

Université de Montréal

**Caractérisation d'un plasma radiofréquence d'argon avec
injection pulsée de gaz en vue d'une application au dépôt
de couches minces nanocomposites.**

Par
Thibault Sadek

Groupe de physique des plasmas
Département de physique
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté
en vue de l'obtention du grade de Maître
en Physique
option Plasma-cheminement international

Août 2019

© Thibault SADEK, 2019

Résumé

Les matériaux (nano)composites font partie intégrante de l'industrie de l'aéronautique et de l'espace depuis plus de 50 ans. De nos jours, le concept de matériaux multifonctionnels combinant diverses propriétés pour réaliser des objectifs de performance multiples en un seul et unique système est devenu une exigence pour le développement de surfaces innovantes, et ce, pour une vaste gamme d'applications technologiques. Cependant, pour plusieurs applications, un des principaux verrous est l'obtention de revêtements formés de nanoparticules isolées (non-agrégées) et de petite taille (<10 nm) dispersées de manière contrôlée dans une matrice. Dans ce contexte, une nouvelle méthode de synthèse souple, verte, sécuritaire et industrialisable a récemment été proposée. Celle-ci repose sur un réacteur-injecteur de nanoparticules et permet de synthétiser des nanoparticules à partir de précurseurs organométalliques liquides juste avant de les injecter dans un réacteur de dépôt par plasma en limitant les phénomènes d'agglomération associés à la vaporisation de gouttelettes et en évitant les problèmes de toxicité éventuelle en lien avec la manipulation de nanoparticules avant le dépôt. Cependant, contrairement aux procédés de dépôt par plasma habituels qui s'effectuent la plupart du temps à pression constante, la conception du réacteur-injecteur de nanoparticules implique inévitablement une dynamique temporelle complexe associée à des variations assez brutales de la pression dans le réacteur à plasma. À l'évidence, ces variations temporelles de pressions vont se répercuter sur l'évolution temporelle des propriétés fondamentales du plasma telles que la densité et la température des électrons. Dans ce travail de maîtrise, nous avons eu recours à la spectroscopie optique d'émission couplée aux prédictions de modèles collisionnels-radiatifs pour déterminer des conditions opératoires du réacteur-injecteur dans un plasma rf d'argon minimisant ces variations d'une part, et permettant de mieux comprendre leurs implications sur la température des électrons, d'autre part. Ces travaux serviront ainsi d'effet levier à des études plus complexes en présence de précurseurs et de nanoparticules.

Mots-clés : Plasmas réactifs, Spectroscopie d'émission optique, nanocomposites

Abstract

(Nano) Composite materials have been an integral part of the aeronautics and space industry for more than 50 years. Nowadays, the concept of multifunctional materials combining various properties to achieve multiple performance objectives in a single system has become a prerogative in the development of innovative surfaces for a wide range of technological applications. However, for several applications, one of the main challenges is the production of coatings formed of isolated (non-aggregated) and small (<10 nm) nanoparticles dispersed in a controlled manner in a matrix. In this context, a new flexible, green, safe and scalable method of synthesis has recently been proposed. It is based on a reactor-injector of nanoparticles and can synthesize nanoparticles from liquid organometallic precursors just before injecting them into a plasma deposition reactor by limiting the agglomeration phenomena associated with the vaporization of droplets and by avoiding problems of possible toxicity related to the manipulation of nanoparticles before the deposit. However, unlike conventional plasma deposition processes, which are usually carried out at constant pressure, the design of the reactor-injector of nanoparticles inevitably involves a complex temporal dynamic associated with rather sudden changes in the pressure in the plasma reactor. Obviously, these temporal variations of pressures will affect the temporal evolution of the fundamental properties of the plasma such as the density and the temperature of the electrons. In this master work, we used optical emission spectroscopy coupled with the predictions of collisional-radiative models to determine operating conditions of the reactor-injector in an argon rf plasma minimizing these variations on the one hand, and to better understand their implications on the electron temperature, on the other hand. This work can thus be expected to serve as building blocks for more complex studies in the presence of precursors and nanoparticles.

Keywords: Reactive plasmas, Optical emission spectroscopy, nanocomposites

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Liste des sigles.....	ix
Liste des abréviations.....	x
Remerciements.....	xii
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature.....	7
1/Rappel sur les décharges capacitives.....	7
2/Propriétés fondamentales des décharges capacitives.....	10
2.1/ Valeurs typiques de densité et de température des électrons.....	10
2.2/ Populations d'atomes dans des niveaux excités.....	14
2.3/ Modélisation des décharges capacitives.....	17
3/Effet magnétron.....	21
4/Conclusions et objectifs de recherche.....	26
Chapitre 2 : Montages expérimentaux.....	28
1/Montages.....	28
1.1/ Schéma du réacteur à plasma RF capacitif du LAPLACE.....	28
1.2/ Schéma du réacteur à plasma RF capacitif de l'Université de Montréal.....	29
1.3/ Description du réacteur-injecteur.....	31
2/ Caractérisation optique des plasmas RF.....	32
2.1/ Spectromètres optiques.....	32
2.2/ Détermination de la température d'excitation.....	34
2.3/ Analyse de la température et de la densité des électrons.....	36
Chapitre 3 : Etude de l'injection pulsée en argon pure.....	40
1/ Introduction.....	40

2/ Electrical and optical characterization of a capacitively-coupled RF plasma with a pulsed argon gas injection	42
3/ Analyse des transitions 2p vers 1s de l'argon dans une décharge radiofréquence magnétron soumise à une injection pulsée de gaz	53
Conclusions et perspectives	72
Bibliographie.....	77

Liste des tableaux

Tableau I. Valeurs typiques des paramètres plasma pour des décharges RF capacitives. [14]

11

Tableau II. Liste des processus considérés dans l'équation de bilan des métastables d'argon.

L'étoile mentionne l'état excité. Les sections efficaces des taux de réaction pour chacune d'entre elles sont prise de [22] et [23]..... 20

Liste des figures

Figure 1.	Schéma de principe du réacteur-injecteur. Adapté de [10].....	5
Figure 2.	Schéma d'une décharge capacitive alimentée par un champ RF. [11]	7
Figure 3.	Echelle des fréquences situant la fréquence d'oscillation propre des ions, des électrons et la fréquence du générateur RF.....	8
Figure 4.	Variation axiale de la densité ionique dans un plasma magnétron avec une cible de ZnO à une pression de 3.75mTorr, pour différentes puissances RF. [15]	12
Figure 5.	Valeurs de V_{bias} en fonction de la puissance RF pour trois pressions différentes dans une décharge d'argon : (0,65 Pa, 1,33 Pa et 2,7 Pa). [16].....	13
Figure 6.	Variation de T_e dans un plasma magnétron d'argon à 0.01 mbar pour différentes puissances RF à 4 cm de la cible. Adapté de Nisha et al. [17], Joshy et al. [15].....	14
Figure 7.	a) Influence de la pression sur la densité d'atomes d'argon dans les états résonants (3P_1 , 1P_1) et métastables (3P_2 , 3P_0). b) Influence de la pression sur la densité d'ions positifs d'argon obtenue à partir de mesures de sondes de Langmuir. Les résultats sont présentés pour des cibles de Zn, ZnO et In_2O_3 à 4cm de la cible pour un $V_{\text{bias}}=-115\text{V}$ [11].....	15
Figure 8.	(a) Influence de la tension d'auto-polarisation sur la densité d'atomes métastables d'argon (3P_2 , 3P_0), (b) la température des électrons et (c) la densité de particules chargées obtenues à 4 cm d'une cible de Zn ou de ZnO dans un plasma RF d'argon dont la pression a été réglée à 5mTorr. [11].....	16
Figure 9.	Influence de la pression sur la température électronique moyenne déterminée à partir de mesures de spectroscopie d'absorption. [11].....	18
Figure 10.	a) Structure des lignes de champ magnétique du magnétron balancé (une disposition en cercle des aimants, l'axe des pôles pointant vers le centre). b) Variation spatiale de la densité électronique dans un plasma magnétron en courant continu d'argon avec cible d'Ag. [24]	22
Figure 11.	Profil radial de la densité d'ions positifs pour la pulvérisation d'une cible de ZnO dans Argon à une distance axiale de la cathode de 4 et 21cm avec et sans trace de gaz rare (TRG). [11]	23
Figure 12.	Profil radial de la température électronique dans les conditions de (a) D.J. Field <i>et al.</i> [24] (b) L.Maaloul <i>et al.</i> [11].....	24

Figure 13.	Profil axial de la température effective des électrons obtenus par des mesures de sondes de Langmuir. Les résultats sont présentés pour une cible de ZnO at 5 et 100mTorr. [11]	25
Figure 14.	Évolution temporelle multi-échelle de la température et de la densité des électrons dans un plasma RF d'argon avec une cible d'argent et une injection pulsée d'un précurseur organosilicié. [19]	27
Figure 15.	Schéma du réacteur RF capacitif asymétrique utilisé au laboratoire LAPLACE à Toulouse	29
Figure 16.	Schéma du montage pour le réacteur RF capacitif + magnétron développé à Montréal. [11]	30
Figure 17.	Schéma du réacteur-injecteur avec ses principaux paramètres de contrôle, à savoir, les temps d'ouverture des deux valves t_{in} et t_{out} de même que la fréquence d'ouverture f .	31
Figure 18.	Évolution de la pression induite par les pulses de gaz avec le réacteur-injecteur pour plusieurs fréquences avec $t_{in}=5$ ms et $t_{out}=10$ ms.....	32
Figure 19.	Spectre d'émission d'un plasma RF d'argon de 350 à 825 nm acquis avec le spectromètre VS140 de Toulouse.	33
Figure 20.	Spectre d'argon de 725 à 910nm obtenu avec le spectromètre Avantes 700-900 à Montréal.	34
Figure 21.	Diagramme de Boltzmann observé dans une décharge microondes d'argon neutre (plasma d'onde de surface). L'énergie E des niveaux, exprimée en eV, est repérée par rapport à celle du niveau fondamental. [29]	36
Figure 22.	Mécanismes de peuplement et de dépeuplement des niveaux émetteurs $2p_x$ et métastables $1s_i$ (traités comme un seul niveau) de l'argon. [28]	37
Figure 23.	Graphique comparant les intensités des raies entre le spectre théorique, calculé par le modèle collisionnel radiatif, et le spectre expérimental mesuré par OES. [19].....	38
Figure 24.	Evolution de la déviation standard en fonction de la température électronique, de la densité électronique et de la fréquence de désexcitation collisionnelle des états $1s$ de l'argon. [19]	39

Figure 25. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane dans une condition où les parois du réacteur ne présentent pas de dépôt. 73

Figure 26. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane dans une condition où un dépôt de pentane est présent sur les parois du réacteur. 74

Figure 27. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane + nanoparticules de ZnO..... 75

Figure 28. Evolution de la température électronique en fonction de la pression pour les différentes conditions d'injection de précurseurs 76

Liste des sigles

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

LAPLACE : Laboratoire de Plasmas et Conversion d'Énergie

LCC : Laboratoire de Chimie et de Coordination

UdeM : Université de Montréal

Liste des abréviations

RF : radiofréquence

RI : réacteur injecteur

CC/DC : Courant Continu

CA/AC : Courant Alternatif

TRG : Trace Rare Gases

CR : Collisionnel Radiatif

OES : Optical Emission Spectroscopy / Spectroscopie d'Emission Optique

Remerciements

J'aimerais dans un premier temps remercier les personnes qui m'ont encadrées au cours de ces deux années de maîtrise. Un grand merci à Luc et à Richard qui ont été des encadrants exceptionnels autant sur le plan professionnel que sur le plan humain.

Merci également aux professeurs d'avoir accepté de faire partie du jury de mon mémoire de maîtrise.

Merci également à Danielle, Jean-Sébastien, Véronique et Siavash pour leurs savoirs faire et l'aide qu'ils m'ont apporté sur mon montage, que ce soit pour le modifier ou le réparer. Leur aide fut non négligeable.

Merci aux étudiants et post-doctorants du groupe PPHARE à Montréal et du groupe MPP à Toulouse avec qui j'ai passé des moments magiques et dont les discussions du midi et diverses anecdotes m'ont vendues du rêve.

Merci à Sara et à Laura avec qui j'ai cohabité dans le bureau. Vous êtes des personnes chaleureuses avec qui il fut agréable d'échanger et votre gentillesse m'a beaucoup touché.

Merci à Antoine pour son aide à la compréhension du modèle Collisionnel Radiatif. Ses connaissances et sa maîtrise du sujet m'ont aidé apprivoiser et comprendre un logiciel qui fut une pierre angulaire de mon travail.

Merci avec Guillaume avec qui j'ai collaboré durant ces deux années. Puisses tu garder ton enthousiasme pour chaque instant de ta vie future.

Un merci tout particulier à Pierre avec qui j'ai travaillé durant ma deuxième année de maîtrise. Les conseils que tu m'as donné que ce soit sur le plan professionnel ou personnel m'ont aidé à avancer et finir malgré mes moments de craquages qui auraient pu considérablement nuire à mon travail. En ce qui me concerne, je suis content de t'avoir comme ami.

Pour finir, merci à ma famille qui ont cru en moi en chaque instant, bien je me sois jugé indigne de cette foi qu'ils ont placé en moi.

Introduction

Les nanocomposites sont des matériaux multiphasiques dans lesquels au moins l'une des phases possède une dimension de l'ordre du nanomètre (moins de 100 nm). Ceci inclut les hétérostructures formées d'alternance de couches minces de dimensions nanométriques, les composites nanofilamentaires composés d'une matrice chargée en filaments ou en tubes de tailles nanométriques, ainsi que les composites nanoparticulaires formés d'une matrice chargée en nanoparticules. Plus largement, les nanocomposites incluent également les matériaux nanoporeux, les colloïdes, les gels et les polymères multimonomères. Dans tous les cas, l'objectif est d'utiliser et d'assembler des éléments nanométriques pour concevoir de nouveaux matériaux munis de propriétés physiques et chimiques améliorées. De nos jours, on retrouve les nanocomposites sous forme de matériaux massifs ou encore de couches minces dans une vaste gamme d'applications, incluant les transports, la microélectronique, l'optique, les télécommunications, la production et la conversion de l'énergie, des revêtements protecteurs, ainsi que le domaine médical et environnemental. Par exemple, plusieurs compagnies remplacent certaines pièces automobiles en acier par des nanocomposites plus légers ; ceci permet de diminuer la consommation des véhicules et donc de réduire leur impact environnemental.

Les propriétés mécaniques, électriques, optiques, électrochimiques ou catalytiques des nanocomposites sont en grande partie définies par la nature de la matrice céramique, métallique ou polymère mais également par la nature, la taille, la forme, la fraction volumique et la distance de séparation des inclusions nanométriques (particules, filaments, tubes) [1]. Afin de synthétiser des nanocomposites aux propriétés micro et macroscopiques finement contrôlées selon l'application envisagée, il est néanmoins crucial de maîtriser l'ensemble des facteurs physiques et chimiques mis en jeu au cours de leur synthèse. Dans le cas des couches minces nanocomposites, parmi les différentes méthodes de synthèse abordées dans la littérature scientifique, celles assistées par plasmas s'avèrent particulièrement attrayantes pour plusieurs applications. De manière générale, ces procédés assistés par plasma peuvent être classés en quatre catégories.

Dans un premier temps, les procédés en une étape reposent sur la décomposition d'un précurseur chimique dans un plasma hors équilibre thermodynamique (milieu faiblement ionisé dans lequel la température des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions et des neutres). On parle alors de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*, PECVD). Par exemple, un précurseur organométallique injecté dans un plasma à basse pression peut se déposer dans des conditions opératoires judicieusement choisies en deux phases, à savoir des nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice polymère [2]. Cependant, cette méthode n'est pas très flexible : en effet, le précurseur doit être suffisamment volatile pour son injection dans un procédé de dépôt par plasma et stable durant son stockage, sa manipulation et son utilisation. De plus, cette méthode est peu versatile dans la mesure où la structure de la couche nanocomposite pouvant être obtenue est directement reliée à la nature et la structure du précurseur.

Dans un deuxième temps, les procédés multi-étapes consistent à combiner plusieurs mécanismes physiques et chimiques. Ceci comprend le couplage de plusieurs procédés physiques tels que l'évaporation, la pulvérisation ou l'ablation laser de cibles solides. Par exemple, en ayant recours à deux cibles de pulvérisation dans un plasma d'argon et d'azote, il est possible de déposer des couches nanocomposites formées de nanocristaux de TiN imbriqués dans une matrice de SiN amorphe [3]. Ces revêtements présentent des propriétés mécaniques, tribologiques, optiques et électroniques très intéressantes pour plusieurs applications, notamment dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatial. Les procédés physiques peuvent aussi être combinés à un processus de dépôt chimique en phase gazeuse comme le PECVD. Par exemple, en ayant recours à la pulvérisation d'une cible d'argent dans un plasma d'argon à basse pression et d'un précurseur organosilicié pour le PECVD, il est possible de déposer des revêtements biocides formés de nanoparticules d'argent imbriquées dans une matrice de SiOCH [4].

Les précurseurs utilisés pour le PECVD peuvent également donner lieu, dans certaines conditions opératoires, à la formation de nanoparticules en phase gazeuse via des phénomènes de recombinaison des fragments dans le plasma ou encore à la surface des parois ou des électrodes du réacteur à plasma. Dans ces plasmas dits « poussiéreux » ou encore « poudreux »,

le type, la taille et la structure des nanoparticules sont directement imposés par les conditions opératoires du plasma (pression du gaz, dimensions du réacteur à plasma, densité de puissance électrique injectée dans le plasma, etc.). Cependant, ces procédés basés exclusivement sur le PECVD permettent uniquement la synthèse de couches minces nanocomposites formées de nanoparticules imbriquées dans une matrice de même composition chimique (mais possiblement de structure cristalline différente). À titre d'exemple, on note les couches de silicium amorphe avec des inclusions de nanocristaux de silicium dans les plasmas de silane [5] ainsi que les couches de carbone amorphe contenant des nanograins de graphite dans les plasmas d'hydrocarbures [6].

Finalement, afin d'obtenir une meilleure souplesse au niveau des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules et de la matrice, certains auteurs ont proposé de réaliser la synthèse *ex situ* des nanoparticules et de coupler cette synthèse à un procédé physique ou chimique pour le dépôt de la matrice. Or, l'utilisation de nanoparticules préformées s'avère très avantageuse dans la mesure où plusieurs types de nanocomposites formés de nanoparticules *a priori* mono-disperses peuvent être synthétisés. À ce sujet, l'une des méthodes proposées dans la littérature consiste à préparer une suspension colloïdale, c'est-à-dire une suspension de nanoparticules dispersées dans un liquide de manière à former deux phases séparées. Cette suspension peut ensuite être injectée dans un plasma en ayant recours, par exemple, à un nébuliseur permettant de former un aérosol. Cette méthode a principalement été utilisée dans les décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. Par exemple, Fanelli *et al.* [7] ont eu recours à un aérosol formé de nanoparticules de ZnO et d'un précurseur organique pour déposer des couches minces nanocomposites super hydrophobes munies de nanoparticules de ZnO imbriquées dans une matrice organique. De manière similaire, Profili *et al.* ont déposé des couches minces nanocomposites ZnO-SiO₂ sur du bois afin d'y apporter une protection simultanée contre la moisissure, les rayons UV et l'eau [8]. Cependant, lorsque les nanoparticules sont injectées dans un réacteur par nébulisation d'une solution colloïdale, plusieurs auteurs ont noté une agglomération importante des nanoparticules en phase gazeuse liée à des effets d'auto-assemblage [9]. Ainsi, la taille moyenne des nanoparticules imbriquées dans la couche mince nanocomposite devient largement supérieure à celle dans la suspension, ce qui peut s'avérer problématique pour certaines applications.

Au sein de cette famille de procédés « hybrides » couplant la synthèse *ex situ* de nanoparticules et le PECVD pour le dépôt de la matrice, une nouvelle méthode a récemment été brevetée par les chercheurs du LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion de l'Énergie) et du LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) à Toulouse en France [10]. Celle-ci repose sur un réacteur-injecteur pour former des nanoparticules par hydrolyse de précurseurs organométalliques. Lorsque couplée à un réacteur à plasma pour le PECVD, les études récentes ont montré qu'il était possible de déposer des revêtements formés de nanoparticules isolées (non-agrégées) et de petite taille (<10 nm) dispersées de manière homogène dans une matrice. Comme le montre la Figure 1, le réacteur-injecteur fonctionne en deux temps. Plus particulièrement, un précurseur (par exemple le dicyclohexylzinc) est d'abord dissous dans un solvant (par exemple le pentane). Cette phase réactive liquide est ensuite transportée par un gaz vecteur (par exemple l'argon) dans la première chambre du réacteur-injecteur. Suite à l'ouverture de la valve entre la première et la deuxième chambre, ces réactifs sont mélangés à un second réactif (par exemple de l'eau) transporté par un gaz vecteur (par exemple l'argon). Pour l'hydrolyse de précurseurs organométalliques, cette réaction donne lieu à des nanoparticules d'oxydes métalliques (par exemple du ZnO) qui pourront être transportées vers le plasma lors de l'ouverture de la valve en dessous de la chambre de réaction. Les nanoparticules de même que le solvant sont ainsi injectés dans le plasma sous la forme d'un pulse de gaz dont la durée et la fréquence sont dictées par la cinétique de la réaction d'hydrolyse et par la fréquence d'ouverture des deux valves.

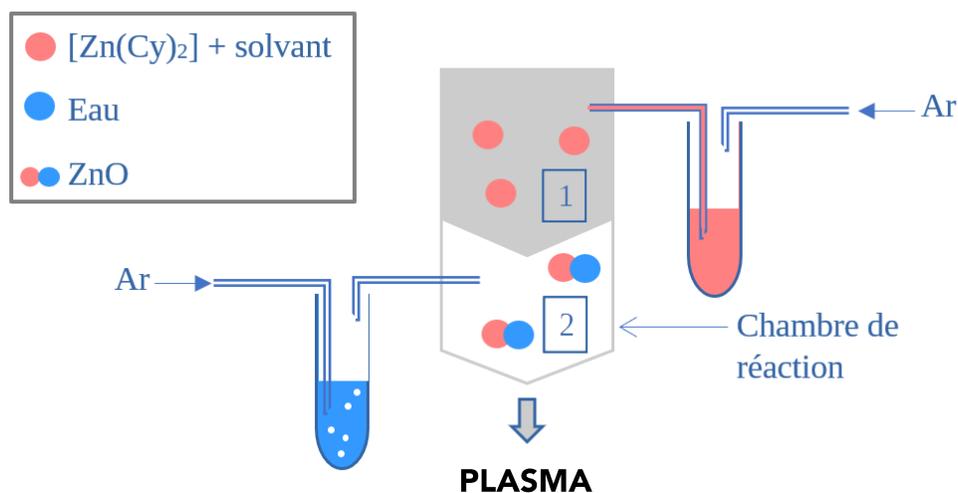


Figure 1. Schéma de principe du réacteur-injecteur. Adapté de [10].

Ainsi, contrairement aux procédés de dépôt par plasma habituels qui s'effectuent la plupart du temps à pression constante, la conception du réacteur-injecteur de nanoparticules avec ses deux chambres implique inévitablement une dynamique temporelle complexe associée à des variations assez brutales de la pression dans le réacteur à plasma. À l'évidence, ces variations temporelles de pressions vont se répercuter sur l'évolution temporelle des propriétés fondamentales du plasma telles que la densité et la température des électrons. De manière similaire, ces variations temporelles des propriétés fondamentales du plasma sont susceptibles de jouer des rôles importants sur la cinétique de dissociation du précurseur destiné au dépôt de la matrice par PECVD, sur la dynamique de transport des nanoparticules dans le plasma, sur l'interaction plasma-substrat au cours du dépôt, et par conséquent, sur l'évolution des propriétés physiques et chimiques des couches minces nanocomposites pouvant être obtenues dans ce type de procédés.

