

Université de Montréal

**Dynamique de croissance par plasma RF magnétron des
couches minces à base d'oxyde de zinc**

Par
Lanoir Maaloul

Département de physique
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Arts et des Sciences
en vue de l'obtention du grade de docteur en physique

Avril 2015

© Maaloul, 2015

Université de Montréal

Ce mémoire de thèse intitulé :

**Dynamique de croissance par plasma RF magnétron des couches minces à
base d'oxyde de zinc**

présenté par :

Lanoir Maaloul

Évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Joëlle Margot	Présidente du jury
Luc Stafford	Directeur de recherche
Michel Moisan	Membre du jury
Agnès Granier	Examinatrice externe
Richard Martel	Représentant du doyen

Résumé

Le but de cette thèse était d'étudier la dynamique de croissance par pulvérisation par plasma RF magnétron des couches minces à base d'oxyde de zinc destinées à des applications électroniques, optoélectroniques et photoniques de pointe. Dans ce contexte, nous avons mis au point plusieurs diagnostics permettant de caractériser les espèces neutres et chargées dans ce type de plasmas, notamment la sonde électrostatique, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption, ainsi que la spectrométrie de masse. Par la suite, nous avons tenté de corréler certaines caractéristiques physiques de croissance des couches de ZnO, en particulier la vitesse de dépôt, aux propriétés fondamentales du plasma.

Nos résultats ont montré que l'éjection d'atomes de Zn, In et O au cours de la pulvérisation RF magnétron de cibles de Zn, ZnO et In₂O₃ n'influence que très peu la densité d'ions positifs (et donc la densité d'électrons en supposant la quasi-neutralité) ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons (populations de basse et haute énergie). Cependant, le rapport entre la densité d'atomes d'argon métastables (³P₂) sur la densité électronique décroît lorsque la densité d'atomes de Zn augmente, un effet pouvant être attribué à l'ionisation des atomes de Zn par effet Penning. De plus, dans les conditions opératoires étudiées (plasmas de basse pression, < 100 mTorr), la thermalisation des atomes pulvérisés par collisions avec les atomes en phase gazeuse demeure incomplète. Nous avons montré que l'une des conséquences de ce résultat est la présence d'ions Zn⁺ suprathermiques près du substrat. Finalement, nous avons corrélé la quantité d'atomes de Zn pulvérisés déterminée par spectroscopie d'émission avec la vitesse de dépôt d'une couche mince de ZnO mesurée par ellipsométrie spectroscopique. Ces travaux ont permis de mettre en évidence que ce sont

majoritairement les atomes de Zn (et non les espèces excitées et/ou ioniques) qui gouvernent la dynamique de croissance par pulvérisation RF magnétron des couches minces de ZnO.

Mots clés : Couches minces de ZnO ; Métastables d'argon ; Métastables de Zn ; FDEE ; FDEI
Spectroscopie optique d'absorption ; TRG-OES ; Actinométrie.

Abstract

The goal of this thesis was to study the growth dynamics of zinc oxide based thin films by RF magnetron sputtering plasmas for advanced electronic, optoelectronic, and photonic applications. In this context, we have developed several diagnostics to characterize neutral and charged species in such plasmas, in particular electrostatic probe, optical emission and absorption spectroscopy, as well as plasma sampling mass spectrometry. Afterward, we have tried to correlate specific physical characteristics of as-grown ZnO thin films, in particular the deposition rate, to fundamental plasma properties.

Our results have shown that the ejection of Zn, In and O atoms during the RF magnetron sputtering of Zn, ZnO and In₂O₃ targets does not significantly influence the number density of positive ions (and thus the electron density assuming quasi-neutrality) as well as the electron energy distribution function (populations of low and high energy). However, the ratio of the number density of metastable argon atoms (³P₂) to the electron density decreases with increasing concentration Zn atoms; a feature that can be ascribed to Penning ionization of RF sputtered Zn atoms. Furthermore, over the range operating conditions examined in this study (low-pressure plasmas), the thermalization of sputtered atoms by collisions with atoms in the gas phase remains incomplete. We have shown that one of the consequences of this result is the presence of suprathermic Zn⁺ ions near the target. Finally, we have correlated the quantity of sputtered Zn atoms determined by optical emission spectroscopy with the deposition rate of ZnO thin films measured by spectroscopic ellipsometry. This set of data lead us to the conclusion that mainly Zn atoms (and not excited and/or ionic Zn species) govern the growth dynamic of ZnO-based thin films during magnetron sputtering in argon RF plasmas.

Keywords : ZnO thin films; Ar-metastables ; Zn-metastables ; EEDF ; IEDF, Abroption spectroscopy ; TRG-OES ; Actinometry.

Table des matières

Contenu

Introduction générale	1
Chapitre 1 Principes généraux du dépôt par plasma	5
1. 1. Introduction.....	5
1. 2. Principes physiques de la pulvérisation	5
1. 2. 1. Rendement de pulvérisation.....	5
1. 2. 2. Distribution angulaire et distribution en énergie des atomes pulvérisés.....	8
1. 2. 3. Transport des espèces pulvérisées dans la phase gazeuse et formation de la couche mince.....	10
1. 3. Réacteurs à plasma utilisés pour le dépôt par pulvérisation	13
1. 3. 1. Pulvérisation en courant continu et radiofréquence.....	13
1. 3. 2. Énergie et flux des ions.....	14
1. 3. 3. Plasmas à couplage inductif et effet magnétron	16
1. 4. Revue de la littérature sur la physique du plasma magnétron	19
1. 4. 1. Distribution spatiale.....	19
1. 4. 2. Fonction de distribution en énergie des électrons.....	23
1. 4. 3. Influence de l'érosion de la cible	24
1. 4. 4. Plasmas avec O ₂	27
1. 5. Revue de la littérature sur la dynamique de croissance par plasma.....	29
1. 5. 1. Effet de la température du substrat	29
1. 5. 2. Effet du bombardement ionique.....	30
1. 5. 3. Effet de la chimie du gaz plasmagène.....	32
1. 5. 4. Exemples de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron	33
1. 5. 5. Nature des espèces impliquées dans le dépôt	38
1. 6. Conclusion	39
Chapitre 2.....	41
Dispositif expérimental et diagnostics	41
2. 1. Introduction.....	41

2. 2. Dispositif expérimental	42
2. 3. Description des diagnostics du plasma	44
2. 3. 1. Sonde électrostatique	44
2. 3. 2. Spectroscopie optique	46
2. 3. 2. Spectrométrie de masse.....	54
2. 4. Conclusion	55
Chapitre 3.....	56
Structure spatiale du plasma magnétron	56
3. 1. Introduction.....	56
3. 2. Article	57
3. 3. Conclusion	85
Chapitre 4.....	86
Populations de métastables et d'espèces pulvérisées.....	86
4. 1. Introduction.....	86
4. 2. Métastables d'argon	88
4. 3. Mesures des espèces pulvérisées	115
4. 4. Transport des espèces pulvérisées	139
4. 4. 1. Introduction.....	139
4. 4. 2. Résultats expérimentaux	140
4. 4. 3. Description du modèle	143
4. 4. Conclusion	148
Chapitre 5 Cinétique de croissance.....	150
5. 1. Introduction.....	150
5. 3. Conclusion	170
Chapitre 6.....	171
Propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron.	171
6. 1. Introduction.....	171
6. 2. Dépôt de ZnO sur Si et SiO ₂	172
6. 2. 1. Diffraction des rayons X.....	172
6. 2. 2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford.....	173

6. 2. 3. Ellipsométrie	174
6. 3. Dépôt sur bois	180
6. 4. Conclusion	183
Conclusion générale.....	184
Annexe : Contributions de l'auteur aux articles	189

Liste des tableaux

Tableau 6.1. Paramètres du modèle utilisés pour lisser le spectre d'ellipsométrie de la figure 6.4.

Tableau 6.2. Épaisseur des couches minces de ZnO mesurées par profilomètre à stylet et par ellipsométrie.

Liste des figures

Fig. 1. Évolution du nombre de publications sur le ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 jusqu'à 2013, d'après [11].

Fig. 1. 1. Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental du Ni pour différents ions incidents. Les courbes correspondent aux prédictions d'un modèle. Tiré de [19].

Fig. 1. 2. Schéma des deux types de collisions pouvant conduire à la pulvérisation physique : a) collision directe du matériau avec l'ion incident et b) collision indirecte suite au déplacement d'atomes voisins. Tiré de [20].

Fig. 1. 3a. Exemple de distribution angulaire des espèces pulvérisées. Tiré de [22].

Fig. 1. 3b. Exemple de fonctions de distribution en énergie normalisées de particules neutres pulvérisées de différentes cibles métalliques polycristallines par des ions Ar⁺ à incidence normale. Tiré de [23].

Fig. 1. 4. Énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés dans un plasma d'argon en fonction de la pression du gaz porteur. Les mesures ont été obtenues par spectroscopie optique à 2.5 cm de la cible. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions des simulations Monte Carlo. Tiré de [26].

Fig. 1. 5. Étapes de formation des couches minces. Tiré de [22].

Fig. 1. 6. Schéma d'une décharge capacitive alimentée par un champ électrique radiofréquence.

Fig. 1. 7. Évolution du potentiel ϕ à l'interface plasma-paroi dans le cas d'une gaine ionique (x est la distance à la paroi et l_{ge} est l'épaisseur de la gaine ionique). Tiré de [29].

Fig. 1. 8. Exemple de courbe courant-tension permettant d'expliquer l'apparition d'une tension d'autopolarisation sur la cathode dans une décharge capacitive alimentée par un champ

RF : (a) courant net / tension d'autopolarisation nulle et (b) courant nul / tension d'autopolarisation non nulle. Tiré de [20].

Fig. 1. 9 Comparaison de la configuration du champ magnétique et du confinement du plasma avec des magnétrons balancés et non balancés. Tiré de [32].

Fig. 1. 10 a) Variation spatiale de la densité électronique dans un plasma magnétron d'argon avec cible d'Ag. **b)** Structure des lignes de champ magnétique du magnétron balancé. Tiré de [33].

Fig. 1. 11. Variation axiale de la densité ionique dans un plasma magnétron avec une cible de ZnO à une pression de 3.75 mTorr, pour différentes puissances RF. Tiré de [35].

Fig. 1. 12. Variation spatiale de la température électronique dans un plasma magnétron d'argon avec cible d'Ag, Tiré de [33].

Fig. 1. 13. Fonction de probabilité en énergie des électrons obtenue pour différents courants et ce, pour, **a)** $P = 10$ mTorr et **b)** 100 mTorr dans l'argon. Tiré de [36].

Fig. 1. 14. Spectres d'émission optique entre 680 et 820 nm de plasmas Ar-Al et Ar-Ti d'après [38].

Fig. 1. 15. Variation de la T_e calculée en fonction de la densité d'Al pulvérisé. Tiré de [39].

Fig. 1. 16. 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. [40], Joshy et al. [35].

Fig. 1. 17. Potentiel de la cathode, vitesse de dépôt et intensité d'ions d'argon mesurée par spectrométrie de masse en fonction du flux d'O₂, tiré de [34].

Fig. 1. 18. Modèle de zone de la structure de grain des films métalliques déposés par évaporation. Tiré de [19].

Fig. 1. 19. Représentation schématique du modèle de zone modifié en fonction de l'apport d'énergie et de T_s [19].

Fig. 1. 20. Simulation en dynamique moléculaire d'un film de Ni bombardé par des ions Ar^+ de 100 eV. Tiré de [20].

Fig. 1. 21. Variation de la résistivité électrique des films à base de tantale déposés par pulvérisation, en fonction de la pression partielle de N_2 . Tiré de [20].

Fig. 1. 22. Images de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron à 100 W, avec les conditions de pulvérisation suivantes : a) $d_{\text{cible-substrat}} = 6$ cm à 0.01 mbar, b) $d_{\text{c-s}} = 6$ cm à 0.001 mbar, c) $d_{\text{c-s}} = 3$ cm à 0.01 mbar et d) $d_{\text{c-s}} = 3$ cm à 0.001 mbar. Tiré de [35].

Fig. 1. 23. Vitesse de dépôt et taille des grains en fonction de la puissance RF dans un plasma Ar/O_2 utilisé pour le dépôt de ZnO. Tiré de [46].

Fig. 1. 24. Spectre de transmittance des couches minces de ZnO pur, pour différentes valeurs de la puissance RF. Tiré de [46].

Fig. 1. 25. Micrographies de MEB des films de ZnO déposés à 10 mTorr et un rapport de flux Ar/O_2 de 50/50 pour des températures de substrat : (a) 25, (b) 100, (c) 200 et (d) 300 °C. Tiré de [45].

Fig. 1. 26. Variation de la densité de cuivre à l'état fondamental $Cu(^2S_{1/2})$ et à l'état métastable $Cu(^2D_{5/2})$ en fonction de la vitesse de dépôt à une pression de 0.6 μ bar. Adapté de [47].

Fig. 2. 1. Schéma du dispositif expérimental servant à étudier la physique des plasmas magnétrons à couplage capacitif alimentés par des champs RF. Le système peut accueillir plusieurs diagnostics du plasma comme la sonde électrostatique, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption ainsi que la spectrométrie de masse (port axial).

Fig. 2. 2. Profil radial de l'intensité du champ magnétique B créé par des aimants permanents, et ce, à différentes positions axiales z.

Fig. 2. 3a. Caractéristique courant-tension d'une sonde électrostatique. Les zones 1, 2 et 3 représentent respectivement les régions de saturation ionique, de transition, et de saturation électronique (voir texte).

Fig. 2. 3b. Fonction de distribution en énergie des électrons de type maxwellienne calculée pour une température électronique de 3 eV.

Fig. 2. 4. Spectre d'émission optique d'un plasma RF magnétron d'argon avec une cible de ZnO dans la gamme spectrale a) 400-600 nm et b) 600-850 nm. Tiré de [35].

Fig. 2. 5. Contribution relative (en %) de l'excitation du niveau 4^1S_0 de l'argon à partir de l'état fondamental (EF) sur l'excitation (EF) + l'excitation par étapes en fonction du rapport de densités atomes métastables/atomes (EF) pour une température électronique de 4 eV.

Fig. 2. 6. Rapport des taux pour l'excitation par impact électronique sur le niveau fondamental calculés pour plusieurs niveaux de l'argon, le xénon et le néon en fonction de la température électronique [51].

Fig. 2. 7. Valeur du produit du coefficient d'absorption au centre de la raie k_0 , et de la longueur du milieu optique, L, en fonction du coefficient d'absorption globale A_L pour $0 < A_L < 0.9$ et $0 < \alpha < 5$. Tiré de [53].

Fig. 2. 8. Spectre de masse des ions positifs dans un plasma d'argon en présence d'une cible de ZnO.

Fig. 4. 1. Mesure de potentiel de la cible ZnO avec une sonde à haute impédance à 5 mTorr et 30 W.

Fig. 4. 2. Fonction de distribution en énergies des ions d'Ar (a), de Zn (b) à différentes puissances injectées, à 5mTorr et à 16 cm de la cible de Zn.

Fig. 4. 3. Fonction de distribution en énergies des ions d'Ar (a), de Zn (b) à différentes pressions, à une tension d'auto polarisation de 105 V et à 16 cm de la cible de ZnO.

Fig. 4. 4. Taux de réaction des mécanismes dominants pour la création des ions Zn^+ en fonction de l'énergie.

Fig. 4. 5. Comparaison entre les données expérimentales obtenues à 48 W et 5mTorr et le modèle théorique.

Fig. 6. 1. Spectres XRD d'une couche de ZnO déposée a) sur du Si, b) sur du verre, pendant 1h dans l'argon pure à 5 mTorr, 150V et $d_{C-S} = 10$ cm.

Fig. 6. 2. Spectre RBS d'une couche de ZnO déposée sur du Si pendant 1h dans l'argon pure à 5 mTorr, 150V et $d_{C-S} = 10$ cm.

Fig. 6. 3. Spectre brute d'ellipsométrie psi (ψ) et delta (Δ) en fonction de la longueur d'onde pour une couche de ZnO/Si déposée pendant 1h dans l'argon pur à 150V et $d_{C-S} = 10$ cm.

Fig. 6. 4. Spectre d'ellipsométrie psi (ψ) et delta (Δ) de la figure 6.1 lissé par une courbe modèle.

Fig. 6. 5. Spectre de transmittance d'une couche de ZnO/Si dans les mêmes conditions que la figure 6.3.

Fig. 6. 6. Détermination de la bande optique en utilisant les données spectrophotométriques de la figure 6.5 et ce en traçant $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie du photon.

Fig. 6. 7a. Spectres FTIR de l'épinette noire traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

Fig. 6. 7b. Spectres FTIR de l'érable à sucre traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

Fig. 6. 8a. Mesures de l'angle de contact de l'épinette traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

Fig. 6. 8b. Mesures d'angle de contact de l'érable traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

À Nihel, Yasmine et Sirine.

Remerciements

Je remercie le professeur Luc Stafford de m'avoir encadré dans cette thèse. Je le remercie encore pour son expertise, son excellente communication et d'avoir mis en ma disponibilité les ressources matérielles et humaines qui m'ont permis d'avancer dans cette thèse.

Je remercie les membres de jury, le professeur Michel Moisan, la professeure Joëlle Margot et la directrice CNRS Agnès Granier d'avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Je remercie Danielle pour son soutien technique et informatique, Richard et Jean Sébastien pour le matériel de laboratoire.

Je remercie tous mes collègues, Denis, Sabrina, Eduardo, Jason, José, Amaury, Nizar, Olivier, Georges, Mahmoud, Vincent, Reetesh et Leron.

Je remercie Nihel pour ses encouragements, sa compréhension de la difficulté de ce parcours de thèse et de son occupation de mes deux chères filles lorsque j'étais pris par ce travail de doctorat.

Je remercie aussi mes parents qui m'ont beaucoup encouragé pour faire cette thèse et ils ont beaucoup cru en moi.

Je remercie une autre fois le professeur Luc Stafford pour tout ce qu'il a fait pour moi durant ces cinq années. Luc, ça fait vraiment plaisir de travailler avec vous.

Merci, ...

Introduction générale

Grâce à leur bonne conductivité électrique ($\geq 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$)¹ et leur transmittance $\geq 90\%$ dans le visible (400 - 700 nm),² les oxydes conducteurs optiquement transparents (*transparent conducting oxides*, TCO) suscitent l'intérêt d'un nombre grandissant de chercheurs à travers le monde. Tel qu'illustré à la figure 1, le nombre de publications sur les TCO a considérablement augmenté au cours des quatre dernières décennies, passant de ~100 publications en 1970 à plus de 4500 en 2013. On les retrouve maintenant dans plusieurs domaines de pointe comme l'électronique flexible, l'optoélectronique, la photonique et les biosciences.^{3,4,5,6,7,8,9} Parmi la vaste gamme de TCO, celui le plus connu est sans aucun doute l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, ITO). Ce dernier est couramment utilisé comme électrode transparente dans la fabrication d'écrans plats pour les téléviseurs, ordinateurs, récepteurs, appareils photos, etc. ainsi que dans la conception de cellules solaires photovoltaïques.^{5,6,7,8} L'indium étant un métal rare, son utilisation massive dans ces applications a toutefois fait passer son prix de ~100 \$/kg à ~800 \$/kg entre 2001 et 2013.¹⁰ Afin d'éviter la rupture complète du stock planétaire d'indium, d'autant plus que les procédés de récupération actuels sont extrêmement polluants, plusieurs groupes de recherche à travers le monde cherchent activement des matériaux de substitution.

Le zinc étant un métal beaucoup plus répandu et donc moins coûteux (~2 \$/kg) que l'indium, les TCO à base de ZnO constituent des alternatives très prometteuses à l'ITO. Des études ont en effet montré que le ZnO dopé à l'aluminium ou à l'indium pourrait offrir des propriétés électriques et optiques comparables à celles de l'ITO.^{7,8} Plus récemment, les études sur le ZnO et ses alliages ont augmenté de manière exponentielle¹¹ (voir la figure 1) en raison

de la réalisation de nanostructures fonctionnelles pouvant offrir des propriétés uniques pour plusieurs applications. Par exemple, les couches minces nanostructurées, les nanocomposites et les nano-fils à base de ZnO constituent des sondes ultra-sensibles pour détecter une grande variété de gaz et de composés biomédicaux.^{7,8,9}

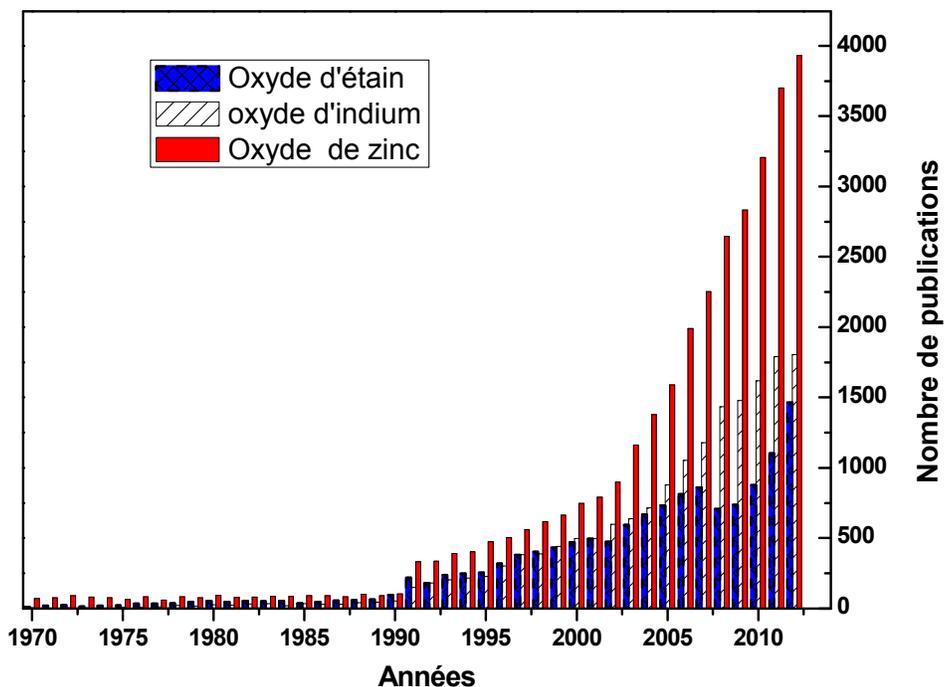


Fig. 1. Évolution du nombre de publications sur le ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 jusqu'à 2013 d'après [11].

Avec la miniaturisation des dispositifs électroniques, optoélectroniques et photoniques, les TCO sont généralement utilisés sous formes de couches minces ou de nanomatériaux plutôt que de matériaux massifs. Ces couches minces ou nanomatériaux peuvent être synthétisés ou déposés par des techniques physiques comme l'évaporation, la pulvérisation, l'ablation laser et l'épitaxie par jet moléculaire, ou encore chimiques comme le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition*, CVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD).^{12,13,14} Parmi

ces techniques, la pulvérisation magnétron constitue une option très prometteuse pour la croissance des couches minces de TCO.^{15,16,17,18} Elle consiste à bombarder par des ions positifs émanant d'un plasma magnétron une ou plusieurs cibles composées des matériaux que l'on désire déposer. Les atomes éjectés de la cible sont ensuite transportés dans la phase gazeuse pour finalement se déposer sur un substrat situé à proximité. En plus de ses vitesses de dépôt élevées, de son faible coût de fonctionnement et de sa bonne reproductibilité, la pulvérisation magnétron permet d'obtenir des couches minces formées de plusieurs éléments simultanément, ce qui est très difficile à obtenir par d'autres techniques de dépôt conventionnelles, comme l'évaporation, le CVD et le PECVD. De plus, avec un choix judicieux des conditions opératoires, il est possible de contrôler les propriétés physiques du plasma et la dynamique de croissance et donc les propriétés physicochimiques de la couche mince selon l'application visée.

Dans ce travail, nous étudions la dynamique de croissance par plasma des couches minces à base de ZnO. Nous nous intéressons d'abord à l'influence des conditions opératoires sur les caractéristiques du plasma magnétron. Puis, nous cherchons à établir des corrélations entre les propriétés du plasma et celles des matériaux déposés en vue de leurs applications à la fabrication d'électrodes transparentes et à la réalisation de revêtements nanostructurés fonctionnels. Dans le premier chapitre, nous présentons les principes généraux du dépôt de couches minces ainsi qu'une revue de la littérature scientifique sur la physique du plasma magnétron. Dans le deuxième chapitre, nous exposons le montage expérimental ainsi que les divers diagnostics que nous avons mis au point pour la caractérisation de ces décharges. Le troisième chapitre porte sur l'étude de la distribution spatiale de la densité et de l'énergie moyenne des particules chargées du plasma magnétron. Le quatrième chapitre est consacré à

l'étude des populations d'atomes d'argon dans des niveaux résonnants et métastables ainsi que leur contribution à la dynamique de dépôt. Au cinquième chapitre, nous étudions la cinétique de croissance, soit le lien entre la nature et la densité des espèces pulvérisées et la vitesse de dépôt sur un substrat situé à proximité de la cible. Le sixième chapitre porte enfin sur les propriétés physiques et chimiques des couches déposées. Finalement, nous concluons et nous présentons quelques perspectives de recherche faisant suite à ce travail de doctorat.

Chapitre 1 Principes généraux du dépôt par plasma

1. 1. Introduction

Tel que mentionné précédemment, le dépôt de couches minces par pulvérisation dans un plasma magnétron fait intervenir trois étapes, à savoir, l'éjection des atomes de la cible par les ions positifs du plasma, leur transport dans la phase gazeuse, ainsi que la formation de la couche mince sur le substrat situé à proximité de la cible. Dans ce chapitre, nous exposons les principes physiques associés à chacune de ces étapes. Nous présentons ensuite l'éventail des réacteurs à plasma utilisés pour le dépôt par pulvérisation avec un accent particulier sur les décharges magnétrons créées par des champs électriques radiofréquences (RF). Finalement, nous exposons l'état des connaissances sur la physique de ces décharges ainsi que sur leurs applications à la synthèse de matériaux à base de ZnO.

1. 2. Principes physiques de la pulvérisation

1. 2. 1. Rendement de pulvérisation

La pulvérisation physique peut être définie comme l'érosion d'une cible solide à la suite d'un bombardement par des ions énergétiques issus d'un faisceau d'ions ou d'un plasma. Ce phénomène est généralement quantifié par le rendement de pulvérisation Y , soit le nombre d'atomes éjectés du matériau par ion incident. Des études expérimentales démontrent que cette quantité dépend de plusieurs paramètres physiques, notamment l'énergie, la nature et la masse des ions incidents, leur angle d'incidence sur la surface, la masse des atomes de la cible, le type de solide (amorphe, cristallin, polycristallin), l'orientation cristalline et l'énergie de

liaison des atomes de la surface.¹⁹ La figure 1.1 montre un exemple de rendement de pulvérisation d'une cible de nickel en fonction de l'énergie de différents ions. Tout d'abord, on remarque que pour une énergie donnée des ions, le rendement de pulvérisation augmente avec la masse de l'ion incident. Par exemple, pour des ions de 1 keV, Y est plus grand pour les ions de Xe que pour les ions de H ou de D par près de 2 ordres de grandeur. Pour chaque type d'ions, Y augmente également avec l'énergie de l'ion incident, passe par un maximum, puis diminue à plus haute énergie (supérieure au keV). La figure 1.1 suggère également la présence d'une énergie seuil en dessous de laquelle la pulvérisation cesse. Pour l'argon sur une cible de nickel, cette énergie seuil est de l'ordre de 30 eV.

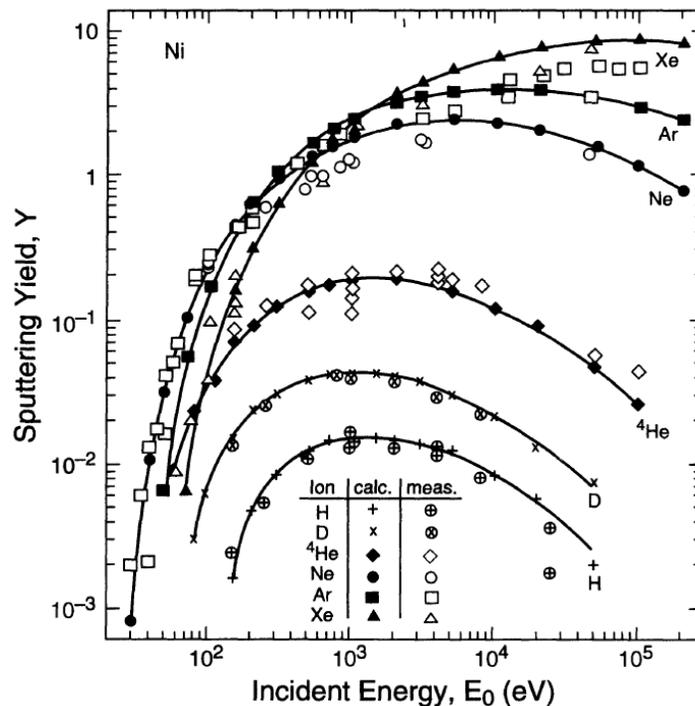


Fig. 1.1. Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental du Ni pour différents ions incidents. Les courbes correspondent aux prédictions d'un modèle. Tiré de [19].

La pulvérisation implique une suite complexe de collisions (cascades de collisions) faisant intervenir une série de déflexions angulaires et de transferts d'énergie entre l'ion incident et les atomes de la cible. L'atome de la surface peut être éjecté lorsqu'il acquiert une énergie suffisante pour vaincre la barrière de potentiel qui le relie au matériau. En dessous de cette valeur minimum, la pulvérisation n'est pas possible, ce qui explique la présence d'une énergie seuil à la figure 1.1. L'apport d'énergie peut résulter soit d'une collision directe entre l'ion incident et l'atome de la cible au voisinage de sa surface (Fig.1.2a) ou encore de collisions indirectes impliquant le déplacement d'atomes voisins (Fig.1.2b).²⁰ Au fur et à mesure que l'énergie des ions incidents croît, leur longueur de pénétration dans le matériau augmente de sorte que l'importance des collisions indirectes augmente. Pour des ions faiblement énergétiques ($E_0 < 1\text{kV}$), Steinbrüchel²¹ a montré que le rendement pouvait prendre la forme empirique $Y = A(\sqrt{E_0} - \sqrt{E_{th}})$, où A et E_{th} (l'énergie seuil) sont des constantes qui dépendent de la nature de l'ion positif et des atomes de la cible.

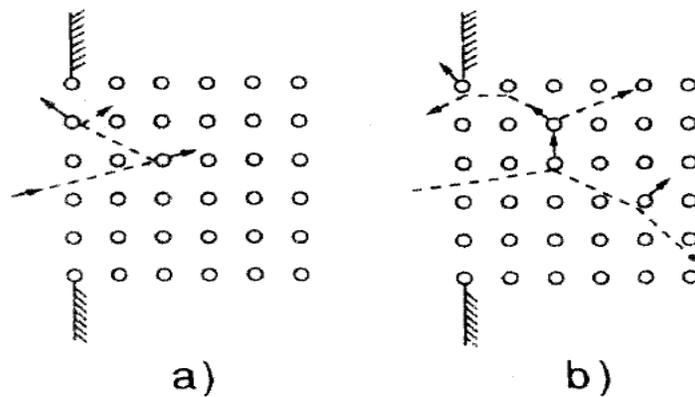


Fig. 1.2. Schéma des deux types de collisions pouvant conduire à la pulvérisation physique : a) collision directe du matériau avec l'ion incident et b) collision indirecte suite au déplacement d'atomes voisins. Tiré de [20].

1. 2. 2. Distribution angulaire et distribution en énergie des atomes pulvérisés

Les atomes éjectés de la cible suite à la pulvérisation présentent, de manière générale, une distribution angulaire en loi de cosinus tel qu'illustré à la figure 1.3.a. Ce type de distribution est typique d'une cascade de collisions complètement développée de sorte que l'éjection des particules s'effectue dans une direction aléatoire, ce qui donne lieu à une loi en cosinus. De légères déviations de cette loi ont toutefois été observées par certains auteurs selon l'énergie de l'ion incident et la texture cristallographique du matériau. Par exemple, pour des énergies des ions de l'ordre de la centaine d'eV,²² la distribution des espèces pulvérisées par des ions à incidence normale est souvent sous-cosinus (voir Fig.1.3a). Dans cette gamme d'énergie, comme le parcours des ions dans le matériau est faible, la pulvérisation résulte préférentiellement de collisions directes avec les atomes au voisinage de la surface (voir Fig.1.2). Par conséquent, l'éjection se fait dans des directions privilégiées, ce qui est caractéristique de la loi en sous-cosinus.

Quant à la distribution en énergie des atomes pulvérisés, elle peut être décrite par une distribution de Maxwell-Boltzmann $N(E) / N(E_M) \propto \sqrt{E} \exp(-E / T_M)$, où $N(E) / N(E_M)$ est le nombre normalisé d'atomes pulvérisés, E est l'énergie des atomes pulvérisés et T_M , la température caractéristique de la distribution.²⁰ La figure 1.3b illustre quelques exemples de fonctions de distribution en énergie pour différentes cibles métalliques par des ions d'argon de 900 eV à incidence normale. On remarque que la majorité des atomes pulvérisés possède une énergie entre 1 et 15 eV, ce qui est au moins 60 fois plus faible que l'énergie de l'ion incident. Quant aux températures, elles sont de l'ordre de 6 à 9 eV pour les données de la figure 1.3b.²³ Il est important de mentionner que la température n'est pas constante pour un système ion-cible donné. Pour la pulvérisation du cuivre par des ions d'argon, par exemple, *Mousel et al.*²⁴

ont montré que la température augmente de 4 à 14 eV lorsque l'énergie des ions augmente de 100 à 1030 eV.

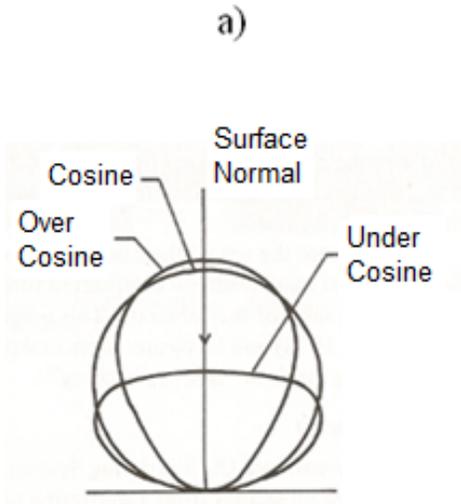


Fig. 1.3a. Exemple de distribution angulaire des espèces pulvérisées. Tiré de [22].

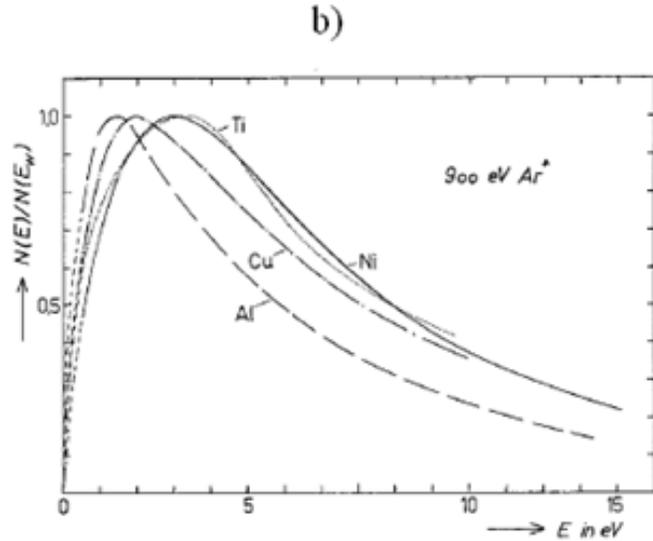


Fig. 1.3b. Exemple de fonctions de distribution en énergie normalisées de particules neutres pulvérisées de différentes cibles métalliques polycristallines par des ions Ar^+ à incidence normale. Tiré de [23].

En plus des espèces neutres pulvérisées, il peut y avoir éjection d'ions (positifs et négatifs) de la cible. C'est d'ailleurs ce principe qui donne lieu à l'analyse chimique des surfaces par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Par exemple, en ayant recours à un faisceau d'ions deutérium (D^+) de l'ordre de 1.5 keV sur une cible Ti située dans une chambre à vide, Krauss & Gruen²⁵ ont mesuré une fraction d'ion/neutre de l'ordre de 41%. Sous atmosphère plasma, cependant, comme les ions positifs incidents sont accélérés par le champ électrique de la gaine ionique au voisinage de la cible (voir section 1.3.2), les ions positifs pulvérisés sont naturellement repoussés par le champ électrique vers la cible. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

1. 2. 3. Transport des espèces pulvérisées dans la phase gazeuse et formation de la couche mince

Après l'étape de pulvérisation, les espèces éjectées de la cible sont transportées dans la phase gazeuse avant de se déposer sur le substrat situé à proximité. Dans les réacteurs à dépôt, les distances cibles-substrats sont généralement de l'ordre de la dizaine de centimètres, ce qui est supérieur aux libres parcours moyens des collisions neutres-neutres dans les conditions opératoires typiques (5 cm à 0.05 cm entre 1 et 100 mTorr). Les espèces pulvérisées peuvent ainsi entrer en collision avec les atomes, molécules et particules chargées du plasma, ce qui est susceptible de modifier leur trajectoire et leur distribution en énergie ou encore de conduire à leur ionisation. À titre d'exemple, la figure 1.4 montre la variation de l'énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés dans un plasma d'argon à 2.5 cm de la cible en fonction de la pression du gaz.²⁶ On remarque qu'au fur et à mesure que la pression augmente, les atomes de cuivre ont tendance à se thermaliser avec les atomes du gaz, leur énergie moyenne passant d'environ 10 eV à 0.1 Pa à 0.1 eV à 100 Pa. Ce changement dans la dynamique de transport des espèces pulvérisées risque d'influencer fortement les propriétés d'une couche mince déposée par pulvérisation. En effet, l'apport additionnel d'énergie au matériau provenant de ces particules énergétiques est susceptible de modifier la cinétique des divers processus de surface mis en jeu, notamment la diffusion (surface et volume), la germination et la coalescence (voir Fig. 1.5). Cependant, dans la plupart des expériences de pulvérisation, les distances cible-substrat et les pressions d'opération sont supposées suffisamment grandes pour que les espèces soient en équilibre thermique avec les atomes et les molécules du gaz. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

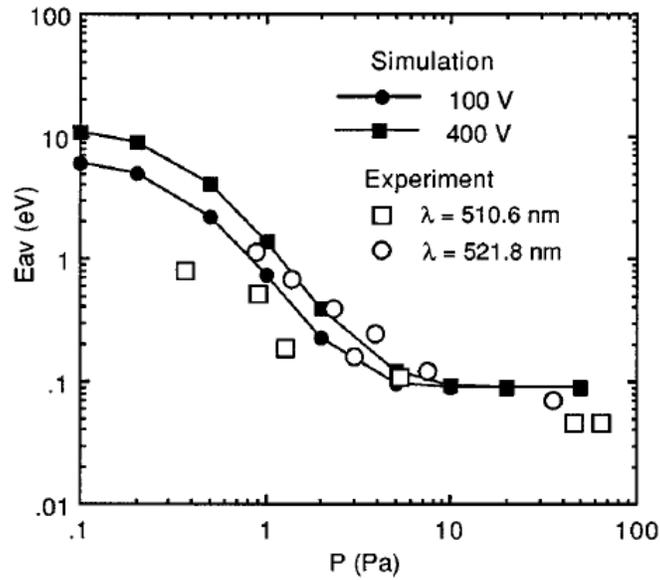


Fig. 1.4. Énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés dans un plasma d'argon en fonction de la pression du gaz porteur. Les mesures ont été obtenues par spectroscopie optique à 2.5 cm de la cible. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions des simulations Monte Carlo. Tiré de [26].

Suivant son adsorption sur le substrat, l'espèce pulvérisée suit une série de processus de surface comme l'illustre la figure 1.5. Tout d'abord, l'atome adsorbé peut, selon la nature des liaisons chimiques qui le tient aux atomes de la surface, diffuser ou migrer d'un point à l'autre de la surface (Fig. 1.5b). Il peut aussi soit retourner à la phase vapeur (évaporation) ou bien se recombiner avec d'autres atomes adsorbés, pour former un doublet (Fig. 1.5c). Ce dernier peut ensuite être joint par d'autres atomes pour former des triplets, quadruplets et ainsi de suite. C'est l'étape de la nucléation conduisant à la formation d'îlots (Fig. 1.5d et 1.5e). Ces îlots vont ainsi croître en taille et en nombre et peuvent éventuellement s'assembler (coalescence, Fig. 1.5g), conduisant finalement à un film continu (Fig. 1.5h). La physique des processus de diffusion de surface, de nucléation, et de coalescence est complexe et ne sera pas abordée ici. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter des ouvrages spécialisés.^{20,27}

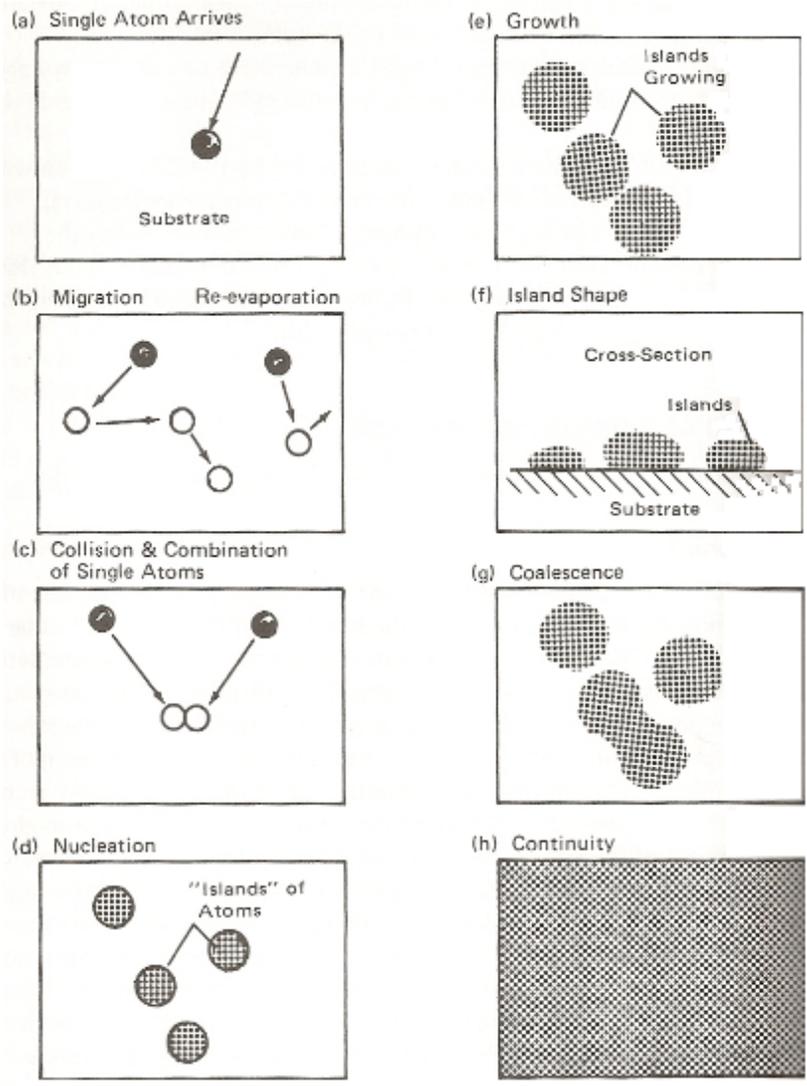


Fig. 1.5. Étapes de formation des couches minces. Tiré de [22].

1. 3. Réacteurs à plasma utilisés pour le dépôt par pulvérisation

1. 3. 1. Pulvérisation en courant continu et radiofréquence

Tel que mentionné précédemment, la pulvérisation peut se faire au moyen de faisceaux d'ions ou de plasmas. L'avantage des plasmas est qu'ils permettent la pulvérisation de cibles de grandes tailles et donc de déposer rapidement des couches minces sur des échantillons de grandes dimensions. Les décharges couramment utilisées pour la pulvérisation peuvent être classées en deux catégories, à savoir, les décharges en courant continu (CC) et les décharges en courant alternatif (CA). La figure 1.6 montre un exemple de réacteur à plasma dont le couplage de l'énergie électrique vers le plasma s'effectue de manière capacitive.

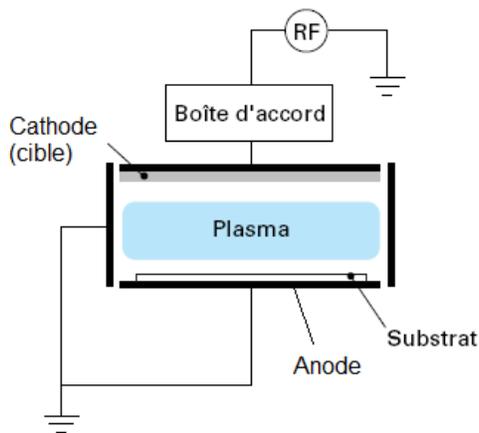


Fig. 1.6. Schéma d'une décharge capacitive alimentée par un champ électrique radiofréquence.

Il s'agit d'une enceinte généralement cylindrique contenant le gaz plasmagène désiré. Le plasma est créé par l'application d'une tension CC ou CA entre deux électrodes parallèles. L'échantillon à pulvériser (cible) est déposé 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 généralement 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.²⁸ Pour le dépôt de matériaux moins bon conducteurs, semiconducteurs ou isolants (comme par exemple les oxydes métalliques), la cathode est reliée à une alimentation CA, plus spécifiquement dans la gamme des radiofréquences. Dans la plupart des systèmes, la fréquence du générateur est fixée à 13.56 MHz, tandis que l'amplitude des tensions RF est typiquement de 100 à 1000 volts. Les densités de puissance injectées au cours de la pulvérisation CC et RF sont généralement de l'ordre de 0.1 à 1 W.cm⁻², donnant lieu à des plasmas froids (électrons beaucoup plus chauds que les ions et les neutres) dont la densité de particules chargées est de l'ordre de 10⁹ - 10¹⁰ ions ou électrons par cm³.²⁸

1. 3. 2. Énergie et flux des ions

Au cours de la pulvérisation par plasma, les ions sont naturellement accélérés dans la gaine ionique au voisinage de la cathode tel qu'illustré à la figure 1.7. C'est cette tension d'accélération $\phi_0 - \phi_p$, où ϕ_0 est la tension appliquée et ϕ_p le potentiel du plasma, qui dicte l'énergie des ions incidents sur la cible et donc le rendement de pulvérisation (voir Fig. 1.1). Dans le cas de la pulvérisation RF, la tension appliquée change 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 moyen. Comme aucun courant CC ne peut être drainé par la cathode en pulvérisation RF, il y a apparition d'un champ électrique permettant de repousser une partie des électrons et d'accélérer les ions de telle sorte à maintenir le courant total (électronique + ionique) égal à 0 (voir Fig. 1.8). C'est cette tension CC ainsi générée, communément appelée tension d'autopolarisation, qui sert à accélérer les ions positifs vers la cible et donc à

engendrer la pulvérisation. Quant aux flux d'ions incidents sur la surface Γ_i , on peut montrer que pour une gaine ionique stationnaire non collisionnelle, Γ_i s'écrit comme²⁹

$$\Gamma_i = n_i v_i = n_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{K_B T_e}{M_i}\right)^{1/2}, \quad (1.1)$$

où n_0 est la densité de particules chargées à la lisière de la gaine ionique et où $(K_B T_e / M_i)^{1/2}$ est la vitesse de Bohm, avec T_e la température des électrons et M_i la masse des ions. Pour des conditions opératoires données. c.à.d. pour des valeurs de n_0 , T_e et $\phi_0 - \phi_p$ données, le flux d'atomes pulvérisés de la cible peut alors s'écrire comme

$$\Gamma_{\text{atomes}} = n_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{K_B T_e}{M_i}\right)^{1/2} Y(E_0 = \phi_0 - \phi_p), \quad (1.2)$$

À partir de l'équation (2), on remarque que plus la densité d'ions du plasma, la température électronique ou l'énergie des ions est élevée, plus le flux d'atomes pulvérisés est grand et donc, plus les vitesses de dépôt sont élevées.

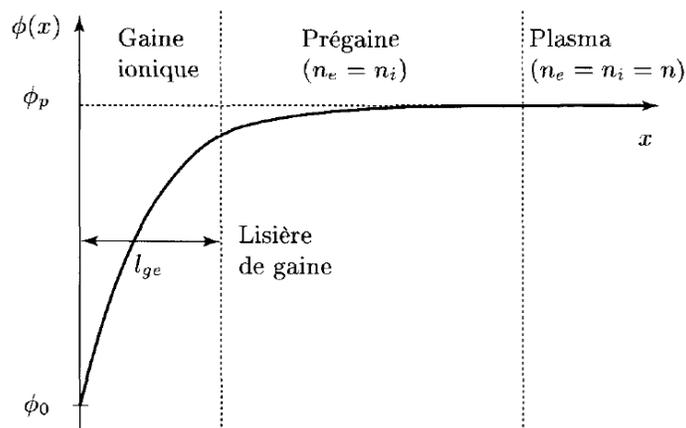


Fig. 1.7. Évolution du potentiel ϕ à l'interface plasma-paroi dans le cas d'une gaine ionique (x est la distance à la paroi et l_{ge} est l'épaisseur de la gaine ionique). Tiré de [29].

