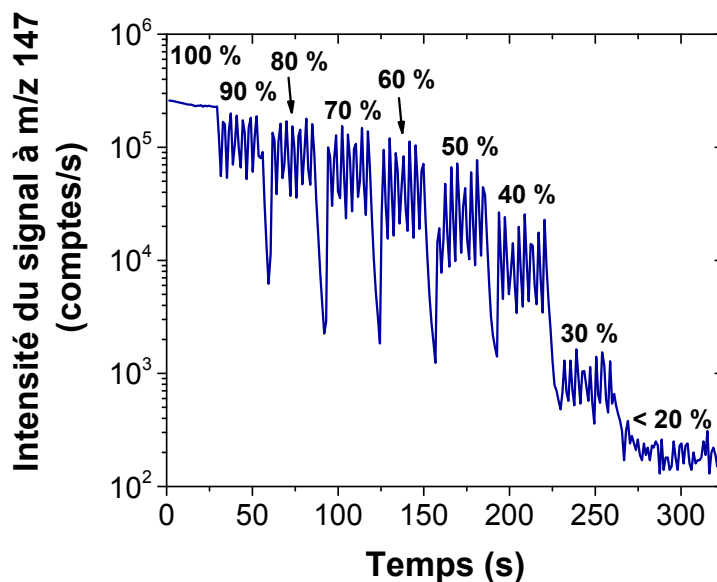


Figure 3-8 : Évolution de l'injection pulsée de l'HMDSO en fonction du cycle utile. Mesures obtenues par spectrométrie de masse en mode RGA à plasma éteint. Conditions : Ar = 20 sccm, HMDSO = 1 sccm (durant les périodes d'injection), pression moyenne = 15 mTorr.

Une des signatures les plus sensibles de la présence de l'HMDSO sur les propriétés de la décharge est révélée par la tension à la cible. En effet, l'empoisonnement de la cible change la conductivité de la cathode et modifie donc son potentiel. L'électrode étant initialement métallique, son recouvrement par des espèces isolantes ou semi-conductrices nuiront à sa conductivité électrique. Comme il y a accumulation de charges à la surface de la cible, la tension rf à la surface de cette dernière diminue en amplitude. C'est ce que l'on voit à la Figure 3-9, où est présentée l'évolution temporelle du premier harmonique de la tension rf appliquée à la cible, mesuré par la sonde d'impédance, sur plusieurs cycles d'injection de l'HMDSO pour 3 cycles utiles. À 10 %, l'effet de l'HMDSO est négligeable; uniquement une légère diminution de 0.2 V est observée lors de l'injection du précurseur. Par contre, à 60 et 90 %, la diminution est davantage marquée; une valeur minimale de 68.0 V est atteinte aux moments où la cible est le plus contaminée. Il ne s'agit cependant pas d'une baisse significative par rapport à la valeur initiale de 72.8 V, signe que même le recouvrement maximal atteint dans ces conditions ne

modifie pas drastiquement les propriétés électriques de la surface de la cible. On note également dans l'évolution temporelle de la tension que la cible commence instantanément à se nettoyer avec l'arrêt de l'injection de l'HMDSO. Elle ne se nettoie toutefois pas complètement entre les pulses d'injection, et ce de moins en moins avec l'augmentation du cycle utile, comme la valeur maximale de la tension décroît de 60 à 90 %.

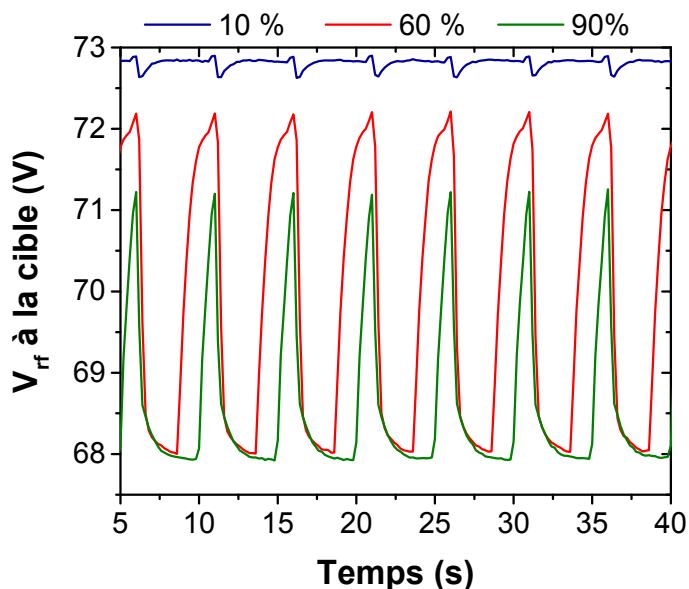


Figure 3-9 : Évolution temporelle du premier harmonique de la tension à la cible lors de l'injection pulsée de l'HMDSO à différents cycles utiles. Conditions : Ar = 20 sccm, HMDSO = 0.2 sccm (durant les périodes d'injection), pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 40 W.

L'intensité d'émission du plasma est également affectée par la présence de l'HMDSO dans l'enceinte. La Figure 3-10 présente l'évolution de l'intensité d'émission des différentes sources retrouvées durant l'expérience au travers de quelques pulses d'injection du précurseur. Premièrement, le signal d'argon, qui est injecté de façon constante avec un débit stable de 20 sccm, présente de fortes oscillations sur le cycle d'injection de l'HMDSO. Comme la densité d'argon est stable lors de ces oscillations, la variation de l'intensité d'émission issue du gaz vecteur est plutôt reliée à une variation de la population électronique responsable de l'excitation des espèces vers des niveaux émetteurs. Une baisse de l'intensité d'émission est encore probablement liée à une diminution de la densité ou de la température des électrons. Ce sujet sera abordé au prochain chapitre. L'injection pulsée du précurseur ne possède cependant pas

juste un effet sur l'émission du gaz vecteur. Tel que mentionné à la Section 3.3, la raie d'émission de l'hydrogène atomique H_{α} représente l'unique signature optique de l'HMDSO dans les conditions expérimentales actuelles. Son évolution temporelle est complètement déphasée. Contrairement à l'argon, la raie H_{α} est maximale à la fin des périodes d'injection et diminue lors des périodes d'arrêt. Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'hydrogène est lié au précurseur. Cependant, l'hydrogène, de par sa très faible taille, diffuse significativement moins que les plus grosses espèces liées à l'HMDSO. Il est également facilement adsorbé aux parois du réacteur et subséquemment gravé. C'est pourquoi son signal ne diminue pas fortement durant les périodes d'arrêt de l'injection.

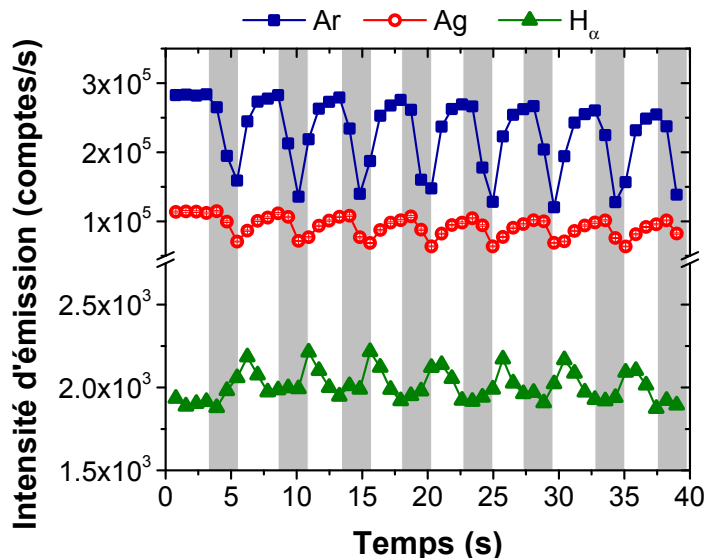


Figure 3-10 : Évolution temporelle des intensités d'émission de l'argon (570.4 nm), de l'argent (328.1 nm) et de l'hydrogène (656.3 nm) lors de l'injection pulsée de l'HMDSO. Les zones grises correspondent aux périodes d'injection de l'HMDSO. Conditions : Ar = 20 sccm, HMDSO = 1 sccm, cycle utile = 60 %, pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 40 W.

On s'attend également à ce que l'injection du précurseur modifie le processus de pulvérisation, et donc le signal de l'argent. La raie de ce dernier à 328.1 nm présentée à la Figure 3-10 oscille de manière synchronisée avec le signal de l'argon. Cependant, en plus de la cinétique d'excitation impliquant les électrons, la variation de l'intensité d'émission du métal est également liée à des variations de densité. En effet, lors des périodes d'injection, on s'attend à voir une baisse du rendement de pulvérisation suite à l'empoisonnement de la cible. Afin de

confirmer ce phénomène, on a calculé le rendement de pulvérisation à partir de la méthode proposée dans cette thèse. L'évolution temporelle de la densité d'argent dans le plasma ainsi que du flux ionique est présentée à la Figure 3-11, dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-10. L'évolution cyclique sur 5 s de ces deux paramètres apparaît clairement. Bien que la variation de la densité d'argent varie (entre 5 et $6.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$), le flux ionique présente également des oscillations en phase avec celles de l'argent. Ces dernières sont cependant moins marquées (entre 0.9 et 1). Le flux ionique est proportionnel à la densité d'ions à la lisière de la gaine ionique ainsi qu'à la vitesse de Bohm, qui dépend de la température électronique. Ces paramètres peuvent varier avec l'HMDSO tel que mentionné plus haut. Bien que la densité d'argent varie significativement, on conclut que le rendement de pulvérisation diminue lors des périodes d'injection de l'HMDSO dû à l'empoisonnement de la cible.

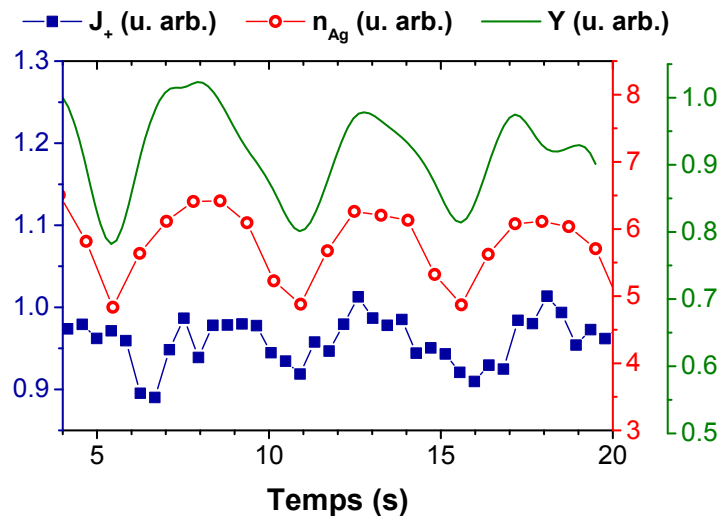


Figure 3-11 : Évolution temporelle du courant ionique ainsi que de la densité d'argent atomique lors de l'injection pulsée de l'HMDSO. Conditions : Ar = 20 sccm, HMDSO = 1 sccm, cycle utile = 60 %, pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 40 W.

Afin de comparer l'effet de la pulsation de l'injection de l'HMDSO, on s'intéresse à l'évolution du rendement moyen de pulvérisation en fonction du débit moyen d'HMDSO. Dans le cas de l'injection continue, le débit est varié de 0 à 1 sccm. En injection pulsée, le débit est maintenu à 1 sccm mais le cycle utile de l'injection est varié de 0 à 100 %. Le rendement est moyenné sur plusieurs cycles d'injection. La Figure 3-12 présente l'évolution du rendement avec le débit moyen d'HMDSO. Le rendement est normalisé par rapport à la valeur obtenue

sans HMDSO (0 sccm), pour les deux types d'injection. On voit premièrement que le rendement diminue de façon à peu près linéaire avec le débit en injection continue. À 0.9 sccm, le rendement est quasiment nul. La situation est différente en injection pulsée. À l'exception de 0.5 sccm, le rendement est maintenu entre 1 et 0.9 jusqu'à 0.7 sccm. À 1 sccm, la valeur du rendement en injection pulsée est proche de celle obtenue en injection continue, ce qui n'est pas surprenant comme il s'agit dans les deux cas d'une injection continue à 1 sccm. Le fait de pulser l'HMDSO améliore significativement le rendement de pulvérisation, et tout particulièrement pour des cycles utiles plus petits ou égaux à 80 %.

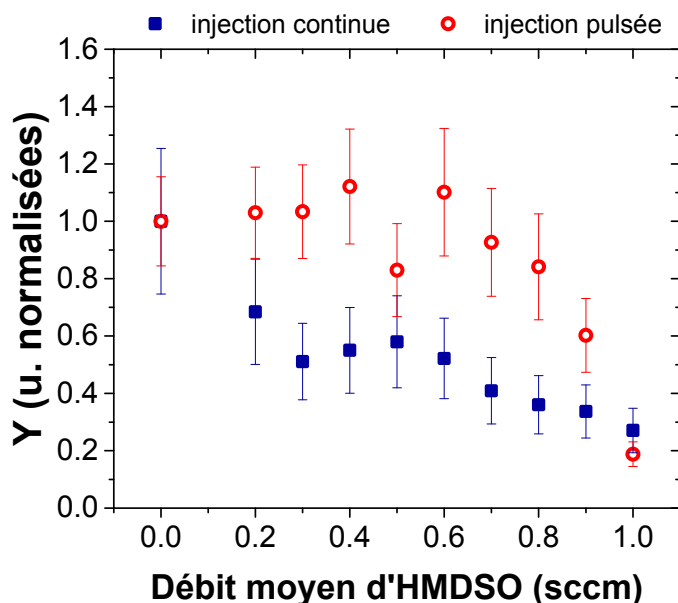


Figure 3-12 : Comparaison de l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction du débit moyen de précurseur pour une injection continue et pulsée : Ar = 20 sccm, pression moyenne = 15 mTorr, puissance = 40 W.

En somme, la méthode de détermination du rendement de pulvérisation que nous avons mise au point nous a permis de démontrer l'utilité d'une injection pulsée du précurseur pour les procédés hybrides PVD/PECVD. En effet, elle permet de limiter l'empoisonnement de la cible par le précurseur, et ce particulièrement en conditions de plasmas magnétron pour lesquels les taux de pulvérisation de la cible sont plus importants. Ce type d'injection induit cependant une variation dynamique, en particulier à l'échelle de temps du pulse d'injection, de plusieurs

propriétés du plasma telles que son intensité d'émission, sa densité et sa température électroniques, sa composition chimique et son potentiel à la cible.

Chapitre 4 Plasmas poussiéreux en régime hybride

PVD/PECVD

La complexité des procédés hybride PVD/PECVD peut mener à l'émergence d'une pléthore de phénomènes. La réactivité entre les produits de la fragmentation du précurseur et les espèces métalliques permet évidemment la synthèse de revêtements nanocomposites, mais induit un empoisonnement de la cible et peut également mener à la formation de nouvelles espèces dans la phase gazeuse. De plus, le fait de pulser l'injection du précurseur rajoute un comportement dynamique qui cause des variations périodiques chez plusieurs paramètres du plasma comme nous l'avons vu au Chapitre 3. Il fut rapporté précédemment que l'injection pulsée de l'HMDSO dans les plasmas rf d'argon à couplage capacitif (non magnétisés) peut mener à la croissance de nanoparticules, ou poussières, dans le plasma si le cycle utile du précurseur est supérieur ou égal à 30 % et la puissance en dessous de 50 W, pour une pression d'argon de 40 mTorr [R18]. Le nuage ainsi formé n'est cependant pas stable; les poussières sont extraites du plasma une fois qu'elles ont atteint une certaine taille critique à laquelle l'équilibre des forces agissant sur elles est brisé. Après la formation puis la disparition d'une génération de poussières, il y a formation d'une seconde génération, puis d'une troisième, et ainsi de suite. Cela cause un deuxième phénomène périodique dans le plasma, mais à des périodes de plusieurs centaines de secondes.

Nous avons publié en 2015 un article dans *Applied Physics Letters* où nous décrivons une évolution de la température électronique et de la densité des électrons avec les générations successives de nanoparticules. Cette publication est présentée en annexe. Nous avons par la suite raffiné notre méthode d'analyse afin de caractériser l'évolution de certaines propriétés fondamentales du plasma sur les deux échelles de temps : le pulse d'injection de l'HMDSO et la formation et disparition cyclique des nanoparticules. Ce chapitre présente les résultats de l'analyse de mesures de spectroscopie optique d'émission couplées aux prédictions d'un nouveau modèle collisionnel-radiatif (Section 4.1) ainsi que de mesures de spectrométrie de masse supportées par un modèle pour la fragmentation du précurseur (Section 4.2). On cherche

ainsi à obtenir des informations sur la relation complexe entre l'ajout du précurseur, la croissance de nanoparticules et les propriétés fondamentales du plasma.

4.1 Montage expérimental

Les mesures présentées dans ce chapitre ont été obtenues sur un réacteur du LAPLACE situé sur le site de l'Université Paul-Sabatier à Toulouse. Cette collaboration a été possible d'abord dans le contexte du Laboratoire international associé – Science et technologies des plasmas (LIA-STEP), puis du Groupe de recherche international – Nanomatériaux multifonctionnels contrôlés (GDRI-NMC) regroupant le CNRS et plusieurs universités québécoises dont l'Université de Montréal. Le réacteur à plasma est de type capacitif; les détails sont fournis dans les deux articles suivants :

4.2 Évolution multi-échelle des propriétés du plasma

L'article présenté dans cette section vise à caractériser l'évolution multi-échelle de la température et de la densité électroniques dans les plasmas poussiéreux avec injection pulsée du précurseur. Ces paramètres sont déterminés en comparant les intensités des raies d'émission de l'argon mesurées par spectroscopie avec celles obtenues par un modèle collisionnel-radiatif. Tous les mécanismes d'excitation et de désexcitation des niveaux 1s et 2p de l'argon sont inclus dans le modèle. La particularité de l'expérience est d'inclure l'effet de l'HMDSO sur la cinétique d'excitation des niveaux 1s impliqués dans la création des niveaux émetteurs $-2p-$ de l'argon. Les travaux sont présentés sous la forme d'un article récemment soumis à *Plasma Sources Science & Technology* (PSST-102587). Mes contributions personnelles à cette étude se situent autant à la prise des mesures qu'à l'élaboration de la méthode d'analyse avec le modèle. J'ai également rédigé le premier jet de l'article. R. Bérard a participé à la prise de mesures et S. Boivin à l'élaboration du modèle. Les travaux étaient supervisés par C. Joblin, K. Makasheva ainsi que de L. Stafford.

Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO

V. Garofano¹, R. Bérard^{2,3}, S. Boivin¹, C. Joblin³, K. Makasheva^{2*} and L. Stafford^{1*}

¹Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

²LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, Toulouse, France

³IRAP (Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie), Université de Toulouse, CNRS, UPS, CNES, Toulouse, France

A combination of time-resolved optical emission spectroscopy measurements and collisional-radiative modeling is used to investigate the phenomena occurring over multiple time scales in the frequency domain of a low-pressure, axially-asymmetric capacitively-coupled RF argon plasma with pulsed injection of hexamethyldisiloxane (HMDSO, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$). The collisional-radiative model developed here considers the population of argon 1s and all ten 2p levels (in Paschen's notation). The presence of HMDSO in the plasma is accounted for in the model by quenching of the argon 1s states by species generated by plasma processing of HMDSO, including HMDSO-15 ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$), acetylene (C_2H_2) and methane (CH_4). Detailed analysis of the relative populations of Ar 2p states reveals cyclic evolutions of the electron temperature, electron density and quenching frequency that are shown to be linked to the kinetics of dust formation in Ar/HMDSO plasmas. Penning ionization of HMDSO and its fragments is found to be an important source of electrons for the plasma maintenance. It is at the origin of the cyclic formation/disappearance of the dust cloud, without attenuation of the phenomenon, as long as the pulsed injection of HMDSO is sustained. The multi-scale approach used in this study further reveals the straightforward relation of the frequency of HMDSO pulsed injection, in particular the HMDSO duty cycle, with the frequency of dust formation/disappearance cycle.

1. Introduction

Plasmas containing nano-sized particles, or more generally, dusty plasmas, can be generated through numerous processes; the most widespread ones being: (i) simple injection of particles through dispensers usually situated at the electrodes [1], (ii) spray injection into the plasma of colloidal solutions containing nanoparticles [2,3], (iii) formation of metallic nanocrystals or dielectric nanoparticles by sputtering of a target [4–7], and (iv) growth of dust in a reactive plasma from the working gas mixture [8-25]. Although a number of reactive gases (particularly SiH₄, C₂H₂ and CH₄) have been used in the study of dust growth dynamics in reactive plasmas [8-20], a lot of other reactive agents can form nanoparticles. For example, large molecules like hexamethyldisiloxane (HMDSO, Si₂O(CH₃)₆, mass 162.38 g/mol) [21–23], tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, mass 208.33 g/mol) [24], and aniline (C₆H₅(NH₂), mass 93.13 g/mol) [25] have been identified as precursors yielding dusty plasma. Their injection in the plasma can be continuous or pulsed, often leading to the succession of tens or hundreds of generations of dust for the pulsed injection [22]. The interest in using large molecular precursors in plasma processes is supported by their current and potential applications in microelectronics, optics and energy storage devices or as barrier films in food packaging and flame retardant layers [26–30], etc. However, special attention should be paid to their toxicity level and accordingly, to the general rules for safety use. In contrary to HMDSO, which represent a rare case of safe, non-toxic and non-flammable agent, the use of aniline should be accompanied by a strict safety procedure due to its high toxicity level and easy flammable state. With respect to dusty plasmas, the fact that these molecules are quite large compared to classical dust precursors means that there is a plethora of possible bond breaking and recombination reactions, opening the door to many different scenarios for the plasma composition and the formation of nano-sized particles in the plasma.

One can state that dusty plasmas represent a particular class of gas discharges where the physical phenomena occur in a very broad frequency domain. As observed in many types of dusty plasmas, the growth of nanoparticles in the gas phase is subject to temporal and spatial variations. Steady-state conditions are generally hard to reach because the balance of the various forces acting on the nanoparticles to maintain them in the gas phase significantly varies with their formation and loss dynamics. In addition, the formation of dusty plasmas largely depends on the experimental conditions and the presence of instabilities in the discharge. A particular example for the dynamic character of instabilities in dusty plasmas is the development of a dust-free region, called void

[1,22,31,32]. The heart-beat frequency of the void is found to be in the range of few Hz [32]. New generations of dust are suspected to start growing in the void, which appears in the central part of the discharge pushing previously formed bigger dust particles towards the plasma edge. It is common in dusty plasmas to find the frequency of appearance of successive generations of dust in the mHz range [22,33]. Thus, for completeness, the analysis of dynamic behaviour of dusty plasmas requires consideration of as many processes occurring in the plasma as possible, particularly in the case of pulsed injection of the reactive gas.

A large number of plasma diagnostic methods have been adapted or specially developed to investigate different aspects of the complex phenomena occurring in dusty plasmas. Measurements of the electrical properties of dusty plasmas allowed detection of the changes in the plasma state in presence of dust. The time evolution of the fundamental frequency and harmonics of the current was followed with the intention to probe the formation of very small —less than 5 nm— particles in the plasma [34,35]. Measuring the self-bias and floating potentials in radio-frequency (RF) discharges can further give additional information on the dynamical behaviour of dusty plasmas, indicating the tendency to a more electronegative plasma state in the presence of dust [20,22,33]. Measurements of the mean electron energy and electron density were achieved with Langmuir probes, which completes the understanding of the effects of dust particles on the electron energy probability function (EEPF) in these plasmas [7,36]. The signature of the precursors, the precursor depletion in the plasma and the growth mechanisms of dust were revealed by *in-situ* Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy [37–39]. For hydrocarbon dusty plasmas, two groups of large absorption bands in the FTIR spectrum, attributed to sp^1 species and to substituted sp^2 aromatic rings were identified in presence of dust inside the plasma [38]. Plasma sampling mass spectrometry has been used to detect the potential precursors of dust particles in plasmas of methane, acetylene, ethylene and HMDSO [19,23,39]. A large production of acetylenic compounds (C_2H_x), considered to be responsible for the production of species involved in dust formation channels independently from the investigated hydrocarbon plasmas was constantly reported. Diagnostic methods based on Laser Light Scattering (LLS), methods using multiple lasers or light extinction spectroscopy [4,18,40–43] have also been used to extract information on the dust size and density or to map the dust cloud.

Optical Emission Spectroscopy (OES) remains a very suitable, non-intrusive, diagnostic method to study the evolution of the electron population and the electron mean energy in dusty

plasmas. However, the application of OES in dusty plasmas should be cautiously performed and the theoretical model for interpretation of the recorded spectra should account for the chemistry of the reactive gas. Studies reporting the application of OES in dusty RF capacitively-coupled discharges sustained in mixtures of Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ [44], CH₄/H₂ and C₃H₈/H₂ [45], and Ar/N₂/CH₄ [46,47] are based on the so-called corona model. In this model, excitation of emitting states exclusively occurs by electron impact on ground state atoms; stepwise excitation by electron impact, cascading effects as well as the quenching of excited states by heavy particles are completely neglected. In some studies, the mean electron energy is extracted, as a function of the applied power or gas pressure, on the basis of modified Boltzmann plots or using the line ratio technique, considering the intensities of H_α, H_β, and H_γ lines for discharges sustained in pure hydrocarbon gases or the intensities of different Ar-lines when argon is used as the carrier gas in the mixture. It is generally established that the time evolution of T_e follows the variations of the intensity of Ar-lines in a consistent way with the generation of dust in the plasma [47]. Recently, an initial study of the time evolution of the mean electron energy in Ar/HMDSO plasmas, based on Trace-Rare-Gases Optical Emission Spectroscopy (TRG-OES) coupled with a collisional-radiative model was reported in the literature [48]. After elaboration of a Boltzmann diagram for the Ar high-lying levels and a collisional-radiative model for the Xe, Kr and Ar 2p (Paschen notation) states, temperatures characterizing the low- and high-energy parts of the electron energy probability function were calculated. The obtained results show a cyclic evolution of these temperatures, with an increase when dust nanoparticles grow in the plasma and a decrease when they are lost.

In this work a combination of time-resolved OES measurements and collisional-radiative modeling is used to probe phenomena occurring over multiple time scales in the frequency domain in a low-pressure, axially-asymmetric, capacitively-coupled RF argon plasma with pulsed injection of HMDSO. The objective is to simultaneously track the main plasma parameters, i.e. mean electron energy and electron density, considering the multi-scale action of different physical phenomena occurring in the dusty plasma. A special attention is paid to the quenching of argon metastable species in the plasma. The working hypothesis is the following: the HMDSO and the following plasma-generated species efficiently quench the argon metastable atoms which in turn provoke alteration in the stepwise excitation of emitting Ar 2p states probed by OES. The combination of OES and collisional-radiative modelling can thus be used to judiciously analyze

variations of the mean electron energy, electron density and quenching frequency of Ar 1s states during the cyclic formation/disappearance of dust.