C'est dans l'optique d'améliorer notre savoir et notre savoir-faire dans le domaine des plasmas à pression réduite avec injection pulsée de gaz, de précurseurs pour le PECVD et de nanoparticules pour le dépôt de couches minces nanocomposites que s'oriente ce travail de recherche. Plus particulièrement, nos travaux visent à réaliser une étude fondamentale de pointe

de la température et de la densité des électrons dans les plasmas d'argon avec injection pulsée d'argon sur une gamme étendue de conditions opératoires pertinentes pour le dépôt de couches minces nanocomposites avec le réacteur-injecteur. Ces travaux devraient agir comme effet levier à des études plus exhaustives en présence de précurseurs et de nanoparticules.

Ce travail comporte plusieurs parties. Dans un premier chapitre, nous présenterons une revue de la littérature scientifique sur la physique des plasmas d'argon à pression réduite, particulièrement les décharges capacitatives produites par des champs électriques radiofréquence. Dans un deuxième chapitre, nous discuterons des montages expérimentaux et des outils de diagnostics basés sur la spectroscopie optique d'émission que nous avons mis au point dans ce travail. Dans un troisième chapitre, nous nous focaliserons sur les mesures et analyses réalisées dans le cadre de cette maîtrise bi-diplômante entre le LAPLACE de l'Université Paul Sabatier à Toulouse et le Département de Physique de l'Université de Montréal. Finalement, nous allons conclure et présenter quelques perspectives s'inscrivant dans la suite de ce travail.

Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature

1/Rappel sur les décharges capacitives

De manière générale, il existe plusieurs manières de produire des plasmas à pression réduite destinés au dépôt de couches minces. La plus simple consiste à appliquer une différence de potentiel en courant continu (CC) ou en courant alternatif (CA) entre deux électrodes métalliques séparées par un gap gazeux comme le montre la Figure 2. Dans ce régime pour lequel le couplage de l'énergie électrique vers le plasma s'effectue de manière capacitive, les particules chargées peuvent être produites par des phénomènes de multiplication électronique impliquant des collisions électroniques ionisantes dans la phase gazeuse et par bombardement des électrodes par des espèces de hautes énergies (par exemple des ions, des électrons, des espèces excitées et des photons) conduisant à de l'émission d'électrons secondaires.

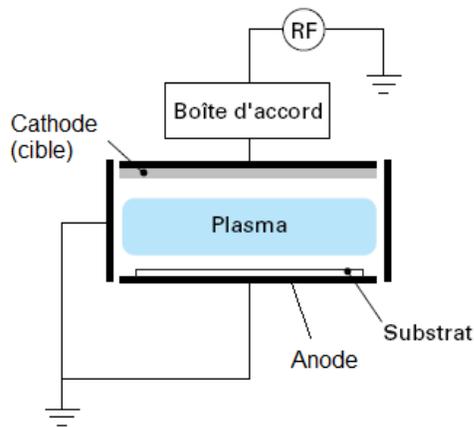


Figure 2. Schéma d'une décharge capacitive alimentée par un champ RF. [11]

Lorsque le plasma est utilisé pour la pulvérisation, la cible à pulvériser est placée sur la cathode tandis que le substrat sur lequel on désire faire le dépôt est placé sur l'anode. Pour la pulvérisation de métaux, la cathode est souvent alimentée par une tension CC donnant lieu à une structure de plasma à plusieurs zones similaire à celle des tubes fluorescents utilisés pour

l'éclairage [12]. Pour la pulvérisation de matériaux moins bons conducteurs ou isolants, ou encore dans les plasmas réactifs donnant lieu à des dépôts faiblement conducteurs ou isolants à la surface des électrodes, la cathode est reliée à une alimentation CA, plus spécifiquement à 13.56 MHz. On parle alors de plasmas radiofréquences ou simplement de plasmas RF.

Une des caractéristiques des décharges CC est évidemment son indépendance en temps d'un point de vue macroscopique (plasma stationnaire). Au contraire, lorsque les particules chargées deviennent soumises à des champs électriques oscillants de pulsation ω , il apparaît alors certaines notions de temps associées à leur mouvement oscillatoire. En particulier, si la pulsation ω est plus grande que la pulsation d'oscillation propre (fréquence plasma) d'une espèce donnée (*Equation 1*),

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad \text{Equation 1}$$

cette dernière ne percevra plus les variations temporelles de l'intensité du champ électrique et pourra donc être considérée immobile dans le champ électrique oscillant. Les fréquences d'oscillation propre des ions et des électrons étant différentes de par leur dépendance en masse dans un plasma macroscopiquement neutre où $n_e = n_i$ (*Equation 1*), il existera ainsi une gamme de fréquences pour lesquelles les électrons répondront au champ électrique instantané tandis que les ions pourront être considérés immobiles. C'est le cas des plasmas RF à pression réduite pour lesquels les fréquences d'oscillation propre des ions et des électrons sont typiquement de 3,3 MHz et de 900 MHz, respectivement (*Figure 1.1.1.3*).

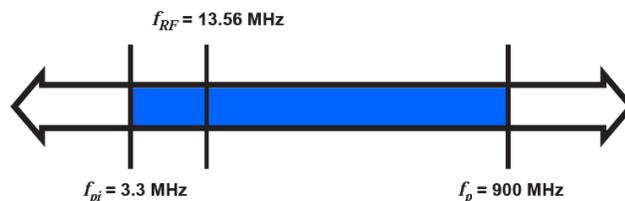


Figure 3. Echelle des fréquences situant la fréquence d'oscillation propre des ions, des électrons et la fréquence du générateur RF

Par ailleurs, dans le cas d'un champ électrique oscillant, l'énergie cinétique acquise par les particules chargées dans leur mouvement oscillatoire est *à priori* nulle en moyenne sur une période. En effet, pendant une demi-période, le travail se fait dans une direction et, durant la demi-période suivante, dans la direction opposée. Cependant, si le mouvement oscillatoire de la particule chargée est interrompu par une collision avant la fin de la période, l'énergie correspondante prise au champ électrique lui sera acquise. Dans l'hypothèse d'un plasma froid pour lequel la vitesse des particules chargées due au champ électrique oscillant d'amplitude E_0 est largement supérieure à celle due à leur agitation thermique, on peut montrer que la puissance prise au champ électrique sur une période (puissance moyenne) par particule chargée est donnée par l'*Equation 2*,

$$\theta_i = \frac{e^2}{2m_i} \frac{v_i}{v_i^2 + \omega^2} E_0^2 \quad \theta_e = \frac{e^2}{2m_e} \frac{v_e}{v_e^2 + \omega^2} E_0^2 \quad \text{Equation 2}$$

où v_i est la fréquence totale de collisions pour les ions (essentiellement des collisions ions-neutres dans les plasmas faiblement ionisés) et v_e est la fréquence totale de collisions pour les électrons (essentiellement des collisions électrons-neutres dans les plasmas faiblement ionisés). On peut noter que la puissance absorbée par les particules chargées du champ électrique oscillant (*Equation 2*) dépend de façon inversement proportionnelle à la masse des particules, d'où le fait habituel de négliger, dans le bilan de puissance des plasmas RF, la puissance transférée aux ions. On note également que pour ω constant, θ_e passe par un maximum pour $v_e = \omega$: c'est dans ce cas que le transfert de puissance vers les électrons est le plus efficace. Dans un plasma d'argon à 5 mTorr avec une température des neutres de 300 K et des électrons de 4 eV, on a typiquement $v_e = 15$ MHz, ce qui est comparable à la fréquence typique des plasmas RF (13.56 MHz). Ainsi, lorsque $v_e \sim \omega$, peu (une ou aucune) de collisions élastiques ou inélastiques peuvent survenir pendant une période du champ électrique oscillant. Les propriétés du plasma deviennent alors tributaires de la valeur moyenne de l'amplitude du champ électrique oscillant et ne varient donc pas en fonction du temps (plasma stationnaire).

Dans les décharges en courant continu, les ions sont naturellement accélérés dans la gaine ionique au voisinage de la cathode. C'est cette tension d'accélération, $\phi_0 - \phi_p$, où ϕ_0 est la tension appliquée et ϕ_p est le potentiel du plasma, qui dicte l'énergie des ions incidents sur la cathode. Selon les conditions opératoires, ces ions peuvent provoquer le déplacement ou l'éjection des atomes de la cathode (régime de basse énergie) ou encore s'implanter dans la cible (régime de haute énergie). Dans le cas des plasmas RF, la tension appliquée change évidemment de polarité à chaque demi-cycle. Les électrons étant très mobiles, ils réagissent instantanément aux fluctuations du champ RF. Les ions étant au contraire plus massifs et donc moins mobiles, ils ne répondent qu'au champ électrique moyen. Comme aucun courant CC ne peut être collecté par la cathode dans les plasmas RF, il y a naturellement apparition d'un champ électrique permettant de repousser une partie des électrons et d'attirer les ions de manière à maintenir le courant total (électronique plus ionique) nul. C'est cette tension CC ainsi générée, communément appelée tension d'auto-polarisation, qui assurera l'accélération des ions positifs vers la cathode et engendrera ainsi les phénomènes de déplacement, de pulvérisation et/ou d'implantation [13].

2/Propriétés fondamentales des décharges capacitives

2.1/ Valeurs typiques de densité et de température des électrons

La détermination des propriétés fondamentales des décharges capacitives produites par des champs électriques RF constitue un élément crucial non seulement pour l'étude fondamentale de ces plasmas, mais aussi pour le contrôle des procédés basés sur ce type de plasmas. Dans les plasmas non réactifs comme l'argon, les principaux paramètres d'intérêt sont la densité des électrons, n_e , ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons. Dans le cas de fonctions de distribution en énergie de type Maxwell-Boltzmann, on parle alors de température des électrons, T_e . Selon les conditions opératoires du plasma, en particulier la géométrie du réacteur, la forme et la taille des électrodes, la forme et l'amplitude du signal électrique, la nature et la pression du gaz, ainsi que la présence ou non d'un champ magnétique de confinement, des variations importantes de ces paramètres peuvent être observées. Le *Tableau 1* présente quelques valeurs typiques sur une gamme étendue de conditions opératoires.

Par exemple, dans les décharges capacitatives à basse pression utilisées pour le dépôt de couches minces, les valeurs de T_e peuvent varier de 1 à 10 eV avec des densités de particules chargées maximales autour de 10^{11} cm^{-3} . Dans les configurations de cathode creuse, les densités de particules chargées peuvent être plus élevées.

Physics	Pressure (mbar)	n_e (cm^{-3})	T_e (eV)	Bias	Application
Rf capacitive					
low pressure	10^{-3} – 10^{-1}	10^{11}	1–10	Yes	Processing, sputtering
moderate pressure	10^{-1} –10	10^{11}	1–10	No	Processing, deposition
hollow cathode	1	10^{12}	0.1	No	Processing, radiation
magnetron	10^{-3}			Yes	Sputtering

Tableau I. Valeurs typiques des paramètres plasma pour des décharges RF capacitatives en argon. [14]

La puissance électrique injectée dans le plasma représente l'un des principaux paramètres gouvernant l'évolution des propriétés fondamentales des décharges capacitatives. Par exemple, la figure 4 illustre des mesures de densités de particules chargées dans un plasma RF d'argon utilisé pour la pulvérisation d'une cible de ZnO en fonction de la distance par rapport à la cathode pour plusieurs valeurs de puissance entre 75 et 200 W [15]. Pour toutes les positions étudiées, position axiale par rapport à la cathode, les auteurs notent une augmentation de la densité d'ions (et donc d'électrons en admettant la neutralité macroscopique) avec la puissance RF. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs sur une vaste gamme de conditions opératoires.

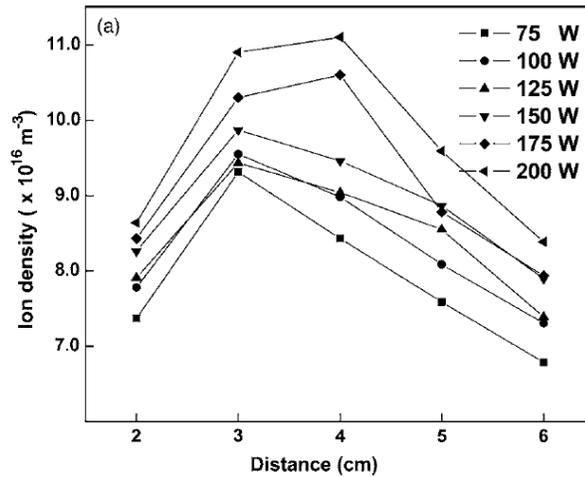


Figure 4. Variation axiale de la densité ionique dans un plasma magnétron avec une cible de ZnO à une pression de 3.75mTorr, pour différentes puissances RF. [15]

Il est toutefois important de noter qu'une augmentation de la puissance RF injectée dans les décharges capacitatives s'accompagne nécessairement par une augmentation de la tension d'auto-polarisation au voisinage de la cible. Un exemple est illustré à la figure 5 à partir des mesures de Jouan et Lemperiere [16]. Ainsi, dans les décharges capacitatives, le flux d'ions (associé à la variation de la densité de particules chargées) et l'énergie des ions incidents sur la cathode (associée à la variation de la tension d'auto-polarisation) ne peuvent être contrôlés de manière indépendante.

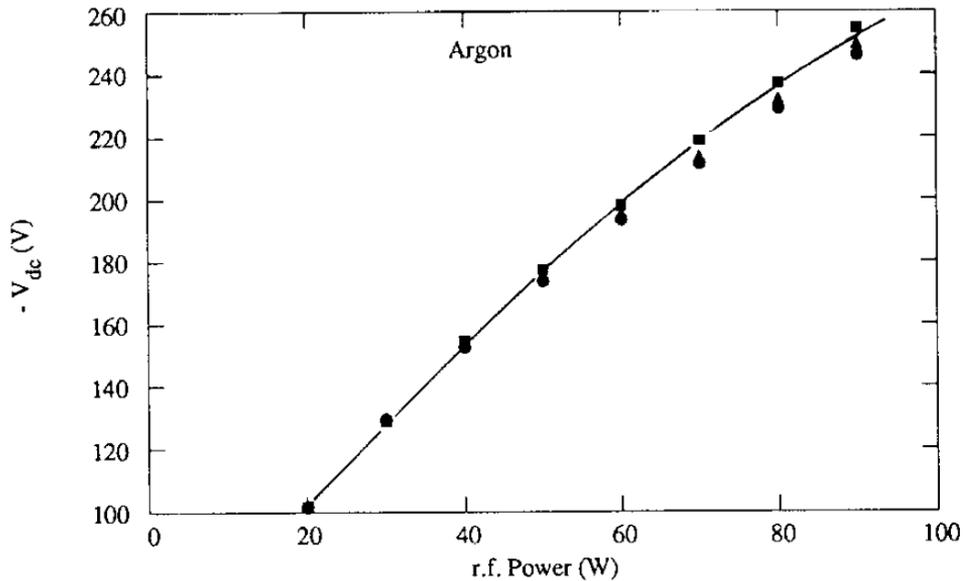


Figure 5. Valeurs de V_{bias} en fonction de la puissance RF pour trois pressions différentes dans une décharge d'argon : (0,65 Pa, 1,33 Pa et 2,7 Pa). [16]

Pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions que celles de la figure 4, la figure 6 montre l'influence de la puissance sur la température des électrons telle qu'obtenue par Joshy *et al.* au cours de la pulvérisation d'une cible de ZnO dans un plasma RF d'argon [15]. Entre 75 et 200 W, les auteurs notent une augmentation de la température des électrons par environ un facteur 2. Pour fins de comparaison, nous avons aussi tracé les résultats de Nisha *et al.* [17] obtenus au cours de la pulvérisation de cibles de cuivre et d'aluminium. Dans ce cas, on note plutôt une diminution de la température des électrons avec l'augmentation de la puissance RF. De ces résultats, on note que le comportement de T_e dans les plasmas RF peut être directement relié à la présence ou non d'espèces pulvérisées. En particulier, si les atomes pulvérisés possèdent une énergie d'ionisation inférieure à celle des atomes d'argon, on observe généralement une diminution de T_e [18].

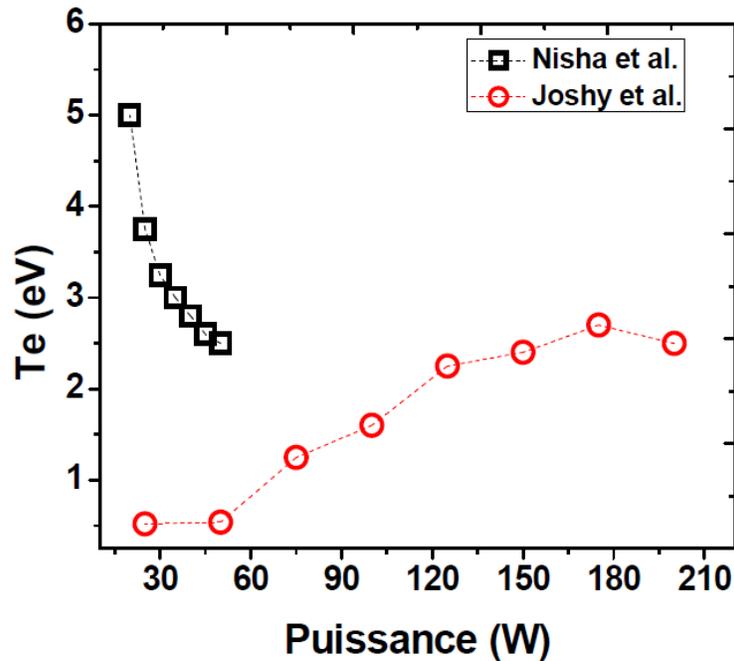


Figure 6. Variation de T_e dans un plasma magnétron d'argon à 0.01 mbar pour différentes puissances RF à 4 cm de la cible. Adapté de Nisha et al. [17], Joshy et al. [15]

2.2/ Populations d'atomes dans des niveaux excités

En plus des particules chargées, les atomes dans des niveaux excités peuvent également représenter un réservoir d'énergie important pour les plasmas RF. En particulier, dans les plasmas d'argon, il existe 4 niveaux situés à plus de 11 eV au-dessus du niveau fondamental. 2 de ses niveaux sont résonnants (3P_1 et 1P_1) dans la notation du couplage LS, $1s_4$ et $1s_2$ pour la notation de Paschen) et deux autres sont métastables (3P_2 et 3P_0) dans la notation du couplage LS, $1s_5$ et $1s_3$ pour la notation de Paschen). Pour illustrer l'importance de ces espèces, la figure 7.a présente l'influence de la pression du gaz sur la population de ces niveaux excités dans un plasma RF d'argon avec une cible de Zn. À titre de comparaison, les mesures de densités de particules chargées sur ces mêmes conditions opératoires sont présentées à la figure 7.b.

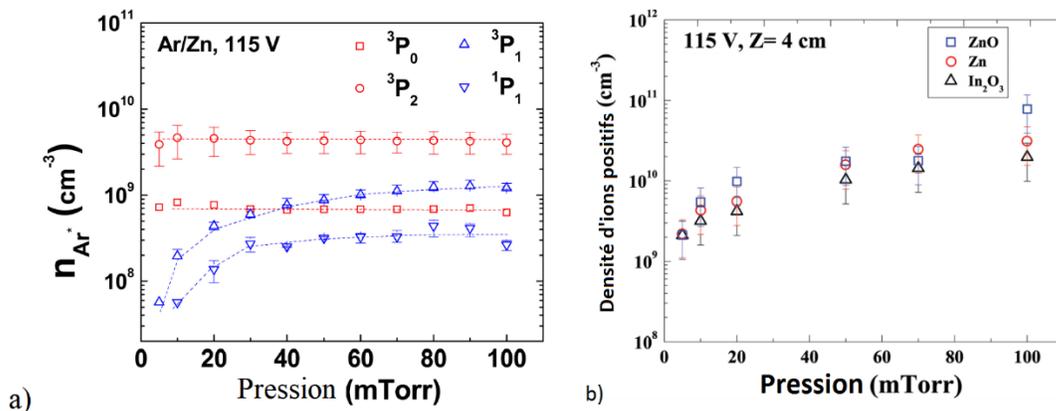


Figure 7. a) Influence de la pression sur la densité d’atomes d’argon dans les états résonants (3P_1 , 1P_1) et métastables (3P_2 , 3P_0). b) Influence de la pression sur la densité d’ions positifs d’argon obtenue à partir de mesures de sondes de Langmuir. Les résultats sont présentés pour des cibles de Zn, ZnO et In₂O₃ à 4cm de la cible pour un $V_{bias} = -115V$ [11]

Dans l’ensemble, on note à la figure 7 que les populations des niveaux excités sont du même ordre de grandeur que celle des ions et des électrons. Ces niveaux résonants et métastables sont donc susceptibles de jouer des rôles importants dans la cinétique des décharges capacitives dans l’argon. Ceci inclut les mécanismes d’ionisation et d’excitation par étape des atomes d’argon mais aussi les collisions d’ionisation et d’excitation de type Penning avec les espèces réactives et les espèces pulvérisées [11,19]. Par ailleurs, dans les plasmas de très basses pressions, les populations des niveaux résonants sont nettement inférieures à celles des niveaux métastables. Dans ces conditions, ces derniers sont radiatifs et donc moins peuplés. Cependant, lorsque la pression du gaz augmente et la densité d’atomes d’argon dans le niveau fondamental augmente, les populations des 4 niveaux deviennent comparables. Les atomes résonants se comportent alors comme des niveaux métastables et sont alors caractérisés par de longues durées de vie apparentes dans le plasma.

De manière similaire, la figure 8 présente l’influence de la tension d’auto-polarisation sur la population des niveaux métastables 3P_2 et 3P_0 dans les plasmas RF d’argon avec une cible de Zn et de ZnO. Tel que mentionné précédemment, il est important de rappeler que les variations de la tension d’auto-polarisation dans les décharges RF capacitives peuvent être obtenues en variant la puissance RF injectée dans le plasma. Pour fins de comparaison, les

valeurs de densité et de température des électrons dans les mêmes conditions sont aussi présentées.

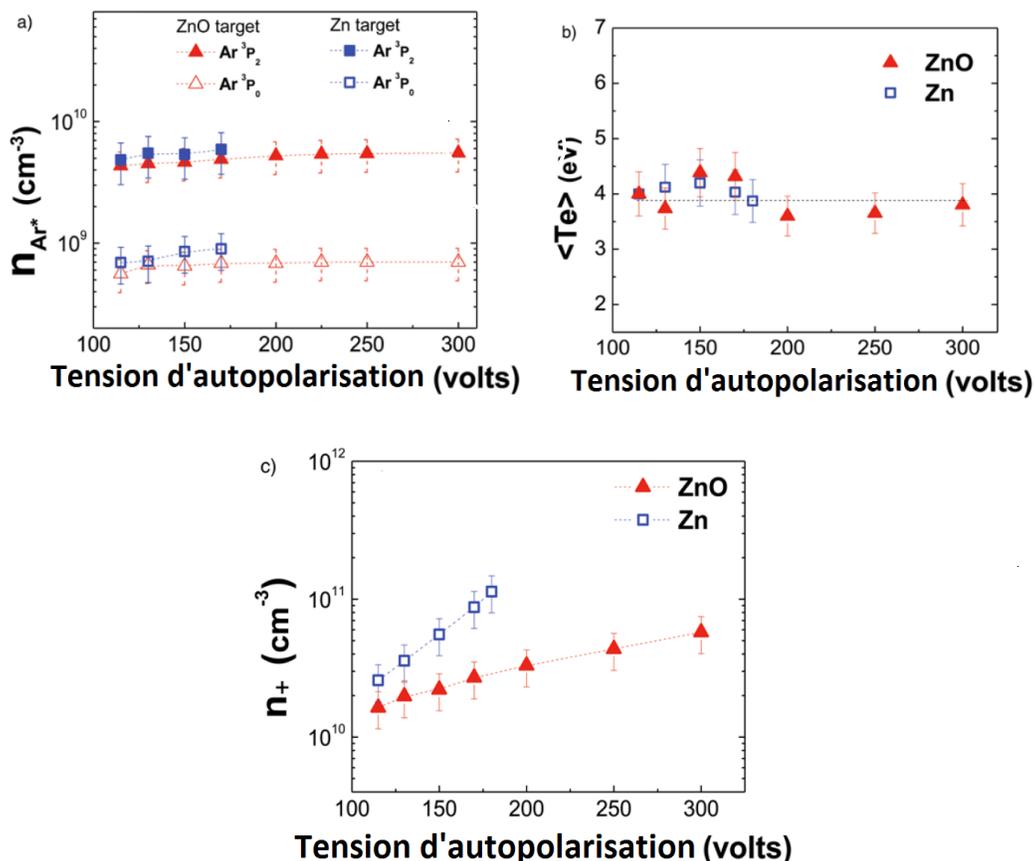


Figure 8. (a) Influence de la tension d'auto-polarisation sur la densité d'atomes métastables d'argon (3P_2 , 3P_0), (b) la température des électrons et (c) la densité de particules chargées obtenues à 4 cm d'une cible de Zn ou de ZnO dans un plasma RF d'argon dont la pression a été réglée à 5mTorr. [11]

À l'évidence, la densité des métastables d'argon ne semble pas être influencée par les variations de la tension d'auto-polarisation et donc de la puissance RF injectée dans le plasma. De plus, des valeurs comparables sont obtenues pour les deux cibles. Ainsi, en dépit des augmentations importantes de la densité de particules chargées observées à la figure 8, les populations d'atomes dans des niveaux excités de longue durée de vie demeurent essentiellement inchangées. Pour les conditions opératoires étudiées, les comportements semblent donc davantage liés à celui de la température des électrons ; nous reviendrons sur ce point à la prochaine section.