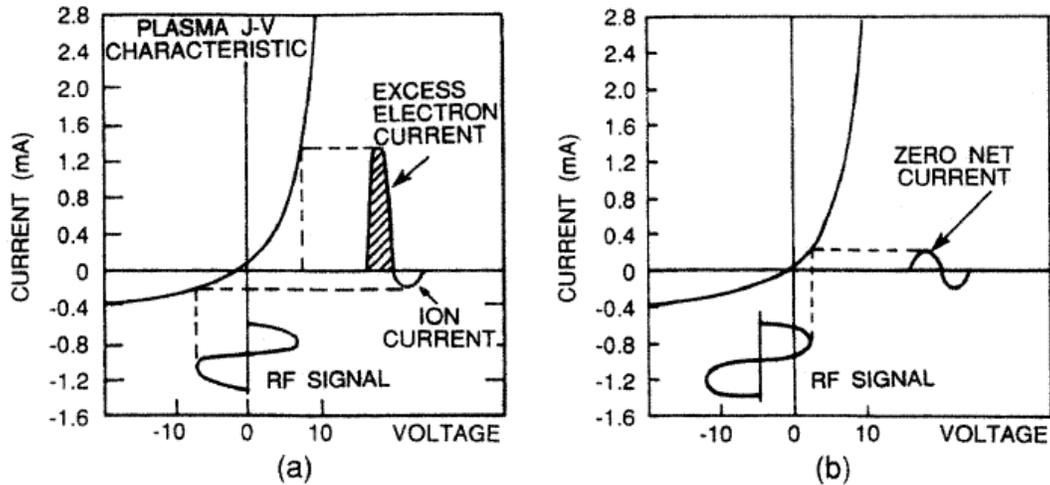


Fig. 1.8. Exemple de courbe courant-tension permettant d'expliquer l'apparition d'une tension d'autopolarisation sur la cathode dans une décharge capacitive alimentée par un champ RF : (a) courant net / tension d'autopolarisation nulle et (b) courant nul / tension d'autopolarisation non nulle. Tiré de [20].

1. 3. 3. Plasmas à couplage inductif et effet magnétron

L'un des problèmes majeurs des plasmas à couplage capacitif comme ceux illustrés à la figure 1.6 est que le flux et l'énergie des ions bombardant la cathode ne peuvent être contrôlés séparément. En effet, la densité du plasma augmente avec la puissance RF injectée de même que la tension d'autopolarisation. Afin d'obtenir un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions incidents, plusieurs auteurs ont proposé d'insérer dans le réacteur à plasma une ou plusieurs spires alimentées par un champ RF. La fréquence est généralement différente de celle appliquée sur la cathode afin d'éviter les problèmes de couplage entre les deux alimentations électriques. Dans cette configuration, l'énergie est fournie au plasma par le

champ électrique induit, donnant lieu à un plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma*, ICP). Dans ces réacteurs "hybrides", la densité d'ions positifs est fixée via le couplage inductif avec la ou les spires tandis que l'énergie des ions est réglée par le couplage capacitif sur la cathode.

Dans les plasmas à couplage capacitif, comme une grande partie de la puissance électrique injectée est dissipée dans la gaine ionique au voisinage de la cathode, ces plasmas donnent souvent lieu, à puissance égale, à des densités de particules chargées beaucoup plus basses que celles des plasmas à couplage inductif.³⁰ Afin d'augmenter la densité de particules chargées au voisinage de la cathode et donc les vitesses de dépôt (voir Éq. 2), on a souvent recours à un champ magnétique statique fourni soit par des bobines ou par des aimants permanents localisés sous la cible. On parle alors de plasmas magnétron ou encore de la pulvérisation RF magnétron.³¹ Les intensités des champs magnétiques utilisés sont suffisamment forts (0.05 – 0.2 T) pour confiner les électrons au voisinage de la cathode sans altérer le mouvement des ions accélérés vers la cible. Ce confinement des électrons par le champ magnétique minimise les pertes par diffusion (et recombinaison sur les parois), permettant ainsi d'augmenter la densité locale d'électrons et donc les taux d'ionisation des particules neutres.

Au fil des ans, plusieurs structures de champs magnétiques ont été proposées selon l'application visée. La figure 1.9 illustre deux configurations courantes ainsi que le confinement du plasma résultant.³² Dans le magnétron balancé conventionnel, les effets de

confinement se limitent au voisinage de la cathode, ce qui conduit à un plasma très dense près de la cible et beaucoup plus diffus près du substrat. Dans le magnétron non balancé, les lignes de champ sont beaucoup plus ouvertes de sorte que le plasma s'étend jusqu'au voisinage de l'anode. Cette configuration est susceptible d'engendrer un bombardement significatif du substrat par les ions du plasma. Cet apport d'énergie externe peut être nécessaire pour favoriser certains processus de surface et donc pour obtenir des propriétés de dépôts spécifiques. Nous reviendrons sur cet aspect au chapitre 3.

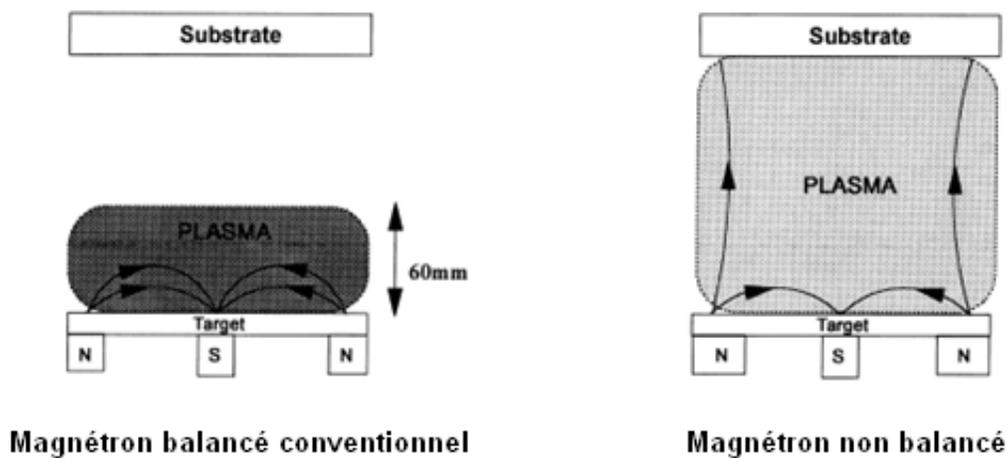


Fig. 1.9 Comparaison de la configuration du champ magnétique et du confinement du plasma avec des magnétrons balancés et non balancés. Tiré de [32].

1. 4. Revue de la littérature sur la physique du plasma magnétron

1. 4. 1. Distribution spatiale

La détermination de la distribution spatiale des particules neutres et chargées dans les plasmas magnétrons constitue un élément crucial non seulement pour l'étude fondamentale de ces décharges, mais aussi pour le contrôle des processus de pulvérisation de la cible, de transport des espèces pulvérisées et des différents processus de surface à l'interface plasma-substrat. *D. J. Field et al.*³³ ont effectué une étude spatiale à deux dimensions d'une décharge magnétron CC dans l'argon avec une cible d'argent au moyen d'une sonde électrostatique. La figure 1.10.a illustre les valeurs de densité d'électrons obtenues à partir du courant de saturation électronique en fonction de la position latérale et normale à la surface de la cathode. Pour les deux pressions présentées, la densité électronique près de la cathode ($Z = 3, 5$ cm) présente des pics de chaque côté du centre. Ce comportement peut être compris à partir de la distribution spatiale du champ magnétique illustré à la figure 1.10.a. Près du centre de la cathode, le champ magnétique est perpendiculaire à la cible, tandis que de chaque côté du centre, les lignes de champ sont quasi parallèles à la surface. Par conséquent, les électrons demeurent piégés sur les côtés. Il est toutefois important de préciser qu'en présence de champs magnétiques inhomogènes, les profils de densités électroniques obtenus par les sondes doivent être abordés avec beaucoup de précaution. En effet, dans de telles situations, les électrons peuvent être caractérisés par des vitesses de dérives importantes dans le champ magnétique qui ne sont pas prises en compte dans la plus part des théories de sonde.

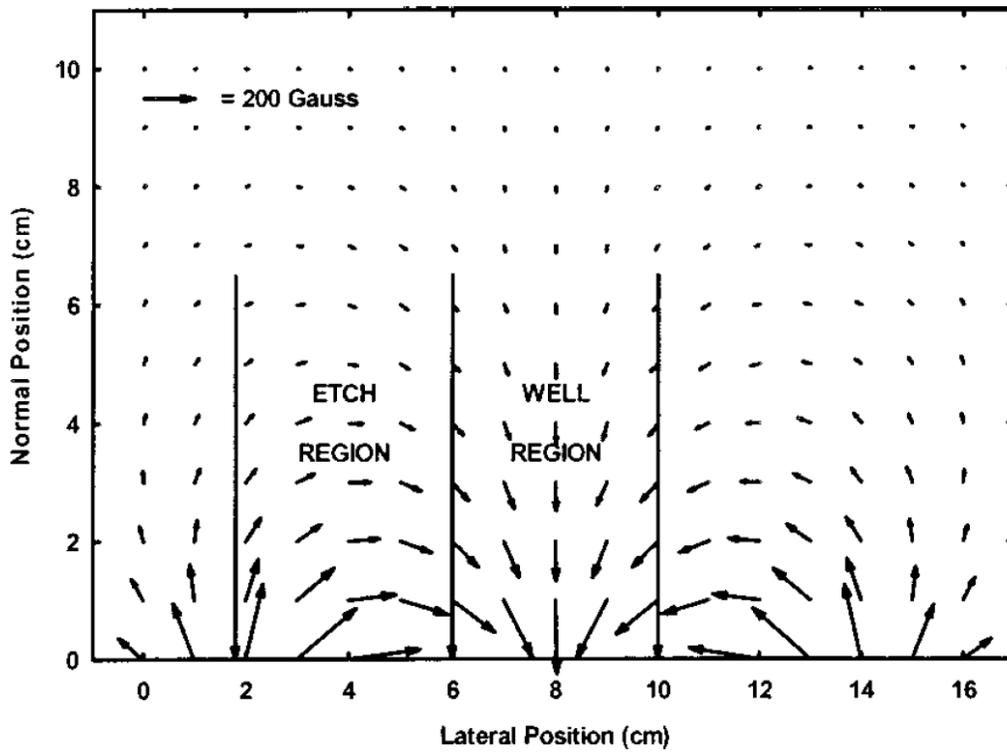
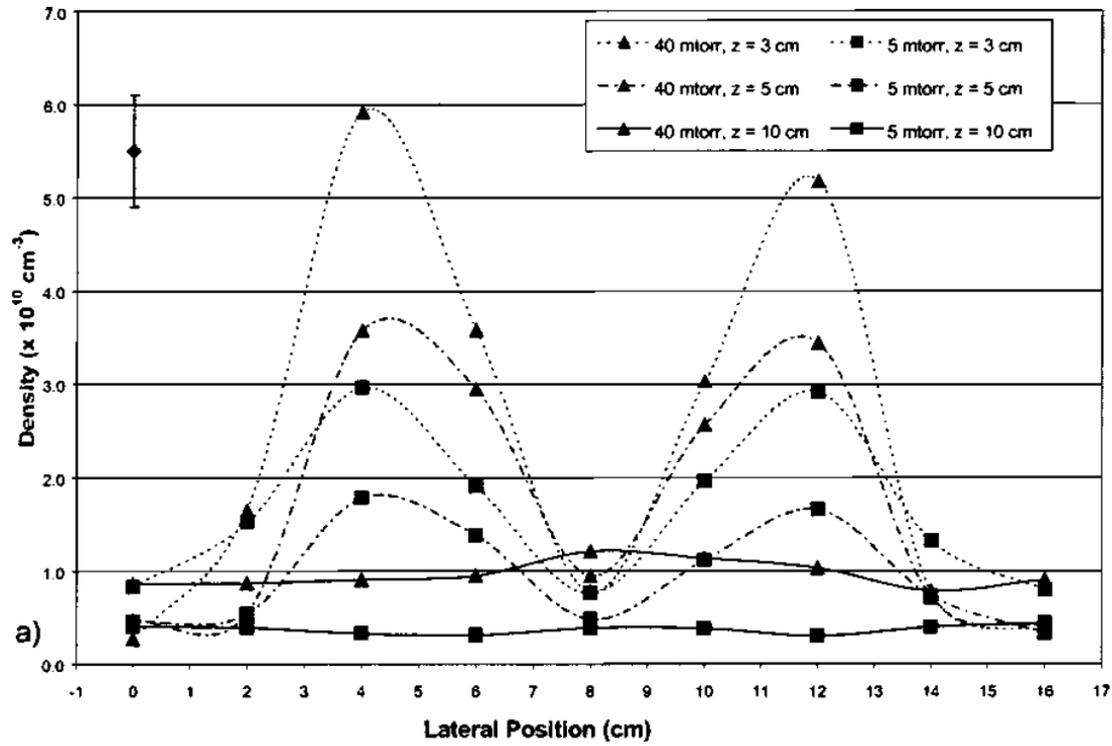


Fig. 1.10 a) Variation spatiale de la densité électronique dans un plasma magnétron d'argon avec cible d'Ag. b) Structure des lignes de champ magnétique du magnétron balancé. Tiré de [33].

La figure 1.10.a montre également que pour une position latérale donnée, n_e diminue avec la distance normale à la surface. Des résultats similaires ont été observés par *Palermo et al.*³⁴ dans un plasma RF magnétron d'argon avec une cible de silicium polycristallin, et par *Joshy et al.*³⁵ avec une cible de ZnO. La figure 1.11 montre la variation axiale de la densité d'ions positifs obtenue par *Joshy et al.* [35] à partir du courant de saturation ionique pour différentes puissances RF appliquées. Les auteurs ont obtenu une densité ionique maximale à une distance de 3 cm de la cible. Aucune distribution radiale de la densité et aucuns détails sur la structure du champ magnétique ne sont présentés par ces auteurs de sorte qu'il est difficile de conclure si la présence d'un tel maximum est réelle ou provient comme pour *Field et al.* [33], d'effets bidimensionnels dans le champ magnétique inhomogène.

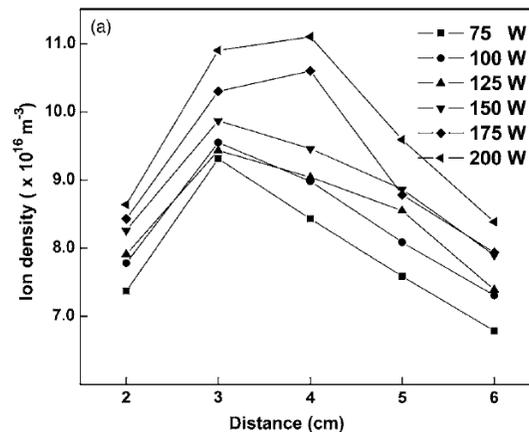


Fig 1.11. Variation axiale de la densité ionique dans un plasma magnétron avec une cible de ZnO à une pression de 3.75 mTorr, pour différentes puissances RF. Tiré de [35].

Quant au profil spatial de la température des électrons, la figure 1.12 indique qu'il est similaire à celui rapporté pour la densité de particules chargées. Pour les mesures de *Field et al.* [33], T_e est caractérisée par des maximums en périphérie de la cathode. Il est important de noter que la forte non inhomogénéité spatiale du champ magnétique dans le réacteur de *Field*

et al. [33], est également susceptible d'influencer la détermination de T_e à partir du courant électronique dans la région de transition de sorte qu'il est difficile de conclure si les pics de T_e sont réels ou non. De plus, comme nous le verrons dans les mesures présentées au chapitre 3, la fonction de distribution en énergie des électrons dans les plasmas de faibles densités comme les plasmas magnétron peut dévier grandement d'une distribution maxwellienne, ce qui invalide la notion de "température".

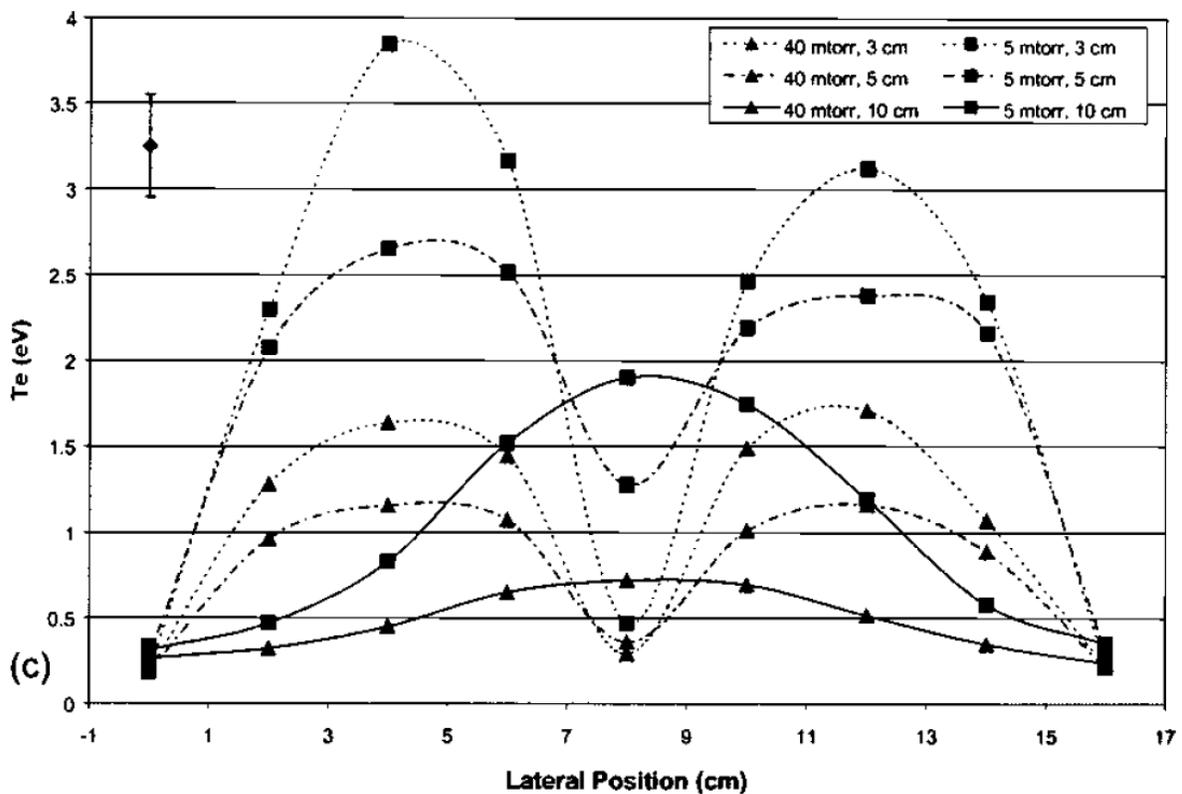


Fig. 1.12. Variation spatiale de la température électronique dans un plasma magnétron d'argon avec cible d'Ag, Tiré de [33].

1. 4. 2. Fonction de distribution en énergie des électrons

Dans la plupart des travaux de caractérisation des plasmas magnétrons présentés dans la littérature, les auteurs font appel à la notion de température des électrons bien que dans bien des cas, la FDEE ne soit pas forcément maxwellienne. *Godyak et al.*,^{36,37} ont mesuré la FDEE dans des décharges capacitives à basse pression. La figure 2.12 montre quelques exemples de FDEE obtenues à partir de la dérivée seconde du courant électronique d'une sonde de Langmuir dans une décharge capacitive à 13.56 MHz d'argon, avec des électrodes d'aluminium. Pour une pression de 10 mTorr, la figure 1.13a montre que pour de faibles tensions et courants de décharge, la FDEE est quasi-maxwellienne avec une température des électrons de l'ordre de 2 eV. Lorsque le voltage et le courant augmentent, il y a apparition d'une plus grande concentration d'électrons faiblement énergétiques par rapport à une distribution maxwellienne, un effet pouvant être attribué selon les auteurs au chauffage des électrons dans le champ oscillant de la gaine. Dans ces conditions, aucune information n'est fournie sur les électrons de plus haute énergie, probablement due aux faibles courants électroniques et aux larges incertitudes introduites par la dérivée seconde. À plus haute pression, la figure 1.13-b montre une dépopulation d'électrons énergétiques par rapport à une distribution maxwellienne. Cet effet fut observé par de nombreux auteurs dans les plasmas à faible degré d'ionisation. Il peut être attribué aux pertes importantes d'énergie via les processus inélastiques et au faible nombre de collisions électron-électron généralement responsables de la thermalisation.²⁹

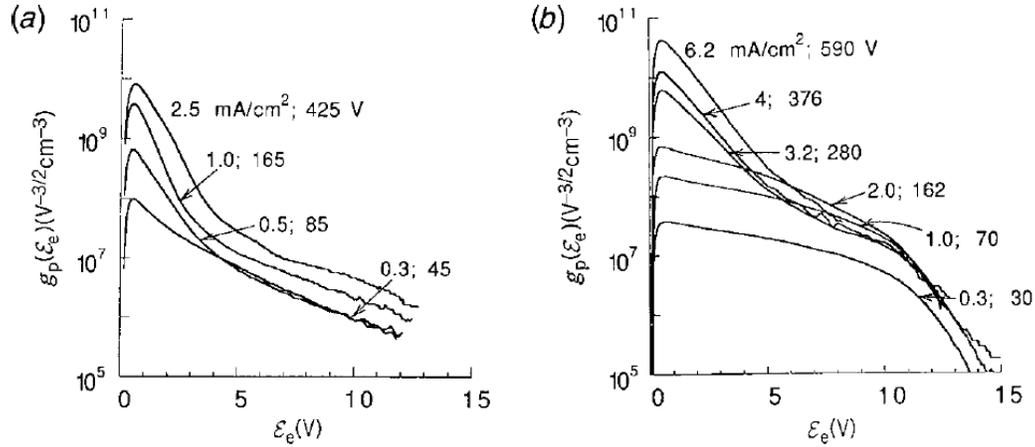


Fig. 1.13. Fonction de probabilité en énergie des électrons obtenue pour différents courants et ce, pour, **a)** $P = 10$ mTorr et **b)** 100 mTorr dans l'argon. Tiré de [36].

1. 4. 3. Influence de l'érosion de la cible

Au cours du dépôt par pulvérisation, une quantité importante de matière se retrouve dans le plasma et risque donc fortement d'influencer les propriétés physiques de la décharge. À titre d'exemple, la figure 1.14 illustre les spectres d'émission obtenus par *Srivastava et al.*³⁸ dans des plasmas d'argon avec deux cibles différentes. Bien que les conditions opératoires soient identiques pour les deux cibles, on remarque que l'intensité des raies d'argon avec une cible d'Al est supérieure à celle avec une cible de Ti. Ceci indique que les populations des états excités de l'argon dans un plasma avec traces d'Al sont supérieures à celles dans un plasma avec traces de Ti. Plusieurs phénomènes pourraient expliquer ce résultat, notamment une augmentation de la densité et de la température des électrons. Cependant, ces aspects ne sont pas traités par les auteurs. De plus, les spectres montrent d'autres raies d'émission que celles de l'argon. Par exemple, entre 720 et 740 nm, on note la présence des raies de Ti, démontrant ainsi que la contribution des atomes de Ti sur l'évolution des propriétés physiques du plasma est loin d'être négligeable.

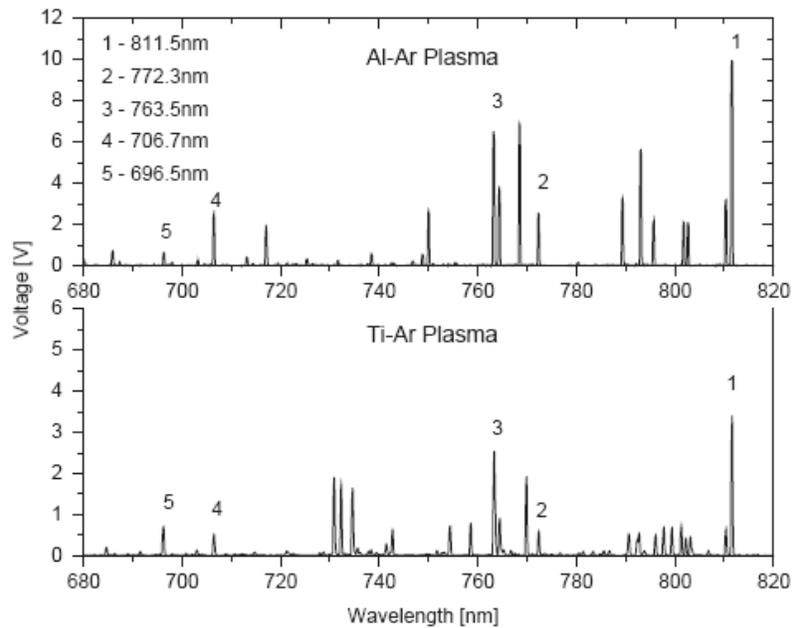


Fig. 1.14. Spectres d'émission optique entre 680 et 820 nm de plasmas Ar-Al et Ar-Ti d'après [38].

Dans le cas de cibles de Cu et d'Al, *Hopwood et al.*³⁹ ont montré que la présence des vapeurs métalliques dans le plasma a pour effet de refroidir les électrons. À titre d'exemple, la figure 1.15 montre l'influence de la densité d'aluminium dans le plasma sur la température électronique. On remarque que T_e diminue de 1.45 eV en absence d'Al à 1.05 eV pour une densité d'Al $\sim 10^{13}$ cm⁻³. Cette diminution de T_e s'explique par les plus faibles potentiels d'excitation et d'ionisation de l'aluminium (~ 6 eV) par rapport au gaz plasmagène principal (~ 16 eV pour Ar). Des études similaires ont été réalisées pour la pulvérisation d'oxydes métalliques. Pour ce faire, plusieurs auteurs ont fait varier la puissance RF appliquée, ce qui, comme nous l'avons vu au chapitre 1, conduit à une augmentation du flux et de l'énergie des ions, et donc à une augmentation de la quantité de matière pulvérisée. Pour une cible d'ITO (95% d'In₂O₃ et 5% de SnO₂), *Nisha et al.*⁴⁰ ont aussi observé un refroidissement des électrons en augmentant la puissance RF (voir Fig. 1.16). En effet, pour une augmentation de la

puissance de 25 à 50 W, T_e diminue de 5 à 2.5 eV. Des résultats tout à fait opposés ont toutefois été obtenus par *Joshy et al.*³⁵ dans des conditions opératoires similaires pour une cible de ZnO dopée au Ga₂O₃. À l'évidence, dans le cas de la pulvérisation d'oxydes complexes comme les TCOs, des études supplémentaires sont requises afin que l'état des connaissances sur les effets de pulvérisation de la cible atteigne celui déjà obtenu pour la pulvérisation de métaux élémentaires comme Al ou Cu.

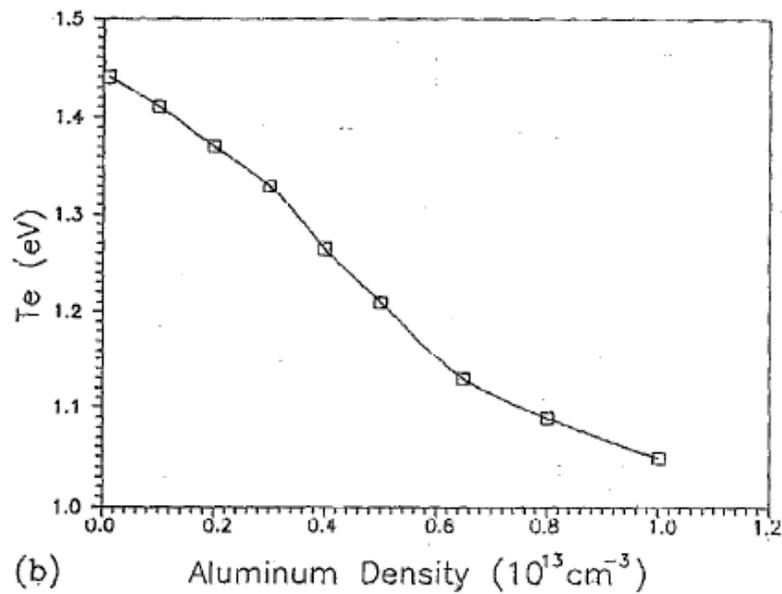


Fig. 1.15. Variation de la T_e calculée en fonction de la densité d'Al pulvérisé. Tiré de [39].

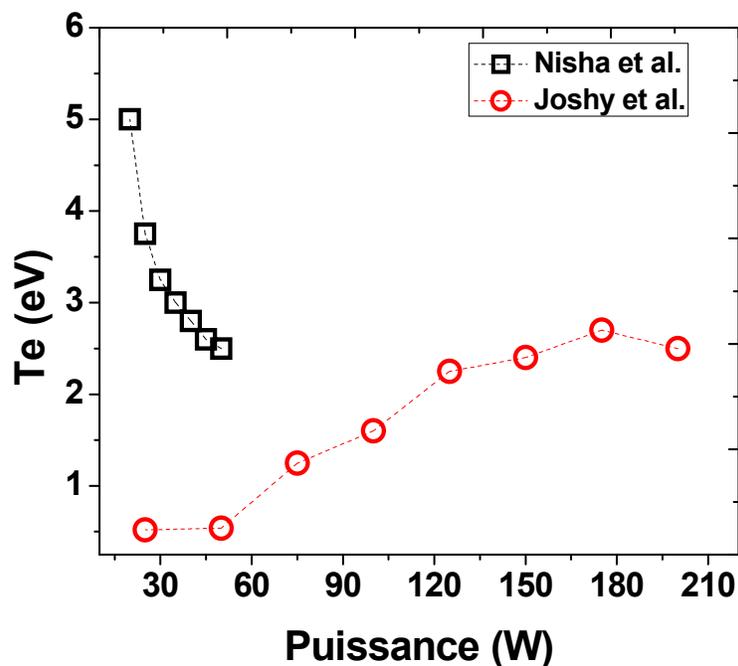


Fig. 1.16. Variation de T_e dans un plasma magnétron d'argon à 0.01 mbar pour différentes puissances RF à 4 cm de la cible. Adapté de Nisha et al. [40], Joshy et al. [35].

1. 4. 4. Plasmas avec O₂

Pour le dépôt de couches minces de TCO, on a souvent recours à des plasmas d'O₂ ou encore à des mélanges Ar-O₂. Comme nous le verrons à la prochaine section, l'ajout d'oxygène dans le plasma peut, selon les conditions opératoires, augmenter la transmittance du TCO déposé ou encore favoriser la croissance de certaines phases cristallines. Néanmoins, l'ajout d'un tel gaz réactif conduit non seulement à une physico-chimie du plasma beaucoup plus complexe (notamment en augmentant le nombre d'espèces d'ions positifs), mais aussi à des effets de "contamination" de la cible. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'O₂, l'adsorption de O et O₂ sur la cible ainsi que son bombardement par des ions O⁺ et O₂⁺ est

susceptible d'oxyder considérablement la surface, et par conséquent, de modifier la dynamique de pulvérisation et de croissance de la couche mince.

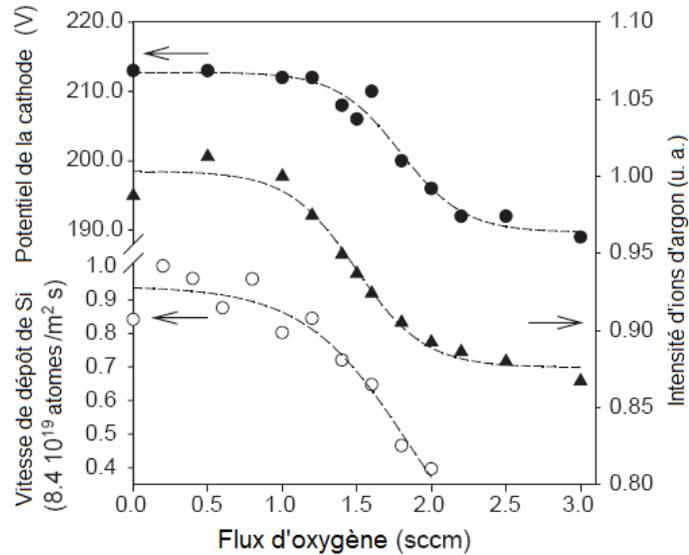


Fig. 1.17. Potentiel de la cathode, vitesse de dépôt et intensité d'ions d'argon mesurée par spectrométrie de masse en fonction du flux d'O₂, tiré de [34].

La figure 1.17 illustre les effets de l'ajout d'O₂ sur le potentiel de la cathode, la vitesse de dépôt et l'intensité des ions d'argon tel qu'obtenus par *Palmero et al.*³⁴ pour une cible de Si dans un plasma RF magnétron. Pour de faibles flux d'O₂, toutes les espèces d'oxygène adsorbées sur la cible sont rapidement éjectées par bombardement ionique de sorte qu'il n'y a à toutes fins pratiques aucune modification de la composition de la cible et de la chute de tension près de la cathode : la cible demeure donc en "mode métallique". Pour des valeurs intermédiaires du flux d'O₂, la quantité d'oxygène qui s'adsorbe sur la cible devient supérieure à celle enlevée par pulvérisation de sorte qu'il y a incorporation nette d'oxygène dans la cible. Dans ce régime, le potentiel de la cathode ainsi que la vitesse de dépôt chute drastiquement. Finalement, pour des valeurs de flux d'O₂ relativement élevées, la cible devient complètement contaminée par l'excès d'oxygène et le potentiel de la cathode se stabilise près de la valeur

attendue pour une cible de SiO_2 . La cathode est alors en "mode diélectrique". Des résultats similaires ont été obtenus par *Liu et al.*⁴¹ avec une cible de zinc dans un plasma Ar/O_2 .

1. 5. Revue de la littérature sur la dynamique de croissance par plasma

1. 5. 1. Effet de la température du substrat

À la section 1.2.3, nous avons indiqué que la formation d'une couche mince possédant des propriétés structurales conformes à l'application envisagée était étroitement liée aux effets de diffusion en surface et en volume des espèces adsorbées ainsi qu'à la formation de germes. Comme l'ensemble de ces processus sont activés thermiquement, la température du substrat est susceptible de jouer un rôle très important sur la dynamique de croissance. Les effets de la température sur l'évolution de la microstructure et de la morphologie des couches minces déposées peuvent être décrits de manière générale par le modèle de zone introduit par *Thornton*⁴² schématisé à la figure 1.18. La discrétisation des différentes zones s'effectue selon le rapport de la température du substrat T_s sur la température de fusion du matériau déposé T_M .

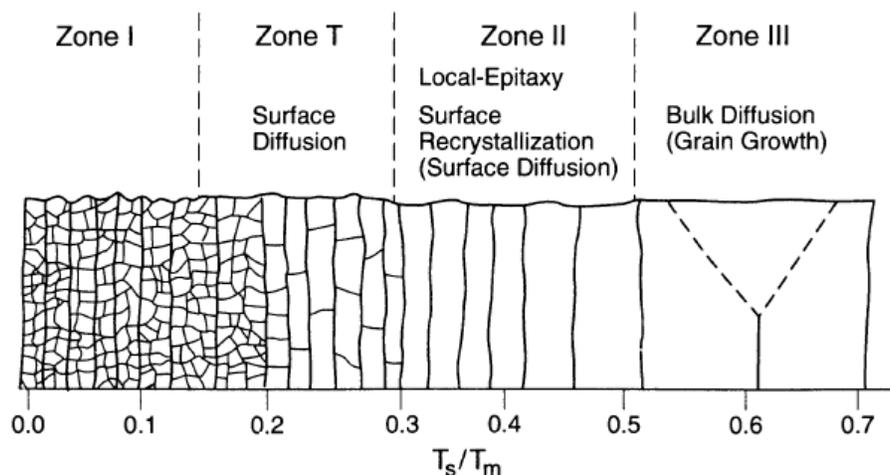


Fig. 1.18. Modèle de zone de la structure de grain des films métalliques déposés par évaporation. Tiré de [19].

Dans la zone I ($T_S < 0.15 T_m$), les films déposés sont formés de grains de dimensions équivalentes, avec un diamètre compris entre 5 et 20 nm. Dans cette gamme de températures, la mobilité des atomes en surface est très faible de sorte qu'ils se fixent à l'endroit où ils arrivent sur le substrat, produisant alors une structure généralement amorphe. Dans la zone T ($0.15 T_m < T_S < 0.3 T_m$), les premiers signes d'une microstructure deviennent observables. Cette transition est attribuée au début de la diffusion en surface des adatoms, leur permettant ainsi de migrer vers une position privilégiée sur la surface avant d'être recouverts par d'autres atomes incidents. Dans la zone II ($0.3 T_m < T_S < 0.5 T_m$), les atomes déposés sont suffisamment mobiles en surface et peuvent alors diffuser et augmenter la taille des grains. C'est également le début de la diffusion des atomes dans le volume de sorte que la couche devient caractérisée par une structure colonnaire. En général, dans cette zone, le diamètre des grains est inférieur à l'épaisseur de la couche. Finalement, dans la zone III ($T_S > 0.5 T_m$), la diffusion s'effectue dans toutes les directions de l'espace de sorte que le diamètre des grains devient comparable à l'épaisseur de la couche. Dans ces conditions, la couche est très dense et de très haute qualité. Pour la croissance de Si dont le point de fusion est de $T_M = 1687$ K, la température du substrat requise pour l'obtention de couches denses et uniformes est $T_s = 923$ K,⁴³ ce qui est conforme avec le modèle de zone ($T_S/T_M = 0.547$).

1. 5. 2. Effet du bombardement ionique

Sous atmosphère plasma, le modèle de zone tel que présenté à la section précédente n'est pas directement applicable puisque la surface est soumise selon les conditions opératoires, à un apport d'énergie externe provenant du bombardement ionique par les ions

accélérés dans la gaine au voisinage du substrat, de la désexcitation en surface d'atomes dans un niveau excité ou encore d'un rayonnement ultraviolet ($< 400 \text{ nm}$).

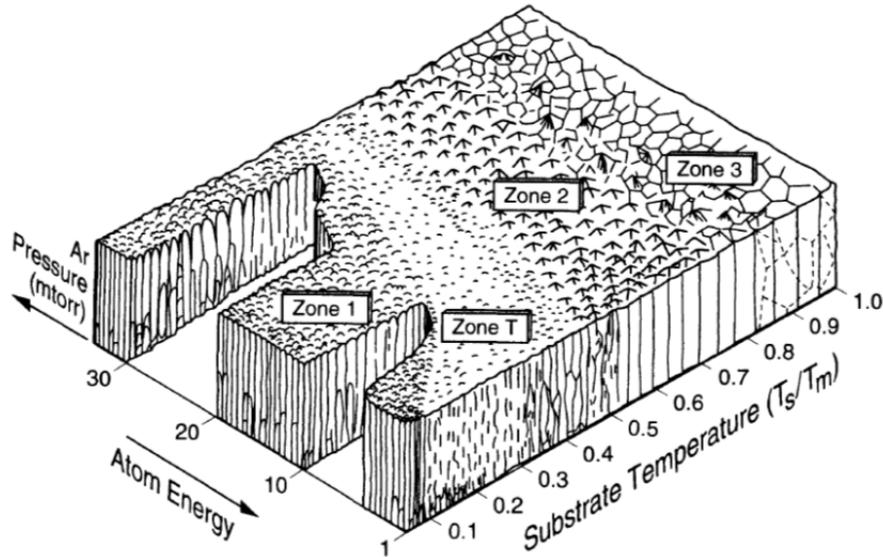


Fig. 1.19. Représentation schématique du modèle de zone modifié en fonction de l'apport d'énergie et de T_s [19].

La figure 1.19 montre la modification du modèle de zone en présence d'un apport d'énergie externe. Lorsque cet apport d'énergie augmente, on remarque que la zone T apparaît à beaucoup plus basse température que dans le modèle de zone original décrit par Thornton.⁴² Ce résultat s'explique par une augmentation de la mobilité des adatoms grâce au dépôt d'énergie. Quant à la transition entre les zones 2 et 3, elle s'effectue à la même température malgré l'apport d'énergie supplémentaire. Comme cette transition résulte du début des phénomènes de diffusion en volume, elle n'est pas vraiment influencée par l'apport d'énergie au voisinage de la surface. L'un des effets les plus directs et les plus remarquables d'un apport d'énergie externe, comme celui fourni par un bombardement ionique est l'augmentation de la densité du film déposé. La figure 1.20 illustre ce phénomène en recourant à des simulations numériques de type dynamique moléculaire. Pour des couches minces de nickel soumises à un

bombardement d'ions Ar^+ de 100 eV, on remarque en effet une diminution importante de la porosité par rapport à une surface non exposée à ces ions.²⁰

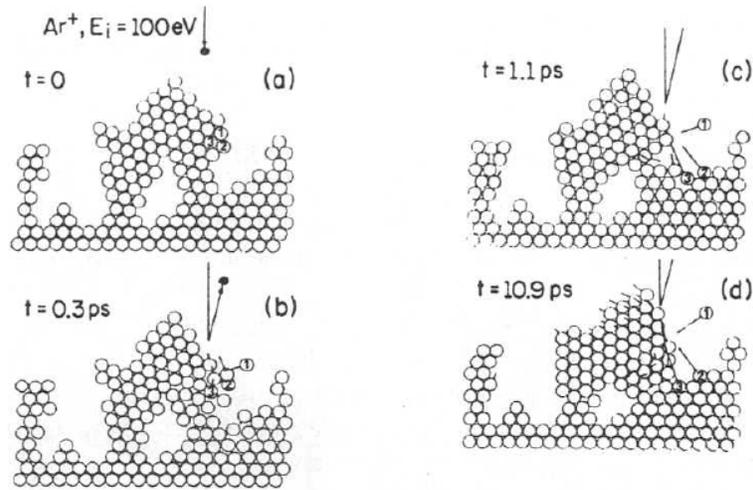


Fig. 1.20. Simulation en dynamique moléculaire d'un film de Ni bombardé par des ions Ar^+ de 100 eV. Tiré de [20].

1. 5. 3. Effet de la chimie du gaz plasmagène

À la section 1.4.4, nous avons vu que l'ajout d'un gaz réactif apporte plusieurs complications au niveau de la physique du plasma magnétron. L'ajout d'un tel gaz peut également modifier la stœchiométrie du dépôt et sa phase cristalline, et donc les propriétés macroscopiques du matériau déposé. À titre d'exemple, la figure 1.21 montre l'influence de la pression partielle d'azote sur la résistivité des couches minces de nitrure de tantale déposé par pulvérisation par plasma au moyen d'une cible de Ta. À basse pression partielle de N_2 , la résistivité est faible et similaire à celle attendue pour le Ta pur. Lorsque la pression augmente, l'incorporation d'azote dans la couche conduit à l'apparition de nouvelles phases comme TaN et Ta_2N de sorte que la résistivité augmente. À plus haute pression, la résistivité atteint un

plateau puisqu'il n'existe aucune phase à plus haute teneur en azote stable dans les conditions opératoires étudiées.²⁰

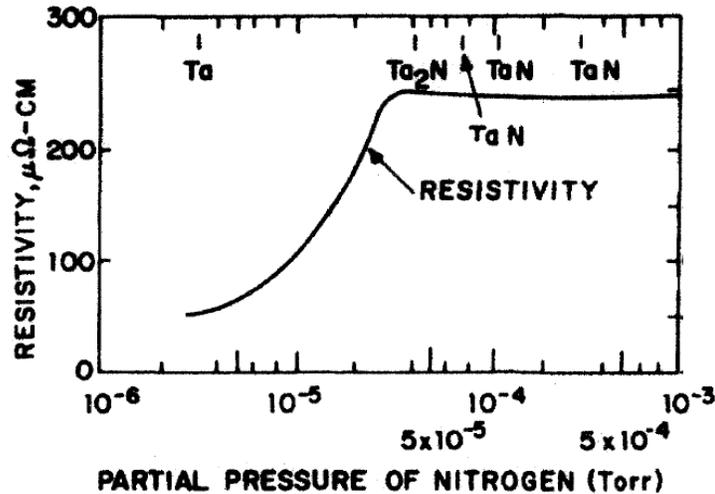


Fig. 1.21. Variation de la résistivité électrique des films à base de tantale déposés par pulvérisation, en fonction de la pression partielle de N₂. Tiré de [20].

1. 5. 4. Exemples de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron

L'objectif principal de nos travaux de recherche est d'étudier la dynamique de croissance par plasma de couches minces de TCO à base de ZnO. Au cours des dernières années, plusieurs études^{33,34,35,40,41,44,45} ont été recensées dans la littérature sur le dépôt de couches minces à base de ZnO par pulvérisation magnétron. Dans la plupart des cas, les auteurs présentent uniquement l'évolution des propriétés structurales, électriques et/ou optiques de ces couches en fonction des conditions opératoires comme la puissance RF, la pression, la pression partielle d'un gaz réactif, la distance cible-substrat ou la température du substrat. Malgré le nombre élevé de publications dans ce domaine, aucune d'entre elles ne traite véritablement les différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu de sorte qu'il est

impossible d'effectuer une synthèse satisfaisante de la dynamique de croissance par plasma de ces matériaux. Par exemple, aucun auteur n'a véritablement tenté de corréler l'influence des propriétés du plasma avec l'évolution des propriétés macro et microscopiques des couches déposées. Dans cette section, nous présentons quelques exemples de travaux illustrant à quel point l'état des connaissances dans ce domaine demeure très élémentaire.

La figure 1.22 illustre l'influence de la pression du gaz et de la distance cible-substrat sur la morphologie de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron. Pour une distance cible-substrat donnée, on remarque que la diminution de la pression contribue à une augmentation de la rugosité. Lorsque la pression augmente, on peut à l'évidence s'attendre à une augmentation du flux d'ions au voisinage du substrat et donc à une densification de la couche tel que discuté à la section 1.5.3. À pression constante, la figure 1.22 montre que la surface devient plus rugueuse lorsque la distance cible-substrat diminue. Ce résultat est plus difficile à interpréter. En effet, une variation de la distance cible-substrat peut engendrer plusieurs effets sur les propriétés du plasma. Par exemple, à plus faible distances, la longueur de diffusion des particules chargées diminue, ce qui modifie leur profil spatial et donc l'apport d'énergie externe au dépôt issu du bombardement ionique. La distance cible-substrat est également susceptible de modifier la dynamique de transport des particules pulvérisées dans la phase gazeuse, en particulier la fonction de distribution en énergie (thermalisation incomplète, voir Fig. 1.4).

La figure 1.23 montre la variation de la vitesse de dépôt ainsi que de la taille des grains de ZnO telle qu'obtenue par *Hsu et al.*⁴⁶ Selon les auteurs, aux faibles valeurs de puissance (~50W), comme la quantité de matière pulvérisée est faible, les vitesses de dépôt sont très lentes. Dans ce régime, comme l'apport de particules à la surface du substrat est lent, les

atomes ont suffisamment le temps de migrer vers des sites privilégiés, conduisant ainsi à la formation de grains de grande taille. Pour des valeurs de puissances plus élevées, le flux et l'énergie des ions positifs augmentent de sorte que l'apport de particules à la surface augmente. Dans ce régime, les vitesses de dépôt sont évidemment plus élevées. Cependant, les atomes n'ont plus le temps de se déplacer d'un point à l'autre avant l'arrivée d'autres atomes, conduisant ainsi à une couche de moins bonne qualité (grains de plus petite taille).

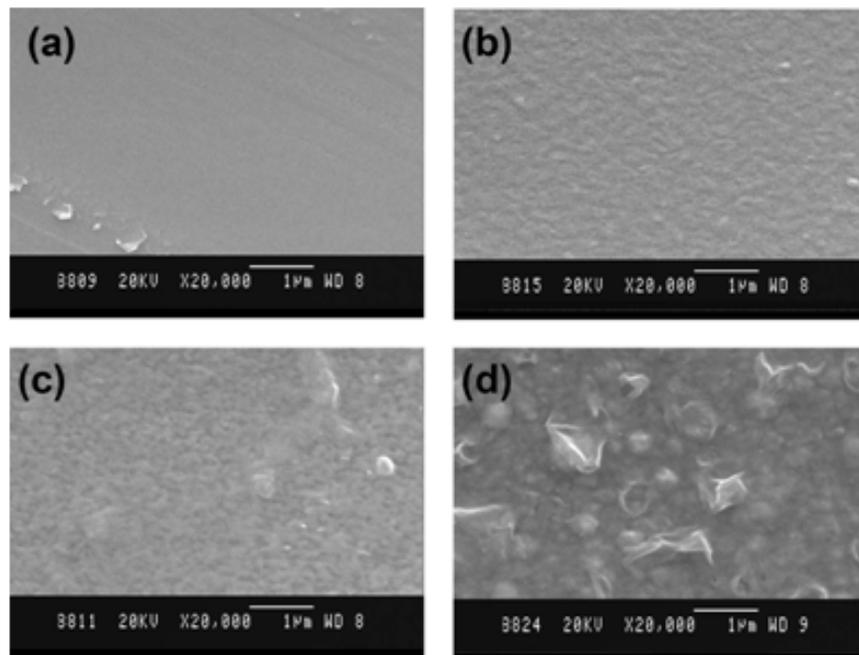


Fig. 1.22. Images de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron à 100 W, avec les conditions de pulvérisation suivantes : a) $d_{\text{cible-substrat}} = 6 \text{ cm}$ à 0.01 mbar, b) $d_{\text{c-s}} = 6 \text{ cm}$ à 0.001 mbar, c) $d_{\text{c-s}} = 3 \text{ cm}$ à 0.01 mbar et d) $d_{\text{c-s}} = 3 \text{ cm}$ à 0.001 mbar. Tiré de [35].

L'effet de la qualité structurale de la couche se traduit directement sur ses propriétés macroscopiques. En effet, la figure 1.24 montre que les couches déposées à basse puissance (taille de grains élevées) sont caractérisées par une meilleure transmittance dans la région du visible que les couches de moindre qualité (haute puissance, taille de grain faible). Néanmoins,

on remarque que sur toute la gamme des puissances étudiées, la transmittance demeure non nulle dans l'UV. Or, le ZnO massif est un semi-conducteur à large bande avec un gap autour de 3.2 eV. Ceci implique que sa transmittance devrait être voisine de zéro pour des longueurs d'onde inférieures à environ 350 nm. On peut donc conclure que les propriétés des couches déposées diffèrent considérablement de celle du matériau massif, ce qui résulte probablement de la présence de défauts pouvant être de nature ponctuelle (lacunes, interstices) ou étendue (joints de grains, dislocations). Or, les auteurs n'ont pas effectué d'études structurales approfondies de sorte qu'il est impossible de conclure quant à ces effets.

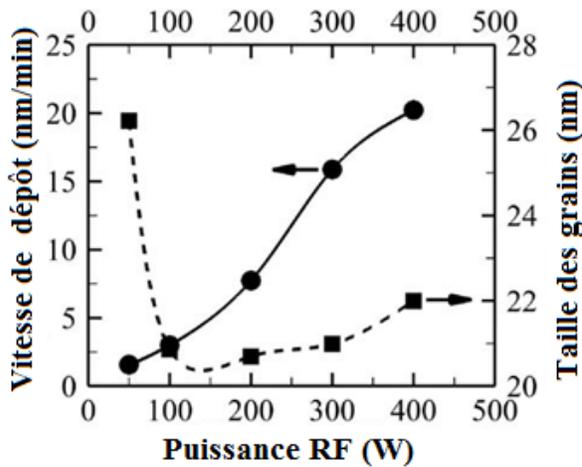


Fig. 1.23. Vitesse de dépôt et taille des grains en fonction de la puissance RF dans un plasma Ar/O₂ utilisé pour le dépôt de ZnO. Tiré de [46].