2. Materials and methods

2.1 Description of the plasma reactor

The plasma consists of an axially-asymmetric capacitively-coupled RF discharge sustained at 13.56 MHz at low pressure (< 10 Pa). The experimental setup is schematically represented in Fig. 1. Detailed description is given elsewhere [22,49]. The top electrode is RF-driven while the bottom electrode is grounded. The reactor walls are also grounded. The inter-electrode distance is 3.5 cm. The top electrode (10 cm) is smaller in diameter than the bottom one (12 cm); this which induces a self-bias voltage (V_{dc}) on the top electrode. For the experiments presented in this study, a silver target is placed on the RF-driven electrode. This silver target in combination with the HMDSO precursor is used for the growth of nanocomposite thin films containing silver nanoparticles (from sputtering of the silver target) embedded inside an organosilicon matrix (from plasma polymerization of HMDSO) through hybrid PVD/PECVD experiments [49-50]. The plasma is sustained by a power in the range 5 – 30 W resulting in a self-bias voltage between -265 V and -590 V. Variations of approximately ± 40 V around the averaged values of the self-bias voltage are observed during the formation and disappearance cycles of the dust cloud. Given the small populations of sputtered silver atoms or their complete absence over the range of experimental conditions investigated (due to target poisoning in presence of HMDSO and the low sputtering rates at low RF powers), the contribution of silver species in gas phase reactions can reasonably be ignored. Reactor walls and electrodes were cleaned before each set of experiments.

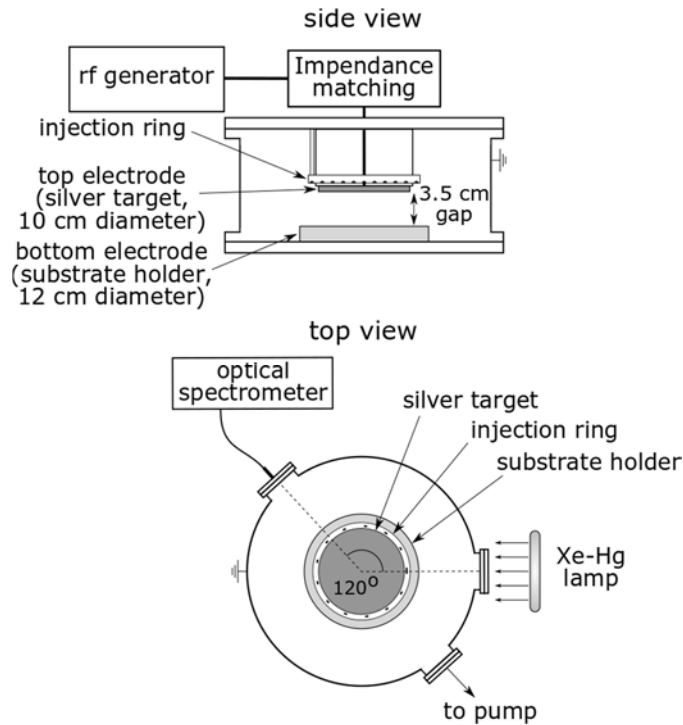


Figure 1: Sketch of the experimental setup.

To ensure homogeneity, the gas mixture is introduced through a ring surrounding the top electrode. Argon is used as a vector gas with a flow of 2.7 sccm (standard cubic centimeters per minute at standard temperature and pressure) and its partial pressure is measured to 5.33 Pa using a MKS Baratron gauge. HMDSO serves as a precursor gas for the dust generation. It is injected by pulses with a frequency fixed at 0.2 Hz. The HMDSO duty cycle is varied between 30 and 90 % depending on the pulse duration. The HMDSO flow is adjusted by a mass flow controller OMICRON switched by a pulse generator AGILENT. The maximum HMDSO flow is of 0.4 sccm; this corresponds to a continuous injection. The gases are mixed in a buffer chamber before being introduced into the plasma. The total pressure in the discharge slightly oscillates due to the pulsed injection of HMDSO, rising up to 6.13 Pa for the highest HMDSO duty cycle. To better understand the importance of HMDSO injection on the plasma properties, all experiments are performed following the same protocol. A nominally pure argon plasma is sustained for a few tens of seconds before HMDSO is injected into the plasma reactor. After two or three generations of dust, HMDSO injection is stopped, and the plasma returns to its initial state. It is worth mentioning that the RF power in this reactor is matched using a manual matching box. Impedance matching is performed before HMDSO injection in the nominally pure argon plasma and remains fixed following pulsed

injection of HMDSO. No change in the reflected power was observed over the range of experimental conditions investigated such that the absorbed power (incident minus reflected one) can reasonably be assumed constant throughout the whole experiment.

2.2 Dynamical processes in RF dusty plasma: multi-scale approach

In addition to the typical dynamical processes in a RF capacitively-coupled discharge where the applied RF signal, the frequency of electron-atom collisions and the plasma frequencies (both electron- and ion-ones) occur in the 1.0 - 500 MHz domain (Fig. 2), the dusty plasma examined in this study involves a number of other processes distributed over a wide range of frequencies: collisions between heavy particles (ions, neutrals and radicals) typically occur in the 10-100 kHz range, the precursor is injected by pulses, usually with a frequency situated in the 0.1-0.2 Hz range and the cyclic behaviour of formation/disappearance of successive generations of the dust is typically observed at frequencies of few mHz. Fig. 2 summarizes the main dynamical processes observed in the plasma following the time-evolution (upper scale) and frequency domain (lower scale) in RF dusty plasmas sustained at low pressure with pulsed injection of the precursor. Accordingly, this very broad frequency spectrum requires analysis performed at multi-scale in order to consider the variety of processes occurring in dusty plasma. The multi-scale approach used in this study consists of a combination of time-resolved OES measurements and collisional-radiative modeling to consider different processes in the frequency domain when describing the behaviour of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO.

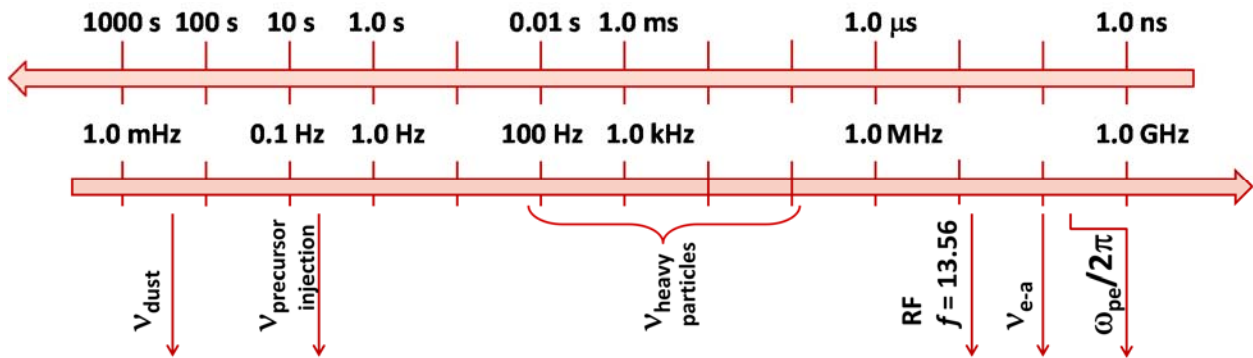


Figure 2: Schematic representation of the time (upper scale) and frequency (lower scale) domains, and the typical dynamical processes in RF dusty plasmas. The plasma frequencies are calculated for low pressure plasma at $p = 10\text{ Pa}$, $T_g = 300\text{ K}$, $T_e = 2.5\text{ eV}$, $n_e = 10^9\text{ cm}^{-3}$.

2.3 Optical diagnostics: short overview of the processes in the studied Ar/HMDSO dusty plasma

OES measurements are performed with an AvaSpec 3648 optical spectrometer provided by Avantes Inc. An optical fiber is installed to capture the plasma emission (Fig. 1). It points on a quartz window on the lower half of the discharge between the two electrodes. Since this study involves phenomena occurring at the frequency of HMDSO injection, *i.e.* 0.2 Hz, the integration time of the detectors in the spectrometer is selected to be small, namely around 500 ms, in order to acquire appreciable number of data points over each HMDSO injection cycle.

A Xe-Hg lamp located outside the chamber is used to visualize the dust presence in the plasma. The axes of the lamp and the measuring optical fiber make an angle of 120° (Fig. 1(b)). When dust starts growing, the particles act as scattering centers for the light of the lamp. Thus, the recorded signal from Hg-lines corresponds to a scattering intensity and not to an extinction one. This detection method appears very sensitive to follow the formation of successive generations of dust in the plasma. However, it cannot be used to obtain precisely the dust size and density or to map the dust cloud due to the application limit of the Rayleigh's equation [22]. It should be noted that the lamp is not focused such that it covers most of the plasma volume. Both scattering and optical emission spectroscopy are recorded at the same spot with the same optical fiber. Both experiments are thus expected to cover comparable optical paths along the line of sight.

The observed optical spectra offer direct information on the processes at play in the plasma during the dust formation/disappearance cycle at multi-scale. To give an overview of the processes in the studied Ar/HMDSO dusty plasma, we briefly describe here the physical situation before the thorough analysis presented in the next sections. Fig. 3 shows the evolution of the principal optical signals (Hg, Ag, Ar, Ar-line ratio) for a set of experimental conditions used in this study: injection of HMDSO at 0.2 Hz with duty cycle fixed at 30 %, discharge power of 30 W ($V_{dc} = -590$ V), base argon pressure of 5.33 Pa and total pressure during HMDSO injection of 5.47 Pa. Time $t = 0$ s on the figure, as well as on all following figures, corresponds to the moment at which the HMDSO injection starts.

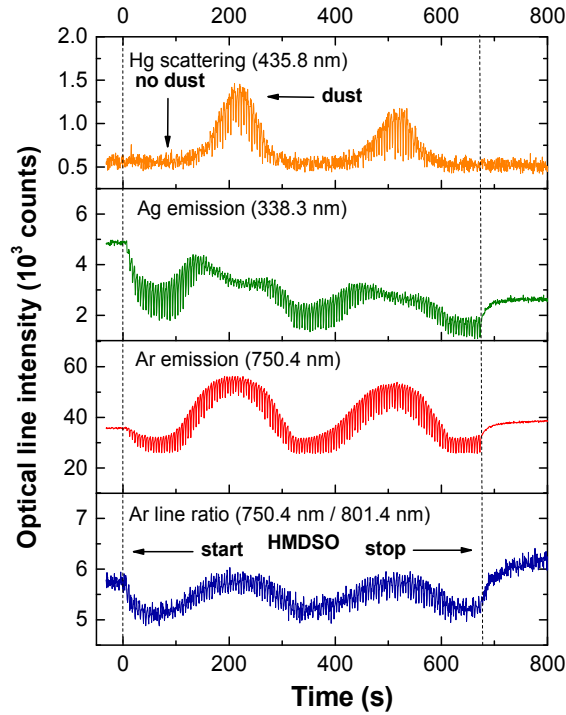


Figure 3: Evolution the Hg scattering signal, Ag emission signal, Ar emission and Ar line ratio over the time scale of dust cloud formation and disappearance (frequency domain mHz) for typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{Ar} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{dc} = -590$ V).

The recorded Hg-light ($\lambda = 435.8$ nm) in Fig. 3 corresponds to the scattering intensity from the lamp and is related to the presence of nanoparticles in the plasma. In the current study, this is used to define “dusty” and “non-dusty” conditions. “Dusty” conditions correspond to the times in the experiment where the scattering signal reaches a maximum value. Since the light scattering intensity increases sharply with the number of the particles, such times are linked to the presence of a large number of particles. On the other hand, “non-dusty” corresponds to the times in the experiments where the scattering signal reaches a minimum value indicating that the size of the particles are below 49 nm in radius, considering the application limit of the Rayleigh’s equation for the wavelength of the reported Hg-line [22]. The transition between the two conditions is gradual. For the set of experimental conditions presented here, the corresponding frequency of dust formation/disappearance cycle is of 3.6 mHz. The emission lines recorded on the spectrum are those of argon and silver, with the former due to the vector gas and the later due to sputtering from the RF-driven electrode. The emission intensity of the Ag-line ($\lambda = 338.3$ nm) is primarily

dependent on the sputtering rate of silver atoms, which is related to the applied discharge power, and the coverage of the target surface by reactive species from the HMDSO fragmentation and recombination reactions. The slow decrease in the Ag-signal through successive dust generations indicates a progressive poisoning of the target for these experimental conditions. For fixed plasma conditions (power, pressure, etc.), the plasma emission of an argon discharge depends on the electron density and mean electron energy which are involved in the excitation of the Ar-atoms. The oscillation of the Ar-signal ($\lambda = 750.4 \text{ nm}$) means that there is a change either in the electron temperature or electron density, or both, following HMDSO injection and formation of the dust cloud. To quickly gain more insight, the similar evolution of the ratio of two Ar-lines, shown on the last panel of Fig. 3, emphasizes on a possible variation of the electron temperature.

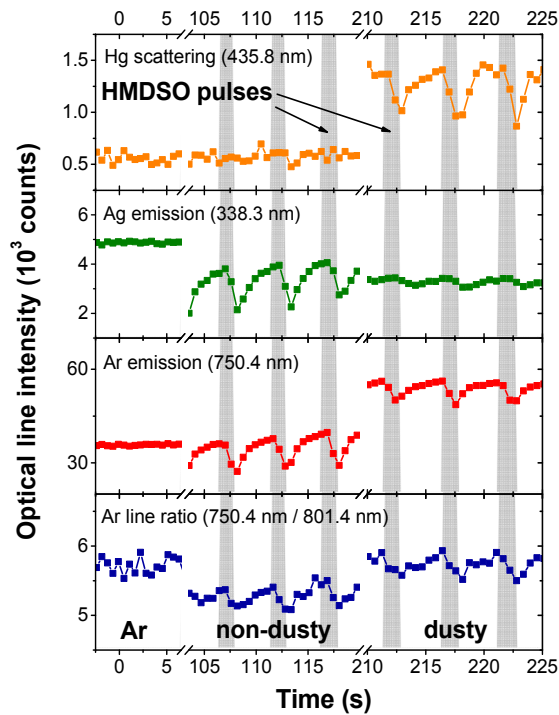


Figure 4: Evolution the Hg scattering signal, Ag emission signal, Ar emission and Ar line ratio over the time scale of HMDSO injection pulses (frequency of 0.2 Hz) in pure argon discharge (left), Ar/HMDSO non-dusty (middle) and dusty conditions (right). Grey areas represent the HMDSO injection time on for typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33 \text{ Pa}$; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30 \text{ W}$ ($V_{\text{dc}} = -590 \text{ V}$).

The fast oscillations that can be observed in Fig. 3 are not noise signal. In fact, they show a second cyclic behavior of the plasma at a higher frequency, namely at the pulsed injection of

HMDSO with a frequency of 0.2 Hz. Fig. 4 shows the evolution of the same four signals as in Fig. 3 but at this higher frequency. The grey areas on the figure represent the time during which HMDSO is injected in the plasma. As mentioned earlier, all experiments start with pure Ar discharge (time preceding the indicated $t = 0$ s on the time axis). The recorded intensity of Hg-lines is at the noise level. As noticed earlier, the HMDSO injection starts at $t = 0$ s and the first time interval on Fig. 4, before the break on the time axis, corresponds to the very first 10 s, where no evolution of the spectrum is neither expected nor detected. Later, at the stage before dust appearance (105-120 s on the time scale), there is still no Hg-scattering. In presence of dust (210-225 s on the time scale) the scattering of the Hg-line shows a quick drop during the HMDSO-injection pulse, suggesting that either the dust density or their size decrease instantly after HMDSO introduction. It is reasonable to expect that the size of the nanoparticles does not vary significantly at the HMDSO injection frequency (0.2 Hz) since the frequency of appearance of successive generations of nanoparticles is much lower (in the mHz range). Hence, it is suspected that the density of the dust cloud in the scattering area changes. As discussed in a previous work, this observation cannot be explained by blowing effects related to the reactive gas drag at the opening of the flow controller [22]. The HMDSO flow rate in this case is small (0.12 sccm for HMDSO duty cycle of 30 %) as well as the total pressure variation (only 0.13 Pa). This effect is most certainly due to a change in the balance of forces confining the cloud in the plasma region. For example, a change in the density of charged species in the plasma due to their attachment on the surface of nanoparticles could induce a variation on the amplitude of the inward electrostatic force, which is known to be of critical importance [13]. The Ag-emission signal also decreases during the injection time on, but only in non-dusty conditions. This is easily explained by the fact that reactive species originating from HMDSO dissociation in the plasma partially cover the silver target, diminishing the sputtering yield of metal. When dust grows in the plasma, it consumes important part of the HMDSO fragments, which reduces the impact on the target poisoning. It is important to note that the Ag-emission signal is significant only for very low HMDSO duty cycles (≤ 30 %). Otherwise it is lost almost immediately after the beginning of HMDSO injection. Finally, the emission of the Ar-lines and their line ratio both decrease during the injection pulses in non-dusty and dusty conditions, pointing out that the plasma is always instantly sensible to the injection of the reactive agent. It is valuable for the entire Ar-spectrum.

The cyclic phenomena presented above were already observed for the same Ar/HMDSO dusty plasma [22,23,48] and its response was analysed in the mHz frequency domain using TRG-OES coupled with a collisional-radiative model [48,51]. It was shown that both the electron temperature and density have cyclic behaviour with a frequency corresponding to the dust formation/disappearance cycle. The dust acts as a sink of the electrons due to attachment processes. The decrease in the electron density requires an increase in the electron temperature to maintain the discharge. It was also pointed out that the injection of HMDSO makes the ionization processes in the discharge easier compared to nominally pure argon plasma [23]. However, the collisional-radiative model used in TRG-OES is not adapted to follow significant variations in the plasma chemistry, for example those occurring at the scale of higher frequencies determined by the pulsed HMDSO injection. To consider changes in the plasma behaviour induced by the pulsed HMDSO injection in the effort to describe the mechanisms at play in this complex plasma in a multi-scale approach, an *in fine* argon collisional-radiative model is elaborated in this work.

3. Collisional-radiative modeling of the argon emission lines: consideration of the collisional-quenching induced by HMDSO and its fragments

OES measurements of argon 2p-to-1s transitions (in Paschen's notation) between 700 and 900 nm are compared to the predictions of a zero-dimensional argon collisional-radiative model [52]. This approach is used to determine the electron temperature (assuming Maxwellian electron energy distribution function (EEDF) [53]), the electron density, as well as the population of argon metastable and resonant (or radiative) 1s states. Given the very low diffusion coefficient of argon excited states over the range of experimental conditions investigated, transport properties of the excited states can be neglected and a 0-dimensional model can be applied for the analysis. The optical emission measurements are integrated over the line-of-sight *i.e.*, they are not radially-resolved. Therefore, the plasma properties deduced from the comparison between optical emission spectroscopy and zero-dimensional collisional-radiative modeling corresponds to values averaged over the line-of-sight. Inspired by the work of Donnelly [51], the model solves the particle balance equations of all ten 2p levels. The considered argon energy levels are displayed in Fig. 5 with a scheme of all excitation and de-excitations paths. More precisely, excitation of argon 2p states is assumed to occur by direct electron-impact on ground state argon atoms and by stepwise excitation involving argon 1s states. In contrast to direct excitation that requires electrons from the tail of the

EEDF with 13 eV or more, stepwise excitation involves any electron with more than 1.1 eV. Over the range of experimental conditions investigated, de-excitation of argon 2p states mostly occurs by spontaneous emission. In contrast to most studies reported in the literature, the model here is refined to consider radiation trapping of argon 2p-to-1s transitions. This is realized by calculating the escape factors of each transition using Mewe's formula [54]. Such effects become significant in plasmas characterized by relatively high populations of argon 1s states and when the optical path of photons originating from argon 2p-to-1s transitions becomes smaller than the typical dimension of the plasma along the line-of-sight. In this experiment, radiation trapping effects are found to be important. This collisional-radiative model is more precise than the corona model, typically used in dusty plasmas [44–47], that only considers electron-impact excitation from the ground state and thus fully neglects the role of atoms in metastable or resonant states.

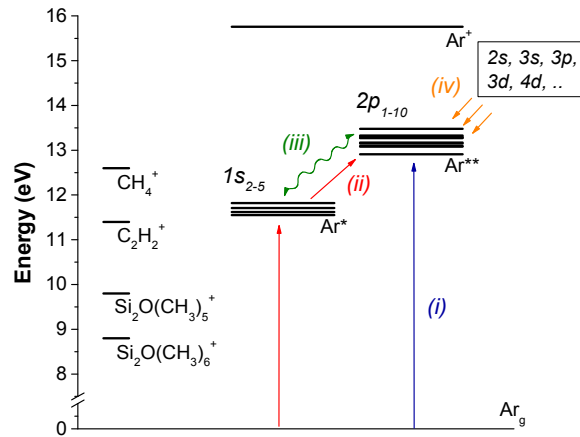


Figure 5: Schematic of argon energy levels with the relevant excitation and de-excitation mechanisms: (i) direct electron-impact excitation of 2p states from ground state, (ii) stepwise excitation by electron impact, (iii) spontaneous emission and radiation trapping, (iv) cascading from upper levels, (v) direct electron-impact excitation of 1s states from ground state and super-elastic collisions. The ionization energies of HMDSO and its principal fragments are also shown since these species play an important role in the collisional quenching of argon 1s states.

To adequately describe stepwise excitation by electron impact and radiation trapping, the model also solves balance equations for the population of argon 1s states. As described by Donnelly [51] and recalled in Fig. 5, these states are populated by direct electron-impact on the ground state and by spontaneous emission of 2p levels. Depopulation of 1s states occurs through stepwise excitation, super-elastic collisions and quenching. Mixing of argon 1s and 2p states by electron

collisions is also considered [55,56]. The full set of cross sections used in this study were reviewed by Donnelly [51]. In the case of electron-impact excitation reactions, these cross sections consider cascading effects such that there is no need to include the populations of argon upper levels in the collisional-radiative model.

In argon plasmas in presence of precursors such as HMDSO, many species are expected to play important roles on the quenching of argon 1s states and thus on the population-depopulation dynamics of argon 2p states. For example, over the range of experimental conditions investigated, the dissociation degree of HMDSO reaches 95% [23]. In such plasmas, a large number of compounds generated in the gas phase or at the chamber walls, including acetylene (C_2H_2) and methane (CH_4) [23,57], participate to the quenching of metastable and resonant argon atoms [58–60]. More specifically, if the excitation or ionization energy thresholds of a molecule present in the plasma are below the energy of argon 1s states, Penning excitation or ionization of this molecule will be promoted. Ionization energy thresholds of a few species related to HMDSO-based plasmas are presented in Fig. 5 [61,62]. As can be seen, $Si_2O(CH_3)_6$ (HMDSO), $Si_2O(CH_3)_5$ (HMDSO-15, *i.e.* HMDSO without one methyl group), and C_2H_2 (acetylene) can all contribute to the quenching of argon 1s states by Penning ionization, with a large contribution of C_2H_2 considering the efficiency of this process due to the small difference between the excitation and ionization energies of the two species. CH_4 is the only molecule here with an ionization energy threshold above the energy of the argon 1s levels. Nonetheless, this molecule could still induce quenching through dissociation or Penning excitation reactions. While organosilicon products such as $Si_2O(CH_3)_5$ are directly linked to the HMDSO fragmentation, methane and acetylene are mostly created by heterogeneous surface recombination reactions on the electrodes and chamber walls [63].

In collisional-radiative modeling, quenching processes are generally treated as a quenching frequency involving both the reaction rate and the number density of quenching species. Unfortunately, data on the quenching rate of argon metastable atoms by HMDSO and its related compounds are lacking [64]. Moreover, the population of HMDSO and its related compounds generally strongly varies with the plasma operating conditions. This aspect is expected to be of particular importance in the highly dynamic plasma examined in this study characterized by multi-scale variations of the plasma response in the frequency domain [23]. Rather than using an approximate and constant quenching frequency for HMDSO and its related compounds as input

parameter in the model, the total quenching frequency is treated as an adjustable parameter, together with the electron temperature and electron density.

In this framework, the line emission intensities linked to the population of emitting argon 2p states can be computed over a wide range of electron temperatures, electron densities, and quenching frequencies. These quantities can thus readily be determined by comparing the measured emission intensities to those predicted by the model using the electron temperature, electron density, and quenching frequency as the only fitting parameters. Results are found by minimising the Relative Standard Deviation (RSD), calculated by dividing the standard deviation of the theoretical-to-experimental line ratios with respect to their mean value [55]. It is worth mentioning that a three-parameter space could *a priori* reveal more than one combination to fit the experimental data. However, over the range of reasonable electron densities (10^{14} - 10^{17} m⁻³), electron temperatures (0.1-10 eV), and quenching frequencies for metastable argon atoms (10^3 - 10^6 s⁻¹) for RF argon plasmas at low pressure, only a single minimum (unique solution) was observed for all conditions in the RSD plots.

Fig. 6 presents the evolution of the RSD with the three adjustable parameters for a typical spectrum in the Ar/HMDSO plasma in dusty conditions. First the RSD is given when varying the electron temperature and electron density without considering any quenching in the model (full curves). A single minimum is observed at 37.2 %, with a very low electron temperature, below 1 eV. The dashed curves show the results for an adjustable quenching frequency. The RSD has then a much lower minimum, at 18.3 %, while the electron temperature and the electron density increase. The RSD shows a single-minimum distribution in the third graph, indicating that there is indeed a quenching frequency at which the model optimally matches the measured optical emission spectrum. The value of the quenching frequency varies during the experiment, but it is always located between 10^4 and 10^5 Hz. This concurs well with the value of 4.0×10^4 Hz found using the collisional quenching cross section provided by Jauberteau *et al.* [64].

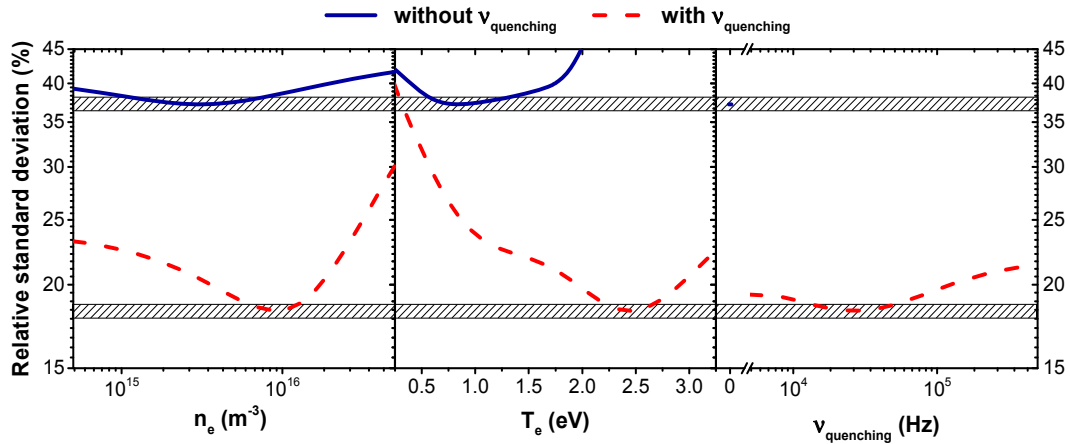


Figure 6: Evolution of the RSD with the electron temperature, electron density and collisional quenching frequency of argon 1s states in for typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33 \text{ Pa}$; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30 \text{ W}$ ($V_{\text{dc}} = -590 \text{ V}$).

Throughout the experiment, the same set of spectral lines needs to be selected for each recorded spectrum in order to have a proper estimation of the evolution of the plasma parameters. The measured and calculated intensities of the same spectrum used in Fig. 6 is shown in Fig. 7, presenting the selection of lines used in this study with the corresponding transition between the energy levels and the escape factor related to radiation trapping. Only radiative de-excitations from 2p levels down to 1s levels with wavelength between 700 nm and 900 nm are measured. Finally, radiation trapping is indeed important, since 6 out of the followed 11 lines are absorbed by at least 20% or more.