2.3/ Modélisation des décharges capacitives

Pour décrire la physique des décharges capacitives dans des milieux non réactifs, il est commun de recourir à des modèles fluides basés sur les équations de conservation des particules, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Par exemple, dans les plasmas RF stationnaires dans lesquels la création des particules chargées est régie par l'ionisation par impact électronique sur le niveau fondamental (associée à un taux de réaction $k_{iz} = k_{iz}(T_e)$) et les pertes dominées par la diffusion ambipolaire (associée à un coefficient de diffusion $D_a = D_a(T_e, p)$, où p est la pression du gaz), les équations de conservation des particules et de la quantité de mouvement pour des fluides d'électrons et d'ions conduisent à l'équation de diffusion (*Equation 3*) [20]

$$-D_a \nabla^2 n_e = k_{iz} n_n n_e, \quad \text{Equation 3}$$

où n_e et n_n sont les densités d'électrons et de neutres respectivement. Ici, la valeur de n_n est liée à la pression du gaz dans le réacteur à plasma par la loi des gaz parfaits $n_n = p/k_B T_n$, où T_n est la température des neutres. En géométrie cylindrique caractérisée par une distance inter-électrodes L et un rayon du réacteur R , la solution de cette équation différentielle fournit le profil spatial de la densité de particules chargées dans le plasma (*Equation 4*). Il est à noter que cette équation n'est valide uniquement que si le coefficient d'ionisation k_{iz} est indépendant des coordonnées spatiales. [20]

$$n_e(r, z) = n_e(r = 0, z = 0) \cos(az) J_0(br), \quad \text{Equation 4}$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce et où les valeurs de a et de b sont telles que (*Equation 5*) [20]

$$a^2 + b^2 = \frac{k_{iz} n_n}{D_a}. \quad \text{Equation 5}$$

En admettant une densité électronique nulle aux parois, on peut écrire (Equation 6) [20]

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2 = \frac{k_{iz}n_n}{D_a}. \quad \text{Equation 6}$$

À partir de l'équation 6, on note que pour un réacteur de dimensions données, le terme de gauche doit être constant. Ainsi, pour un gaz donné et une pression du gaz donnée, l'équation 6 permet d'obtenir la température des électrons (supposée constante sur tout le volume de plasma) puisque $D_a = D_a(T_e)$ et $k_{iz} = k_{iz}(T_e)$. De ce résultat, on note que la température des électrons diminue si la pression dans le réacteur à plasma augmente. Ce comportement a pu être validé par plusieurs auteurs dont Maaloul *et al.* dans une décharge capacitive RF d'argon avec plusieurs cibles (Zn, ZnO et In_2O_3). Les résultats sont présentés à la figure 9.

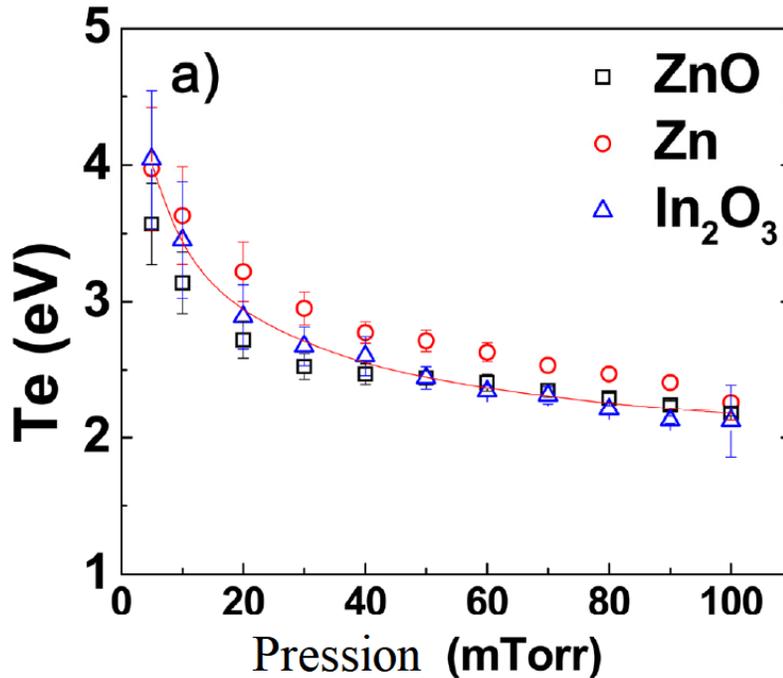


Figure 9. Influence de la pression sur la température électronique moyenne déterminée à partir de mesures de spectroscopie d'absorption. [11]

Pour un plasma RF à l'état stationnaire, en négligeant les phénomènes de transport d'énergie dans le plasma, l'équation de bilan d'énergie du fluide d'électrons peut s'écrire comme (*Equation 7*) [20]

$$\left[\frac{e^2}{2m_e} \frac{v_e}{v_e^2 + \omega^2} E_0^2 \right] n_e = [\sum_i k_i n_n \Delta E_i] n_e \quad \text{Equation 7}$$

Dans l'équation 7, le terme de gauche représente la densité volumique de puissance absorbée par les électrons du champ électrique oscillant (reliée à l'équation (2)). Ce champ E_0 est indépendant de la pression et des dimensions du réacteur. Le terme de droite représente la densité volumique de puissance dissipée par les électrons via les collisions élastiques et inélastiques avec les particules neutres. Ainsi, $k_i = k_i(T_e)$ représente le taux de réaction pour la collision élastique ou inélastique et ΔE_i l'énergie dissipée dans le plasma par les collisions élastiques ou inélastiques. Dans l'équation 7, on note que la puissance absorbée par électron du champ électrique de pulsation ω doit être égale à la puissance dissipée par électron via les collisions élastiques et inélastiques. Pour un réacteur à plasma de dimensions et de pression du gaz données, nous avons vu que la température des électrons peut être considérée comme une constante par rapport au champ électrique. De ce fait, la valeur du champ électrique dans le terme de gauche de l'équation 7 doit aussi être une constante pour des valeurs de v_e et de ω données. La valeur de E_0 n'est donc pas l'intensité du champ électrique appliqué mais bien l'intensité du champ électrique de maintien [20]. Par conséquent, lorsque la puissance absorbée dans le plasma RF augmente, pour des valeurs de E_0 et de T_e constantes et un volume de plasma constant, la densité d'électrons doit nécessairement augmenter. À nouveau, ces résultats sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature scientifique, en particulier ceux présentés à la figure 4 montrée plus haut.

Pour décrire la population des atomes d'argon dans un niveau excité, il est aussi possible de recourir à des équations de bilan des particules. Par exemple, inspiré du modèle présenté par Bogaerts *et al.* [21], plusieurs processus sont impliqués dans la création et la destruction des atomes d'argon métastables dans les plasmas RF à pression réduite. Ces processus sont présentés dans le Tableau II.

	Réaction	Nom
1	$Ar + e \xrightarrow{k_{exc}} Ar_m + e$	Excitation par impact électronique à partir du fondamental
2	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{sup}} Ar + e$	Collisions super élastique
2	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{se}} Ar^* + e$ $Ar_m + e \xrightarrow{k_{si}} Ar^+ + e + e$	Excitation et ionisation par étape
3	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{q,e}} Ar_r + e; Ar_r \rightarrow Ar + h\nu$	Transitions par collision électronique vers des états résonnants 3P1 et 1P1 suivi d'une désexcitation radiative
4	$Ar_m + Ar \xrightarrow{k_{q,Ar}} Ar + Ar$	Quenching par collisions avec des atomes d'Ar à l'état fondamental

Tableau II. Liste des processus considérés dans l'équation de bilan des métastables d'argon. L'étoile mentionne l'état excité. Les sections efficaces des taux de réaction pour chacune d'entre elles sont prise de [22] et [23].

À l'état stationnaire, en considérant l'ensemble des processus décrits dans le Tableau II et les phénomènes de diffusion et de désexcitation sur les surfaces n'affectent pas les processus décrits dans le tableau, la densité d'atomes dans le niveau 3P_2 de l'argon peut s'écrire comme (Equation 8) [11]

$$n_{Ar-3p2} = \frac{k_{exc} n_{Ar} n_e}{(k_{sup} + k_{se} + k_{si} + k_{q,e}) n_e + \sum_j k_{q,j} n_j}. \quad \text{Equation 8}$$

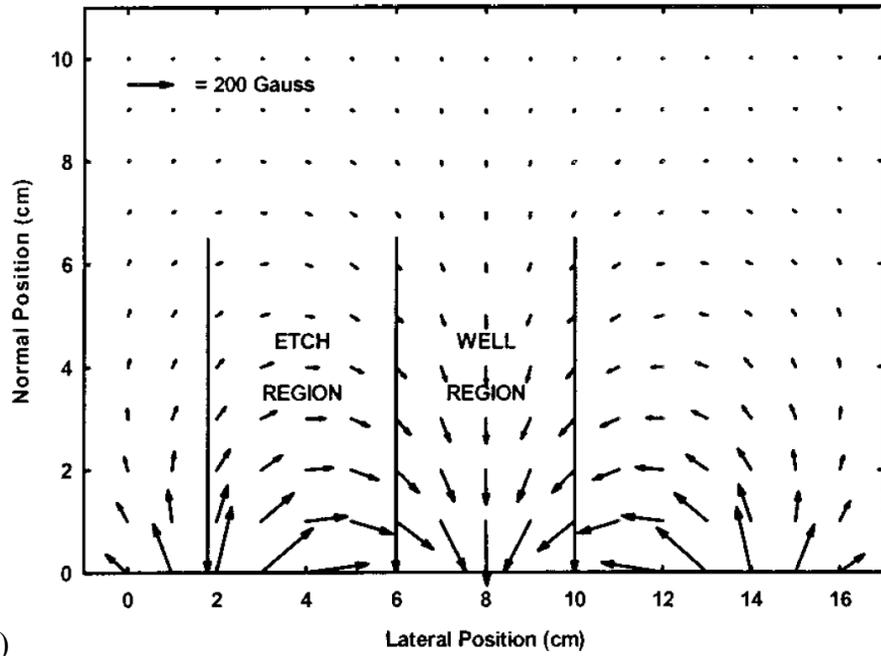
De ce résultat, on note que la population d'atomes d'argon dans un niveau 3P_2 devrait d'abord augmenter avec la densité de particules chargées puis atteindre une valeur constante lorsque le premier terme de perte au dénominateur lié aux collisions avec les électrons domine le deuxième terme de perte impliquant les collisions avec les neutres. Ces conditions pour lesquelles n_{Ar-3p2}

devient indépendant de la densité des électrons dans le plasma sont cohérentes avec la série de mesures présentée plus haut à la figure 8. Dans ce régime, le comportement et les valeurs de n_{Ar-3p2} en fonction de la puissance RF injectée dans le plasma deviennent plutôt gouvernées par la température des électrons impliquée dans les taux de réaction et par la pression du gaz associée à n_{Ar} .

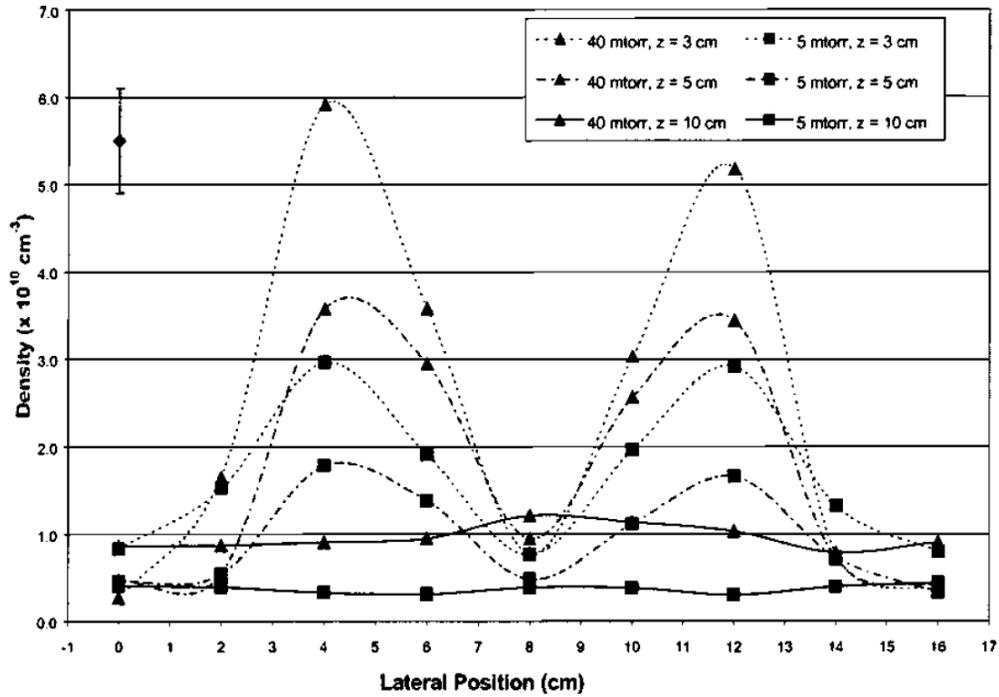
3/Effet magnétron

Dans les plasmas à couplage capacitif, comme une grande partie de la puissance RF injectée est dissipée dans la gaine ionique au voisinage de la cathode, ces plasmas donnent souvent lieu, à puissances égales, à des densités de particules chargées beaucoup plus basses que celles des plasmas à couplage inductif ou encore ceux produits par des ondes électromagnétiques [25]. Afin d'augmenter la densité de particules chargées au voisinage de la cathode, on a souvent recours à un champ magnétique statique fourni soit par des bobines ou par des aimants permanents localisés sous la surface de l'électrode. On parle alors de plasmas magnétrons [25].

Des travaux ont été menés par D.J. Field *et al.* [24] pour dresser un portrait assez complet de la distribution spatiale en deux dimensions de la densité électronique dans une décharge magnétron en courant continu avec une cible d'argent. La figure 10.a montre la distribution des lignes de champs dans une configuration de réacteur cylindrique et met en évidence la région où la surface de la cible au cours de la pulvérisation sera la plus attaquée. Ceci est dû au fait que dans cette région dite de gravure (ou *Etch region* en anglais), les lignes de champs sont alignées tangentiellement à la surface de l'électrode. En effet, la force magnétique, agissant comme un couple décrit par le produit vectoriel $\vec{v} \wedge \vec{B}$, confère aux particules chargées un mouvement de spire autour de ces lignes de champ. Dans ces zones de confinement (en particulier pour les électrons dû à leur plus faible masse), on a donc une population de particule chargée plus élevée qu'ailleurs comme le montre la figure 10.a. Ceci conduit alors à des vitesses de pulvérisation par bombardement ionique de la cible plus élevée dans les zones dite de gravure.



a)



b)

Figure 10. a) Structure des lignes de champ magnétique du magnétron balancé (une disposition en cercle des aimants, l'axe des pôles pointant vers le centre). b) Variation spatiale de la densité électronique dans un plasma magnétron en courant continu d'argon avec cible d'Ag. [24]

Des résultats similaires ont été obtenus par Maaloul *et al.* dans les plasmas RF comme le montre la figure 11. Loin de la cible, c'est-à-dire, lorsque les intensités du champ magnétique de confinement deviennent très faibles, le profil radial de la densité électronique obéit à une fonction de Bessel, ce qui est cohérent avec les prédictions de l'équation de diffusion évoquée plus haut (voir équation 4). Cependant, plus près de la cible, lorsque les effets du champ magnétique deviennent plus importants, on observe des déviations par rapport à l'équation de diffusion avec des valeurs de densités de particules chargées plus importantes dans les zones de confinement.

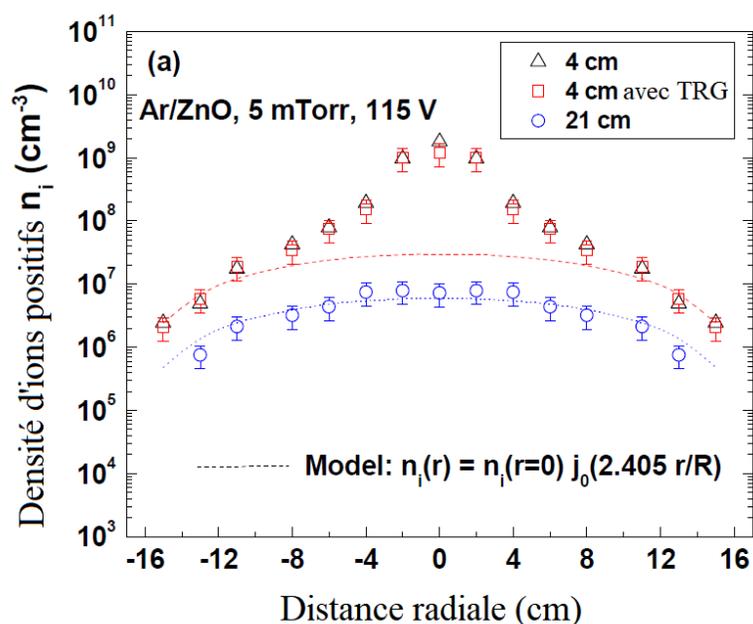


Figure 11. Profil radial de la densité d'ions positifs pour la pulvérisation d'une cible de ZnO dans Argon à une distance axiale de la cathode de 4 et 21 cm avec et sans trace de gaz rare (TRG). [11]

Le profil radial de la température des électrons a également été étudié dans les articles de D.J. Field *et al* [24] et de Maaloul *et al.* [11]. Les données sont reportées à la figure 12. Dans les deux cas, on note que la température des électrons dans les zones de confinement magnétique est maximale. Cependant, ces effets disparaissent plus loin de la cible lorsque les intensités du champ magnétique deviennent moins importantes. Dans ce cas, on obtient un profil de température électronique beaucoup plus homogène.

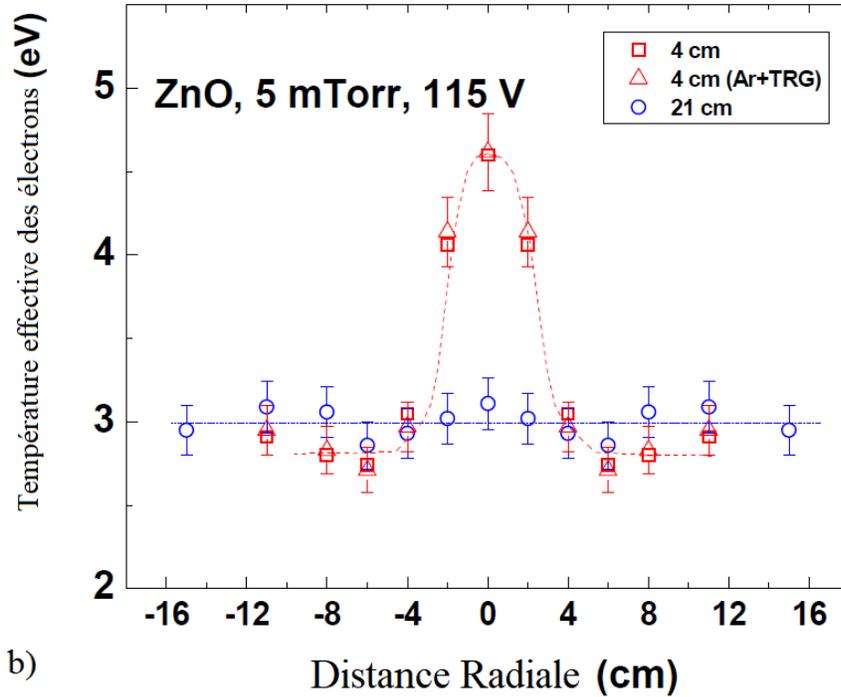
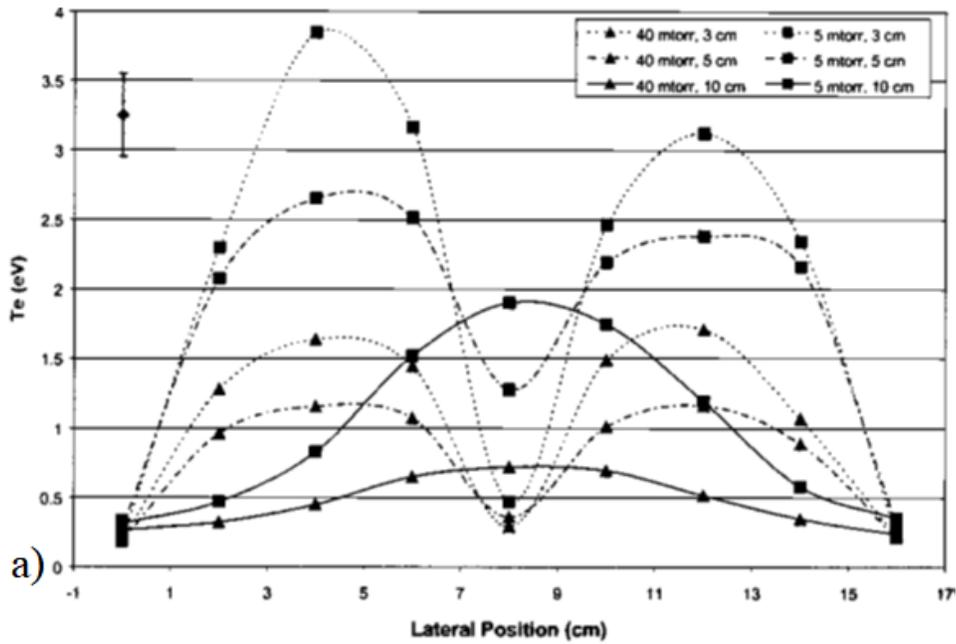


Figure 12. Profil radial de la température électronique dans les conditions de (a) D.J. Field *et al.* [24] (b) L.Maaloul *et al.* [11]

Ces effets de confinement magnétique s'avèrent particulièrement importants dans les plasmas à pression réduite mais tendent à disparaître dans les plasmas à plus hautes pressions. Ceci peut d'abord être confirmé expérimentalement à partir des mesures de températures électroniques en fonction de la distance par rapport à la cathode présentées dans les figures 12 et 13. À basses pressions, on observe une valeur de T_e plus élevée près de la cible en lien avec les effets de confinement abordés plus haut. Cependant, à plus hautes pressions, cette augmentation devient plus modeste pour des distances comparables et donc des intensités de champ magnétique comparables.