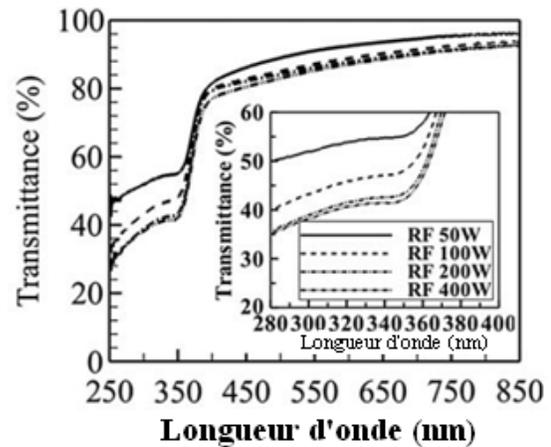


Fig. 1.24. Spectre de transmittance des couches minces de ZnO pur, pour différentes valeurs de la puissance RF. Tiré de [46].

Lee et al.⁴⁵ ont étudié l'influence de la température du substrat sur la croissance par pulvérisation RF magnétron de couches minces de ZnO. À basse température (25°C), la couche est très dense et très lisse comme le montre la figure 1.25. Cependant, lorsque la température augmente, la morphologie se détériore, passant d'une structure colonnaire à

100°C à une structure "spaghetti" à $T_S > 200^\circ\text{C}$. Or, selon le modèle de zone, la qualité de la couche devrait augmenter avec la température, ce qui n'est pas cohérent avec les données de la figure 1.25.

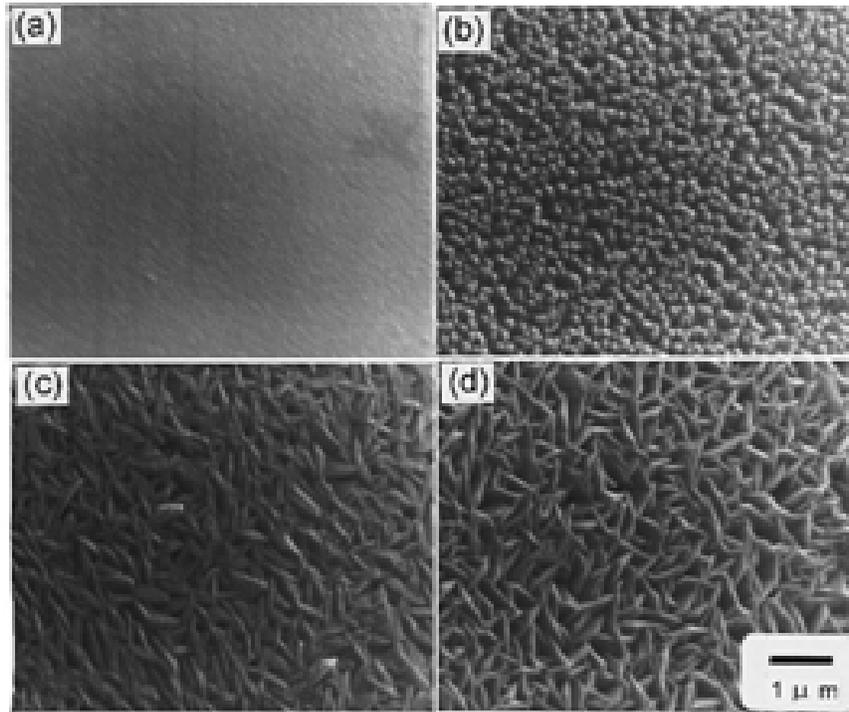


Fig. 1.25. Micrographies de MEB des films de ZnO déposés à 10 mTorr et un rapport de flux Ar/O₂ de 50/50 pour des températures de substrat :(a)25, (b) 100, (c)200 et (d) 300 °C. Tiré de [45].

Selon *Arnell et Kelly*,³² lorsque la surface est soumise à un apport d'énergie externe provenant d'un bombardement ionique, le modèle de zone doit être modifié. Dans le cas des cibles métalliques, les auteurs ont remarqué l'absence des deux zones I et T et l'apparition de la zone II à partir de $T_S/T_m = 0.13$. Pour le ZnO, $T_M = 2248$ K de sorte qu'on s'attend à une structure de zone II pour $T_S = 25^\circ\text{C}$, ce qui est cohérent avec la figure 1.25. À plus haute température, on devrait s'attendre à une structure de zone III, c.à.d. une couche d'excellente qualité. La présence de propriétés nanostructurales bien particulières pour $T > 100^\circ\text{C}$ suggère

toutefois la présence de mécanismes physiques supplémentaires qui ne sont pas considérés dans le modèle de zone simple. À ce jour, aucun auteur ne s'est attardé à ces phénomènes.

1. 5. 5. Nature des espèces impliquées dans le dépôt

Au cours du dépôt par pulvérisation physique, en plus des atomes neutres éjectés de la cible, des espèces excitées et ioniques résultant de l'interaction des atomes pulvérisés avec le plasma, peuvent également contribuer à l'apport de matière au substrat et donc à la vitesse de dépôt. Dans ce contexte, *Naghshara et al.*⁴⁷ ont mesuré la densité des atomes neutres et excités du cuivre au cours de la pulvérisation dans un plasma magnétron d'argon, puis ont corrélié ces mesures avec la vitesse de dépôt de couches minces de Cu sur un substrat de Si, situé à proximité de la cible. Les auteurs ont montré que les atomes pulvérisés de la cible suite à son bombardement par des ions positifs d'argon, sont majoritairement dans leur état fondamental, mais qu'après interaction avec le plasma ils se retrouvent en proportion importante dans un état métastable. De plus, selon les conditions opératoires, les deux états fondamental et métastable contribuent à la dynamique de croissance de la couche mince. Pour illustrer ce propos, nous avons tracé sur la figure 1.26 la variation de la densité des atomes de Cu fondamental et métastable en fonction de la vitesse de dépôt. Ces mesures ont été obtenues en variant la tension d'accélération dans la gaine au voisinage de la cible à pression constante (0,6 μ bar). On note que les deux espèces contribuent de manière significative au dépôt. En effet, on obtient la dépendance linéaire attendue de la vitesse de dépôt uniquement en considérant la somme des deux densités des atomes fondamental et métastable, et donc l'apport total d'atomes de Cu à la cible. Au cours de la pulvérisation de cibles plus complexes

comme les TCOs, aucune étude détaillée n'a été réalisée. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 5.

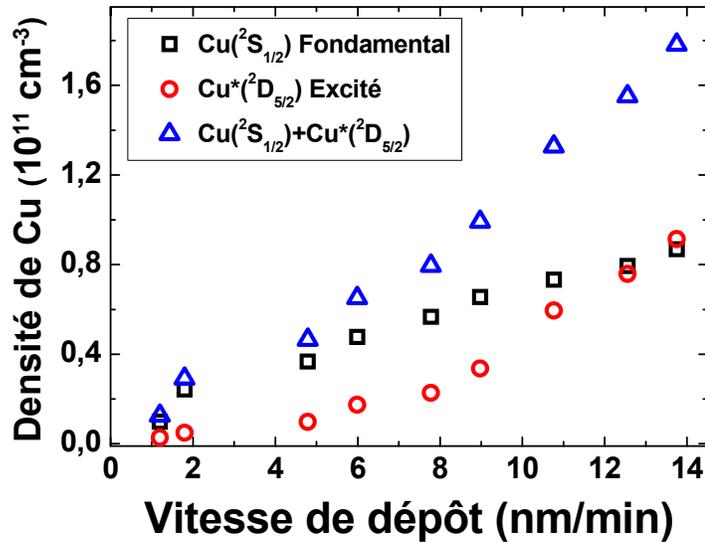


Fig. 1.26. Variation de la densité de cuivre à l'état fondamental $\text{Cu}(^2S_{1/2})$ et à l'état métastable $\text{Cu}(^2D_{5/2})$ en fonction de la vitesse de dépôt à une pression de $0.6 \mu\text{bar}$. Adapté de [47]

1. 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord exposé les principes physiques généraux du dépôt par pulvérisation par plasma, ce qui nous a notamment permis de montrer le rôle de la densité du plasma, de la température des électrons, et de l'énergie des ions sur la quantité de matière pulvérisée et donc sur les vitesses de dépôt. Nous avons ensuite décrit les principaux réacteurs à plasma utilisés pour la pulvérisation, à savoir, les décharges capacitatives alimentées par des champs CC et CA, les décharges ICP et les plasmas magnétrons. Ensuite, nous avons présenté une revue de la littérature de la physique des plasmas magnétrons à couplage

capacitif alimentés par des champs RF. À la fin, nous avons exposé les principaux effets pouvant influencer la dynamique de croissance de couches minces par pulvérisation RF magnétron, en particulier les densités de divers espèces neutres pulvérisées, la température du substrat, l'apport d'énergie externe issu d'un bombardement ionique et la chimie de surface. Dans le cas de la croissance de couches minces de TCOs comme le ZnO, l'état de connaissance demeure néanmoins à un stade embryonnaire. Malgré l'avancement significatif des connaissances dans ce domaine aux cours des dernières décades, plusieurs défis scientifiques demeurent, notamment au niveau des effets du confinement magnétique, du transport des espèces pulvérisées dans le plasma, ainsi que sur le rôle des propriétés du plasma sur les propriétés micro- et macroscopique de la couche mince.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et diagnostics

2. 1. Introduction

Au cours du dépôt par pulvérisation par plasma, le contrôle des propriétés du plasma joue un rôle crucial non seulement pour la compréhension de la physique sous-jacente, mais aussi pour l'élaboration de matériaux aux propriétés désirées selon l'application envisagée. Parmi les caractéristiques du plasma d'importance pour le dépôt de couches minces, nous avons vu au chapitre 1 que la quantité de matière pulvérisée est étroitement liée à la densité d'ions positifs et à la température des électrons au voisinage de la cible ainsi qu'à la tension d'accélération dans la gaine. Quant à la dynamique de transport des espèces pulvérisées, elle est influencée par les collisions avec les ions, les électrons et les neutres (incluant les atomes dans des niveaux métastables) dans la phase gazeuse pouvant conduire soit à une déviation de leur trajectoire, soit à leur thermalisation, ou encore à leur ionisation (notamment par collision Penning et par transfert de charge). Finalement, la cinétique de croissance sur le substrat peut dépendre d'un apport d'énergie externe pouvant provenir, par exemple, d'un bombardement ionique ou encore de la désexcitation en surface d'atomes dans des niveaux excités.

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour étudier les propriétés physiques du plasma magnétron et de la dynamique de croissance des couches minces à base de ZnO. Nous décrivons les divers diagnostics utilisés, à savoir, la sonde de Langmuir pour les mesures des populations ionique et électronique, la

spectroscopie optique d'émission et d'absorption pour la caractérisation des espèces neutres ainsi que la spectrométrie de masse pour l'étude des espèces pulvérisées et de leur caractéristique de transport dans le plasma.

2. 2. Dispositif expérimental

Le réacteur à plasma que nous avons mis au point est illustré à la figure 2.1. Le système consiste en une chambre à vide cylindrique de dimension $R=32$ cm et $L=21$ cm évacuée par une pompe turbo-moléculaire de 60 L/s permettant d'atteindre des vides résiduels de l'ordre de 5×10^{-6} Torr. Le plasma est créé par l'application d'un champ électrique RF de fréquence 13.56 MHz. Pour le confinement du plasma (effet magnétron), nous avons eu recours à des aimants permanents résultant en la structure de champ magnétique présentée à la figure 2.2. Ce réacteur permet aussi d'introduire plusieurs diagnostics du plasma comme la sonde électrostatique, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption ainsi que la spectrométrie de masse (voir Fig. 2.1). Ces mesures peuvent être réalisées soit le long de l'axe z (profil axial) ou le long de l'axe r (profil radial). Cette connaissance des propriétés du plasma sera ensuite corrélée avec celle de la couche mince via une caractérisation ex-situ de ses propriétés optiques obtenues par ellipsométrie spectroscopique, chimiques par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et spectroscopie infrarouge, ainsi que structurales par diffraction des rayons X.

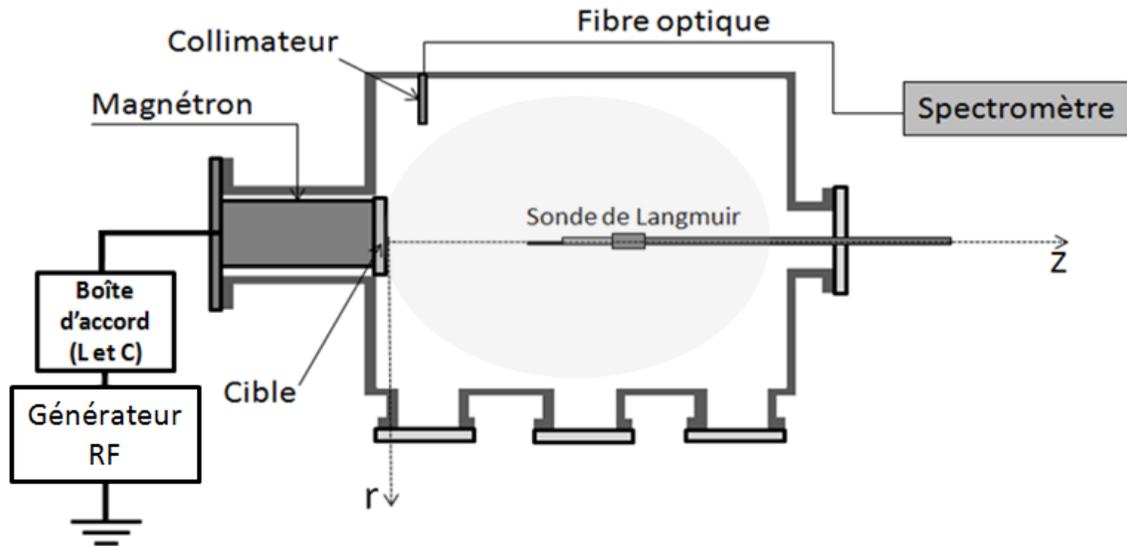


Fig. 2.1. Schéma du dispositif expérimental servant à étudier la physique des plasmas magnétons à couplage capacitif alimentés par des champs RF. Le système peut accueillir plusieurs diagnostics du plasma comme la sonde électrostatique, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption ainsi que la spectrométrie de masse (port axial).

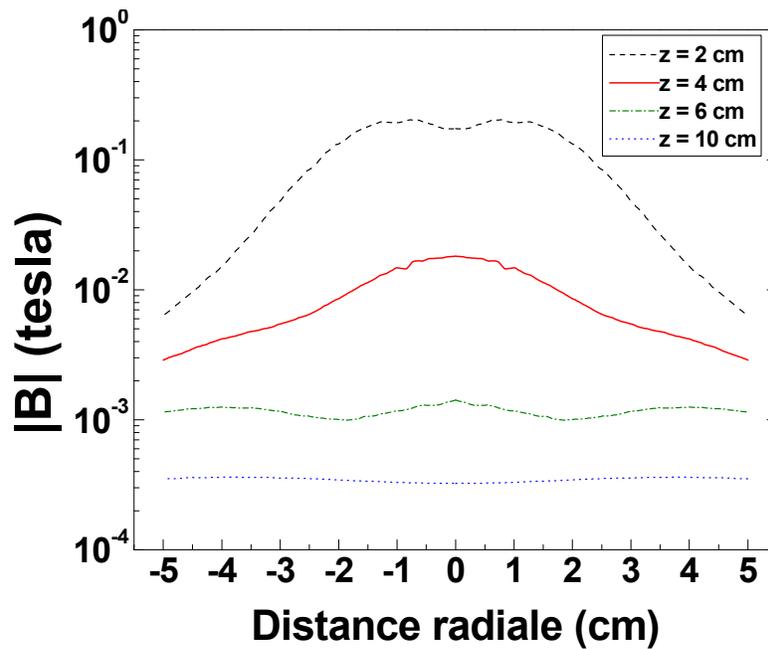


Fig. 2.2. Profil radial de l'intensité du champ magnétique B créé par des aimants permanents, et ce, à différentes positions axiales z .

2. 3. Description des diagnostics du plasma

2. 3. 1. Sonde électrostatique

La sonde électrostatique, ou sonde de Langmuir, permet des mesures en valeurs absolues, locales et rapides de plusieurs paramètres du plasma, à savoir, le potentiel flottant V_f , le potentiel plasma V_p , la fonction de distribution en énergie des électrons (*FDEE*) (et donc la température électronique T_e lorsque la distribution est maxwellienne), la densité ionique et dans certains plasmas la densité électronique. Elle consiste à insérer un petit élément métallique que l'on polarise par rapport au plasma pour obtenir une caractéristique courant-tension similaire à celle illustrée à la figure 2.3a.

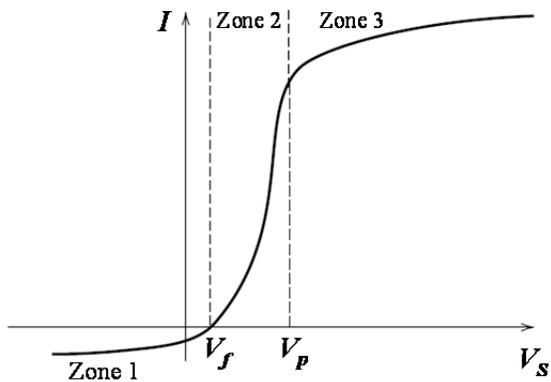


Fig. 2.3a. Caractéristique courant-tension d'une sonde électrostatique. Les zones 1, 2 et 3 représentent respectivement les régions de saturation ionique, de transition, et de saturation électronique (voir texte).

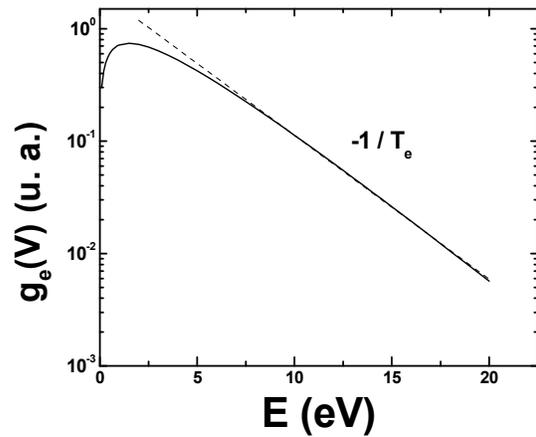


Fig. 2.3b. Fonction de distribution en énergie des électrons de type maxwellienne calculée pour une température électronique de 3 eV.

Au point V_p , la sonde est au même potentiel que le plasma de sorte que le champ électrique résultant est nul. Le courant collecté par la sonde provient alors du mouvement aléatoire des particules chargées du fait de leur agitation thermique. Pour les plasmas froids comme ceux utilisés pour la pulvérisation, la température des électrons est largement supérieure à celle des ions de sorte que le courant à V_p est purement électronique. Lorsque le potentiel est supérieur à V_p , il y a apparition d'un champ électrique orienté vers le plasma de sorte que les électrons sont accélérés vers la sonde et les ions positifs repoussés vers le plasma. La région de non neutralité ou gaine entourant la sonde est alors électronique. Ce régime est couramment nommé zone de saturation électronique (zone 3) et permet, dans certains plasmas, de déterminer la densité d'électrons.

Pour des valeurs de potentiel largement inférieures à V_p , le champ électrique est orienté vers la sonde de sorte que ce sont les ions qui sont collectés. C'est la région dite de saturation ionique (zone 1). La mesure de la densité ionique à partir du courant de saturation ionique requiert le recours à un modèle permettant de décrire l'évolution du courant collecté en fonction de la tension appliquée. Le choix du modèle dépend essentiellement de la taille de la gaine par rapport à la taille de la sonde (gaine mince vs gaine épaisse) et du degré de collisions dans le plasma (gaine non collisionnelle vs collisionnelle).⁴⁸ Pour les conditions opératoires généralement utilisées pour la pulvérisation par plasma, le modèle le plus approprié est celui élaboré par Allen, Boyd et Reynolds.⁴⁹

Pour des potentiels légèrement inférieurs à V_p , la gaine ionique n'est que partiellement répulsive pour les électrons. En effet, les électrons possédant une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la gaine $V_p - V_S$ peuvent être collectés par la sonde, de sorte qu'un courant électronique s'ajoute au courant ionique. Cette région est couramment nommée zone

de transition ou zone de retardement électronique. Comme il existe moins d'électrons très énergétiques que moins énergétiques dans le plasma, le courant électronique est une fonction décroissante de $V_p - V_s$. En retirant la contribution du courant ionique au courant total mesuré, la fonction de distribution en énergie des électrons (*FDEE*) $g_e(V)$ peut être déterminée du courant électronique dans la région de transition à partir de l'expression [48]

$$g_e(V) = \frac{2m_e}{e^2 A} \left(\frac{2eV}{m_e} \right)^{1/2} \frac{d^2 I_e}{dV^2}, \quad (2.1)$$

où m_e est la masse de l'électron et A la surface de la sonde. Un exemple de fonction $g_e(V)$ est présenté à la Fig. 2.3b. Dans le cas d'une distribution en énergie des électrons maxwellienne, la température des électrons, T_e , peut-être simplement obtenue de l'inverse de la pente dans un graphique semi-logarithmique de $g_e(V)$.

2. 3. 2. Spectroscopie optique

Les diagnostics spectroscopiques permettent d'obtenir un portrait global de la composition en espèces neutres, excitées et ioniques du plasma. Dans certains cas, ils peuvent également conduire à des mesures quantitatives de grandeurs caractéristiques de la décharge comme la densité et la température des électrons, la densité d'espèces dans des niveaux excités, et le degré de dissociation de molécules dans les plasmas moléculaires. Ces diagnostics peuvent être classés en deux catégories : la première consiste à observer directement la lumière émise par le plasma (spectroscopie d'émission) tandis que la seconde nécessite une source lumineuse et détecte uniquement l'émission transmise, c.à.d. non absorbée par le plasma (spectroscopie d'absorption).

a) Spectroscopie optique d'émission

De manière générale, l'émission de lumière se produit lorsqu'un état excité dans un niveau k d'énergie E_k se désexcite radiativement vers un niveau j d'énergie E_j ($E_k > E_j$), produisant alors un photon caractérisé par une longueur d'onde $\lambda = hc / (E_k - E_j)$, où c est la célérité de la lumière et h la constante de Planck. L'intensité lumineuse émise, I_λ , devient alors

$$I_\lambda = \beta(\lambda)n_k A_{kj}, \quad (2. 2)$$

où $\beta(\lambda)$ est la fonction de réponse spectrale du spectromètre, n_k est la densité de l'espèce dans le niveau excité k et A_{kj} le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. La figure 2.4 présente un exemple de spectre d'émission du plasma d'argon avec une cible de ZnO. Outre les raies d'argon, dans la gamme de 700–900 nm, on note également des raies de Zn autour de 470 nm et d'O autour de 777nm et 844nm.

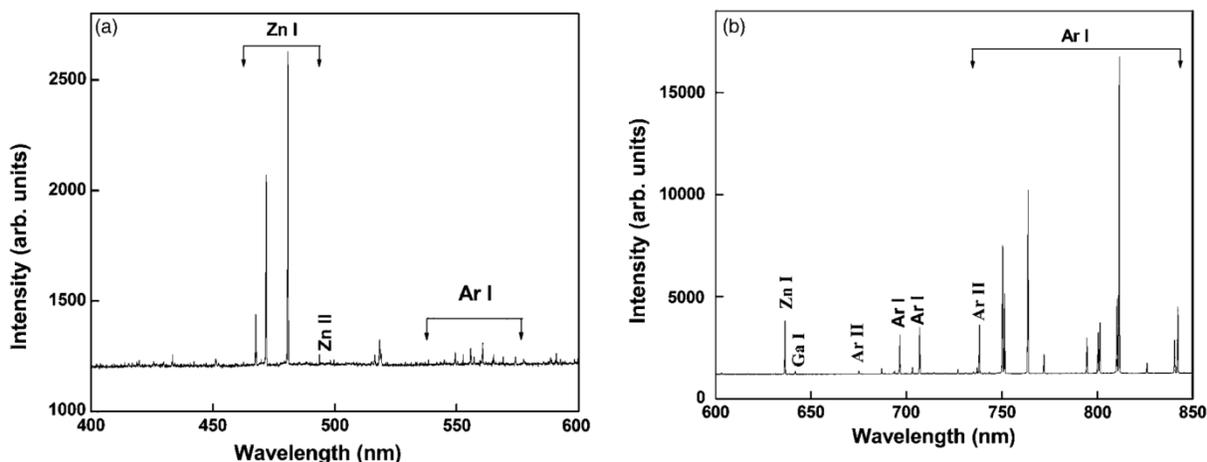


Fig. 2.4. Spectre d'émission optique d'un plasma RF magnétron d'argon avec une cible de ZnO dans la gamme spectrale a)400-600 nm et b) 600-850 nm. Tiré de [35]

Bien que la spectroscopie d'émission puisse fournir de l'information sur la densité des espèces dans un niveau excité, elle est davantage utilisée pour déterminer la densité d'atomes dans un niveau fondamental si la température des électrons est connue (actinométrie⁵⁰) ou la température des électrons si la densité d'atomes dans le niveau fondamental est connue.⁵¹ Pour ce faire, il faut toutefois connaître avec précision le ou les mécanismes conduisant à la création du niveau émetteur. A titre d'exemple, pour la transition Ar (4^1S_0) \rightarrow Ar (4^1P_1) ($\lambda = 750.4$ nm) de l'argon, la création du niveau 4^1S_0 dans les conditions opératoires faisant l'objet de cette thèse de doctorat s'effectue par collision électronique sur le niveau fondamental, i.e.

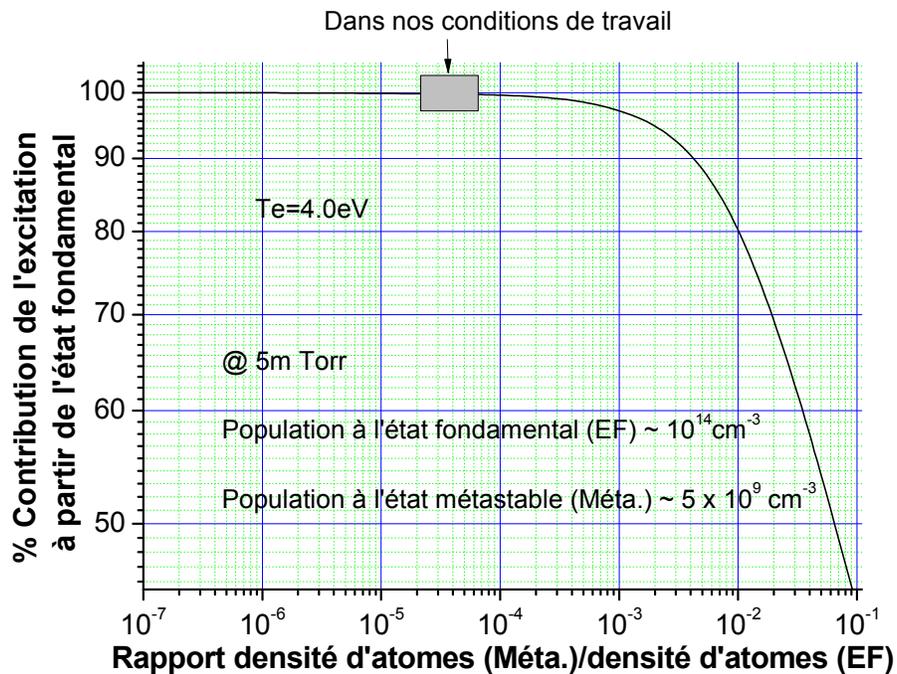
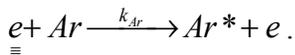


Fig. 2.5. Contribution relative (en %) de l'excitation du niveau 4^1S_0 de l'argon à partir de l'état fondamental (EF) sur l'excitation (EF) + l'excitation par étapes en fonction du rapport de densités atomes métastables/atomes (EF) pour une température électronique de 4 eV.

En effet, pour des rapports de densité de neutres sur la densité d'atomes dans un niveau métastable inférieurs à 5×10^{-5} (voir chapitre 4), la figure 2.5 démontre que l'excitation par collision électronique sur le niveau métastable est négligeable par rapport à celle sur le niveau fondamental. En plus, pour les faibles pressions étudiées, les pertes par désexcitation collisionnelle (avec les espèces neutres et chargées) sont négligeables. L'équation de conservation du niveau 4^1S_0 s'écrit alors

$$\frac{dn(4^1S_0)}{dt} = k_{Ar} n_e n_{Ar} - \sum_{k'} A_k n(4^1S_0) \quad (2.3)$$

où k_{Ar} est le taux de réaction pour l'excitation électronique à partir du fondamental qui dépend de la forme de la FDEE et donc de la température électronique dans les plasmas maxwelliens. À l'état stationnaire, pour un milieu optiquement mince, la combinaison des équations (2.2) et (2.3) donne alors

$$I_\lambda = \beta A_{kj} n(4^1S_0) = \beta k_{Ar} n_e n_{Ar} \frac{A_{kj}}{\sum_{k'} A_{k'j}} = \beta k_{Ar} n_e n_{Ar} B_{kj} \quad (2.4)$$

où B_{kj} est le facteur d'embranchement de la raie ($0 < B_{kj} < 1$). De manière similaire, on peut écrire une expression pour chacune des raies d'émission du plasma, à condition que les mécanismes d'excitation soient connus. Pour deux raies i et j dont les niveaux émetteurs sont créés par impact électronique sur le niveau fondamental, le rapport des intensités peut alors s'écrire comme

$$\frac{I_j(\lambda_j)}{I_i(\lambda_i)} = \frac{\beta(\lambda_j) k_j n_j n_e B_{kj}}{\beta(\lambda_i) k_i n_i n_e B_{ki}} = \frac{\beta(\lambda_j) k_j n_j B_{kj}}{\beta(\lambda_i) k_i n_i B_{ki}}. \quad (2.5)$$

Dans le cas de systèmes où le rapport k_j / k_i peut être considéré comme une constante (i.e., pour des sections efficaces dont les énergies seuil et les comportements en fonction de

l'énergie des électrons sont similaires), l'équation (2. 5) peut être utilisée pour déterminer le rapport n_j / n_i , où la valeur absolue de l'une des densités si l'autre est connue. C'est la technique d'actinométrie introduite par *Coburn et Chen* en 1980 et couramment utilisée pour déterminer la densité de neutres réactifs (e.g. F, Cl) issue de la dissociation de molécules (e.g. SF₆, CF₄, Cl₂).⁵⁰

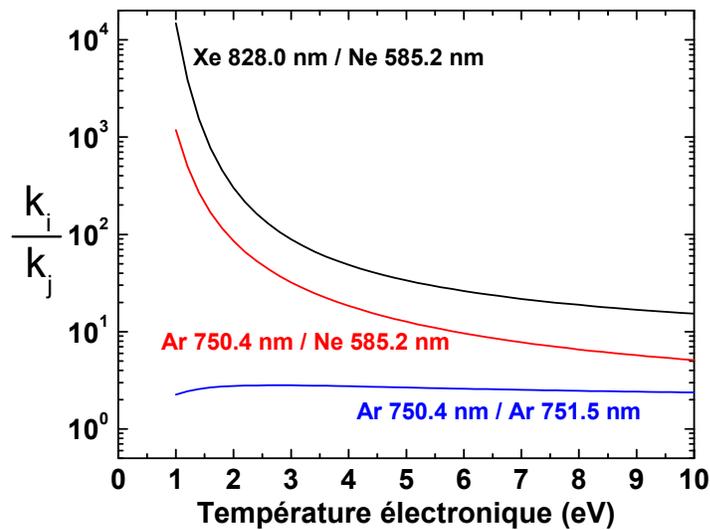


Fig. 2.6. Rapport des taux pour l'excitation par impact électronique sur le niveau fondamental calculés pour plusieurs niveaux de l'argon, le xénon et le néon en fonction de la température électronique [51].

Dans le cas où les rapports de densités sont connus (par exemple dans un mélange de gaz rares connus), il est possible de déterminer à partir de l'équation (2.5) le rapport k_j / k_i , et donc la température électronique si les sections efficaces sont disponibles. La figure 2.6 présente un exemple de rapport de taux de réaction pour l'excitation du néon, du xénon et de l'argon par collision électronique sur le niveau fondamental. Selon le choix des niveaux émetteurs, on remarque que les rapports k_j / k_i sont des fonctions très sensibles de T_e . Ainsi, en ayant recours à plusieurs raies d'émission et donc à plusieurs rapports d'intensités de raies, il est possible

d'obtenir la température électronique du plasma avec plus grande précision. Cette technique, introduite par Donnelly,⁵¹ est couramment appelée spectroscopie TRG-OES (de l'anglais *Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy*). Elle a surtout été utilisée pour la caractérisation des plasmas à couplage inductif destinés à la gravure des matériaux.⁵¹

Pour nos travaux, nous avons eu recours à un spectromètre double AVANTES, couvrant deux domaines de longueur d'onde, 200 – 700 nm et 700 – 900 nm, avec 0.4 et 0.2 nm comme résolutions spectrales respectives. En outre, pour collecter seulement un faisceau de lumière parallèle et, aussi, pour éviter le dépôt à l'extrémité de la fibre optique installée à l'intérieur de la chambre de dépôt, nous avons utilisé un collimateur de longueur 48 mm et de rayon 4 mm. Comme la longueur du collimateur est beaucoup plus grande que son rayon, on peut supposer que le faisceau de photons collectés par la fibre est parallèle sur tout le diamètre de la chambre. À partir de nos mesures de spectroscopie d'émission, nous avons pu déterminer la température des électrons par TRG-OES ainsi que la densité de zinc par actinométrie, en utilisant l'argon ou le xénon comme actinomètre.

b) Spectroscopie optique d'absorption

Contrairement à la spectroscopie optique d'émission, la spectroscopie optique d'absorption permet de détecter les espèces directement dans leur état d'origine, soit le fondamental ou encore dans un état métastable, selon un choix judicieux de transitions. Dans ce type d'expériences, le plasma est éclairé par des photons issus d'une lampe à spectre continu ou à domaine spectral déterminé ou encore d'un faisceau laser. Les photons dont l'énergie $E_\lambda = hc / \lambda$ correspond à une transition $E_k - E_j$ de l'atome ou de la molécule peuvent ainsi être absorbés par le plasma. Pour un système lampe-plasma dont l'élargissement des raies est régi par l'effet *Doppler*, le coefficient d'absorption optique globale A_L à travers un milieu d'épaisseur L est donné par l'expression de *Mitchell et Zemansky*⁵²

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} (1 - e^{-k_0 L e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} d\omega}, \quad (2.6)$$

où α est le rapport des élargissements en fréquence de la lampe sur celui du plasma, et k_0 est le coefficient d'absorption au centre de la raie. Dans l'équation (2.6), l'intégration se fait sur toute la largeur de la raie, i.e. sur toutes les fréquences ω . La figure 2.6 montre quelques exemples de courbes calculées de A_L vs $k_0 L$ pour différentes valeurs de α .⁵³ En mesurant le coefficient d'absorption globale A_L , connaissant la valeur de α , on peut donc à partir de la figure 2.7 déterminer la valeur de $k_0 L$. Connaissant l'expression pour k_0 , il est possible d'obtenir la densité du niveau absorbant N_1 de la transition considérée⁵²

$$N_1 = \frac{4}{\sqrt{\ln 2}} \pi^{3/2} \frac{g_1}{g_2} \frac{\Delta \nu_D}{\lambda_{21}^2 A_{21}} \frac{k_0 L}{L}, \quad (2.7)$$

où g_1 et g_2 sont les poids statistiques respectivement du niveau inférieur et supérieur et $\Delta \nu_D$ est l'élargissement en fréquence dû à l'effet *Doppler*.

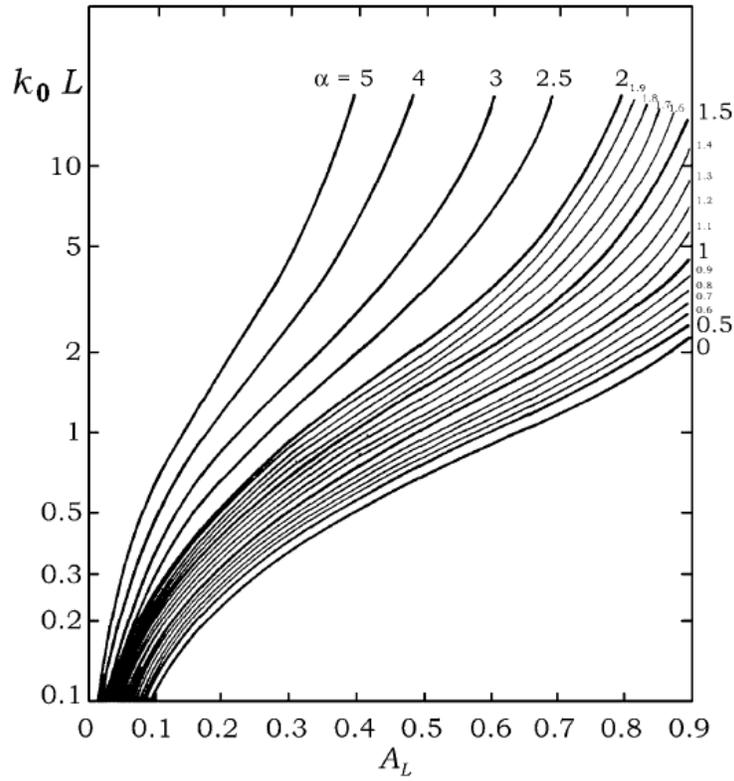


Fig. 2.7. Valeur du produit du coefficient d'absorption au centre de la raie k_0 , et de la longueur du milieu optique, L , en fonction du coefficient d'absorption globale A_L pour $0 < A_L < 0.9$ et $0 < \alpha < 5$. Tiré de [53].

Pour nos travaux, nous avons supposé une température des atomes neutres dans le plasma $T_g = 300$ K. Nous avons utilisé deux lampes spectrales, l'une d'argon (SP200 Electro Technic Products) pour la mesure des atomes d'argon dans des niveaux résonnants et métastables et l'autre de zinc (Philips, TYP 103137E) pour la mesure des atomes de zinc dans divers niveaux excités. Pour les deux lampes, nous avons considéré $T_{lampe} = 600$ K et donc une valeur de $\alpha = 1,4$.

2. 3. 2. Spectrométrie de masse

Contrairement aux diagnostics basés sur l'émission et l'absorption optique, la spectrométrie de masse permet, en principe, la détection de toutes les espèces neutres et chargées (positivement et négativement) d'un plasma. Les systèmes de spectrométrie de masse destinés à la caractérisation des plasmas de laboratoire sont généralement composés d'un système de lentilles électrostatiques pour le transport des ions, d'un sélecteur en énergie, d'un sélecteur en masse et d'un détecteur d'espèces neutres et chargées. La collection des ions positifs se fait naturellement du fait de leur accélération dans la gaine au voisinage du spectromètre, tandis que l'analyse des ions négatifs nécessite l'application d'une différence de potentiel permettant de vaincre le potentiel de répulsion de la gaine. Quant aux espèces neutres, elles sont d'abord attirés vers le spectromètre par le gradient de pression entre la chambre du plasma et la chambre d'analyse. Elles sont ensuite ionisées à leur entrée dans le spectromètre par impact électronique avec des électrons issus d'un filament chauffé (effet thermo-ionique) avant d'être analysés par le sélecteur en énergie et en masse. Dans notre cas, nous avons eu recours à un spectromètre de masse EQP300 commercialisé par la compagnie Hiden Analytical. La figure 2.8 montre un exemple de spectre de masse des ions positifs dans un plasma d'argon avec une cible de ZnO. On remarque que la composition en ions positifs du plasma ne résulte pas uniquement de fragments du gaz plasmagène (eg. Ar^+) mais également de produits de la cible comme Zn^+ (avec ses isotopes).

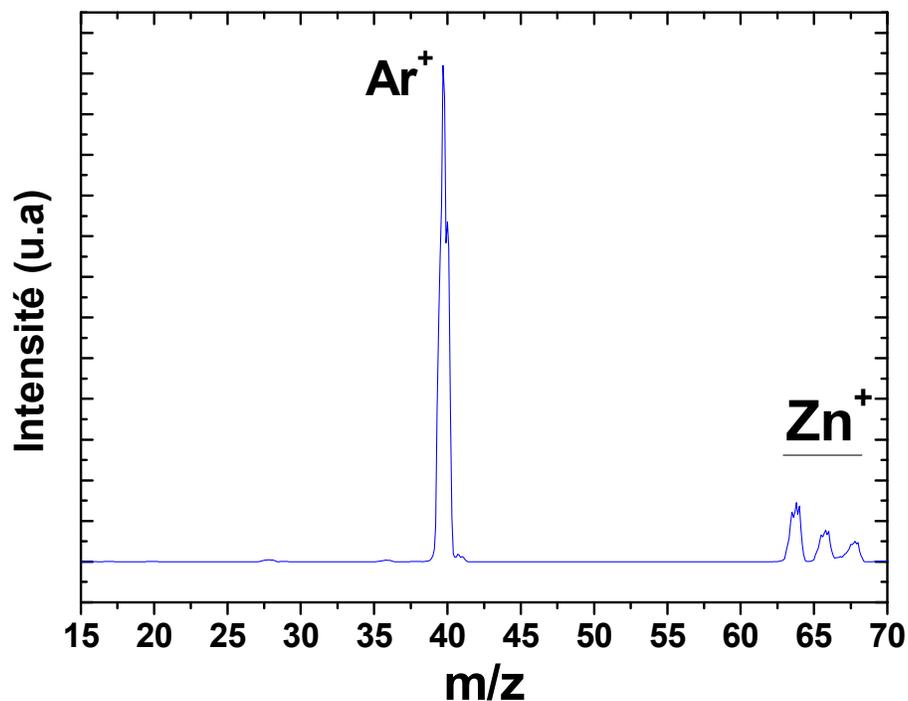


Fig. 2.8. Spectre de masse des ions positifs dans un plasma d'argon en présence d'une cible de ZnO.

2. 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le dispositif expérimental développé pour la caractérisation du plasma magnétron, ainsi que les principaux diagnostics utilisés, à savoir, la sonde de Langmuir, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption ainsi que la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus seront présentés dans les prochains chapitres.

Chapitre 3

Structure spatiale du plasma magnétron

3. 1. Introduction

Tel qu'indiqué dans le chapitre 1, la connaissance des propriétés du plasma comme la densité des ions positifs ainsi que la température des électrons permet, du moins indirectement, un contrôle des propriétés physiques et chimiques des couches pouvant être obtenues par pulvérisation magnétron. En effet, la quantité d'ions au voisinage de la cible permet de contrôler la quantité de matière pulvérisée tandis que celle au voisinage du substrat permet d'ajuster le bombardement ionique au cours de croissance et donc d'influencer la diffusion des adatoms en surface. Dans la majorité des cas, des couches de meilleure qualité (plus denses) peuvent être obtenues en présence d'un apport d'énergie externe par un faisceau d'ions positifs. Par contre, un excès de bombardement du substrat, peut engendrer de la répulvérisation des atomes déposés et même causer des dommages ponctuels et étendus, aboutissant ainsi à des couches de mauvaise qualité.

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence des conditions opératoires sur le profil spatiale de la densité de particules chargées et de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) dans un plasma RF magnétron avec des cibles de Zn, ZnO et In₂O₃. Pour cette étude, nous avons eu recours à la sonde électrostatique donnant de l'information sur les électrons du cœur de la FDEE. Ces travaux ont été complétés par des mesures de spectroscopie TRG-OES très sensibles vis-à-vis des électrons énergétiques, c'est-à-dire ceux dont l'énergie est supérieure aux énergies seuil pour l'excitation (queue de la FDEE).

3. 2. Article

Les résultats sont présentés sous la forme d'un article intitulé : **"Spatially-resolved measurement of the density and electron energy distribution function in radio frequency magnetron argon plasmas used for deposition of ZnO-based thin films"** par L. Maaloul, R. K. Gangwar, S. Morel et L. Stafford, récemment soumis au JVSTA. La contribution de l'auteur dans ce travail ainsi que dans toutes les autres publications présentées dans cette thèse est précisée en annexe.

Spatially-resolved electron density and electron energy distribution function in Ar magnetron plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films

L. Maaloul, R K Gangwar, S. Morel, and L. Stafford

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

ABSTRACT

Langmuir probe and Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy (TRG-OES) were used to analyze the spatial structure of the electron density and electron energy distribution function (EEDF) in a cylindrical Ar magnetron plasma reactor used for sputter-deposition of ZnO-based thin films. While a typical Bessel diffusion profile was observed along the radial direction for the number density of charged particles at 21 cm from the ZnO target, a significant rise of these populations with respect to the Bessel function was seen in the center of the reactor at 4 cm from the magnetron surface. As for the EEDF, it was found to transform from a more or less maxwellian far from the target to a two-temperature maxwellian with a depletion of high-energy electrons where magnetic field confinement effects become important. No significant change in the behavior of the electron density and EEDF across a wide range of pressures (5-100 mTorr) and self-bias voltages (115-300 V) was observed during magnetron sputtering of Zn, ZnO, and In₂O₃ targets. This indicates that sputtering of Zn, In, and O atoms do not play a very significant role on the electron particle balance and electron heating dynamics, at least over the range of experimental conditions investigated.

I. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is a promising material because of its advantageous electrical and optical properties. In particular, ZnO is a wide, direct band gap (3.37eV) semiconductor with a high exciton binding energy of 60 meV. This material can further display excellent piezoelectric properties in highly oriented films [1], [2] and surprisingly high carrier mobilities even in amorphous and nanocrystalline layers [3]–[5]. Numerous techniques such as spray pyrolysis [6], [7], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [8], [9], pulsed-laser deposition [10], [11], molecular beam epitaxy (MBE) [3], [12], and magnetron sputtering ([4], [13]–[19], and ref. therein) have been used to grow ZnO layers. During magnetron sputtering in radiofrequency (RF) plasmas, positive ions accelerated in the plasma sheath of the RF-biased electrode induce erosion of the ZnO target such that sputtered particles are transported through the gas phase all the way to the substrate where deposition occurs. Sputter-deposition rates are mainly determined by the flux and energy of positive ions impinging onto the target. However, in practice, sputter-deposition rates are a function of the operating conditions, in particular the RF power, the target-to-substrate distance, the gas composition, and the deposition pressure, which directly influence the nature, concentration, and energy distribution function of neutral and ion species interacting with the substrate during growth.

Many authors have examined the influence of these operating conditions on the structural, electrical, and optical properties of sputter-deposited ZnO films. For example, Assuncao *et al.* [20] investigated the influence of pressure during magnetron sputtering in Ar plasmas of transparent conductive Ga-doped ZnO thin films. The lowest resistivity was obtained at low pressure (0.15 Pa). As the deposition pressure increases, the resistivity

strongly increases due to a decrease of both carrier mobility and carrier concentration; a feature associated with the growth of dense films at low pressure and less compact layers at high pressure. While many authors have reported similar results [14], [21]–[24], there is comparatively little information reported in literature on how these changes in the film macroscopic properties relate to specific variations of the plasma characteristics.

During magnetron sputtering of oxides such as ZnO, the proportions of Zn and O components within the film can be quite different than the composition of the target, even if the incident flux of Zn and O atoms is stoichiometric [24]. Part of this non-stoichiometry can be attributed to re-sputtering of the substrate by highly energetic O atoms, which yields to oxygen depletion within the layer [25]. Re-sputtering by highly energetic O atoms can be reduced when the mean free path of neutral species becomes much shorter than the target-to-substrate distance. In such conditions (high pressure and/or large target-to-substrate distance), all neutral species incident on the substrate have essentially thermal energies such that the proportions of sputtered atoms in the incident flux more closely define the growth dynamics [26]. However, depending on the operating conditions, positive ions accelerated in the sheath surrounding the substrate and/or metastable atoms de-excited by collisions with the substrate surface can also influence the sputter-deposition dynamics. Indeed, positive ions and metastables can transfer significant amount of energy to the substrate to induce re-sputtering, to form grown-in defects, or to improve mobility of surface adatoms [27]–[29]. While the vertical growth leading to oriented, columnar films is initiated by the direct impingement of sputtered species, lateral growth producing more uniform layers is associated with high adatoms mobility. As a consequence, in addition to the number density and energy of positive

ions close to the target driving the nature and flux of sputtered species, spatial distribution of positive ions and metastable atoms close to the substrate are also likely to play a very significant role on the grain growth, crystallite orientation, and therefore on the film structural and chemical properties.

We have previously reported the populations of metastable (3P_2 , 3P_0) and resonant (3P_1 , 1P_1) Ar atoms obtained by optical absorption spectroscopy during sputter-deposition of Zn, ZnO, and In₂O₃ thin films in magnetron Ar plasmas sustained by RF electromagnetic fields. For a self-bias of -115V, similar number densities of metastable and resonant Ar atoms were obtained for all targets over the 5 to 100 mTorr range of pressures investigated, suggesting that the collisions between these excited species and sputtered Zn, In, and O atoms played only a minor role on the discharge kinetics [19]. At higher self-bias voltages, however, the 3P_2 -to-electron number density ratio was found to decrease by a factor of 5 as the number density of sputtered Zn atoms determined by actinometry increases by about one order of magnitude. This feature was ascribed to Penning ionization reactions [18], [30]. The formation of Zn ions by collisions in the gas phase was further confirmed by plasma sampling mass spectrometry measurements and recently described in the context of a kinetic model ([31]-unpublished).