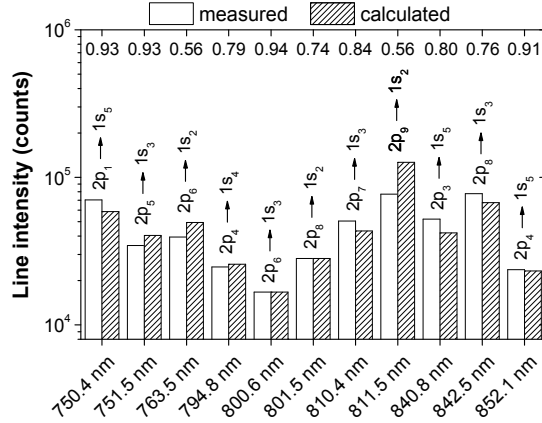


Figure 7: Measured and calculated intensities of the observed argon lines for a typical spectrum in Ar/HMDSO dusty conditions. Their corresponding 2p-to-1s transition and escape factor are also given for typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

4. Results and discussion

4.1 Evolution of dusty plasma at multi-scale in the frequency domain

The argon collisional-radiative model developed in this work to extract the plasma parameters after treatment of the recorded OES spectra of Ar/HMDSO dusty plasma has the main merit to track simultaneously processes occurring in dusty plasmas at all frequencies, as presented in Section 2.2. This multi-scale approach is achieved by detailed analysis of the electron temperature, electron density, and quenching frequency used as fitting parameters in the argon collisional-radiative model. As detailed above, the quenching frequency accounts for the quenching of the argon metastable and resonant atoms by HMDSO and its related compounds.

4.1.1 Quenching frequency and Ar-metastable density

The temporal evolution of quenching frequency is shown in Fig. 8. The variation of $\nu_{\text{quenching}}$ is at two frequencies: (i) the very-low-frequency of 3.6 mHz corresponding to the cyclic formation of dust in the plasma (Fig. 8, upper panel) and (ii) the HMDSO injection frequency of 0.2 Hz (Fig. 8, lower panel). As described above, HMDSO injection starts at $t = 0$ s as displayed in Fig. 8. At this moment, a drastic increase of the quenching of argon metastable atoms is observed; a feature obviously linked to the injection of HMDSO and the appearance of its main compounds (C_2H_2 ,

CH_4 and $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$ (HMDSO-15)) [23,57]. On average, over the very-low-frequency variation (Fig. 8, upper panel), the quenching frequency first increases to reach a maximum, and then decreases to a plateau. However, values remain higher by about a factor of two with respect to those observed in the nominally pure argon discharge. The maximum and following decrease of $\nu_{\text{quenching}}$ occurs when dust starts to grow in the plasma. HMDSO and its plasma-generated compounds see their density decrease with dust formation and growth, as previously reported through plasma sampling mass spectrometry measurements [23]. Smaller fragments, resulting from the C_2H_2 dissociation, are not efficient for quenching argon metastable atoms [60]. Thus, the total quenching frequency decreases with dust growth, but increases again when the dust cloud subsequently disappears from the plasma. This cyclic behaviour continues until the injection of HMDSO is stopped after two complete cycles of formation and disappearance of the dust cloud. The quenching frequency then decreases back to its initial value in the nominally pure argon discharge.

The lower part of Fig. 8 shows the evolution of the quenching frequency during the pulses of injection of HMDSO, *i.e.* at the higher frequency of 0.2 Hz. The grey areas represent the 1.5 s injection time of HMDSO over the 5 s pulses. It clearly appears that the injection of HMDSO instantly induces quenching of argon metastable atoms. This is true for both dusty and non-dusty conditions, but the effect is reduced by dust presence due to consumption of HMDSO and its related compounds, mainly the C_2H_2 . Quenching slowly decreases during the HMDSO time off because of the residence time of HMDSO and its related compounds in the plasma. It never decreases back to its initial value ($t = 0$ s), meaning that HMDSO fragments remain present, even during the HMDSO time off and that nanoparticles do not consume all HMDSO fragments.

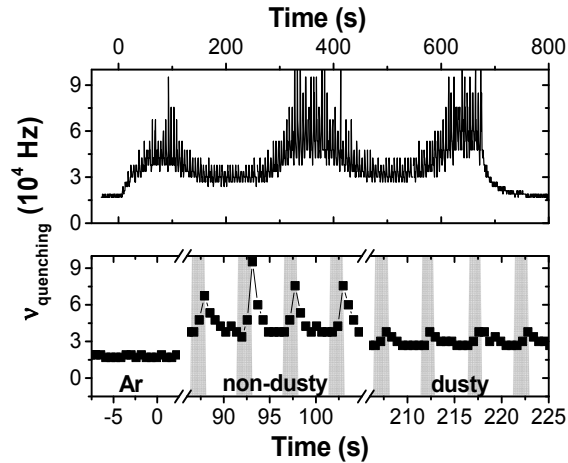


Figure 8: Multi-scale temporal development of the collisional quenching frequency during dust formation/disappearance cycles (upper panel) and HMDSO injection pulses (lower panel). Grey areas represent the HMDSO injection time on. Typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

The populations of metastable and resonant argon atoms are evidently dependent on the variation of the quenching frequency. It is found that once the HMDSO is injected, the collisional quenching becomes the major loss channel for the argon metastable $1s_{3,5}$ atoms. Fig. 9 shows the temporal evolution of the density of argon metastable atoms in the $1s_5$ excited level. This level is the most populated one, out of the four $1s$ -levels, since it has the lowest energy. Its density is higher by an order of magnitude compared to the other $1s$ states. However, all four $1s$ -levels show similar trend in this experiment. It is clear from Fig. 9 that the metastable density is inversely related to the quenching rate. At the very-low-frequency of dust cyclic behaviour it drops when the HMDSO introduction in the plasma starts, but later on increases when the dust starts growing (Fig. 9, upper panel) and the quenching is reduced.

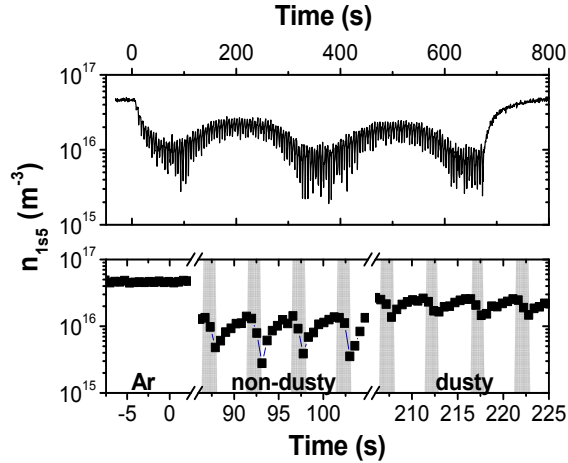


Figure 9: Multi-scale temporal development of the $1s_5$ metastable atoms density during dust formation/disappearance cycles (upper panel) and HMDSO injection pulses (lower panel). Grey areas represent the HMDSO injection time on. Typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

The same can be said at the frequency of pulsed injection of HMDSO (Fig. 9, lower panel). Indeed, the metastable density decreases during the HMDSO injection time on and goes back up during the time off, both in dusty and non-dusty conditions. The variations of the metastable density here are significant; the density of atoms in $1s_5$ state decreases by a factor of more than 10. This means that the contribution to stepwise excitation by electron impact of the $2p$ states and radiation trapping of $2p$ -to- $1s$ transitions are compromised by HMDSO. This obviously has a strong impact on the electron density, and consequently on the plasma maintenance.

4.1.2 Electron temperature and electron density

One way to gain information about the impact of HMDSO introduction and the growth of nanoparticles in the plasma is to look at the variation of the main plasma parameters that characterize the electron population, *i.e.* the electron temperature, T_e , and electron density, n_e . Figures 10 and 11 present the results obtained from the comparison between measured and simulated OES spectra for the evolution of electron temperature and electron density over the dust cycles. The main observation is that the value of T_e increases when dust appears in the plasma and then decreases during dust disappearance while n_e has the opposite trend. This is consistent with previously reported results [48].

Immediately after HMDSO injection, T_e values drop by about 0.5 eV (Fig. 10, upper panel) while n_e values increase. This phenomenon is due to an addition in the ionization sources in the plasma when transitioning from nominally pure Ar plasma to an Ar/HMDSO plasma (before dust formation, for times up to $t = 70$ s). One of the species generated after the HMDSO fragmentation is $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$ ($m/z = 147$, HMDSO-15). It is obtained by detachment of one methyl group from the former HMDSO molecule. The process is usually dissociative ionization leading to a dominant production of the neutral radical CH_3° and $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$. The ionization threshold of $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$ is 9.6 eV [61,62], much lower than the first ionization energy of argon (15.76 eV) and even below the excitation threshold for the $1s_s$ metastable state (11.55 eV) (Fig. 5). It represents over 90% of the total ionization cross section of HMDSO products at energies below 25 eV [61]. Furthermore, Penning ionization of the HMDSO fragments (Fig. 5), mainly C_2H_2 , during collisional quenching of argon metastable atoms contributes largely to the creation of charged particles in the plasma. The efficiency of this reaction is quite high. As observed in Figs. 8 and 9, the quenching frequency increases three times after HMDSO injection, while the $1s_s$ argon metastable atom density decreases by a factor of 5. These two mechanisms, dissociative ionization of HMDSO and Penning ionization of the HMDSO fragments, thus become additional sources for charged particles creation in the plasma leading to a requirement of less energy for the plasma maintenance, *i.e.* to an important decrease of T_e , and therefore to an increase of the electron density at fixed absorbed power (Figs. 10 and 11). As a consequence of the decreased electron temperature, the excitation of Ar atoms is reduced, inducing the observed decrease in the argon emission intensity in Fig. 3 right after the HMDSO injection.

When nanoparticles grow in the plasma, they collect charges and, most noticeably, they act as an important sink for electrons. Processes behind the charging of nanoparticles levitating in a plasma vary with the size of the particles; protoparticles (less than 2 nm in size) are formed by negative ions [13] while larger particles that possess a negative sheath at their surface acquire ions and electrons in ways usually understood in the framework of the Orbital-Motion-Limited theory [65,66]. The fact that their mean charge increases with their size remains fairly true at all sizes [16,67]. This additional loss channel for the electrons was reported to induce changes on the electron temperature [47]. Evidently, the electron density also decreases. The electron loss depends on the size and density of the dust cloud and on the former electron density, all of which depend on the experimental conditions. In the current experiment, since the density of HMDSO compounds

decrease when the nanoparticles grow in the Ar/HMDSO plasma (see Fig. 7), the efficiency of Penning ionization, which tends to lower T_e , also decreases. In response to the dust formation in the plasma ($70 \text{ s} < t < 210 \text{ s}$), the electron temperature increases (Fig. 10, upper panel) while the electron density decreases (Fig. 11, upper panel). Each cycle of the dust dynamics is closed by disappearance of the bigger nanoparticles leading to a progressive decrease of the electron temperature and an increase of the electron density. It should also be noted that when the injection of HMDSO stops, at around $t = 680 \text{ s}$, the electron temperature and density slowly get back to their initial values, corresponding to a nominally pure argon plasma.

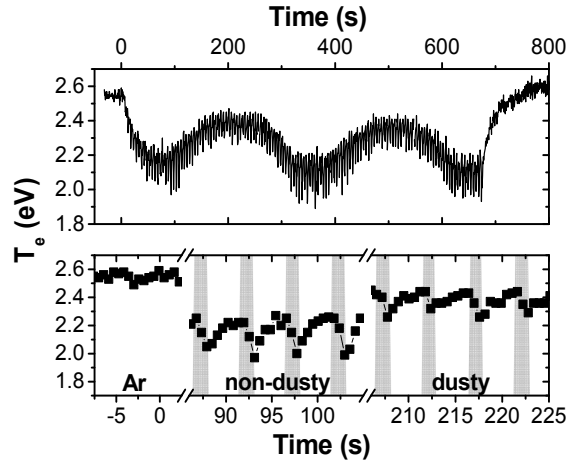


Figure 10: Multi-scale temporal development of the electron temperature during dust formation/disappearance cycles (upper panel) and HMDSO injection pulses (lower panel). Grey areas represent the HMDSO injection time on. Typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33 \text{ Pa}$; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30 \text{ W}$ ($V_{\text{dc}} = -590 \text{ V}$).

The lower panel in Fig. 10 shows the evolution of the electron temperature at the frequency of pulsed injection of HMDSO. It follows the same behaviour as the quenching frequency. The electron temperature instantly decreases when the HMDSO is injected in the plasma (the grey areas), and quickly goes up during the injection time off. This cyclic behaviour of T_e at the HMDSO pulse frequency is always observed throughout the experiment, even with the presence of nanoparticles inside the plasma. It is rather related to the enhanced ionization processes in the plasma by the injection of HMDSO, in particular to the Penning ionization of HMDSO and its related compounds through collisional quenching of the $1s$ argon metastable atoms, shown in Fig. 8.

Two electron populations are presented in Fig. 11. The first one is the electron density as a direct output from the collisional-radiative modeling of the recorded OES spectra. It characterizes the entire EEDF, since the stepwise excitation, which involves low-energy electrons, is found to play a significant role in the plasma maintenance. The second one, obtained from the ratio between the intensity of an argon line and its excitation rate, characterizes the energy tail of the EEDF. The selected line here, at 750.4 nm, is the most intense one in the observed Ar-spectrum of the plasma. It has a very high escape factor and comes from a highly excited level, mostly populated by direct electron impact excitation from the ground state (the energy difference between the two levels is 13.48 eV), so the intensity of this line is effectively proportional to the product of the electron density and the excitation rate. The latter is approximated with the Arrhenius formula, using the electron temperature obtained with the model. Thus, the line intensity can be presented as:

$$I_{750.4nm} \propto n_e^{tail} \exp(-13.48 / k_B T_e). \quad (1)$$

The overall electron density, n_e , is ongoing small variations throughout the experiment due to the different channels of gain and loss of electrons mentioned above. However, n_e^{tail} shows a strong increase directly after the beginning of the HMDSO injection. Godyak *et al.* [68] have reported that, in low-pressure RF plasmas, the EEDF tends to depart from a single Maxwellian distribution when the electron-electron collision frequency becomes too low. In this case, low and high-energy electrons are characterized by different electron temperatures and electron densities. However, for plasma densities (integrated over the whole EEDF) around 10^{16} m^{-3} , interactions between electrons start to become significant enough so that the low and high-energy electrons are being characterized by the same electron temperature, *i.e.* the EEDF becomes a single Maxwellian. Here, the electron number density obtained from the collisional-radiative model is close to 10^{16} m^{-3} . Accordingly, when the electron density increases following HMDSO introduction, the gap between n_e and n_e^{tail} diminishes (Fig. 11, upper panel). After that, the evolutions of both electron densities in dusty and non-dusty conditions are quite similar, until the HMDSO injection stops.

Regarding the evolution at the frequency of HMDSO pulsed injection, n_e^{tail} most noticeably increases during the HMDSO injection in non-dusty conditions, mainly due to the HMDSO-based compounds. This is however subdued in dusty conditions since the HMDSO compounds are partially consumed by the growth of nanoparticles. The overall n_e does not seem to vary significantly at the frequency of pulsed injection HMDSO (Fig. 11, lower panel).

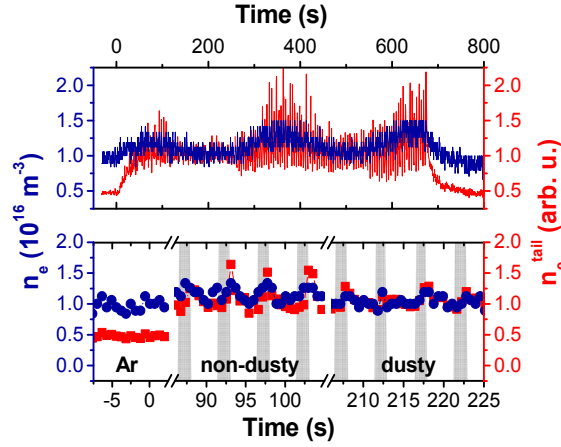


Figure 11: Multi-scale temporal development of the electron density during dust formation/disappearance cycles (upper panel) and HMDSO injection pulses (lower panel). Grey areas represent the HMDSO injection time on. Typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

4.1.3 Ar/HMDSO dusty plasma behaviour in the frequency domain through Fast Fourier Transform analysis

To approve the Ar/HMDSO dusty plasma behaviour in the frequency domain, a Fast-Fourier Transform (FFT) analysis is performed on an argon emission line, the quenching frequency, the electron temperature and the electron density (Fig. 12). All of these quantities show trends of cyclic behaviours on the same two fundamental frequencies for the Ar/HMDSO dusty plasma, underlined by the grey areas in the figure. Their corresponding harmonics, with frequencies equal to two and three times the fundamental frequency, can also be observed. These second and third harmonics appear with non-negligible contributions because the cyclic behaviour of the followed quantities is more complex than simple sinusoids. The first fundamental frequency, at 3.6 mHz, corresponding to a period of 280 s, is related to the long cycle of formation and disappearance of dust in the plasma. The second fundamental frequency is at 0.2 Hz. It corresponds to the pulsed injection of HMDSO over a 5 s period. It is important to note that the electron density possesses a trend at this same frequency after all, meaning that the HMDSO injection has an immediate effect on n_e although the variation of n_e does not appear to be significant in Fig. 11 (lower panel).

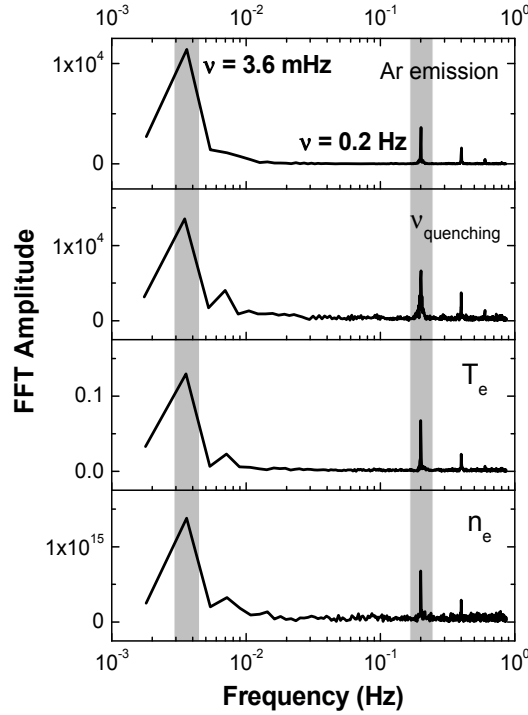


Figure 12: Fast-Fourier Transform analysis of the time-resolved Ar emission signal (750.4 nm), the quenching frequency, the electron temperature and the electron density. The fundamental frequencies, corresponding to the cyclic dust formation/disappearance and the HMDSO pulsed injection, are shown in grey areas. Typical Ar/HMDSO conditions: Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 30 %; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

4.2 General trends in the dusty plasma behaviour according to the plasma operating conditions

This section presents the general trends of the cyclic behaviour of Ar/HMDSO dusty plasma when the operating parameters are varied inside the range of conditions in which a dust cloud is observed. It should be noted that dust formation in this experiment is not assured and can be easily avoided. For example, dust formation is not observed for injected power higher than 50 W or if the HMDSO duty cycle becomes less than 30 % for argon partial pressure of 5.33 Pa. Moreover, the regular cyclic formation/disappearance of the dust cloud, without attenuation of the phenomenon, has yet only been observed for a pulsed injection of HMDSO. Continuous injection of HMDSO leads to a formation of no more than 2 generations of dust, *i.e.* two cycles, with strong attenuation of the second cycle, followed by dust disappearance.

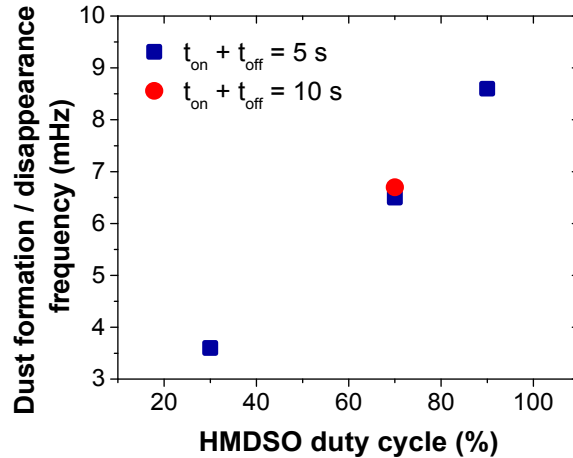


Figure 13: Evolution of the frequency of formation and disappearance of the dust cloud as a function of the HMDSO duty cycle. Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

To which extent the HMDSO duty cycle is the relevant parameter, rather than the HMDSO pulse injection time on, for cyclic dust formation in Ar/HMDSO plasma, can be verified by doubling the HMDSO pulse period (Fig. 13). The dust formation/disappearance cycle remains unchanged for periods of 5 and 10 s and a duty cycle of 70 %. Indeed, practically identical results (not shown) are obtained for the electron temperature, electron density and quenching frequency throughout the whole experiment. The conclusion that can be drawn here is that the processes of nucleation and dust growth are similar for frequencies of pulsed injection of the reactive gas in the 0.1-0.2 Hz range. The amount of HMDSO injected into the plasma, related to the reactive gas duty cycle, determines straightforwardly the threshold of required reactive species and the time scale at which the dust starts growing.

As shown in Fig 13, an increase of the HMDSO duty cycle leads to a linear increase of the dust formation/disappearance frequency. Again, the amount of injected HMDSO into the plasma is the precursor of dust growth and therefore defines its kinetics. The processes of primary clusters (protoparticles) formation, nucleation and dust growth, coagulation and radical sticking are accelerated when increasing the available amount of reactive species, *i.e.* the dust kinetics is not limited by the rate constants of the elementary processes. The observed linear dependence underlines the close relation between the two frequency scales, the one of HMDSO pulsed injection and the second one of dust formation/disappearance cycle.

Fig. 14 shows the temporal changes of the electron temperature and the quenching frequency obtained from the comparison between measured and simulated OES spectra recorded in Ar/HMDSO plasmas with increasing HMDSO duty cycle. The scattering signal of the Xe-Hg lamp is also given as a reference of the presence of successive generations of dust.

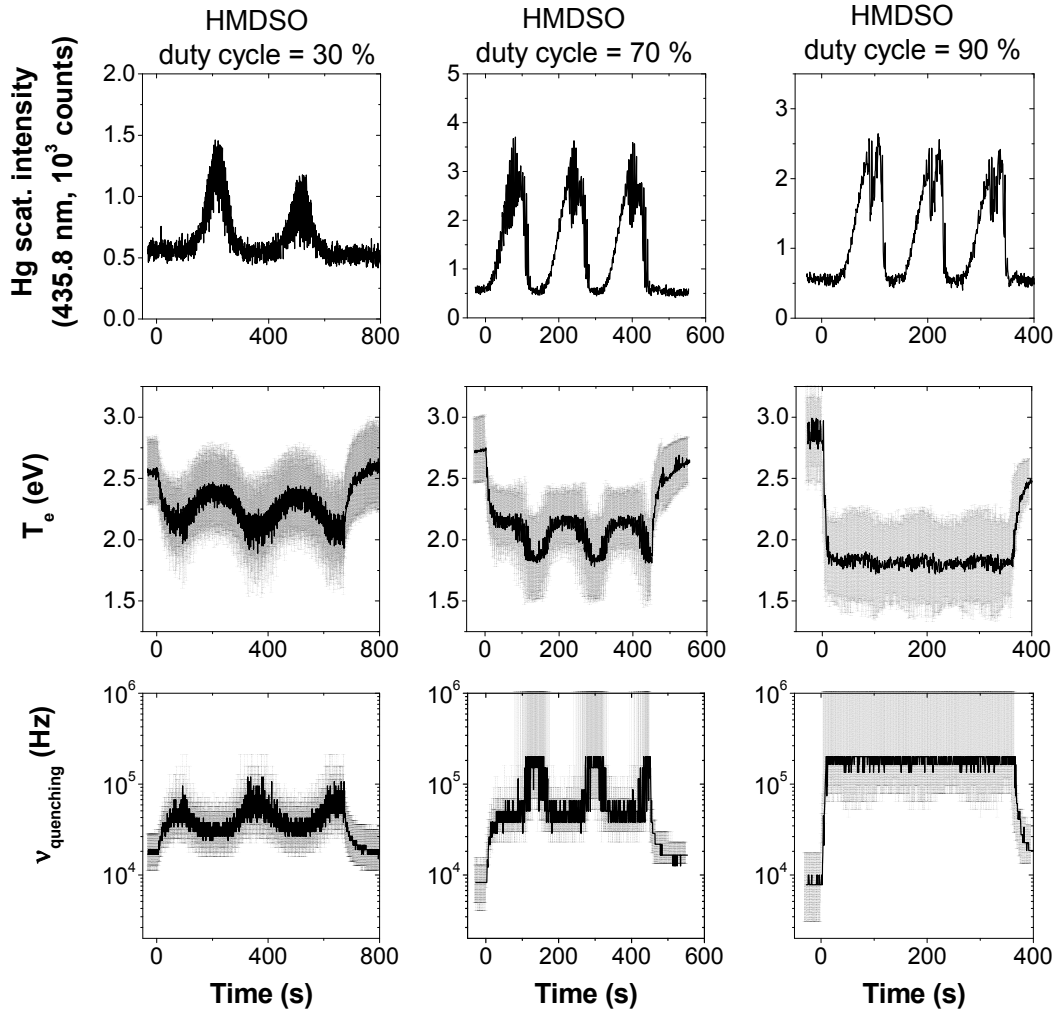


Figure 14: Effect of the HMDSO duty cycle on the temporal development of the Hg scattering intensity at 435.8 nm, the electron temperature and the quenching frequency obtained from the collisional-radiative model of OES spectra recorded in Ar/HMDSO plasma. Error bars are represented in grey. Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; applied power $P = 30$ W ($V_{\text{dc}} = -590$ V).

First, looking at the time scales, the influence of HMDSO duty cycle on the frequency of dust formation/disappearance discussed above is obvious: the entire process of dust formation is accelerated for higher HMDSO duty cycles. Furthermore, the influence of HMDSO and its

compounds on the formerly pure Ar plasma ($t = 0$ s) and Ar/HMDSO plasma in non-dusty conditions (Hg scattering intensity is close to zero) always translates in a decrease of T_e and an increase of $\nu_{\text{quenching}}$. The reason behind is mostly the increased ionization due to Penning ionization of HMDSO and its compounds; this can be confirmed by the increase of $\nu_{\text{quenching}}$ obtained from the comparison between OES spectra and the predictions of the collisional-radiative model. For Ar/HMDSO plasma in dusty conditions, the consumption of HMDSO and its compounds for dust formation reduces the $\nu_{\text{quenching}}$ and consequently the Penning ionization, which in combination with the increased losses of electrons due to attachment and screening of dust leads to an increase of electron temperature to compensate the losses of charges.