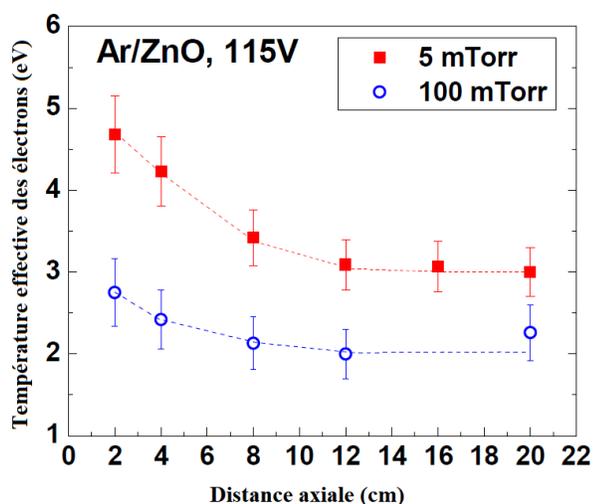


Figure 13. Profil axial de la température effective des électrons obtenus par des mesures de sondes de Langmuir. Les résultats sont présentés pour une cible de ZnO à 5 et 100mTorr. [11]

D'un point de vue théorique, on doit d'abord rappeler que le coefficient de diffusion libre d'une particule chargée dans un plasma magnétisé n'est plus un scalaire mais devient plutôt un tenseur d'ordre 2 (Equation 9) [20]

$$\underline{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} D_{\perp} & D_H & 0 \\ -D_H & D_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{D_{\parallel} v_e^2}{v_e^2 + \omega_c^2} & \frac{D_{\parallel} v \omega_c}{v_e^2 + \omega_c^2} & 0 \\ -\frac{D_{\parallel} v \omega_c}{v_e^2 + \omega_c^2} & \frac{D_{\parallel} v_e^2}{v_e^2 + \omega_c^2} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{pmatrix} \quad \text{Equation 9}$$

où $\omega_c^2 = eB/m_e$ est la fréquence cyclotronique électronique liée à l'intensité du champ magnétique statique B . Lorsque la pression augmente, c'est-à-dire lorsque la fréquence de collisions des électrons avec les particules neutres augmente, on note que tous les termes à l'extérieur de la diagonale du tenseur d'ordre 2 tendent vers 0. De plus, tous les termes sur la diagonale tendent vers la valeur de D_{\parallel} , c'est-à-dire la valeur du coefficient de diffusion dans un plasma non magnétisé. Ceci est cohérent avec les données des figures 12 et 13. Notons toutefois que les calculs deviennent plus complexes dans ces conditions, la diffusion ambipolaire ne s'appliquant plus en champ magnétique à cause de l'anisotropie (plutôt que la diffusion libre des particules chargées). [30]

4/Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons jeté les bases de la physique des décharges capacitives à pression réduite produites par des champs électriques CC et CA. En particulier, dans le cas des plasmas RF dans l'argon, nous avons montré que le plasma pouvait être considéré stationnaire. Dans ces conditions, les propriétés fondamentales du plasma sont tributaires de la valeur moyenne de l'amplitude du champ électrique oscillant et ne varient donc pas en fonction du temps. De plus, à partir de mesures expérimentales et de prédictions de modèles fluides, nous avons dressé un portrait de l'influence des conditions opératoires sur la densité et la température des électrons ainsi que sur les populations des niveaux résonants et métastables de l'argon. Ceci inclut les effets de la puissance RF injectée dans le plasma, de la pression du gaz et du confinement magnétique.

Dans l'ensemble, les résultats expérimentaux et théoriques tirés de la littérature scientifique sont surtout dédiés à des conditions de pression et d'alimentation électrique constantes dans le temps. Cependant, pour certaines conditions de dépôt de couches minces, le plasma peut varier fortement dans le temps, et ce, souvent sur plusieurs échelles temporelles. À titre d'exemple, la figure 14 suivante présente l'évolution temporelle de la densité et de la température des électrons dans un plasma RF d'argon avec une cible d'argent et l'injection

pulsée d'un précurseur organosilicié destiné au dépôt de couches minces nanocomposites formées de nanoparticules d'argent imbriquées dans une matrice SiOCH [26].

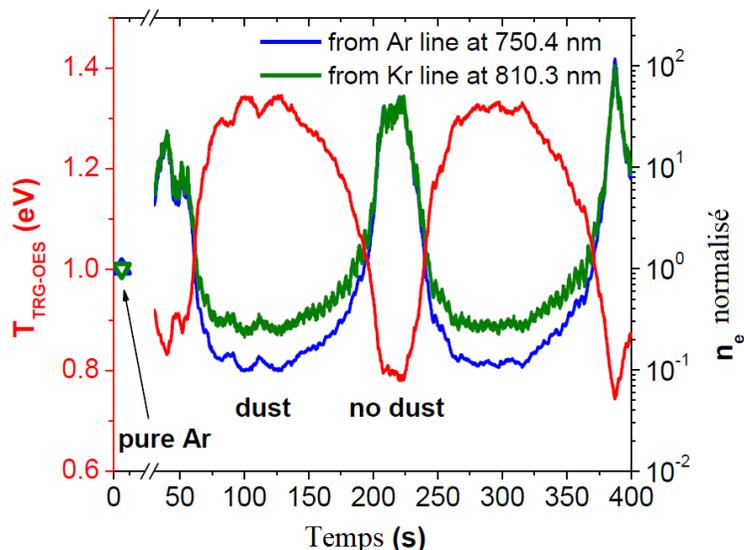


Figure 14. Évolution temporelle multi-échelle de la température et de la densité des électrons dans un plasma RF d'argon avec une cible d'argent et une injection pulsée d'un précurseur organosilicié. [19]

Dans ces conditions opératoires, les auteurs notent non seulement des variations de T_e et de n_e sur l'échelle de 5s associée à l'injection des précurseurs mais également sur une échelle temporelle beaucoup plus longue liée à la dynamique de formation et de perte de nanoparticules en phase gazeuse. Ces aspects sont toutefois difficiles à interpréter d'un point de vue physique puisqu'ils font intervenir plusieurs mécanismes physiques et chimiques en simultanément.

En lien avec le recours à un réacteur-injecteur et au PECVD pour le dépôt de couches minces nanocomposites, nos travaux visent ainsi à réaliser une étude fondamentale de pointe des plasmas RF d'argon avec injection pulsée d'un gaz de même nature. Ces travaux devraient servir d'effet de levier à des études plus complexes en présence de précurseurs et de nanoparticules.

Chapitre 2 : Montages expérimentaux

1/Montages

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre de la nouvelle maîtrise en physique - option plasma cheminement international, entre l'Université de Montréal et l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Dans ce contexte de maîtrise bi-diplômante, une partie des travaux a été réalisée en France dans les laboratoires du LAPLACE (unité mixte de recherche entre le CNRS et l'Université Paul Sabatier) et l'autre au Québec dans les laboratoires du Département de Physique de l'Université de Montréal.

1.1/ Schéma du réacteur à plasma RF capacitif du LAPLACE

Les expériences menées à Toulouse ont été réalisées dans un réacteur asymétrique capacitif alimenté par un champ RF à 13.56MHz. Le système, comme il est présenté sur la figure 15, comprend une enceinte en acier inoxydable dans laquelle figure deux électrodes métalliques parallèles séparées par un gaz gazeux de 6 cm. La première est une électrode polarisée de 30 cm de diamètre qui fait également office de porte substrat (en bleu). Quant à la seconde, il s'agit d'une électrode douche (en vert) reliée à la masse. Cette dernière est conçue pour diffuser et homogénéiser l'injection de gaz provenant des débitmètres et du réacteur-injecteur. Une boîte d'accord est placée entre le générateur et l'électrode polarisée afin de maximiser la puissance RF injectée dans le plasma (adaptation d'impédance). Le pompage de l'enceinte se fait au moyen d'un système de pompage primaire plus secondaire avec une évacuation qui se fait sous le porte-substrat. Ce système permet d'obtenir un vide résiduel de 10^{-4} Torr. L'argon peut être injecté via le débitmètre du panneau de gaz (débit maximal de 1000 sccm) contrôlé par ordinateur (interface Labview développée au LAPLACE).

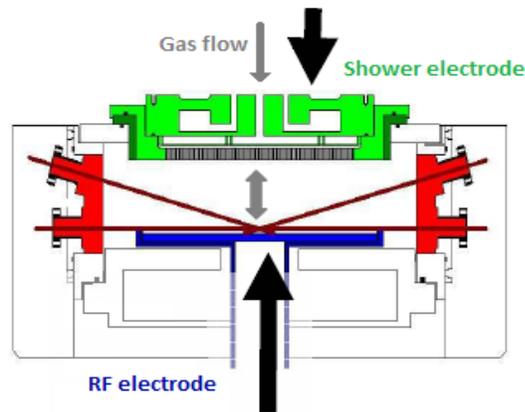


Figure 15. Schéma du réacteur RF capacitif asymétrique utilisé au laboratoire LAPLACE à Toulouse.

Pour l'étude des propriétés électriques du plasma, une sonde VIGILENT a été positionnée à la base de l'électrode polarisée afin d'enregistrer des caractéristiques courant-tension. De plus, des hublots d'observation (en rouge) permettent de réaliser des mesures de spectroscopie d'émission optique (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) pour l'analyse de certaines propriétés du plasma [20].

1.2/ Schéma du réacteur à plasma RF capacitif de l'Université de Montréal

À la suite des mesures réalisées au LAPLACE, des expériences complémentaires ont été effectuées à l'Université de Montréal. Un schéma du réacteur est présenté à la figure 16. Une cible d'acier inoxydable de 5 cm de diamètre est utilisée comme cathode et le porte-substrat d'un diamètre de 10 cm est placé directement face à cette dernière à une distance de 5 cm. Le porte substrat est mis à la masse. Cette asymétrie entre les deux électrodes permet notamment d'augmenter la tension d'auto-polarisation à la surface de la cible supérieure alimentée par un champ électrique RF (13.56 MHz). À nouveau, une boîte d'accord est utilisée pour réaliser l'adaptation d'impédance et pour maximiser la puissance RF injectée dans le plasma. Contrairement au réacteur du LAPLACE, un aimant permanent est placé derrière la cathode afin d'obtenir des plasmas magnétrons. De plus, l'injection du gaz se fait via un anneau d'injection et non via une électrode douche. Quant au pompage, il s'effectue en dessous du porte-substrat.

Un filtre est placé devant les pompes afin d'empêcher d'éventuelles particules de tomber sur les pales de la pompe turbomoléculaire. Ce système permet d'obtenir un vide résiduel de 10^{-5} Torr. L'argon peut être injecté via le débitmètre du panneau de gaz (débit maximal de 20 sccm). Le débitmètre en question, peut être contrôlé par une interface développée par la société Plasmionique.

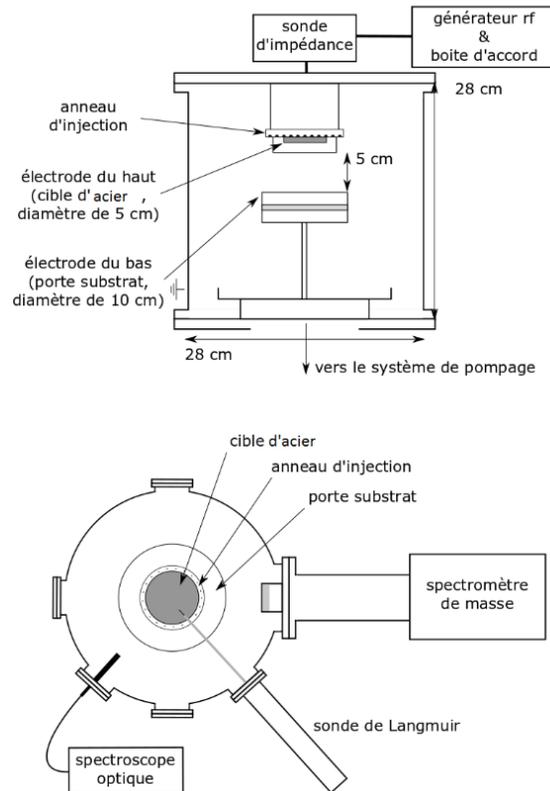


Figure 16. Schéma du montage pour le réacteur RF capacitif + magnétron développé à Montréal. [11]

Comme le montre le bas de la figure 16, le réacteur a été conçu afin d'accueillir plusieurs diagnostics électriques et spectroscopiques du plasma. Ceci comprend des entrées pour la spectroscopie optique d'émission et d'absorption, une entrée pour des mesures de sonde de Langmuir, ainsi qu'une autre de plus grande dimension pour des mesures de spectrométrie de masse (système HAL-511S/2 commercialisé par Hiden Analytical). L'ensemble de ces entrées pointent vers l'axe de l'enceinte dans l'espace inter-électrodes du réacteur à plasma [11].

1.3/ Description du réacteur-injecteur

Autant pour les travaux réalisés au LAPLACE qu'à l'UdeM, nous avons eu recours à un réacteur-injecteur commercialisé par la société Kemstream pour la production de pulses ou bouffées de gaz. Nous avons utilisé le réacteur-injecteur uniquement avec un gaz vecteur d'argon, c'est-à-dire sans aucun précurseur pour la synthèse de nanoparticules par hydrolyse de composés organométalliques. Dans ce système, comme le montre la figure 17, il est possible d'ajuster le temps d'ouverture de la première valve entre les deux chambres, t_{in} , de même que le temps d'ouverture de la seconde valve vers le réacteur à plasma, t_{out} . Il est aussi possible d'ajuter la fréquence d'ouverture de ces deux valves, f .

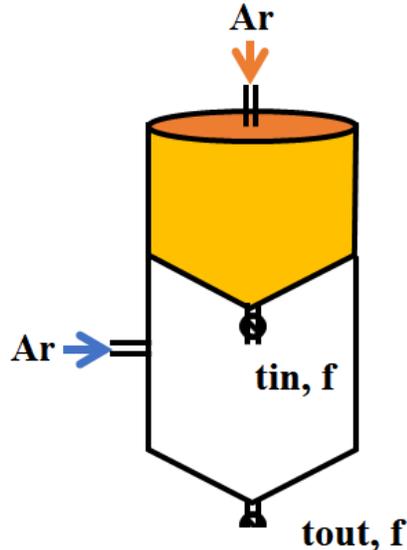


Figure 17. Schéma du réacteur-injecteur avec ses principaux paramètres de contrôle, à savoir, les temps d'ouverture des deux valves t_{in} et t_{out} de même que la fréquence d'ouverture f .

À titre d'exemple, la Figure 18 présente des mesures de la pression du gaz dans le réacteur du LAPLACE sur une période des pulses du réacteur-injecteur pour $t_{in}=5$ ms, $t_{out}=10$ ms et $f=0.1$ Hz. De la pression initiale p_0 , on remarque une augmentation marquée de la pression du gaz Δp suivie par un retour beaucoup plus lent vers la pression initiale p_0 . Les valeurs de p_0 et de Δp varient en fonction des conditions opératoires ; nous reviendrons sur ces aspects au chapitre 3.

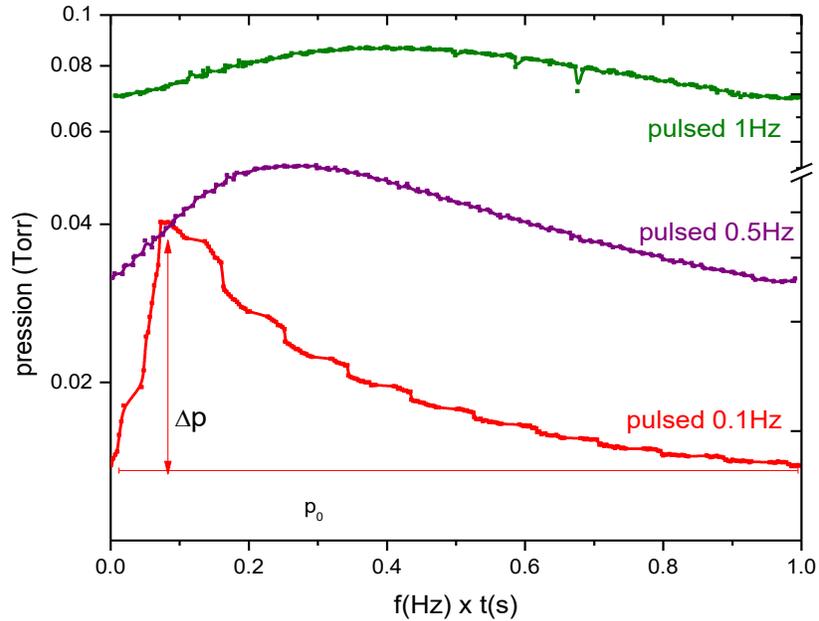


Figure 18. Évolution de la pression induite par les pulses de gaz avec le réacteur-injecteur pour plusieurs fréquences avec $t_{in}=5$ ms et $t_{out}=10$ ms.

2/ Caractérisation optique des plasmas RF

2.1/ Spectromètres optiques

Même si les réacteurs du LAPLACE et de l'UdeM permettent une grande variété de diagnostics, nous avons décidé de restreindre nos travaux à des mesures de spectroscopie optique d'émission. Pour les études réalisées à Toulouse, nous avons utilisé un spectromètre VS140, fourni avec le logiciel Lynear. Ceci nous a permis de faire l'acquisition de spectres d'émission du plasma sur une gamme étendue de longueurs d'onde entre 350 et 825 nm. Un exemple de spectre est illustré à la figure 19. On peut distinguer plusieurs raies de l'argon, autant celles entre 400 et 650 nm liées à des transitions élevées dans le diagramme d'énergie que d'autres entre 700 et 825 nm associées aux transitions 4p vers 4s (2p vers 1s en notation de Paschen). Cependant, la résolution spectrale de ce système est assez limitée (largeur à mi-hauteur des raies de l'ordre de 1.2 nm), ce qui s'avère assez problématique pour la séparation de raies très voisines de l'argon. Comme nous le verrons plus loin, le spectromètre a été utilisé

pour l'analyse de l'évolution temporelle de certaines raies d'argon de même que pour déterminer la température d'excitation par la méthode du diagramme de Boltzmann.

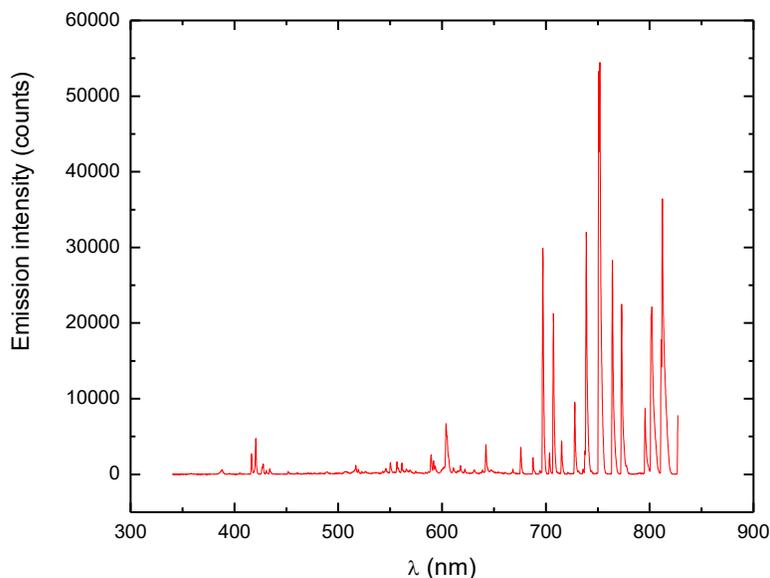


Figure 19. Spectre d'émission d'un plasma RF d'argon de 350 à 825 nm acquis avec le spectromètre VS140 de Toulouse.

Quant aux mesures spectroscopiques réalisées à l'Université de Montréal, nous avons eu recours à un spectromètre Avantes mesurant l'intensité lumineuse de 725 à 910 nm avec une résolution spectrale (largeur à mi-hauteur) de 0.3 nm. Un exemple de spectre du plasma RF d'argon est présenté à la figure 20. On distingue la majorité des raies issues des transitions $4p$ vers $4s$. Comme nous le verrons plus loin, le spectromètre a été utilisé pour l'analyse de l'évolution temporelle de certaines raies d'argon de même que pour étudier la température et la densité des électrons en analysant les mesures au moyen d'un modèle collisionnel-radiatif.

Dans les deux cas, il est important de noter que les spectres d'émission optique ont été corrigés par la fonction de réponse spectrale du système optique. Celui-ci comprend la fibre optique, le monochromateur pour la séparation en longueur d'onde et le détecteur pour la mesure des signaux.

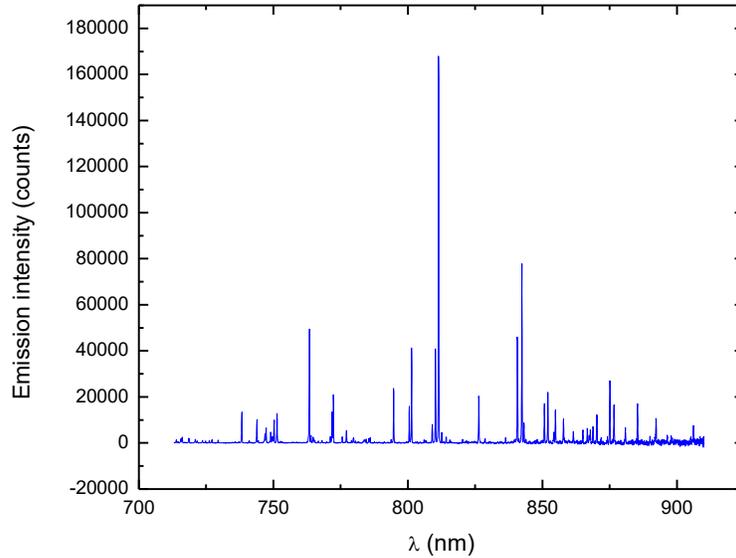


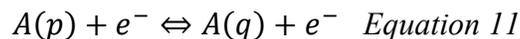
Figure 20. Spectre d'argon de 725 à 910nm obtenu avec le spectromètre Avantes 700-900 à Montréal.

2.2/ Détermination de la température d'excitation

De manière générale, l'intensité d'une raie d'émission associée à une transition entre deux niveaux p et q (avec l'énergie du niveau p supérieure à celle du niveau q) est directement proportionnelle à la densité d'atomes dans le niveau p [22] :

$$I_{pq} = A_{pq} n_p \frac{hc}{\lambda_{pq}} \quad \text{Equation 10}$$

où A_{pq} est la probabilité de transition du niveau p vers le niveau q (coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée) et λ_{pq} est la longueur d'onde du photon associé à la transition $p \rightarrow q$. Dans l'équation 10, le terme hc/λ_{pq} correspond à l'énergie des photons. Lorsque des niveaux émetteurs se retrouvent très voisins en énergie, il est possible d'atteindre un équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation de ces niveaux par collisions avec les électrons :



Ainsi, dans ces conditions, la population des niveaux excités est déterminée par un équilibre dit de Boltzmann de sorte que le rapport du nombre d'atomes neutres par unité de volume dans un état excité p et de la densité totale d'atomes neutres de l'espèce considérée peut s'écrire comme [27] :

$$\frac{n_0(p)}{n_0} = \frac{g_0(p)}{U(T)} \exp\left[-\frac{E_0(p)}{k_B T}\right], \quad \text{Equation 12}$$

où $g_0(q)$ est le facteur de dégénérescence du niveau d'énergie $E_0(q)$ et $U(T)$ est la fonction de partition $U(T) = \sum_j g_0(j) \exp(-E_j/k_B T)$ correspondant à la densité totale d'atomes. L'équation 12 n'est pas générique et s'applique uniquement aux niveaux pour lesquels il est possible d'obtenir un équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par collisions avec les électrons. Pour des niveaux caractérisés par un équilibre de Boltzmann, on peut donc coupler les équations 11 et 12 pour obtenir :

$$\ln\left(\frac{I_{pq}\lambda_{pq}}{A_{pq}g_p}\right) = -\frac{E_p}{k_B T_{exc}} + K \quad \text{Equation 13}$$

où $K = \ln(hcn_0/U(T))$ est une constante pour une température donnée. Ainsi, en traçant le logarithme naturel du terme entre parenthèse dans l'équation 13 en fonction de l'énergie de l'état excité par rapport à l'atome dans son niveau fondamental, il est possible d'obtenir une droite dont la pente a pour valeur $-1/k_B T_{exc}$. Un exemple de diagramme de Boltzmann donnant accès à la température d'excitation d'un plasma d'argon est tracé à la figure 21. Dans ces conditions, on obtient $T_{exc} = 4600\text{K}$. Évidemment, l'utilisation de raies provenant d'une variété de niveaux d'énergie, sur une large plage d'énergie, réduit l'incertitude sur la détermination de la température d'excitation.