In the present paper, we report spatially-resolved measurements of the positive ion number density (and thus electron number density assuming quasi-neutrality) and electron energy distribution function (EEDF) in RF magnetron Ar plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films. This study was realized using both Langmuir probe and optical emission spectroscopy. While Langmuir probes are particularly well suited for measurements

of low-energy electrons, OES can only detect electrons with energies above the threshold for electron-impact excitation of the emitting levels such that it is much more sensitive to the high-energy portion of the EEDF. Using Langmuir probes, Field *et al.* [32] have also reported a two-dimensional spatial survey of DC magnetron plasmas in the 5-40 mTorr pressure range with a silver target. However, all measurements were taken above the magnetron, very close to the target. In the present study, the spatial survey covers not only the target region but also the substrate zone to examine plasma expansion and possible contribution of ion bombardment during sputter-deposition of ZnO-based thin films.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

II. 1. Description of the plasma reactor

A schematic of the magnetron sputtering reactor used in this work is presented in Figure 1 [18], [19]. The system consists of a stainless steel chamber of 32 cm in diameter and 21 cm in length with grounded walls. The base pressure, obtained with a 60 L/s turbomolecular pump (Pfeiffer Vacuum) and measured by an ion gauge, was 5×10^{-6} Torr. The argon gas was introduced at the top of the vacuum chamber with a mass flow rate of 20 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute). The pressure was varied between 5 and 100 mTorr using a throttle valve located at the entrance of the pumping system. The cathode with permanent magnet (Plasmionique) can accommodate sputtering targets with diameters of about 5 cm (2 inches). The Zn, ZnO, and In_2O_3 targets used in this work were purchased from Kurt J. Lesker (purity superior than 99.99%).

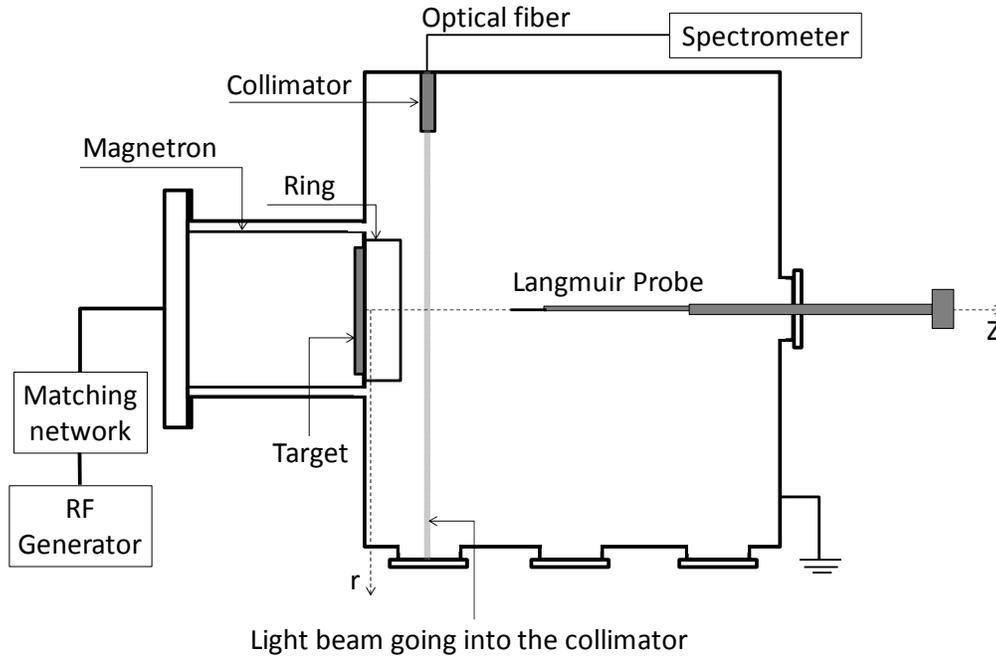


Figure 1. Schematic of the set-up with the RF-bias cathode with Zn, ZnO, or In_2O_3 targets.

Vacuum ports for Langmuir probe and optical emission spectroscopy measurements are also shown.

The plasma was sustained using a 13.56 MHz power generator with a matching network to minimize power reflected back to the generator. The self-bias voltage was measured with a high-impedance probe. Vacuum ports located both on the side and along the axis of the plasma reactor are used for the various plasma diagnostics (see below). On the other side, an optical fiber equipped with a collimator (48 mm length and 4 mm radius) located inside the plasma chamber was used for optical emission spectroscopy. This collimator allowed collection of emission intensities along a beam across the plasma reactor. It also prevented deposition of sputtered atoms on the output of the optical fiber.

II. 2. Langmuir probe measurements

A cylindrical, RF-compensated Langmuir probe (Impedans, Ltd) was used to obtain spatially-resolved current-voltage (I - V) characteristics. The probe was made of platinum with a diameter of 0.2 cm and a length of 1.2 cm. The effective electron temperature, T_{eff} , was calculated from the transition region of the I - V characteristic using [33]

$$\frac{1}{kT_{eff}} = \frac{I(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I_e(V) dV} \quad (1)$$

where $I(V_p)$ is the probe current at the plasma potential and the denominator is the integral of the probe current between the floating potential V_f and the plasma potential V_p . For selected experiments, the EEDF was also determined from the second derivative of the I - V characteristic. Finally, the number density of positive ions (or the electron density assuming quasi-neutrality) was determined from the ion saturation current using the approach described in refs. [34]–[37].

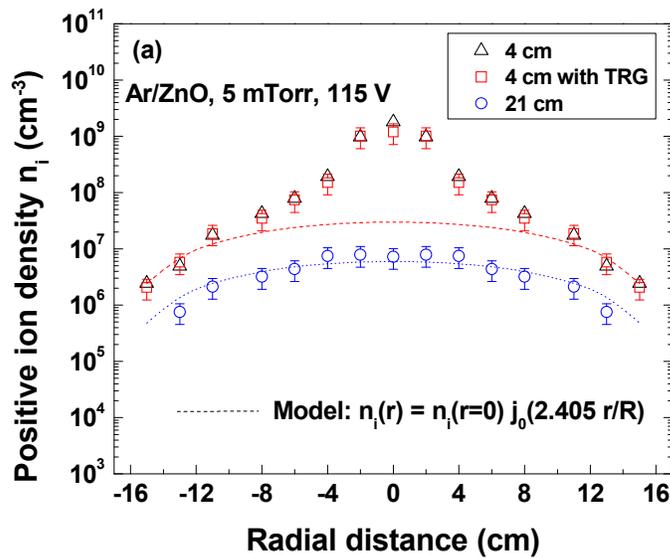
II. 3. Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy measurements

Probe measurements of the effective electron temperature were compared to those obtained by Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy (TRG-OES) using the approach described by Donnelly [38]. In this context, a trace amount of rare gases (5%, 1 SCCM) of a mixture containing 40% Ne, 20% Ar, 20% Kr, and 20% Xe was added to the argon feed gas and the optical emission lines originating from the spontaneous decay from $2p_x$ ($x=1-10$) \rightarrow $1s_y$ ($y=2-5$) levels (Paschen notation) of Ar, Kr, and Xe were monitored. Optical emission spectra were recorded over the 700-900 nm wavelength range by an AVANTES spectrometer (AVASpec-3648-2-USB2) with spectral resolution (full width at half maximum) of about 0.3 nm. These measured line intensities were compared to those computed from a collisional-radiative model, using the electron temperature (assuming maxwellian EEDF) as the only adjustable parameter.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2a presents the radial profile of the positive ion density at two axial positions with respect to the magnetron surface: 4 cm and 21 cm. The results were obtained at 5 mTorr for a self-bias voltage of -115 V. At remote distance (21 cm), the positive ion number density rises in the center of the plasma reactor and follows a zero-order Bessel-like function. Such behavior is expected for isothermal plasmas at low pressure in which creation of charged particles is dominated by electron-impact excitation on ground state atoms and losses of charged particles are driven by diffusion and recombination on reactor walls [39]. This result is also consistent with the radially uniform values of the effective electron temperature at 21 cm displayed in Fig. 2b.

In the vicinity of the target (4 cm), higher values of the positive ion number densities are observed over the whole discharge radius. Figure 2a further shows a more prominent rise of the positive ion population in the center of the reactor with respect to the one predicted by the zero-order Bessel function. This rise occurs over a diameter that corresponds to the 8 cm diameter ring in which the magnetron RF plasma is initiated (see Fig. 1).



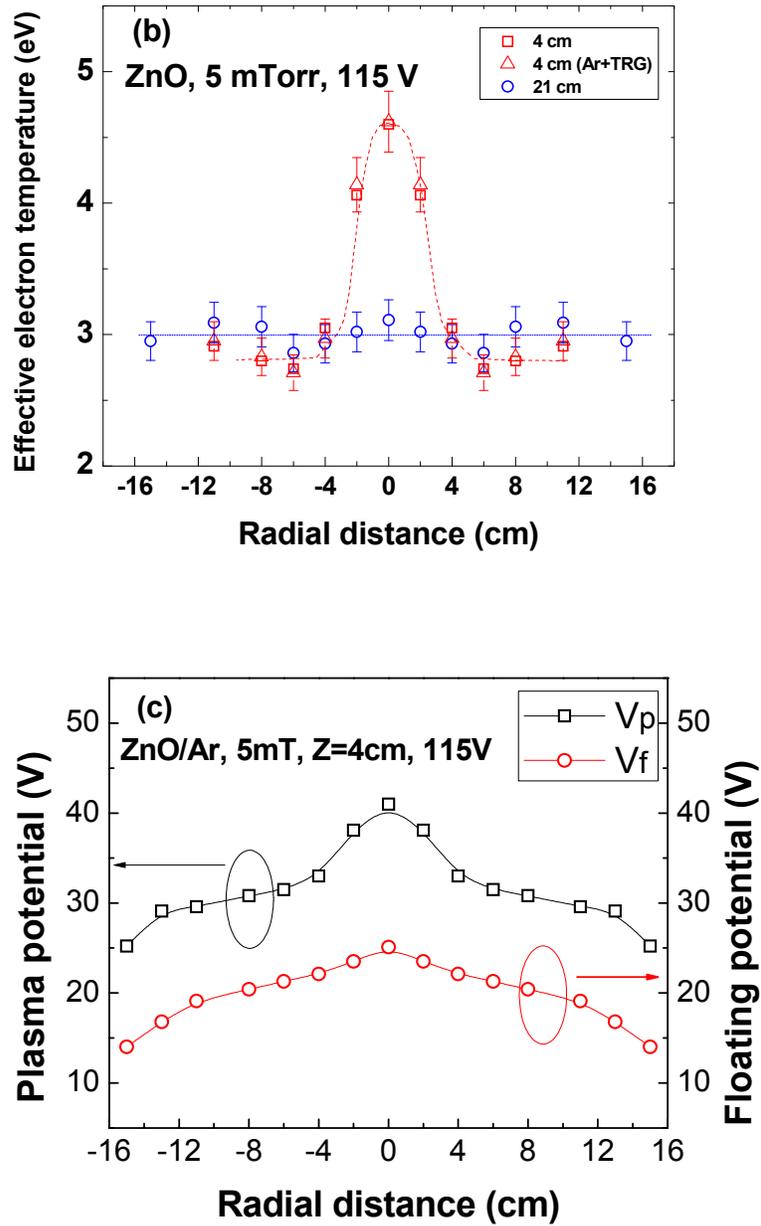


Figure 2. Radial profile of (a) the number density of positive ions, (b) the effective electron temperature, and (c) the plasma and floating potentials. The results are shown for a ZnO target at two axial positions with respect to the cathode: 4 and 21cm, with and without the mixture of rare gases.

The increase of the positive ion number density close to the target reflects the confinement of charged particles (mostly electrons) due to the presence of strong magnetic fields emanating from the permanent magnet underneath the target. In such conditions, diffusion and heat transport of charged particles become no longer isotropic. To better illustrate this aspect, Fig. 3 presents the radial profile of the magnetic field intensity $|\mathbf{B}|$ for various axial positions between 2 and 10 cm with respect to the topmost surface of the permanent magnet. These results were obtained by *Finite Element Method Magnetics* [40]. As expected, high magnetic field intensities are observed very close to the target with a broad peak up to 10^{-1} T in the center. The radial distribution becomes uniform beyond about 6 cm. At 4 cm from the cathode, assuming a magnetic field intensity of 10^{-2} T, the corresponding Larmor radius are 3.3×10^{-2} cm for 1 eV electrons and 0.1 cm for 10 eV electrons. In both cases, the Larmor radius is much smaller than both the electron mean free path and the reactor dimensions such that magnetic confinement effects for electrons are significant.

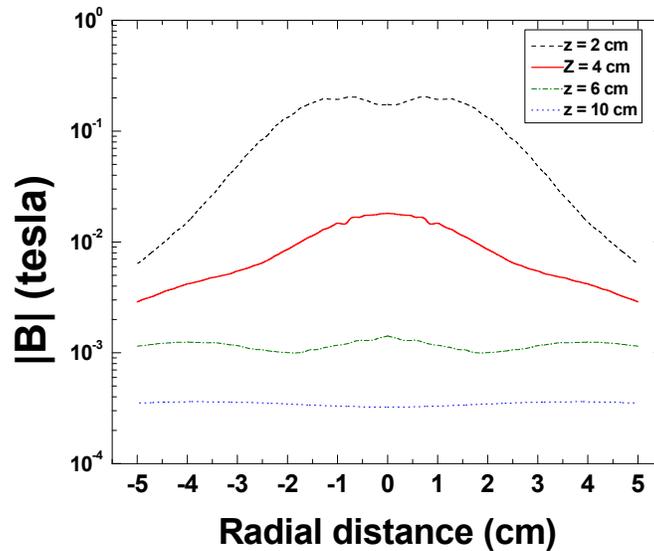


Figure 3. Radial profile of the magnetic field intensity at various axial positions with respect to the magnetron. These results were obtained by Finite Element Method Magnetics [40].

As shown in Fig. 2b, the effective electron temperature also exhibits a peak in the center of the plasma reactor for experiments realized close to the magnetron surface (4 cm). This rise of T_{eff} is consistent with the evolution of the plasma potential, V_p , and floating potential, V_f , presented in Fig. 2. Indeed, for Ar plasmas, $V_p - V_f \approx 5T_e$. While the floating potential only moderately increases when going from the reactor wall to the discharge center, a steeper increase of the plasma potential is observed over the 8 cm diameter ring of the magnetron.

In the low-pressure conditions investigated here, assuming an electron temperature of 3 eV, the energy relaxation length of electrons can be estimated to about 30 m [41]. This value being much larger than the size of the reactor, energy transport effects are expected to be important. In such conditions, the local energy absorption by the electrons close to the RF-biased electrode should be redistributed over the whole plasma volume. In such non-local plasma conditions, the electron temperature should be spatially uniform (isothermal plasma). However, in magnetized plasmas, energy transport across the magnetic field lines becomes significantly reduced. More precisely, the energy relaxation length should decrease by a factor $1/(1+(\omega_c \tau_m)^2)$ [41], where ω_c is the electron cyclotron frequency and τ_m is the momentum transfer collision time. For the conditions described above, the energy relaxation length decreases to about 10 cm (decrease by more than 3 orders of magnitude). As a consequence, the radial profile becomes more “localized”, as seen in the experiments.

In ref. [32], the two-dimensional spatial survey of DC magnetron plasmas indicates more complex structures in which the electron density and the electron temperatures are highest above the etch region of the cathode, near the magnetic trap, and is at a local minimum above the well region in the center of the cathode. According to the authors, above the well region, very close to the cathode, the magnetic field is very strong and directed predominantly normally, in contrast to the etch region where the magnetic field is predominantly tangent to the cathode and slightly weaker. In the well region, electrons can thus move more easily in the normal direction with a restriction in the lateral direction. As a result, electrons are severely impeded in moving laterally from the etch region to the well region but can easily be transported away from the well region along the magnetic field lines normal to the cathode. Further out, when the magnetic field becomes weaker above the well region and has a greater lateral component, electron can move more freely in the lateral direction. In such conditions, reduction of the number density of charged particles and of the electron temperature in the center of the cathode is no longer observed, as seen in Figs. 2a and 2b.

Figure 4 shows the effective electron temperature obtained from Langmuir probe measurements as a function of distance from the target at 5 and 100 mTorr. The results were recorded at the center of the discharge. As in Fig. 2b, higher electron temperatures are observed near the target with more or less constant values above 10 cm. Above this distance, assuming a magnetic field intensity less than 10^{-4} T (see Fig. 3), the corresponding Larmor radius are more than 3 cm for 1 eV electrons and more than 10 cm for 10 eV electrons. In such conditions, magnetic confinement effects become less important, as seen in the experiments.

As the pressure increases, the rise of the electron temperature close to the magnetron is non-significant. This is consistent with the corresponding increase with pressure of the electron mean free path and of the electron energy relaxation length.

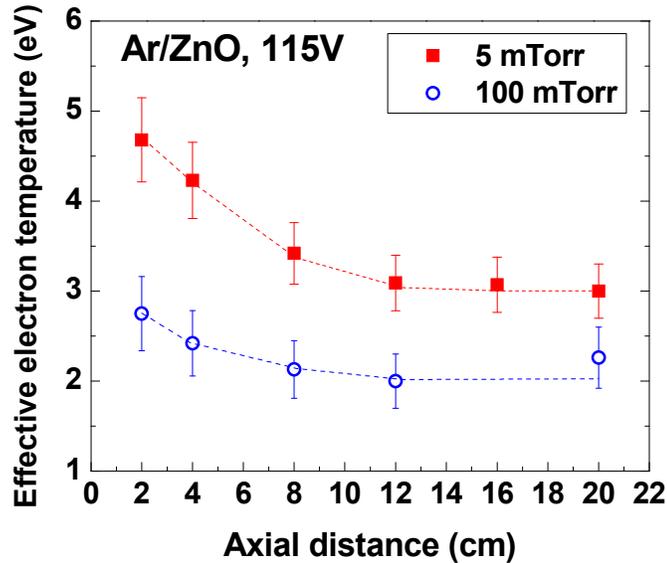
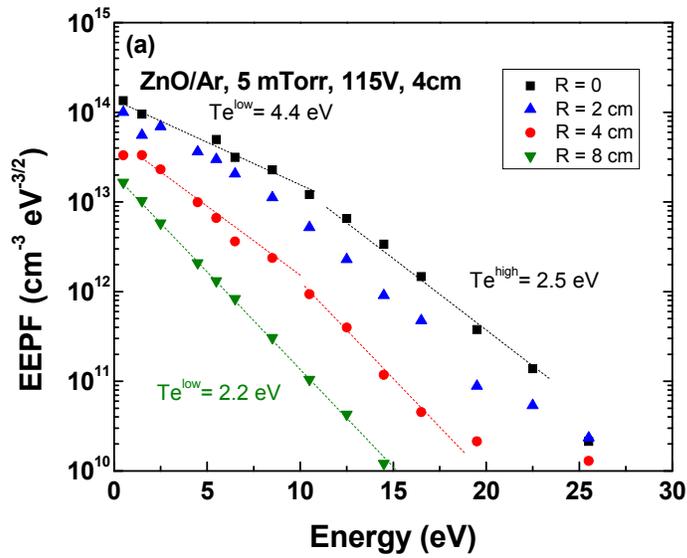


Figure 4. Axial profile of the effective electron temperature obtained from Langmuir probe measurements. The results are shown for a ZnO target at 5 and 100 mTorr.

Figure 5(a) shows the electron energy probability function (EEPF) determined from Langmuir probe measurements at various radial positions at 4 cm from the magnetron surface. For radial positions in which magnetic confinement effects are important, the EEPF shows bi-maxwellian distribution with a depletion of high-energy electrons. The “temperature” characterizing the low-energy portion of the EEPF, T_e^{low} , is 4 eV, whereas the one describing the high-energy portion of the EEPF, T_e^{high} , is 2 eV. As we move radially away from the center of the reactor, the EEPF seems to transform into a more Maxwellian-like distribution, at least over the range of electron energies investigated. Indeed, far from the discharge axis, due to the

very low electron number densities in these regions (and thus the very low electron currents measured by the probe), electrons above 10 eV become very difficult to quantify. In such conditions, Fig. 5a reveals an electron temperature in the low-energy portion of the EEPF of 2.3 eV. A similar behavior can be seen as a function of axial distance with respect to cathode. The EEPF evolves from a more or less maxwellian far from the target to a two-temperature maxwellian with $T_e^{low} > T_e^{high}$ where magnetic field confinement effects are important. Similar bi-maxwellian distributions were reported by Srivastava *et al* [42] during sputtering of Al targets.



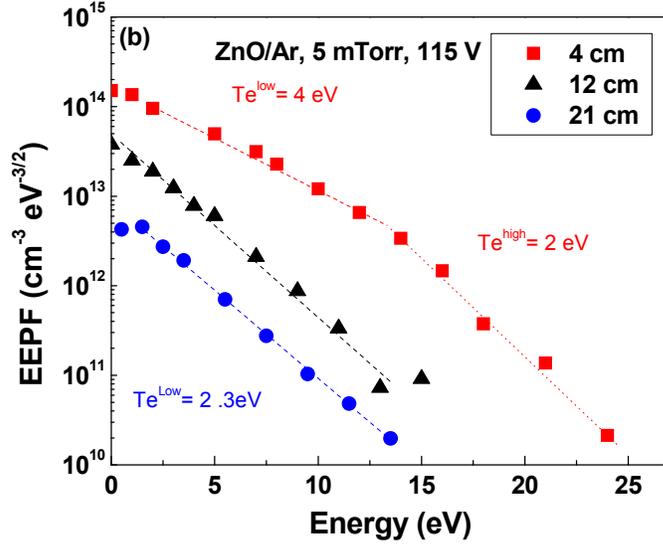


Figure 5. Electron energy probability function with a ZnO target (a) at various radial positions at 4 cm from the cathode and (b) on the discharge axis at various radial positions.

Langmuir probe measurements of the effective electron temperature were compared to T_e values deduced from the analysis of the Ar, Kr, and Xe emission lines between 700 and 900 nm. In this context, as mentioned above, trace amounts of a mixture of rare gases were added to the plasma. As shown in Figs. 2a and 2b, the concentration of the rare gas mixtures was sufficiently small to maintain electron temperatures and electron number densities similar to the ones in a nominally pure Ar plasma. Over the range of experimental conditions investigated in this work, all $2p_x$ states giving rise to the observed Ar, Kr, and Xe emission lines was found to be populated mostly (>95% as computed from the collisional-radiative model) by electron-impact excitation on ground state Ar, Kr, and Xe atoms. In such conditions, relative emission intensities from Ar, Kr, and Xe become solely dependent on the electron temperature (assuming Maxwellian EEDF) through the dependence of the electron-

impact excitation rates of Ar, Kr, and Xe on T_e (see ref. [38] for more details). For the 5 mTorr, -115 V, Ar plasma described above, the value of T_e deduced by TRG-OES analysis for a ZnO target is 1.8 ± 0.3 eV. While this value is much lower than the one describing the low-energy portion of the EEPF ($T_e^{low}=4$ eV), it is much closer than the one characterizing the high-energy tail ($T_e^{high}=2.5$ eV). This result can be attributed to the fact that Langmuir probe mostly detect the low-energy electrons corresponding to rather large electron currents. In contrast, TRG-OES analysis can only measure electrons with energies above the threshold for electron-impact excitation. For Ar, Kr, and Xe, this corresponds to energy thresholds between 9.5 and 13.5 eV, which corresponds to the high-energy portion of the EEDF given by T_e^{high} .

Figure 6 presents the effective electron temperature as a function of pressure. These values were obtained from Langmuir probe measurements on the discharge axis at 4 cm from the ZnO target for a self-bias voltage of -115 V. These results are compared to those obtained from TRG-OES analysis. The electron temperature deduced from both techniques decreases with increasing pressure, as expected for diffusion-controlled plasmas [41]. However, the electron temperatures obtained from TRG-OES are always much lower than the effective electron temperatures measured by Langmuir probe. Part of this discrepancy could be attributed to the fact that probe measurements are local whereas optical emission spectroscopy measurements are integrated over the discharge radius (line-integrated emission intensities). To circumvent this limitation, Fig. 6 also shows the radially-averaged effective electron temperature obtained from radially-resolved probe data. Even after the averaging procedure, TRG-OES values remain lower over the whole range of pressures investigated. Based on the

discussion presented above, this indicates a depletion of high-energy electrons with respect to a maxwellian EEDF, in good agreement with the EEPF plots presented in Fig. 5.

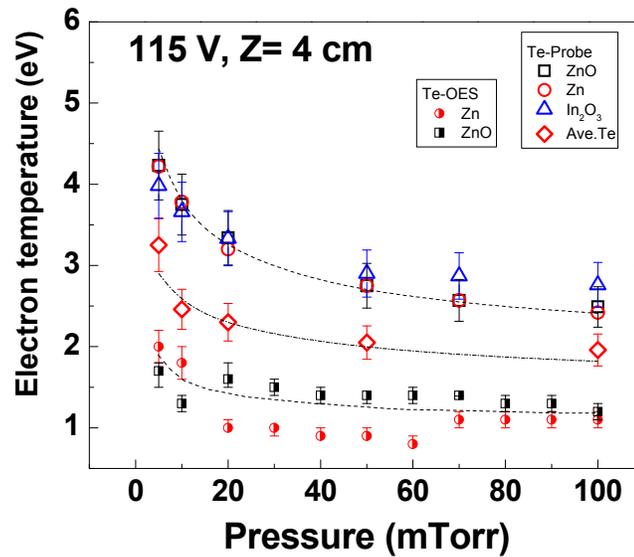


Figure 6. Influence of pressure on the effective electron temperature obtained from Langmuir probe measurements. The results are shown for Zn, ZnO, and In₂O₃ targets at 4 cm for a self-bias voltage of -115 V. Radially-averaged electron temperatures deduced from probe data and TRG-OES analysis are also shown for comparison. Lines are to guide the eyes only.

For the growth of indium-zinc-oxide thin films for flexible electronics, optoelectronics, photonics, and biosciences, Zn, ZnO and In₂O₃ targets can be used for co-sputtering. Figure 6 shows that for all pressures investigated, similar electron temperatures (probe and TRG-OES) were obtained for the 3 targets. Due to the relatively strong Zn-O bond, one would expect the

sputtering yield (i.e., the number of atoms released in the gas phase per ion impinging onto the target) of Zn atoms from the Zn target to be much higher than that of Zn atoms from the ZnO target. This was confirmed through measurements of the sputter-deposition rates. For a 5 mTorr, Ar plasma with a self-bias voltage of -115 V and a substrate-to-target distance of 15 cm, the sputter-deposition rate was about 3 nm.min⁻¹ for the Zn target and 1.5 nm.min⁻¹ for the ZnO target, even if the positive ion number densities near the target measured by Langmuir probes were nearly the same in both plasmas (see Fig. 7). Therefore, despite the expected difference in the gas phase composition during RF magnetron sputtering of Zn, ZnO, and In₂O₃ targets, the results displayed in Fig. 6 indicates that over the range of experimental conditions investigated, sputtered Zn, In, and O atoms played only a negligible role on the electron particle balance and electron heating dynamics.

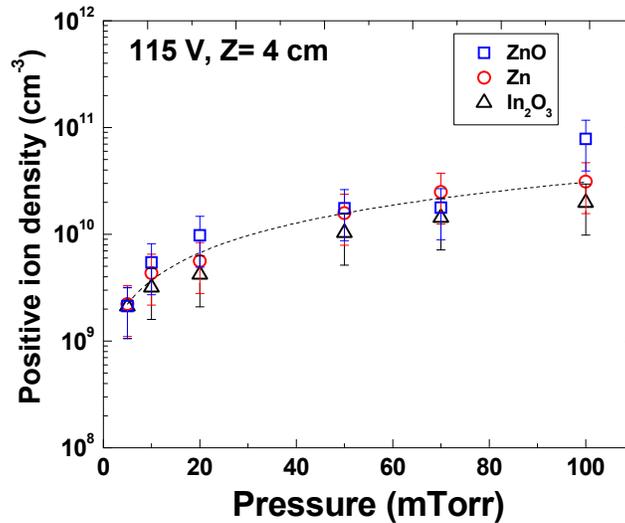


Figure 7. Influence of pressure on the positive ion number density obtained from Langmuir probe measurements. The results are shown for Zn, ZnO, and In₂O₃ targets at 4 cm for a self-bias voltage of -115 V. Line is to guide the eye only.

The effects of sputtered atoms could be more important when positive ions with higher energies (i.e. at higher self-bias voltages) interact with the target. In such conditions, the sputtering yields, and thus the number densities of sputtered atoms in the gas phase, will be much higher. The contribution of sputtered atoms could take the form of electron cooling if electron-impact ionization and excitation become important due to the lower excitation and ionization potentials of metals compared with the background Ar gas, as discussed by Hopwood *et al* [43]. Nonetheless, in the conditions examined in this work, Fig. 8 reveals that both the effective temperature measured by Langmuir probe and the electron temperature deduced from TRG-OES analysis remained fairly constant for all targets between -115 V and -300 V. This indicates that not only the average electron energy remains unaffected by the release of Zn, In, and O during RF magnetron sputtering of Zn, ZnO, and In₂O₃ targets, the EEDF analyzed from the departure between both sets of electron temperatures remains also more or less constant. These conclusions significantly differ from those reported by Nisha *et al* [44] and Joshy *et al* [17]. While Nisha *et al* [44] have reported *significant electron cooling* as in conventional sputtering of Al [43], Cu [45], and Ta [46] during magnetron sputtering of an indium tin oxide target in a low-pressure, Ar plasma, Joshy *et al* [17] have observed *an increase of the electron temperature* as the bias power, and thus as the amount of sputtered particles in the gas phase, increases during magnetron sputtering of a ZnO target.

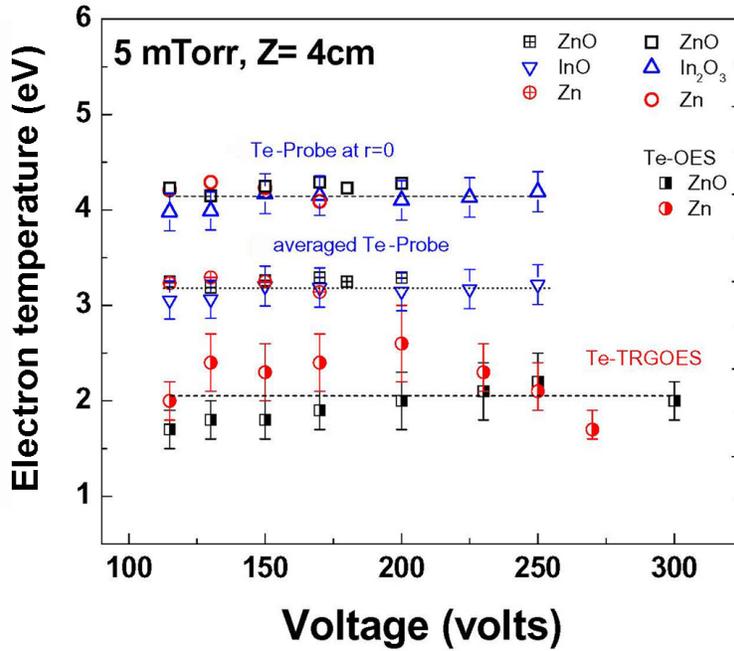


Figure 8. Influence of self-bias voltage on the effective electron temperature obtained from Langmuir probe measurements. The results are shown for Zn, ZnO, and In₂O₃ targets at 4 cm for a pressure of 5 mTorr. Radially-averaged electron temperatures deduced from probe data and TRG-OES analysis are also shown for comparison. Lines are to guide the eyes only.

IV. CONCLUSION

RF-compensated cylindrical Langmuir probe and Trace Rare Gases Optical Emission Spectroscopy (TRG-OES) were used to examine the axial as well as radial profiles of the positive ion number (and thus the electron density assuming quasi-neutrality) and electron energy distribution functions during RF magnetron sputtering of Zn, ZnO, and In₂O₃ targets in Ar plasmas. We observed a bi-maxwellian distribution with a depletion of high-energy electrons where magnetic field effects are insignificant. *No significant change in the behavior of the EEDF* across a wide range of pressures (5-100 mTorr) and self-bias voltage was observed, indicating that sputtered Zn, In, and O atoms only played a minor role on the

electron particle balance and electron heating dynamics. These species nonetheless influences the population of metastable Ar atoms due to Penning ionization reactions leading to the formation of metallic ions, as reported in [18].

Acknowledgements

The plasma reactor and diagnostics were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada are also acknowledged. The authors would like to thank Prof. Vincent M. Donnelly for providing the set of cross sections and the collisiona-radiative model that were used for TRG-OES analysis.

References

- [1] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [2] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, “Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 15, p. 10715, 1994.
- [3] K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, and T. Yao, “High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 265, no. 1–2, pp. 34–40, Apr. 2004.
- [4] P. Lv, S.-C. Chen, Q. Zheng, F. Huang, and K. Ding, “High electron mobility ZnO film for high-performance inverted polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 16, p. 163902, Apr. 2015.
- [5] E. M. C. Fortunato, P. M. C. Barquinha, A. C. M. B. G. Pimentel, A. M. F. Gonçalves, A. J. S. Marques, R. F. P. Martins, and L. M. N. Pereira, “Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2541, 2004.
- [6] N. O. V. Plank, M. E. Welland, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, “The backing layer dependence of open circuit voltage in ZnO/polymer composite solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7218–7222, Aug. 2008.
- [7] M. Krunk and E. Melikov, “Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method,” *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1–2, pp. 33–36, Dec. 1995.
- [8] H. Deng, J. J. Russell, R. N. Lamb, B. Jiang, Y. Li, and X. Y. Zhou, “Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 458, no. 1–2, pp. 43–46, Jun. 2004.
- [9] M. Purica, “Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD),” *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 485–488, Feb. 2002.
- [10] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, “Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 23, p. 2963, 1994.
- [11] M. Okoshi, K. Higashikawa, and M. Hanabusa, “Pulsed laser deposition of ZnO thin films using a femtosecond laser,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154–155, pp. 424–427, Feb. 2000.

- [12] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 10, p. 1830, 2002.
- [13] L. Maaloul, R. K. Gangwar, and L. Stafford, "Determination of the number density of excited and ground Zn atoms during rf magnetron sputtering of ZnO target," *J. Vac. Sci. Technol. A*, (accepted).
- [14] C.-W. Hsu, T.-C. Cheng, W.-H. Huang, J.-S. Wu, C.-C. Cheng, K.-W. Cheng, and S.-C. Huang, "Relation between the plasma characteristics and physical properties of functional zinc oxide thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering process," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 8, pp. 1953–1957, Feb. 2010.
- [15] S.-H. Jeong, B.-S. Kim, and B.-T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 16, p. 2625, 2003.
- [16] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 12, p. 7764, 1997.
- [17] N. V. Joshy, J. Isaac, and M. K. Jayaraj, "Characterization of ZnO plasma in a radio frequency sputtering system," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 12, p. 123305, 2008.
- [18] L. Maaloul and L. Stafford, "Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 6, p. 061306, 2013.
- [19] L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford, "Populations of metastable and resonant argon atoms in radio frequency magnetron plasmas used for deposition of indium-zinc-oxide films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 2, p. 021301, 2012.
- [20] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, and R. Martins, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 427, no. 1–2, pp. 401–405, Mar. 2003.
- [21] S. Fernández and F. B. Naranjo, "Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 157–163, Feb. 2010.

- [22] J.-H. Lee, "Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates," *J. Electroceramics*, vol. 23, no. 2–4, pp. 512–518, Jun. 2008.
- [23] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, "Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, p. 1087, 1998.
- [24] S. B. Krupanidhi and M. Sayer, "Position and pressure effects in rf magnetron reactive sputter deposition of piezoelectric zinc oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 11, p. 3308, 1984.
- [25] K. Tominaga, S. Iwamura, Y. Shintani, and O. Tada, "Energy Analysis of High-Energy Neutral Atoms in the Sputtering of ZnO and BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. Part 1, No. 5, pp. 688–695, May 1982.
- [26] J. G. Han, "Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 4, p. 043001, Feb. 2009.
- [27] D. M. Mattox, "Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, p. 1105, May 1989.
- [28] A. Bikowski, T. Welzel, and K. Ellmer, "The correlation between the radial distribution of high-energetic ions and the structural as well as electrical properties of magnetron sputtered ZnO:Al films," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 2013, p. 223716, 2013.
- [29] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, and O. Tada, "Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. Part 1, p. 944, 1985.
- [30] L. A. Riseberg, W. F. Parks, and L. D. Schearer, "Penning Ionization of Zn and Cd by Noble-Gas Metastable Atoms," *Phys. Rev. A*, vol. 8, no. 4, p. 1962, 1973.
- [31] V. R. Garofano, R. K. Gangwar, L. Maaloul, T. Carvalho, and L. Stafford, "Study of ion and neutral Zn energy distribution during RF magnetron sputtering of ZnO target." (Unpublished).
- [32] D. J. Field, S. K. Dew, and R. E. Burrell, "Spatial survey of a magnetron plasma sputtering system using a Langmuir probe," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 6, p. 2032, 2002.
- [33] U. Schweitzer, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, U. Stroth, and K.-M. Baumgärtner, "Study of a New Plasma Source for Free-Standing Plasmas," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. S1, pp. S978–S981, Apr. 2007.

- [34] “J.G. Laframboise, Ph. D. Thesis, Report No. 100, of the Institute for aerospace studies of the University of Toronto (UTIAS 100),” 1966.
- [35] C. Steinbrüchel, “A new method for analyzing Langmuir probe data and the determination of ion densities and etch yields in an etching plasma,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 3, p. 1663, May 1990.
- [36] A. Karamcheti and C. Steinbrüchel, “Parametrization of Laframboise’s results for spherical and cylindrical Langmuir probes,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, p. 3051, 1999.
- [37] G. Narasimhan and C. Steinbrüchel, “Analysis of Langmuir probe data: Analytical parametrization, and the importance of the end effect,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 1, p. 376, 2001.
- [38] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, and V. M. Donnelly, “Trace rare gases optical emission spectroscopy: Nonintrusive method for measuring electron temperatures in low-pressure, low-temperature plasmas,” *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 5 Pt B, p. 6016, Nov. 1999.
- [39] M. Moisan and J. Pelletier, *Physics of Collisional Plasmas*. Dordrecht: Springer, 2012.
- [40] “Finite Element Method Magnetics version 4.2, Available online [<http://www.femm.info/wiki/HomePage>].”
- [41] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, New York., 2004.
- [42] A. D. Srivastava, M. H. Gordon, and D. G. Bhat, “Optical emission spectroscopy in an inverted cylindrical magnetron plasma,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1346–1350, Nov. 2005.
- [43] J. Hopwood and F. Qian, “Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, p. 758, 1995.
- [44] M. Nisha, K. J. Saji, R. S. Ajimsha, N. V. Joshy, and M. K. Jayaraj, “Characterization of radio frequency plasma using Langmuir probe and optical emission spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 3, p. 033304, 2006.
- [45] J. E. Foster, “Determination of metal vapor ion concentration in an argon/copper plasma for ionized physical vapor deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 4, p. 2198, Jul. 1998.

- [46] J. Alami, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch, and U. Helmersson, "Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 525–531, Aug. 2005.

3. 3. Conclusion

Dans ce chapitre, la sonde de Langmuir et la spectroscopie optique d'émission avec traces de gaz rares (TRG-OES) ont été utilisées pour étudier la distribution spatiale de la densité électronique et de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) dans un réacteur à plasma cylindrique utilisé pour la pulvérisation RF magnétron de couches minces de ZnO. Loin de la cible, la FDEE est maxwellienne et la densité électronique suit une fonction de Bessel, tel qu'attendu pour les plasmas dont les pertes sont contrôlées par diffusion (et recombinaison sur les parois). Près de la cible, la FDEE devient bi-maxwellienne avec une déplétion des électrons chauds. De plus, les effets du confinement magnétique se manifestent par une énergie moyenne et des densités de particules chargées plus importantes. Par ailleurs, sur l'intervalle de pressions (5–100 mTorr) et des tensions d'autopolarisation étudiées (115–300V), les FDEE et les densités de particules chargées demeurent similaires pour la pulvérisation des cibles de Zn, de ZnO et d'In₂O₃. Ceci indique que la pulvérisation des atomes de Zn, In et O ne joue pas de rôle significatif dans les équations bilan des électrons (conservation des particules et bilan d'énergie), du moins dans la gamme de conditions expérimentales étudiées.

Chapitre 4

Populations de métastables et d'espèces pulvérisées

4. 1. Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la distribution spatiale de la densité et de la fonction de distribution en énergie des électrons à partir de mesures de sonde et de spectroscopie TRG-OES. Dans ces décharges magnétons d'argon à basse pression, les ions Ar^+ impliqués dans la pulvérisation et dans l'apport d'énergie à la surface du substrat au cours du dépôt sont créés majoritairement par impact électronique avec l'argon dans son niveau fondamental. En présence d'espèces pulvérisées comme le Zn, l'In ou l'O, d'autres espèces ioniques comme le Zn^+ et l' In^+ peuvent également être présentes. Celles-ci peuvent être créées par collision électronique avec les atomes dans leur niveau métastable, par transfert de charges, mais aussi par collisions Penning avec les atomes d'argon dans des niveaux métastables. Selon Hopwood et Qian,³⁹ ce sont en effet les collisions Penning qui contrôlent la cinétique d'ionisation des espèces pulvérisées dans les plasmas de faibles densités de charges et températures électroniques. En plus, ces atomes métastables constituent un réservoir d'énergie important pour le plasma mais aussi pour la croissance. En effet, suite à leur collision avec atomes de la surface, ils peuvent transférer leur énergie interne qui, dissipée sous forme de phonons, peut engendrer une série de déplacements atomiques au cours du dépôt, jouant un rôle similaire à celui des ions positifs. En conséquence, la présence d'une

forte population d'espèces excitées (métastables et résonants) est susceptible de jouer un rôle crucial non seulement sur la physique de décharge, mais aussi sur la dynamique de croissance.

Dans ce chapitre, nous allons étudier en premier lieu, les populations des états métastables (3P_0 , 3P_2) et des états résonnants (1P_1 , 3P_1) de l'argon en fonction de la pression de fonctionnement pour différentes cibles pertinentes pour la croissance de couches minces à base de ZnO. Ces travaux font partie de l'article **"Populations of metastable and resonant argon atoms in radio frequency magnetron plasmas used for deposition of indium-zinc-oxide films"** par L. Maaloul, S. Morel, et L. Stafford, publié dans J. Vac. Sci. Technol. A, 30, 021301 (2012). En deuxième lieu, nous avons mesuré les espèces pulvérisées et examiné leur rôle sur la population d'atomes d'argon métastable. Ces travaux font partie de l'article **"Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets"** par L. Maaloul et L. Stafford, publié dans J. Vac. Sci. Technol. A, 31, No. 6, 061306-1 (2013). Finalement, nous avons examiné le transport des espèces pulvérisées dans le plasma, avec un accent particulier sur la cinétique de thermalisation et d'ionisation de ces espèces.

4. 2. Métastables d'argon

Populations of metastable and resonant argon atoms in rf magnetron plasmas used for deposition of indium-zinc-oxide films

L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford

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

ABSTRACT

This work reports optical absorption spectroscopy measurements of the number density of Ar atoms in resonant (3P_1 , 1P_1) and metastable (3P_2 , 3P_0) states in rf magnetron sputtering plasmas used for the deposition of ZnO-based thin films. While the density of Ar 3P_2 and 3P_0 was fairly independent of pressure in the range of experimental conditions investigated, the density of Ar 3P_1 and 1P_1 first sharply increased with pressure and then reached a plateau at values close to those of the 3P_2 and 3P_0 levels at pressures above about 50 mTorr. At such pressures, ultraviolet radiation from resonant states becomes trapped such that these levels behave as metastable states. For a self-bias voltage of -115 V and pressures in the 5-100 mTorr range, similar number densities of Ar resonant and metastable atoms were obtained for Zn, ZnO, and In₂O₃ targets, suggesting that, over the range of experimental conditions investigated, collisions between these excited species and sputtered Zn, In, and O atoms played only a minor role on the discharge kinetics. The metastable-to-ground state number density ratios were also fitted to the predictions of a global model using the average electron temperature, T_e , as the only adjustable parameter. For all targets examined, the values of T_e deduced from this method were in excellent agreement with those obtained from Langmuir probe measurements.

I. INTRODUCTION

Because of their good electrical conductivity and their high optical transmittance in the visible range, ZnO-based materials have attracted the interest of many research groups around the world.¹ ZnO alloys can nowadays be found in several technological fields of applications such as flexible electronics,^{2,3,4} optoelectronics,^{5,6} photonics,^{7,8} and biosciences.^{9,10,11,12,13,14,15} Many techniques have been used to elaborate ZnO-based thin films such as pulsed laser deposition,^{5,16} chemical vapor deposition,¹⁷ molecular beam epitaxy,^{18,19} and magnetron sputtering.^{20,20,21,22,23,24} This latter technique offers several advantages, including low operation costs, deposition over large area wafers, and the possibility of depositing complex, multi-component thin films and heterostructures.^{25,26} In magnetron sputtering, ions accelerated in the plasma sheath surrounding the target release atoms from the surface provided the ion energy is above the threshold energy required for sputtering.²⁷ The particles ejected from the surface are then transported and eventually thermalized in the gas phase before reaching the substrate where film deposition occurs. A number of parameters can influence the plasma deposition dynamics, including the magnetic field distribution which influences the ionization rate and thus the sputtering rates,²⁸ the gas pressure and the target-to-substrate distance which are critical for thermalization effects,²⁹ and the substrate temperature which controls the thermally-activated surface reaction rates leading to film growth.³⁰ Bombardment of the substrate by low-energy ions during magnetron sputtering deposition is known to play an important role on the resulting micro and nanostructure of the film by transferring kinetic energy to surface adatoms which increases their near-surface mobilities.^{31,32} Energy transfer reactions arising from the desexcitation of atoms and molecules with large internal energies following their interaction with the substrate is also likely to dissipate large quantities of

energy at the surface, and thus to influence the film growth.³³ Excited states with relatively long lifetimes such as metastables and resonant states can further be involved in Penning ionization processes, which could be the dominant ionization processes of sputtered atoms in plasmas with relatively low electron densities and temperatures.^{34,35,36} Therefore, the control of the number densities of atoms and molecules in resonant and metastable states is of high importance for adequate control of the evolution of the macro and microscopic properties of sputter-deposited coatings.

The number density of atoms in excited states is usually determined by absorption spectroscopy using the emission lines from a spectral lamp^{37,38,39,40} or from a tunable diode laser.^{41,42} Spectral lamps are widely used because of their ease of implementation and their low costs. However, the absorption coefficients strongly depend on the spectral profile of the line. In low-pressure plasmas, Doppler broadening is usually assumed whereas Voigt profiles are more appropriate in high-pressure discharges.³⁷⁻⁴⁰ Dony *et al.*⁴³ reported measurements of the number densities of Ar excited states in direct current (dc) and radio frequency (rf) magnetron discharges with an Al electrode. The populations of Ar atoms in the $3p^4s$ metastable and resonant levels were three to five times higher in rf than in dc mode; a result that can be ascribed to a higher production rate of excited Ar atoms by electron impact due to the higher electron densities in rf than in dc plasmas.⁴⁴ In plasmas with much higher electron densities such as inductively coupled plasmas or those sustained by microwave electromagnetic fields, the density of metastable Ar atoms however saturates because of the decrease in the lifetime of these species due to electron-impact quenching.^{45,46,47} The temporal variation of the number density of metastable Ar atoms was measured by Nafarizal *et al.*⁴⁸ in the afterglow of a pulse, time-modulated magnetron sputtering plasma. While the density of Ar metastables decreases

rapidly with time in the early afterglow, a sharp increase was observed in the late afterglow at approximately 1 ms after the termination of the rf power. Since the mean electron energy is expected to decrease drastically in the afterglow, the production of Ar metastables in the late afterglow was attributed to recombination processes between ions and electrons.⁴⁸

While most sets of experiments and modeling data of magnetron sputtering plasmas reported in literature were dedicated to simple electrode materials such as Al, Ti, Mg, or Cu, much less efforts were devoted to the characterization of discharges with complex targets used for the deposition of multi-component materials. In this work, absorption spectroscopy measurements are used to compare the number densities of Ar atoms in the $3p^4s$ resonant and metastable states near the vicinity of Zn, ZnO and In_2O_3 targets used for the deposition of indium-zinc-oxide thin films. The results of a parametric study on the influence of gas pressure are also presented. Finally, the experimental data are compared to the predictions of a zero-dimensional (volume-averaged) model of low-pressure Ar plasmas.

II. EXPERIMENTAL SET-UP AND DIAGNOSTICS

A. *Description of the plasma source*

Figure 1a shows a schematic of the magnetron sputtering reactor used in this work. The system consists of a cylindrical, stainless steel chamber with a diameter of 32 cm and a length of 21 cm. The walls of the chamber are at ground potential. This chamber was pumped down with a 60 L/s turbomolecular pump from Pfeiffer Vacuum. The ultimate base pressure measured by an ionization gauge was about 5×10^{-6} Torr. For all experiments, the Ar mass flow rate was set to 20 sccm (sccm denotes standard cubic centimetres per minute at standard temperature and pressure). The pressure in the sputtering chamber was measured with a

capacitance manometer. It was varied between 5 and 100 mTorr using a throttle valve located at the entrance of the pumping system. Selected experiments were realized with 0.5 sccm of a rare-gas mixture composed of 40% Ne, 20% Ar, 20% Kr, and 20% Xe added to the main Ar gas flow. This trace-rare-gas (TRG) mixture was used for measurements of the electron energy distribution function by Trace-Rare-Gas-Optical-Emission-Spectroscopy (TRG-OES).⁴⁹ These data are reported elsewhere.⁵⁰ The plasma was sustained using a balanced, water-cooled, magnetron cathode provided by Plasmionique, Canada (*Magnion-B serie*). The dimensions of the cathode and the surrounding, grounded ring are presented in Fig. 1b. The cathode was powered by a 13.56 MHz rf generator in-line with a matching network. In this work, the rf power was adjusted between 25 and 35 W to obtain a constant self-bias voltage of -115 V. Zn, ZnO and In₂O₃ sputtering targets from Kurt J. Lesker were used as electrode materials. The purity of each target was >99.99%. For a typical cathode-to-substrate distance of ~15 cm, the deposition rates were in the 1.5 – 3 nm.min⁻¹ range, which is comparable to those used for practical applications (see, for example, refs. ^{22,23,24}). The ion density (and thus the electron density assuming quasi-neutrality) was determined from the ion saturation current of a rf-compensated, cylindrical, Langmuir probe using Allen, Boyd, and Reynolds theory.⁵¹ Typical ion densities in the center of the reactor a few cm above the target surface (~ 4 cm) were in the 1-6 10¹⁰ cm⁻³ range depending on pressure (5-100 mTorr). These values are similar to those reported by Joshy *et al.*²⁰ for comparable experimental conditions.