Increase of the HMDSO duty cycle leads to a progressive decrease of the mean value of T_e around which the electron temperature oscillates during dust cyclic formation. However, the T_e -decrease is limited to $T_e = 1.8$ eV as the quenching frequency approaches 2×10^5 Hz. When the amount of injected HMDSO and the plasma-generated compounds becomes very high (0.36 sccm for HMDSO duty cycle of 90 %), the upper limit of $\nu_{\text{quenching}}$ is attained and the quenching of argon metastable atoms remains saturated. At that point, the periodicity of the main plasma parameters, T_e and n_e , in time is lost and the plasma maintenance changes. As long as the saturation regime is maintained, the electron temperature remains low, even in dusty conditions where a portion of reactive fragments is consumed. From the figure, it seems that as long as $\nu_{\text{quenching}}$ is in saturation, T_e is kept below 1.9 eV. Due to the saturated quenching of the Ar-metastable atoms, continuous injection (not shown) of HMDSO leads to the loss of the cyclic phenomena of dust formation/disappearance, as observed experimentally.

Fig. 14 shows that the upper limit of $\nu_{\text{quenching}}$ of 2×10^5 Hz, without saturation of the quenching process, is reached starting in non-dusty conditions at an HMDSO duty cycle of 70 %. From a simulation point of view, the RSD is stable past 2×10^5 Hz, hence the unlimited error bars go above this value. In this regime, the quenching process is simply so important that the metastable argon atoms become insignificant and thus stepwise excitation reactions play a negligible role in the excitation kinetics of the argon 2p states.

Evidently, a sufficient amount of HMDSO, through the duty cycle, has to be introduced so that the threshold density of protoparticles is obtained and the following stages of dust formation, *i.e.* nucleation and dust growth, coagulation and radical sticking, occur. Another operating parameter that influences the dust formation is the applied power. For the same total gas pressure

and gas mixture, increasing the applied power leads to an increase of the electron density resulting in a higher fragmentation degree of HMDSO. Subsequently the processes of dust formation and growth are modified. The influence of the applied power on the temporal evolution of T_e and $V_{\text{quenching}}$ is shown in Fig. 15 for Ar/HMDSO plasma with an HMDSO duty cycle of 70 %. First, it clearly appears that increasing the applied power does not strongly influence the frequency of the dust formation/disappearance cycle.

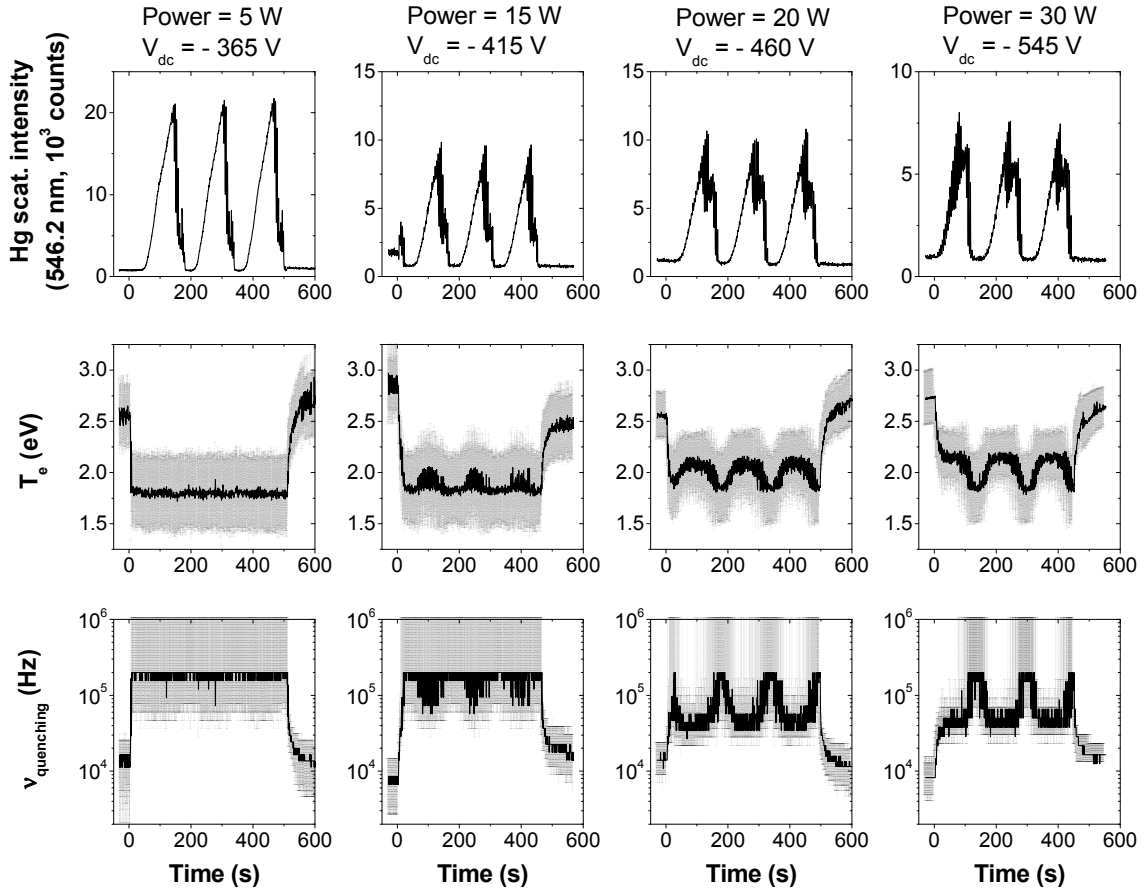


Figure 15: Effect of the HMDSO duty cycle on the temporal development of the Hg scattering intensity at 435.8 nm, the electron temperature and the quenching frequency obtained from the collisional-radiative model of OES spectra recorded in Ar/HMDSO plasma. Error bars are represented in grey. Ar partial pressure $p_{\text{Ar}} = 5.33$ Pa; HMDSO duty cycle = 70 %.

The applied power needed to create the plasma however possesses a strong effect on the values of the electron temperature and quenching frequency as obtained from the OES measurements in combination with collisional-radiative model. In fact, their temporal development

throughout the experiment changes in an opposite manner with power as it does with the HMDSO duty cycle. Saturation in the quenching of argon metastable atoms is achieved for $P = 5$ W leading to a stable electron temperature at around 1.8 eV, without any oscillations during the dust formation/disappearance cycle. For such a high HMDSO duty cycle (70 %) at low applied powers, the saturation regime of quenching frequency is reached throughout the experiment, such as with a duty cycle of 90 % for higher applied power. When the applied power increases, $\nu_{\text{quenching}}$ slowly starts to decrease, in dusty conditions, meaning that the gain of electrons through ionization of argon atoms increases and the consumption of HMDSO fragments during dust formation and growth becomes significant.

5. Conclusion

We have performed a multi-scale investigation in the frequency domain of an Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO. The two fundamental frequencies appearing in this complex plasma, namely the very-low-frequency of dust formation/disappearance cycle and the low frequency of pulsed injection of HMDSO are simultaneously followed. A combination of time-resolved optical emission spectroscopy measurements and collisional-radiative modeling was used to study the phenomena occurring during cyclic formation/disappearance of the dust cloud. The presence of HMDSO in the argon plasma was considered in the model through the quenching of the argon metastable states via HMDSO and its compounds; most efficiently by acetylene (C_2H_2) and HMDSO-15 ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$), and to some extent by methane (CH_4). The kinetics of dust formation in Ar/HMDSO plasmas was described on the basis of the cyclic evolution of the electron temperature, electron density and quenching frequency obtained from the comparison between measured and simulated OES spectra. It was found that the Penning ionization of HMDSO and its compounds becomes an important source of electrons for the plasma maintenance. The electron temperature experiences strong variations over the dust formation/disappearance cycles. It increases while the dust nucleates and is growing in the plasma and decreases during the dust lost. The electron density has the opposite trend. This is consistent with previously reported results. Although the *a priori* obtained variations of the electron density at the frequency of pulsed injection of HMDSO are not significant, the performed FFT analysis shows a trend on the second fundamental frequency meaning that the HMDSO pulsed injection has an immediate effect on the electron density. The HMDSO duty cycle is found to be the relevant parameter, rather than the

HMDSO pulse injection time on, for the cyclic dust formation in Ar/HMDSO plasmas. The dust formation/disappearance frequency increases linearly with the HMDSO duty cycle. When the amount of injected HMDSO and the fragments it generates in the argon plasma is very high, the upper limit of the quenching frequency is attained and the process of quenching of argon metastable atoms remains saturated. At that stages the periodicity of the main plasma parameters, electron temperature and electron density, in time is lost and the plasma maintenance changes. The multi-scale approach applied in this study reveals the straightforward relation between the two fundamental frequencies: the one of HMDSO pulsed injection, in particular the HMDSO duty cycle, and the second frequency of dust formation/disappearance cycle in Ar/HMDSO plasmas.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada through both the Discovery Grants Program and the Postgraduate Scholarships-Doctoral Program. The authors acknowledge support from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Programme ERC-2013-SyG, Grant Agreement n. 610256 NANOCOSMOS. This work has also been supported by the CNRS-UdeM network GDRI “Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés – NMC”.

References

- [1] Mikikian M, Boufendi L, Bouchoule A, Thomas H M, Morfill G E, Nefedov A P and Fortov V E 2003 Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge : results in the laboratory and under microgravity conditions *New J. Phys.* **19** 1–12
- [2] Fanelli F, Mastrangelo A M and Fracassi F 2014 Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition and Characterization of Superhydrophobic Organic – Inorganic Nanocomposite Thin Films *Langmuir* **30** 857–65
- [3] Profili J, Levasseur O, Blaisot J B, Koronai A, Stafford L and Gherardi N 2016 Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges *Plasma Process. Polym.* **13** 981–9
- [4] Selwyn G S, Singh J and Bennett R S 1989 In situ laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2758–65
- [5] Kortshagen U 2009 Nonthermal plasma synthesis of semiconductor nanocrystals *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 113001
- [6] Mikikian M and Boufendi L 2004 Experimental investigations of void dynamics in a dusty discharge *Phys. Plasmas* **11** 3733–7
- [7] Samsonov D and Goree J 1999 Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization *Phys. Rev. E* **59** 1047–58
- [8] Chai K B, Seon C R, Chung C W, Yoon N S and Choe W 2011 Correlation between nanoparticle and plasma parameters with particle growth in dusty plasmas *J. Appl. Phys.* **109** 013312
- [9] Hollenstein C, Dorier J-L, Dutta J, Sansonnens L and Howling a a 1994 Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 278–85
- [10] Shiratani M, Kawasaki H, Fukuzawa T, Yoshioka T, Ueda Y, Singh S and Watanabe Y 1996 Simultaneous in situ measurements of properties of particulates in rf silane plasmas using a polarization-sensitive laser-light-scattering method *J. Appl. Phys.* **79** 104–9
- [11] Hollenstein C 2000 The physics and chemistry of dusty plasmas *Plasma Phys. Control. Fusion* **42** R93–104
- [12] Mendis D a 2002 Progress in the study of dusty plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**

- [13] Watanabe Y 2006 Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** R329–61
- [14] Calafat M, Escaich D, Clergereaux R, Raynaud P and Segui Y 2007 Particle formation in acetylene very low-pressure high density magnetized plasmas *Appl. Phys. Lett.* **91** 181502
- [15] Cavarroc M, Mikikian M, Tessier Y and Boufendi L 2008 Instabilities during the growth of dust successive generations in silane-based plasmas *Phys. Plasmas* **15** 103704
- [16] Berndt J, Kovačević E, Stefanović I, Stepanović O, Hong S H, Boufendi L and Winter J 2009 Some Aspects of Reactive Complex Plasmas *Contrib. to Plasma Phys.* **49** 107–33
- [17] Bouchoule A and Boufendi L 1993 Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **2** 204–13
- [18] Boufendi L and Bouchoule A 1994 Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 262–7
- [19] Winter J, Berndt J, Hong S-H, Kovačević E, Stefanović I and Stepanović O 2009 Dust formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 034010
- [20] Massereau-Guilbaud V, Pereira J, Géraud-Grenier I and Plain A 2009 Influence of the power on the particles generated in a low pressure radio frequency nitrogen-rich methane discharge *J. Appl. Phys.* **105** 033302
- [21] Ricci M, Dorier J, Hollenstein C and Fayet P 2011 Influence of Argon and Nitrogen Admixture in HMDSO/O₂ Plasmas onto Powder Formation *Plasma Process. Polym.* **8** 108–17
- [22] Despax B, Makasheva K and Caquineau H 2012 Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge *J. Appl. Phys.* **112** 093302
- [23] Despax B, Gaboriau F, Caquineau H and Makasheva K 2016 Influence of the hexamethyldisiloxane temporal variations on the cyclic dust formation in hexamethyldisiloxane-argon radiofrequency discharge: Analysis by progressive in time mass spectrometry *AIP Adv.* **6** 105111
- [24] Roth C, Oberbossel G, Buitrago E, Heuberger R and Rudolf Von Rohr P 2012 Nanoparticle synthesis and growth in a continuous plasma reactor from organosilicon precursors *Plasma Process. Polym.* **9** 119–34

- [25] Pattyn C, Kovacevic E, Hussain S, Dias A, Lecas T and Berndt J 2018 Nanoparticle formation in a low pressure argon / aniline RF plasma *Appl. Phys. Lett.* **013102**
- [26] Inagaki N 1996 *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization* (Boca Raton: CRC Press)
- [27] Maex K, Baklanov M R, Shamiryanyan D, Iacopi F, Brongersma S H and Yanovitskaya Z S 2003 Low dielectric constant materials for microelectronics *J. Appl. Phys.* **93** 8793–841
- [28] Hilt F, Gherardi N, Duday D, Berné A and Choquet P 2016 Efficient Flame Retardant Thin Films Synthesized by Atmospheric Pressure PECVD through the High Co-deposition Rate of Hexamethyldisiloxane and Triethylphosphate on Polycarbonate and Polyamide-6 Substrates *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 12422–33
- [29] Wang H, Lin J and Shen Z X 2016 Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **1** 225–55
- [30] Levasseur O, Stafford L, Gherardi N, Naudé N, Blanchard V, Blanchet P, Riedl B and Sarkissian A 2012 Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures *Plasma Process. Polym.* **9** 1168–75
- [31] Praburam G and Goree J 1996 Experimental observation of very low-frequency macroscopic modes in a dusty plasma *Phys. Plasmas* **3** 1212
- [32] Mikikian M, Couëdel L, Cavarroc M, Tessier Y and Boufendi L 2007 Self-excited void instability in dusty plasmas: plasma and dust cloud dynamics during the heartbeat instability *New J. Phys.* **9** 268–268
- [33] Johnson E V, Djeridane Y, Abramov A and Roca i Cabarrocas P 2008 Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD: a signature for nanocrystal dynamics *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 035029
- [34] Boufendi L, Gaudin J, Huet S, Viera G and Dudemaine M 2001 Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon–silane capacitively coupled radio-frequency discharge *Appl. Phys. Lett.* **79** 4301–3
- [35] Cavarroc M, Jouanny M C, Radouane K, Mikikian M and Boufendi L 2006 Self-excited instability occurring during the nanoparticle formation in an Ar–SiH₄ low pressure radio frequency plasma *J. Appl. Phys.* **99** 064301
- [36] Bilik N, Anthony R, Merritt B A, Aydil E S and Kortshagen U R 2015 Langmuir probe

- measurements of electron energy probability functions in dusty plasmas *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** 105204
- [37] Kovačević E, Stefanović I, Berndt J and Winter J 2003 Infrared fingerprints and periodic formation of nanoparticles in Ar/C₂H₂ plasmas *J. Appl. Phys.* **93** 2924–30
- [38] Calafat M, Yuryev P, Drenik A, Slim A and Clergereaux R 2011 Carbon nanoparticle/hydrogenated amorphous carbon composite thin films formed in ECR plasma *Plasma Process. Polym.* **8** 401–8
- [39] Deschenaux C, Affolter A, Magni D, Hollenstein C and Fayet P 1999 Investigations of CH₄, C₂H₂ and C₂H₄ dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectrometry *J. Phys. D. Appl. Phys.* **32** 1876–86
- [40] Dap S, Lacroix D, Hugon R and Bougdira J 2013 Retrieving particle size and density from extinction measurement in dusty plasma, Monte Carlo inversion and Ray-tracing comparison *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **128** 18–26
- [41] Dap S, Lacroix D, Patisson F, Hugon R, De Poucques L and Bougdira J 2010 Agglomeration processes in carbonaceous dusty plasmas, experiments and numerical simulations *New J. Phys.* **12** 093014
- [42] Barbosa S, Onofri F R A, Couédel L, Wozniak M, Montet C, Pelcé C, Arnas C, Boufendi L, Kovacevic E, Berndt J and Grisolia C 2016 An introduction to light extinction spectrometry as a diagnostic for dust particle characterisation in dusty plasmas *J. Plasma Phys.* **82** 615820403
- [43] Barbosa S, Couédel L, Arnas C, Kumar K K, Pardanaud C and Onofri F R A 2016 In-situ characterisation of the dynamics of a growing dust particle cloud in a direct-current argon glow discharge *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 045203
- [44] Gordillo-Vázquez F J, Camero M and Gómez-Aleixandre C 2006 Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 42–51
- [45] Chingsungnoen A, Wilson J I B, Amornkitbamrung V, Thomas C and Burinprakhon T 2007 Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH₄/H₂ and C₃H₈/H₂ RF discharges by optical emission spectroscopy *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 434–40

- [46] Massereau-Guilbaud V, Géraud-Grenier I and Plain A 2009 Determination of the electron temperature by optical emission spectroscopy in a 13.56 MHz dusty methane plasma: Influence of the power *J. Appl. Phys.* **106** 113305
- [47] Massereau-Guilbaud V, Géraud-Grenier I, Lagrange J-F, Tawidian H and Mikikian M 2013 Electron Temperature Evolution in a Low-Pressure Dusty RF Nitrogen-Rich Methane Plasma *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41** 816–21
- [48] Garofano V, Stafford L, Despax B, Clergereaux R and Makasheva K 2015 Cyclic evolution of the electron temperature and density in dusty low-pressure radio frequency plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane *Appl. Phys. Lett.* **107** 183104
- [49] Despax B and Raynaud P 2007 Deposition of “polysiloxane” thin films containing silver particles by an RF asymmetrical discharge *Plasma Process. Polym.* **4** 127–34
- [50] Milliere L, Makasheva K, Laurent C, Despax B, Boudou L, and Teysedre G 2016 Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 015304
- [51] Donnelly V M 2004 Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R217–36
- [52] Boivin S, Glad X, Boeuf J-P and Stafford L 2018 Analysis of the high-energy electron population in surface-wave plasma columns in presence of collisionless resonant absorption *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 095011.
- [53] Denysenko I, Yu M Y, Ostrikov K and Smolyakov A 2004 Spatially averaged model of complex-plasma discharge with self-consistent electron energy distribution *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **70** 046403
- [54] Mewe R 1967 Relative Intensity of Helium Spectral Lines As a Function of Electron Temperature and Density *Br. J. Appl. Phys.* 107–18
- [55] Malyshev M V and Donnelly V M 1999 Trace rare gases optical emission spectroscopy: nonintrusive method for measuring electron temperatures in low-pressure, low-temperature plasmas. *Phys. Rev. E* **60** 6016
- [56] Gangwar R K, Sharma L, Srivastava R and Stauffer A D 2012 Argon plasma modeling with detailed fine-structure cross sections *J. Appl. Phys.* **111** 053307
- [57] Alexander M R, Jones F J and Short R D 1997 Mass Spectral Investigation of the Radio-

- Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane *J. Phys. Chem. B* **101** 3614–9
- [58] Velazco J E, Kolts J H and Setser D W 1978 Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon *J. Chem. Phys.* **69** 4357–73
- [59] Piper L G, Velazco J E and Setser D W 1973 Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules *Vacuum* **59** 3323–40
- [60] Stefanović I, Sadeghi N and Winter J 2010 The influence of C₂H₂ and dust formation on the time dependence of metastable argon density in pulsed plasmas *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 152003
- [61] Basner R, Foest R, Schmidt M, Becker K and Deutsch H 1998 Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane *Int. J. Mass Spectrom.* **176** 245–52
- [62] Jiao C Q, DeJoseph C A and Garscadden A 2005 Ion chemistries in hexamethyldisiloxane *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 1295–304
- [63] von Keudell A, Hopf C, Jacob W and Keudell A Von 1999 Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces: Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments *Nucl. Fusion* **39** 1451–62
- [64] Jauberteau J L and Jauberteau I 2012 Comparison of hexamethyldisiloxane dissociation processes in plasma. *J. Phys. Chem. A* **116** 8840–50
- [65] Tang X-Z and Luca Delzanno G 2014 Orbital-motion-limited theory of dust charging and plasma response *Phys. Plasmas* **21** 123708
- [66] Gatti M and Kortshagen U 2008 Analytical model of particle charging in plasmas over a wide range of collisionality *Phys. Rev. E* **78** 046402
- [67] Fukuzawa T, Shiratani M and Watanabe Y 1994 Novel in situ method to detect subnanometer-sized particles in plasmas and its application to particles in helium-diluted silane radio frequency plasmas *Appl. Phys. Lett.* **64** 3098–100
- [68] Godyak V A and Piejak R B 1990 Abnormally Low Electron Energy and Heating-Mode Transition in a Low-Pressure Argon rf Discharge at 13.56 MHz *Phys. Rev. Lett.* **65** 996–9

4.3 Étude de la fragmentation par spectrométrie de masse

Cette section présente un article dans lequel nous avons étudié la fragmentation de l'HMDSO dans un plasma poussiéreux avec injection pulsée du précurseur. Des mesures de spectrométrie de masse on permit de suivre l'évolution temporelle des principaux fragments de l'HMDSO autant sur l'échelle des pulses d'injection que sur celle de la formation et disparition des nanoparticules dans le plasma. L'analyse des mesures par spectrométrie de masse à plasma éteint et allumé a aussi pu être combinée aux résultats présentés à la section précédente pour l'évolution de la température et de la densité électroniques. Ces travaux ont permis d'identifier la dissociation par impact électronique comme la principale source de pertes de la molécule mère. Les espèces formées aux parois suivent une évolution différente par rapport aux espèces simplement issues de la dissociation de l'HMDSO, et sont généralement favorisées par la formation du nuage de poussières. Cette variation périodique de la chimie du plasma induite par la formation de nanoparticules cause donc une inhomogénéité dans la composition de la couche mince potentiellement déposée. De plus, la présence de promoteurs de protoparticules bien connus, i.e. le méthane et l'acétylène, est particulièrement importante dans les périodes d'arrêt de l'injection de l'HMDSO, ce qui supporte l'idée que l'injection pulsée du précurseur est un élément important pour la formation des nanoparticules dans cette expérience. Les travaux sont présentés sous la forme d'un article récemment soumis à *Plasma Processes & Polymers*. Mes contributions personnelles à cette étude consistent autant à la prise des mesures par spectrométrie de masse que par l'analyse de la fragmentation de l'HDMSO. J'ai également rédigé le premier jet de l'article. R. Bérard a participé à la prise de mesures et X. Glad à la rédaction du manuscrit. Les travaux étaient supervisés par C. Joblin, K. Makasheva ainsi que de L. Stafford.

Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO

V. Garofano¹, R. Bérard^{2,3}, X. Glad¹, C. Joblin³, K. Makasheva^{2*} and L. Stafford^{1*}

¹Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

²LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

³IRAP (Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie), Université de Toulouse (UPS), CNRS, CNES, Toulouse, France

ABSTRACT

Residual gas analysis by plasma sampling mass spectrometry has been carried out to study the fragmentation kinetics of hexamethyldisiloxane (HMDSO) in a low-pressure, axially asymmetric, argon rf discharge designed for the growth of nanocomposite thin films through an hybrid PVD/PECVD method. Experiments have been conducted with pulsed injection of the organosilicon precursor over a 5-s period. Plasma conditions have been chosen to favor formation and disappearance of dust occurring in cycles of a few hundred seconds. The variation of the dissociation degree and relative intensities of the HMDSO-related fragments is reported and analyzed regarding these two specific time-scales. Plasma sampling mass spectroscopy measurements showed that formation of dust increases the dissociation of the precursor. The same result can be deduced from a particle balance model using the electron density and temperature obtained from optical emission spectroscopy as the only input parameters. In the case of HMDSO, electron-impact dissociation appears as the dominant loss pathway over diffusion and recombination reactions on the reactor walls. Conversely, H₂ and small C_xH_y compounds (x = 1, 2) are mostly generated from surface recombination mechanisms and lost by electron-impact dissociation. Over the range of the experimental conditions investigated, plasma-surface interactions have thus a strong effect on the plasma chemistry over both time-scales. In particular, the plasma tends towards a more acetylene and methane rich discharge during the injection off time and these species act as promoters in the dust cloud formation by electron attachment.

1. Introduction

Hexamethyldisiloxane (HMDSO, Si₂O(CH₃)₆) is a well-known precursor used in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) processes to introduce the silicon element in the plasma and thus in the coating. Hence, it relates to numerous applications¹⁻⁶ such as the production

of hard coatings⁷, superhydrophobic surfaces⁸⁻¹⁰, multifunctional nanocomposites thin films¹¹⁻¹⁴ and several other industrially relevant materials and nanomaterials¹⁵⁻¹⁷. HMDSO is also widely used for its convenience regarding the growth of polymer films because of its relatively low-cost and non-toxicity during manipulation. Introduced as a precursor, the plasma dissociates the molecule into fragments which then interact with the substrate and form a film, with initial conditions (pressure, power, wall cleaning, etc.) strongly influencing the structural, electrical and optical properties of the final coating. Thus, numerous studies aimed at optimizing the growth rate and general quality of the film by changing plasma conditions such as gas mixture, pressure and applied power¹⁸⁻²⁰.

Apart from the characterization of the coatings produced with HMDSO by PECVD, a lot of work has been done to study the gas phase properties in order to better understand and control the plasma process. Optical emission spectroscopy (OES) has been carried out to identify the complex emission signature of HMDSO-containing plasmas²¹⁻²⁴. Various optical absorption spectroscopy techniques were also used to assess the variations of the gas phase composition with changes of the experimental conditions²¹⁻²³. Plasma sampling mass spectrometry (PSMS) has further been used to detail the dissociation path of HMDSO that leads to the formation of its principal fragments²⁵⁻³⁴. However, the interpretation of the recorded data is not trivial and a deep understanding of the dynamics involved in such processes is needed. Most noticeably, Basner *et al.* derived ionization cross sections of HMDSO and its dominant compounds²⁵ while Alexander *et al.* correlated signals to possible species in the plasma to propose fragmentation and recombination paths that would lead to oligomerization^{26,27}. Yet, controlling the number densities of the desired fragments remains a challenge. Indeed, plasma species, such as ions, metastable atoms, photons and electrons, are all likely to play a significant role in the fragmentation of HMDSO; a fine tuning would require specific conditions where density and energy of said species are known and controlled.

Extensive work has been carried out to understand the effect of the power density and gas composition on the fragmentation of HMDSO²⁷. Nonetheless, time-resolved plasma sampling mass spectrometry (PSMS) measurements in dynamic plasma conditions –i.e. where such parameters significantly vary in time– were rarely reported even though plasma deposition processes are often operated in such conditions. One could think for example of pulsed plasmas where the injected power is applied with a certain frequency and duty cycle. The injection of the precursor in the gas

mixture can also be pulsed when target poisoning becomes an issue, such as hybrid PVD/PECVD processes. In this case, the target –usually metallic– is sputtered by energetic ions to obtain metal nanoparticles while the precursor –leading to formation of a matrix to embed the nanoparticles in a deposit on the substrate– is also injected in the gas phase^{12,13,35}. Such technique allows for the growth of nanocomposite thin films, where different phases are present throughout the depth of the film. Though judicious control of the operating conditions, it was however found that pulsing the injection of HMDSO can lead to the formation of successive generations of nanoparticles, or dust, in the gas phase³⁶. A recent PSMS study in such conditions showed that acetylene (C₂H₂) is formed as a result of HMDSO fragmentation in Ar/HMDSO plasmas³⁷ and may be considered as the main origin of dust formation in analogy with hydrocarbon dusty plasmas. Acetylene-based dusty plasmas have been extensively studied^{38–41}, proving that the C₂H₂ is a strong dust promoter *via* the confinement of the C₂H⁺ ion. It has been further shown that the formation of nanoparticles in such plasmas consumes the same compounds as the HMDSO-related fragments; it is however not clear which fragments are the most affected and to which extent.