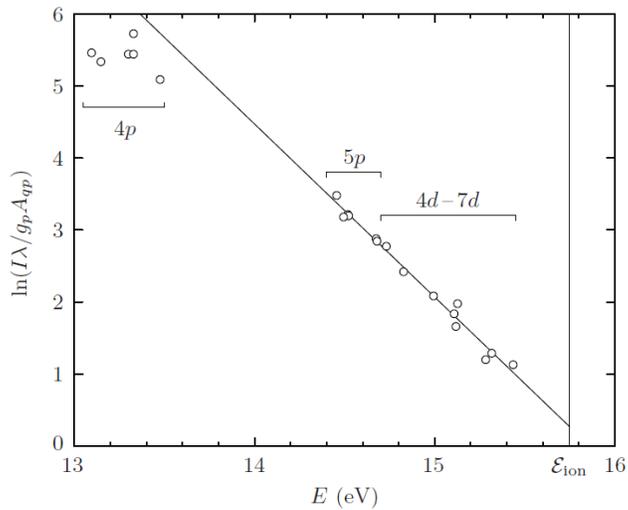


Figure 21. Diagramme de Boltzmann observé dans une décharge microondes d'argon neutre (plasma d'onde de surface). L'énergie E des niveaux, exprimée en eV, est repérée par rapport à celle du niveau fondamental. [29]

2.3/ Analyse de la température et de la densité des électrons

Comme le montre la figure 21, l'équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par les collisions électroniques est souvent justifié pour les niveaux supérieurs de l'argon ($>5p$) mais pas du tout pour les niveaux inférieurs associés aux transitions $4p$ vers $4s$ donnant lieu aux raies d'émission entre 700 et 900 nm. Dans ces conditions, un modèle collisionnel-radiatif basé sur la résolution des équations de conservation des particules associés aux niveaux émetteurs est nécessaire pour décrire adéquatement le spectre d'émission des plasmas hors équilibre. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles collisionnels-radiatifs pour l'étude des spectres du plasma d'argon. Celui utilisé dans ce travail provient de travaux antérieurs réalisés à l'Université de Montréal [19, 28].

Brièvement, l'idée derrière ce modèle collisionnel-radiatif est de reconstituer théoriquement un spectre d'émission du plasma d'argon à partir de paramètres d'entrée (dimensions du réacteur, pression et température du gaz) et de certains paramètres ajustables (densité électronique n_e et température électronique T_e) et de comparer ce spectre à celui obtenu expérimentalement afin de déterminer la série de paramètres variables permettant le meilleur

ajustement. Pour les calculs des spectres, plusieurs mécanismes doivent être pris en compte dans le modèle pour décrire la population des niveaux émetteurs 4p (2p en notation de Paschen). Ces mécanismes de peuplement et de dépeuplement sont présentés à la figure 22.

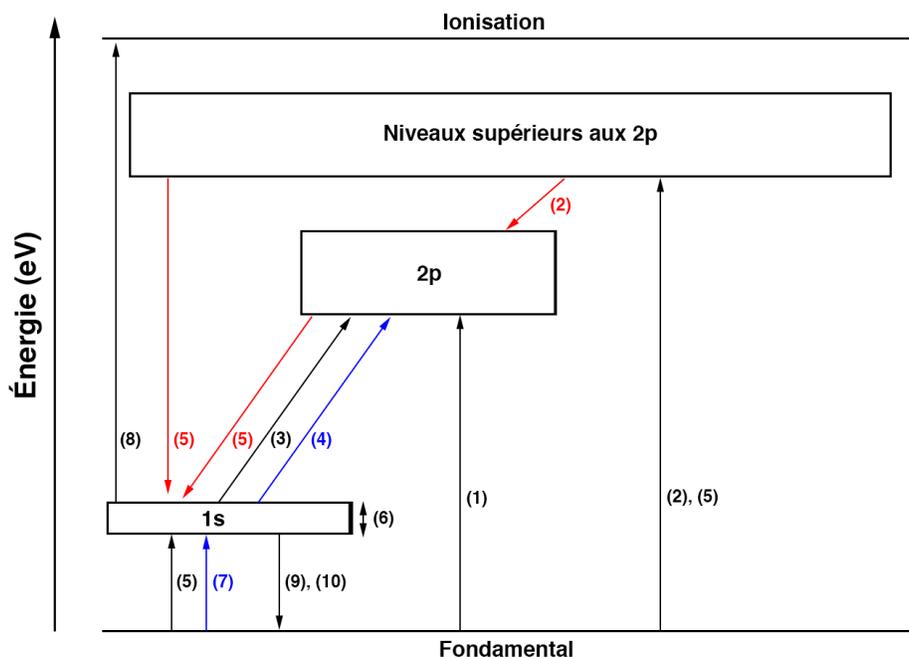


Figure 22. Mécanismes de peuplement et de dépeuplement des niveaux émetteurs 2p_x et métastables 1s_i (traités comme un seul niveau) de l'argon. [28]

A la figure 22, les excitations électroniques sont représentées par des flèches noires (1, 2, 3, 5, 6, 8), l'auto-absorption en bleu (4, 7) et les désexcitations radiatives en rouge (2, 5). La flèche (1) en noir représente l'excitation électronique directe sur le fondamental vers les 2p_x. La flèche (2) en noir schématise l'excitation électronique directe sur le fondamental vers les niveaux supérieurs aux 2p_x mais contribuant à la population des niveaux 2p_x et 1s_i par cascade radiative (flèches (5) en rouge). Pour la flèche (3) en noir, il s'agit d'excitation électronique directe des 1s_i vers les 2p_x. La flèche (4) en bleu correspond à l'auto-absorption des photons issus des 2p_x par les 1s_i. La flèche (6) en noir correspond aux transferts d'excitation par collisions avec les électrons tandis que la flèche (7) en bleu est liée à l'auto-absorption des photons issus des états résonants par les atomes dans le niveau fondamental. La flèche (8) en noir correspond à l'ionisation par impact électronique à partir des niveaux 1s_i. Enfin, la flèche

(9) en noir est liée aux collisions super-élastiques tandis que la flèche (10) en noir aux mécanismes de désexcitation collisionnelle n'impliquant pas d'électrons.

Tel que mentionné précédemment, l'objectif de ce modèle est d'estimer des valeurs de densité et de température électronique en calculant des spectres théoriques du plasma d'argon pour différentes valeurs de T_e et de n_e puis en les comparant au spectre expérimental obtenu. Un exemple d'ajustement est présenté à la Figure 23 [19].

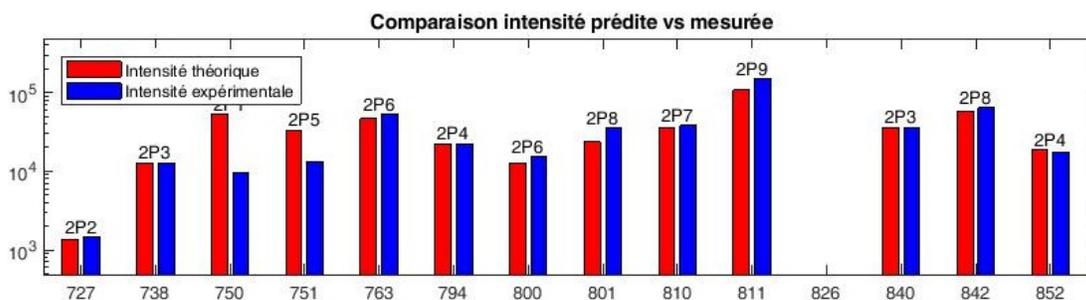


Figure 23. Graphique comparant les intensités des raies entre le spectre théorique, calculé par le modèle collisionnel radiatif, et le spectre expérimental mesuré par OES. [19]

Afin d'obtenir le meilleur ajustement du spectre expérimental par le modèle, l'approche consiste à calculer une déviation standard relative pour chaque couple de valeurs de T_e et de n_e . Pour un spectre donné, ces dernières valeurs peuvent donc être obtenues lorsque la déviation standard passe par un minimum, comme il est montré à la figure 24. La valeur précise de cette déviation standard relative n'a pas vraiment de signification physique puisqu'elle va dépendre du nombre de raies d'émission du plasma utilisé dans la comparaison entre théorie et expérience. Dans les plasmas réactifs, il est également possible d'introduire un troisième paramètre de désexcitation collisionnelle des niveaux $1s_i$ par collisions avec des précurseurs et des fragments de ces précurseurs. Cette approche a notamment été utilisée par Garofano *et al.* pour l'étude des plasmas RF d'argon avec une cible d'argent et une injection pulsée d'un précurseur organosiliciée [31]. Dans ce travail, comme nous nous limitons aux pulses d'argon dans un plasma RF d'argon, il n'est pas nécessaire de faire varier ce paramètre. Il faudra toutefois le

faire en présence de précurseurs dans le réacteur-injecteur destinés au dépôt de couches minces nanocomposites.

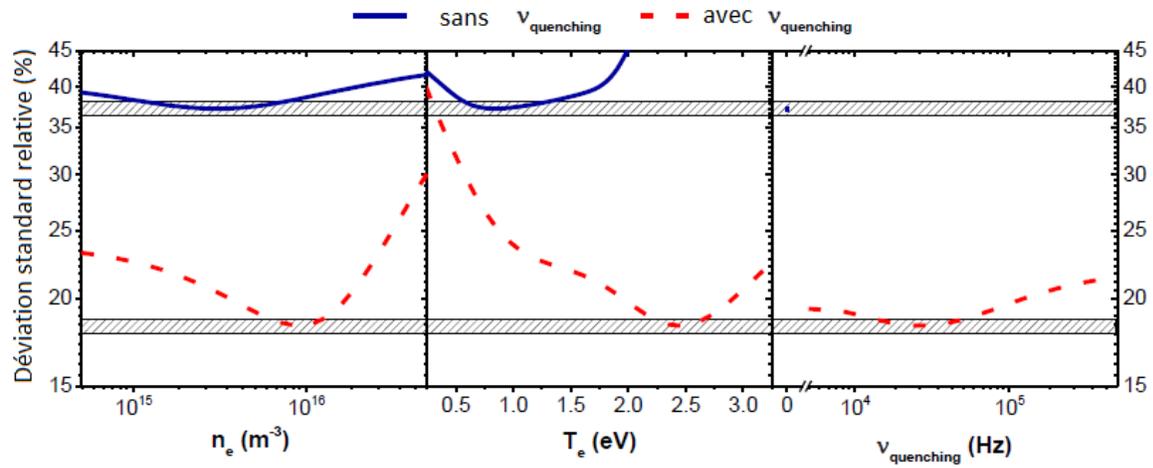


Figure 24. Evolution de la déviation standard en fonction de la température électronique, de la densité électronique et de la fréquence de désexcitation collisionnelle des états $1s$ de l'argon. [19]

Chapitre 3 : Etude de l'injection pulsée en argon pur

1/ Introduction

Tel que mentionné précédemment, le réacteur-injecteur peut conduire, de par son fonctionnement, à une variation temporelle et périodique de la pression dans le réacteur à plasma RF. Cette composante dynamique est susceptible d'introduire des variations temporelles importantes des propriétés fondamentales du plasma, en particulier de la densité et de la température des électrons. En lien avec les objectifs spécifiques de ce mémoire de maîtrise, nous désirons réaliser une étude fondamentale de ce type de plasma par spectroscopie optique d'émission. Plus spécifiquement, les travaux présentés dans ce chapitre sont divisés en deux parties.

La première repose sur des mesures et des analyses réalisées au LAPLACE. Les données sont présentées sous la forme d'un compte-rendu de conférence pour l'International Symposium on Plasma Chemistry qui a eu lieu à Naples en Italie en juin 2019. Dans ce travail, nous avons tenté de déterminer les conditions opératoires du réacteur-injecteur minimisant les variations temporelles de certaines propriétés du plasma, notamment la tension d'auto-polarisation, la densité et la température des électrons, ainsi que la température d'excitation. Nous avons notamment proposé une méthode couplant une injection pulsée et une injection continue de gaz pour minimiser les variations observées par les diagnostics électriques et optiques. Dans ce compte-rendu de conférence, j'ai effectué la majorité des mesures et des analyses. J'ai également rédigé le premier jet de la rédaction du compte-rendu de conférence. G.Carnide a participé à la prise de mesures et s'est occupé du couplage du réacteur-injecteur de nanoparticules avec le réacteur plasma. Les travaux étaient supervisés par R. Clergereaux et L. Stafford.

La deuxième partie présente les mesures et les analyses réalisées à l'Université de Montréal. Les données sont présentées sous la forme d'un article en préparation finale pour soumission à Plasma Sources Science and Technology. Dans ce travail, nous avons comparé les spectres d'émission du plasma d'argon pour les transitions 4p-4s obtenus sur une vaste gamme de conditions opératoires du réacteur-injecteur aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif afin d'extraire les variations temporelles de la

température des électrons. Des lois d'échelle décrivant l'influence de la pression du gaz sur la température des électrons ont ainsi pu être validées sur plusieurs ordres de grandeurs. Pour cet article, j'ai effectué la majorité des mesures et des analyses. J'ai également rédigé le premier jet du manuscrit. G. Carnide et P. Vinchon ont participé à la prise de mesures. Ils se sont aussi occupés de la mise en place du réacteur-injecteur sur le réacteur plasma et des mesures de sonde de Langmuir et de spectrométrie de masse. Les travaux étaient supervisés par L. Stafford et R. Clergereaux.

2/ Electrical and optical characterization of a capacitively-coupled RF plasma with a pulsed argon gas injection

24th International Symposium on Plasma Chemistry - ISPC, Poster 2-63, Naples-Italie (2019)

T. Sadek^{1,2}, G. Carnide^{2,3}, M. L. Kahn³, R. Clergereaux², L. Stafford¹

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

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

³*LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS, Toulouse, France*

Abstract: A reactor-injector of nanoparticles, used for nanocomposite thin film deposition, works as a pulsed gas injection. In a plasma, this can affect the behavior of the downstream process. Here, the case of an asymmetric low-pressure RF argon plasma with a pulsed argon gas injection is analyzed by electrical and optical emission spectroscopy measurements. It is found that this mode can highly affect the plasma stability: both the electron temperature and density are modified during the rise and the decrease of the gas pressure. A new injection mode combining continuous and pulsed injections is proposed to obtain stable conditions.

Keywords: RF plasma, Reactor-injector, Pulsed gas injection, emission spectroscopy

1. Introduction

In recent years, various applications require the use of nanocomposites (NCs): indeed, the presence of at least 2 phases leads to multifunctional properties that can be valuable in a wide variety of industries. Plasma-based processes allow to form NC thin films. There are many pathways to plasma-deposit these materials, the simplest dealing with the direct introduction of nanoparticles (NPs) in the plasma phase and/or the matrix precursor. For example, preformed NPs mixed in a solution with the matrix precursor can be used. These suspensions of NPs can be directly evaporated in the plasma reactor or sprayed as an aerosol [1]. While the first method is generally difficult in the presence of NPs, aerosol allows to inject non-volatile molecules as well as suspensions at room or even lower temperatures [2]. Nevertheless, sprays generally lead to agglomerates of NPs [3]. Indeed, NPs in the droplets can grow during the process (solution, injection and plasma process), inducing the deposition of NCs with a distribution of reinforcements larger than the one of the initial NPs as shown in the figure 1.a.

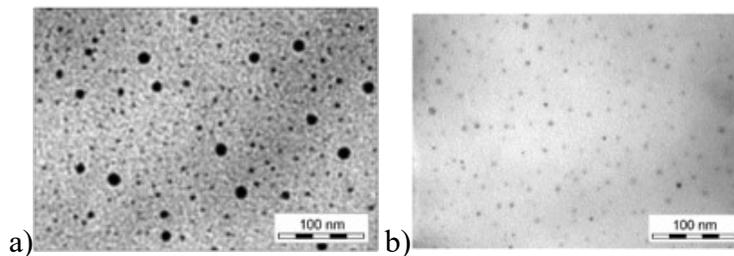


Fig. 1. SEM images of plasma-deposited NC thin films deposited using (a) a suspension of NPs and (b) a reactor-injector of NPs.

Recently, a new method called “reactor-injector” has been developed [4]. It allows to synthesize the NPs immediately before their injection into the plasma reactor. This results in a safer-by-design process for plasma-assisted deposition of NC thin films and further allows the deposition of isolated (*i.e.* non-aggregated) and really small (6 nm) NPs embedded in a matrix (figure 1.b) [4].

By design, the reactor-injector works in a pulsed gas injection regime that can bring significant variations of the gas pressure during plasma deposition. Such variations can affect the plasma kinetics and can even introduce plasma instabilities. Here, we report a fundamental study on the impact of a pulsed injection of a non-reactive gas on the behaviour of a low-pressure RF plasma

using electrical and optical diagnostics. Besides the investigation of underlying plasma physics, one of the main objective is to establish conditions where the reactor-injector only slightly affect the plasma characteristics.

2. Experimental set up

Experiments were performed in an asymmetric RF (13.56MHz) plasma reactor. This system consists in a 300 mm RF biased bottom electrode and a shower-like top electrode for spatially homogeneous gas injection. In this study, nominally pure argon is used. It can be introduced through the shower electrode either continuously using a mass flowmeter or through pulses using the reactor-injector. As shown in Figure 2, a number of parameters can be controlled on the reactor-injector, namely, the injector opening times t_{in} and t_{out} as well as the frequency of the opening times f . Over the range of experimental conditions investigated ($t_{in}=2$ ms, $t_{out}=10$ ms and f values between 0.1 and 10 Hz), this results in pulsed argon gas injection into the low-pressure argon plasma with pulse durations of the order of a few seconds. The pressure, p , the incident power, P_{inc} , the reflected power, P_{ref} , and the self-bias voltage, V_{bias} , are recorded along the process for several periods of the gas injection. Simultaneously, optical emission spectra in the 350-850 nm wavelength range are continuously recorded using a low-resolution optical emission spectrometer with an integration time of 1s for the pulsed condition and 0.2s for the continuous plus pulsed one.

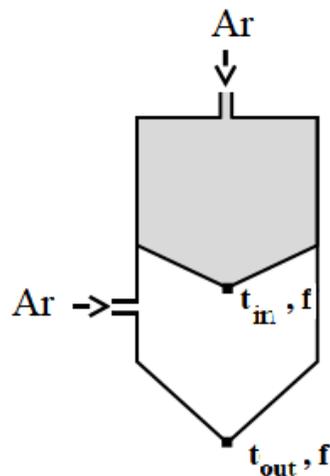


Fig. 2. Principle of the reactor injector and its parameters namely, the injector opening times t_{in} and t_{out} as well as the frequency f .

3. Effect of pulsed injection parameters

Figure 3 reports pressure data in the plasma reactor over one period of the gas injection pulses for $t_{in}=2$ ms, $t_{out}=10$ ms and $f=0.1$ Hz: from the steady-state pressure p_0 , the pressure sharply increases with a variation Δp after the pulsed gas injection and then progressively returns with a much slower rate to the steady-state pressure.

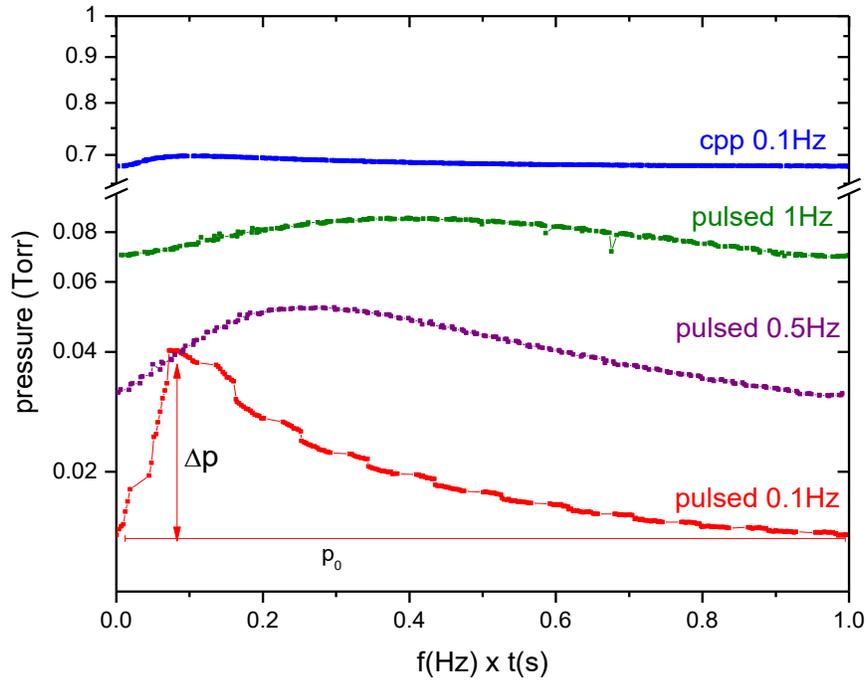


Fig. 3. Evolution of the pressure induced by gas injection pulses for different frequency. The time scale is multiplied by the frequency to highlight variations for different frequencies.

While t_{in} and t_{out} in the few ms range does not really affect p_0 and Δp , Figure 3 indicates that the frequency f leads to different pressure regimes. The higher the frequency is, the higher is the steady-state pressure and the lower is the pressure variation during each pulse. These aspects are also reported in Figure 4a that shows p_0 and Δp for various frequencies between 0.1 and 5 Hz. For example, between 0.1 and 5 Hz, p_0 increases from 0.014 to 0.42 Torr while Δp decreases from 0.026 to 0.001 Torr. Variations of the absorbed power, self-bias voltage, and excitation temperature can also be seen in Figures 4b, 4c, and 4d. These aspects will be discussed in the next sections.