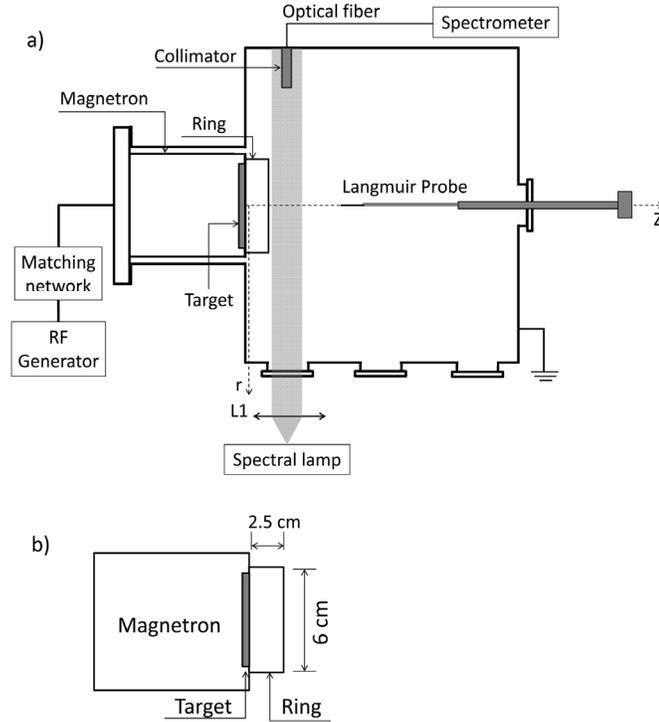


Fig. 1. (a) Schematics of the experimental setup for the characterization of the magnetron sputtering plasma used for the deposition of indium-zinc-oxide thin films. (b) Dimensions of the Magnion-B serie magnetron plasma source provided by Plasmionique.

B. Optical absorption spectroscopy

The $3p^54s$ configuration of Ar consists of four energy levels denoted as 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , and 3P_2 assuming LS-coupling (see Fig. 2). The two $J=1$ resonant levels ($1s_2$ and $1s_4$ in Paschen's notation) can radiatively decay to the $3p^6(^1S_0)$ ground state. With no dipole-allowed decay channels available, the 3P_0 and 3P_2 ($1s_3$ and $1s_5$ in Paschen's notation) levels are both metastable, with radiative lifetimes in the order of seconds.⁵² The number densities of Ar atoms in resonant and metastable states were determined by optical absorption spectroscopy using the $3p^54p \rightarrow 3p^54s$ transitions in the 667-1150 nm wavelength range. The experimental set-up for these measurements is shown in Fig. 1a. A spectral Ar lamp (SP200 Electro Technic

Products) with a 3 mm aperture was placed in front of an optical port located at 4 cm from the target surface.

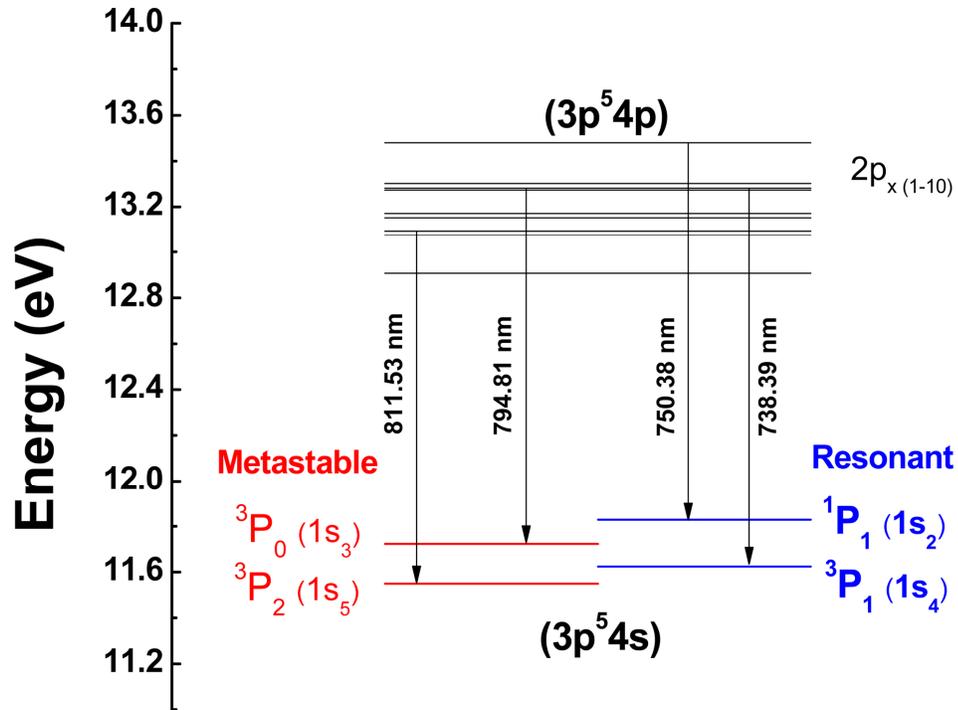


Fig. 2. Sketch of the Ar energy levels and transitions.

The lamp emission was collected by a 10 cm lens placed near the entrance of the chamber to force a parallel beam. Emission was collected by an optical fiber located on the other side of the chamber and connected to an AVANTES spectrometer (AvaSpec-3648-2-USB2) that covers the 700-900 nm wavelength range with a spectral resolution of about 0.3 nm. A collimator with a length of 48 mm and a radius of 4 mm was used to ensure that only the emission parallel to the beam was collected. The optical fiber being located inside the plasma chamber, this collimator was also quite useful to prevent deposition of sputtered atoms on the output of the optical fiber. When both the lamp and the plasma are on, the signal, I_{pl} , collected

by the spectrometer is composed of the lamp signal partially absorbed by the plasma and of the plasma emission. The *global optical absorption*, A_L , can then be calculated as

$$A_L = 1 - \frac{I_{pl} - I_p}{I_l} \quad (1)$$

where I_p is the plasma emission with the lamp off and I_l is the lamp emission with the plasma off. The relation between the *absorption coefficient at the center of the Doppler-broadened line*, k_0' , and the measured values of A_L can be obtained using the method proposed by Mitchell and Zemansky.⁵³ This method remains valid as long as both lamp emission and plasma absorption lines present a Gaussian profile. In this case,

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\omega}{\alpha}\right)^2 \left[1 - \exp\left(-k_0' L e^{-\omega^2}\right) \right] d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\omega}{\alpha}\right)^2 d\omega} \quad (2)$$

where the integrals are performed over the emission frequency $\omega=c/\lambda$, with c being the speed of light and λ the wavelength. In Eq. (2), L is the absorption length (32 cm in our case)⁵⁴ and α is the ratio between the lamp Doppler width and that of the absorbing line i.e., $\alpha = \sqrt{T_{Lamp} / T_g}$.

Over the whole range of experimental conditions investigated, the Ar neutral gas temperature, T_g , was assumed equal to 300 K. The temperature of Ar neutral atoms in the spectral lamp being $T_{lamp}=600$ K,⁵⁵ a value of $\alpha=1.4$ was used throughout this study. The predictions of Eq. (2) for $\alpha=1.4$ are shown in Fig. 3. The number density of the absorbing atoms in the Ar $3p^5 4s$ states can then be deduced from the k_0' values by

$$n_{4s} (m^{-3}) = 4.8\pi^{3/2} \frac{g_{4s}}{g_{4p}} \frac{\Delta\nu_D (s^{-1})}{\lambda_{4p \rightarrow 4s}^2 (m) A_{4p \rightarrow 4s} (s^{-1})} k_0' (m^{-1}) \quad (3)$$

where g_{4s} and g_{4p} are the statistical weight of the 4s and 4p energy levels, $\lambda_{4p \rightarrow 4s}$ is the wavelength of the transition, $\Delta\nu_D$ is the Doppler broadening frequency ($\Delta\nu_D=7.3 \times 10^8$ Hz for $\lambda = 811.5$ nm and $T_g = 300$ K), and $A_{4p \rightarrow 4s}$ is the Einstein factor for spontaneous emission. As detailed in Table I, $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ transitions with both high and low Einstein factors were used for the determination of the number densities of the 4 Ar $3p^5 4s$ states.

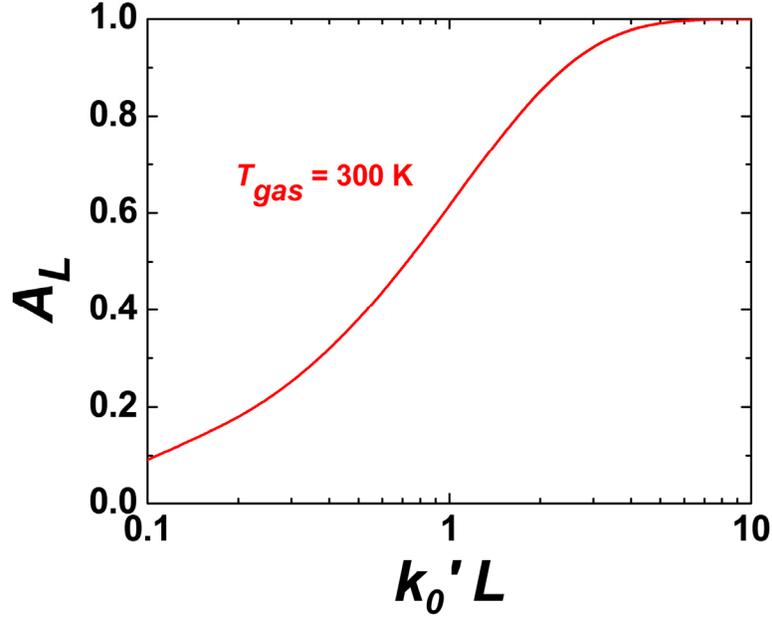


Fig. 3. Global absorption coefficient, A_L , versus absorption coefficient at the center of the Doppler-broadened line times plasma length, $k_0' L$, calculated using Eq. (2) for $T_g=300$ K.

The results presented in the next section are the average of the n_{4s} values obtained from all these transitions while the error bars correspond to the maximum and minimum values obtained for each level. Given the large variations of $k_0' L$ over small A_L increments at low and

high A_L values (see Fig. 3), only the transitions with global optical absorption coefficients in the 1 – 80% range were used. It is worth mentioning that the gas temperature in magnetron sputtering plasmas could deviate from the assumed value of 300 K. For example, Nagshara *et al.*⁵⁶ reported T_g values close to 400 K in a low-pressure Ar plasma near the vicinity of a Cu target. For $T_g=400$ K, using Eqs. (2) and (3), we found that the number densities determined by optical absorption spectroscopy will be lower by only ~10% at low A_L values and ~30% at high A_L values. Over the range of experimental conditions investigated in this work, uncertainties due the unknown neutral gas temperature are thus relatively small.

Table I: Set of absorption lines used for the determination of the number of Ar atoms in resonant (3P_1 , 1P_1) and metastable (3P_2 , 3P_0) states. The frequencies for spontaneous emission (Einstein factors, $A_{4p \rightarrow 4s}$) for each transition are also shown (From NIST⁵⁸).

State	3P_0	3P_2			3P_1				1P_1		
λ (nm)	794.75	763.43	801.44	811.46	738.33	751.42	810.28	842.41	826.38	840.75	852.06
$A_{4p \rightarrow 4s}$ (s^{-1})	1.86×10^7	2.45×10^7	9.28×10^6	3.31×10^7	8.47×10^6	4.02×10^7	2.5×10^7	2.15×10^7	1.53×10^7	2.23×10^7	1.39×10^7

III. Experimental results

Figure 4 illustrates the influence of gas pressure on the number densities of Ar atoms in the metastable (3P_2 , 3P_0) and resonant (3P_1 , 1P_1) states in a pure argon plasma and a Zn target. While the densities of Ar 3P_2 and 3P_0 were constant over the 5 - 100 mTorr range of pressures investigated, the densities of Ar 3P_1 and 1P_1 first sharply increased and then reached a saturation at pressures above 50 mTorr. At low gas pressure, the densities of Ar 3P_1 and 1P_1 are relatively low owing to the escape of the vacuum ultraviolet radiation from resonant states.

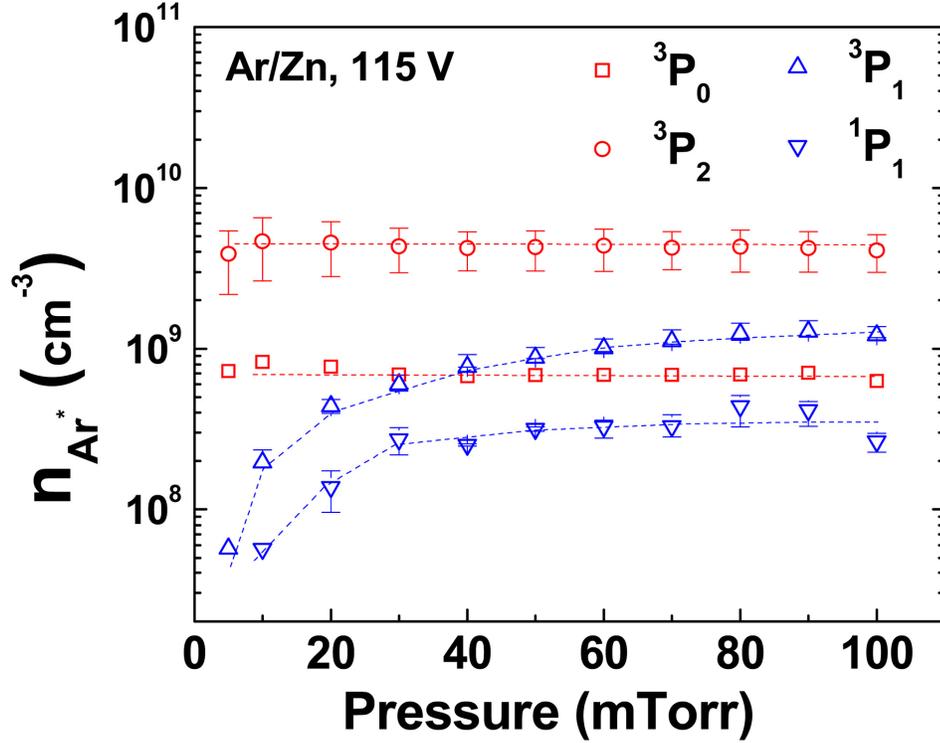


Fig. 4. Influence of pressure on the number densities of Ar atoms in resonant (3P_1 , 1P_1) and metastable (3P_2 , 3P_0) states for a Zn target and a self-bias voltage of -115V.

However, as the gas pressure increases, i.e. as the density of Ar atoms in the ground state ($3p^6$ or 1S_0) increases, radiation from the resonant levels becomes trapped such that these states start to behave as metastable states. This behavior was also reported by Hebner and Miller⁵⁷ as well as Dony *et al.*⁴³ A value of pressure required to trap most of the emission from the 3P_1 level was estimated assuming that the vacuum ultraviolet absorption lines are Doppler-broadened. For $A_L = 0.95$, Fig. 3 gives $k_0' L = 10$, which yields $k_0' = 0.3125 \text{ cm}^{-1}$ for $L = 32 \text{ cm}$. For the Ar $3p^5 4s$ (3P_1) \rightarrow $3p^6$ (1S_0) transition, the wavelength is $\lambda = 106.66 \text{ nm}$ and the Einstein factor is $1.19 \times 10^8 \text{ Hz}$.⁵⁸ Using these values and an equation similar to Eq. (3), considering that the statistical factors of the 3P_1 and 1S_0 states are 3 and 1 respectively, this yields a ground state number density of $1.11 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. This rough estimate corresponds to a

pressure of about 4×10^{-5} Torr, which is much lower than the value obtained from the experimental data displayed in Fig. 4.

Such discrepancy can probably be attributed to our crude treatment of radiation losses from metastable states. As discussed by Hebner and Miller,⁵⁴ natural broadening and resonance collisional broadening are likely to play an important role for the resonant-to-ground state transitions.

Figure 4 further shows that the 3P_2 -to- 3P_0 number density ratio is about 6 ± 1 in the 5 - 100 mTorr range of pressures investigated. Leonhardt *et al.*³³ reported similar number density ratios in an electron cyclotron resonance argon plasma at pressures between 0.5 and 5 mTorr and injected powers between 200 and 500 W. Assuming that the destruction rates of both species are similar, the ratio of the density of metastable levels should correspond to the ratio of the rates of electron-impact excitation into the 3P_2 and 3P_0 states. Using the cross sections reported by Khakoo *et al.*⁵⁹, the ratios of the rate constants was calculated as a function of the electron temperature, T_e (not shown). This ratio was 7 ± 1 in the 2-5 eV range, which is very close to the value obtained in this study and in ref. [56]. A similar explanation can be invoked to explain the difference in the number densities of resonant 3P_1 and 1P_1 states at pressures in the 50 – 100 mTorr range. At low pressures, however, variations of the radiation frequencies for spontaneous emission and radiation trapping effects also need to be considered. In addition, conversion (or mixing) effects between the four 4s states due to electron collisions are also likely to influence the frequency distribution and thus the pressure dependence of the number densities of atoms in these states.^{60,61}

As mentioned above, selected experiments were performed with a trace of a rare-gas mixture (40% Ne, 20% Ar, 20% Kr, and 20% Xe) added to the main Ar gas flow. The number densities of Ar atoms in metastable and resonant states with and without this trace are shown in Fig. 5 as a function of pressure for a Zn target.

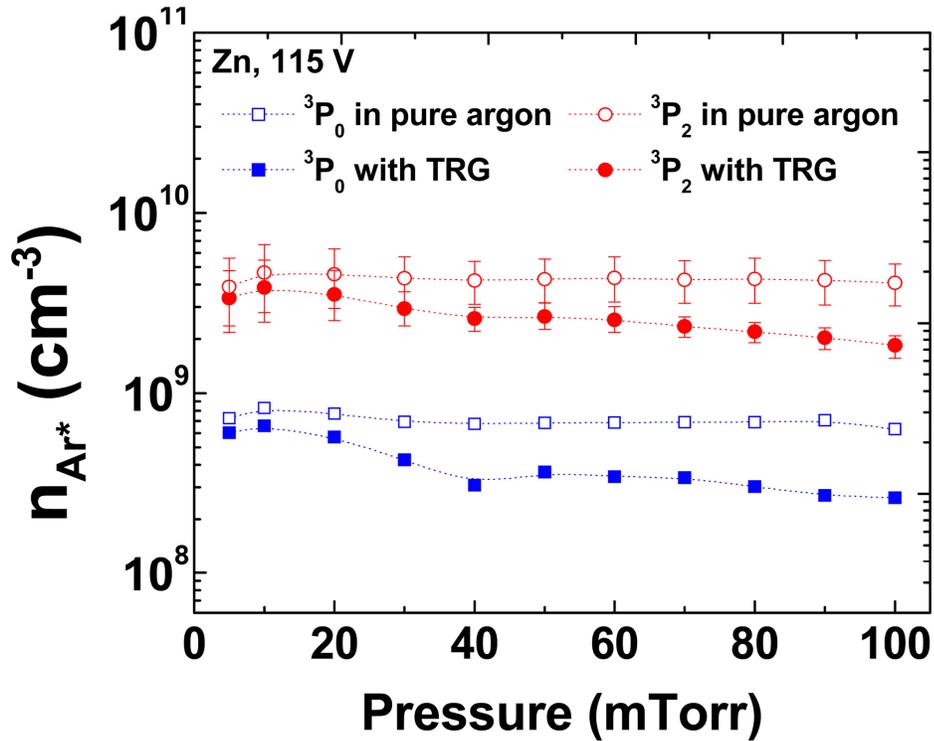


Fig. 5. Influence of pressure on the number densities of Ar atoms in metastable (3P_2 , 3P_0) states for a Zn target and a self-bias voltage of -115V. The results are shown with and without the rare-gas mixture added in trace amount (5%) to the Ar plasma.

While the densities of Ar 3P_2 and 3P_0 were constant over the 5 – 100 mTorr range of pressures investigated in pure Ar, the densities slightly decrease with increasing pressure when the rare gases were added to the Ar plasma. At 5 mTorr, similar values were obtained with and without the rare-gas mixture, whereas a decrease by about a factor of 2 was observed at 100 mTorr

after addition of TRG to the Ar plasma. This can probably be attributed to the high quenching rates of Ar metastables by collisions with Kr and Xe atoms. For example, the reaction rate for quenching on Ar atoms is $2.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,⁶² while the reaction rate for quenching on Xe atoms (including Penning excitation) is $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.⁶³ Based on these results, one expects that despite their relatively low number densities with respect to the background Ar atoms, traces of the rare-gas mixture (in particular Kr and Xe atoms) play an important role on the evolution of the number densities of Ar atoms in excited states with relatively long lifetimes such as Ar $^3\text{P}_2$ and $^3\text{P}_0$, particular at high pressures.

For the growth of indium-zinc-oxide thin films for flexible electronics, optoelectronics, photonics, and biosciences, ZnO and In_2O_3 targets are generally used instead of the metallic Zn and In targets. The influence of the nature of the sputtering target on the number densities of Ar excited states was examined using a parametric approach. The results are shown in Fig. 6 for the most populated $^3\text{P}_2$ and $^3\text{P}_1$ levels. For all pressures investigated, similar number densities were obtained for Zn, ZnO, and In_2O_3 targets. Due to the relatively strong Zn-O bond, one would expect the sputtering yield (i.e., the number of atoms released in the gas phase per ion impinging onto the target) of Zn atoms from the Zn target to be much higher than that of Zn atoms from the ZnO target. This was confirmed through measurements of the sputter-deposition rates. For a 5 mTorr, Ar plasma with a self-bias voltage of -115 V and a substrate-to-target distance of 15 cm, the sputter-deposition rate was about $3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ for the Zn target and $1.5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ for the ZnO target, even if the positive ion number densities near the target measured by Langmuir probes were nearly the same in both plasmas. Therefore, despite the expected difference in the number densities of Zn atoms released from the target for all pressures, the results displayed in Fig. 6 suggests that over the range of experimental

conditions investigated, collisions between 3P_2 and 3P_1 excited species and sputtered Zn, In, and O atoms played only a negligible role on the discharge kinetics.

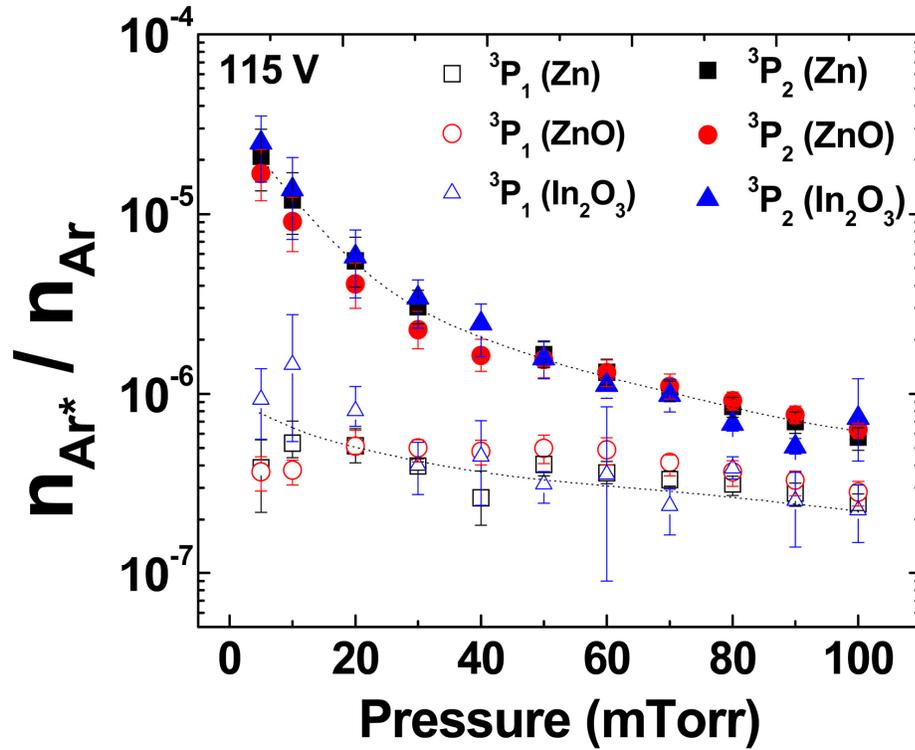


Fig. 6. Influence of pressure on the Ar $^3P_{2,0}$ -to-ground state number density ratio for Zn, ZnO, and In_2O_3 targets at a fixed self-bias voltage of -115 V. The results were obtained with the trace of rare gases (5%) added to the Ar plasma.

The effects of these sputtered atoms could however be more important at higher ion energies (i.e. at higher self-bias voltages) for which the sputtering yields, and thus the number densities of sputtered atoms in the gas phase, will be much higher. The contribution of sputtered atoms could take the form of electron cooling if electron-impact ionization and excitation become important (due to the lower excitation and ionization potentials of metals compared with the background Ar gas)⁶⁴ or a decrease of the density of Ar atoms in metastable and resonant

states if Penning reactions become important.

IV. DISCUSSION

Several models have been proposed to describe the characteristics of low-pressure Ar discharges used for magnetron sputtering as recently reviewed by Bogarts *et al.*²⁷ While most studies have assumed a plasma composed only of electrons, Ar⁺ ions, and Ar neutrals, other models have also included Ar metastable and resonant atoms to examine their role in the stepwise excitation and ionization processes.^{65,66,67} Our measurements of the number densities of the Ar ³P₂ state reported in Sec. 3 as a function of pressure were compared to those predicted by a global or zero-dimensional (volume-averaged) model. This model is based on the resolution of the particle balance equation of Ar ³P₂ atoms which under steady-state conditions and in zero dimension can be written as⁶⁸

$$\left(\frac{D_{eff}}{\Lambda^2} \right) n_{Ar \ ^3P_2} = \sum_j k_j n_A n_B \quad (4)$$

where the summation on the right hand side is taken over all j^{th} collisional processes in the gas phase between species A and B leading to the creation or the lost of Ar ³P₂ atoms.

Table II: List of processes considered in the particle balance equation of metastable atoms (Ar_m). The star denotes an excited state. The cross sections or reaction rates for each of these reactions were taken from 49 and 68.

	Reaction	Name
1	$Ar + e \xrightarrow{k_{exc}} Ar_m + e$	Electron impact excitation from the ground state
2	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{sup}} Ar + e$	Superelastic collisions
2	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{se}} Ar^* + e$ $Ar_m + e \xrightarrow{k_{si}} Ar^+ + e + e$	Stepwise excitation and ionisation
3	$Ar_m + e \xrightarrow{k_{q,e}} Ar_r + e; Ar_r \rightarrow Ar + h\nu$	Electron collisional transitions to 3P_1 and 1P_1 resonant states with subsequent radiative decay
4	$Ar_m + Ne \xrightarrow{k_{q,Ne}} Ar + Ne$ $Ar_m + Ar \xrightarrow{k_{q,Ar}} Ar + Ar$ $Ar_m + Kr \xrightarrow{k_{q,Kr}} Ar + Kr \text{ or } Kr^*$ $Ar_m + Xe \xrightarrow{k_{q,Xe}} Ar + Xe \text{ or } Xe^*$	Quenching by collisions with Ne, Ar, Kr, and Xe atoms in their ground states (including Penning excitation processes)

Table II shows the various elementary processes considered in this work. Based on the results presented in Fig. 6, all reactions between Ar 3P_2 states and sputtered Zn, In, and O atoms were omitted. The rates for electron-impact reactions were calculated from

$$k_i = 4\pi \int_0^{\infty} \sigma_i(v) v^3 f_e(v) dv \quad (5)$$

where $\sigma_i(v)$ is the cross section for electrons at speed v taken from ref. 49. In this work, the electron energy distribution function $f_e(v)$ was assumed Maxwellian with an electron temperature T_e . In Eq. (4), D_{eff} is the effective diffusion coefficient for Ar atoms expressed as

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Ar}} + \frac{1}{D_{Ar,Kn}} \quad (6)$$

where D_{Ar} is the binary diffusion coefficient of Ar atoms in the background Ar gas and

$D_{Ar,Kn}=(k_B T_g/M_{Ar})^{1/2} A/3$ is the Knudsen diffusivity of Ar atoms with mass M_{Ar} and temperature T_g . A is the characteristic diffusion length for a cylindrical chamber with a radius R and length L , $1/A^2=(\pi/L)^2+(2.405/R)^2$. Based on this model, the expression for the number density of Ar 3P_2 atoms $n_{Ar^3P_2}$ becomes

$$n_{Ar^3P_2} = \frac{n_{Ar} n_e k_{exc}}{(k_{sup} + k_{se} + k_{si} + k_{q,e}) n_e + \frac{D_{eff}}{\Lambda^2} + \sum_j k_{q,j} n_j} \quad (7)$$

where the reaction rates k_i were taken from Table 1, n_{Ar} is the density of argon atoms in the ground state, and n_e is the density of electrons. In Eq. (7), the summation is taken over all possible quenching reactions between Ar 3P_2 atoms and neutral species j .

The predictions of this model are shown in Fig. 7 as a function of the electron temperature for an Ar plasma with 5% of TRG at 5 and 100 mTorr. As mentioned above, the electron number densities (equal to the ion density assuming quasi-neutrality) required to compute the values of $n_{Ar^3P_2}$ were determined from the ion saturation current of a cylindrical Langmuir probe. For ZnO target, n_e in the center of the reactor a few cm above the target surface (~ 4 cm) was $1.25 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ at 5 mTorr and $6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ at 100 mTorr.

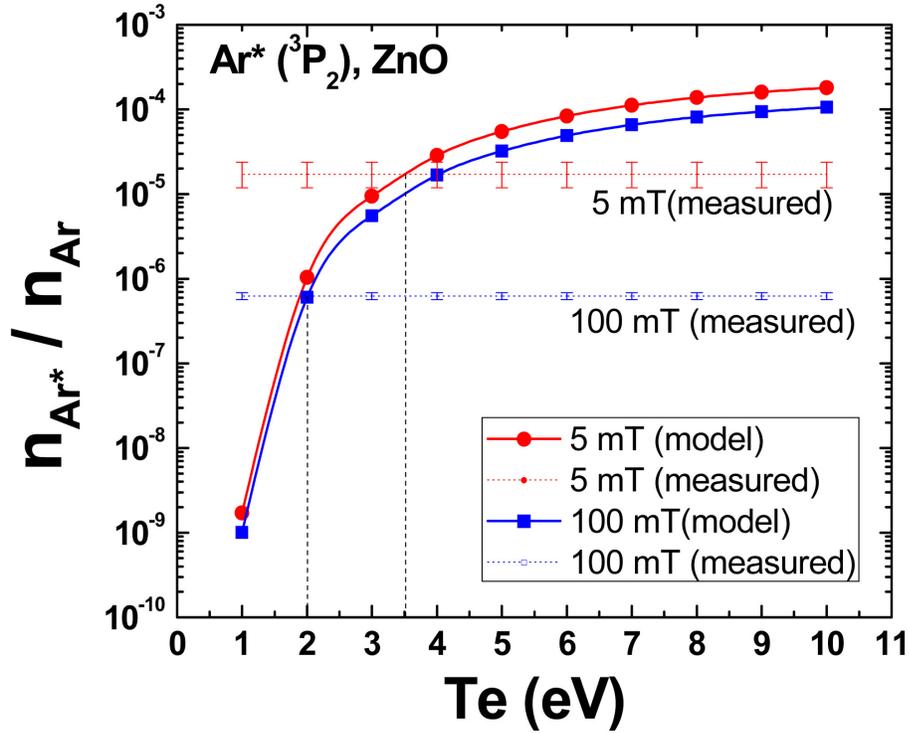


Fig. 7. Influence of the electron temperature on the Ar 3P_2 -to-ground state number density ratio calculated using Eq. (7). The predictions of the model are compared to those obtained by absorption spectroscopy measurements at 5 and 100 mTorr with a ZnO target. Both experimental and modeling data were obtained with 5% of TRG added to the Ar plasma.

As expected, the $n_{Ar^{3P_2}}/n_{Ar}$ number density ratio sharply increased with the electron temperature for both pressures due to the strong T_e -dependence of k_{exc} in Eq. (7). The values of $n_{Ar^{3P_2}}/n_{Ar}$ deduced from the optical absorption spectroscopy measurements for the same experimental conditions are also illustrated in Fig. 7 by two horizontal dashed lines. At 5 mTorr, the experimental data line intercept the curve for the model for $T_e = 3.5 \pm 0.3$ eV while at 100 mTorr this intersection occurs for $T_e = 2.0 \pm 0.1$ eV. Error bars on these T_e values were estimated from the uncertainties on the measured number densities of Ar 3P_2 atoms. The same procedure was applied for all experimental conditions investigated. The results are

shown in Fig. 8a. Over the whole range of pressures examined, similar values of T_e were obtained for the 3 targets, which confirm that the presence of sputtered atoms played only a minor role on the discharge kinetics.

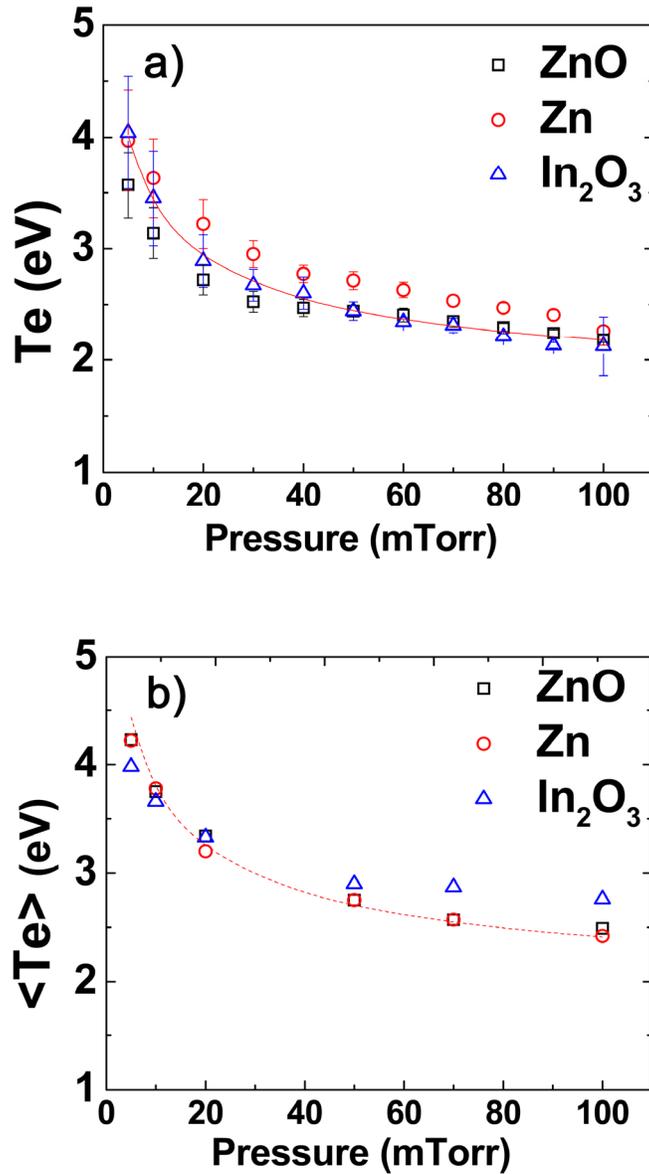


Fig. 8. Influence of pressure on the average electron temperature determined from the model and absorption spectroscopy measurements (Fig. 8a) and from the electron current of a Langmuir probe in the transition region (Fig. 8b). The results are shown for the three targets

examined and a self-bias voltage of -115 V. Both sets of data were obtained with 5% of TRG added to the Ar plasma.

In addition, the electron temperature decreased with increasing pressure, as expected for low-pressure plasmas in which charged particle losses are dominated by diffusion and recombination on the reactor walls. Moreover, the absolute values and pressure-dependence extracted from the model and absorption spectroscopy measurements were found to be in excellent agreement with the average electron temperatures determined in the center of the reactor from Langmuir probes using the electron current in the transition region (see Fig. 8b).

V. CONCLUSION

The objective of this work was to determine the number densities of Ar atoms in metastable (3P_2 , 3P_0) and resonant (3P_1 , 1P_1) states in rf magnetron sputtering plasmas discharges used for the deposition of indium-zinc-oxide thin films. Using the emission lines from an Ar spectral lamp, optical absorption spectroscopy measurements revealed that the density of Ar 3P_2 and 3P_0 was fairly independent of pressure in the 5 - 100 mTorr range of pressures studied. On the other hand, the density of Ar 3P_1 and 1P_1 first sharply increased with pressure and then reached a plateau above about 50 mTorr due to the trapping of the ultraviolet radiation from resonant states at high ground state number densities. Similar populations of Ar metastable and resonant atoms were observed near the vicinity of zinc, zinc oxide and indium oxide targets, suggesting that collisions between these levels and sputtered Zn, In, and O atoms played only a minor role on the discharge kinetics, at least over the range of experimental conditions investigated. Finally, the electron temperatures deduced from the

comparison of the experimental values of n_{Ar3P2}/n_{Ar} with those predicted by a zero-dimensional (volume-averaged) model using T_e as the only adjustable parameter were found to be in excellent agreement with the values obtained from the current-voltage characteristics of a Langmuir probe.

ACKNOWLEDGMENTS

The plasma reactor and diagnostics were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from Plasmionique, the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Fonds Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies are also acknowledged. The authors would like to thank Prof. Vincent M. Donnelly for providing the set of cross sections and the global model that were used in this work. Simon A. Bélanger and Jean-Sébastien Poirier are also acknowledged for their contributions to the development of the Matlab codes that were used for some of the data analysis.

REFERENCES

- ¹ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- ² T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **20**,S35-S44 (2005).
- ³ A.C.Mofor, A.S. Bakin, B. Postels, M. Suleiman, A. Elshaer and A. Waag, *Thin Solid Films* **516**, 1401 (2008).
- ⁴ K. Sivaramakrishnan and T. L. Alford, *Appl. Phys. Lett.***94**, 052104 (2009)
- ⁵ C.G. Granqvist, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **57**, 19 (1993).
- ⁶ I. Hamburg and C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).
- ⁷ V. Khranovskyy, G. R. Yazdi, G. Lashkarev, A. Ulyashin, and R. Yakimova, *Phys. Stat. Sol. A* **205**, 144 (2008).
- ⁸ G. P. Zhu, C. X. Xu, J. Zhu, C. G. Lv, and Y. P. Cui, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 051106 (2009).
- ⁹ H.N. Wanka, M.B. Schubert and E. Lotter, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42, 519 (1996).
- ¹⁰ Han-Ki Kim, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 652 (2008).
- ¹¹ B. Mitu, V. Marotta and S. Orlando, *Applied Surface Science* **252**, 4637 (2006).
- ¹² U. Betz, M. Olsson, J. Martly and M. Escola, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5751 (2006).
- ¹³ A. Donato, F. Della Corte, M. Gioffre, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, and G. Neri, *Thin Solid Films*, **517**,6184 (2009).
- ¹⁴ Z. P. Sun, L. Liu, L. Zhang and D. Z. Jia, *Nanotechnology* **17**,2266 (2006).
- ¹⁵ J. Wollenstein, J. A.Plaza, C.Cane, Y.Min, H.Bottner and H. L. Tuller, *Sensors and Actuators B* **93**, 350 (2003).

- ¹⁶ V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and Ian W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2963 (1994).
- ¹⁷ H. Deng, J.J. Russell, R.N. Lamb, and B. Jiang, *Thin Solid Films* **458**, 43 (2004).
- ¹⁸ V. Vaithianathan, B.-T. Lee and S.S. Kim, *Physica Status Solidi A* **201**, 2837 (2004).
- ¹⁹ D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- ²⁰ N. V. Joshy, J. Isaac, and M. K. Jayaraj, *J. Appl. Phys.* **103**, 123305 (2008).
- ²¹ K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **81**, 7764 (1997).
- ²² C.-W. Hsu, T.-C.Cheng, W.-H.Huang, J.-S.Wu, C.-C.Cheng, K.-W.Cheng, and S.-C.Huang, *Thin Solid Films* **518**, 1953 (2010).
- ²³ A Dagamseh, B Vet, F Tichelaar, P Sutta, M Zeman, *Thin Solid Films* 516, 7844 (2008).
- ²⁴ K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1213 (1998).
- ²⁵ S. Y. Hou, J. Kwo, R. K. Watts, J.Y. Cheng, and D. K. Fork, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1387 (1995).
- ²⁶ C. P. Chen, M. Y. Ke, C. C. Liu, Y. J. Chang, F. H. Yang, and J.J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 091107 (2007).
- ²⁷ C. Steinbruchel, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1960 (1989).
- ²⁸ A. Bogaerts, E. Bultinck, I. Kolev, L. Schwaederle, K. V. Aeken, G. Buyle, and D. Depla, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **42**, 194018 (2009).
- ²⁹ Y. Yamamura and M. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**, 1 (1995).
- ³⁰ J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1**, 239 (1977).
- ³¹ R. Kaltofen, T Sebalda and G Weise, *Thin Solid Films* **308–309**, 118 (1997).

- ³²C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **92**, 5084 (2002).
- ³³D. Leonhardt, C. R. Eddy, Jr., V. A. Shamamian, R. F. Fernsler and J. E. Butler, *J. Appl. Phys.* **83**, 2971(1998).
- ³⁴R. L. Smith, D. Serxner, and K. R. Hess, *Anal. Chem.* **61**, 1103 (1989).
- ³⁵M. K. Levy, D. Serxner, A. D. Angstadt, R. L. Smith and K. R. Hess, *Spectrochim. Acta B* **46**, 253 (1991).
- ³⁶E. W. Eckstein, J. W. Coburn, and E. Kay, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **17**, 129 (1975).
- ³⁷A. Ricard, D. Collobert and M. Moisan, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 1657 (1983).
- ³⁸K.E. Greenberg and G.A. Hebner, *J. Appl. Phys.* **73**, 8126 (1993).
- ³⁹Y. Li, Z. Chen and Y-K. Pu, *Plasma Process. Polym.* **2**, 581 (2005).
- ⁴⁰E. Castañós-Martínez and M. Moisan, *Spectrochimica Acta Part B* **65**, 199 (2010).
- ⁴¹J. Jonkers, M. Bakker and J.J.A.M. van der Mullen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1928 (1997).
- ⁴²Y. B. Golubovskii, V. A. Maiorov, R. V. Kozakov, S. Solyman, G. Stockhausen and C. Wilke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1963 (2001).
- ⁴³M. F. Dony, A. Ricard, J. P. Dauchot, M. Hecq and M. Wautelet, *Surface Coating Technology* **74-75**, 479 (1995).
- ⁴⁴M. F. Dony, A. Ricard, M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1890(1997).
- ⁴⁵T. Sato and T. Makabe *J. Appl. Phys.* **98**, 113304 (2005).
- ⁴⁶A. Ricard, C. Barbeau, A. Besner, J. Hubert, J. Margot-Chaker, M. Moisan and G. Sauvé, *Can. J. Phys.* **66**, 740 (1988).

- ⁴⁷ T. Czerwiecand and D. B. Graves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2827(2004).
- ⁴⁸ N Nafarizal, N Takadaand and K Sasaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 035206 (2008).
- ⁴⁹ V M Donnelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**,R217 (2004).
- ⁵⁰ L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford (unpublished).
- ⁵¹ J. E. Allen, R. L. Boyd, and P. Reynolds, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **70**, 297 (1957).
- ⁵² J. B. Boffard, M. E.Lagus, L. W. Anderson, and C. C. Lin, *Phys. Rev. A* **59**, 4079 (1999).
- ⁵³ A. Mitchell and M. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms* Cambridge University Press, Cambridge, 1977
- ⁵⁴Over the whole range of pressures investigated, spatially-resolved Langmuir probe measurements showed that the plasma extended all the way to the reactor walls (in both axial and radial directions). Therefore, the absorption length was taken as 32 cm, which is the diameter of our plasma deposition chamber.
- ⁵⁵ A. Ricard. ESCAMPIG 84. Seventh European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (papers in summary form only received), p 195-6, 1984.
- ⁵⁶ H. Naghshara, S. Sobhanian, S. Khorram and N.Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 025202 (2011).
- ⁵⁷G.A. Hebner and P.A. Miller, *J. Appl. Phys.* **87**, 8304 (2000).
- ⁵⁸ National Institute of Standards and Technology, available on line at:
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (2009).
- ⁵⁹M. A.Khakoo, P.Vandeventer, J. G. Childers, I.Kanik, C. J.Fontes, K.Bartschat, V.Zeman, D. H. Madison, S.Saxena, R.Srivastava, and A. D. Stauffer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 247 (2004).

- ⁶⁰ T. Holstein, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947).
- ⁶¹ T. Holstein, Phys. Rev. **83**, 1159 (1951).
- ⁶² K. Tachibana, Phys. Rev. A **34**, 1007 (1986).
- ⁶³ D. L. King, L. G. Piper and D. W. Setser J. Chem. Soc., Faraday Trans.2,**73**,177 (1977).
- ⁶⁴ M. Dickson, F. Qian, and J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 340 (1997).
- ⁶⁵ I. Kolev and A. Bogaerts, IEEE Trans. Plasma. Sci. **34**,886 (2006).
- ⁶⁶ I. Kolev and A. Bogaerts, A. Plasma Process.Polym.**3**, 127 (2006).
- ⁶⁷ I. Kolev and A. Bogaerts,J. Appl. Phys. **104**,093301 (2008).
- ⁶⁸M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, Phys. Rev. E **60**, 6016 (1999).

4. 3. Mesures des espèces pulvérisées

Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets

L. Maaloul¹ and L. Stafford¹

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7.

ABSTRACT

Langmuir probe and optical absorption spectroscopy measurements were used to determine the line-integrated electron density, electron temperature, and number density of Ar atoms in metastable 3P_2 and 3P_0 levels in a 5 mTorr, rf magnetron sputtering plasmas used for the deposition of ZnO-based thin films. While the average electron energy and density of Ar atoms in 3P_2 and 3P_0 excited states were fairly independent of self-bias voltage, the Ar 3P_2 -to-electron number density ratio decreased by approximately a factor of 5 when going from -115 V to -300 V. This decrease was correlated to an increase by about one order of magnitude of the number density of sputtered Zn atoms determined by absolute actinometry measurements on Zn I using either Ar or Xe as the actinometer gas. These results were also found to be in excellent agreement with the predictions of a global model accounting for Penning ionization of sputtered Zn particles. The importance of the latter reactions was further confirmed by plasma sampling mass spectrometry showing a double peak structure for Zn ions: a low-energy component ascribed to thermalized ions created in the gas phase (by direct electron impact and by Penning ionization) and a high-energy tail due to ions ejected from the target and reaching quasi-collisionlessly the substrate surface.

I. INTRODUCTION

In low-temperature, magnetron plasmas used for sputter-deposition of thin films and nanomaterials, positive ions accelerated in the nearly collisionless plasma sheath surrounding the target can release atoms from the surface provided the average ion energy is above the threshold energy required for sputtering.¹ The neutrals and ions ejected from the target are then transported and eventually thermalized by collisions with neutrals in the gas phase before reaching the substrate where film or nanomaterials deposition occurs.² A number of parameters can influence the micro and nanostructural properties of sputter-deposited materials, including the gas pressure, target-to-substrate distance, magnetic field configuration, and substrate temperature.³ While the growth temperature is directly linked to the adsorption, diffusion, germination, coalescence, and crystallization kinetics, the other parameters drive the evolution of the gas-phase properties and thus the nature and energy distribution of charged and neutral species impinging onto the substrate.

Many plasma diagnostic techniques such as Langmuir probes,⁴ optical absorption and emission spectroscopy,⁵ laser-induced fluorescence,⁶ and plasma sampling mass spectrometry⁷ have been used to characterize magnetron sputtering plasmas in conditions relevant for the growth of various metallic and dielectric coatings. As an example, Rossnagel and Hopwood⁸ have studied the role of sputtered Al particles on the properties of a low-pressure, direct-current, Ar plasma. Due to the much lower ionization potential of Al (5.97 eV) with respect to the one of Ar (15.76 eV), a significant reduction of the electron temperature was deduced from the analysis of the optical emission spectra. Other reports of electron cooling in presence of sputtered metallic particles were published for a wide variety of targets, including Ta⁹ and

Cu.¹⁰ As the concentration of metallic particles in the gas phase increases, the ionized metal flux also increases. In low-electron-density plasmas, the metallic ion fraction is usually a few percent while under high-density conditions ion fractions in excess of 80% have been reported.^{11,12} In the high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) reactors for which the electron densities, sputtering yields and thus the metallic ion densities can be extremely high, the plasma can also be operated in a so-called “gasless regime” which opens many new opportunities, including ultraclean metallization, coatings in space, and propulsion applications.^{13,14}

While many authors have studied the role of sputtered particles during magnetron sputtering of simple metallic targets such as Al, Ta, and Cu, much less efforts have been devoted to the characterization of the gas phase in presence of complex, multicomponent targets such as In₂O₃-, Ga₂O₃-, SnO₂-, and ZnO-based alloys. Because of their high carrier concentrations and high optical transmittance in the visible and near infrared, these transparent conducting oxides have become very attractive for many micro and nanoscale device applications,^{15,16} including flexible electronics,^{17,18} optoelectronics,¹⁹ solar cells,^{20,21} and sensors.²² During magnetron sputtering of an indium tin oxide target in a low-pressure, Ar plasma, Plagemann *et al.*²³ have measured the ion energy distribution function of energetic ions (Ar, In, Sn, and O) near the substrate surface using a combination of quadrupole mass spectrometry and electrostatic energy analyzer. The intensities of In and Sn ions were shown to increase with injected power and pressure; a feature that was qualitatively explained by Penning ionization of sputtered metal atoms. The use of rf electromagnetic fields was further found to yield higher mean ion energies and larger distribution widths than dc discharges. As for the average electron energy, Nisha *et al.*²⁴ have reported *significant electron cooling* as in

conventional sputtering of Al, Cu, and Ta. On the other hand, for a ZnO target, Joshy *et al.*²⁵ have observed *an increase of the electron temperature* as the bias power, and thus as the amount of sputtered particles in the gas phase, increases. In our recent measurements of the electron energy probability function (EPPF) by Langmuir probes and Trace-Rare-Gas Optical Emission Spectroscopy (TRG-OES) in conditions suitable for sputter-deposition of ZnO and In₂O₃ thin films,²⁶ *no change in the EPPF* across a wide range of pressures (5-100 mTorr) was observed. In addition, analysis of the populations of Ar atoms in metastable and resonant states have shown comparable number densities for Zn, ZnO, and In₂O₃ targets, suggesting that sputtered Zn, In and O atoms played only a minor role on the gas-phase kinetics, at least in the range of experimental conditions studied.²⁷ Therefore, in spite of the enormous progress in the growth of thin films and nanomaterials by magnetron sputtering, particularly with metallic targets,²⁸ the role of sputtered particles on the plasma kinetics still require more work, more specifically for complex targets such as multicomponent oxides. In this work, a combination of Langmuir probes, optical absorption spectroscopy, plasma sampling mass spectrometry, and actinometry measurements is used to measure the sputtered neutrals and ions and investigate their roles on the plasma properties during magnetron sputtering of Zn and ZnO thin films.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The rf magnetron sputtering plasma reactor was described in details in a previous publication.²⁷ In the present study, however, a stainless steel plate was installed at 16 cm from the magnetron surface to limit the plasma expansion in the axial direction and to accommodate a plasma sampling mass spectrometer (PSMS) (see Fig. 1). The discharge was sustained in

pure Ar at a pressure of 5 mTorr using either Zn or ZnO as the sputtering target (Kurt J. Lesker). The self-bias voltage resulting from the 13.56 MHz electric field applied to the magnetron apparatus (provided by Plasmionique, Canada) was varied between -115 V and -300 V by adjusting the absorbed (i.e., incident minus reflected) rf power. The positive ion number density (and thus the electron density assuming quasi-neutrality) and the average electron energy were obtained from the current-voltage characteristics of a rf-compensated, cylindrical Langmuir probe (Impedans). The number density of Ar atoms in 3P_2 and 3P_0 metastable states was measured by optical absorption spectroscopy using the Ar I emission lines from a spectral lamp (see ref. [27] for more details). The absolute number density of sputtered Zn atoms was determined by actinometry on Zn I (see energy levels and selected optical transitions on Fig. 2) using either Ar or Xe as the actinometer gas.