In a recent study, a multi-scale evolution of the electron temperature and electron number density obtained by OES of the Ar 2p-to-1s emission lines with a collisional-radiative model was presented in argon rf plasmas with pulsed injection of HMDSO⁴². The results have shown that HMDSO tends to reduce the electrons mean energy since (i) the HMDSO molecule and its fragments decrease the mean ionization threshold of the nominally pure argon plasma and (ii) enables Penning ionization through collisions between HMDSO-related species and argon metastable atoms. The opposite trend was observed for the electron density. A rise of the electron temperature and a decrease of the electron density is typically observed in presence of a dust cloud⁴³.

In the present work, time-resolved OES measurements are recorded simultaneously with time-resolved PSMS measurements in order to establish a link between the evolution of the fragmentation of the precursor and the electron temperature and electron density throughout the experiment. The dynamics taking place here occur on two different time-scales: the pulsed injection of HMDSO has a 5-s period while the successive formation and disappearance of the dust cloud occurs over cycles of a few hundred seconds. This distinctive feature allows us to separate the two phenomena while studying them simultaneously. Thus, we can analyze both the impacts of the

HMDSO injection and of the dust formation on the precursor fragmentation kinetics, and more generally on the plasma chemistry.

2. Experimental setup

The plasma setup used in this study has been designed for the growth of nanocomposite thin films¹² using a hybrid PVD/PECVD method. PVD is achieved by sputtering a metal target (silver in the present case) with argon ions at low pressure while PECVD is carried out by injecting HMDSO in the gas mixture. The experimental setup is depicted in Figure 1. The plasma is generated in an axially-asymmetric capacitively-coupled discharge. The residual pressure obtained with a rotary pump is about 0.5 mTorr, while the argon base pressure for operation is of 40 mTorr (corresponding to an Ar-flow of 2.8 sccm). The 13.56-MHz rf power is applied on the top, smaller electrode, which consists of a silver target with a diameter of 10 cm. The bottom, larger electrode (diameter of 12 cm), which serves as the substrate holder, is grounded, as well as the chamber walls. This asymmetry allows for a bias voltage that can be as high as of a few hundreds of volts at the target surface depending on the applied power, which accelerates the positive ions and enables the sputtering of the target. Note that the introduction of HMDSO (0.4 sccm, corresponding to a continuous injection of HMDSO, represents only a 4 mTorr partial pressure) in the gas phase induces film deposition and partial covering of the target. In order to control the target poisoning, the injection of the precursor is pulsed at 0.2 Hz. When the injection time on (t_{on}) is varied, the injection time off (t_{off}) is adjusted such that the sum of the two always equals 5 s ($t_{\text{on}} + t_{\text{off}} = 5$ s). The gas mixture is introduced in the discharge through a periodically pierced ring surrounding the top electrode. The HMDSO flow is adjusted by a mass flow controller OMICRON switched by a pulse generator AGILENT. It was observed that, under particular conditions, namely an applied power below 60 W and an HMDSO duty cycle above 30 %, the pulsed injection of the precursor induces dust growth, forming a cloud of nanoparticles between the two electrodes^{36,42}.

The HAL EQP 1000 mass spectrometer provided by Hiden Analytical is set up perpendicularly to the axis of the electrodes, so that the entrance of the mass spectrometer is close to the level of the chamber walls (as in Despax *et al.*³⁷). The latter operates in residual gas analysis (RGA) mode to probe the population of neutral species in the plasma. In the ionization chamber, at the entry of the PSMS, the energy of the electrons coming from the filament is set at 20 eV, so that the fragmentation of the monomer entering the PSMS is limited and mostly bigger fragments

are observed. This value seems especially relevant since it is above the ionization energy of argon (15.76 eV) and HMDSO (8.8 eV) as well as the threshold energy required for dissociative ionization ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$: 9.8 eV, CH_4 : 12.6 eV, C_2H_2 : 11.4 eV, $\text{Si}_2\text{OH}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: ~ 18 eV)^{25,30}. The residual pressure in the PSMS is 7×10^{-8} Torr and goes up to 6×10^{-7} Torr during plasma operation. Additionally, an optical fiber is mounted in front of a quartz window and connected to an AvaSpec 3648 optical spectrometer provided by Avantes Inc. ranging between 700 and 900 nm with a 0.05-nm resolution (full width at half maximum) to perform OES measurements.

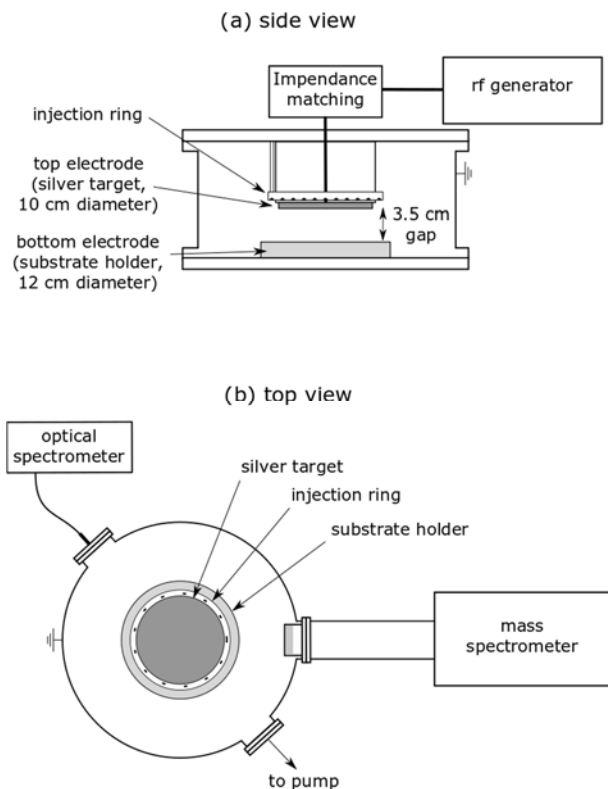


Figure 1: Side (a) and top (b) views of the experimental setup comprising the reactor and diagnostics used throughout this study.

3. Plasma sampling mass spectrometry measurements

First, the mass spectrum for the Ar/HMDSO gas mixture at plasma off and on states is presented in Figure 2. Since the injection of the precursor is pulsed with a frequency of 0.2 Hz and that each scan takes a few tens of seconds, the spectra presented are averaged over 3 scans to limit temporal variations. Argon appears as the dominant species in these conditions, as expected from

the values of the different partial pressures. Also, significant signals observed at $m/z = 18$ a.m.u. (H_2O , which thereafter will be simply expressed as m/z 18), and m/z 28 (N_2) may be explained by the presence of humidity in the PSMS and impurities in the reactor (residual pressure/working pressure ~ 1 %). The mass spectrum at plasma off shows the cracking pattern of HMDSO ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$). Although a signal is seen at m/z 162, corresponding to $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6^+$, the dominant signal attributed to HMDSO is at m/z 147, corresponding to the parent molecule minus a methyl group, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$ or HMDSO-15. This feature was already observed in previous mass spectrometry investigations of HMDSO-containing plasmas and is explained by the fact that energized HMDSO can easily dissociate with CH_3 loss being the lowest fragmentation channel^{25,26,30,37,44}. Significant signals related to HMDSO fragmentation are also observed at other masses. They are reported in Table 1, along with their corresponding fragment and their main precursor.

Table 1: List of the signals observed by PSMS at plasma off that correspond to HMDSO

Signal (m/z)	Ion²⁵	Fragment precursor³⁰
45	SiCH_5^+	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$
57	SiC_2H_5^+	$\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+$
73	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$
131	$\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$
147	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6^+$

After plasma ignition, the signal at m/z 147 decreases by almost 2 orders of magnitude. This is due to the dissociation of the precursor by collisions with plasma species. Since the signals obtained by mass spectrometry result from electron-impact dissociative ionization in the ionization chamber, m/z 147 is considered to be exclusively originating from HMDSO (m/z 162) entering the PSMS²⁵. Using the values at plasma off and on, a dissociation degree of HMDSO of about 95 ± 5 % is obtained; it follows the formula: dissociation degree (%) = $(1 - 147_{\text{on}} / 147_{\text{off}}) \times 100$. This

corroborates the previous results presented by Despax *et al.*³⁷ in the same plasma reactor and with the same applied power. It further denotes a strong reproducibility of the measurements. Similarly to m/z 147, other peaks related to species originating from HMDSO dissociation also sustain a decrease, though less severe. This would imply new sources of formation for the latter after plasma ignition; their formation path might not only come from the dissociative ionization of the HMDSO precursor. Peaks above m/z 162 are usually observed when fragment ions interact with the HMDSO molecule and create bigger compounds through oligomerization³⁰. Such signals were not detected in significant amounts in these conditions due to the small quantity of injected HMDSO. Note that we did not measure any feature related to Ag species; this would be ascribed to the low sputtering yield of the metallic species due to target poisoning and the location of the PSMS.

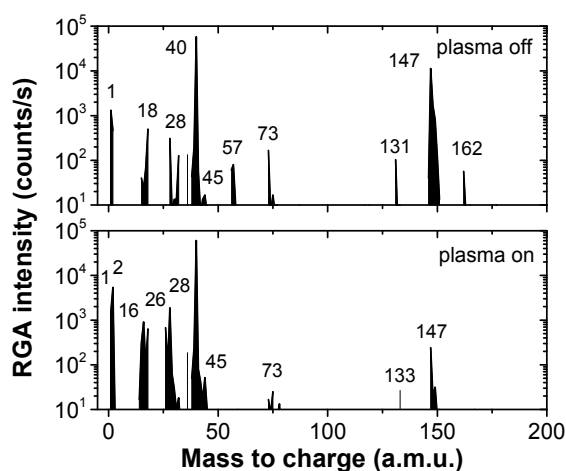


Figure 2: Mass spectra obtained with PSMS at plasma on and off. Conditions: power = 30 W, Ar base pressure = 40 mTorr, Ar flow = 2.8 sccm, average HMDSO flow = 0.12 sccm & duty cycle = 30% (1.5 s / 5 s).

Besides the strong decrease of the HMDSO-related signals observed after the ignition of the discharge, new features also appear with the plasma on. The two peaks at m/z 16 and 26 are respectively attributed to methane (CH_4) and acetylene (C_2H_2). These species cannot be created by simple or multiple dissociations of HMDSO. However, the plasma induces fragmentation that leads to the creation of many products, notably methyl radicals and atomic hydrogen, which have particularly strong signals at plasma on, including H_2^+ at m/z 2. However, H_2 cannot be formed as a product of the precursor dissociation; it may only be created by recombination: either in the gas phase (negligible at low pressure) or by surface reactions on the electrodes, on plasma reactor walls,

or on nanoparticles (e.g. Eley-Rideal⁴⁷). Moreover, small hydrocarbon molecules (C_xH_y , $x = 1, 2$) may be formed by recombination reactions involving methyl radicals⁴⁵ as well as through surface reactions with carbonaceous materials⁴⁸. The signal at m/z 133 has been previously attributed to $Si_2OH(CH_3)_4^+$, but a signal is also observed at m/z 131 at plasma off, then attributed to $Si_2OC_4H_{11}^+$ ³⁷. Such result could be explained if the former comes from the recombination of the latter with atomic hydrogen in the gas phase. It should be noted that the signal at m/z 73 can also be linked to a fragment involving recombination with atomic hydrogen, Si_2OH^+ , but is usually in negligible proportion compared to the $Si(CH_3)_3^+$ reported here^{25,30}.

The dynamics induced by the pulsed injection of HMDSO is presented in Figure 3 which depicts the evolution of the main HMDSO-related signals, identified in Figure 2, over 20 injection cycles with a HMDSO duty cycle of 70% (3.5 s / 5 s) and the plasma off. In order to highlight the oscillations of each feature, the latter are normalized with respect to their maximum value. An offset is also applied to improve clarity in the representation. Only the temporal variations of $Si_2O(CH_3)_5^+$ at m/z 147 are noticeable, though very light, and enable indirect observation of the injection pulses. The rest of the signals present a lot of noise since they are very weak at plasma off (see Figure 2). The small amplitude of the oscillations of $Si_2O(CH_3)_5^+$ implies that HMDSO has a long residence time either in the plasma reactor or in the plasma sampling mass spectrometer chamber as compared with the period of the pulses.

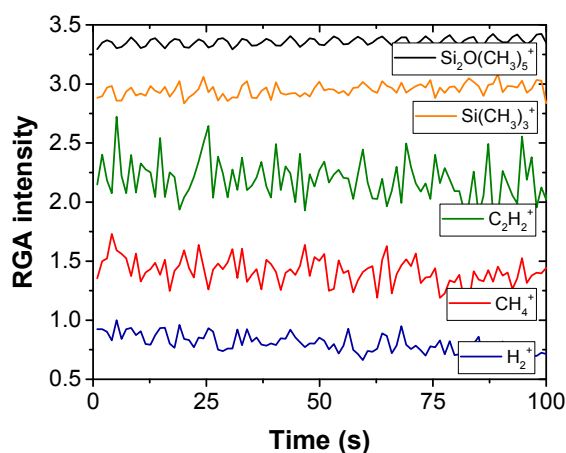


Figure 3: Temporal evolution of RGA intensity of the main masses obtained by PSMS at plasma off. For clarity, the signals were normalized and offset on the vertical axis. Conditions: power = 10 W (not applied for plasma off), Ar base pressure = 40 mTorr, Ar flow = 2.8 sccm,

average HMDSO flow = 0.28 sccm & duty cycle = 70% (3.5 s / 5 s). These are the standard conditions and will remain fixed for the rest of the study.

Figure 4 presents similar measurements as in Figure 3, but at plasma on state. The rf power was fixed to 10 W; this was found to be a suitable condition for successive formation and disappearance of a dust cloud³⁶. The peaks observed at plasma off, except the one at m/z 147 (corresponding to HMDSO entering the PSMS ionization chamber), are corrected by the contribution of the cracking pattern of HMDSO. This contribution can be determined from the signals with the plasma on and off using ($X = X_{\text{on}} - X_{\text{off}} * (147_{\text{on}} / 147_{\text{off}})$). Here, the $147_{\text{on}} / 147_{\text{off}}$ ratio takes into account the change of the HMDSO population by fragmentation upon discharge ignition. H_2^+ , CH_4^+ and C_2H_2^+ present a different behaviour compared to that of the sizable fragments derived from HMDSO dissociation. Indeed, while the fragments at m/z 73 and 147 (corresponding respectively to $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ and $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$) strongly vary with the injection pulses, the oscillations on the 5-s time-scale of the small hydrocarbons formed in the plasma reactor is reduced, implying that they are not as much dependent on the immediate introduction of HMDSO. Regarding H_2 , it may be formed in the gas phase when H atoms recombine in three-body reactions, but this process is not favoured in our low-pressure conditions. It is indeed verified by the complete absence of any variations of H_2^+ signal on the 5-s time-scale. It can therefore be concluded that H_2 is solely formed by surface reactions. In this framework, weak oscillations of CH_4^+ and especially C_2H_2^+ features also suggest that surface reactions are the main formation pathway for these hydrocarbons; we will come back to this point later on.

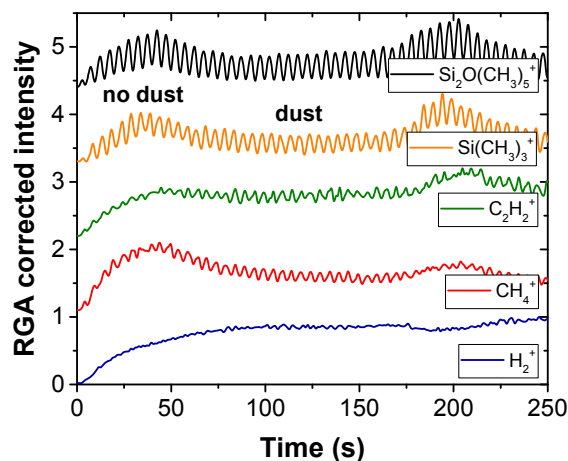


Figure 4: Temporal evolution of RGA intensity of the principal masses obtained by PSMS with the plasma on. Intensities are normalized, and an offset is applied to improve clarity. Standard conditions.

The effect of the dust formation on the population of HMDSO and its fragments is also important, as revealed by the dynamics occurring on a time-scale of a few hundred seconds. In this experiment, $t = 0$ s is set as the beginning of HMDSO addition in the nominally pure argon plasma. After 50 s, the signature of dust formation on PSMS measurements starts. Most signals decrease in dusty conditions, and increase back at the end of the cycle, close to $t = 200$ s. However, H_2^+ does not follow this trend, and even slightly increases with dust formation. Two explanations may be advanced. On one hand, the presence of dust can increase the formation of H_2 by Eley-Rideal reactions on the surface of the nanoparticles. On the other hand, the presence of dust is known to increase the electron temperature which could influence the dissociation degree of HMDSO in the plasma, thus resulting in a rise of atomic and possibly molecular hydrogen^{42,49}. However, since dust formation follows a cyclic behaviour, it implies that they grow simultaneously until a critical size is reached, leading to their loss by gravity⁴³. If collection of plasma species by the dust was significant, a continuous decrease in the signals of HMDSO-related fragments would be noticeable in dusty conditions. Such a decrease is not observed in Figure 4. This indicates that surface reactions on nanoparticles play a negligible role in our conditions, implying that the increase of H_2 is related to a rise of the dissociation degree; this must inevitably yield to a rise in the population of H atoms and therefore to the population of H_2 by recombination on the electrodes and plasma reactor walls. A purely technical reason for the accumulation of H_2 can however be related to

difficulties in the H₂ pumping, and certainly contributes to the continuous increase observed in Figure 4. To verify that the increase of H₂ is also induced by the dissociation degree and investigate the precursor fragmentation kinetics, OES have been coupled with PSMS measurement.

4. Populations of HMDSO-related species over multiple time-scales

4.1 Dissociation of the parent molecule

Experiments carried out with a continuous HMDSO injection yielded a dissociation degree of 95 ± 5 % using the m/z 147 signals (HMDSO-15) at plasma on and off. In such case, no dust growth occurred. After observing different dynamical phenomena regarding the HMDSO dissociation kinetics, the results depicted in Figure 3 and Figure 4 have been used to calculate the signal ratio $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$. This value is an indicator of the dissociation level of the parent molecule; it cannot be lower than 1 (very low fragmentation) and would rise if HMDSO becomes dissociated by interaction with plasma species. Temporal evolution of the $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$ ratio is shown in Figure 5. Cyclic variations corresponding to both the pulsed injection of HMDSO and the formation and disappearance of the dust cloud are observed. The addition of HMDSO through pulses (3.5 s / 5 s) tends to lower the dissociation of the precursor in the plasma, while the growth of nanoparticles increases this dissociation. As mentioned above, OES measurements were recorded simultaneously with PSMS. They were carried out and coupled with collisional-radiative modelling of Ar 2p-to-1s emission lines in the 700-900 nm wavelength range to obtain the evolution of the electron temperature (assuming Maxwellian electron energy distribution function) and electron density. More details on this method can be found in our previous works^{42,49}. These quantities are then used as input parameters to investigate the complex precursor fragmentation kinetics over multiple time-scales.

This was first realized for the HMDSO parent molecule using a simple particle balance equation. In this model, the precursor is injected into the gas phase through a rate $G_o(t)$ and is lost by electron-impact dissociation. Dissociation induced by interactions with Ar metastable atoms and UV photons are thus neglected³³. Charge transfer reactions between Ar ions and precursor molecules that were reported in other studies at pressures ranging between 0.4 and 300 Torr are also disregarded since, in the current conditions, the ion-molecule interactions are limited by the low number density and low kinetic energy of the ions^{30,32,34}. As previously mentioned, surface

reactions with nanoparticles may also be neglected for both creation and loss of HMDSO. In this framework, the particle balance equation of the parent molecule can be written as:

$$\frac{\partial n_{HMDSO}}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = G_0 - k_{dissociation}(T_e) n_e n_{HMDSO} , \quad (4)$$

where n_{HMDSO} and n_e are the precursor and electron densities, respectively. Transport effects are represented by the divergence of the flux, Γ , and are neglected here. This assumption is confirmed at the end of the section. Since the phenomena related to the population and depopulation of HMDSO occur at rates significantly greater than the one at which OES and PSMS measurements were recorded, a quasi-steady state can be assumed at each measurement time t . In equation (4), $k_{dissociation}(T_e)$ is the dissociation rate of HMDSO, mostly towards $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$, as evidenced by the HMDSO cracking pattern in Figure 2. In addition, as ascribed in Hess *et al.*⁵⁰, this reaction is characterized by a much larger cross section over the other dissociation pathways of HMDSO. This reaction thus corresponds to the electron-impact breaking of a bond between a methyl group and a silicon atom (bond dissociation energy of 3.7 eV⁵⁰). For simplicity, Thompson's model⁵¹ for inelastic collisions is used to express the dissociation rate of HMDSO as a function of the electron temperature T_e and the bond dissociation energy E :

$$k_{dissociation} = \pi \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \sqrt{\frac{8eT_e}{\pi m_e}} \left(1 + \frac{2T_e}{E} \right) \exp\left(\frac{-E}{T_e} \right) . \quad (5)$$

Equations (1) and (2) were used to calculate the frequency related to the dissociation of HMDSO :

$$\frac{G_0}{n_{HMDSO}} = k_{dissociation}(T_e) n_e , \quad (3)$$

where $k_{dissociation}(T_e)n_e$ is obtained from OES measurements using the electron temperature and density as input parameters^{42,49}. The main interest in this quantity obtained uniquely from OES data is that it can directly be compared (in relative units) with PSMS data. More precisely, G_0 , relates to the sudden injection of HMDSO, which can be considered proportional to the peak at m/z 147 with the plasma off, whereas the number density of HMDSO, n_{HMDSO} , is proportional to the intensity of the same peak at plasma on. G_0 / n_{HMDSO} is therefore directly proportional to the signal ratio $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$. Both sets of data are presented in Figure 5. The top graph presents the evolution of the dissociation frequency obtained by OES using equation (2) on a 5 s time-scale. It appears

that the latter decreases during the on-time of the HMDSO injection pulses, often by a factor of two or more. In previous studies^{42,49}, HMDSO was found to strongly influence the electron population of the plasma, leading to an immediate decrease in electron temperature and a sudden rise in the electron density. The oscillations observed in Figure 5 are nonetheless mostly linked to variations of the electron temperature⁴² (recall that the dissociation rate increases exponentially with T_e in Thompson's model⁵¹). The electron temperature is also responsible for the variation of the dissociation frequency over a few hundred seconds. Indeed, when the dust growing cycle initiates, newly-formed particles collect free electrons; a process that depends on their size and density^{52,53}. The addition of a loss mechanism for free electrons in dusty conditions results in an increase in electron temperature^{42,49}, which in turn increases the dissociation frequency of HMDSO, as observed in the bottom graph of Figure 5.

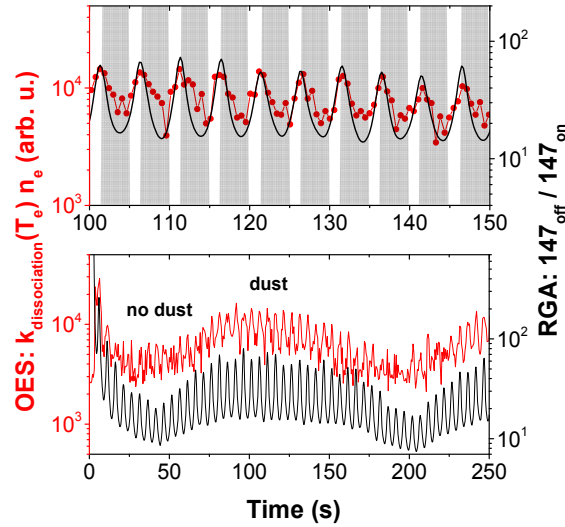


Figure 5: Temporal development of the dissociation frequency (left vertical scale) and of the m/z 147 ratio at plasma off and on (right). Time during the HMDSO injection pulses are represented as grey areas in the top graph. Standard conditions.

Figure 5 further reveals that the temporal evolution of the dissociation degree obtained exclusively by OES and equation (3) matches perfectly the one determined solely by PSMS from the $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$ ratio. More precisely, they decrease similarly both qualitatively and quantitatively during all HMDSO injection cycles. Both quantities also increase threefold with dust growth. The fact that the $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$ ratio remains between 10 and 100 means that the dissociation degree of HMDSO varies between 91 and 99 %, peaking in dusty conditions. These results also confirm our

assumptions; the gain of HMDSO is related to its injection (recombination between fragments for the parent molecule reformation can be neglected) and the primary loss mechanism of HMDSO is electron impact dissociation. Hence, diffusion effects of the precursor and/or surface reactions involving the electrodes, the reactor walls or the nanoparticles (in dusty conditions) are not significantly contributing to losses over the range of conditions examined.

In order to examine the possible contribution of diffusion effects, the framework presented in Liebermann *et al.*⁵¹ was used to treat the $\nabla \cdot \Gamma$ term in equation (1). Assuming a diffusion coefficient of 0.08 m²/s in the 40 mTorr, Ar/HMDSO plasma, and partially adsorbing reactor walls characterized by a sticking coefficient γ ⁵⁴, the G_0/n_{HMDSO} ratio can be expressed as :

$$\frac{G_0}{n_{HMDSO}} = v_{diss} \left[1 + \frac{\sqrt{D}}{v_{diss}^{1/2} l} \left(\coth \left(l \sqrt{\frac{D}{v_{diss}}} \right) + \frac{2(2-\gamma)}{\gamma} \sqrt{D v_{diss} \frac{\pi m_{HMDSO}}{8kT}} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (4)$$

where l is the inter-electrode distance, D is the diffusion coefficient and v_{diss} represents the electron-impact dissociation frequency previously defined as $k_{dissociation}(T_e)n_e$. In equation (4), the additional term between the brackets is linked to diffusion effects and thus to the reactor dimensions and surface reaction coefficient. Figure 6 shows the predictions of equation (4) for various values of γ . The results show that the dissociation frequency would only be slightly affected when the sticking coefficient reaches 1 — which would be an important overestimation in the case of the fully coordinated HMDSO precursor⁵⁵. Variations with γ further indicate a quick asymptotic behaviour towards what is obtained if diffusion effects are neglected. Based on these findings, it can be concluded that electron-impact dissociation is the most relevant pathway for the loss of the HMDSO parent molecule, which amplifies the importance of the electron kinetics in this kind of hybrid PVD/PECVD processes.