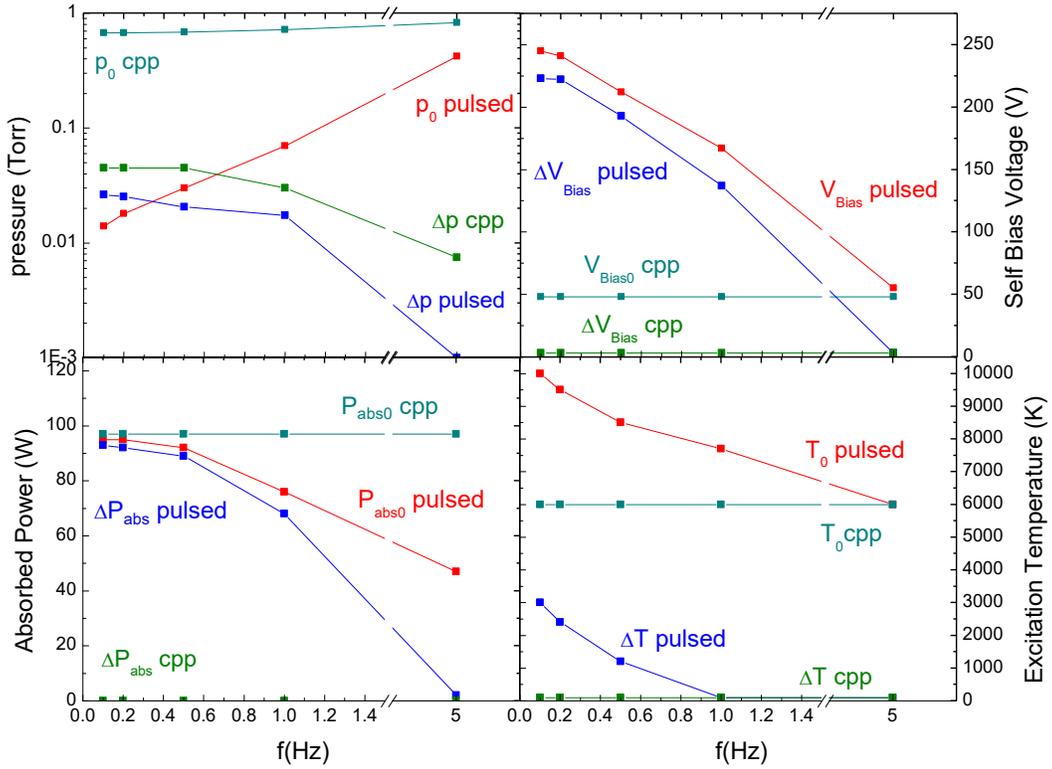


Fig. 4. Evolution of the pressure, the absorbed power, the bias voltage, the excitation temperature and their variation during the pulse for various frequencies in pulsed conditions. For comparison, the mode continuous + pulse discussed later in Section 6 is also added.

4. Electrical characterization

The pressure variations discussed in the previous section also affect the discharge electrical parameters. For example, Figure 5 reports the variation of the absorbed power (red curve), defined as $P_{\text{abs}} = P_{\text{inc}} - P_{\text{ref}}$ (where P_{inc} and P_{ref} are the incident and reflected powers, respectively) and the self-bias voltage (green curve) as a function of time over one period for $t_{\text{in}}=2$ ms, $t_{\text{out}}=10$ ms, and $f=0.1$ Hz. A comparison between Figures 3 and 5 reveals that the variation of the pressure around 1 s after the pulsed gas injection causes instabilities in the absorbed power and the self-bias voltage during about 3 s. In addition, the absorbed power is maximized only less than 50% of the injection period. Therefore, it becomes complicated to achieve stable plasma conditions at low frequency.

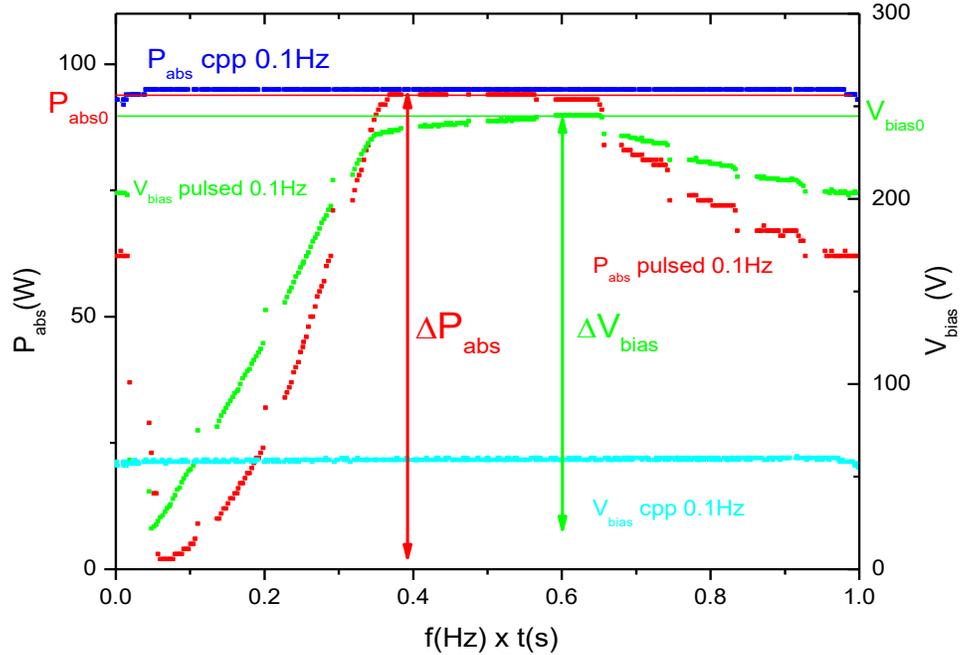


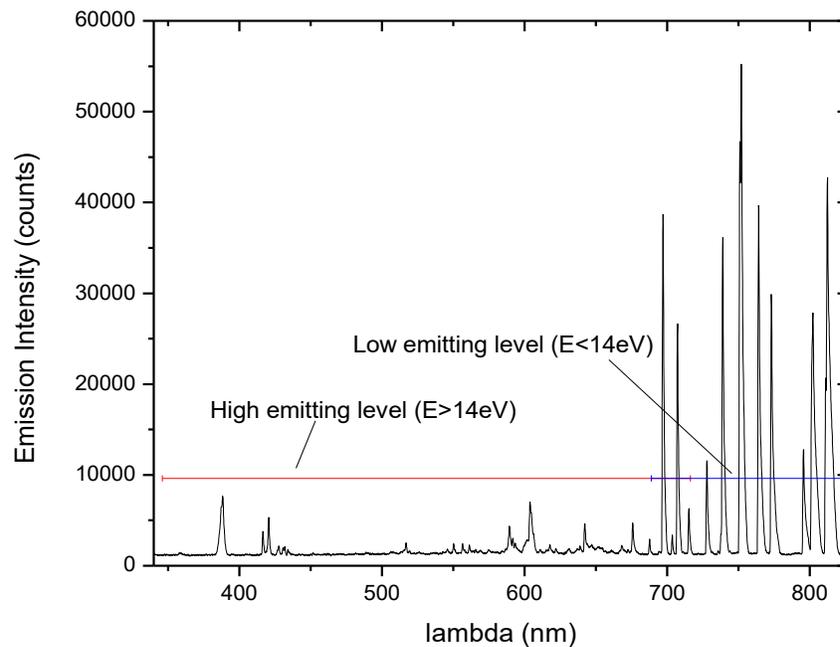
Fig.5. Evolution of the absorbed power (red) and of the self-bias voltage (green) induced by gas injection pulses at $f=0.1\text{Hz}$. As in Fig. 3, the time scale is multiplied by the frequency. For comparison, the mode continuous + pulse discussed later in Section 6 is also added (blue for the absorbed power and cyan for the self-bias voltage).

In line with the pressure variations displayed in Figure 3, steady-state values of the absorbed power, $P_{\text{abs}0}$, and self-bias voltage, $V_{\text{bias}0}$, as well as their variations during each gas injection pulses, ΔP_{abs} and ΔV_{bias} , can also be defined in Figure 5. Figure 4 reports their evolution with the frequency. In good agreement with the classical behavior of RF plasmas, the absorbed power and the self-bias voltage reveal comparable trends. More specifically, both $P_{\text{abs}0}$ and $V_{\text{bias}0}$ decrease with increasing frequency, *i.e.* when increasing the steady-state pressure p_0 . In addition, at higher frequency, *i.e.* when the pulsed gas injection slightly modifies the working pressure corresponding to an injection mode quasi continuous, the variations of the absorbed power and of the self-bias voltage tend to decrease. This means that high-frequency conditions allow a better stabilization of the plasma properties. This aspect was also confirmed by optical emission spectroscopy analysis as described in the next section.

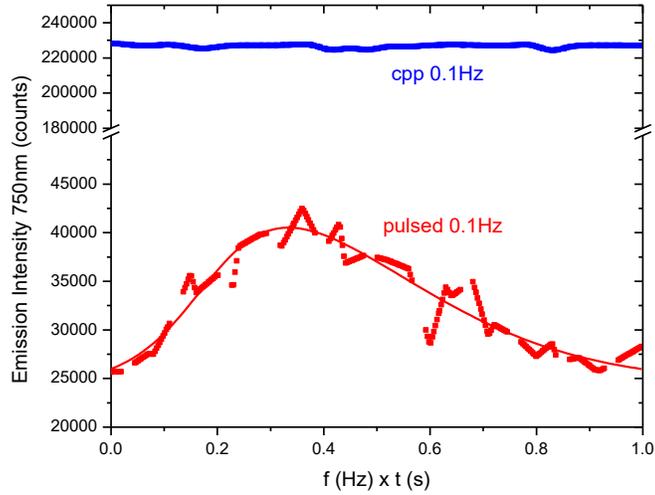
5. Optical characterization

Optical emission spectroscopy recorded along the line-of-sight in the interelectrode gap has been carried out to gain insights into the plasma characteristics over the pulsed gas injection period. A typical spectrum is reported in Figure 6.a: among the different argon lines emanating from the argon 2p-to-1s transitions (Paschen notation), the 750, 763 and 811nm lines are the more intense.

Figure 6.b reports the time evolution of the 750 nm line intensity recorded over one period of the gas injection pulses for $t_{in}=2$ ms, $t_{out}=10$ ms and $f=0.1$ Hz. Similarly to the values of the pressure, the absorbed power and the self-bias voltage displayed in Figures 3 and 5, the line intensity shows significant variations in the pulsed mode (red curve). In particular, the line intensity reaches a maximum beyond the maximum of the gas pressure when the absorbed power is maximized; this suggests that the pulse gas injection significantly impacts the plasma density.



a)



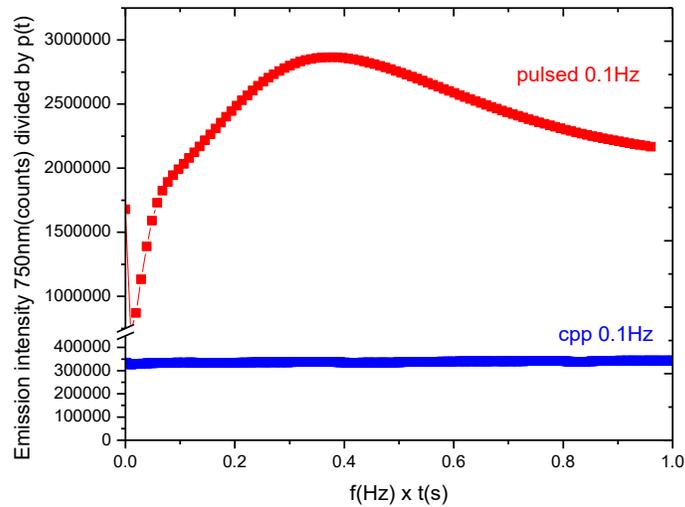
b)

Fig. 6. a) Typical spectrum of an argon plasma produced in continuous plus pulsed mode at 0.1 Hz. The high and low emitting levels are described by the red and the blue lines. To highlight the variations along the pulse, the evolutions of the argon 750nm line in pulsed and continuous plus pulsed modes are reported in b).

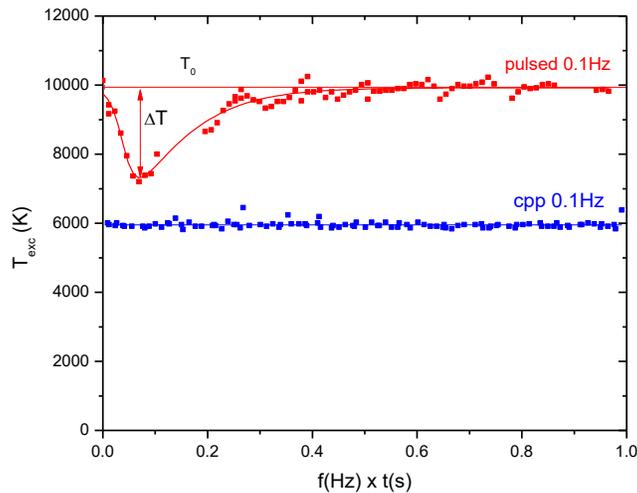
This aspect was examined in more details by plotting the ratio of the line intensity over the gas pressure (assumed proportional to the argon neutral atom density). Assuming that the argon $2p_1$ level leading to the emission at 750 nm is mainly populated by electron-impact excitation on ground state argon atoms and is mainly lost by spontaneous emission in an optically thin media, this ratio becomes solely linked to the product of the electron number density and the reaction rate for electron-impact excitation (which depends on the electron temperature assuming Maxwellian electron energy distribution function). The results are presented Figure 7.a. Clearly, the ratio sharply decreases early in the gas injection pulse and then reaches a maximum when the absorbed power is maximized. This behavior suggests that both the electron temperature and density vary over the period of the gas injection pulses.

To gain insights into the time evolution of the electron temperature, the excitation temperature was calculated using the argon high-energy levels (red lines in Figure 6.a) and a simple Boltzmann diagram [5]. Figure 7.b reports the time evolution of the excitation temperature obtained over one period of the gas injection pulses for $t_{in}=2$ ms, $t_{out}=10$ ms and $f=0.1$ Hz. As can be seen, the excitation temperature drops from 10,000 to 7000 K early in the pulse cycle; a feature directly linked to the rise of the gas pressure. Indeed, in low-pressure argon plasmas in

which charged species are mostly created by electron-impact ionization on ground state argon atoms and are lost by diffusion and recombination on the plasma reactor walls (here, the top and bottom electrodes), the electron temperature is expected to decrease with increasing pressure [6], in very good agreement with the trend of the excitation temperature displayed in Figure 7.b.



a)



b)

Fig.7. Evolution over an injection period of a) the 750nm line intensity divided by the pressure and of b) the excitation temperature as determined from Boltzmann diagram.

By comparing the results presented in Figure 7.a with those displayed in Figure 7.b, it seems that only the first part of the I_{750}/p curve, from 0 to 4 seconds, is influenced by the corresponding variation of the excitation temperature or the electron temperature. It therefore suggests that the remaining variations of I_{750}/p are mostly linked to temporal variations of the electron density. Similarly, with the previous data, a steady-state excitation temperature, T_0 , and its variation after the pulsed gas injection, ΔT , can be defined in Figure 7.b. The results are reported in Figure 4. Again, both values decrease with increasing frequency. This result can readily be linked to the corresponding variations of the gas pressure and the expected behavior of the electron temperature in diffusion-controlled plasmas: as the pressure increases, the electron temperature decreases [6].

6. Alternative injection mode

From the results presented in the previous sections, variations of the plasma properties seem lower when the reactor-injector leads to relatively high pressures. However, with a high repetition rate, the production of NPs in the reactor-injector can become non-optimal. Hence, it is important to find another way to stabilize the plasma properties with the pulsed gas injection. In this context, a continuous argon flow rate was used along with a pulsed gas injection at 0.1 Hz (with $t_{in}=2$ ms, $t_{out}=10$ ms). Pressure data in the plasma reactor over one period of the gas injection for this new operation mode of the reactor-injector (continuous + pulse, or simply CPP) are shown in Figure 3. In contrast to the pulsed gas injection mode, no significant pressure variations were observed in the CPP mode. Consequently, no significant variations of the absorbed power (Figure 5), self-bias voltage (Figure 5), argon emission intensity (Figure 6.b), electron density and temperature (Figure 7.a), and excitation temperature (Figure 7.b) could be observed. For the I_{750}/p ratio and the excitation temperature plotted in Figure 7, the values are lower in the CPP mode than in the pulsed mode; a feature linked to the lower electron temperatures due to the higher pressures [6]. As shown in Figure 4, the pressure, absorbed power, self-bias voltage, and excitation temperature further remained fairly constant over a wide range of frequency (0.1 to 5 Hz).

7. Conclusions and perspectives

Pulsed injection of gases at low frequency in a low-pressure capacitively-coupled plasma reactor significantly destabilizes the plasma. Specifically, the self-bias voltage controlling the average energy of the ions impinging onto the substrate surface as well as the electron density and temperature driving the plasma physics and chemistry vary meaningfully over the pulse period. This suggests that the plasma treatment is not really optimized such that the plasma deposition dynamics of NC thin films could also be non-optimized. To circumvent this limitation, a new mode of operation of the reactor-injector mixing a continuous injection with the pulsed injection was proposed. Through this new mode, temporal variations of the pressure and of the plasma properties can be strongly minimized, a very promising result for plasma deposition applications. In particular, similar behaviors were observed when adding, in the pulsed injection, polymerizing gases such as pentane for plasma-enhanced chemical vapor deposition of organic coatings. Similar studies in the presence of NPs in the gas phase are in progress.

8. References

- [1] Fiorenza Fanelli and Francesco Fracassi, *Plasma Chem. Plasma. Proc.*, **34**(3), 473-487 (2014).
- [2] Stella Vallejos *et al.*, *Adv. Func. Mat.* **23**(10), 1313-1322 (2013).
- [3] J. Profili *et al.*, *Plasma Process. Polym.* 13 981 (2016).
- [4] M. L. Kahn, R. Clergereaux, A.-F. Mingotaud, C. Vahlas, Y. Champouret, N° EP16305977.7 (le 27 juillet 2016), PCT/EP2017/068831 (2017).
- [5] C. Garcia, C. Yubero, M. D. Calzada, and M. P. Martinez-Jimenez; *Applied Spectroscopy*, **59**, 519–528 (2005).
- [6] M. Liebermann and A. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, NY).

3/ Time-resolved analysis of the electron temperature in RF magnetron discharges with a pulsed gas injection used for deposition of nanocomposite thin films

T. Sadek^{1,2}, G. Carnide^{2,3}, P. Vinchon¹, M. L. Kahn³, R. Clergereaux², L. Stafford¹

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

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

³*LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS, Toulouse, France*

Abstract: Nanocomposite thin film deposition using a recently-patented reactor-injector of nanoparticles implies a pulsed gas injection. When the reactor-injector is coupled to a low-pressure plasma, this can affect a number of fundamental parameters, including the electron density and temperature. Here, the case of asymmetric magnetron RF plasma with a pulsed argon gas injection is analyzed by optical emission spectroscopy of argon 2p-to-1s transitions coupled with collisional-radiative modeling. For a fully detailed population model of argon 2p levels accounting for direct and stepwise electron-impact excitation in optically thick media, a rapid decrease of the electron temperature is observed with the sudden increase of gas pressure. The extent of such variations is directly linked to operating parameters of the reactor-injector, in particular the injection frequency. The opposite trend is observed for analysis based on simple corona models, thus emphasizing the importance of stepwise excitation processes and radiation trapping over the range of experimental conditions examined. Experiments performed over a wide range of conditions for the plasma and reactor-injector further reveal that the electron temperature monotonously decrease with increasing pressure, with values consistent with those expected for plasmas in which charged species are produced by electron-impact ionization of ground state argon atoms and lost by diffusion and recombination on plasma reactor walls.

Keywords: RF plasma, Magnetron Discharges, Reactor-Injector, Pulsed Gas Injection, Optical Emission Spectroscopy, Collisional Radiative Modeling

1. Introduction

Nanocomposites are multiphasic materials in which at least one phase is nanometer-sized (less than 100 nm). This includes (i) heterostructures formed by an alternation of nano-layers, (ii) nanofilamentary composites formed of a matrix filled with nanofilaments or nanotubes, and (iii) nanoparticle composites formed of a matrix containing nanoparticles. Nowadays, nanocomposites can be used as massive materials or as thin films in a wide range of applications, including transport, microelectronics, optics, telecommunications, production and energy conversion, protective coating, as well as medical and environmental areas. The mechanical, electrical, optical, electrochemical or catalytic properties of nanocomposites are mainly defined by the chemical composition, crystal structure, and morphology of the matrix, but also by the nature, size, form, volume fraction, and distance between each nanometric inclusion (particles, filaments, tubes) [1]. Nevertheless, to synthesize nanocomposites with micro and macroscopic properties tailored for a specific application, it is crucial to control all the physical and chemical factors driving their synthesis.

In the case of nanocomposite thin films, among the different methods reported in the scientific literature, plasma processes appear very attractive for many applications. This includes the combination of several Physical Vapor Deposition (PVD) processes: for example, by sputtering two different targets in an argon/nitrogen plasma, it is possible to deposit nanocomposite thin films made of TiN nanocrystals embedded into an amorphous SiN matrix [3]. PVD methods can also be combined with Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) processes. For example, RF sputtering of a silver target in a low pressure RF argon plasma with hexamethyldisiloxane as the growth precursor for PECVD can produce nanocomposite coatings made of silver nanoparticles embedded in a SiOCH matrix [4]. Dusty plasmas produced in reactive gases can also be used for deposition of nanocomposite coatings. In such conditions, the type, size and structure of the nanoparticles are driven by the operating conditions of the plasma (gas pressure, reactor dimensions, electrical power density injected in the plasma, etc.). However, these processes only allow the synthesis of nanocomposite thin films made of nanoparticles embedded in a matrix with the same chemical composition (but eventually with a different crystalline structure). For example, amorphous silicon thin films with

inclusions of silicon nanocrystals can be produced in silane plasma [5] while amorphous carbon coatings with graphite nanograins can be produced in hydrocarbon plasma [6].

More recently, a number of authors have examined the possibility of depositing nanocomposite coatings by combining the atomization of a suspension of preformed nanoparticles with plasma-based physical or chemical deposition processes. For example, Fanelli *et al.* [7] used an aerosol of ZnO nanoparticles and an organic precursor in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure to deposit highly hydrophobic nanocomposite thin films containing ZnO nanoparticles embedded into an organic matrix. Similarly, Profili *et al.* deposited ZnO-SiO₂ nanocomposite thin films on wooden materials to improve protection against mold, UV irradiation and water [8]. However, when the nanoparticles are injected in a reactor by spraying a colloidal solution, many authors highlighted an important agglomeration of the nanoparticles in the gas phase linked to self-assembling effects [9]. Hence, the mean size of the nanoparticles embedded in the nanocomposite thin film become larger compared to those in the suspension, which can be problematic for some applications.

Among these “hybrid” processes, a new method based on the hydrolysis of organometallic precursors in a reactor-injector for the synthesis of nanoparticles and PECVD for the deposition of the matrix deposition has been recently proposed [10]. When coupled to a plasma reactor for PECVD, recent studies have shown that it was possible to deposit coatings formed of small (<10nm) and isolated (non-aggregated) nanoparticles homogeneously dispersed in a matrix. As shown in Figure 1, the reactor-injector involves two steps. Specifically, a precursor (for example, dicyclohexylzinc) is first dissolved in a solvent (for example, pentane). This liquid reactive phase is then transported by a vector gas (for example, argon) in the first chamber of the reactor-injector. After the opening of the valve between the first and the second chamber during a time t_{in} , these reactants are mixed to a second reactant (for example, water) transported by a vector gas (for example, argon). For the hydrolysis of the organometallic precursors, this reaction creates metallic oxide nanoparticles (for example, ZnO) that are injected in the plasma during the opening time t_{out} of the valve below the reaction chamber. The nanoparticles as well as the solvent are then injected in the plasma as a gas pulse with a duration

and a frequency defined by the hydrolysis reaction kinetics and the opening frequency of the two valves.

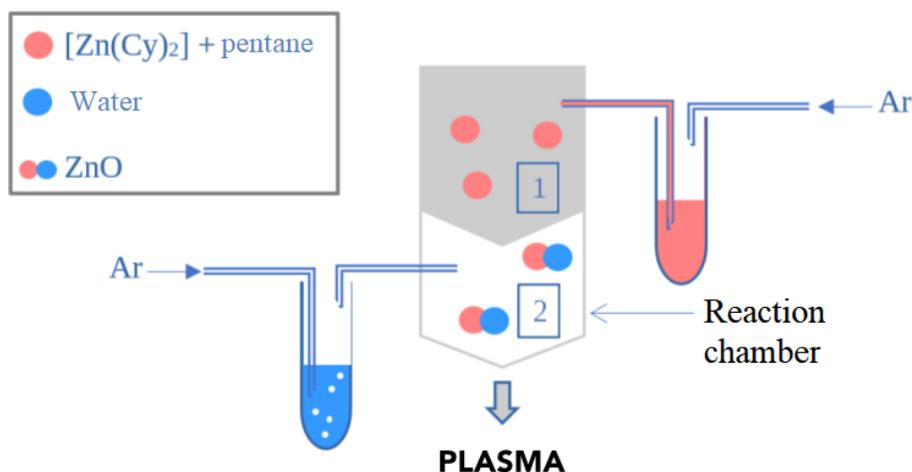


Figure 1: Schematic of the principle behind the reactor-injector. Adapted from [10].