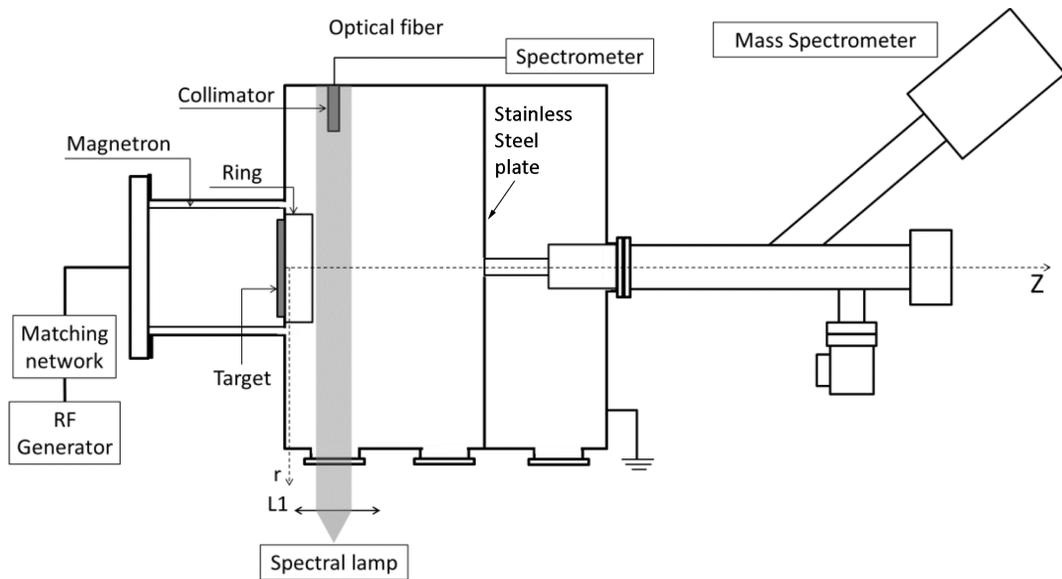


Fig. 1. Schematic of the magnetron sputtering plasma apparatus used in the present work. With respect to the one used previously,^{26,27} a metallic plate was installed at 16 cm from the target to limit the plasma expansion in the axial direction and to accommodate a plasma sampling mass spectrometer.

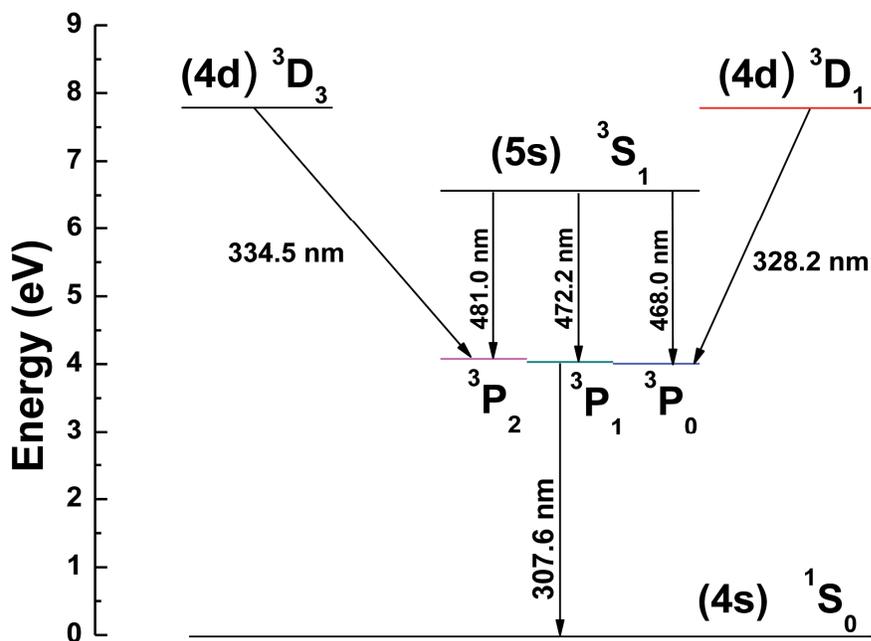


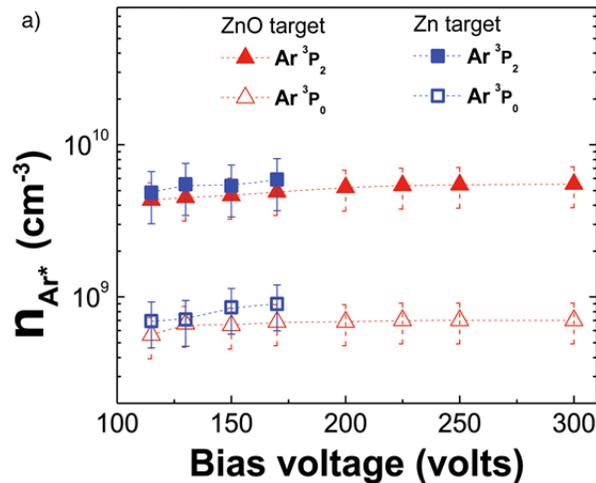
Fig. 2. (Color online) Diagram of Zn energy levels along with selected optical transitions.

For these experiments, trace amounts (5%) of a rare gas mixture (40% Ne, 20% Ar, 20% Kr and 20% Xe) were injected in the nominally pure Ar plasma. Plasma emission was collected across the 200-900 nm wavelength range with two optical fibres placed inside the reactor and connected to ex-situ Dual-channel Avantes spectrometers (one covering 200-700 nm with a spectral resolution of about 0.4 nm and the other one covering 700-900 nm with a spectral resolution of 0.2 nm) using vacuum feedthroughs. Both spectrometers were corrected for the optical response of the monochromator and charged-coupled device detector. As described below, the actinometry constant was determined using the set of cross sections reported in refs.^{29,30} The relative number density of positive ions at 16 cm from the sputtering target was analyzed using a PSMS commercialized by Hiden Analytical Ltd (EQP300). For all measurements, the collecting surface of the spectrometer was maintained at floating potential. For the analysis of Zn ions, the mass-to-charge (M/z) ratio was set to the value of the principal

isotope at 64 a.m.u. and the ion energy distribution functions (IEDFs) was obtained by varying the potential between the two plates of the electrostatic sector analyzer. For Ar ions, to prevent misanalyses due to possible saturation of the strong signals at a $M/z=40$ a.m.u., the much less intense $M/z=41$ a.m.u. signal was monitored.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3a shows the influence of the self-bias voltage on the number density of Ar atoms in the 3P_2 and 3P_0 metastable states at 4 cm from the Zn and ZnO targets. Over the -115 to -300V range of self-bias voltages investigated, the number density of metastable Ar atoms was comparable within uncertainties for the two targets. It remained fairly constant in the $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ range for Ar 3P_2 and $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ range for Ar 3P_0 . These values are of the same order of magnitude than those reported by other authors in magnetron sputtering reactors.³¹ The 3P_2 -to- 3P_0 number density ratio is about 6 ± 1 , which is consistent with the ratio for the rates of electron-impact excitation into the 3P_2 and 3P_0 states



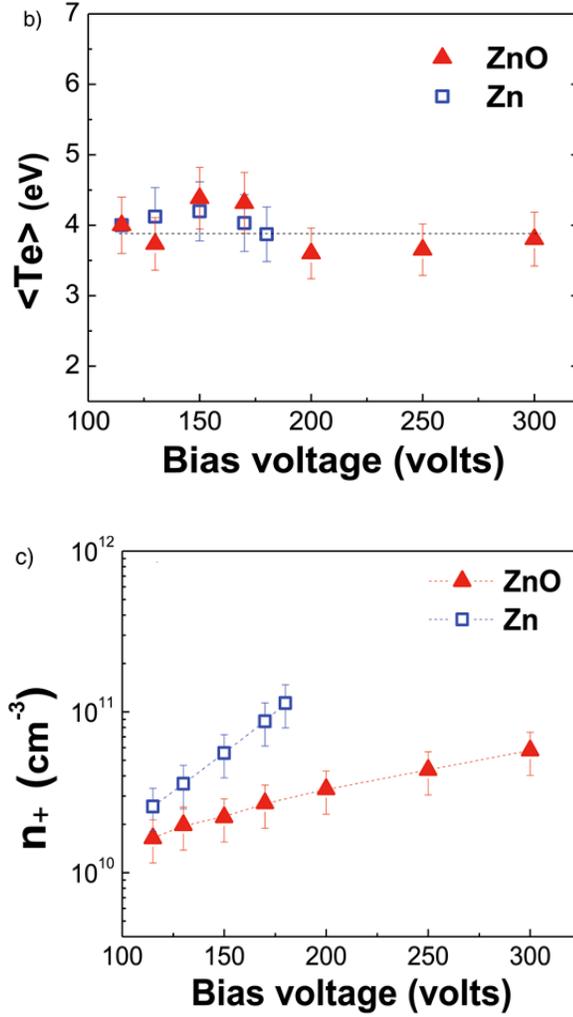


Fig. 3. (Color online) Influence of the self-bias voltage on (a) the number densities of Ar metastable (3P_2 , 3P_0) atoms, (b) the line-averaged electron temperature, and (c) the line-averaged number density of positive ions. All results were obtained at 4 cm from either a Zn or ZnO target. The pressure was set to 5 mTorr.

(7 ± 1 in the 2-5 eV range of electron temperatures).³² The influence of the self-bias voltage on the line-averaged electron temperature, $\langle T_e \rangle$, at 4 cm for the Zn and ZnO targets is shown in Fig. 3b. Here, the mean electron energy $\langle u_e \rangle$ integrated over the electron energy distribution function was first determined at each radial position and then a simple averaging procedure over the discharge radius was performed to obtain the line-averaged electron energy, $\langle \overline{u_e} \rangle$,

and thus the line-averaged electron temperature from $\overline{\langle u_e \rangle} = 3/2 \overline{\langle T_e \rangle}$. This simple averaging method was used to obtain a line-averaged electron temperature consistent with (i) the line-integrated number densities of Ar atoms in 3P_2 and 3P_0 states obtained from optical absorption spectroscopy measurements and (ii) the line-integrated number density of Zn atoms obtained from actinometry (see below). In this study, $\overline{\langle T_e \rangle}$ was about 4 eV and remained fairly constant over the range of self-bias voltages examined. This result is in sharp contrast with the results of Nisha *et al.*²⁴ for an indium tin oxide target and Joshy *et al.*²⁵ for a ZnO target. Despite the lower ionization potential of Zn atoms (9.4 eV) with respect to the one of Ar (15.76 eV), the well-known electron cooling effect in the presence of sputtered metallic particles in the gas phase was not observed. On the other hand, as shown in Fig. 3c, the line-averaged positive ion number density increased with the self-bias voltage for both Zn and ZnO targets. The increase observed for the Zn target was more prominent, going from about 2.5×10^{10} to 10^{11} cm⁻³ as the bias voltage increased from -115 to -170 V. In the case of ZnO, the positive ion number density also increased by a factor 4 from 1.5×10^{10} to 6×10^{10} cm⁻³ but across a wider range of self-bias voltages (-115 to -300 V). Since both the line-averaged electron temperature and the injected power were comparable for both targets and that possible ionization by secondary electrons emitted from the surface can reasonably be discarded in high-frequency discharges (secondary electrons are trapped in the rapidly oscillating electric field),³³ there is no reason to believe that there would be a more efficient ionization of Ar atoms by electron-impact reactions with a Zn than with a ZnO target. The difference in the positive ion number densities measured by Langmuir probes therefore seems to result from a more important metallic ion fraction with the Zn than with the ZnO target. We will come back on this point later on.

The Zn atomic concentration was determined by actinometry on Zn I using either Ar or Xe as the actinometer gas. For Ar, the $3p^54p (^1S_0)$ -to- $3p^54s (^1P_1)$ transition (LS coupling) at 750.4 nm was used while for Xe it was the $5p^56p (^1S_0)$ -to- $5p^56s (^1P_1)$ transition at 823.2 nm.

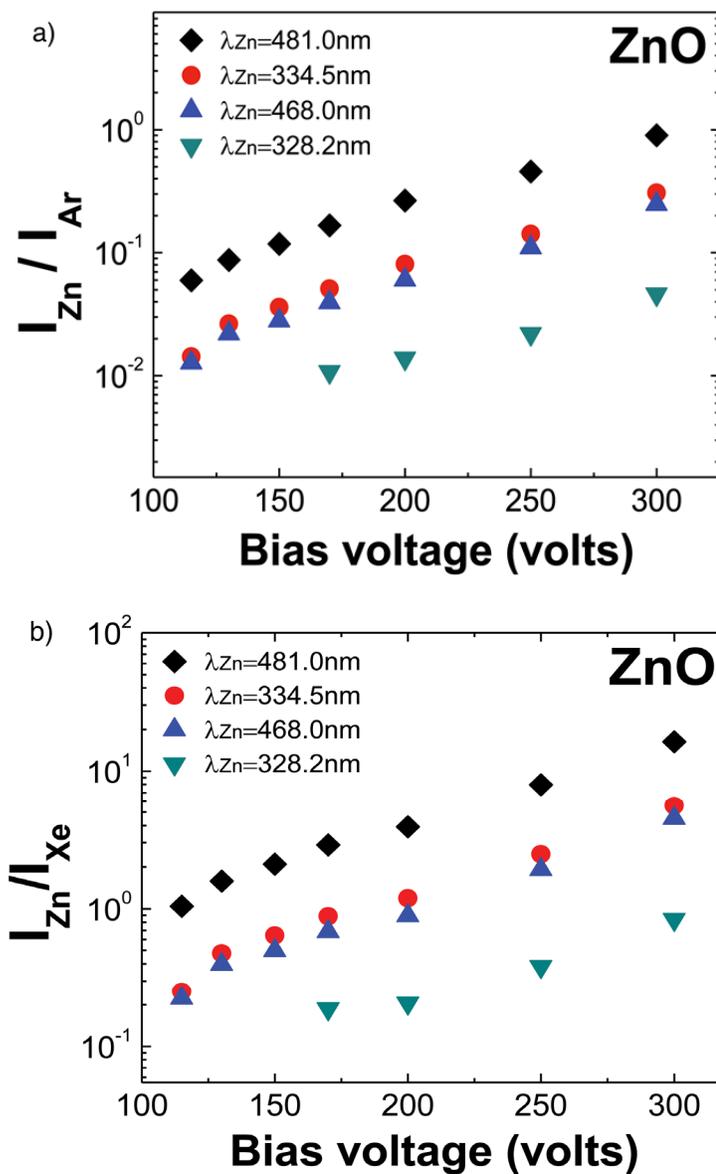


Fig. 4. (Color online) Influence of the self-bias voltage on the Zn-to-Ar (Fig. 4a) and Zn-to-Xe (Fig. 4b) line intensity ratios for various Zn I emission lines. The conditions are the same than in Fig. 3.

Figure 4 compares the Zn-to-Ar, I_{Zn}/I_{Ar} , and Zn-to-Xe, I_{Zn}/I_{Xe} , line-intensity ratios for various Zn I emission lines measured at 4 cm from the ZnO target. For all Zn I transitions investigated, the ratio increased similarly with increasing self-bias voltage, suggesting that all emitting states are populated by the same mechanism throughout the whole range of experimental conditions investigated. Assuming that for all Zn I, Ar I, and Xe I transitions monitored the upper level states are created by electron-impact on the ground state of Zn, Ar, and Xe (a reasonable assumption over the range of electron temperatures and density of Zn, Ar, and Xe atoms in metastable states, see, for example, the set of cross sections for direct and stepwise electron-impact excitation of Ar atoms reported in ref. 30) and are lost by spontaneous emission, I_{Zn}/I_{Ar} and I_{Zn}/I_{Xe} can be written as

$$\frac{I_{Zn}}{I_{Ar}} = \frac{f(\lambda_{Zn}) B_{Zn} k_{Zn}^{exc} n_{Zn}}{f(\lambda_{Ar}) B_{Ar} k_{Ar}^{exc} n_{Ar}} \quad (1)$$

$$\frac{I_{Zn}}{I_{Xe}} = \frac{f(\lambda_{Zn}) B_{Zn} k_{Zn}^{exc} n_{Zn}}{f(\lambda_{Xe}) B_{Xe} k_{Xe}^{exc} n_{Xe}} \quad (2)$$

where $f(\lambda_i)$ is the optical response of the monochromator and detector at wavelength λ_i , B_i is the branching ratio of the emitting Zn I, Ar I, or Xe I states, k_i is the excitation rate by electron-impact on the ground state, and n_i the number density of ground state Zn I, Ar I or Xe I atoms. In Eq. (1) and (2), the partial pressures of Zn, Ar, and Xe was assumed low enough such that radiation trapping effects could be discarded. While complete sets of cross sections on the electron-impact excitation of Ar and Xe are readily available in literature (see, for example, the review by Donnelly *et al.*³⁰), the results are scarce for electron-impact collisions with Zn atoms. In this context, the cross section as a function of electron energy obtained by Zatsarinny and Bartschat²⁹ using a B-spline R-Matrix (close coupling) approach were used to

calculate the rate for the electron-impact excitation of the Zn $4s5p$ (3S_1) level from the ground state $4s^2$ (1S_0). The corresponding Zn-to-Ar and Zn-to-Xe rate constant ratios are plotted in Fig. 5 as a function of electron temperature (assuming a Maxwellian EEPF). Due to the much lower energy threshold for electron-impact excitation of the Zn 3S_1 (6.68 eV) than the Ar 1S_0 (13.48 eV) and Xe 1S_0 (9.94 eV), both ratios decreased with increasing electron temperature. For $T_e=4$ eV, $k_{Zn}^{exc}/k_{Ar}^{exc}=21.3$ and $k_{Zn}^{exc}/k_{Xe}^{exc}=8.1$. For the Ar I emission line at 750.4 nm, $B_{Ar}=0.995$,³⁴ while for the Xe

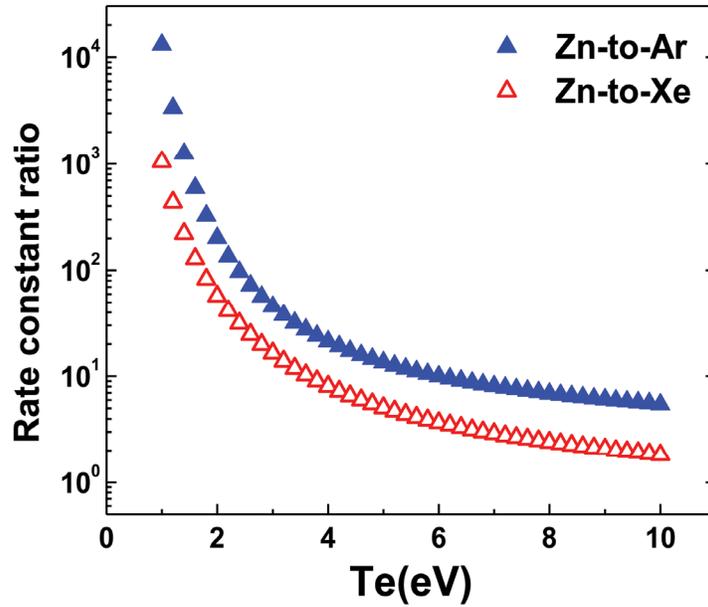


Fig. 5. (Color online) Influence of the electron temperature on the Zn-to-Ar and Zn-to-Xe excitation rates ratios. For Zn, the cross sections for the electron-impact excitation of the $4s5p$ (3S_1) level from the ground state $4s^2$ (1S_0) were used to calculate k_{Zn} . For Ar and Xe, the cross sections used in the calculations of k_{Ar} and k_{Xe} were those for the electron-impact excitation of the Ar $3p^5 4p$ (1S_0) and Xe $5p^5 6p$ (1S_0) from the ground state Ar $3p^6$ (1S_0) and Xe $5p^6$ (1S_0) atoms.

I line at 823.2 nm, $B_{Xe}=0.7$.³⁵ The probabilities for spontaneous emission from most of the Zn I levels being unknown, the branching ratios from the excited Zn 3S_1 state (see Fig. 2) were roughly estimated from the set of emission lines at 481.0, 472.2, and 468.0 nm. For example, for the Zn 3S_1 -to- 3P_2 transition, the branching ratio was calculated according to $B_{Zn} = I_{Zn}(\lambda=481.0 \text{ nm}) / (I_{Zn}(\lambda=481.0 \text{ nm}) + I_{Zn}(\lambda=472.2 \text{ nm}) + I_{Zn}(\lambda=468.0 \text{ nm})) = 0.52 \pm 0.02$. From these values, the number density of Zn atoms was calculated using Eqs. (1) and (2). The results are shown in Fig. 6 as a function of the self-bias voltage for both Zn and ZnO targets. As expected, n_{Zn} strongly increased with the self-bias voltage,

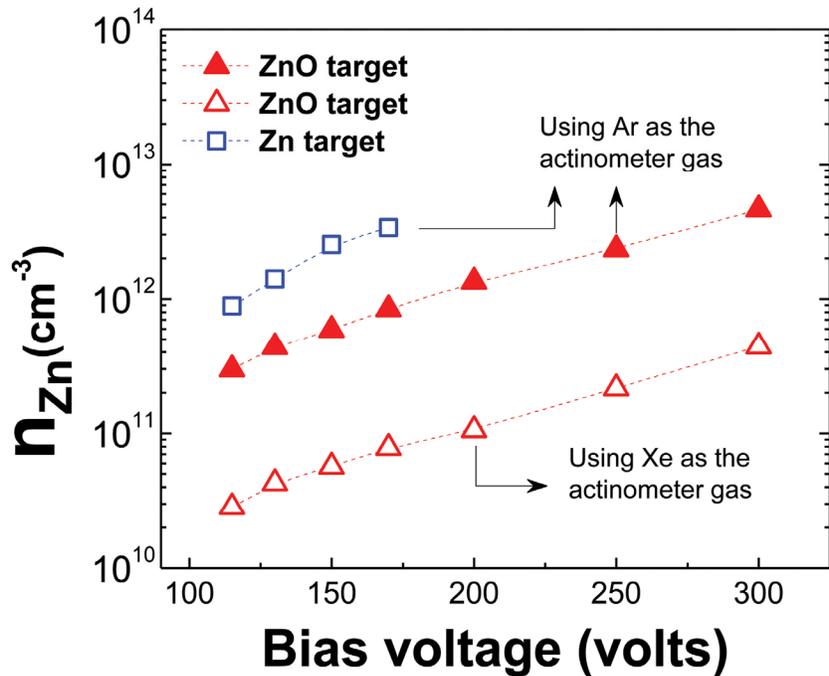


Fig. 6. (Color online) Influence of the self-bias voltage on the Zn number density obtained by actinometry on Zn I using either Ar or Xe as the actinometer gas. The conditions are the same than in Fig. 3.

going from mid 10^{11} to mid 10^{12} cm^{-3} between -115 V and -300 V. As expected, n_{Zn} was larger for Zn than for ZnO at a given bias voltage (i.e. at a given average energy of the ions impinging onto the target) due to the higher sputtering yields of Zn than ZnO. These number

densities are comparable to those reported by Britun *et al.*³⁶ for a Ti target in a direct-current, magnetron sputtering, Ar plasma. In addition, both actinometer gases yielded comparable trends although the absolute number densities differed by about one order of magnitude. This difference could result from radiation trapping of the Ar $2p_1$ -to- $1s_2$ (Paschen notation) transition at 750.4 nm since Ar is the main plasma gas in the present experiments. We have estimated the escape factor of this Ar I emission line using the empirical formula reported by Boffard *et al.*³⁷ for Doppler-broadened lines. For a gas temperature of 300 K, an absorption length of 32 cm, and an estimated number density of Ar $1s_2$ of $\sim 10^8$ cm⁻³ (see ref. [27]), we obtain an escape factor of about 0.98, which is consistent with an optically thin medium (no radiation trapping). Therefore, the difference between the results provided by the two actinometers can probably be attributed to the relatively small Xe emission intensities with respect to those from Ar and to the rather large uncertainties of our set of branching ratios and electron-impact excitation cross sections.

To better illustrate the role of sputtered particles on the plasma kinetics, the Ar 3P_2 -to-electron number density ratio determined by absorption and Langmuir probe studies was plotted versus the number density of Zn atoms obtained by actinometry on Zn I using Ar as the actinometer. Here, the number density of Ar 3P_2 metastable atoms was normalized to the electron density to account for the increase in the densities of charged particles at higher discharge powers (and thus higher self-bias voltages). The results are shown in Fig. 7.

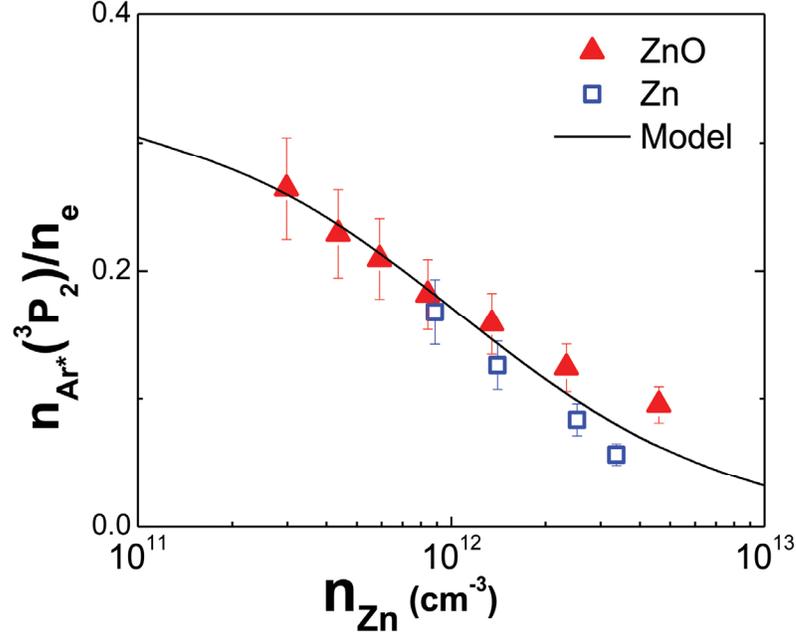


Fig. 7. (Color online) Variation of the Ar^3P_2 -to-electron number density ratio with the number density of Zn atoms obtained by actinometry on Zn I using Ar the actinometer gas. The data were also fitted with a function $a/(b+c n_{\text{Zn}})$, where $a=6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $b=1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, and $c=1.7 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (see text for more details).

For both Zn and ZnO targets, the ratio followed the same trend and the data even overlapped in the region of comparable Zn number densities. Over the whole range of experimental conditions investigated, this ratio decreased by approximately a factor of 5 as the Zn number density increased by about one order of magnitude. These results were correlated to the predictions of a simple model based on the resolution of the particle balance equation of Ar^3P_2 atoms. In this model, the Ar^3P_2 -to-electron number density ratio is given by²⁷

$$\frac{n_{\text{Ar}^3\text{P}_2}}{n_e} = \frac{k_{\text{exc}}(T_e) n_{\text{Ar}}}{(D_{\text{eff}}/\Lambda^2) + \sum_i k_{e,i} n_e + \sum_j k_{q,j} n_j} \quad (3)$$

where k_{exc} is the electron-impact excitation rate of the Ar 3P_2 state (a function of the electron temperature), (D_{eff}/Λ^2) represents the losses by diffusion and desexcitation on the reactor walls, the sum over i accounts for losses by collisions with electrons and ions, and the sum over j accounts for losses by quenching on all neutral species, including the Penning ionization reaction $Ar\ ^3P_2 + Zn \rightarrow Ar + Zn^+ + e$. Since the pressure was kept constant throughout this study (n_{Ar} and D_{eff}/Λ^2 are constant), the electron temperature was also constant ($k_{exc}(T_e)$ is constant), and the quenching loss rates on charged particles are much smaller than the quenching loss rates on neutrals in low-density plasmas, (low 10^{10} up to 10^{11} cm^{-3} , see Fig. 3c), the only parameter that varies significantly in Eq. (3) is the number density of Zn in the sum over j . The complete set of data presented in Fig. 7 was therefore fitted with a function $a/(b+c n_{Zn})$, where a , b , and c are fitting parameters. An excellent fit was obtained, which confirms that Penning ionization of sputtered particles is playing an important role in the range of experimental conditions investigated. The reaction rate for the Penning ionization of Zn atoms (related to c) was $k_{Zn}=1.7 \times 10^{-7}$ cm^3/s , which is higher than the one generally reported by other authors.³⁸ For example, Riseberg *et al.*³⁹ measured a cross section for Penning ionization of Zn of 5.28×10^{-15} cm^2 in the pulsed afterglow of an Ar discharge, which yields $k_{Zn}=2 \times 10^{-10}$ cm^3/s . As for $k_{exc}n_{Ar}$ (related to a), it was 6×10^4 s^{-1} , which is consistent with the value expected for $T_e=4eV$ ($k_{exc}=4 \times 10^{-10}$ cm^3/s) and a pressure of 5 mTorr ($n_{Ar}=1.6 \times 10^{14}$ cm^{-3}).⁴⁰

The importance of Penning ionization reactions on the plasma kinetics during magnetron sputtering of Zn and ZnO targets demonstrated above is in good agreement with the predictions of the simple discharge model for the ionization of sputtered metals proposed by Hopwood and Qian.⁴¹ Indeed, the authors have shown that in plasmas characterized by

relatively low densities of charged particles, Penning reactions are the dominant mechanism for the ionization of sputtered particles, as experimentally determined by Coburn and Kay.⁴² On the other hand, in high-density plasmas such as those obtained in HIPIMS reactors, electron quenching reactions ($\sim 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}/\text{s}$ for electron temperatures in the 1.3-1.8 eV range)⁴³ significantly decrease the density of Ar metastable atoms (see Eq. (3)) such that electron-impact reactions become the dominant metal ionization route.

The formation of Zn ions by Penning ionization of Zn particles sputtered from the Zn and ZnO targets was further confirmed by plasma sampling mass spectrometry. Typical ion energy distribution functions (IEDFs) of Ar ($M/z=41$ a.m.u.) and Zn ($M/z=64$ a.m.u.) measured at 16 cm from the magnetron surface are shown in Fig. 8 for a ZnO target with a self-bias voltage of -200V. As expected, the IEDFs exhibited a multimodal shape. The low-energy peak centered around 22 eV can be attributed to positive ions thermalized in the gas phase and accelerated in the nearly collisionless plasma sheath surrounding the surface of the mass spectrometer (at floating potential). The corresponding average ion energy should thus be given by the difference in plasma V_p and floating V_f potentials ($V_p - V_f$), which is in good agreement with the values obtained by Langmuir probe ($V_p - V_f = 21 \text{ eV}$). For Ar, smaller peaks on each side of the most dominant one could also be observed; a feature that can probably be ascribed to fluctuations of the plasma potential in the rf field.⁴⁴ In the case of Zn ions, in addition to the low-energy peak centered at 22 eV, a high-energy component with a peak at 33 eV and a higher energy tail could also be detected. This represents the ions sputtered from the target and reaching the mass spectrometer before being completely thermalized by collisions with neutrals in the gas phase. At higher pressure where the mean free path for ion-neutral collisions becomes smaller than the target-to-mass spectrometer distance, the Zn^+ signal

showed, as expected, only a low-energy peak centered on the sheath potential (not shown). Similar features were reported by other authors for various targets (see, for example, refs. 23, 45 and 46).

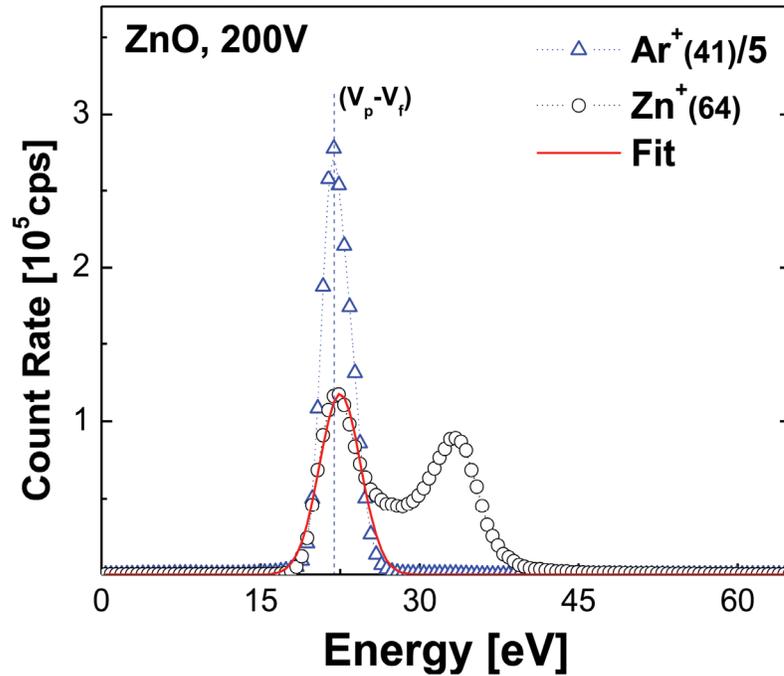


Fig. 8. (Color online) Typical ion energy distribution functions of Ar^+ ($M/z=41$ a.m.u.) and Zn^+ ($M/z=64$ a.m.u.) obtained from energy-resolved plasma sampling mass spectrometry at 16 cm from a ZnO target. The pressure was set to 5 mTorr and the self-bias voltage to -200 V. The dashed line represents the value of the sheath potential ($V_p - V_f$) obtained from Langmuir probe measurements. To estimate the contribution of low-energy ions to the total Zn ion population, the low-energy region was fitted with a simple Gaussian function.

In order to estimate the respective contributions of Penning ionization of sputtered particles versus ions ejected from the target and reaching nearly collisionlessly the mass spectrometer, the lower-energy portion of the IEDF of Zn ions was fitted with a simple Gaussian function, an example of which is shown in Fig. 8 (continuous line). The ratio of this Zn ions population to the total Ar ions population (integration of the IEDF over all ion

energies) is shown in Fig. 9 as a function of self-bias voltage. This ratio increased by about two orders of magnitude as the self-bias voltage increased from -115 to -300 V. This result is consistent with the more important role of Penning ionization reactions evidenced above at higher self-bias voltages, i.e. at higher number density of Zn atoms. The concentration fraction of high-energy Zn ions (ratio of the high-energy portion-to-the total Zn ions population) is also shown in Fig. 9. As the self-bias voltage increases, i.e. as average energy of the ions impinging onto the target increases, the concentration fraction of high-energy Zn ions increased only slightly which suggests that the number of Zn atoms sputtered in the gas phase and leading to Zn^+ by Penning ionization reactions increases similarly than the number density of Zn^+ directly ejected from the target surface. Moreover, in the range of experimental conditions investigated, the concentration fractions of low- and high-energy Zn ions were comparables (~ 0.5).

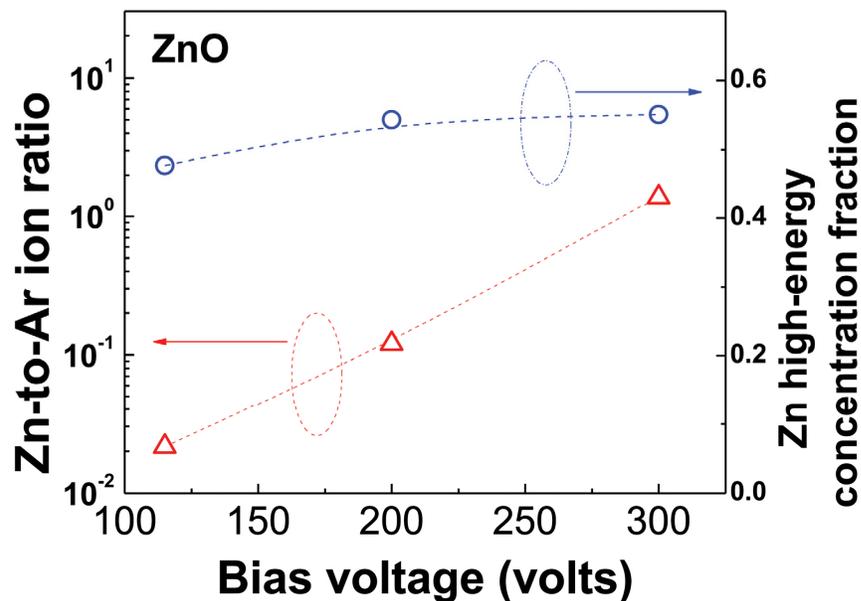


Fig. 9. (Color online) Influence of the self-bias voltage in a 5 mTorr, Ar plasma on the Zn^+ ($M/z=64$ a.m.u.)-to- Ar^+ ($M/z=41$ a.m.u.) mass spectrometry signal ratio for a ZnO target.

For Zn signal was calculated using the thermalized ions only (low-energy peak, see example on Fig. 8) while for Ar the ion energy distribution function was integrated over all ion energies. The concentration fraction of high-energy Zn ions is also shown for comparison.

IV. CONCLUSION

In summary, the role of sputtered particles on the properties of rf magnetron sputtering discharges used for the deposition of ZnO-based materials was investigated using a combination of optical (absorption and emission spectroscopy) and electrical (Langmuir probe) plasma diagnostics. The Ar³P₂-to-electron number density ratio was shown to decrease with increasing number density of sputtered Zn atoms measured by actinometry on Zn I using either Ar or Xe as the actinometer gas. This feature was found to be consistent with the predictions of a simple rate balance model accounting for Penning ionization processes. Based on this model, a reaction rate of $1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ was obtained for the Penning ionization of Zn atoms. The formation of Zn ions by energy transfer reactions with Ar³P₂ atoms was further confirmed by plasma sampling mass spectrometry measurements. Based on these measurements, it was concluded that as the self-bias voltage increases, i.e. as the average energy of the ions impinging onto the target surface increases, the number density of Zn atoms sputtered in the gas phase and leading to Zn⁺ increased similarly than the number density of Zn⁺ directly ejected from the Zn or ZnO surface.

ACKNOWLEDGMENTS

The plasma reactor and diagnostics used in the present work were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial

supports from Plasmionique, the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Fonds de Recherche Québécois - Nature et Technologies (FRQNT) are also acknowledged.

REFERENCES

- ¹C. Steinbrüchel, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1960 (1989).
- ²J. A. Valles-Abarca and A. Gras-Marti, *J. Appl. Phys.* **55**, 1370 (1984).
- ³J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666 (1974).
- ⁴D. J. Field, S. K. Dew, and R. E. Burrell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 2032 (2002).
- ⁵M. F. Dony, A. Ricard, M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1890 (1997).
- ⁶K. Shibagaki, N. Nafarizal, and K. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **98**, 043310 (2005).
- ⁷R. Snyders, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot and M. Hecq, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, 618 (2000).
- ⁸S. M. Rossnagel and J. Hopwood, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 151 (1989).
- ⁹J. Alami, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch and U. Helmersson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 525 (2005).
- ¹⁰J. E. Foster, A. E. Wendt, W. Wang, and J. H. Booske, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2198 (1998).
- ¹¹S. M. Rossnagel and J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3285 (1993).
- ¹²K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1533 (2000).

- ¹³J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 030801 (2012).
- ¹⁴J. Andersson and A. Anders, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221503 (2008).
- ¹⁵C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer-Verla Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2010).
- ¹⁶Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- ¹⁷A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A.Kamiya, and T. Endo, *Thin Solid Films* **496**, 112 (2006).
- ¹⁸P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1117 (2003).
- ¹⁹E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, L. Pereira, and R. Martins, *Thin Solid Films* **487**, 205 (2005).
- ²⁰K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmoband and H. Siegbahn, *J. Photoch. Photobio. A* **148**, 57 (2002).
- ²¹N. O. V. Plank, M. E. Welland, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *Thin Solid Films* **516**, 7218 (2008).
- ²²Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654 (2004).
- ²³A. Plagemann, K. Ellemer, and K. Wiesemann, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 1341 (2007).
- ²⁴M. Nisha, K. J. Saji, R. S. Ajimsha, N. V. Joshy, and M. K. Jayaraj, *J. Appl. Phys.* **99**, 033304 (2006).

- ²⁵N. V. Joshy, J. Isaac, and M. K. Jayaraj, *J. Appl. Phys.* **103**, 123305 (2008).
- ²⁶L. Maaloul, R.K. Gangwar, S. Morel, and L. Stafford (unpublished).
- ²⁷L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 021301 (2012).
- ²⁸J. G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 043001 (2009).
- ²⁹O. Zatsarinny and K. Bartschat, *Phys. Rev. A* **71**, 022716 (2005).
- ³⁰V.M. Donnelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
- ³¹M. F. Dony, A. Ricard, M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1890 (1997).
- ³²M. A. Khakoo, P. Vandeventer, J. G. Childers, I. Kanik, C. J. Fontes, K. Bartschat, V. Zeman, D. H. Madison, S. Saxena, R. Srivastava, and A. D. Stauffer, *J. Phys. B At. Mol. Opt.* **37**, 247 (2004).
- ³³D.W. Liu, F. Iza, M.G. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 031501 (2009).
- ³⁴Y.-K. Lee, S.-Y. Moon, S.-J. Oh, and C.-W. Chung, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 285203 (2011).
- ³⁵H. Horiguchi, R. S. F. Chang, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **75**, 1207 (1981).
- ³⁶N. Britun, M. Gaillard, L. Schwaederlé, Y. M. Kim and J. G. Han, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 790 (2006).
- ³⁷J. B. Boffard, R. O. Jung, Chun C. Lin, and A. E. Wendt, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 035017 (2009).
- ³⁸A. Bogaerts and R. Gijbels, *J. Appl. Phys.* **79**, 1279 (1996).
- ³⁹L. A. Riseberg, W. F. Parks, and L. D. Scheerer, *Phys. Rev. A* **8**, 1962 (1973).
- ⁴⁰M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Phys. Rev. E* **60**, 6016 (1999).

- ⁴¹J. Hopwood and F. Qian, *J. Appl. Phys.* **78**, 758 (1995).
- ⁴²J. W. Coburn and E. Kay, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 435 (1971).
- ⁴³V. A. Ivanov and I. V. Makasyuk, *Opt. Sp.* **69**, 308 (1990).
- ⁴⁴D. Lee, Y-H. Ting, L. Oksuz, and N. Hershkowitz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 873 (2006).
- ⁴⁵S. Kadlec, C. Quaeys, G. Knuyt, L. Stals, *Surf. Coat. Tech.* **89**, 177 (1997).
- ⁴⁶M. Mišina, L. R. Shaginyan, M. Maček and P. Panjan, *Surf. Coat. Tech.* **142–144**, 348 (2001).

4. 4. Transport des espèces pulvérisées

4. 4. 1. Introduction

Dans l'article précédent, nous avons attribué la population d'ions hautement énergétiques mesurés par spectrométrie de masse à l'éjection d'ions positifs de la cible au cours de la pulvérisation RF magnétron. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons effectué une mesure de potentiel de la cible avec une sonde à haute impédance. Les résultats sont présentés à la figure 4.1.

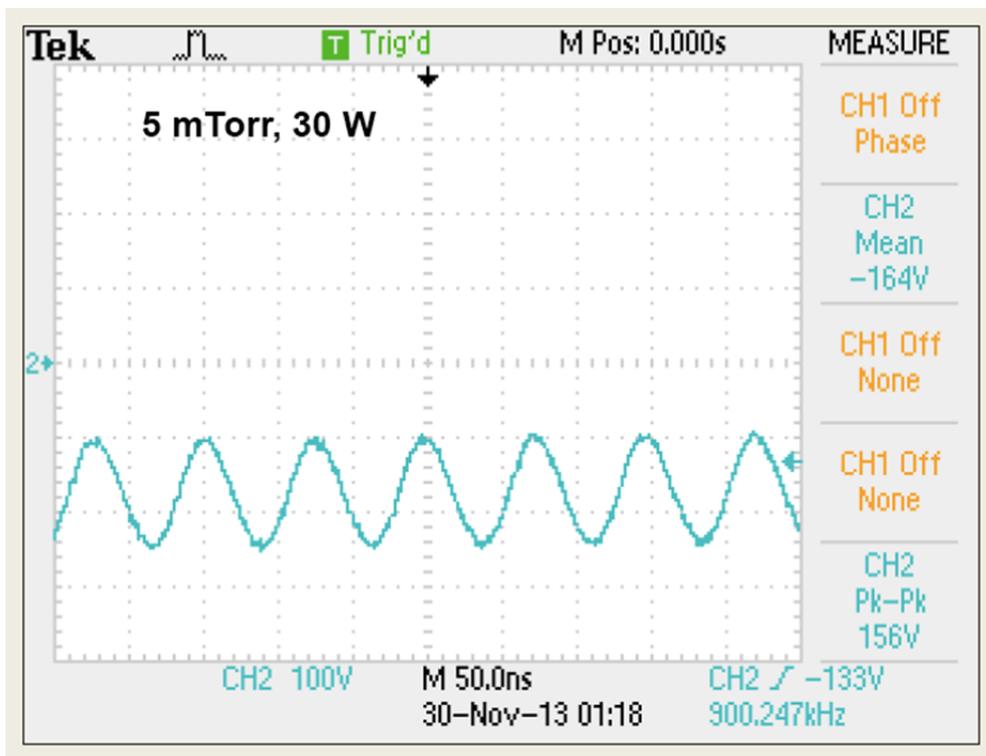


Fig. 4. 1. Mesure de potentiel de la cible ZnO avec une sonde à haute impédance à 5 mTorr et 30 W.

On remarque, en plus de la tension d'auto-polarisation de -164 V, des fluctuations du potentiel associées à la présence du champ électrique à 13,56 MHz. De ce résultat, on conclut que des

ions positifs éjectés de la cible seraient naturellement retournés vers la cible par le champ électrique de la gaine ionique. Ils ne pourraient donc jamais s'échapper, et ce, même durant les polarités positives du champ RF. Dans ce contexte, la population d'ions observée doit absolument résulter des espèces neutres et de leurs interactions avec le plasma.

Dans cette section, pour compléter les mesures rapportées dans les articles, nous désirons étudier la dynamique de transport des espèces de Zn pulvérisées. Pour cela, nous avons effectué des mesures supplémentaires de la fonction de distribution en énergie des ions d'Ar⁺ et de Zn⁺ par spectrométrie de masse. Nous avons ensuite essayé de lisser ces résultats avec un code de Boltzmann à une dimension couplé à un modèle collisionnel.

4. 4. 2. Résultats expérimentaux

La figure 4.2 illustre la variation de la fonction de distribution en énergie des ions (*FDEI*) Ar⁺ (a) et Zn⁺ (b) en fonction de la puissance RF absorbée. D'une part, pour les ions Ar⁺, les pics montrent des profils d'énergie assez symétriques similaires à ceux attendus dans les plasmas RF avec de faibles modulations de la *FDEI* (lorsque la durée de transit de l'ion dans la gaine est plus élevée que la période d'oscillation du champ RF). D'autre part, pour les ions Zn⁺, on observe des fonctions de distribution en énergie plus complexes, avec la présence d'une queue de haute énergie. La figure 4.2 montre aussi qu'en augmentant la puissance RF le maximum des distributions pour Ar⁺ et Zn⁺ se déplace vers les énergies élevées. Ceci résulte d'une augmentation de la différence de potentiel entre le plasma et la surface du spectromètre avec la puissance. De plus, la proportion d'ions Zn⁺ dans la queue de la *FDEI* augmente.