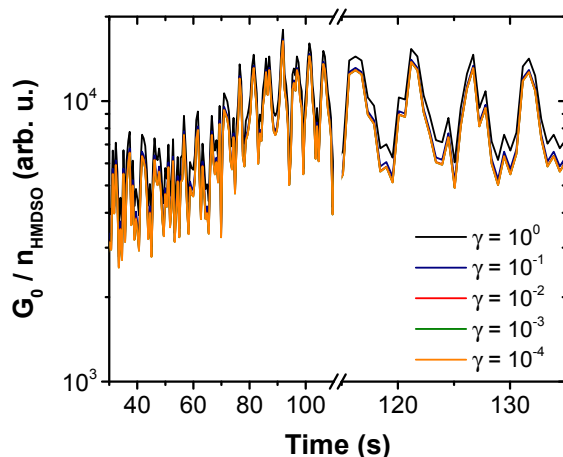


Figure 6: Effect of the sticking coefficient of HMDSO parent molecule on the chamber walls on the calculated G_0 / n_{HMDSO} ratio. Standard conditions.

4.2 Creation and losses of HMDSO fragments

From the results presented above, HMDSO dissociation by electron impact can produce a number of fragments, including $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$. These fragments can be further dissociated, for example by the loss of another methyl group by electron impact²⁷. Recombination reactions between fragments (mostly on the electrodes and reactor walls due to the low pressure) can also produce other organic and organosilicon species. The creation and loss dynamics of each of these species in Ar/HMDSO plasmas is obviously complex and most likely vary from one fragment to another. For these reasons, it is not possible to establish a simple particles balance equation for all HMDSO fragments. However, dissociation by electron impact is certainly playing a key role in both their creation and their loss dynamics. In this regard, it is worth highlighting that a change in the dissociation kinetics due to variations of the electron temperature would not yield the same result as those linked to variations of the electron density. If only the electron density varies, the dissociation degree should follow, but it seems unclear how the relative densities of the fragments would behave²⁷. On the other hand, if the electron temperature changes, the occurrence of the various fragmentation reactions will vary according to their energy-dependent cross sections. For example, in the case of a fragment X that is created by electron-impact dissociation of HMDSO (with a reaction rate given by $k_{\text{dissociation}}(T_e)n_e n_{\text{HMDSO}}$) and lost through subsequent dissociation

(with a reaction rate given by $k'_{dissociation}(T_e)n_e n_X$), the particle balance equation, under steady-state conditions with the dissociation rates expressed in the form of equation (2), can be expressed as :

$$\frac{n_X}{n_{HMDSO}} \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{T_e}\right), \quad (5)$$

where $\Delta E = E - E'$ represents the difference between the two bond dissociation energies. HMDSO is a sizable and thus complex molecule (as compared to those involved in more commonly used plasma deposition processes), with each bond having its own specific energy. The Si-O bond is the strongest one in HMDSO (dissociation energy of 6-9 eV) while the Si-C is the weakest one, ranging around 3.5-6 eV^{50,56}. The bond dissociation energy depends on the number of atoms involved in the molecule. A good example is the case of the C-H bond in a CH_x group: CH₄ → CH₃ + H takes 4.55 eV, but CH₃ → CH₂ + H takes 4.77 eV, CH₂ → CH + H takes 4.38 eV and CH → C + H takes 3.5 eV⁵⁷. It is however considered that the bond dissociation energy decreases with the bulkiness of the molecule⁵⁰. Depending on the fragment and the corresponding dissociation process involved, ΔE could therefore be either positive or negative. Hence, the density of the fragment, with respect to the population of HMDSO, should either increase or decrease with a change of the electron temperature. If the energy difference is positive (HMDSO is more difficult to dissociate than the fragment), an increase in T_e would lead to an increase in the fragment-to-precursor number density ratio. Over the range of experimental conditions investigated, with T_e variations of the order of 0.15 eV over the precursor injection cycle and 0.3 eV over the formation and disappearance of the dust cloud, ΔE values of at least a few eVs are required to observe significant changes in the population ratio.

It was shown in Figure 4 that signals related to HMDSO varied differently with the pulsed injection of the precursor and, at a much lower frequency, with the growth of nanoparticles in the gas phase. Specifically, most signals decrease in dusty conditions compared to non-dusty conditions. We previously assigned this feature to a change in the dissociation degree of HMDSO following an increase in the electron temperature with the formation of nanoparticles, as shown in Figure 5. It is however not clear how this phenomenon affects the fragmentation pattern of HMDSO, from the Si₂O(CH₃)₅ fragment to the other species.

To gain more insight into the fragmentation path of HMDSO and its multi-scale behaviour, the signals were first smoothed to filter out the variations over 5 s. Results are shown in Figure 7. Firstly, the ratio of m/z 73 over m/z 147 present no significant variation. Since T_e significantly

varies over this 250 s time-scale, the fragment related to the peak at m/z 73 most likely has comparable bond energies involved in the electron-impact dissociation of HMDSO with respect to the one involved in the electron-impact dissociation of the fragment. The former case could happen if both dissociations induce a loss of one methyl group. On the other hand, PSMS ratios of the fragments found at m/z 2, 16 and 26 become dominant in dusty conditions where the electron temperature reaches a maximum. It should also be noted that, contrary to the peak at m/z 73, these three species are not observed in measurements realized with the plasma off (see Figure 2) and are thus uniquely formed in the plasma following multiple reactions involving not only electron-impact dissociation but also recombination on the plasma-exposed surfaces. In such cases, it appears difficult to analyze the results in the context of equation (5).

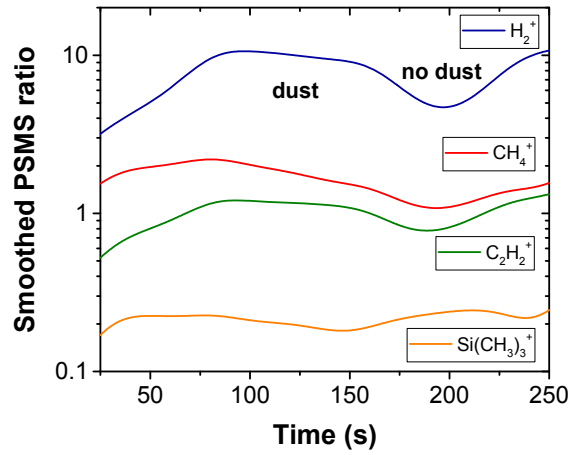


Figure 7: Temporal variation of the fragment-to-parent molecule PSMS ratios (m/z 2 - 133 / m/z 147) during the formation and disappearance of the dust cloud. Standard conditions.

Previous studies realized in methane plasmas in contact with carbonaceous surfaces have revealed that part of the methane and most of the acetylene are created by surface recombination reactions between atomic hydrogen and small hydrocarbon compounds deposited on the electrodes and reactor walls^{45,47,48,58,59}. In this context, assuming that acetylene is uniquely populated through surface reactions and lost by electron impact dissociation, its density $n_{C_2H_2}$ can be expressed as :

$$n_{C_2H_2} \propto \frac{[H]_{s,g} [C_xH_y]_s}{k_{dissociation} (T_e) n_e} , \quad (6)$$

where $[C_xH_y]_s$ represents the population of hydrocarbon species on the plasma-exposed surfaces and $[H]_{s,g}$ corresponds to either the gas phase population of H atoms in the case of Eley-Rideal recombination or the population of H atoms adsorbed on the plasma-exposed surfaces in the case of Langmuir-Hinshelwood recombination. Evidently, atomic hydrogen in the plasma is linked to HMDSO dissociation, H being easily dissociated from every fragment of the precursor (H is the most abundant atom injected in the gas phase with 18 atoms per parent molecule). As discussed above, typical energies involved in H formation from the electron-impact dissociation of hydrocarbon and organosilicon compounds are between 3.5 and 4.77 eV⁵⁷. On the other hand, acetylene can be dissociated by electron-impact fragmentation of the C-H bond with a higher threshold of 5.77 eV (the triple C-C bond at 10 eV is generally considered unaltered)³⁸. Therefore, the relative population of acetylene with respect to HMDSO, as depicted by the m/z 26-to-m/z 147 PSMS ratio, should follow the trend of the electron temperature (the threshold for electron impact formation of H atoms from hydrocarbons and HMDSO are typically smaller than the one required for electron-impact dissociation of acetylene), in very good agreement with the results presented in Figure 7. A similar framework can probably be established for the other species in which surface recombination reactions play an important role, in particular H₂ and methane.

Figure 8 presents the fragment-to-parent molecule PSMS ratios over the time-scale of the HMDSO injection. Again, as in Figure 7, no significant change is observed for the m/z 73-to-m/z 147 ratio. This confirms that the bond energy involved in the electron-impact dissociation of HMDSO leading to Si(CH₃)₃ is comparable to the bond energy involved in the electron-impact dissociation of the fragment (both dissociations involved a loss of one methyl group). On the other hand, it appears that the plasma tends towards a more H₂-, methane- and acetylene-rich discharge during the HMDSO injection off time. Again, the variations observed over this time-scale are due the same phenomenon as the one observed during the formation and loss of the nanoparticles. In the context of equation (6), the acetylene-to-HMDSO PSMS ratio should first decrease with the corresponding diminution of the electron temperature following HMDSO injection. These ratios should then increase in the injection off-time period with the subsequent rise of T_e . These trends are consistent with those observed in the experiment. It is worth highlighting that the acetylene-to-HMDSO PSMS ratio varies by about a factor of 1.5 for a variation of T_e by a factor of 1.2 between dusty and non-dusty plasma conditions. On the other hand, this ratio varies by about a factor of 4 for a variation of T_e by a factor of 1.1 during the HMDSO injection cycles. The more prominent

variations observed with HMDSO injection for similar variations of T_e is therefore most likely ascribed to a change in the surface coverage by hydrocarbon species (linked to the quantities $[C_xH_y]_s$ in equation (6)).

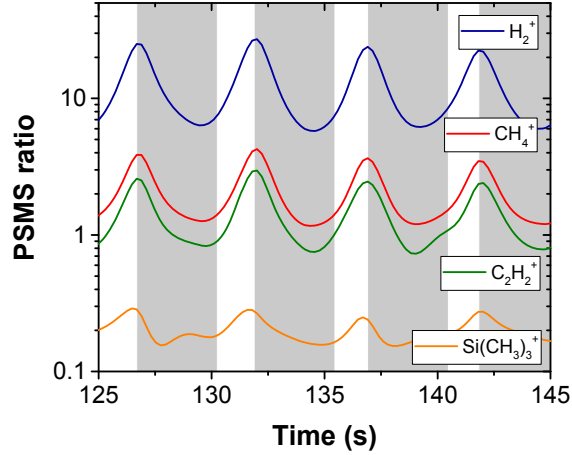


Figure 8: Temporal variation of the fragment/monomer ratios (m/z 2-133 / m/z 147) during pulsed injection of HMDSO. HMDSO injection pulses are represented by grey areas. Standard conditions.

Formation of acetylene and subsequent electron attachment reactions have been found to lead to dust formation in many reactive plasmas, notably by forming the C_2H^- anion. This also includes discharges with methane as a precursor³⁸. Following the observations obtained over multiple time scales, it seems that the pulsed injection of HMDSO would contribute to dust nucleation by enhancing the populations of these well-known dust promoters (acetylenic compounds) during the off-time of the HMDSO injection cycles.

5. Conclusion

In this work, the fragmentation kinetics of HMDSO has been examined in a low-pressure argon rf discharge with conditions promoting dust growth. Multi-scale oscillations of the HMDSO-related signals obtained by plasma sampling mass spectroscopy in the residual gas analysis mode were found: this includes the pulsed injection of the precursor (time-scale: 5 s) and the formation and disappearance of the dust cloud (time-scale: 150 s). OES measurements of Ar 2p-to-1s emission lines were coupled with the predictions of a collisional-radiative model to determine the time-dependent values of the electron temperature and electron density. These values were then used as input parameters in a particle balance equation for the parent molecule to obtain an electron-

impact dissociation frequency. This quantity obtained solely from OES measurements was compared to the $147_{\text{off}} / 147_{\text{on}}$ ratio obtained by PSMS. An excellent qualitative and quantitative agreement was reached over both time scales. More precisely, the dissociation degree respectively increases and decreases with dust growth and HMDSO injection pulses. These results confirm our assumptions that losses of HMDSO on the electrodes, reactor walls and nanoparticles (in dusty conditions) are negligible with respect to its electron-impact dissociation.

Comparing non-dusty and dusty conditions, small hydrocarbons, who are considered to play an important role in the formation of radicals and thus in the nucleation of nanoparticles, were found in greater densities than the precursor. Such results imply that their consumption while forming dust is not the leading loss factor of these species. Moreover, compounds generated by volume and surface recombination between atomic hydrogen and HMDSO fragments or carbonaceous species contained within the hydrocarbon deposit were found to be favored in these conditions. This is especially true for H_2 , CH_4 and C_2H_2 that are mainly formed through surface reactions with the deposit on the electrodes and plasma reactor walls. Besides, our results give insights into the effect of a variation of the electron temperature regarding the fragmentation pattern of HMDSO. This is of significant interest since it can considerably improve the plasma process control. Indeed, the change in plasma chemistry due to the presence of dust particles would induce unwanted inhomogeneities in the composition of the deposit. By plotting fragment-to-monomer ratios, it was found that the plasma tends towards a methane and acetylene-rich discharge rather than an HMDSO one. Since acetylene is a well-known dust promoter, this means that the pulsed injection of HMDSO in such conditions enhances the dust growth.

6. Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada through both the Discovery Grants Program and the Postgraduate Scholarships-Doctoral Program. The authors also acknowledge support from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Programme ERC-2013-SyG, Grant Agreement n. 610256 NANOCOSMOS. This work has also been supported by the CNRS-UdeM network GDRI "Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés – NMC".

7. References

- ¹ F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 1855 (2005).
- ² L. Zajickova, V. Bursikova, Z. Kucerova, D. Franta, P. Dvorak, R. Smid, V. Perina, and A. Mackova, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, S123 (2007).
- ³ D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, and E.R. Fisher, *Plasma Process. Polym.* **3**, 276 (2006).
- ⁴ L. Martinu and D. Poitras, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **18**, 2619 (2000).
- ⁵ S.E. Alexandrov and M.L. Hitchman, *Chem. Vap. Depos.* **11**, 457 (2005).
- ⁶ M. Moravej and R.F. Hicks, *Chem. Vap. Depos.* **11**, 469 (2005).
- ⁷ D. Trunec, L. Zajickova, V. Bursikova, V. Studnicka, P. Stahel, V. Prysiazhnyi, V. Perina, J. Houdkova, Z. Navratil, and D. Franta, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 225403 (2010).
- ⁸ R. Jafari, S. Asadollahi, and M. Farzaneh, *Plasma Chem. Plasma Process.* **33**, 177 (2013).
- ⁹ L. Xie, Z. Tang, L. Jiang, V. Breedveld, and D.W. Hess, *Surf. Coatings Technol.* **281**, 125 (2015).
- ¹⁰ O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, *Plasma Process. Polym.* **9**, 1168 (2012).
- ¹¹ B.C. Trasferetti, R. V Gelamo, F.P. Rouxinol, and M.A. Bica de Moraes, *Chem. Mater.* **16**, 567 (2004).
- ¹² B. Despax and P. Raynaud, *Plasma Process. Polym.* **4**, 127 (2007).
- ¹³ C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-Bonin, *Appl. Surf. Sci.* **256**, S35 (2009).
- ¹⁴ L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, and G. Teyssedre, *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
- ¹⁵ H. Wang, J. Lin, and Z.X. Shen, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **1**, 225 (2016).
- ¹⁶ F. Hilt, N. Gherardi, D. Duday, A. Berné, and P. Choquet, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12422 (2016).
- ¹⁷ K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Iacopi, S.H. Brongersma, and Z.S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **93**, 8793 (2003).
- ¹⁸ R.P. Patel and C.A. Wolden, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 021012 1 (2011).
- ¹⁹ D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Surf. Coatings Technol.* **142–144**, 849 (2001).
- ²⁰ H. Caquineau, I. Enache, N. Gherardi, N. Naudé, and F. Massines, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 125201 (2009).
- ²¹ a Granier, M. Vervloet, K. Aumaille, and C. Vall e, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 89 (2003).

- ²² M. Goujon, T. Belmonte, and G. Henrion, Surf. Coatings Technol. **188–189**, 756 (2004).
- ²³ K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goulet, F. Gaboriau, and G. Turban, Thin Solid Films **359**, 188 (2000).
- ²⁴ A.S.C. Nave, F. Mitschker, P. Awakowicz, and J. Röpcke, J. Phys. D. Appl. Phys. **49**, 1 (2016).
- ²⁵ R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, and H. Deutsch, Int. J. Mass Spectrom. **176**, 245 (1998).
- ²⁶ M.R. Alexander, F.J. Jones, and R.D. Short, J. Phys. Chem. B **101**, 3614 (1997).
- ²⁷ M.R. Alexander, F.R. Jones, and R.D. Short, Plasmas Polym. **2**, 277 (1997).
- ²⁸ J. Benedikt, D. Ellerweg, S. Schneider, K. Rügner, R. Reuter, H. Kersten, and T. Benter, J. Phys. D. Appl. Phys. **46**, (2013).
- ²⁹ V. Rouessac, S. Roualdes, and J. Durand, Chem. Vap. Depos. **8**, 155 (2002).
- ³⁰ C.Q. Jiao, C.A. DeJoseph, and A. Garscadden, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1295 (2005).
- ³¹ K. Li, O. Gabriel, and J. Meichsner, J. Phys. D. Appl. Phys. **37**, 588 (2004).
- ³² M. Creatore, Y. Barrell, J. Benedikt, and M.C.M. Van De Sanden, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, 421 (2006).
- ³³ J.L. Jauberteau and I. Jauberteau, J. Phys. Chem. A **116**, 8840 (2012).
- ³⁴ S. Carles, J.L. Le Garrec, and J.B.A. Mitchell, J. Chem. Phys. **127**, 1 (2007).
- ³⁵ C. Laurent and E. Kay, J. Appl. Phys. **65**, 1717 (1989).
- ³⁶ B. Despax, K. Makasheva, and H. Caquineau, J. Appl. Phys. **112**, 093302 (2012).
- ³⁷ B. Despax, F. Gaboriau, H. Caquineau, and K. Makasheva, AIP Adv. **6**, 105111 (2016).
- ³⁸ C. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, C. Hollenstein, and P. Fayet, J. Phys. D. Appl. Phys. **32**, 1876 (1999).
- ³⁹ K. De Bleecker, A. Bogaerts, and W. Goedheer, Phys. Rev. E **73**, 026405 (2006).
- ⁴⁰ M. Calafat, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, and Y. Segui, Appl. Phys. Lett. **91**, 181502 (2007).
- ⁴¹ J. Winter, J. Berndt, S.-H. Hong, E. Kovačević, I. Stefanović, and O. Stepanović, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 034010 (2009).
- ⁴² V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, and L. Stafford, Plasma Sources Sci. Technol. (2018). *submitted*
- ⁴³ J. Berndt, E. Kovačević, I. Stefanović, O. Stepanović, S.H. Hong, L. Boufendi, and J. Winter, Contrib. to Plasma Phys. **49**, 107 (2009).

- ⁴⁴ J.E. Drake, B.M. Glavinčevski, and C. Wong, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 175 (1980).
- ⁴⁵ D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, and P. Fayet, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34**, 87 (2001).
- ⁴⁶ A.M. Sarmadi, T.H. Ying, and F. Denes, *Eur. Polym. J.* **31**, 847 (1995).
- ⁴⁷ M. Wittmann and J. Küppers, *J. Nucl. Mater.* **227**, 186 (1996).
- ⁴⁸ A. von Keudell, C. Hopf, W. Jacob, and A. Von Keudell, *Nucl. Fusion* **39**, 1451 (1999).
- ⁴⁹ V. Garofano, L. Stafford, B. Despax, R. Clergereaux, and K. Makasheva, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 183104 (2015).
- ⁵⁰ G.G. Hess, F.W. Lampe, and L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5327 (1965).
- ⁵¹ M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (Jonh Wiley & Sons, Inc., 2005).
- ⁵² T. Fukuzawa, M. Shiratani, and Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3098 (1994).
- ⁵³ Y. Watanabe, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, R329 (2006).
- ⁵⁴ P. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- ⁵⁵ A. Michelmore, P.M. Bryant, D.A. Steele, K. Vasilev, J.W. Bradley, and R.D. Short, *Langmuir* **27**, 11943 (2011).
- ⁵⁶ N.E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drostén, M. Heuberger, and D. Hegemann, *Plasma Process. Polym.* **12**, 32 (2015).
- ⁵⁷ S.J. Blanksby and G.B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **36**, 255 (2003).
- ⁵⁸ S. Stoykov, C. Eggs, and U. Kortshagen, *Inst. Phys. Publ.* **2160**, (2001).
- ⁵⁹ K.M. Ervin, J. Ho, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **91**, 5974 (1989).

Conclusion

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse de doctorat sont principalement basés sur des mesures de spectroscopie optique d'émission et de spectrométrie de masse permettant de caractériser les plasmas en régime hybride PVD/PECVD pertinents pour le dépôt de revêtements multifonctionnels. Les différents aspects liés à l'optimisation du dépôt au travers du contrôle des processus de pulvérisation physique et de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sont étudiés. La croissance de nanoparticules dans la phase gazeuse pouvant émerger selon les conditions opératoires dans ce type de procédé est également abordée.

Le passage à une pulvérisation magnétron est tout d'abord caractérisé en mesurant son effet sur le rendement de pulvérisation obtenu grâce à une nouvelle méthode de mesure que nous avons mise au point pour la pulvérisation par plasma. Bien que les ions participant à la pulvérisation possèdent typiquement moins d'énergie suite à leur accélération dans la gaine du plasma comparativement aux travaux standards réalisés avec des faisceaux d'ions dans des chambres à vide, nous avons noté que le confinement des particules chargées (en particulier les électrons) près de la cible permet tout de même d'augmenter significativement les taux de pulvérisation. La méthode développée pour calculer le rendement de pulvérisation dans les plasmas a ensuite été utilisée pour analyser les effets d'empoisonnement de la cible en régime hybride PVD/PECVD. Dans ces conditions, nous avons démontré l'intérêt majeur de recourir à une injection pulsée du précurseur par rapport à une injection continue habituelle. En particulier, contrairement aux résultats obtenus pour une injection continue, nous avons remarqué que l'injection pulsée d'un précurseur dans les conditions opératoires étudiées ne possède aucun effet significatif sur le rendement de pulvérisation pour des cycles utiles en deçà de 80 %.

Dans un plasma, contrairement aux expériences de pulvérisation sous vide avec les faisceaux d'ions, il est extrêmement difficile de caractériser la distribution en énergie des atomes pulvérisés immédiatement après leur sortie de la cible. De plus, la théorie généralement utilisée pour décrire la physique des interactions ion-matière impliquée dans la pulvérisation n'est valide que pour des énergies supérieures au keV (théorie de Sigmund-Thomson). À des énergies des ions plus basses comme celles utilisées dans la pulvérisation magnétron, l'état des connaissances demeure fractionnaire, en particulier pour la fonction de distribution en énergie des espèces pulvérisées de la cible. Dans ce contexte, nous avons réalisé une analyse détaillée de la fonction de

distribution en énergie des ions au voisinage du substrat par spectrométrie de masse. Dans ces travaux, nous avons d'abord noté une population importante d'ions associés à la pulvérisation de la cible avec des énergies largement supérieures à celles des ions d'argon accélérés dans la même gaine ionique. Afin d'interpréter ce phénomène, nous avons mis au point un modèle cinétique pour les atomes pulvérisés basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann. Le modèle élaboré prend également en compte les phénomènes de thermalisation et d'ionisation des atomes pulvérisés lors de leur transport dans le plasma ainsi que l'élargissement de la distribution en énergie des ions par le champ oscillant de la gaine ionique présente à la surface de l'appareil. De ces travaux, nous avons pu établir que l'énergie de sortie des atomes de la cible peut être décrite par une distribution bi-maxwellienne, chaque distribution étant caractérisée par une énergie moyenne qui dépend des conditions opératoires. Elles sont notamment reliées à des mécanismes de pulvérisation différents, avec des variations distinctes en fonction du flux et de l'énergie des ions incidents.

Finalement, nos travaux ont permis de faire des progrès considérables sur la physique des plasmas poudreux obtenus dans les plasmas rf en régime hybride PVD/PECVD. En particulier, nous avons pu établir des liens entre certaines propriétés fondamentales du plasma, notamment la densité et la température des électrons, la densité d'atomes d'argon dans un niveau métastable, ainsi que les populations des fragments issus de la molécule mère, avec la dynamique de formation et de disparition des nanoparticules. Ceci a pu être réalisé au moyen de mesures de spectroscopie optique d'émission des transitions 2p-1s de l'argon couplées aux prédictions d'un nouveau modèle collisionnel-radiatif pour les plasmas d'argon en présence de précurseurs organosiliciés. Cette étude nous a permis de suivre l'évolution multi-échelle de la température et de la densité électronique avec l'injection pulsée du précurseur (période de 5 s) ainsi qu'avec la formation cyclique de générations de poussières (périodes de plusieurs centaines de secondes). Cette approche permet également de mettre en évidence des variations multi-échelles de la physico-chimie du plasma via son influence sur la fréquence de désexcitation collisionnelle de la population d'atomes d'argon dans un niveau métastable. Plus spécifiquement, l'injection du précurseur induit une diminution de la température électronique ainsi qu'une augmentation de la densité électronique pouvant être corrélées à une augmentation des processus d'ionisation Penning dans la cinétique d'ionisation des particules chargées du plasma. La température des électrons augmente toutefois en conditions de plasmas poudreux afin de compenser, notamment, les pertes électroniques à la surface des nanoparticules. Le comportement opposé est observé pour la densité électronique. Cette

évolution complexe de la population des électrons induit quant à elle une variation importante du degré de dissociation du précurseur. Il fut en effet démontré, en couplant ces valeurs de densité et de température des électrons obtenues avec les prédictions d'une équation de bilan de la molécule mère, que la dissociation par impact électronique est le mécanisme de pertes principal de l'HMDSO dans les conditions opératoires étudiées. Ces résultats ont été vérifiés en comparant le degré de dissociation déterminé uniquement à partir des mesures de spectroscopie optique d'émission avec celui obtenu par des mesures de spectrométrie de masse. Les mesures de spectrométrie de masse ont également été utilisées afin de mettre en évidence le rôle des électrodes et des parois dans ce type de plasmas pour la formation d'hydrocarbures connus comme étant des promoteurs pour la formation de nanoparticules. De plus, la présence d'acétylène et de méthane dans le plasma Ar/HMDSO semble favorisée en conditions de plasmas poudreux, ce qui démontre que leur consommation par les nanoparticules ne représente pas une perte significative pour ces espèces. On observe également une augmentation de leur population relative lors des périodes d'arrêt de l'injection de l'HMDSO, signe que le passage à une injection pulsée joue un rôle crucial dans la dynamique de formation des poussières dans ce type de procédés.