Hence, in contrast to usual plasma deposition processes operating under constant pressure, the conception of the reactor-injector with its two chambers inevitably implies a complex temporal dynamic associated to sudden pressure variations in the plasma reactor. Clearly, these variations can impact the time evolution of fundamental plasma parameters such as the electron density and temperature. In a similar way, these variations of the fundamental properties of the plasma are likely to play an important role (i) on the dissociation kinetics of the precursor used for the matrix deposition by PECVD, (ii) on the nanoparticle transport dynamics in the plasma, (iii) on the plasma-substrate interaction during thin film deposition, and therefore, (iv) on the evolution of the physical and chemical properties of the nanocomposite thin films that can be obtained with such processes.

In this context, the objective of this study is to gain insights into the physics driving low-pressure argon plasmas with pulsed gas injection during operation of the reactor-injector. More specifically, optical emission spectroscopy combined with collisional-radiative modelling of argon 2p-to-1s transitions is used to analyze the electron temperature (assuming Maxwellian electron energy distribution function) over a wide range of operating conditions of the reactor-

injector. These results are then compared to those expected from the resolution of the particle balance equation of charged species in diffusion-controlled plasmas.

2. Experimental set-up and diagnostics

2.1. Plasma reactor and reactor-injector

A schematic of the magnetron RF (13.56 MHz) plasma reactor used in this work is presented in Figure 2. The system consists of a 28 cm × 28 cm (diameter x height) cylindrical stainless-steel chamber with grounded walls. A two-stage pumping system ensures a residual vacuum of 10^{-5} Torr. The operating pressure could be adjusted with a valve located at the entrance of the pumping system. The RF power is fed to the top stainless-steel electrode (5 cm diameter) while the bottom electrode (10 cm diameter) is grounded, resulting in an asymmetrical RF plasma with an inter-electrode gap of 5 cm. A matching box set between the RF power supply and the reactor is used to minimize the reflected power. For the experiments reported in this work, a nominal power of 100 W is sent to the plasma and the reflected power is oscillating with the gas pulses of the reactor-injector between 3 and 7 W.

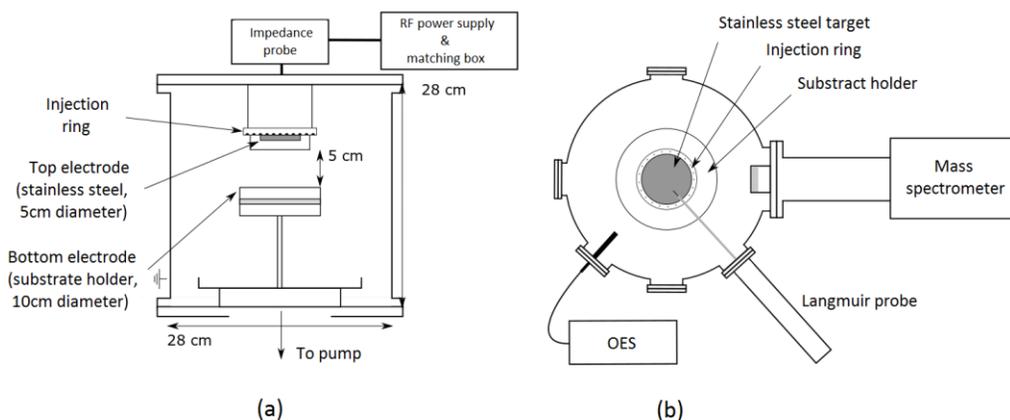


Figure 2: Overview of the experimental set up from (a) a side view and (b) a top view.

Argon is fed into the reactor using the injection ring surrounding the top electrode and the injection parameters are controlled by the upstream reactor-injector. More details can be found in [10]. The fixed parameters for the set of experiments reported here are the opening time of the inner valve before the reaction chamber (5 ms), the opening time of the outer valve

leading to the injection ring (10 ms), and the offset time between the closure of the inner valve and the opening of the outer valve (2 ms). The only parameter that is varied is the frequency of the Ar injection pulses, which is set sequentially at $f = 0.1, 0.5$ and 1 Hz.

2.2 Optical emission spectroscopy measurements

As shown in Figure 2 (b), optical emission spectroscopy (OES) measurements are taken from a port and a collimator located on the side of the reactor. They are recorded over the 700-900 nm wavelength range with an AVANTES spectrometer (AVASpec-3648-2-USB) having a spectral resolution of ~ 0.16 nm (full width at half maximum). A typical spectrum depicting most of the intense Ar 2p-to-1s transitions (corrected for both background noise and apparatus spectral response) is shown in Figure 3. For all conditions, the measured line intensities are compared to those computed from a collisional-radiative model based on Donnelly's TRG-OES method [11] in order to determine time-resolved electron temperature in these injection conditions. As discussed previously [12], the model was however adapted with respect to Donnelly's work to account for radiation trapping and stepwise excitation through resonant 1s levels.

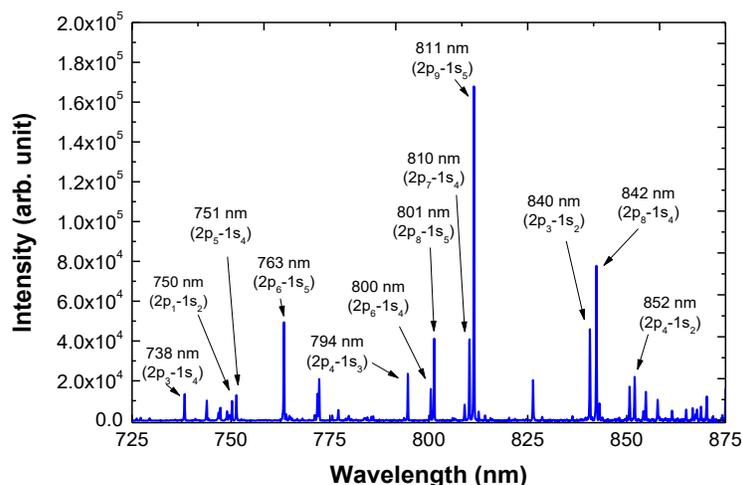


Figure 3: Typical spectrum of the argon plasma examined in this work

3. Results and discussion

3.1. Influence of the pressure pulses

Figure 4 a) shows the evolution of the 811 nm emission line intensity during a normalized period (blue plot) when using an injection frequency of 0.1 Hz and the gap valve closed in such a way that the operating pressure oscillated between 5 and 75 mTorr during each cycle (red plot). In Figure 4 b), the evolution of the same parameters is presented for a pressure oscillating between 170 and 230 mTorr during each cycle.

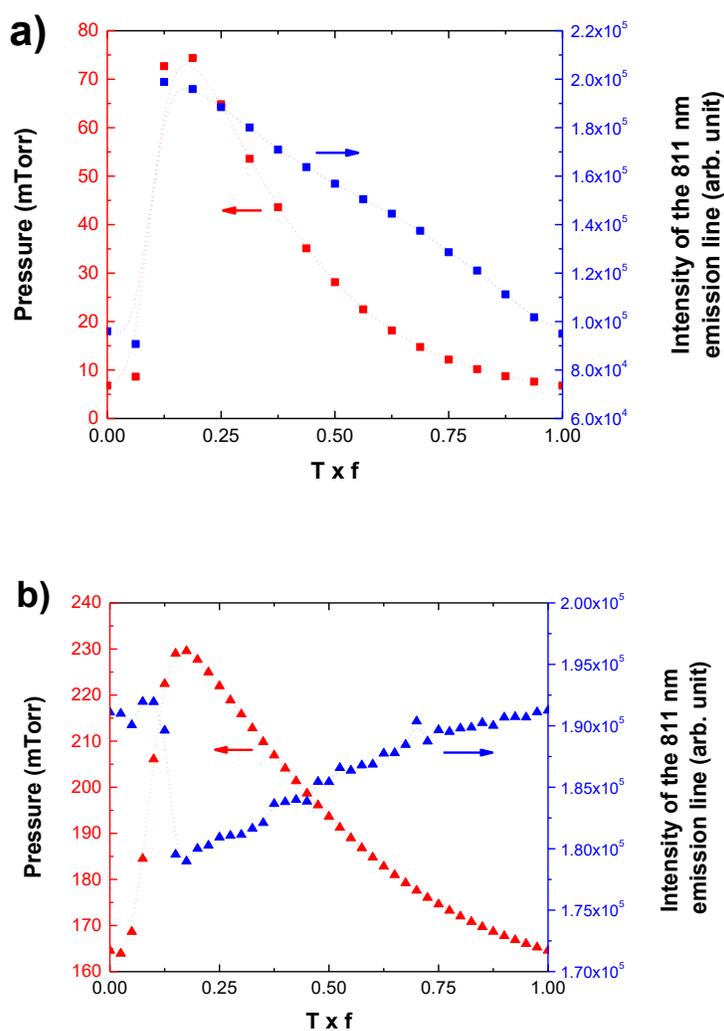


Figure 4: Comparison between the evolutions of the 811 nm emission line intensity and the pressure on a normalized injection period for an injection frequency of 0.1 Hz for a pressure evolution between (a) 5 and 75 mTorr and (b) between 170 and 230 mTorr.

Clearly, for both conditions presented in Figure 4, there is a synchronized evolution of the 811 nm emission line intensity with the pressure pulse. However, in the case of the 5-75 mTorr condition, the sudden rise and slow drop in pressure led to a similar rise and slow drop of the line intensity, while the opposite behaviour is observed for the 170-230 mTorr condition. Indeed, for this pressure range, the pressure rise followed by its decrease towards its initial value resulted into a drop followed by a rise in the emission line intensity, although this variation appears to be less pronounced than in the 5-75 mTorr condition.

To understand these apparently conflicting results, it is worth looking first at the well-known equation for the measured intensity of a given emission line I_λ :

$$I_\lambda = f(\lambda)A_{ij}n_i\theta_{ij} \quad (1)$$

where $f(\lambda)$ is the apparatus function at the wavelength λ of interest, A_{ij} is the Einstein coefficient of the transition, n_i is the number density of the Ar emitting level, and θ_{ij} is the escape factor. In optically thin media ($\theta_{ij}=1$), given that $f(\lambda)$ is measurable and that A_{ij} is a known constant, the line emission intensity therefore only depends on the number density of the emitting level. In complex media such as non-equilibrium plasmas, n_i cannot simply be calculated assuming a Boltzmann equilibrium (as in equilibrium plasmas) but requires a full description of its population and depopulation mechanisms, thus allowing to solve its particle balance equation. As a first approximation, assuming that the emitting level is mostly populated by electron impact on both ground-state argon atoms (direct excitation) and argon 1s states (stepwise excitation via metastable and resonant levels) while only lost by spontaneous emission, n_i can be written as:

$$n_i = \frac{k_{ground-i} n_{Ar} n_e + k_{step-i} n_{Ar^m} n_e}{\sum_j A_{ij}} \quad (2)$$

where $k_{ground-i}$ and k_{step-i} are the reaction rates for direct and stepwise excitation, respectively, n_{Ar} is the number density of argon atoms in the ground state level, n_{Ar^m} is the number density of argon atoms in a metastable or resonant state, n_e is the electron number density, and $\sum_j A_{ij}$

is the sum of the Einstein coefficients corresponding to the allowed radiative transitions from the corresponding emitting level. Therefore, based on Equation (2), the opposing trends observed in Figure 4 can *a priori* be linked to changes in n_{Ar^m} , n_{Ar} , n_e , T_e or a combination of all these. This readily justifies the use of a detailed collisional-radiative model for all emitting 2p states to gain further insights into the physics driving such highly dynamic plasmas.

3.2. Results from the collisional radiative model and comparison with the experiments

The collisional radiative model used in this work is based on the resolution of the particle balance equations of all Ar 2p levels using T_e and n_e as the only adjustable parameters. More specifically, for each (T_e, n_e) pair, it calculates a theoretical spectrum by solving the ten 2p balance equations and computing the resulting intensity of relevant emission lines using Eq. (1). The considered population mechanisms are direct and stepwise electron impact excitation using cascading cross-sections (in order to account for the contribution of higher-energy levels), while the depopulation mechanisms are radiative transitions (mitigated by radiative trapping of the lines, when applicable) and quenching reactions by collisions with neutral argon atoms. It is worth mentioning that the four Ar 1s levels balance equations are also simultaneously solved in order to account correctly for stepwise excitation and radiation trapping. More details can be found in [13]. Once the theoretical emission line intensities are obtained for every (T_e, n_e) pair, they are compared to the experimental (measured) ones by calculating a percentage standard deviation and the T_e and n_e values resulting in the best fit are assumed to correspond to the real plasma parameters. In order to run, the model requires input parameters such as the operating pressure and the neutral gas temperature (to calculate the number density of argon atoms in the ground state via the ideal gas law), as well as the absorption length along the line of sight of the optical emission spectroscopy measurement to account for optically thick Ar 2p-1s transitions [12].

Figure 5 (a) shows typical percentage standard deviation plots as a function of T_e for three n_e values of interest for low-pressure magnetron RF plasmas when the operating pressure is at 5 mTorr and the injection frequency at 0.1 Hz. As it turns out, for these particular experimental conditions, a minimum of the percentage standard deviation is observed for an electron temperature of 2.6 eV no matter the value of electron number density. For its part,

Figure 5 (b) shows the optimal agreement between the theoretical and experimental spectra as found by the CR model, which is found to be excellent. The chosen range of electron number density ($10^{14} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$) is based on Langmuir probe measurements performed in similar experimental conditions [14], and such little influence on the optimal T_e value implies that the CR model is mostly independent of the electron number density over the range of experimental conditions investigated. Two physical possibilities could lead to this result: either stepwise excitation processes have no contribution to the population kinetics of the argon 2p levels, or the stepwise processes do indeed contribute but all the other population/depopulation mechanisms also have an electron number density dependency, resulting in its vanishing from the particle balance equations of 1s states. To verify which of these two hypotheses applies to the present situation, a corona model based on the work of Huddleston *et al.* [15] and in which stepwise processes are neglected is also calculated.

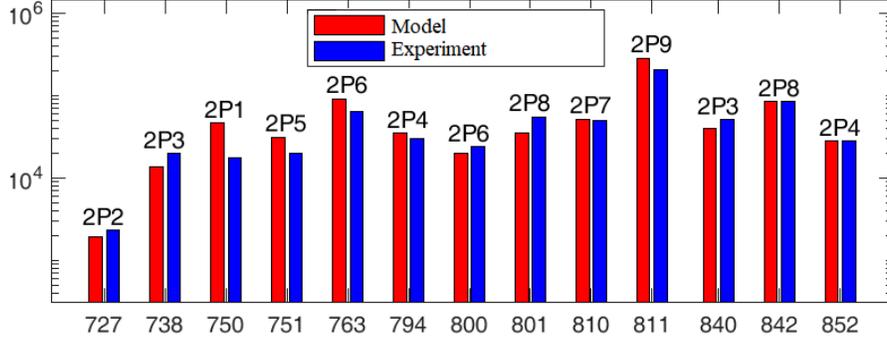
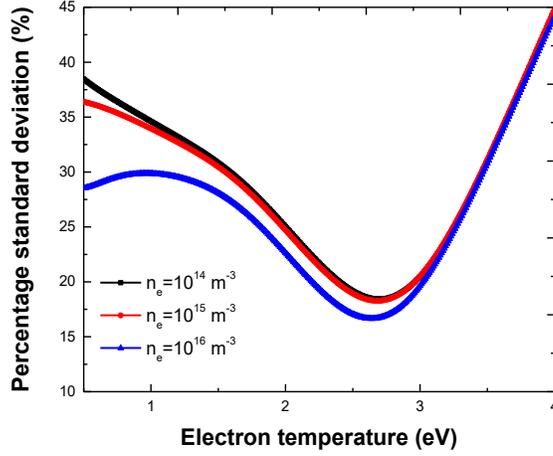


Figure 5: (a) Evolution of the percentage standard deviation as a function of the electron temperature for a three electron number densities and an operating pressure of 5 mTorr. (b) Agreement of the experimental and model emission line intensities for the optimal (T_e, n_e) values found by the CR model.

3.3. Impact of stepwise excitation processes on the study of the electron temperature

In order to determine the role of stepwise excitation processes over the range of experimental conditions examined, two separate cases were considered. First, the CR model was computed using each and every of the aforementioned mechanisms that could play a role in the plasma kinetics, a scenario we shall refer to as the standard CR model. Second, the same CR model was computed but all the stepwise processes were neglected, which in the end means it was considered that $n_{Ar^m}=0$ and all the optical transition were optically thin. This scenario, based on the steady state corona model, will be referred to as the Corona model.

The temporal evolution of the electron temperature over a normalized injection period is reported in Figure 6 for both of these scenarios. The evolution of the pressure pulse is also reported, and the injection frequency was again set at 0.1Hz. In the case of the standard CR model, a decrease in T_e of about 1 eV is observed concomitantly with the gas pulse, reaching a minimum of 1.4 eV and then increasing back to 2.5 eV as the pressure lowers back to its initial value. This trend agrees with the calculations of Liebermann *et al.* [16] as well as with the results published by Maaloul *et al.* [14]. On the other hand, the opposite trend is observed in the case of the Corona model since the electron temperature rises to 1 eV and drops back to 0.5 eV as the pressure also rises and drops. More interestingly, both of the models clearly do not agree on the electron temperature at any given time of the pulse but come close to it at the beginning, when T_e (CR) is minimal and T_e (Corona) is maximal.

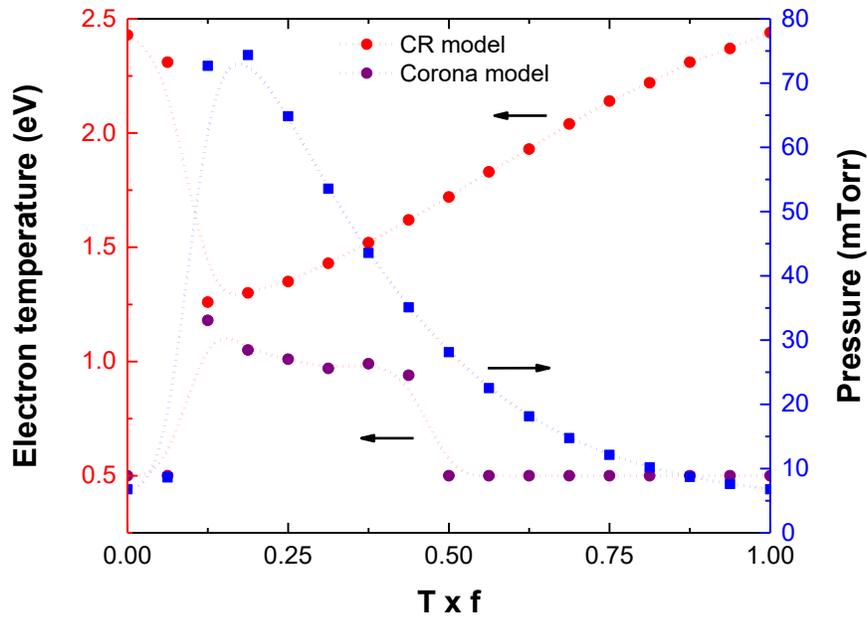


Figure 6: Comparison of the evolution of the electronic temperature and the pressure pulse on a normalized injection period for an injection frequency of 0.1Hz.

To verify which model better depicts the physics driving the temporal evolution of the plasma and hence is more trustworthy than the other, the temporal evolution of the percentage standard deviation in both cases was analyzed; the results are shown in Figure 7 (a). As it turns

out, the standard CR model always better describes the experimental data than the Corona model. Moreover, the normalized time corresponding to an almost match of the electron temperature (~ 0.125) also corresponds to the normalized time where the percentage standard deviations are equal. Therefore, even if the Corona model has more difficulties to simulate the optical emission spectra for the argon plasma, there seems to be a time frame following the beginning of the gas pulse where it becomes almost as accurate as the standard CR model. The reason behind this similarity at that specific moment during the cycle is due to radiation trapping, as shown in Figure 7 (b). Indeed, this figure shows the temporal evolution of the self-absorption percentage of the 811 nm emission line, as calculated by the standard CR model. It can be seen that self-absorption is at a minimum ($\sim 20\%$) directly after the beginning of the gas pulse. Since, as mentioned before, neglecting stepwise excitation processes in the Corona model implied neglecting self-absorption of argon 2p-1s transitions, it thus explains why the two models almost agree when radiation trapping becomes less important. It also explains why the standard CR model is systematically better at simulating the measured spectra since radiation trapping is found to be an important mechanism over an important part of the pulse cycle. It is also the reason why the temporal evolution of the standard deviation as well as of the electron temperature share an evolution closer to the form of the pressure pulse produced by the reactor-injector. Therefore, as a conclusion of this section, it is now clear that radiation trapping plays an important role in the kinetics of argon 2p states and must imperatively be taken into account to obtain a correct temporal evolution of the electron temperature. Also, it means that processes involving Ar 1s levels do contribute to the population kinetics of the Ar 2p levels but, as mentioned before, due to all the other mechanisms also having an n_e dependency, the model is in the end independent from the electron density. Finally, a decrease in the radiation trapping with an increase of the pressure makes sense since the lower electron temperature and the additional quenching reactions by neutral argon atoms can only result in lower 1s number densities and thus less self-absorption of the lines linked to 2p-to-1s transitions.

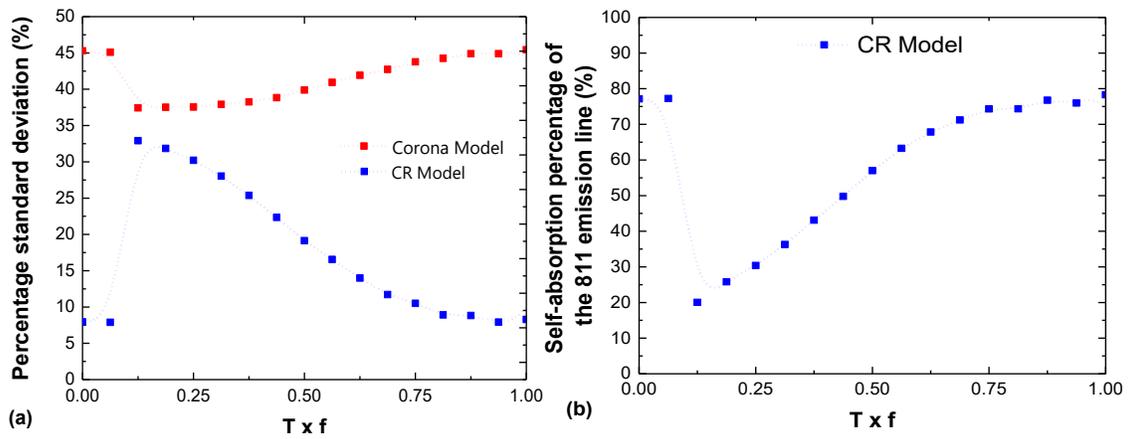


Figure 7: (a) Evolution of the percentage standard deviation over a normalized injection period for the standard CR and Corona models. (b) Evolution of the self-absorption percentage of the 811 nm emission line according to the standard CR model.

3.4. Effect of the pulse for other injection frequencies

Experiments with injection frequencies of 0.5 and 1Hz and with different pumping conditions (resulting in pressure oscillation over different ranges) were also carried out and analyzed with the standard CR model. The results are presented in Figures 8, showing once again the temporal evolution of the pressure and of the electron temperature. For an injection frequency of 0.5Hz with a pumping condition leading to a pressure span between 105 and 140mTorr (triangle), the electron temperature is again found to follow the opposite trend of the pressure but on a much smaller scale. Looking at the evolution of the radiation trapping of the 811 nm for this condition (graph not shown), the explanation to such a result is now easy to find: the pressure variation resulted in a decrease of the radiation trapping from ~8% to ~2% instead of the ~80% to 20% reported for 0.1 Hz.