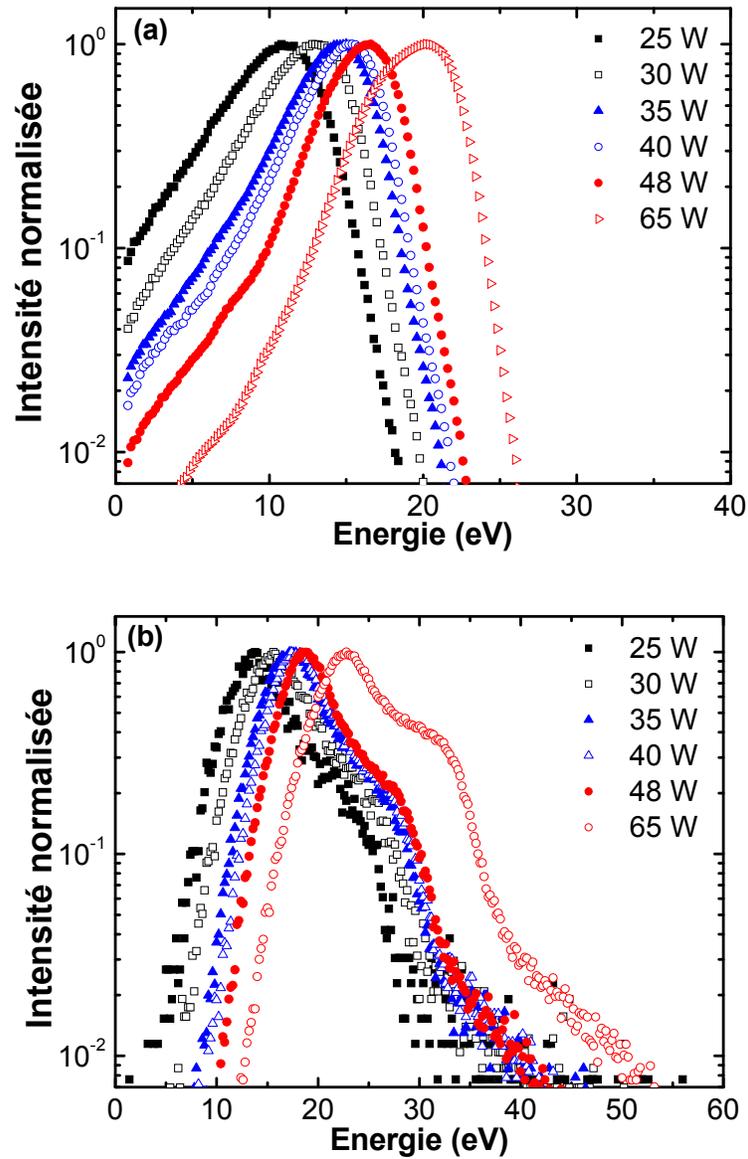
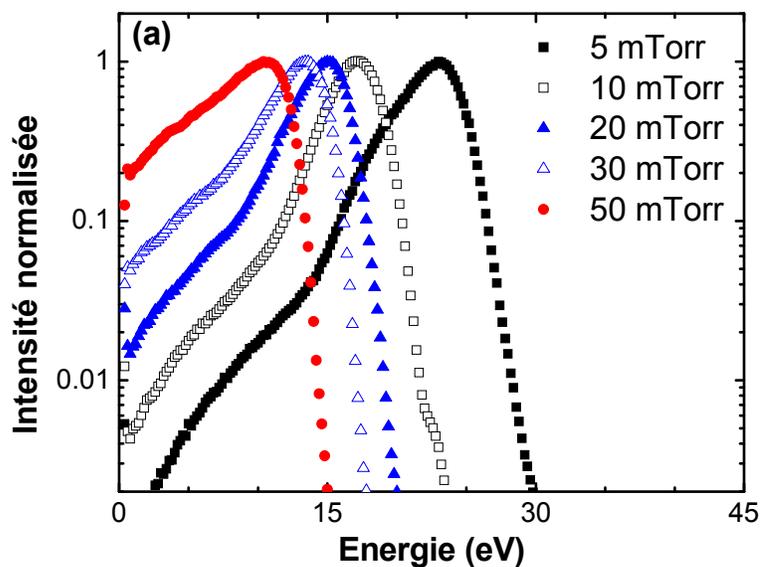


Fig. 4. 2. Fonction de distribution en énergies des ions d'Ar (a), de Zn (b) à différentes puissances injectées, à 5mTorr et à 16 cm de la cible de Zn.

La figure 4.3 montre l'évolution des *FDEIs* d' Ar^+ et Zn^+ en fonction de la pression. Pour les deux ions, on observe à nouveau un décalage du maximum. Cependant, dans ce cas-ci, il se déplace tel qu'attendu vers les basses énergies lorsque la pression augmente. Pour Zn^+ , on note

également que la queue de la FDEI disparaît en allant de 5 à 50 mTorr. Ceci suggère que la présence de la population énergétique issue de la pulvérisation est étroitement liée au niveau de collisions dans le plasma. En effet, le libre parcours moyen pour les collisions entre les espèces neutres pulvérisées de la cible et les atomes d'Ar du plasma est typiquement plus petit (100 à quelques micromètres) que la distance cible-spectromètre (16 cm).⁵⁴ À basse pression, la population énergétique des ions positifs résulterait ainsi de la présence d'espèces neutres de Zn énergétiques et de leur ionisation au voisinage du spectromètre. A contraire, à plus haute pression, les atomes de Zn se seraient complètement thermalisés avec les atomes d'argon de la phase gazeuse de sorte que les FDEIs des deux espèces seraient similaires. Pour valider ces hypothèses, nous proposons un modèle théorique couplant la thermalisation des espèces pulvérisées et leur ionisation dans le plasma.



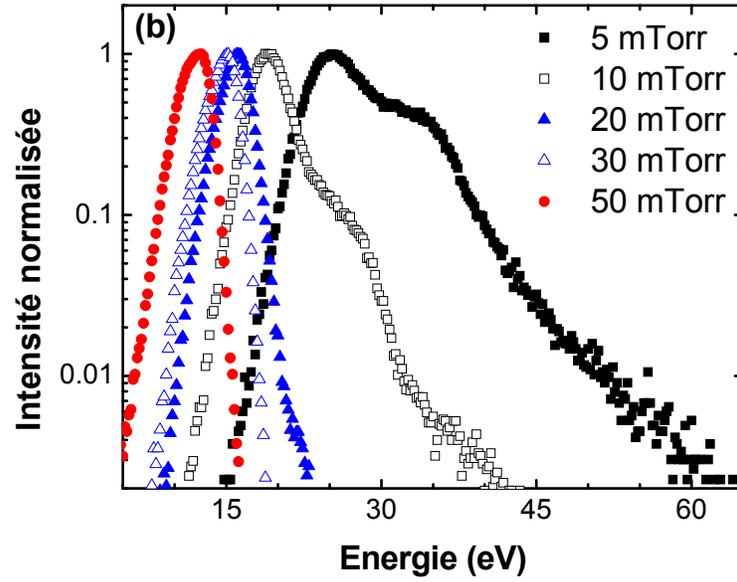


Fig 4. 3. Fonction de distribution en énergies des ions d'Ar (a), de Zn (b) à différentes pressions, à une tension d'auto polarisation de 105 V et à 16 cm de la cible de ZnO.

4. 4. 3. Description du modèle

Soit $f(\vec{r}, \vec{\omega}, t)$ la fonction de distribution en vitesse des atomes de Zn pulvérisés de la cible. D'après *Moisan et Pelletier* [29], cette fonction peut être reliée à l'opérateur global de collision en utilisant l'équation de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_\omega f = S(f) \quad (4.1)$$

À l'état stationnaire en absence de micro-champs extérieurs sur les espèces neutres de Zn, on obtient

$$\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}_r f = -\nu[f - f_0] \quad (4.2)$$

Où l'opérateur global de collision a été remplacé par un opérateur de relaxation associé aux collisions élastiques entre les espèces de Zn et les atomes d'argon (fréquence de collisions $\nu(\omega)$). Dans l'équation (4.2), f_0 représente la fonction de distribution en vitesse en absence

d'anisotropie (fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann). En une dimension, selon l'axe z du réacteur, on obtient

$$w \frac{\partial f}{\partial z} = -v [f - f_0] \quad (4.3)$$

Comme f_0 ne dépend pas de z , l'équation (4.3) peut s'écrire comme

$$\frac{\partial}{\partial z} [f - f_0] = -\frac{v}{\omega} [f - f_0] = -\frac{\sigma \omega n_{Ar}}{\omega} [f - f_0], \quad (4.4)$$

où σ est la section efficace des collisions élastiques. La solution de l'équation (4.4), après un changement de variables allant de la vitesse à l'énergie cinétique, peut s'écrire

$$[f(z', \varepsilon) - f_0(\varepsilon)]_{z'=z} = [f(z', \varepsilon) - f_0(\varepsilon)]_{z'=0} \exp(-\sigma(\varepsilon) n_{Ar} z) \quad (4.5)$$

Dans ce modèle, on suppose que f_0 obéit à une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à une température pour les atomes pulvérisés complètement thermalisés, c'est-à-dire $T_g = 300$ K,

$$f_0(\varepsilon) = A_0 \sqrt{\varepsilon} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_g}\right) \quad (4.6)$$

$f(z' = 0, \varepsilon)$ représente la fonction de distribution en énergie des atomes pulvérisés à la surface de la cible. Quand l'énergie des particules bombardant la cible est très élevée comparée à l'énergie de liaison des atomes de cibles, les distributions observées expérimentalement suivent généralement les prédictions théoriques du modèle de Thompson,⁵⁵ correspondant à

des cascades de collisions complètement développées. Cependant, lorsque les cascades sont incomplètes, la pulvérisation peut résulter de processus directs et indirects (voir figure 1.2).

Dans ce régime, certains auteurs ont proposé des distributions bi-maxwelliennes⁵⁶

$$f(0, \varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \left(A_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_2}\right) \right) \quad (4.7)$$

où A_1 et A_2 sont des constantes de normalisation et T_1 et T_2 correspondent aux températures associées aux deux régimes ($T_1, T_2 > 300$ K). Dans ce contexte, la solution peut s'écrire sous la forme

$$f(z, \varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \left[A_0 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_g}\right) + \exp\left(-\frac{\sigma(\varepsilon) P z}{k_B T_g}\right) \left(A_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_2}\right) \right) \right] \quad (4.8)$$

Nous avons utilisé cette relation pour calculer la fonction de distribution des atomes de Zn à $z = 16$ cm de la cible. Dans le terme de droite, la densité d'Ar a été remplacée par la pression totale ($P_{Ar} \cong P$) divisée par la température du gaz (Ar) et la constante de Boltzmann. Quant à l'ionisation des atomes de Zn, nous avons supposé qu'elle résulte des mécanismes suivants: (i) le transfert de charges avec les ions Ar^+ ; (ii) l'ionisation Penning avec les atomes d'argon métastables d'Ar atomes; et (iii) l'ionisation par impact électronique sur le niveau fondamental, c'est-à-dire,

$$\left(\frac{\partial n_{Zn^+}}{\partial t} \right)_c = \sigma_c \omega_r f(z, \varepsilon) n_{Ar^+} + \sigma_p \omega_r f(z, \varepsilon) n_{Ar^m} + k_e f(z, \varepsilon) n_e \quad (4.9)$$

Ici, σ_c and σ_p sont les sections efficaces pour le transfert de charges et l'ionisation Penning respectivement, ω_r représente la vitesse relative des atomes de Zn par rapport aux atomes d'argon. La section efficace de transfert de charge du système Zn-Ar a été obtenue à partir de

la théorie proposée par Tuner-Smith *et al.*⁵⁷, qui consiste en une approche semi-classique basée sur les formules de Landau et Zener.⁵⁸ La section efficace pour l'ionisation Penning est prise directement de la littérature.^{59,60} Dans l'équation (4.9), le coefficient k_e représente le taux de réaction pour l'ionisation de Zn par impact électronique. Il s'obtient par l'intégrale du produit de la section efficace d'une fonction de distribution en énergie des électrons supposée maxwellienne et de la vitesse des électrons. Pour une pression de 5 mTorr, nous avons obtenu précédemment une température des électrons de 3,0 eV à 16 cm de la cible, ce qui donne $k_e = 3,13 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ (d'après la section efficace proposée par Lotz⁶¹). En supposant $n_{\text{Ar}^+} \cong n_e$ et $n_{\text{Ar}^m} \cong 0,19 n_{\text{Ar}^+}$, dans ces conditions [54], on trouve

$$\left(\frac{\partial n_{\text{Zn}^+}}{\partial t} \right)_c = \left[(\sigma_c(\varepsilon) + 0,19\sigma_p(\varepsilon))\omega_r(\varepsilon) + k_e \right] n_{\text{Ar}^+} f(z, \varepsilon) \quad (4.10)$$

Les taux de réaction des différents mécanismes d'ionisation considérés dans ce modèle sont présentés dans la figure 4.4. On remarque que l'ionisation par impact électronique sur le niveau fondamental de Zn domine à très basse énergie ($< 0,1 \text{ eV}$), tandis que le transfert de charge avec Ar^+ devient plus important à des énergies plus élevées.

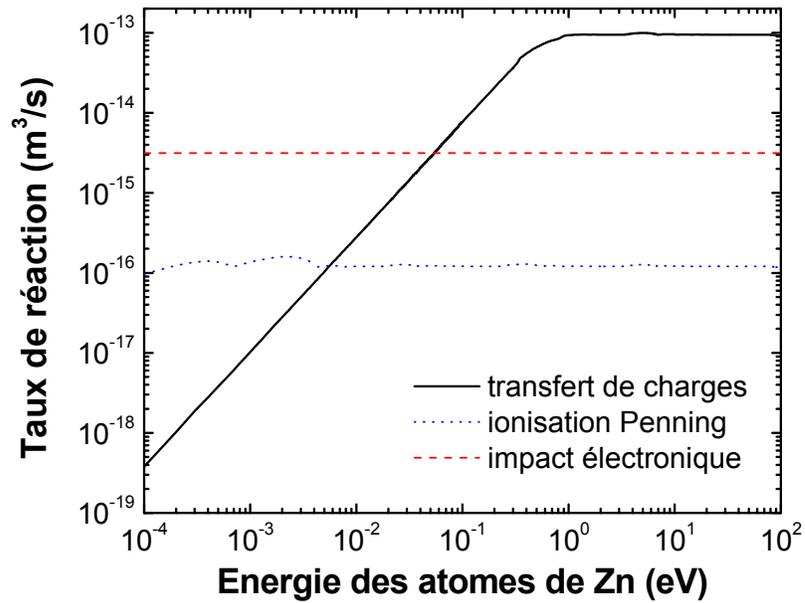


Fig. 4. 4. Taux de réaction des mécanismes dominants pour la création des ions Zn^+ en fonction de l'énergie.

À partir de ce modèle, nous avons tenté de lisser nos données expérimentales à basse pression, lorsque la population énergétique est importante. Nous remarquons une bonne concordance entre l'expérience et le modèle. Lorsque la pression augmente, la queue énergétique disparaît comme la montre la figure 4.2, ce qui corrobore notre hypothèse sur la thermalisation incomplète des atomes de Zn dans la phase gazeuse. L'accord est cependant loin d'être parfait. Ceci s'explique par le fait que nous n'avons pas pris en compte les élargissements en énergie associées au potentiel de gaine dans les plasmas RF, comme le montre par exemple les données pour l'argon (figure 4.5). En prenant en compte ces phénomènes, il devrait ainsi être possible de déduire des paramètres quantitatifs du lissage, par exemple les températures des processus directs et indirects.

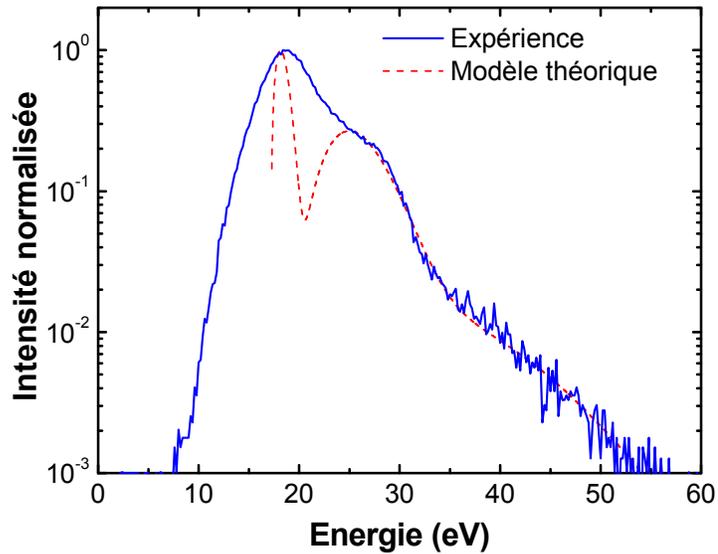


Fig. 4. 5. Comparaison entre les données expérimentales obtenues à 48 W et 5mTorr et la courbe du modèle redondant.

4. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé en premier lieu les densités des états résonnants ($^1P_1, ^3P_1$) et métastables ($^3P_0, ^3P_2$) d'argon dans une décharge RF magnétron. Les mesures révèlent, d'une part, que les densités de métastables sont indépendantes de la pression dans les conditions opératoires utilisées (5 - 100 mT). D'autre part, la densité des états résonnants augmente au début avec la pression, puis atteint un plateau à partir de 50 mT, ce qui s'explique par la réabsorption des radiations UV. En plus, nous avons montré que les populations des états résonnants et métastables sont similaires pour les trois cibles, Zn, ZnO et In_2O_3 , du moins dans les conditions opératoires étudiées.

En deuxième lieu, nous avons augmenté la tension d'auto-polarisation sur la cible pour accroître la quantité d'atomes pulvérisées dans la phase gazeuse. Nous avons trouvé que le

rapport entre la densité des métastables 3P_2 d'Ar et la densité électronique décroît lorsque la densité de Zn (déterminée par actinométrie sur le Zn en utilisant l'argon comme gaz actinomètre) augmente. Nos résultats concordent très bien avec un modèle collisionnel-radiatif tenant compte de l'ionisation des atomes de Zn par effet Penning. L'importance de ces ions Zn^+ a également mis en évidence par des mesures de spectrométrie de masse démontrant une population de faible et de haute énergie (distribution bimodale).

Dans l'article publié en 2013 [54], nous avons attribué la population d'ions hautement énergétiques mesurée par spectrométrie de masse à l'éjection d'ions positifs provenant de la cible et atteignant le spectromètre de masse avec un faible niveau de collision en phase gazeuse. Cependant, par la présence d'un champ électrique au voisinage de la cible ces espèces n'ont pas l'énergie cinétique nécessaire pour vaincre la barrière de potentiel de sorte qu'ils sont naturellement repoussés vers la cible. À partir de mesures plus détaillées en fonction de la puissance RF et de la pression du gaz, en ayant recours à un modèle de Boltzmann des atomes de Zn pour décrire leur transport en phase gazeuse, nous concluons maintenant que la distribution bimodale résulte d'une thermalisation incomplète des atomes pulvérisés et de leur ionisation par collisions dans le plasma

Chapitre 5 Cinétique de croissance

5. 1. Introduction

Dans les réacteurs de dépôt de couches minces par pulvérisation, il est souvent difficile d'obtenir avec précision la densité des espèces pulvérisées. Dans bien des cas, les auteurs ont limité leur étude à l'évolution de l'intensité des raies des atomes comme le cuivre, le titane ou l'aluminium. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'évolution de l'intensité d'une raie en fonction des paramètres opératoires, peut résulter de changement de la densité ou de la température des électrons et non pas uniquement de variation de la densité d'atomes pulvérisés. Pour les cibles multiélémentaires utilisées pour la croissance de matériaux complexes comme le In–Zn–O, encore moins d'efforts ont été déployés de sorte que très peu de corrélations entre la densité de ces espèces dans le plasma et la vitesse de dépôt ont été reportés dans la littérature. Dans le chapitre précédent, nous avons pu estimer par actinométrie sur le zinc en utilisant l'argon comme gaz actinomètre la densité de zinc [Zn] dans une décharge rf magnétron.

Dans ce chapitre, nous décrivons une nouvelle méthode qui consiste à combiner des mesures de spectroscopie d'absorption de la densité de métastables (3P_2 et 3P_0) de zinc et des mesures de spectroscopie d'émission de la température d'excitation du Zn pour extraire la densité d'atomes de Zn dans son niveau fondamental 1S_0 . Ces mesures sont ensuite validées avec celles obtenues par actinométrie (chapitre 4). Finalement, nous les avons comparé avec la vitesse de dépôt mesurée ex-situ soit par profilométrie, soit par ellipsométrie spectroscopique. Ces travaux font partie de l'article "**Determination of the number density of excited and**

ground Zn atoms during rf magnetron sputtering of ZnO target” par L. Maaloul, R. K.

Gangwar et L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 041302 (2015).

5. 2. Article

Determination of the number density of excited and ground Zn atoms during rf magnetron sputtering of ZnO target

L. Maaloul, R. K. Gangwar and L. Stafford^{1a)}

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7.

ABSTRACT

A combination of optical absorption spectroscopy (OAS) and optical emission spectroscopy (OES) measurements was used to monitor the number density of Zn atoms in excited $4s4p$ (3P_2 and 3P_0) metastable states as well as in ground $4s^2$ (1S_0) state in a 5 mTorr Ar RF magnetron sputtering plasma used for the deposition of ZnO-based thin films. OAS measurements revealed an increase by about one order of magnitude of Zn 3P_2 and 3P_0 metastable atoms by varying the self-bias voltage on the ZnO target from -115V to -300V. Over the whole range of experimental conditions investigated, the triplet-to-singlet metastable density ratio was 5 ± 1 , which matches the statistical weight ratio of these states in Boltzmann equilibrium. Construction of a Boltzmann plot using all Zn I emission lines in the 200-500 nm revealed a constant excitation temperature of 0.33 ± 0.04 eV. In combination with measured populations of Zn 3P_2 and 3P_0 metastable atoms, this temperature was used to extrapolate the absolute number density of ground state Zn atoms. The results were found to be in excellent agreement with those obtained previously by actinometry on Zn atoms using Ar as the actinometer gas [J. Vac. Sci. Technol. A, **31**, 061306 (2013)]. This set of data was then correlated to spectroscopic ellipsometry measurements of the deposition rate of Zn atoms on a Si substrate positioned at 12cm away from the ZnO target. The deposition rate scaled linearly

with the number density of Zn atoms. In sharp contrast with previous studies on RF magnetron sputtering of Cu targets, these findings indicate that metastable atoms play a negligible role on the plasma deposition dynamics of Zn-based coatings.

I. INTRODUCTION

In radio-frequency (RF), magnetron sputtering plasmas used for deposition of thin films or nanomaterials, positive ions are accelerated in a nearly collisionless plasma sheath surrounding the target. These ions can release atoms from the surface provided the average ion energy exceed the threshold energy required for sputtering (¹ and refs. therein). The ejected neutral, excited and/or ionic species are then transported in the gas phase towards the substrate where deposition takes place. Many reactions between sputtered atoms and plasma species can occur during such transport, including momentum transfer, Penning-ionization, charge transfer, electron-impact ionization or excitation. For example, Hopwood and Qian ² have discussed the role of ionization processes on the sputtered Al atoms and observed that Penning-ionization dominates in low-electron-density plasmas ($n_e \ll 10^{11} \text{cm}^{-3}$; low density of metallic ions), whereas electron impact ionization becomes more important in high-electron-density plasmas ($n_e \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$; high density of metallic ions).

A wide variety of plasma diagnostic techniques such as Langmuir probe ³, plasma sampling mass spectrometry^{4,5}, optical absorption spectroscopy (OAS) and optical emission spectroscopy (OES)⁶, and laser-induced fluorescence ⁷ were developed and used to characterize ions (positive and negative) and neutral species in plasmas with sputtered particles. Many investigations of sputtered particles from metallic targets like Cu, Ti, Al, and Fe in their excited and ionic states have been reported(⁸⁻¹¹ and reference therein). For

example, Pech *et al.* ⁹ have studied the spatial distribution of Ti and Ti⁺ excited states in Ar discharges. Sasaki *et al.* ¹⁰ have suggested that dimmers and trimmers of Fe, Ti and Cu atoms can also be sputtered from metallic targets and dissociated in the phase gas. Furthermore, Naghshara *et al.* ¹¹ have reported the Cu-atom densities in the ground and metastable states using resonance absorption technique. These studies concluded that the sputtered atoms from the target are almost in ground state and get excited or ionized later in the gas phase. In addition, for Cu deposition, both metastable and ground-state Cu atoms were shown to contribute significantly to the plasma deposition rate on the substrate ¹¹.

Because of their high carrier concentrations and high optical transmittance in the visible and near infrared, ZnO-based thin films and nanomaterials are very attractive for many applications ^{12,13}, including flexible electronics ^{14,15}, optoelectronics ¹⁶, solar cells ^{17,18}, and sensors ¹⁹. While the literature is abundant on the evolution of the film properties and their various applications, much less efforts were devoted to fundamental investigations of sputtered species and their transport properties during magnetron sputtering of technologically-relevant targets such as ZnO and their alloys ²⁰. In this context, a combination of OAS and OES measurements on Zn species is used to monitor the number density of Zn atoms in ground $4s^2$ (1S_0) state as well as in $4s4p$ metastable 3P_2 and 3P_0 states during RF magnetron sputtering of ZnO. These populations are then correlated with measurements of the deposition rate on Si substrates obtained by spectroscopic ellipsometry to determine their respective roles on the plasma deposition dynamics. The aim of the paper is thus not only to report absolute number densities of sputtered particles, but also to determine which ones mostly contribute to the deposition rates.

II. EXPERIMENTAL SETUP AND DIAGNOSTICS

The RF magnetron sputtering plasma reactor used on this work was described in details in previous publications^{21,22}. In the present study, the discharge was sustained in pure Ar gas at a pressure of 5 mTorr using ZnO as the sputtering target (Kurt J Lesker). The self-bias voltage resulting from the 13.56 MHz electric field applied to the magnetron apparatus (provided by Plasmionique, Canada) was varied between -115 V and -300 V by adjusting the absorbed (*i.e.*, incident minus reflected) RF power. A trace of 5% of rare gas mixture (40% Ne, 20% Ar, 20% Kr and 20% Xe) was also added for trace-rare-gases-optical-emission-spectroscopy (TRG-OES) (not shown).

As shown in Fig. 1, the $4s4p$ configuration of Zn consists of 4 energy levels denoted as 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , and 3P_2 assuming LS-coupling. The two 1P_1 and 3P_1 levels are known as resonant levels and can therefore radiatively decay to the ground $4s^2$ (1S_0) state. On the other hand, the 3P_0 and 3P_2 levels have no dipole-allowed decay channels available and are thus known as metastable due to their much higher radiative lifetimes. As observed by Naghshara *et al.*¹¹ during magnetron sputtering of Cu targets, metastable atoms can play a role comparable to ground-state species on the sputter-deposition kinetics such that the population of these levels should be determined accurately. OAS was used to monitor the population of Zn atoms in ground as well as in excited states during RF magnetron sputtering of a ZnO target. Measurements were performed at 4 cm from the surface of the target using a spectral Zn lamp (Philips, TYP 103137E). Line-integrated emission from the lamp and the plasma was collected using a long collimator placed inside the chamber and connected to an optical fiber using a vacuum feedthrough. The aperture of the collimator was sufficiently small with respect to its

length to ensure collection over a narrow beam of light and to prevent sputter-deposition on the optical fiber. For both OAS and OES studies, emission spectra were recorded over the 200-700 nm wavelength range using an AVANTES spectrometer with a spectral resolution (full width at half maximum) of about 0.4 nm.

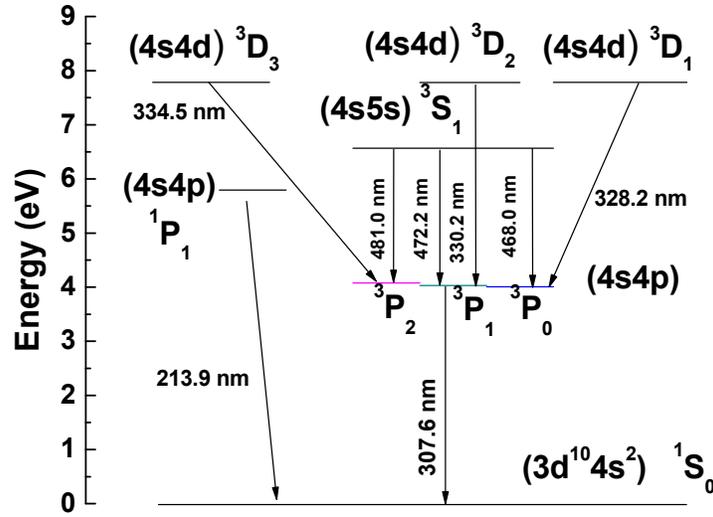


Fig. 1 Sketch of the Zn energy levels and transitions.

OAS method consists in calculating a *global optical absorption*, A_L , calculated as

$$A_L = 1 - \frac{I_{pl} - I_p}{I_l}, \quad (1)$$

where I_{pl} is the plasma emission with the lamp on, I_p is the plasma emission with the lamp off and I_l is the lamp emission with the plasma off. Using the approach proposed by Michell and Zemansky²³ for Doppler-broadened lines, the *absorption coefficient at the center of the line*, k'_0 can be calculated assuming that the lines emitted from lamp and plasma have Gaussian profile (see ref.²⁴)

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\omega}{\alpha}\right)^2 \left[1 - \exp\left(-k_0' L e^{-\omega^2}\right)\right] d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\omega}{\alpha}\right)^2 d\omega}, \quad (2)$$

where $\omega=c/\lambda$, with c the light velocity and λ the wavelength. L is the absorption length (assumed equal to the reactor dimension) and $\alpha = \sqrt{T_{Lamp}/T_g}$. Here, the Zn neutral gas temperature T_g was assumed equal to 300K. As for the temperature of Zn neutral atoms in the spectral lamp, T_{Lamp} , it was assumed equal to 600K (this assumption is based on temperatures reported for comparable lamps such as Ar, $T_{Lamp}=600\text{K}$ ²⁵, and Cu and Mo $T_{Lamp}=500\text{K}$ ²⁶). By measuring global optical absorption coefficients using Eq. (1) that are linked to the k_0' values deduced from Eq. (2), the number density of the absorbing atoms in the Zn(4s4p) states (see Fig.1) can be calculated from

$$n_{4p} \left(m^{-3}\right) = 4.8\pi^{3/2} \frac{g_{4p}}{g_j} \frac{\Delta\nu_D \left(s^{-1}\right)}{\lambda_{j \rightarrow 4p}^2 \left(m\right) A_{j \rightarrow 4p} \left(s^{-1}\right)} k_0' \left(m^{-1}\right), \quad (3)$$

where g_{4p} and g_j are the statistical weight of the 4p and j (4d or 5s) energy levels, $\lambda_{j \rightarrow 4p}$ is the wavelength of the transition, $\Delta\nu_D$ is the Doppler broadening frequency ($\Delta\nu_D=9.59 \times 10^8 \text{Hz}$ for $\lambda=481.0 \text{nm}$ and $T_g=300\text{K}$), and $A_{j \rightarrow 4p}$ is the Einstein coefficient for spontaneous emission. Table I shows all the parameters for the 4s4d and 4s5s \rightarrow 4s4p transitions used for the determination of the number density of the both Zn 4s4p (3P_0 and 3P_2) metastable states. The results presented in the next section are the average of the n_{4p} values obtained using the corresponding lines mentioned in Table I.

In contrast to the OAS measurements of Cu species reported by Naghshara *et al*¹¹, the effect of isotope-shifts and hyperfine structures of electronic states of Zn were neglected in this work. In the case of Cu, the authors mentioned that negligence of this effect significantly underestimates the density of sputtered Cu atoms. However, in our case, it can be safely neglected as only one isotope of Zn (⁶⁷Zn) has non-zero nuclear magnetic-moment and its natural abundance is only about 4%.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 describes the influence of the absolute value of the self-bias voltage on A_L values obtained from the 481.0 and 334.5nm transitions of Zn atoms. A_L increases by about one order of magnitude, going from 0.04 to 0.4 as the self-bias voltage increases from -115V to -300V. The lines presented in figure 2 have been used for the estimation of the Zn $4s4p\ ^3P_2$ population. Similar behavior were observed for the lines used for determining the number density of Zn $4s4p\ ^3P_0$ atoms. The corresponding evolutions of the Zn atoms populations in the $4s4p\ (^3P_0$ and $^3P_2)$ metastable states as a function of self-bias voltage are presented in Fig. 3. Over the range of experimental conditions investigated, the number densities of 3P_0 and 3P_2 metastable atoms increases by about a factor of 20, going from $\sim 8 \times 10^7$ to $1.5 \times 10^9\ \text{cm}^{-3}$ for 3P_0 and 4×10^8 to $4 \times 10^9\ \text{cm}^{-3}$ for 3P_2 . The same behavior as a function of self-bias voltage was observed by Naghshara *et al.*¹¹ for Cu metastable atoms in Ar DC magnetron discharge. Figure 3 further indicates that the 3P_2 -to- 3P_0 number density ratio is 5 ± 1 . This value is consistent with the one expected from the ratio of the statistical weight of Zn 3P_2 (triplet state; $2J+1=5$) and Zn 3P_0 (singlet state; $2J+1=1$) in Boltzmann equilibrium. The presence of a Boltzmann equilibrium for Zn states is in sharp contrast with our previous OAS studies on Ar atoms in

the same plasma reactor. In this case, a much higher 3P_2 -to- 3P_0 number density for Ar metastable atoms was measured²². This result was explained by a significant departure from Boltzmann equilibrium for Ar 4s and Ar 4p states, as reported by many authors²⁷.

Table I. Transitions used for OAS and OES investigations. The frequencies for spontaneous emission (Einstein factors, $A_{j \rightarrow 4p}$) and statistical weights of high and low levels for each transitions are also shown (from Ref. ²⁸⁻³⁰). *Emission lines used in Boltzmann plot.

$\lambda(\text{nm})$	Terms	$A_{j \rightarrow 4p} (\text{s}^{-1})$	$E_j - E_i$	g_j	g_i
213.9*	$4^1P_1 -- 4^1S_0$	7.09×10^8	5.7957 – 0	3	1
328.2*	$4^3D_1 - 4^3P_0$	9.0×10^7	7.7823 – 4.0061	3	1
330.3*	$4^3D_2 - 4^3P_1$	1.2×10^8	7.7827 – 4.0297	5	3
334.5*	$4^3D_3 -- 4^3P_2$	1.7×10^8	7.7834 – 4.0779	7	5
468.0*	$5^3S_1 -- 4^3P_0$	1.53×10^7	6.6545 – 4.0061	3	1
472.2	$5^3S_1 -- 4^3P_1$	4.58×10^7	6.6545 – 4.0297	3	3
481.0*	$5^3S_1 -- 4^3P_2$	7.0×10^7	6.6545 – 4.0779	3	5

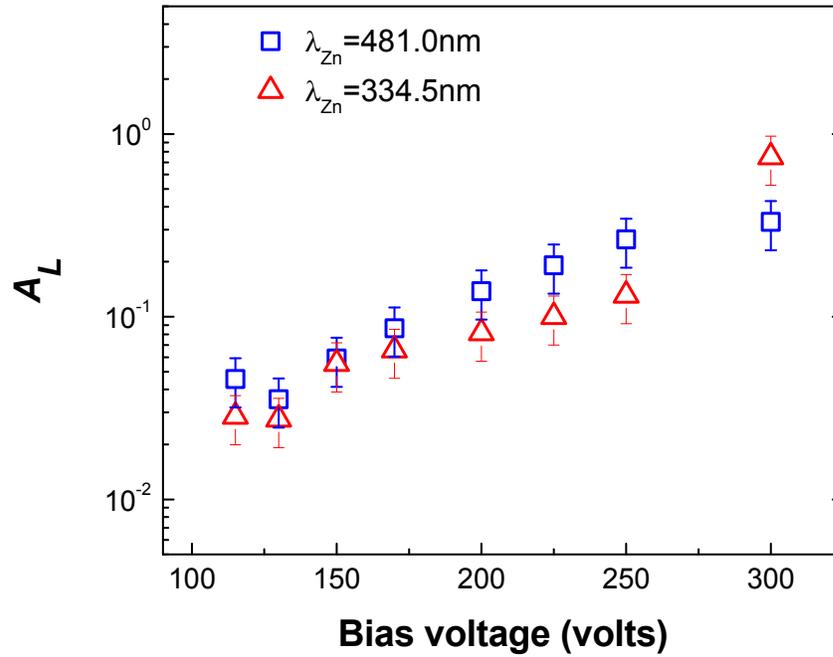


Fig. 2. Global optical absorption coefficients A_L of Zn transitions as a function of the absolute value of the self-bias voltage in 5 mTorr Ar plasma with a ZnO target.

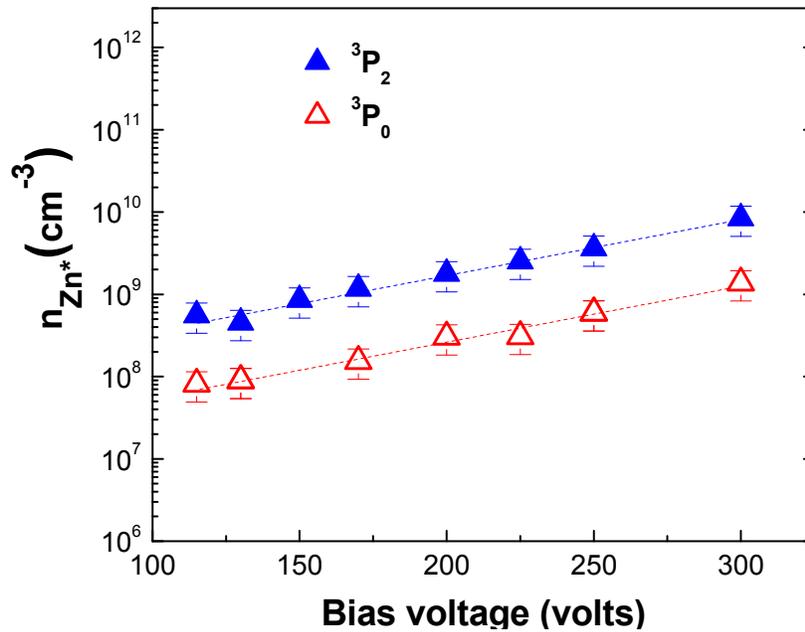


Fig. 3. Number density of Zn atoms in the 3P_0 and 3P_2 metastable states as a function of the absolute value of the self-bias voltage in 5 mTorr Ar plasma with a ZnO target.

Typical emission spectrum from the RF magnetron sputtering plasmas in the 200-700 nm range is presented in Fig. 4. In addition to the expected Ar emission lines, significant emission can be observed from many transitions of Zn atoms (see inset of Fig. 4). Assuming Boltzmann equilibrium as deduced from the measured Zn 3P_2 -to- 3P_0 metastable number density ratio, a Boltzmann plot was constructed to extract the corresponding excitation temperature T_{exc} . It is worth mentioning that the Zn I line at 307.6 nm was not used in the Boltzmann plot due to possible interference with very strong Fe I lines in this region (indeed, our experience on this plasma reactor has revealed that in some conditions, especially near the end of a target's life, sputtering of the metallic enclosure of the magnetron can occur and this can release small amounts of Fe atoms leading to many emission lines between 305 and 310 nm).

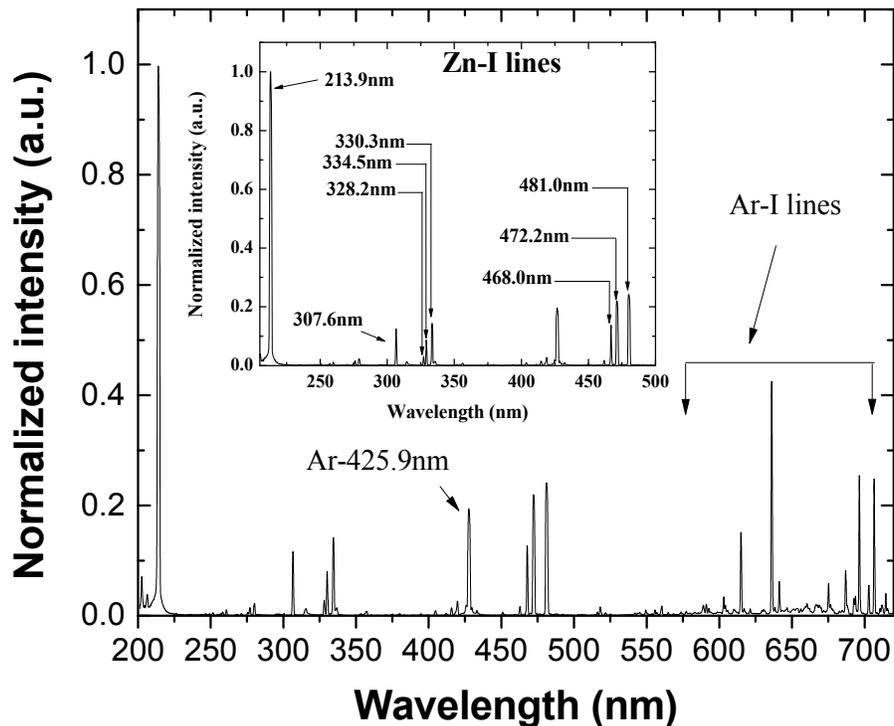


Fig. 4. OES spectrum from 5 mTorr Ar plasma with a ZnO target at a self-bias voltage of -200V.

The corresponding excitation temperatures deduced from this approach are presented in Fig. 5 as a function of self-bias voltage. The error bars corresponds to the minimum and maximum slopes that could be obtained from the measured emission intensities during construction of the Boltzmann plot. Over the range of experimental conditions investigated, $T_{exc}=0.33\pm 0.04$ eV, which is much lower than the average electron energy for these conditions (a few eV, see ²²).

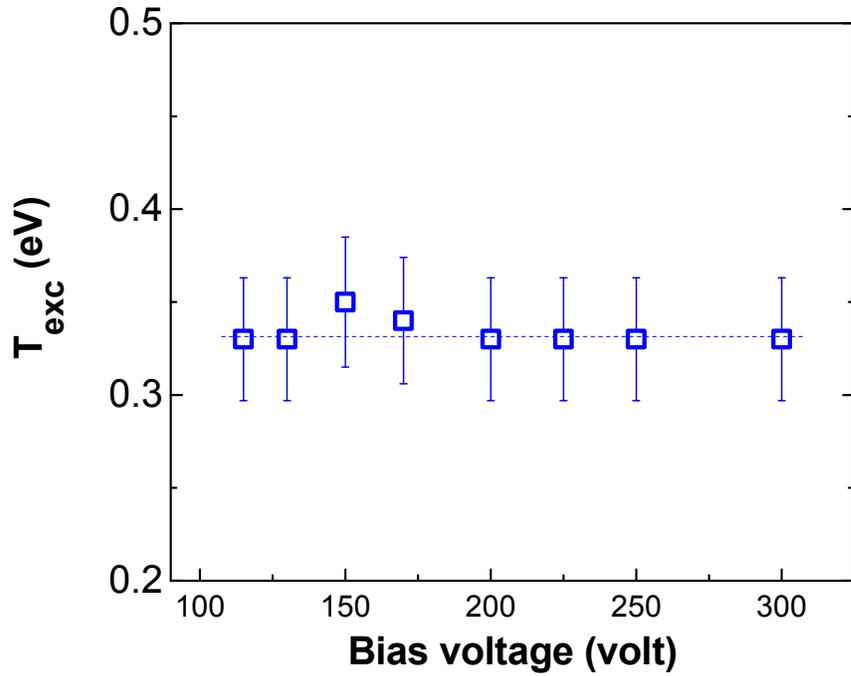


Fig. 5. Influence of the self-bias voltage on the excitation temperature T_{exc} deduced from OES studies through the construction of Boltzmann plots.

In the context of Boltzmann equilibrium for Zn I states, this T_{exc} value was used to extrapolate the number density of Zn atoms in the ground state, n_{Zn} , using

$$\frac{n_{Zn^*}}{n_{Zn}} = \frac{g_{Zn^*}}{g_{Zn}} \exp\left(-\frac{E_{Zn^*} - E_{Zn}}{T_{exc}}\right), \quad (4)$$

where n_{Zn^*} denotes the number density of a specific excited state at energy E_{Zn^*} with respect to ground state $E_{Zn}=0$. In Eq. (4), g_{Zn^*} and g_{Zn} represent the statistical weight for the excited state and the ground state respectively. Using the number densities for Zn 3P_2 and 3P_0 presented in Fig. 3 along with the excitation temperature displayed in Fig. 5, Eq. (4) yields absolute values of the number density of Zn atoms. The results are presented in Fig. 6. As expected, the population of Zn atoms rise with increasing self-bias voltage due to the higher sputtering yields of Zn atoms from the ZnO target with increasing energy of positive ions¹. The results are also in excellent agreement with those obtained in previous actinometry measurements on Zn atoms using Ar as the actinometer gas²¹.

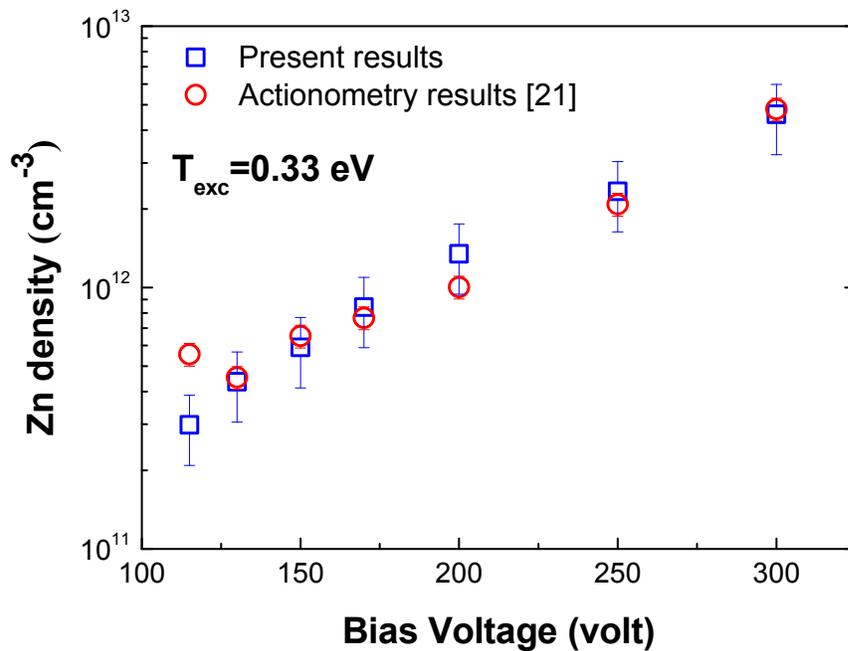


Fig. 6. Absolute number density of ground-state Zn atoms as a function of self-bias voltage obtained from OAS and OES measurements. Previous measurements obtained by actinometry on Zn atoms using Ar as the actinometer gas are also shown for comparison²¹.

To gain further insights into the respective roles of Zn metastable atoms and Zn ground state atoms on the plasma deposition dynamics of ZnO-based thin films, the results presented above were compared to spectroscopic ellipsometry measurements of the deposition rate on a Si substrate located at 12cm from the ZnO target. As shown in figure 7a, the deposition rate scales linearly with the population of ground state Zn atoms, suggesting that mostly these atoms contribute to the sputter-deposition kinetics. This is sharp contrast with the sputter-deposition dynamics of Cu substrates illustrated in Fig. 7b (data were plotted in the same form as in Fig. 7a using the measurements reported by Naghshara *et al.*¹¹). In this case, since both metastable and ground levels have comparable number densities, both species contribute to the deposition rate. For Zn-based plasmas, the ground state population is ~800 times higher than the 3P_2 level and ~4000 times higher than the 3P_0 level. The much higher contribution of Cu metastable atoms during sputtering of Cu targets with respect to Zn metastable atoms during sputtering of Zn-based targets can probably be ascribed to the lower-lying energy position of Cu metastables (1.4eV above ground) versus Zn metastables (4.0eV above ground).

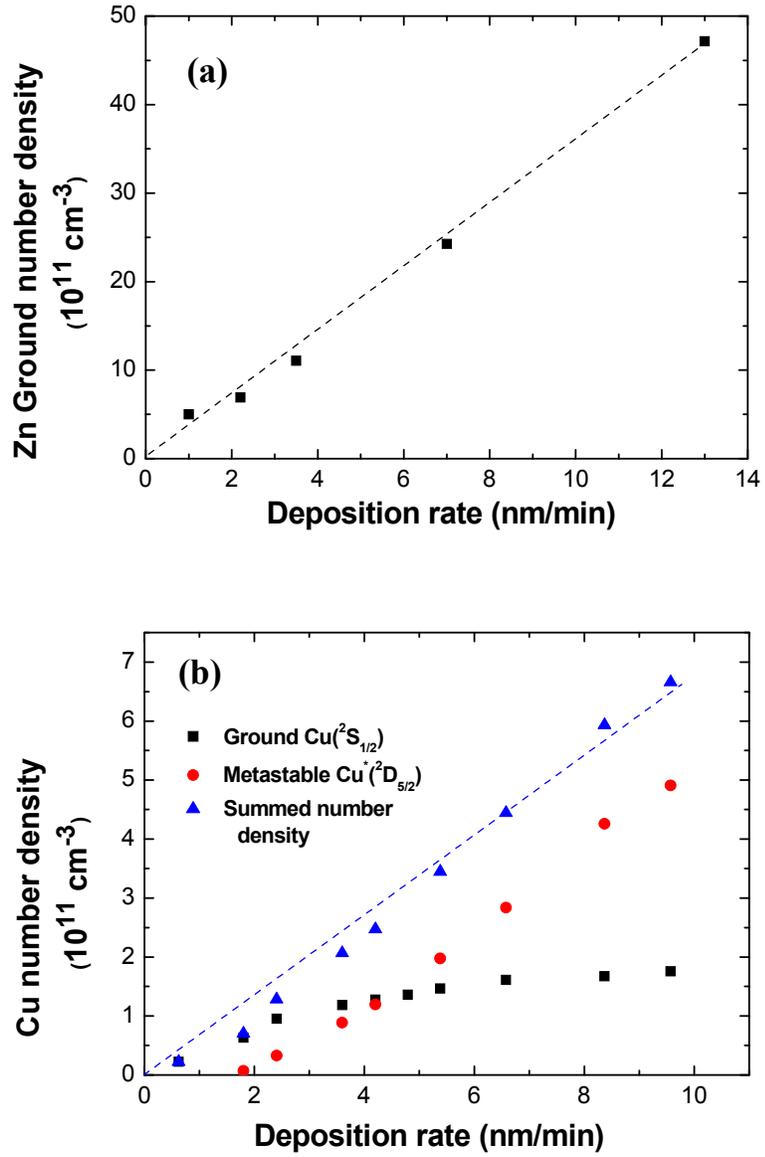


Fig. 7 Correlation between the deposition rate and the atom populations for (a) ZnO target and (b) Cu target (data plotted using the measurements reported by Naghshara et al.¹¹).