Bien que les conditions opératoires des mesures présentées au Chapitre 3 sur la pulvérisation en milieux réactifs soient similaires à celles présentés au Chapitre 4 sur les plasmas en présence de nanoparticules, une différence majeure peut expliquer le fait que l'on n'observait pas précédemment de nanoparticules dans le plasma. Le réacteur utilisé au Chapitre 4 n'utilise pas de magnétron pour améliorer le taux de pulvérisation mais se sert plutôt d'une forte asymétrie des électrodes pour accentuer l'autopolarisation de la cible et donc l'énergie des ions incidents à sa surface. De plus, le confinement des électrons par le champ magnétique modifie grandement la distribution spatiale des propriétés fondamentales du plasma, un aspect critique pour la formation de poussières. Quand le plasma est confiné près de la cible, le précurseur se retrouve éloigné des zones actives du plasma dû à la configuration de l'injection du mélange de gaz. C'est pourquoi le degré de dissociation de l'HMDSO décrit au Chapitre 3 est plus bas (68 %) que celui présenté au Chapitre 4 (> 90 %). Le gap inter-électrodes étant également plus grand et les parois plus éloignées, le rôle des processus de surface est considérablement réduit. À la lumière des travaux présentés dans cette thèse, ceci limite probablement la formation d'acétylène et de méthane qui, comme nous l'avons mentionné plus haut, jouent des rôles importants dans la cinétique de formation de l'ion négatif C_2H^- , et par conséquent, sur la probabilité de voir apparaître des nanoparticules dans la

phase gazeuse. Pour ces raisons, la meilleure façon de tester le potentiel de l'enceinte PVD/PECVD présentée au Chapitre 3 à produire des poussières sera de couvrir une gamme très étendue de conditions opératoires, (pression, puissance, distance inter-électrodes, etc.) tout en injectant de manière pulsée une quantité suffisante d'HMDSO.

Suite aux travaux présentés dans cette thèse, plusieurs sujets liés au processus de pulvérisation magnétron et à la formation de nanoparticules en régime hybride PVD/PECVD avec injection pulsée d'HMDSO mériteraient d'être explorés avec plus de profondeur :

- En abordant la cinétique de pulvérisation physique dans le plasma magnétron, nous avons considéré que les ions incidents étaient mono-énergétiques avec leur énergie donnée par la différence de potentiel entre le plasma et la surface. Or, comme nous l'avons vu lors de notre étude du transport des espèces pulvérisées, le champ oscillant de la gaine ionique à la surface de la cible doit forcément induire un élargissement de la fonction de distribution en énergie de ces ions. Il serait alors judicieux de comprendre l'effet de ce type d'élargissement, ou de manière plus générale de la déformation de la IEDF près de la cible [89], sur le rendement de pulvérisation et l'énergie de sortie des atomes pulvérisés.
- Le recouvrement partiel ou complet de la cible par des espèces radicalaires et la pulvérisation réactive sont des phénomènes connus. Cependant, l'importance de la réactivité particulière entre les atomes de la cible et les espèces issues du PECVD induit une relation unique pour chaque couple cible-précurseur. Selon cette réactivité, différentes espèces peuvent être formés par les réactions d'adsorption et de recombinaison à la surface de la cible. Pour le cas particulier d'une cible d'argent en contact avec un plasma contenant de l'HMDSO, il pourrait s'avérer important de déterminer la nature des espèces extraites par le dépôt formé sur la cible en élaborant un modèle de surface, surtout dans l'éventualité où des hydrocarbures pouvant favoriser la formation de nanoparticules dans le plasma pourraient être formés.
- Des études ont récemment été entamées afin de caractériser la distribution en taille des nanoparticules et la composition chimique de ces dernières en fonction des paramètres opératoires critiques pour la physico-chimie des plasmas en régime hybride PVD/PECVD, en particulier la puissance appliquée, le débit de l'HMDSO

et la période du pulse de son injection. Ces travaux permettront notamment de mieux identifier les espèces participant à la croissance des nanoparticules en plus de gagner de nouvelles informations quant à leur impact sur l'évolution de la physico-chimie du plasma. Un intérêt particulier se retrouve aussi dans la possibilité d'inclure des espèces métalliques dans la couche extérieure des nanoparticules [90].

- Dans l'éventualité où des nanoparticules sont formées dans la phase gazeuse à partir de l'HMDSO injecté de manière pulsée et pour une pulvérisation magnétron, il sera judicieux de comprendre le rôle du champ magnétique dans les processus de chargement et de transport des poussières. En effet, l'altération de la distribution spatiale des populations d'ions et d'électrons suite au confinement de ces derniers proche de la cible peut fortement affecter l'équilibre des forces agissant sur les nanoparticules chargées.

Bibliographie

- [R1] J. S. Koehler, "Attempt to Design a Strong Solid," *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 2, pp. 547–551, 1970.
- [R2] S. Vepřek and S. Reiprich, "A concept for the design of novel superhard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 268, no. 1–2, pp. 64–71, 1995.
- [R3] S. Vepřek, "The search for novel, superhard materials," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, no. 5, pp. 2401–2420, 1999.
- [R4] D. Dalacu and L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/fluoropolymer nanocomposite films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 3, p. 877, 1999.
- [R5] B. Despax, C. Saulou, P. Raynaud, L. Datas, and M. Mercier-Bonin, "Transmission electron microscopy for elucidating the impact of silver-based treatments (ionic silver versus nanosilver-containing coating) on the model yeast *Saccharomyces cerevisiae*," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175101, Apr. 2011.
- [R6] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-Bonin, "Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 3, pp. S35–S39, Nov. 2009.
- [R7] M. Boswald, M. Girisch, J. Greil, T. Spies, K. Stehr, T. Krall, and J.-P. Guggenbichler, "Antimicrobial activity and biocompatibility of polyurethane and silicone catheters containing low concentrations of Silver: A new perspective in prevention of polymer-associated foreign-body-infections," *Zentralblatt für Bakteriol.*, vol. 283, no. 2, pp. 187–200, Dec. 1995.
- [R8] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2346–53, Oct. 2005.
- [R9] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, no. 1, pp. 177–82, Jul. 2004.
- [R10] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, and A. Wokaun, "Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 15, pp. 2190–2209, 2005.

- [R11] H. Jiang, S. Manolache, A. C. L. Wong, and F. S. Denes, "Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 3, pp. 1411–1422, Aug. 2004.
- [R12] C. Oehr and H. Suhr, "Deposition of Silver Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition," *Appl. Phys. A*, vol. 49, pp. 691–696, 1989.
- [R13] D. Salz, M. Wark, A. Baalman, U. Simon, and N. Jaeger, "Metal clusters in plasma polymer matrices," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 11, pp. 2438–2442, May 2002.
- [R14] B. Despax and P. Raynaud, "Deposition of 'polysiloxane' thin films containing silver particles by an RF asymmetrical discharge," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 2, pp. 127–134, 2007.
- [R15] A. Heilmann, J. Werner, M. Kelly, B. Holloway, and E. Kay, "XPS depth profiles and optical properties of plasma polymer multilayers with embedded metal particles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 115, no. 4, pp. 365–376, 1997.
- [R16] J. Hopwood and F. Qian, "Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 758–765, 1995.
- [R17] J. Berndt, E. Kovačević, I. Stefanović, O. Stepanović, S. H. Hong, L. Boufendi, and J. Winter, "Some Aspects of Reactive Complex Plasmas," *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 49, no. 3, pp. 107–133, Apr. 2009.
- [R18] B. Despax, K. Makasheva, and H. Caquineau, "Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 9, p. 093302, 2012.
- [R19] S. V. Nguyen, "Plasma assisted chemical vapor deposited thin films for microelectronic applications," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 4, no. 5, p. 1159, 1986.
- [R20] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, *Chapter 9 - Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings*. Elsevier, 2010.
- [R21] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 6, p. 2619, 2000.
- [R22] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau, and J. Aubreton, "Reaction rate constant for Ar(P2) metastable atoms with the tetramethylsilane molecule," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 327, no. September, pp. 351–358, 2000.

- [R23] M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C. M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A. B. Sa, G. Sauv e, and M. R. Wertheimer, "Radio frequency or microwave plasma reactors? Factors determining the optimum frequency of operation," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 9, no. 1, p. 8, 1991.
- [R24] C. M. Ferreira and J. Loureiro, "Electron energy distributions and excitation rates in high-frequency argon discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 12, pp. 2471–2483, 1983.
- [R25] A. Grill, *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. Wiley-IEEE Press, 1994.
- [R26] A. von Keudell, I. Kim, A. Consoli, M. Schulze, A. Yanguas-Gil, and J. Benedikt, "The search for growth precursors in reactive plasmas: from nanoparticles to microplasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. S94–S100, 2007.
- [R27] M. R. Alexander, F. J. Jones, and R. D. Short, "Mass Spectral Investigation of the Radio-Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 18, pp. 3614–3619, 1997.
- [R28] M. Ohring, *Materials science of thin films*. Academic Press, 2002.
- [R29] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [R30] C. Steinbr uchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 19, pp. 1960–1962, 1989.
- [R31] J. Bohdanský, J. Roth, and H. L. Bay, "An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 5, pp. 2861–2865, 1980.
- [R32] Y. Yamamura, N. Itoh, and T. Itoh, "Ion Beam Assisted Film Growth," *Beam Modif. Mater.*, vol. 3, 1989.
- [R33] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," *Phys. Rev.*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, 1969.
- [R34] M. Nastasi, J. W. Mayer, and J. K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [R35] M. W. Thompson, "The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold," *Philos. Mag.*, vol. 18, pp. 377–414, 1968.
- [R36] M. Urbassek, "The energy distribution of sputtered particles at low bombarding energies," *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 4, pp. 356–363, 1984.

- [R37] M. Stepanova and S. K. Dew, “Estimates of differential sputtering yields for deposition applications,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, no. 6, p. 2805, 2001.
- [R38] T. Mousel, W. Eckstein, and H. Gnaser, “Energy spectra of sputtered species under sub-keV ion bombardment: Experiments and computer simulations,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 152, no. 1, pp. 36–48, 1999.
- [R39] A. Goehlich, D. Gillmann, and H. F. Döbele, “Angular resolved energy distributions of sputtered atoms at low bombarding energy,” *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 164, pp. 834–839, 2000.
- [R40] Y. Yamamura and M. Ishida, “Monte Carlo simulation of the thermalization of sputtered atoms and reflected atoms in the magnetron sputtering discharge,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 1, p. 101, 1995.
- [R41] W. D. Gill and E. Kay, “Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 36, no. 3, p. 277, 1965.
- [R42] P. V Kashtanov, B. M. Smirnov, and R. Hippler, “Magnetron plasma and nanotechnology,” *Rev. Top. Probl.*, vol. 50, no. 5, pp. 455–488, 2007.
- [R43] L. Maaloul, R. K. Gangwar, S. Morel, and L. Stafford, “Spatially resolved electron density and electron energy distribution function in Ar magnetron plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, no. 6, p. 061310, 2015.
- [R44] J. F. Pierson, D. Wiederkehr, and A. Billard, “Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold,” *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1, pp. 196–205, 2005.
- [R45] S. Berg and T. Nyberg, “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 215–230, 2005.
- [R46] S. J. Choi and M. J. Kushner, “The role of negative ions in the formation of particles in low-pressure plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 853–861, 1993.
- [R47] C. Hollenstein, J.-L. Drier, J. Dutta, L. Sansonnens, and a a Howling, “Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 278–285, Aug. 1994.
- [R48] C. Roth, G. Oberbossel, E. Buitrago, R. Heuberger, and P. Rudolf Von Rohr, “Nanoparticle synthesis and growth in a continuous plasma reactor from organosilicon precursors,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 2, pp. 119–134, 2012.
- [R49] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C.

- North, and J. D. Sherwood, "A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization," *J. Pharm. Sci.*, vol. 91, no. 10, pp. 2103–2109, 2002.
- [R50] R. L. Merlino, *Dusty plasmas and applications in space and industry*, vol. 661, no. 2. 2006.
- [R51] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh, and Y. Watanabe, "Simultaneous in situ measurements of properties of particulates in rf silane plasmas using a polarization-sensitive laser-light-scattering method," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 104–109, 1996.
- [R52] Y. Watanabe, "Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 19, pp. R329–R361, Oct. 2006.
- [R53] Y. Watanabe, "Dust phenomena in processing plasmas," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 39, no. 5A, pp. A59–A72, 1997.
- [R54] X.-Z. Tang and G. Luca Delzanno, "Orbital-motion-limited theory of dust charging and plasma response," *Phys. Plasmas*, vol. 21, no. 2014, p. 123708, 2014.
- [R55] J. G. Laframboise, "Theory of spherical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest," 1966.
- [R56] T. Fukuzawa, M. Shiratani, and Y. Watanabe, "Novel in situ method to detect subnanometer-sized particles in plasmas and its application to particles in helium-diluted silane radio frequency plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 23, pp. 3098–3100, 1994.
- [R57] T. Matsoukas, M. Russell, and M. Smith, "Stochastic charge fluctuations in dusty plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 14, no. 2, p. 624, 1996.
- [R58] C. Cui and J. Goree, "Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 22, no. 2, pp. 151–158, 1994.
- [R59] J. Perrin, P. Molinas-Mata, and P. Belenguer, "Ion drag and plasma-induced thermophoresis on particles in radiofrequency glow discharges," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 2499–2507, 1994.
- [R60] A. Bouchoule and L. Boufendi, "High concentration effects in dusty plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 292–301, 1994.
- [R61] V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier, and A. Plain, "Determination of the electron temperature by optical emission spectroscopy in a 13.56 MHz dusty methane plasma: Influence of the power," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 113305, 2009.

- [R62] K. B. Chai, C. R. Seon, C. W. Chung, N. S. Yoon, and W. Choe, “Correlation between nanoparticle and plasma parameters with particle growth in dusty plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 013312, 2011.
- [R63] H. T. Do, G. Thieme, M. Fröhlich, H. Kersten, and R. Hippler, “Ion Molecule and Dust Particle Formation in Ar/CH₄, Ar/C₂H₂ and Ar/C₃H₆ Radio-frequency Plasmas,” *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 45, no. 5–6, pp. 378–384, 2005.
- [R64] S. Dap, D. Lacroix, R. Hugon, and J. Bougdira, “Retrieving particle size and density from extinction measurement in dusty plasma, Monte Carlo inversion and Ray-tracing comparison,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 128, pp. 18–26, 2013.
- [R65] S. Barbosa, F. R. A. Onofri, L. Couëdel, M. Wozniak, C. Montet, C. Pelcé, C. Arnas, L. Boufendi, E. Kovacevic, J. Berndt, and C. Grisolia, “An introduction to light extinction spectrometry as a diagnostic for dust particle characterisation in dusty plasmas,” *J. Plasma Phys.*, vol. 82, p. 615820403, 2016.
- [R66] L. Boufendi and A. Bouchoule, “Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 262–267, 1994.
- [R67] G. S. Selwyn, J. Singh, and R. S. Bennett, “In situ laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 7, no. 4, pp. 2758–2765, Jul. 1989.
- [R68] K. G. Spears, T. J. Robinson, and R. M. Roth, “Particle Distributions and Laser-Particle Interactions in an RF Discharge of Silane,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 179–187, 1986.
- [R69] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, and M. Dudemaine, “Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon–silane capacitively coupled radio-frequency discharge,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 26, pp. 4301–4303, 2001.
- [R70] G. Wattieaux and L. Boufendi, “Discharge impedance evolution, stray capacitance effect, and correlation with the particles size in a dusty plasma,” *Phys. Plasmas*, vol. 19, no. 3, 2012.
- [R71] M. Henault, G. Wattieaux, T. Lecas, J. P. Renouard, and L. Boufendi, “Electrical method for the measurements of volume averaged electron density and effective coupled power to the plasma bulk,” *Phys. Plasmas*, vol. 23, no. 2, 2016.
- [R72] M. Cavarroc, M. Mikikian, Y. Tessier, and L. Boufendi, “Successive generations of dust in

- complex plasmas: A cyclic phenomenon in the void region,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 4, p. 45001, 2008.
- [R73] a. V. Kharchenko, V. Suendo, and P. Roca i Cabarrocas, “Plasma studies under polymorphous silicon deposition conditions,” *Thin Solid Films*, vol. 427, no. 1–2, pp. 236–240, 2003.
- [R74] E. V Johnson, Y. Djeridane, A. Abramov, and P. Roca i Cabarrocas, “Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD: a signature for nanocrystal dynamics,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, p. 035029, Aug. 2008.
- [R75] M. Mikikian, M. Cavarroc, L. Couédel, Y. Tessier, and L. Boufendi, “Dust particles in low-pressure plasmas: Formation and induced phenomena,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, no. 6, pp. 1273–1282, Jan. 2010.
- [R76] B. Despax, K. Makasheva, and H. Caquineau, “Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, p. 093302, 2012.
- [R77] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H. M. Thomas, G. E. Morfill, A. P. Nefedov, and V. E. Fortov, “Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge : results in the laboratory and under microgravity conditions,” *New J. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 1–12, 2003.
- [R78] G. Praburam and J. Goree, “Experimental observation of very low-frequency macroscopic modes in a dusty plasma,” *Phys. Plasmas*, vol. 3, no. 4, p. 1212, 1996.
- [R79] D. Samsonov and J. Goree, “Particle growth in a sputtering discharge,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, p. 2835, 1999.
- [R80] G. Narasimhan and C. Steinbrüchel, “Analysis of Langmuir probe data: Analytical parametrization, and the importance of the end effect,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 1, pp. 376–378, 2001.
- [R81] M. Moisan and J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels: Application Aux Décharges Haute Fréquence*. EDP Sciences, 2006.
- [R82] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering By Particle Bombardment*. Springer, 2007.
- [R83] L. Maaloul and L. Stafford, “Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 31, no. 6, p. 061306, 2013.

- [R84] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, and R. Asomoza, "Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 239, no. 3–4, pp. 273–278, 2005.
- [R85] R. V. Stuart and G. K. Wehner, "Sputtering Yields at Very Low Bombarding Ion Energies," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 7, pp. 2345–2352, 1962.
- [R86] R. V. Stuart and G. K. Wehner, "Sputtering threshold and displacement energy," vol. 4, no. 8, pp. 409–410, 1960.
- [R87] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, and P. Fayet, "Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 87–94, 2001.
- [R88] M. R. Alexander, F. R. Jones, and R. D. Short, "Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry," *Plasmas Polym.*, vol. 2, no. 4, pp. 277–300, 1997.
- [R89] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, and H. Deutsch, "Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 176, no. 3, pp. 245–252, Jul. 1998.
- [R90] C. Q. Jiao, C. A. DeJoseph, and A. Garscadden, "Ion chemistries in hexamethyldisiloxane," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, no. 5, pp. 1295–1304, 2005.
- [R91] A. Granier, M. Vervloet, K. Aumaille, and C. Vall e, "Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 89–96, 2003.
- [R92] N. E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drost, M. Heuberger, and D. Hegemann, "Densification and hydration of HMDSO plasma polymers," *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, no. 1, pp. 32–41, 2015.
- [R93] G. G. Hess, F. W. Lampe, and L. H. Sommer, "An electron impact study of ionization and dissociation of trimethylsilanes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 23, pp. 5327–5333, 1965.
- [R94] P. Kurunczi, A. Koharian, K. Becker, and K. Martus, "Dissociative Excitation of Tetramethylsilane (TMS) and Hexamethyldisiloxane (HMDSO) by Controlled Electron Impact," *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 36, no. 6, pp. 723–735, 1996.
- [R95] V. Garofano, L. Stafford, B. Despax, R. Clergereaux, and K. Makasheva, "Cyclic evolution

of the electron temperature and density in dusty low-pressure radio frequency plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 183104, 2015.

- [R96] V. M. Donnelly, “Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. R217–R236, Oct. 2004.

Annexe 1 Résultats préliminaires sur l'évolution cyclique de la température et de la densité électroniques dans un plasma poudreux Ar/HMDSO

L'article suivant, publié dans *Applied Physics Letters* (10.1063/1.4935030), rapporte l'évolution de la température et de la densité électroniques avec la formation cyclique de poussières dans un plasma Ar/HMDSO conçu pour le dépôt de couches minces nanocomposites par une méthode hybride PVD/PECVD avec injection pulsée du précurseur [R95]. Une température électronique caractérisant la queue de la EEDF est obtenue en se servant de la méthode TRG-OES [R96] pour laquelle une trace de gaz rares est ajoutée au mélange de gaz afin de multiplier le nombre de raies d'émission observées. La méthode des diagrammes de Boltzmann est également employée afin de déterminer une température électronique pour la région de basse énergie de la EEDF. Il est démontré que l'énergie moyenne des électrons dans le plasma évolue en phase avec la croissance cyclique des poussières. Mes contributions personnelles à cette étude se situent autant à la prise des mesures qu'à l'analyse de ces dernières par la méthode TRG-OES. J'ai également rédigé le premier jet de l'article. Les travaux étaient supervisés par L. Stafford, B. Despax, R. Clergereaux et K. Makasheva.

Cyclic evolution of the electron temperature and density in dusty low-pressure RF plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane

V. Roy-Garofano,¹ L. Stafford,^{1,a)} B. Despax,² R. Clergereaux,² and K. Makasheva^{2,a)}

¹*Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

²*LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse 09, France*

Optical emission spectroscopy was used to analyze the very-low-frequency cyclic evolution of the electron energy and density caused by repetitive formation and lost of dust nanoparticles in argon plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane (HMDSO, $[\text{CH}_3]_6\text{Si}_2\text{O}$). After elaboration of a Boltzmann diagram for Ar high-lying levels and a collisional-radiative model for Ar 2p (Paschen notation) states, temperatures characterizing the low- and high-energy part of the electron population were calculated. Relative electron densities were also estimated from relative line emission intensities. Both temperatures rose when dust occupation increases, and then decreased when dust is lost. The opposite trend was observed for the electron density. Such cyclic behaviors of the electron energy and electron density in HMDSO-containing plasmas is in good agreement with the evolution processes in dusty plasmas, in which the formation of negative ions followed by electron attachment on nanoparticle's surfaces are critical phenomena driving dust growth.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: luc.stafford@umontreal.ca; kremena.makasheva@laplace.univ-tlse.fr

Historically, the presence of dust nanoparticles originating from the precursor in reactive plasmas was undesired since they would contaminate the coating during plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD).^{1,2} Active research was therefore carried out to eliminate these particles. Recently, however, many applications were found for such dusty plasmas.^{3,4} For example, formation of nanoparticles in the plasma can be used to obtain nanocomposite thin films.⁴⁻⁶ Moreover, in hybrid plasma deposition methods combining PECVD and sputtering, nanoparticles can also be composed of the sputtered material.⁷ Such systems thus represent interesting building blocks for the deposition of multifunctional, nanocomposite thin films.⁷⁻¹⁰

The physics of dusty plasmas based on silane, methane, and acetylene precursors is rather well-documented.¹¹⁻¹⁴ In those cases, the growth of dust nanoparticles occurs through successive steps induced by the nucleation through negative ions, followed by a coagulation of clusters, and then surface deposition of neutral and ion fragments. The complete set of phenomena induces rather complex formation and disappearance dynamics of dust nanoparticles which strongly depends on the geometry and operating conditions of the plasma reactor. In recent years, the presence of dust in laboratory plasmas as well as the details of their formation and lost dynamics was found to induce oscillations of the plasma parameters over a wide range of frequencies.^{5,14-20} For example, in Ar-SiH₄ plasmas, the appearance of cyclic signatures in the third harmonic of the RF impedance with frequencies in the kHz range was linked to the gas-phase growth of nanocrystals¹⁶ while those of a few tens of Hz were attributed to the heartbeat of a dust-free region called void.¹⁷ Finally, very-low-frequency plasma oscillations have been observed in RF-PECVD systems in which dust nanoparticles are formed.^{5,15,19,20}

In a recent work,²¹ dust formation and lost cycles with periods in the 100-300 s range were reported during pulsed injection of hexamethyldisiloxane (HMDSO, [CH₃]₆Si₂O) in an axially-asymmetric RF argon discharge. Light scattering measurements (Hg lamp at 546 nm) were used to visualize the presence of dust nanoparticles in the plasma (Fig. 1). In addition to the fast oscillations related to the precursor injection (first half of Fig. 1), a very-low-frequency cycle associated to the formation and disappearance of dust nanoparticles can also be seen (second half of Fig. 1). This periodic phenomenon was found to continue as long as the HMDSO precursor is introduced in the plasma. It was further confirmed that the cyclic evolution of dust nanoparticles in such conditions induces significant change of the plasma characteristics, in particular the floating potential and the spectrally-resolved plasma emission intensities. These two plasma characteristics have opposite

behavior: the floating potential gets more negative whereas the plasma emission increases when dust nanoparticles are present in the plasma.

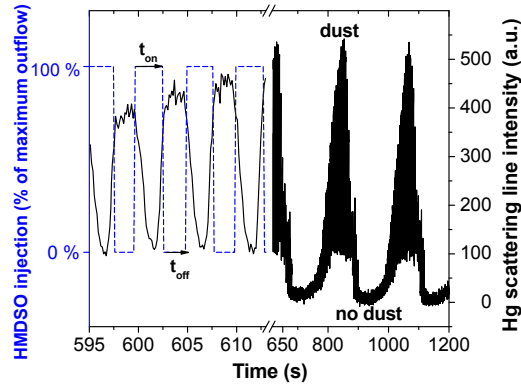


FIG. 1. Time evolution of the injection of the HMDSO precursor (dash-dot) for a duty cycle of 0.56 ($t_{on} = 2.8$ s) and the intensity of the scattered Hg-line at 546 nm (solid line); argon pressure $p = 5.32$ Pa; injected power $P = 30$ W.

In this work, we would like to capitalize on the cyclic formation/disappearance dynamics of dust nanoparticles during pulsed injection of HMDSO to better understand the electron kinetics in such dusty plasmas. Through time-resolved optical emission spectroscopy (OES) measurements, it is found that both the electron energy distribution function (EEDF) and electron density exhibit cyclic behaviors. Tracking these key plasma parameters is crucial to adequately control the nanoparticle size and density, and thus the properties of nanocomposite thin films that can be deposited in such highly reactive plasmas.

The axially-asymmetric RF discharge used in this study has been described in details in previous publications.^{8,21} The RF-driven top electrode (smaller, 10 cm in diameter) was a silver target placed in front of a bottom electrode (larger, 12 cm in diameter) with a gap distance equals to 3.5 cm. The bottom electrode and the walls were grounded. As mentioned above, one of the unique features of the experimental procedure was the pulsed injection of HMDSO with an injection time, t_{on} , and a total period, T ($T = t_{on} + t_{off}$). Effects of the precursor injection time on the dust formation dynamics has been previously discussed:²¹ the very-low-frequency cycle increased with t_{on} for a fixed period. In this work, the argon mass flow rate was fixed to 2.35 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute at standard temperature and pressure). A small amount of rare gases (0.34 SCCM coming from a single bottle with 40% Ne, 20% Ar, 20% Kr and 20% Xe) was also introduced for Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy analysis (TRG-OES).^{22,23} Both Ar and the mixture of rare gases were continuously injected inside the reactor whether the HMDSO injection is on or off. For the HMDSO, the injection time was maintained to 3.5 s with a period of

5 s. All gases were introduced in the plasma reactor using an injection ring.²¹ The pressure in the chamber before HMDSO injection was 5.32 Pa (with Ar and the small amount of rare gases). This value slightly oscillated up to 6.13 Pa due to the pulsed injection of HMDSO. Because of the asymmetric design of the reactor, the applied RF power (30 W) induced a self-bias voltage on the powered electrode between -530 and -590 V (the latter variation was again due to the pulsed injection of HMDSO).