For its part, the experiment carried out with an injection frequency of 0.1Hz and a pressure range between 160 and 230 mTorr resulted in barely noticeable variation of the electron temperature with the pressure pulse. Therefore, it can be concluded that pressure more than the temporal variation of pressure is determinant in fixing the electron temperature, with this parameter being particularly sensible to temporal variations at low pressure. To verify this claim, measurements were taken with an injection frequency of 1Hz and two different pumping speed, resulting in almost constant pressures of respectively 77 mTorr and 241 mTorr over the whole pulse cycle. As it turns out, the higher pressure resulted in the lower electron temperature, confirming our precedent conclusion. The same conclusion was also reached for example in the work of Maaloul et al. in low-pressure RF argon plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films [14].

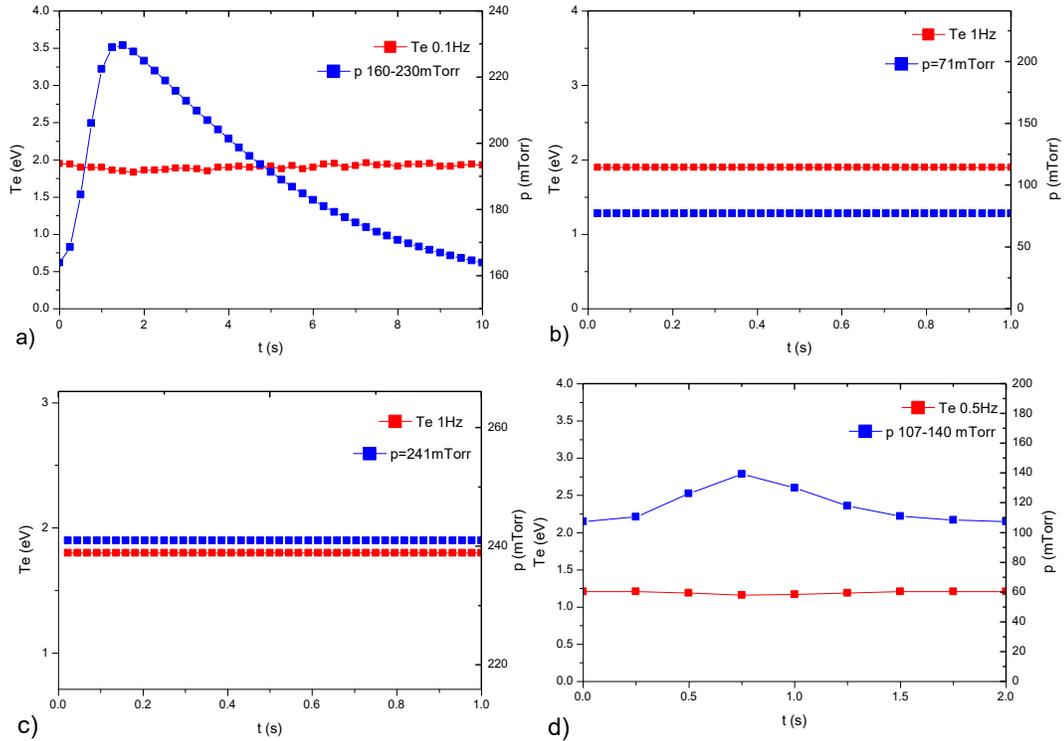


Figure 8: Evolution of the electron temperature and the pressure pulse on a normalized injection period for an injection frequency of 0.1 Hz with a pressure range between 160-230 mTorr (a), 1 Hz 71 mTorr (b) and 1 Hz with a pressure of 241 mTorr (c) and 0.5 Hz with a pressure range between 107-140 mTorr (d).

3.5. Global trend and comparison with reference measurements

Figure 9 shows all the electron temperatures obtained from the comparison between measured and simulated (CR model) line emission intensities of argon 2p-to-1s transitions under the different experimental conditions and reports them as a function of pressure. Clearly, a global trend emerges from this graph, which can be compared to a scaling law (orange curve). This scaling law is based on the resolution of the particle balance equation of charged species in which electrons and ions are mostly produced by electron-impact ionization of ground state argon atoms and lost by ambipolar diffusion and recombination on plasma reactor walls. In such model, the electron temperature becomes solely governed by the number density of ground state argon atoms (linked to the pressure via the ideal gas law) and the reactor dimensions. Here, the

particle balance equation was solved for a cylindrical geometry with a length of 5 cm and a radius of 14 cm. Similar values were obtained from the heuristic global model reported in [12]. Based on this complete set of data, it is now clear that small variation of the pressure on the low-pressure side will affect more significantly the electron temperature than small variation of the pressure on the high-pressure side.

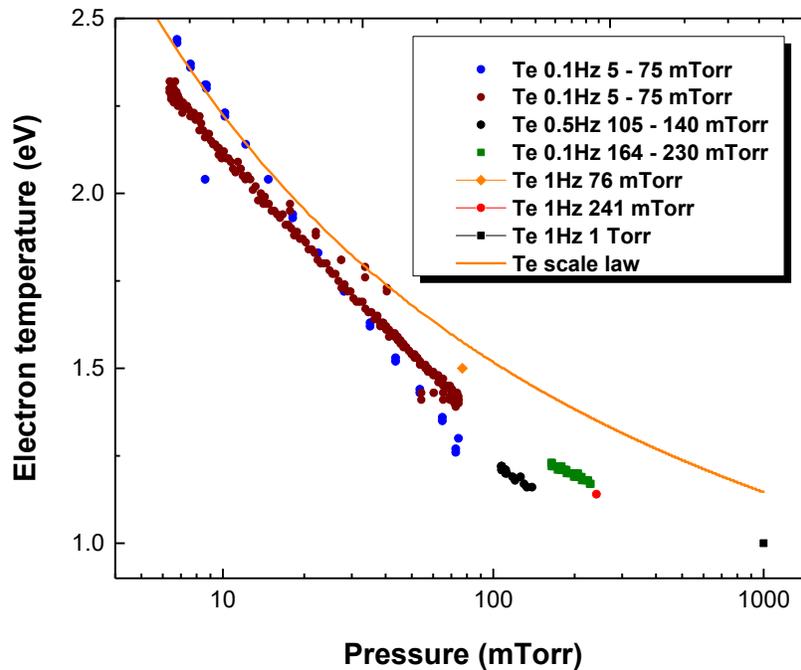


Figure 9: Evolution of the electron temperature with the pressure for our experimental conditions compared with a scale law (orange curve)

4. Conclusion and perspectives

Optical emission spectroscopy measurement of the Ar 2p-to-1s transitions used in combination with a collisional-radiative model of the Ar 2p levels evidenced that pulsed injections of gas at low frequency (0.1-1 Hz) in a low-pressure capacitively coupled plasma reactor significantly affected the discharge. A decrease of the electron temperature following the pressure pulse was observed. A comparison of this result to that of a corona model highlighted the importance of considering mechanisms involving Ar 1s levels, and especially

radiation trapping, in the particle balance equation of argon 2p and 1s states. Additionally, a global trend comparable to a scaling law was evidenced, linking an increase in the real-time operating pressure to a decrease of the electron temperature. Pressure variations on the low-pressure side have been observed to more importantly influence the electron temperature. This work will be used as building blocks for more complex studies in the presence of precursors and nanoparticles for deposition of nanocomposite coatings.

5/ References

- [1] Kamigaito, O (1991). "What can be improved by nanometer composites?". J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. **38** (3): 315–21. In Kelly, A, Concise encyclopedia of composites materials, Elsevier Science Ltd, (1994)
- [2] P Hu, N Han, D Zhang, J C. Ho, Y Chen; Sensors and Actuators B **169** (2012) 74– 80
- [3] P. Jedrzejowski et al. / Thin Solid Films **426** (2003) 150–159
- [4] Pugliara *et al* Mater. Res. Express **2** (2015)
- [5] Ashurov *et al*, *Applied solar energy*, **53**, 4, (2017)
- [6] Gavilan *et al* A&A **586**, A106 (2016)
- [7] Fanelli *et al*, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **7**, 84-88, (2015)
- [8] J. Profili et al., *Surface & Coatings Technology* **309** 729–737 (2017)
- [9] Jacopo Profili *PlasmaProcess.Polym.*, **13**, 981–989 (2016)
- [10] M.L. Kahn, Y. Champouret, R. Clergereaux, C. Vahlas, A.F. Mingotaud, Process for the preparation of nanoparticles, brevet déposé le 27 juillet 2016 (EP16305977.7), procédure PCT déposée le 26 juillet 2017 en cours (PCT/EP2017/068831)
- [11] V. M. Donnelly *et al* *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**, 19, (2004)
- [12] V. Garofano *et al* *Plasma Sources Science and Technology*, **28**, 5, (2019)
- [13] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly *Phys. Rev.* **60**, 6016, (1999)
- [14] L. Maaloul *et al*, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A **33**, 061310 (2015)
- [15] R.H.Huddleston, S.L.Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques* Published by Academic Press, New York, (1965)
- [16] Lieberman and Lee, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **13**, 368 (1995)

Conclusions et perspectives

Le but de ce mémoire de maîtrise était d'étudier la dynamique temporelle de certains paramètres fondamentaux de plasmas RF d'argon soumis à des injections pulsées de ce même gaz au moyen d'un réacteur-injecteur en vue d'utiliser ce savoir et savoir-faire en vue d'élaborer un procédé de dépôt de couches minces nanocomposites. Dans ce contexte, nous avons mis en place des diagnostics du plasma, notamment des méthodes de caractérisation optiques afin d'obtenir la température des électrons du plasma en régime pulsé. Ainsi, nous avons observé dans une première partie l'impact que pouvait avoir le pulse de pression sur la puissance absorbée par le plasma, la tension d'auto-polarisation et la température d'excitation (obtenues des transitions de l'argon supérieures aux niveaux 4p). Nous avons observé dans le réacteur RF sans magnétron que la variation de pression déstabilisait la puissance absorbée par le plasma et la température d'excitation. On a aussi remarqué que ce phénomène de déstabilisation était moins présent à haute fréquence. Ceci nous a amené à proposer une nouvelle méthode d'injection dans laquelle on combine le réacteur-injecteur avec une injection continue de gaz. Ces résultats ont ouvert la voie à des diagnostics plus approfondis qui ont été mis en place sur un plasma RF magnétron et qui ont conduit aux résultats décrits dans la deuxième partie de ce mémoire. Le modèle collisionnel radiatif utilisé dans ces conditions pour décrire les transitions 4p-4s (ou 2p-1s en notation de Paschen) nous a permis d'analyser directement la température électronique. On a ainsi observé une chute de la température électronique avec l'augmentation de la pression dans le réacteur à plasma. De plus, cette chute de température était moindre lorsque la fréquence et la pression augmentaient. Finalement, ces résultats ont montré un excellent accord avec les prédictions d'un modèle simple basé sur la résolution de l'équation de diffusion des particules chargées dans les plasmas à pression réduite.

À l'évidence, plusieurs perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail, notamment, l'effet supplémentaire que pourra avoir l'injection d'un précurseur sur la physico-chimie du plasma. À cet effet, il pourrait être intéressant de coupler les études de températures électroniques (obtenues en comparant les mesures de spectroscopie optique d'émission aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif) à des mesures de composition chimique de la phase gazeuse ou encore du degré de fragmentation du précurseur pouvant être obtenues par spectrométrie de

masse. Des analyses préliminaires ont été effectuées dans cette direction en injectant du pentane dans le plasma RF magnétron à une fréquence d'injection de 0.1 Hz pour une gamme de pression entre 5 et 75 mTorr. Les résultats de température électronique corrélés avec l'évolution de la pression sont présentés sur la figure 25. Comme précédemment (pulses d'argon seulement), on observe une chute de la température avec l'augmentation de la pression.

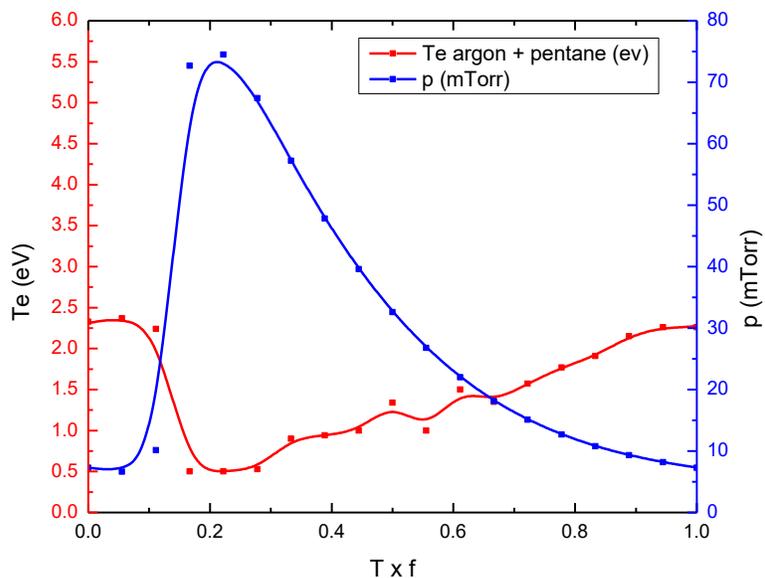


Figure 25. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane dans une condition où les parois du réacteur ne présentent pas de dépôt.

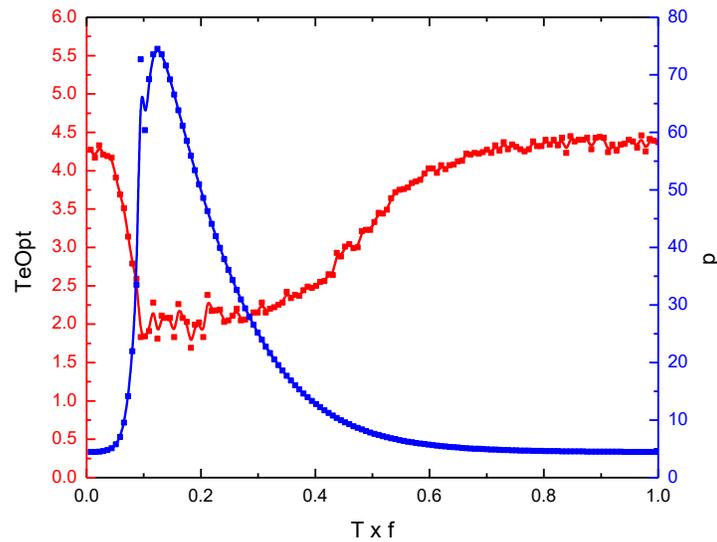


Figure 26. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane dans une condition où un dépôt de pentane est présent sur les parois du réacteur.

Nous avons également réalisé un diagnostic de la température électronique en injectant des nanoparticules de ZnO pour examiner l'effet de ces dernières sur la décharge. Les données sont présentées à la figure 27. Dans ces conditions, on observe, juste après l'injection du gaz et des nanoparticules, une chute comme lorsque l'on injecte de l'argon et du pentane. Cependant, la température électronique remonte vers 3.5-5 eV avant même la baisse de pression liée à l'injection pulsée. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées ici. En particulier, l'augmentation soudaine de T_e juste après le pulse semble traduire l'effet des nanoparticules résultant des mécanismes d'attachement électronique [31].

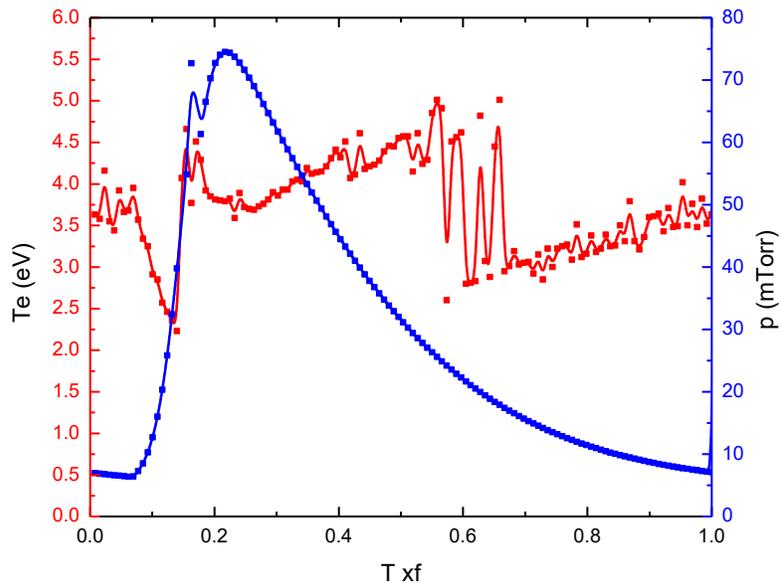


Figure 27. Evolution de la température électronique et de la pression sur une période normalisée d'injection pour une injection d'argon + pentane + nanoparticules de ZnO

Néanmoins, conformément à nos travaux avec injection pulsée d'argon dans le plasma d'argon, l'effet des nanoparticules semble se concrétiser lorsque l'on trace les valeurs de températures électroniques en fonction de la pression. Clairement, la courbe en bleu avec nanoparticules ne suit pas la même tendance que les autres : les valeurs de températures électroniques montent en présence des nanoparticules [31].

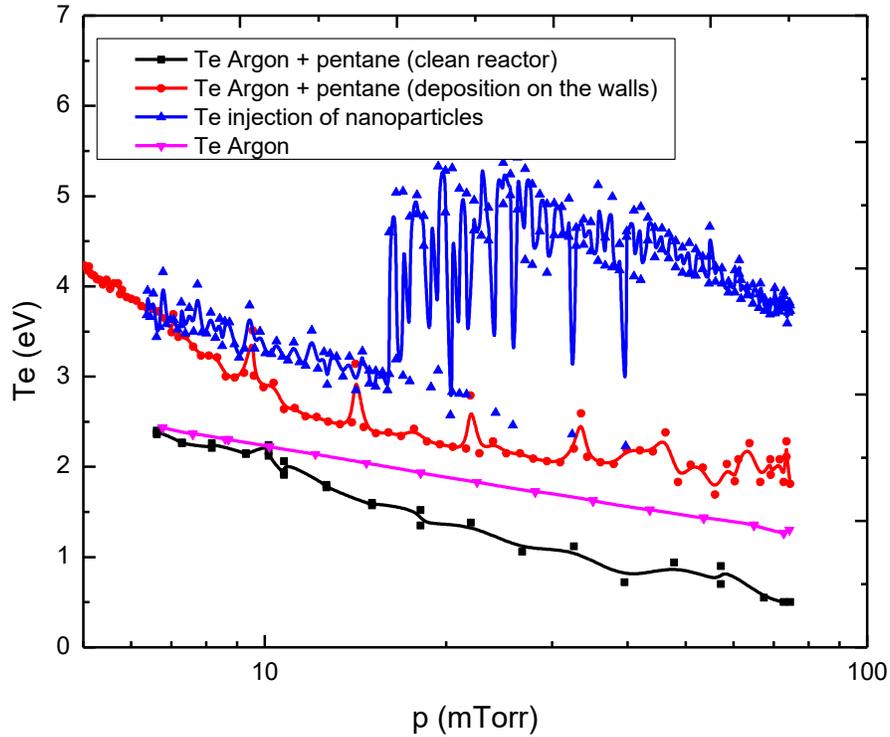


Figure 28. Evolution de la température électronique en fonction de la pression pour les différentes conditions d'injection de précurseurs

Ce que l'on a observé au cours de ce mémoire, c'est que la spectroscopie d'émission optique permet de caractériser les procédés plasmas couplés à un réacteur-injecteur de nanoparticules que ce soit l'effet de la variation de pression, le rôle d'un précurseur de dépôt, le confinement et le chargement de nanoparticules dans le volume du plasma. L'ensemble de ce travail aspire à ouvrir la voie vers des études plus approfondies sur les dépôts de couches minces réalisés au moyen d'un réacteur injecteur de nanoparticules.

Bibliographie

- [1] Kamigaito, O (1991). "What can be improved by nanometer composites?". J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. **38** (3): 315–21. In Kelly, A, Concise encyclopedia of composites materials, Elsevier Science Ltd, (1994)
- [2] P Hu, N Han, D Zhang, J C. Ho, Y Chen; Sensors and Actuators B **169** (2012) 74– 80
- [3] P. Jedrzejowski et al. / Thin Solid Films **426** (2003) 150–159
- [4] Pugliara *et al* Mater. Res. Express **2** (2015)
- [5] Ashurov *et al*, *Applied solar energy*, **53**, 4, (2017)
- [6] Gavilan *et al* A&A **586**, A106 (2016)
- [7] Fanelli *et al*, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **7**, 84-88, (2015)
- [8] J. Profili et al., *Surface & Coatings Technology* **309** 729–737 (2017)
- [9] Jacopo Profili *Dépôt de couches minces nanocomposites par nébulisation d'une suspension colloïdale dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique*, (2016)
- [10] M.L. Kahn, Y. Champouret, R. Clergereaux, C. Vahlas, A.F. Mingotaud, Process for the preparation of nanoparticles, brevet déposé le 27 juillet 2016 (EP16305977.7), procédure PCT déposée le 26 juillet 2017 en cours (PCT/EP2017/068831)
- [11] L.Maaloul *Dynamique de croissance par plasma RF magnétron des couches minces à base d'oxyde de zinc*, (avr 2015)
- [12] D. Uhrlandt, R. Bussiahn, S. Gorchakov, H. Lange, D. Loffhagen and D.Nötzold; *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** 3318-3325, (2005)

- [13] P.Chabert and N.Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*, Edition Cambridge, p113
- [14] H Conrads and M Schmidt 2000 Plasma Sources Sci. Technol. **9** 441 (2000)
- [15] N. V. Joshy, Johnney Isaac, and M. K. Jayaraj, J. Appl. Phys. 103 (2008) 123305
- [16] P-Y Jouan and G Lemperiere, *Vacuum*, **45** 1, p89-95 (1994)
- [17] M. Nisha et al. J. Appl. Phys. 99 (2006) 033304
- [18] S. M. Rosnagel and J. Hopwood *Applied Physics Letters* **63**, 3285 (1993)
- [19] V.Garofano, *Diagnostics spectroscopiques de plasmas RF en régime de pulvérisation physique et en présence de générations successives de poussières dans les chimies organosiliciées*, p42, 105; (sept 2018)
- [20] M.Moisan, J.Pelletier, *Plasmas collisionnel*, Editions EDP Sciences, (2006)
- [21] A. Bogaerts, E. Bultinck, I. Kolev, L. Schwaederle, K. V. Aeken, G. Buyle, and D. Depla, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **42**, 194018 (2009).
- [22] J. E. Allen, R. L. F. Boyd and P. Reynolds, PROC. PHYS. SOC. LXX, 3-B
- [23] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Refractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [24] D. J. Field et al., J. vac. Sci. technol. A 20 (6) (2002) 2032–2041.
- [25] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 462, 535, 561
- [26] L Milliere, K Makasheva, C Laurent, B Despax, L Boudou and G Teyssedre *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** (2016) 015304

- [27] K.Giroux *Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser*, 2009, p21, 38
- [28] S.Boivin; *Etude spectroscopique des phénomènes de résonance dans les plasmas micro-ondes*, p46, (2018)
- [29] M.Moisan, D.Kéroack, L.Stafford; *Physique atomique et spectrométrie optique*, EDP sciences, juin 2016, p246
- [30] François Vidal, Tudor Wyatt Johnston, Joelle Margot, Mohamed Chaker, and Olivier Pauna *IEEE Transactions on Plasma Science*, **27** (3), (1999)
- [31] V Garofano, R Bérard, S Boivin, C Joblin, K Makasheva and L Stafford, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** (2019)