IV. CONCLUSION

A simple approach, combining OES and OAS measurements, was used to study the evolution of the number density of metastable 3P_2 and 3P_0 as well ground-state Zn atoms in low-pressure RF magnetron sputtering plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films. OAS investigations on Zn metastable atoms showed an increase of the population of Zn 3P_2 and 3P_0 atoms by one order of magnitude by varying the self-bias voltage from -115 to -300V. 3P_2 metastable number densities were 5 ± 1 times higher than the one of the other metastable 3P_0 population, in excellent agreement with the values expected from Boltzmann equilibrium. The use of all Zn emission lines in the 200-500 nm range in a Boltzmann plot further revealed an excitation temperature $T_{exc}=0.33\pm 0.04$ eV. By combining this temperature with measured Zn 3P_2 or Zn 3P_0 populations, the absolute number density of ground-state Zn atoms was obtained. The deposition rate of ZnO-based thin films was found to scale linearly with this ground-state population, indicating that metastable species play a minor role in the plasma deposition dynamics, in sharp contrast with previous magnetron sputtering studies of Cu targets.

ACKNOWLEDGMENTS

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

Reference:

- ¹ C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).
- ² J. Hopwood and F. Qian, J. Appl. Phys. **78**, 758 (1995).
- ³ S.P. Koirala, H.H. Abu-safe, S.L. Mensah, H. a. Naseem, and M.H. Gordon, Surf. Coatings Technol. **203**, 602 (2008).
- ⁴ H. Singh, J.W. Coburn, and D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **19**, 718 (2001).
- ⁵ T. Welzel, S. Naumov, and K. Ellmer, J. Appl. Phys. **109**, 073303 (2011).
- ⁶ T. Nakamura and K. Okimura, Vacuum **74**, 391 (2004).
- ⁷ N. Nafarizal, N. Takada, K. Nakamura, Y. Sago, and K. Sasaki, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **24**, 2206 (2006).
- ⁸ N. Britun, T. Minea, S. Konstantinidis, and R. Snyders, J. Phys. D. Appl. Phys. **47**, 224001 (2014).
- ⁹ T. Pech, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **6**, 2987 (1988).
- ¹⁰ K. Sasaki, N. Nafarizal, J.-S. Gao, and K. Shibagaki, Vacuum **83**, 463 (2008).
- ¹¹ H. Naghshara, S. Sobhanian, S. Khorram, and N. Sadeghi, J. Phys. D. Appl. Phys. **44**, 025202 (2011).

- ¹² C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co., 2010).
- ¹³ U. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- ¹⁴ A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, H. Minoura, A.K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, and T. Endo, *Thin Solid Films* **496**, 112 (2006).
- ¹⁵ P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, and G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1117 (2003).
- ¹⁶ E. Fortunato, P. Barquinha, a. Pimentel, a. Gonçalves, a. Marques, L. Pereira, and R. Martins, *Thin Solid Films* **487**, 205 (2005).
- ¹⁷ K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, a. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, and H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **148**, 57 (2002).
- ¹⁸ N.O.V. Plank, M.E. Welland, J.L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *Thin Solid Films* **516**, 7218 (2008).
- ¹⁹ Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654 (2004).
- ²⁰ J.G. Han, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 043001 (2009).

- ²¹ L. Maaloul and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **31**, 061306 (2013).
- ²² L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **30**, 021301 (2012).
- ²³ A. Michell and M.W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
- ²⁴ E. Castañeros-Martínez and M. Moisan, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **65**, 199 (2010).
- ²⁵ A. Ricard, in *7th Eur. Sect. Conf. At. Mol. Phys. Ioniz. Gases (ESCAMPIG), Bari, Italy, August 28–31 1984*, *Eur. Phys. Soc.* (1984).
- ²⁶ T. Ohta, M. Ito, Y. Tachibana, S. Taneda, S. Takashima, M. Hori, H. Kano, and S. Den, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 251502 (2007).
- ²⁷ M.D. Calzada, M. Moisan, a. Gamero, and a. Sola, *J. Appl. Phys.* **80**, 46 (1996).
- ²⁸ A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader, NIST At. Spectra Database (version 5.1), [Online]. Available [Http//physics.nist.gov/asd](http://physics.nist.gov/asd) (2013).
- ²⁹ C.W. Hetzler and R.W. Boreman, *Phys. Rev.* (1935).
- ³⁰ N.M. Shaikh, S. Hafeez, and M. a. Baig, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **62**, 1311 (2007).

5. 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mesurer par absorption optique la densité de métastables de Zn. Ensuite, en utilisant plusieurs raies d'émission de Zn, nous avons obtenu une température d'excitation de Zn et avons déterminé la densité de Zn à partir de l'équation de Boltzmann. Nos résultats concordent bien avec les densités fournies par actinométrie au chapitre 4. De plus, nous avons démontré que la vitesse de dépôt d'une couche mince de ZnO sur Si augmente linéairement avec la quantité d'atomes de Zn dans son niveau fondamental. Ceci indique que les espèces excités de Zn, notamment les atomes dans un niveau métastable, ne jouent pas un rôle important dans la cinétique de croissance.

Chapitre 6

Propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron.

6. 1. Introduction

Après avoir caractérisé le plasma, les espèces pulvérisées, et leurs interactions avec le plasma, nous présentons dans ce sixième chapitre les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO déposées sur du silicium (Si), du verre (SiO₂) et du bois. Dans ce contexte, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, à l'analyse RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour l'analyse chimique, l'ellipsométrie spectroscopique pour les propriétés optiques et un goniomètre pour la mouillabilité.

6. 2. Dépôt de ZnO sur Si et SiO₂

6. 2. 1. Diffraction des rayons X

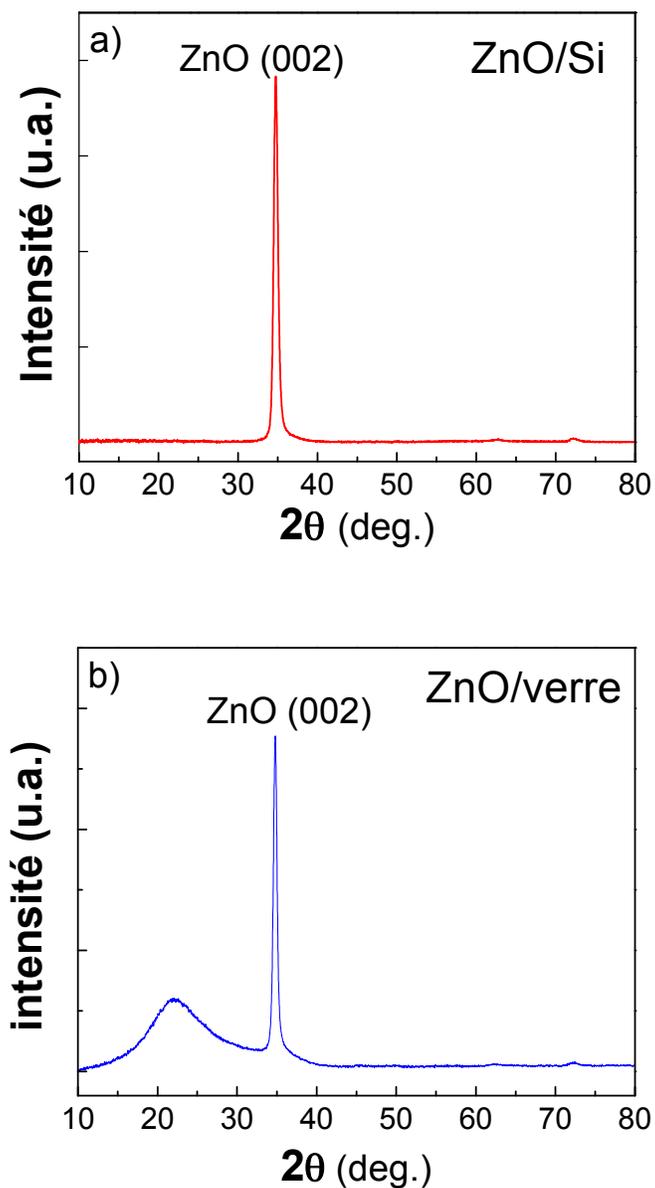


Fig. 6. 1. Spectres XRD d'une couche de ZnO déposée a) sur du Si, b) sur du verre, pendant 1h dans l'argon pure à 5 mTorr, 150V et $d_{c.s} = 10$ cm.

La figure 6.1a présente le spectre des rayons X d'une couche de ZnO déposée sur du Si dans l'argon pur, à une pression de 5 mT, une tension d'autopolarisation de 150V et une distance $d_{C-S} = 10$ cm. La figure montre la présence d'une forte orientation préférentielle dans la structure cristalline wurtzite (fiche JCPDS 01-070-8070) de l'oxyde avec un pic (002) localisé à $2\theta = 34,5^\circ$. Ce résultat est en concordance avec la littérature qui montre un résultat similaire des couches minces de ZnO déposée par pulvérisation magnétron.^{62,63} On remarque bien que malgré le dépôt à la température de la pièce, les couches minces de ZnO sont cristallines. Pour des couches minces déposées sur le verre dans les mêmes conditions opératoires, la figure 6.1b présente une bande large dans le spectre XRD en plus du pic (002). Ceci est attribué au substrat en verre amorphe sur lequel est déposée la couche ZnO. Cette différence entre les deux spectres XRD montre l'effet du substrat sur la qualité structurale de la couche de ZnO déposée. Cet effet a aussi été étudié par *Ghosh et D. Basak*.⁶⁴

6. 2. 2. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)⁶⁵ a été utilisée pour étudier la composition du film déposé, en utilisant des particules d'hélium ($^4\text{He}^+$) ayant une énergie cinétique initiale de 2 MeV. Les particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées sont détectées par un détecteur à l'état solide avec barrière en silicium à un angle de 170° par rapport au faisceau de particules incident. La simulation du spectre expérimental a été faite par le programme SIMNRA⁶⁶. La figure 6.2 montre un spectre RBS d'une couche de ZnO déposée sur du Si. Les résultats de la simulation montrent que la stœchiométrie de la couche ZnO est de 1:1 et que le nombre d'atomes par centimètre carré est estimé à 2550×10^{15} atomes/cm². En divisant ce nombre par l'épaisseur de la couche mesurée par ellipsométrie (324 nm, voir paragraphe 6.2.3), on obtient

une densité volumique de $7,87 \times 10^{22}$ atomes/cm³, soit 5,29 g/cm³. En comparant cette densité obtenue avec celle du ZnO cristallin de structure wurtzite,⁶⁷ ~ 5.68 g/cm³, nous pouvons conclure que nos couches minces de ZnO déposées sur du Si présentent une densité se rapprochant de celle de l'oxyde massif.

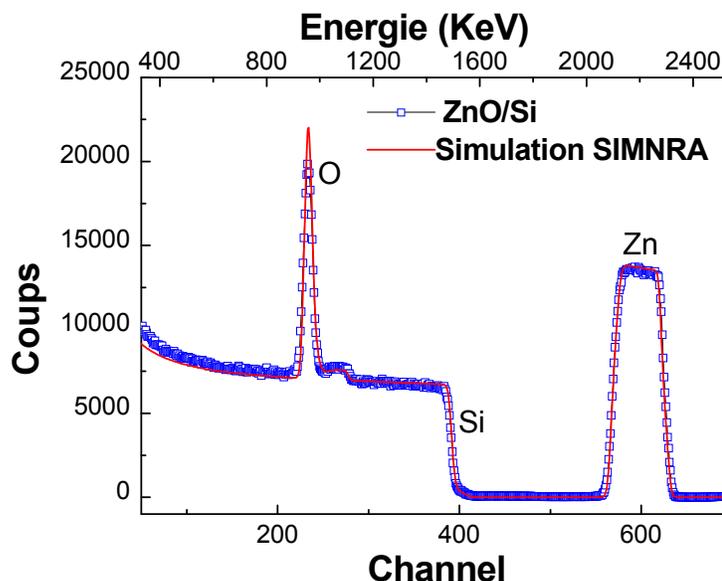


Fig. 6. 2. Spectre RBS d'une couche de ZnO déposée sur du Si pendant 1h dans l'argon pure à 5 mTorr, 150V et $d_{C-S} = 10$ cm.

6. 2. 3. Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique (SE) ou ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. La quantité mesurée dans cette technique est le rapport noté ρ entre les coefficients de réflexion de l'échantillon pour des polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (6, 1)$$

où $\tan(\psi)$ et Δ représentent respectivement, le rapport des modules $|\rho|$ et la différence de phase introduite par la réflexion. Un exemple de mesures de ψ (ψ) et Δ (Δ) pour une couche mince de ZnO/Si obtenue avec un ellipsomètre (J. A. Woollam Co., Inc) à angle d'incidence fixe, couvrant une plage spectrale de l'ultraviolet à l'infrarouge (de 200 à 1700 nm) est présenté à la figure 6.3. Ces couches sont déposées à 5 mT, pour une distance $d_{C-S}=10$ cm et une tension d'autopolarisation de 150V.

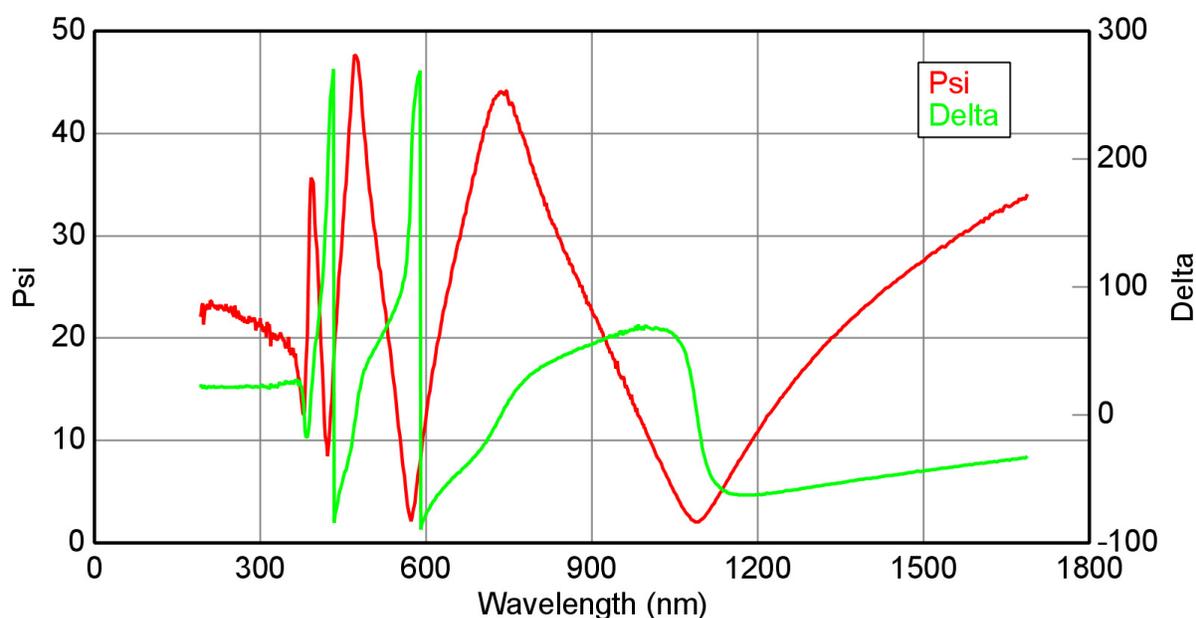


Fig. 6. 3. Spectre brute d'ellipsométrie ψ (ψ) et Δ (Δ) en fonction de la longueur d'onde pour une couche de ZnO/Si déposée pendant 1h dans l'argon pur à 5 mTorr, 150V et $d_{C-S} = 10$ cm.

L'utilisation d'un modèle physique est nécessaire pour déterminer l'indice de réfraction complexe (n et k), l'épaisseur et l'énergie du gap (E_g) de la couche déposée à partir des mesures de Psi et Delta. Dans la partie visible, le spectre peut être lissé par le modèle de Cauchy dont l'indice de réfraction et le coefficient de réflexion peuvent s'écrire⁶⁸ comme

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad k(\lambda) = 0, \quad (6, 2)$$

où, A_n , B_n et C_n sont les constantes à itérer dans le modèle, λ est la longueur d'onde et k le coefficient d'extinction. Ce modèle est très utilisé pour les couches transparentes avec une absorption négligeable ($k \approx 0$).⁶⁹ Puisque les couches de ZnO le sont dans le visible, nous l'avons utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche. Il est pertinent de noter que d'autres modèles⁷⁰ ont été utilisés pour déterminer les constantes optiques de la couche déposée en dehors de la région où il existe des interférences dues à l'énergie du gap de la couche de ZnO, c'est à dire en-dessous de 400 nm. Cette zone d'absorption, nous donne l'information sur l'énergie du gap (E_g). Pour cela, un modèle composé est nécessaire pour obtenir un lissage complet du spectre brut d'ellipsométrie. Le modèle de Lorentz avec des oscillateurs a été utilisé pour des couches minces d'oxyde d'indium et d'étain (ITO : *Indium Tin Oxide*) [69]. Dans ce modèle, la fonction diélectrique s'écrit

$$\varepsilon_{\text{total}} = (n + ik) = \varepsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E}, \quad (6, 3)$$

où, $i^2 = -1$. Pour le $k^{\text{ième}}$ oscillateur, A_k est l'amplitude, B_k est le centre d'énergie, E_k est la largeur de chaque oscillateur, E est l'énergie du photon et ε_{∞} est un facteur de compensation. Les paramètres A_k , B_k et E_k sont affinés pour obtenir un bon lissage avec les valeurs mesurées de ψ et Δ . On obtient ainsi une constante avec une partie réelle n correspondant à l'indice de réfraction et une constante k (partie imaginaire) correspondant au coefficient d'absorption. La figure 6.4 montre le lissage basé sur le modèle de Lorentz du spectre brute d'ellipsométrie présenté dans la figure 6.3 Nous avons utilisé 5 oscillateurs afin de minimiser l'erreur quadratique moyenne (MSE : *mean-square error*). On voit bien que le modèle utilisé concorde avec le spectre brut mesuré, montrant ainsi un bon lissage sur toute la plage de longueur

d'onde. Les paramètres de lissage ainsi que l'épaisseur de la couche de ZnO utilisés dans la figure 6.4 sont présentés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1. Paramètres du modèle utilisés pour lisser le spectre d'ellipsométrie de la figure 6.4

Include Surface Roughness = ON Roughness = 6.54 nm (fit)

- Layer # 1 = <u>Gen-Osc</u> Thickness # 1 = <u>323.69 nm</u> (fit)	
<u>Add Oscillator</u> <u>Show Dialog</u> Fast Gaussian Calc = <u>ON</u>	
Einf = <u>0.231</u> (fit)	
UV Pole Amp. = <u>342.2483</u> (fit) UV Pole En. = <u>11.666</u> (fit)	
IR Pole Amp. = <u>0.0245</u> (fit)	
<u>1:</u> Type = <u>Cody-Lorentz</u> Amp1 = <u>11.719</u> (fit)	
Br1 = <u>22.183</u> (fit) Eo1 = <u>5.301</u> (fit) Eg1 = <u>3.307</u> (fit)	
Ep1 = <u>0.004</u> (fit) Et1 = <u>0.012</u> (fit) Eu1 = <u>0.075</u> (fit) Common Eg = <u>OFF</u>	
<u>2:</u> Type = <u>Lorentz</u> Amp2 = <u>0.130349</u> (fit) Br2 = <u>15.1151</u> (fit) En2 = <u>0.015</u> (fit)	
<u>3:</u> Type = <u>Lorentz</u> Amp3 = <u>90.778019</u> (fit) Br3 = <u>0.0000</u> (fit) En3 = <u>1.531</u> (fit)	
<u>4:</u> Type = <u>Lorentz</u> Amp4 = <u>-0.344517</u> (fit) Br4 = <u>1.1637</u> (fit) En4 = <u>8.805</u> (fit)	
<u>5:</u> Type = <u>Lorentz</u> Amp5 = <u>-0.279623</u> (fit) Br5 = <u>0.8126</u> (fit) En5 = <u>4.572</u> (fit)	
Substrate = <u>SI_JAW</u>	

Angle Offset = 0.155 (fit)

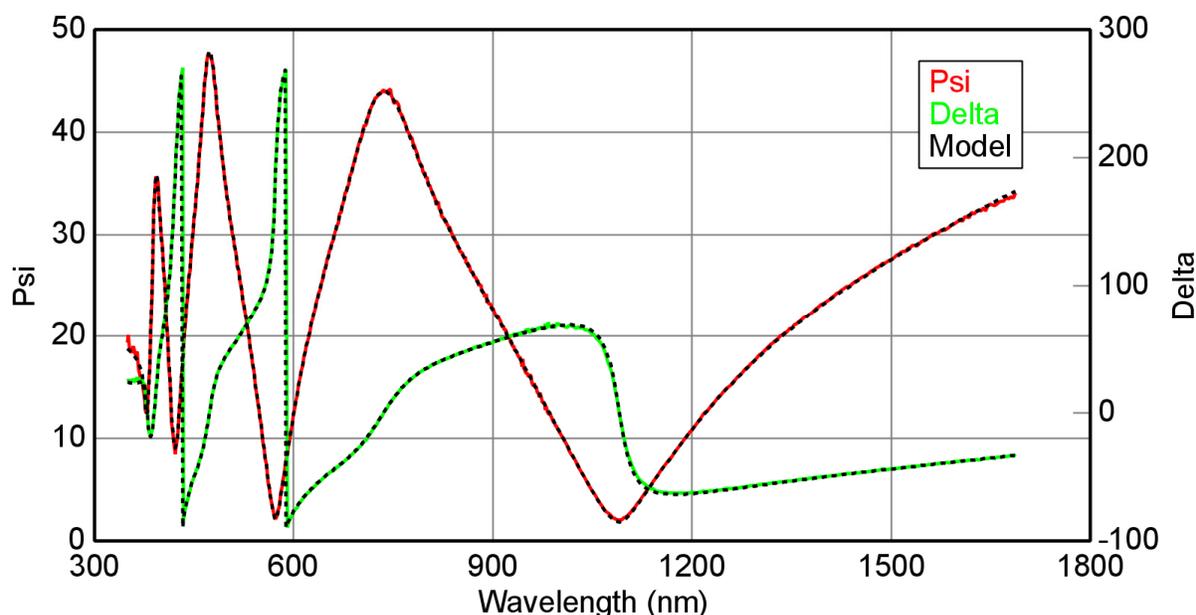


Fig. 6. 4. Spectre d'ellipsométrie psi (ψ) et delta (Δ) de la figure 6.1 lissé par une courbe modèle.

Nous avons comparé les épaisseurs obtenues par le modèle avec celles mesurées par un profilomètre à stylet. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.2. On constate que les valeurs d'épaisseur obtenues par ellipsométrie sont en bonne concordance avec celles mesurées par le profilomètre.

Tab. 6.2. Épaisseur des couches minces de ZnO mesurées par profilomètre à stylet et par ellipsométrie.

	Épaisseur (nm)	
	Profilomètre à stylet	Ellipsométrie
ZnO/Si, 15 cm	96	106
ZnO/Si, 10 cm	300	324

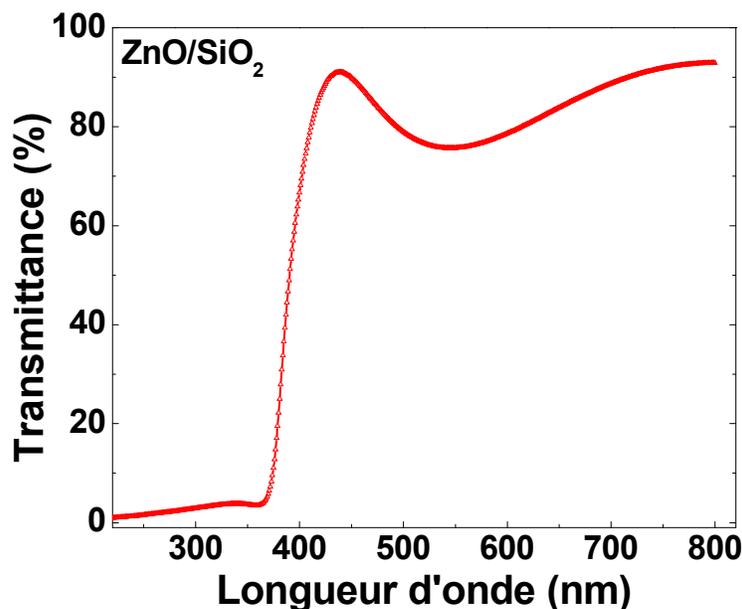


Fig. 6. 5. Spectre de transmittance d'une couche de ZnO/Si dans les mêmes conditions que la figure 6.3.

En plus, nous avons également effectué des mesures de transmittance pour une couche de ZnO déposée sur du verre (SiO₂) dans les mêmes conditions que celles de la figure 6.3. Un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau de résolution 2 nm a été utilisé. Il permet de soustraire l'influence du substrat et enregistrer le spectre de transmission de la seule couche

étudiée (ZnO). La figure 6.5 montre bien que les couches de ZnO déposées sont bel et bien transparentes dans le visible (transmittance supérieure à 80 %) et absorbantes dans l'UV. Le gap optique (E_g) peut également être déterminé par transmittance en se basant sur le modèle proposé par Tauc⁷¹, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, où, $h\nu$ est l'énergie du photon et A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe. La figure 6.6 illustre la détermination de l'énergie de la bande optique E_g à partir des données de la figure 6.5. En fait, il suffit de lisser par une droite la partie quasi-linéaire de la courbe et de l'extrapoler à $(\alpha h\nu) = 0$. Ceci donne une valeur de $E_g = 3.24$ eV très proche de celle trouvée par ellipsométrie ($E_g = 3,307$ eV). En somme, nous pouvons utiliser le modèle d'ellipsométrie pour déterminer l'épaisseur ainsi que l'énergie de la bande optique.

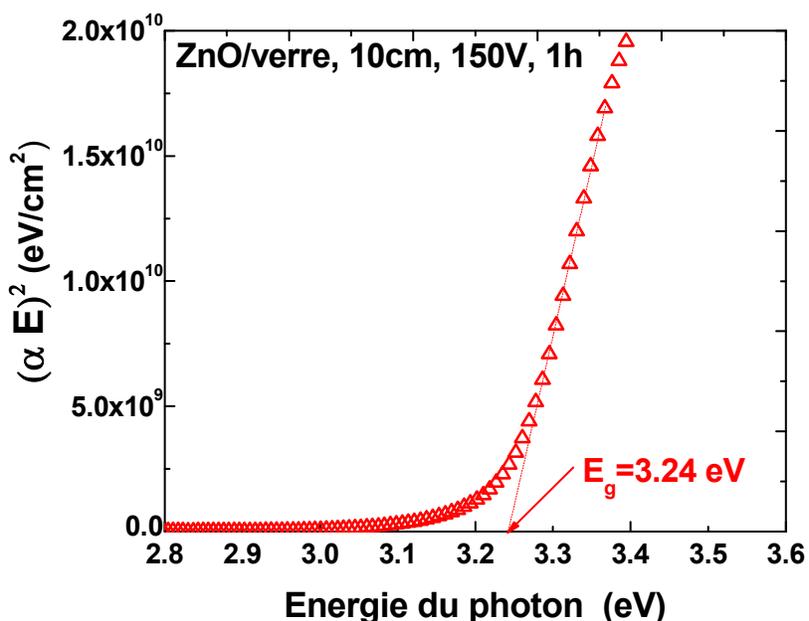


Fig. 6.6. Détermination de la bande optique en utilisant les données spectrophotométriques de la figure 6.5 et ce en traçant $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie du photon.

6. 3. Dépôt sur bois

Avec sa haute transmittance dans le visible et son absorption dans l'ultraviolet, le ZnO semble prometteur pour produire des couches barrières aux UV. Le ZnO pourrait aussi prévenir la formation de moisissures et les attaques biologiques. Dans ce contexte, nous avons tenté de déposer ZnO sur deux types de bois, l'épinette noire (*Picea mariana*) et l'érable à sucre (*Acer saccharum*). Les dépôts ont été faits à 10 et 15 cm de la cible de ZnO. À partir de mesures FTIR montrées aux figures 6.7a et 6.7b, on note la présence de plusieurs bandes dans le bois brut, tel que la large bande (O-H) vers 3350 cm^{-1} , la bande (C-H) vers 2887 cm^{-1} et l'intense bande (C-O) de la cellulose vers 1024 cm^{-1} . Ces bandes ont diminué d'intensité une fois que la couche de ZnO a été déposée. Tel qu'attendu, plus l'épaisseur de la couche est élevée, plus les bandes signature du bois diminuent.

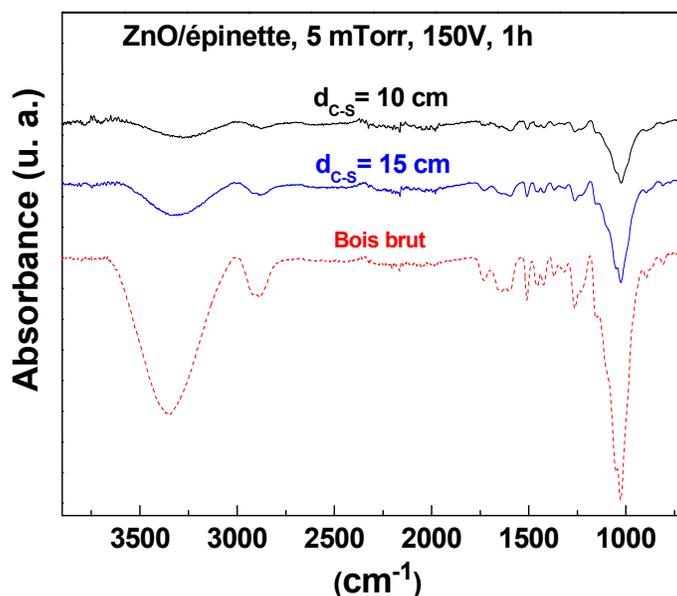


Fig. 6. 7a. Spectres FTIR de l'épinette noire traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

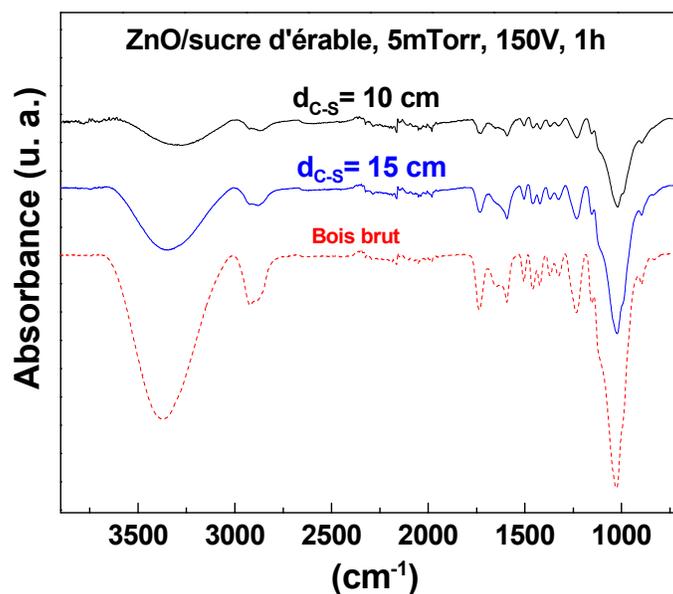


Fig. 6. 7b. Spectres FTIR de l'érable à sucre traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

La figure 6.8a montre les valeurs de l'angle de contact pour l'épinette noire couverte par une couche mince de ZnO. On remarque que pour une épaisseur suffisante de la couche de ZnO déposée, l'angle de contact garde une valeur légèrement supérieure à 100°. Même chose pour l'érable à sucre traité avec le ZnO (voir Fig. 6.8b). Le ZnO pourrait ainsi non seulement bloquer les UV, mais aussi augmenter l'hydrophobicité du bois avec des angles de contact élevés et un faible niveau d'absorption.

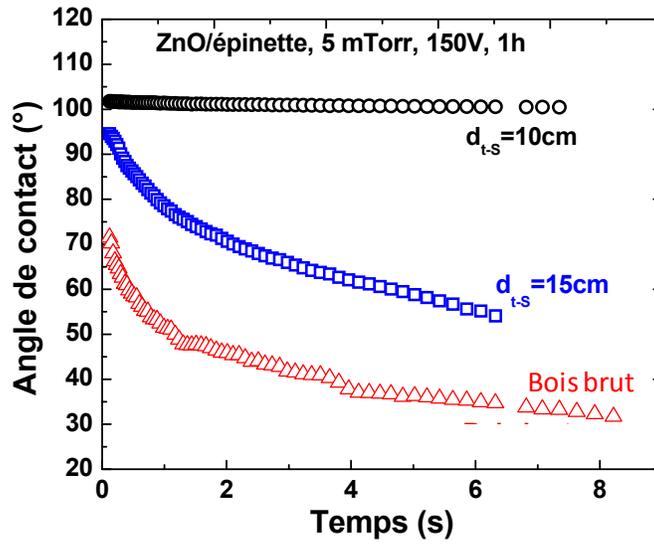


Fig. 6. 8a. Mesures de l'angle de contact de l'épinette traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

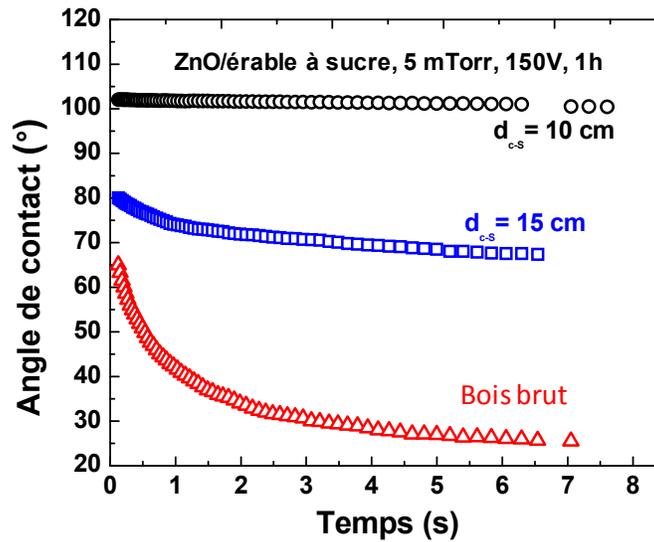


Figure 6. 8b. Mesures de l'angle de contact de l'érable traité par des couches de ZnO d'épaisseurs différentes, déposées à une pression d'Ar de 5 mT et une tension d'autopolarisation de 150V.

6. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude plus technique des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation RF magnétron. Tout d'abord, nous avons pu les caractériser structuralement par DRX et chimiquement par RBS. Nous avons obtenu des couches minces stœchiométriques et cristallines, malgré le dépôt à la température de la pièce, avec une densité se rapprochant de celle de l'oxyde massif. Ces couches présentent une transmittance dans le visible avoisinant les 80% ainsi qu'une bande optique (gap) aux alentours de 3.24 eV. En deuxième lieu, nous avons déposé des couches minces sur deux types de bois, à savoir l'épinette noire et l'érable à sucre. Le bois traité par ZnO montre un caractère hydrophobe confirmé par les mesures d'angle de contact, ainsi qu'un léger recouvrement de ses fonctions chimiques, à savoir C-H, O-H et C-O.

Conclusion générale

Le but de cette thèse était d'étudier la dynamique de croissance par pulvérisation par plasma RF magnétron des couches minces à base d'oxyde de zinc destinées à des applications électroniques, optoélectroniques et photoniques de pointe. Dans ce contexte, nous avons mis en place plusieurs diagnostics permettant de caractériser les espèces neutres et chargées dans ce type de plasmas, notamment la sonde électrostatique, la spectroscopie optique d'émission et d'absorption, ainsi que la spectrométrie de masse. Par la suite, nous avons tenté de corréler certaines caractéristiques physiques de croissance des couches de ZnO, en particulier la vitesse de dépôt, aux propriétés fondamentales du plasma.

Dans un premier temps, nous avons étudié au chapitre 3 la distribution spatiale de la densité des ions positifs (et donc celle de la densité d'électrons en supposant quasi-neutralité) et la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) à partir de mesures de sonde. Ces travaux ont aussi été enrichis par des études de spectroscopie TRG-OES particulièrement utiles pour analyser les électrons de la queue de la FDEE. Nous avons notamment pu montrer que les effets de confinement magnétique au voisinage du magnétron se manifestent non seulement par une augmentation locale de la densité de particules chargées au voisinage de la cible, mais aussi par la formation d'une FDEE bi-maxwellienne avec une dépopulation d'électrons chauds. De plus, aucune modification significative de la FDEE et de la densité de particules chargées n'a été observée sur une gamme étendue de conditions opératoires (pressions entre 5 et 100 mTorr ; tensions d'auto-polarisation entre -115 et -300 V) au cours de la pulvérisation RF magnétron de cibles de Zn, ZnO et In₂O₃. Ceci indique que l'éjection d'atomes de Zn, In et O par les ions positifs du plasma n'influence que très peu les bilans

particulaires et énergétiques des particules chargées, du moins dans la gamme de conditions étudiées.

Par la suite, nous avons déterminé au chapitre 4 les densités des états résonnants (1P_1 , 3P_1) et métastables (3P_0 , 3P_2) d'argon au cours de la pulvérisation RF magnétron de cibles de Zn, ZnO et In₂O₃ à partir de mesures de spectroscopie d'absorption. Nous avons observé que les densités de métastables sont à toutes fins pratiques indépendantes de la pression entre 5 et 100 mTorr. Au contraire, la densité des états résonnants augmente d'abord progressivement avec la pression, puis atteint un plateau à partir d'environ 50 mTorr. Ce comportement s'explique par la réabsorption en volume des radiations UV issues de la transition entre ces niveaux et l'état fondamental. De plus, pour de faibles tensions d'auto-polarisation (-115 V), nous avons montré que les populations des états résonnants et métastables sont similaires pour les trois cibles. Comme précédemment, la température des électrons déterminée cette fois en corrélant ces populations d'atomes d'argon excités aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif demeure elle aussi quasi-constante pour les trois cibles sur toute la gamme de conditions opératoires examinées. Ceci suggère que la pulvérisation d'atomes de Zn, In et O n'influence que très peu la température des électrons mais aussi les populations Ar 1P_1 , 3P_1 , 3P_0 et 3P_2 .

Cependant, en augmentant la tension d'auto-polarisation appliquée sur la cible pour augmenter la quantité d'atomes pulvérisés dans la phase gazeuse, nous avons observé une diminution du rapport entre la densité des métastables Ar 3P_2 et la densité électronique lorsque la densité d'atomes de Zn (déterminée par actinométrie sur le Zn en utilisant l'argon comme gaz actinomètre) augmente. Ces résultats concordent très bien avec les prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif quant apparaît l'ionisation des atomes de Zn par effet Penning.

L'importance de ces ions Zn^+ a également été mis en évidence par des mesures de spectrométrie de masse. L'analyse de la distribution en énergie de ces espèces a aussi révélé des populations de faible et de haute énergie (distribution bimodale). Cette population énergétique avait d'abord été attribuée à l'éjection d'ions positifs de la cible au cours de la pulvérisation pour atteindre la cible avec un faible niveau de collision dans la phase gazeuse. Néanmoins, à partir de mesures récentes plus détaillées et d'un modèle cinétique basé sur la résolution de l'équation de Boltzmann, nous avons pu démontrer que dans le domaine des faibles pressions étudiées, la thermalisation des atomes pulvérisés n'est pas complète. Ainsi, ces espèces peuvent atteindre le voisinage du substrat où le spectromètre de masse est localisé et s'ioniser dans ces régions par divers processus, dont le transfert de charge, les collisions Penning et les collisions électroniques.

Au chapitre 5, nous avons mesuré par spectroscopie d'absorption la densité de métastables de Zn dans le plasma au cours de la pulvérisation RF magnétron d'une cible de ZnO. Par la suite, en traçant un diagramme de Boltzmann pour l'ensemble des raies d'émission de Zn détectées, nous avons pu déterminer une température d'excitation gouvernant l'équilibre entre ces niveaux. En combinant les deux mesures, nous avons alors pu extrapoler la densité d'atomes de Zn dans l'état fondamental. Celles-ci sont en excellent accord avec les valeurs de densités obtenues par actinométrie sur le Zn en utilisant l'argon comme gaz actinomètre. En plus, nous avons démontré que la vitesse de dépôt d'une couche mince de ZnO/Si mesurée par ellipsométrie spectroscopique augmente linéairement avec la quantité d'atomes de Zn pulvérisés. Ceci indique que, contrairement aux études précédentes pour la pulvérisation par plasma d'atomes de Cu, ce sont majoritairement les atomes de Zn (et

non les espèces excitées et/ou ioniques) qui gouvernent la dynamique de croissance par plasma de ces couches.

Finalement, nous avons présenté au chapitre 6 la caractérisation des couches minces de ZnO déposées sur du Si et du verre. Nous avons obtenu des couches minces stœchiométriques et cristallines à la température de la pièce avec une densité volumique proche de celle de l'oxyde massif. Ces couches présentent une transmittance dans le visible avoisinant les 80% ainsi qu'une bande optique (gap) aux alentours de 3.24 eV. Ces résultats démontrent que les couches minces de ZnO pourraient être prometteuses pour la formation de couches barrières au rayonnement ultraviolet, tout en conservant une forte transparence dans le visible. Dans ce contexte, nous avons conduit une étude préliminaire de dépôt de telles couches sur des échantillons d'érable à sucre et d'épinette noire. Le bois traité par des couches minces de ZnO semble démontrer un caractère hydrophobe.

Malgré l'ampleur du travail que nous avons réalisé couplant plusieurs diagnostics des plasmas et des couches minces déposées par plasma, certains aspects mériteraient sans doute d'être traités avec plus de profondeur. En particulier, le modèle 1-D que nous avons mis au point pour étudier la dynamique de transport et d'ionisation des espèces pulvérisées ne tient pas compte des effets d'élargissement de gaine au voisinage du spectromètre. Ces aspects peuvent devenir primordiaux dans les plasmas RF, surtout lorsque les temps de transit des ions dans les gaines deviennent comparables à la fréquence d'oscillation du champ RF. Par ailleurs, tel que décrit au chapitre 1, il n'existe toujours pas à ce jour de corrélations directes entre les propriétés du plasma et les caractéristiques physiques et chimiques des couches déposées par plasma. Dans ce travail, nous avons démontré le lien entre le plasma et la vitesse de dépôt mais l'influence du plasma sur la morphologie, la microstructure, la stœchiométrie nécessitent

des études plus approfondies. Finalement, il semble que les couches minces de ZnO présentent un intérêt pour la formation de couches anti-UV sur le bois. Cependant, cet aspect doit être confirmé avec des études plus détaillées, notamment en situation de vieillissement accéléré.

Annexe : Contributions de l'auteur aux articles

Article 1

L. Maaloul, R K Gangwar, S. Morel, and L. Stafford, "Spatially-resolved electron density and electron energy distribution function in Ar magnetron plasmas used for sputter-deposition of ZnO-based thin films," soumis au *J. Vac. Sci. Technol. A*.

Article 2

L. Maaloul, S. Morel, and L. Stafford, "Populations of metastable and resonant argon atoms in radio frequency magnetron plasmas used for deposition of indium-zinc-oxide films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 2, p. 021301, 2012.

Article 3

L. Maaloul and L. Stafford, "Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 6, p. 061306, 2013.

Article 4

L. Maaloul, R. K. Gangwar and L. Stafford, "Determination of the number density of excited and ground Zn atoms during rf magnetron sputtering of ZnO target," Accepté au *J. Vac. Sci. Technol. A*

Dans chacun de ces quatre articles, j'ai contribué par la prise des mesures, l'analyse des résultats et la rédaction du premier jet. La contribution de R. K. Gangwar se situe essentiellement au niveau de l'itération sur les manuscrits. Quant à S. Morel, elle a contribué à la prise de certaines des mesures spectroscopiques.

Bibliographie

- ¹ T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35–S44.
- ² K. H. Kim et al. *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, No. 12 (1997) 7764–7772.
- ³ H.N. Wanka, M.B. Schubert, E. Lotter, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996) 519–527.
- ⁴ Han-Ki Kim, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 652–656.
- ⁵ B. Mitu, V. Marotta, S. Orlando, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4637–4641.
- ⁶ U. Betz, M. Kharrazi Olsson, J. Marthy, M.F. Escolá, F. Atamny, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5751–5759.
- ⁷ Donato, A. Della Corte, F. Gioffre, M. Donato, N. Bonavita, A. Micali, G. Neri, G. Thin Solid Films, vol. 517 n°: 22, (2009) 6184–7.
- ⁸ Z-P. Sun et al. *Nanotechnology* 17 (2006) 2266–2270.
- ⁹ J. Wollenstein et al. *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 350–355.
- ¹⁰ Indium Price Supported by LCD Demand and New Uses for the Metal.
- ¹¹ ISI Web of Knowledge.
- ¹² C. Sima, C. Grigoriu, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1314–1317.
- ¹³ Kunisuke Maki, Nobuo Komiya, Asako Suzuki, *Thin Solid Films* 445 (2003) 224–228.
- ¹⁴ S. H. Lim, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and D. Shindo, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2601 (2001).

-
- ¹⁵ Eun Lyoung Kim, Sang Kooun Jung, Sang Ho Sohn and Duck Kyu Park, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1784–1788.
- ¹⁶ Y. Matsuda, Y. Yamori, S. Ohgushi, M. Muta, H. Fujiyama, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1286–1292.
- ¹⁷ R. Mientus, K. Ellmer, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 748-754
- ¹⁸ F. Kurdesau, G. Khripunov, A.F. da Cunha, M. Kaelin, A.N. Tiwari, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1466–1470.
- ¹⁹ M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: Fundamentals and applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- ²⁰ M. Ohring, *Materials Science of thin films*, Academic press, 2002.
- ²¹ C. Steinbrüchel, *Appl. Phys. Lett.* 55, 1960 (1989).
- ²² B. Chapman: *Glow Discharge Processes* 1980, John Wiley, New York, p. 202.
- ²³ H. Oechsner, *Appl. Phys.* 8 (1975) 185–198.
- ²⁴ T. Mousel et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 152 (1999) 36–48.
- ²⁵ Alan R. Krauss et Dieter M. Gruen, *J. Nucl. Mater.* 63 (1976) 380-385.
- ²⁶ Y. Yamamura and M. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(1) (1995).
- ²⁷ K. Oura et al., *Surface Science, An introduction*, Springer 2003, page 357.
- ²⁸ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 14.
- ²⁹ Michel Moisan et Jacques Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels*, EDP Sciences, 2006.

-
- ³⁰ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 462.
- ³¹ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 561.
- ³² R. D. Arnell, P. J. Kelly, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 170-176.
- ³³ D. J. Field et al., *J. vac. Sci. technol. A* 20 (6) (2002) 2032–2041.
- ³⁴ A. Palmero et al., *Thin Solid Films* 494 (2006) 18-22.
- ³⁵ N. V. Joshy, Johney Isaac, and M. K. Jayaraj, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 123305.
- ³⁶ V. A. Godyak, R. B. Piejak and B. M. Alexandrovich, *Plasma Sour. Sci. Technol.* 1 (1992) 36-58.
- ³⁷ V. A. Godyak and R. B. Piejak, *Appl. Phys. Lett.* 63 No. 23 (1993).
- ³⁸ A.D. Srivastava, M.H. Gordon, D.G. Bhat, *Surf. & Coat. Technol.* 200 (2005) 1346–1350.
- ³⁹ J. Hopwood and F. Qian, *J. Appl. Phys.* Vol. 78 No. 2 (1995).
- ⁴⁰ M. Nisha et al. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 033304.
- ⁴¹ M. Liu, C. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, *phys. stat. sol. (a)* 205, No. 4, (2008) 961–964.
- ⁴² J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1, 239 (1977).
- ⁴³ R. B. Marcus and T. T. Sheng, *Transmission Electron Microscopy of Silicon VLSI Circuits and Structures*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- ⁴⁴ K. Tominaga et al. *Jpn. J. appl. Phys.* Vol.32 (1993) Pt. 1 No. 9B.
- ⁴⁵ Lee et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 14, No. 3 (1996) 1943–1948.
- ⁴⁶ C.-W. Hsu et al., *Thin Solid Films* 518 (2010) 1953–1957.

-
- ⁴⁷ H. Naghshara, S. Sobhanian, S. Khorram and N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 025202
- ⁴⁸ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 191.
- ⁴⁹ J. E. Allen, R. L. F. Boyd and P. Reynolds, *PROC. PHYS. SOC.* LXX, 3-B.
- ⁵⁰ M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, New York, 2005, p. 277.
- ⁵¹ V.M. Donnelly, *J. Phys. D Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
- ⁵² Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press (1961).
- ⁵³ A. Ricard, *Plasmas réactifs* (Société Française du vide, 1995).
- ⁵⁴ L. Maaloul and L. Stafford, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 31, No. 6, Nov/Dec 2013.
- ⁵⁵ M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18**,377 (1968)
- ⁵⁶ R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Springer Science & Business Media, 2007.
- ⁵⁷ Turner-Smith, A. R., Green, J. M., & Webb, C. E. (1973). *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **6**(1), 114.
- ⁵⁸ A.R. Turner-Smith, J.M. Green, and C.E. Webb, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **6**, 114 (1973).
- ⁵⁹ L.A. Riseberg, W.F. Parks, and L.D. Schearer, *Phys. Rev. A* **8**, 1962 (1973).

-
- ⁶⁰ E. Illenberger and a. Niehaus, Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter Quanta **20**, 33 (1975).
- ⁶¹ W. Lotz, Z. Phys. **220**, 466 (1969).
- ⁶² R. Singh, M. Kumar, S. Chandra, J. Mater Sci. 42 (2007) 4675–4683.
- ⁶³ T. Ning, W. J-Liang, X. H-Xing, P. H-Yong, F. Chao, Sci. china Ser. E-Tech. Sci. Vol. 52 No. 8 (2009) 2200–2203.
- ⁶⁴ R. Ghosh & D. Basak, J. Appl. Phys., Vol. 96, No. 5 (2004) 2690.
- ⁶⁵ W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*, academic Press, New York, 1978.
- ⁶⁶ M. Mayer, SIMNRA: Simulation of RBS, ERD and NRA spectra.
<http://www.rzg.mpg.de/~mam/>.
- ⁶⁷ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98, (2005) 041301.
- ⁶⁸ H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Refractometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- ⁶⁹ Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, C.X. Xu, T.P. Chen, C.Q. Sun, B.K. Tay, Z. Sun, Thin solid films 510 (2006) 95.
- ⁷⁰ Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung, Thin solid films 510 (2006) 32.
- ⁷¹ J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi **15** (1966) 627.