Plasma emission was collected by two optical fibers located 5 mm above the bottom electrode. For lower wavelengths (580-750 nm), measurements were taken with a PRINCETON Acton advanced 2500 A analyzer. For higher wavelengths (700-900 nm), an AVANTES 3048 spectrometer was used. Figure 2 shows a typical emission spectrum. In the first part, the four most intense lines corresponding to argon de-excitation from high-lying Ar levels (above 14.9 eV) were selected. Under optically thin plasma conditions, given the small energy difference between those high-lying states (less than 0.2 eV), an excitation/de-excitation equilibrium by electron collisions can be assumed. This thermal equilibrium assumption implies that radiative de-excitation is negligible compared to collisional ones. For such levels, excitation from the ground, metastable, and resonant states is also neglected. In this context, the four emission lines were used to construct a Boltzmann diagram to determine an excitation temperature.²⁴

In the second part of the spectrum, a total of 25 lines have been selected where only the strongest are indicated in Fig. 2. They correspond to de-excitation of argon, krypton and xenon (2p-to-1s transitions, in Paschen's notation). Inspired by the TRG-OES technique,^{22,23} these lines were used to analyze the electron energy distribution function (EEDF). The TRG-OES method uses a trace of rare gases added to the nominally pure Ar plasma. The selected line intensities only come from the 2p_x levels of the different rare gases. They cover emitting energy levels ranging from 9.7 to 13.5 eV above ground states of argon, krypton and xenon. A collisional-radiative model is here considered to describe the excitation and de-excitation kinetics of the different energy levels using the electron temperature (assuming Maxwellian EEDF) and the density of metastable states as adjustable parameters. The set of cross sections used in the present model was reported in ref.²⁵ All Ar, Kr, and Xe emitting states are mostly populated (99%, as computed from the collisional-radiative model) by electron-impact excitation on the ground levels. In such conditions, the relative emission intensities become solely dependent on the electron temperature. Therefore, by

comparing the measured emission intensities to those predicted by the model, an electron temperature can be deduced.

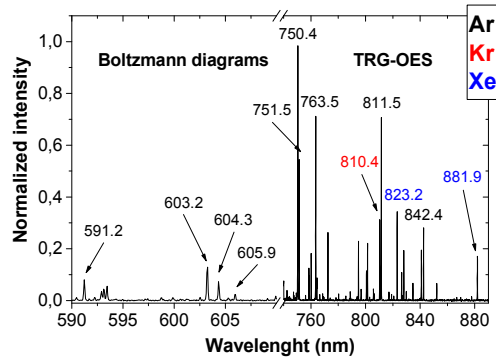


FIG. 2. Emission spectrum of the discharge divided in two wavelengths intervals. The emission spectrum was not corrected for the optical response of the spectrometers. However, emission intensities were corrected during data analysis.

In absence of HMDSO, the excitation temperature obtained from the Boltzmann diagram, $T_{Boltzmann}$, is 0.21 eV, whereas the electron temperature determined from TRG-OES analysis, $T_{TRG-OES}$, is 1.1 eV. From the charged particle balance equation, the electron temperature for nominally pure Ar plasma at 5.32 Pa with a gap between the two electrodes of 3.5 cm can be estimated to 2.6 eV.²⁶ This significant difference reveals a departure from Maxwellian distribution; an expected feature for the plasma examined in this study.^{27,28} It is worth highlighting that the two temperatures determined by OES are not characteristic of the whole EEDF but rather describe specific portions of it. The excitation temperature calculated from the Boltzmann diagrams can be attributed to the low-energy part of the EEDF, *i.e.* typically below 1 eV.²⁸ This is because the energy difference between the selected emitting levels is very small (less than 0.2 eV) and the number density of low-energy electrons in RF plasmas is always than the one of high-energy electrons. In RF discharges, this group of low-energy electrons originates from ionization and oscillates collisionlessly in the RF field, unable to transfer energy gained either from the field or from the oscillating sheaths.²⁸ On the other hand, all Xe, Kr, and Ar levels giving rise to the measured emission lines between 700 and 900 nm are mostly populated by electron-impact excitation on ground states, with energy thresholds ranging from 9.7 to 13.5 eV. The electron temperature calculated by TRG-OES therefore describes the high-energy part of the EEDF, which corresponds to electron energies between 12 and 18 eV.²⁹ Based on this analysis, the EEDF can be divided in three distinct portions, with each of them being described by a different electron

temperature. Similar 3-temperatures EEDFs with comparable values of the various electron temperatures were already reported for RF argon plasmas.²⁸ This is illustrated in Fig. 3 for an effective electron temperature $T_{eff} = 2.6$ eV, *i.e.* an average electron energy of $3/2 T_{eff} = 3.9$ eV. While the low- and high-energy portions of the EEPF are directly given by $T_{Boltzmann}$ and $T_{TRG-OES}$, the mid-energy region cannot be analyzed from the OES analysis. It was therefore extrapolated assuming $3/2 T_{eff} = 3.9$ eV. The depletion of the high-energy tail with respect to Maxwellian distribution presented in Fig. 3 is ascribed to electron energy losses by inelastic collisions (excitation, ionization) with insufficient electron-electron collisions to ensure thermalization.

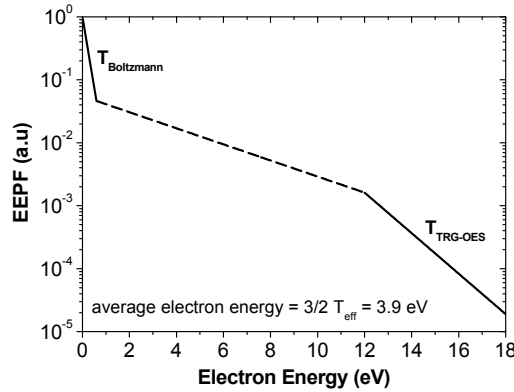


FIG. 3. EEPF of Ar RF plasmas showing 3 separate parts, each of them being described by a Maxwellian-like distribution with its own electron temperature. While the low- and high-energy ranges are given by $T_{Boltzmann}$ and $T_{TRG-OES}$ measurements, the mid-energy region is extrapolated (dashed line) assuming $3/2 T_{eff} = 3.9$ eV.

During pulsed injection of HMDSO in the Ar plasma (with small amount of rare gases), significant changes of the discharge properties are expected. To examine these aspects, the time evolutions of $T_{Boltzmann}$ and $T_{TRG-OES}$ are presented in Fig. 4. These temperatures are shown together with the strongest emission line used in each data set ($I_{603.2\text{ nm}}$ for the Boltzmann diagram and $I_{705.4\text{ nm}}$ for TRG-OES). For clarity, both sets of data were smoothed following the Savitzky-Golay method. In such cases, only the very-low-frequency cycle ascribed to the formation/disappearance of dust nanoparticles with a period of 175 s is visible.²¹ Both temperatures follow the same behavior, with a maximum when the dust concentration in the plasma is higher and a continuous decrease with dust disappearance. As for the absolute values, both temperatures decrease when HMDSO is introduced in the plasma. During dust formation/lost cycles, $T_{Boltzmann}$ varies between 0.16 and 0.20 eV and $T_{TRG-OES}$ between 0.85 and 1.30 eV.

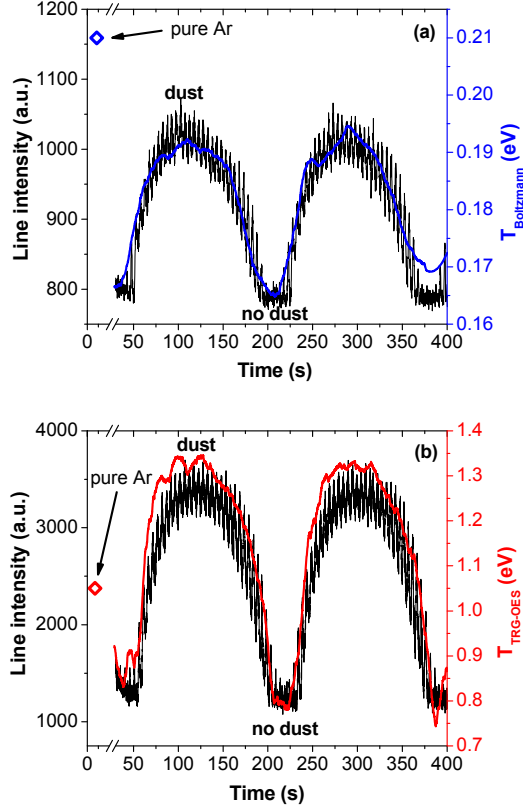


FIG. 4. Very-low-frequency cyclic evolution of (a) the argon line at 603.2 nm and the $T_{Boltzmann}$ and (b) the argon line at 750.4 nm and the $T_{TRG-OES}$. The power was fixed to 30 W, with HMDSO injection time $t_{on} = 3.5$ s over a period of 5 s.

While a good match is observed in Fig. 4 for the time evolution of $I_{603.2\text{ nm}}$, $I_{750.4\text{ nm}}$, $T_{Boltzmann}$, and $T_{TRG-OES}$, it is worth noticing that the line emission intensity, I_{jk} (of a transition from level j to k) generally depends on many plasma parameters, not only on the electron temperature. Assuming that the upper level Ar 2p₁ giving rise to the emission at 750.4 nm is mostly populated by electron-impact excitation on ground state Ar atoms, I_{jk} can be written as:

$$I_{jk} \propto n_e N_{Ar} k_e A_{jk}, \quad (1)$$

where n_e is the electron density, N_{Ar} the argon ground state density, k_e is the rate coefficient for direct excitation of level j , and A_{jk} is the Einstein coefficient for spontaneous emission. The time evolution of the electron density can thus be estimated from the measured absolute line emission intensities assuming an Arrhenius type expression for the reaction rate $k_e \propto \exp(-E_j/T_e)$, where E_j is the energy of the emitting level j (13.5 eV for the Ar 2p₁ level) and T_e is the electron temperature in eV. Figure 5 shows the time evolution of the electron density (normalized to the value in Ar

plasma) obtained from this method by using the T_e values obtained from TRG-OES because they characterize the high-energy portion of the EEDF, which is responsible for the direct electron-impact excitation of the emitting Ar $2p_1$ level. As can be seen in Fig. 5, the electron density first sharply increases following HMDSO injection in the nominally pure Ar plasma and then drops by about two orders of magnitude when dust nanoparticles populate the discharge following a trend opposite to the one of the electron temperatures. Similar behavior was obtained using the krypton line at 810.4 nm.

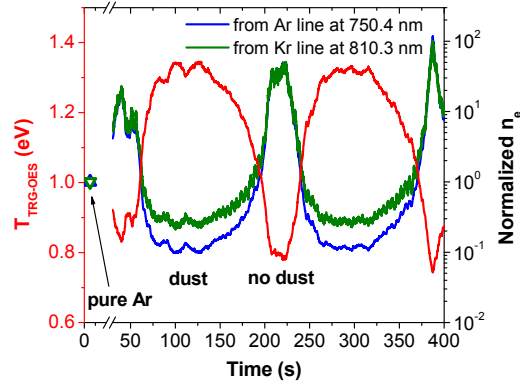


FIG. 5. Time evolution of the electron temperature ($T_{TRG-OES}$) and electron density calculated from Eq. (1). Absolute argon emission line intensity at 750.4 nm was used. For comparison, the electron density determined from the krypton line at 810.4 nm is also shown.

The behaviors presented in Figs. 4 and 5 are consistent with the idea that dust particles behave as sinks for the electrons in the plasma. More specifically, electrons attach to neutral species and very small particles in their nucleation phase, but also to nano- and micro-particles in their coagulation and accretion phases. Electron attachment to particles below a few nanometers is enhanced in plasmas characterized by low electron temperatures, typically below 0.3 eV.^{13,30} The low-energy group of electrons characterized by $T_{Boltzmann}$ reflects such attachment processes, with a cyclic signature correlated to the presence of dust nanoparticles.²⁰ When particles are present in significant amount, a decrease of the electron population is observed. This is followed by an increase of the electron density when nanoparticles are no longer confined in the plasma due to gravity, electrostatic, and ion drag forces. In such dusty plasma conditions, the electron density becomes much smaller than the positive ion density and negative charges are mostly carried by the dust nanoparticles.^{30,31} This behavior is consistent with the idea that the plasma gets more electronegative when dust grow inside the plasma.²¹ As a consequence, a substantial increase of the electric field (related to the average electron energy) is necessary to ensure that electron and

ion losses to the dust nanoparticles are balanced by electron-impact ionization.³⁰⁻³² Since high-energy electrons are the ones ensuring direct electron-impact ionization, the temperature of the high-energy tail must follow the dust formation/disappearance dynamics, as seen in the experiments.

In summary, the present study demonstrates a cyclic evolution of the electron density and of two electron temperatures, $T_{Boltzmann}$ and $T_{TRG-OES}$, in RF Ar plasmas with pulsed injection of HMDSO in correlation with the cyclic formation/disappearance of dust particles. Results for both temperatures show rather low mean values with respect to the ones expected from the charged particle balance equation. Such departure is ascribed to the presence of a 3-temperatures EEDF, with $T_{Boltzmann}$ associated to the low-energy group of electrons (typically below 1 eV) and $T_{TRG-OES}$ linked to the high-energy tail (above 12 eV). While the low-energy group of electrons results from their collisionless oscillations in the RF field, the depletion of high-energy electrons is ascribed to electron energy losses by inelastic collisions. Both temperatures raise when dust occupation increases, and then decrease when dust are lost; the opposite trend is observed for the electron density. The rise of $T_{Boltzmann}$ with the corresponding decrease of the electron density during growth of the nanoparticles is consistent with the attachment of low-energy electrons in the nucleation, agglomeration and accretion phases. As for the increase in $T_{TRG-OES}$ in presence of dust, it reflects the necessity to balance the electron losses.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is financially supported by the Fondation de Coopération Scientifique “Sciences et Technologies pour l’Aéronautique et l’Espace”, RTRA-STAE in France, project 3PCkeys under Contract N°RTRA-STAE/2014/P/3PCKEYS/01. The financial support of the National Science and Engineering Council (NSERC) and of the Direction des Relations Internationales de l’Université de Montréal is also acknowledged.

References

- ¹G. S. Selwyn, J. Singh, and R. S. Bennett, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2758-2765 (1989).
- ²A. Bouchoule and L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 204-213 (1993).
- ³L. Boufendi and A. Bouchoule, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, A211-A218 (2002).
- ⁴U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 113001 (2009).
- ⁵E. V. Johnson, Y. Djeridane, A. Abramov, and P. Roca i Cabarrocas, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 035029 (2008).
- ⁶S. Perret-Tran-Van, K. Makasheva, B. Despax, C. Bonafos, P. E. Coulon, and V. Paillard, *Nanotechnology* **21**, 285605 (2010).
- ⁷E. Kay and M. Hecq, *J. Appl. Phys.* **55**, 370-374 (1984).
- ⁸B. Despax and P. Raynaud, *Plasma Process. Polym.* **4**, 127 (2007).
- ⁹C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-Bonin, *Applied Surface Science*, **256S**, S35-S39 (2009).
- ¹⁰E. Körner, M. H. Aguirre, G. Fortunato, A. Ritter, J. Rühle, and D. Hegemann, *Plasma Proc. Polym.*, **7**, 619-625 (2010).
- ¹¹A. Bouchoule, *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing* (Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- ¹²Ch. Hollenstein, *Plasma Phys. Control. Fusion* **42**, R93-R104 (2000).
- ¹³Y. Watanabe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R329 (2006).
- ¹⁴J. Berndt, E. Kovačević, I. Stefanović, O. Stepanović, S. H. Hong, L. Boufendi, and J. Winter, *Contrib. Plasma Phys.* **49**, 107 (2009).
- ¹⁵J. Berndt, E. Kovačević, V. Selenin, I. Stefanović, and J. Winter, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 18 (2006).
- ¹⁶M. Cavarroc, M. C. Jouanny, K. Radouane, M. Mikikian, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **99**, 064301 (2006).
- ¹⁷M. Mikikian, L. Couédel, M. Cavarroc, Y. Tessier, and L. Boufendi, *New J. Phys.* **9**, 268 (2007).
- ¹⁸J. Pereira, V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier, and A. Plain, *J. Appl. Phys.* **103**, 033301 (2008).
- ¹⁹S. Dap, D. Lacroix, F. Patisson, R. Hugon, L. de Poucques, and J. Bougdira, *New J. Phys.* **12**, 093014 (2010).

- ²⁰V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier, J.-F. Lagrange, H. Tawidian, and M. Mikikian, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41**, 816 (2013).
- ²¹B. Despax, K. Makasheva, and H. Caquineau, *J. Appl. Phys.* **112**, 093302 (2012).
- ²²M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. E* **60**, 6016 (1999).
- ²³V. M. Donnelly, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
- ²⁴M. D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, and A. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).
- ²⁵A. Chingsungnoen, J. I. B. Wilson, V. Amornkitbamrung, C. Thomas, and T. Burinprakhon, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 434 (2007).
- ²⁶M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (Jonh Wiley & Sons, Inc., 2005).
- ²⁷V. A. Godyak and R. B. Piejak, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 996 (1990).
- ²⁸V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 36 (1992).
- ²⁹V. M. Donnelly and M. J. Schabel, *J. Appl. Phys.* **91**, 6288 (2002).
- ³⁰N. Bilik, R. Anthony, B. A. Merritt, E. S. Aydil, and U. R. Kortshagen, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48**, 105204 (2015).
- ³¹P. Belenguer, J.-Ph. Blondeau, M. Toogood, A. Plain, A. Bouchoule, C. Laure, and J.-P. Boeuf, *Phys. Rev. A* **46**, (1992).
- ³²J.-P. Boeuf, P. Belenguer, and T. Hbid, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 407 (1994).

On propose finalement un addendum à la lettre précédemment publiée. La méthode par laquelle les mesures de spectroscopie d'émission optique sont analysées pour obtenir la température et la densité électroniques dans un plasma à couplage capacitif à basse pression, axialement asymétrique, est expliquée. On montre que la méthode TRG-OES est très sensible à la qualité des données acquises et qu'une sélection précise et stable des raies est nécessaire afin de caractériser l'évolution temporelle du plasma.

Dans la lettre, la TRG-OES a été utilisée pour étudier l'évolution de la fonction de distribution d'énergie des électrons dans un plasma poussiéreux à basse pression avec un comportement cyclique lent pour la formation et disparition des nanoparticules. Pour cette approche, un mélange de gaz rares (40 % Ne, 20 % Ar, 20 % Kr et 20 % Xe) est ajouté à un plasma d'argon. Cela multiplie le nombre de raies optiques disponibles pour l'analyse. L'HMDSO est également introduit en utilisant des pulses d'injection sur une période de 5 s. En utilisant les raies d'émission de l'argon, du krypton et du xénon, une température électronique caractérisant les électrons de haute énergie a été obtenue. En outre, en exprimant le taux d'excitation par impact électronique à partir de l'état fondamental d'un niveau d'émission d'argon avec la formule d'Arrhenius et la température électronique obtenue précédemment, il est possible de suivre l'évolution de la densité d'électrons de haute énergie. Plus particulièrement, la température électronique suit une tendance similaire à l'intensité d'émission du plasma: elle est plus faible au début dans le simple plasma Ar/HMDSO et, lorsque les nanoparticules commencent à se développer, elle augmente après l'apparition du mécanisme d'attachement électronique à la surface de ces dernières. La valeur de T_e revient à sa valeur initiale lorsque les poussières sont *pompées* hors de la chambre.

Globalement, dans ces expériences, le temps d'intégration des mesures de spectroscopie était très faible, ce qui a donné de faibles intensités des raies. En effet, la raie la plus forte, celle de l'argon à 750,4 nm, possédait une intensité d'environ 3 000 comptes/s dans des conditions poudreuses, pour un maximum de 60 000 comptes/s pour la caméra CCD utilisée. En conséquence, au cours du cycle de formation et de disparition des poussières, certaines lignes ont été perdues de sorte que la sélection de raies utilisée dans l'analyse par le modèle CR variait au cours de l'expérience. Cette différence est indiquée dans le Tableau 1 pour des spectres typiques obtenus en présence et en absence de poussières. Bien entendu, la perte de toutes les raies du xénon dans les

conditions non-poudreuses modifie l'intervalle d'énergie de l'analyse de la fonction de distribution en énergie des électrons, ce qui est particulièrement critique dans un plasma non-maxwellien tel que celui-ci. Il a également été observé que toutes les raies du krypton pouvaient être perdues pour certaines mesures. Suite à ces remarques, il a été déterminé qu'une nouvelle analyse des mesures par le modèle CR où la sélection de raies est constante pour tous les spectres est nécessaire.

Tableau 1: Exemple de la sélection des raies d'émission des gaz rares utilisée pour l'analyse par le modèle CR en présence et en l'absence de poussières.

En présence de poussières			En l'absence de poussières		
Gaz	Raie d'émission (nm)	Intensité (compte/s, ± 400)	Gaz	Raie d'émission (nm)	Intensité (comptes/s, ± 400)
Ar	750.4	6642	Ar	750.4	2048
	751.5	2927		751.5	992
	763.5	3544		763.5	1284
	794.8	1179		794.8	481
	800.6	524		801.5	556
	801.5	1278			
	842.5	1058			
Kr	758.7	492	Kr	819.0	593
	768.5	428			
Xe	823.2	693			
	828.0	578			

Le graphique du haut de la Figure 5-1 présente la température électronique rapportée dans la lettre [92] en bleu, où, pour chaque spectre, le modèle prend toutes les raies disponibles. Les tirets rouges indiquent la température électronique dans le cas où la sélection de raies est constante pour toute de l'expérience. Le temps d'intégration étant faible, seules 4 raies d'argon se sont avérées observables dans tous les spectres, à savoir celles à 750,4, 751,5, 763,5 et 794,8 nm. Le résultat est plus élevé d'environ 1,5 eV. De plus, un modèle révisé présenté par Boivin *et al.* [93] permet d'inclure le phénomène d'auto-absorption des raies. La ligne verte dans ce graphique correspond à

la valeur de T_e résultant de ce modèle, traitant le même ensemble de données et sélectionnant les mêmes quatre raies d'argon. Les résultats sont très similaires, à l'exception de variations moins importantes entre des conditions de plasma poussiéreux et non-poussiéreux. Il convient de noter qu'à ce stade, la technique TRG-OES n'est plus utilisée car seules les lignes d'argon sont utilisées.

Comme mentionné ci-dessus, une densité d'électrons à haute énergie peut être obtenue en unités arbitraires en utilisant la formule d'Arrhenius pour estimer le taux d'excitation d'un certain niveau 2p. Le second graphique de la Figure 5-1 montre la densité électronique estimée avec la valeur de la température électronique révisée. Comme la valeur de T_e est plus élevée en utilisant uniquement les quatre raies d'argon, la variation de la densité électronique est beaucoup plus faible, même si la variation de la température électronique est légèrement supérieure. Sinon, les comportements demeurent similaires.

Le dernier graphique de la Figure 5-1 montre les résultats du modèle révisé avec de nouvelles données récoltées dans les mêmes conditions qu'aux graphiques du haut. Ces mesures ont par contre été effectuées avec un temps d'intégration plus élevé, ce qui a entraîné une diminution importante des erreurs de sortie. En effet, contrairement à la température électronique présentée précédemment, ces résultats n'ont pas besoin d'être lissés. Il est même possible de voir un second comportement cyclique à une fréquence plus élevée correspondant à la réaction instantanée du plasma à l'injection pulsée de HMDSO. L'autre comportement se déroulant à une échelle de temps supérieure est similaire aux résultats précédents. Les raies étant plus intenses, cela signifie que davantage de raies étaient également disponibles. Les résultats avec quatre raies additionnelles (801,5, 810,4, 811,5 et 840,8 nm) ont donné approximativement le même comportement, séparées de seulement 0,1 eV dans des conditions non-poudreuses.

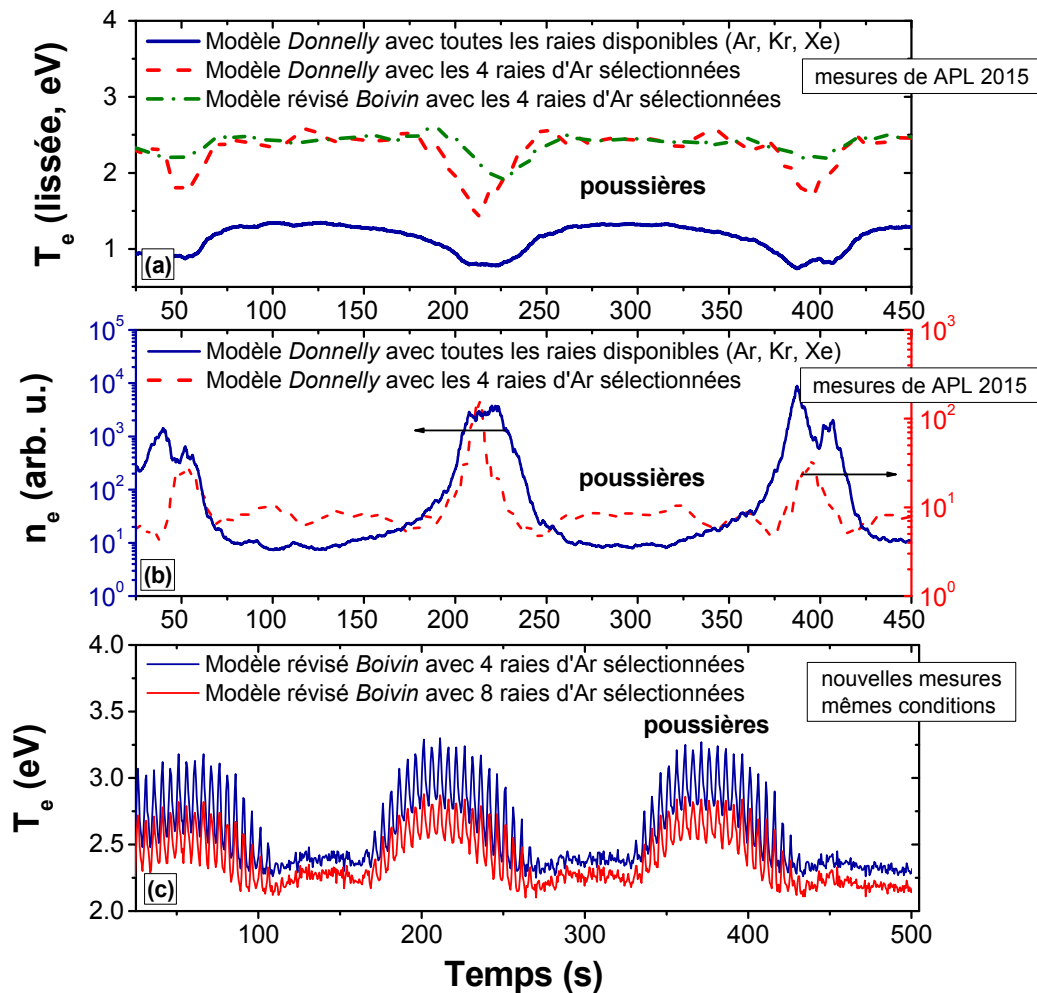


Figure 5-1 : (a) Évolution de la température électronique lissée obtenue par l'analyse des mesures utilisées pour les travaux présentés dans Garofano *et al.* [92] pour différentes sélections de raies, avec le modèle de Donnelly *et al.* [91] et le modèle révisé de Boivin *et al.* [93]; (b) évolution de la densité électronique obtenue pour différentes sélections des raies; (c) évolution de la température électronique obtenue avec de nouvelles mesures, dans les mêmes conditions, avec le modèle révisé et en se servant de 4 et 8 raies d'argon.

Dans cet addendum, l'importance du choix des raies sélectionnées pour l'analyse par la méthode TRG-OES précédemment détaillée a été révélée. La sélection doit avant tout rester constante tout au long de l'expérience. Cela signifie que, dans les présentes conditions, le signal optique de la trace de gaz rares ne peut malheureusement pas être utilisé. L'utilisation d'un modèle révisé avec un nouvel ensemble de données, récoltées avec un temps d'intégration plus élevé, donne des évolutions de la température électronique significativement mieux définie