

# *Table des Matières*

|  |          |
|--|----------|
| <i>Introduction générale</i> .....   | 1        |
| <b><i>Chapitre I. La GD-OES comme technique d'analyse</i></b> .....                    | <b>4</b> |
| <i>Introduction</i> .....  | 5        |
| <i>I.1.Présentation de la technique d'analyse</i> .....                                | 7        |
| I.1.1.Points forts de la GD-OES.....   | 9        |
| I.1.2.Limitations de la GD-OES.....  | 11       |
| I.1.3.Importance de la GD-OES.....   | 12       |
| I.1.4.Brève histoire de la GD-OES.....   | 12       |
| I.1.5.Marché de la GD-OES et domaines d'applications.....                              | 13       |
| <br>   |          |
| <i>I.2.Principe de fonctionnement de la GD-OES</i> .....                               | 15       |
| I.2.1.Régime de fonctionnement de la décharge en GD-OES.....                           | 17       |
| I.2.2.La source.....   | 20       |
| I.2.2.1.Sources DC et RF.....  | 21       |
| I.2.3.Pulvérisation cathodique.....  | 23       |
| I.2.4.Grandeurs externes.....  | 25       |
| <br>   |          |
| <i>I.3.Couplage source/spectromètres</i> .....   | 26       |
| I.3.1.Couplage avec le(s) Spectromètre(s) Optique(s).....                              | 26       |
| I.3.2.Couplage avec le Spectromètre de Masse (MS).....                                 | 28       |
| <br>   |          |
| <i>I.4.Quantification des Résultats</i> .....  | 29       |
| I.4.1.Influence de la Tension, du Courant et de la Pression sur la quantification..... | 32       |
| I.4.2.Le taux d'émission d'électrons secondaires.....                                  | 34       |
| <br>   |          |
| <i>Conclusion</i> .....  | 37       |
| <i>Références</i> .....  | 38       |

|   |    |
|---|----|
| <b>Chapitre II. Impédance de la source</b> .....                  | 42 |
| <i>Introduction</i> .....   | 43 |
| <i>II.1.Méthodologie de la mesure</i> .....                       | 45 |
| II.1.1.Procédure en mode DC.....                                  | 47 |
| II.1.2.Procédure en mode RF.....                                  | 48 |
| II.1.2.1.Mesure de la tension.....                                | 48 |
| II.1.2.2.Mesure de la puissance perdue.....                       | 50 |
| II.1.2.3.Mesure de la puissance injectée dans le plasma.....      | 52 |
| <i>II.2.Lien entre gamma et le couplage de la puissance</i> ..... | 53 |
| II.2.1.Couplage en mode DC.....                                   | 53 |
| II.2.2.Couplage en mode RF.....                                   | 60 |
| <i>II.3.Variation de l'impédance avec la pression</i> .....       | 66 |
| <i>Conclusion</i> .....   | 70 |
| <i>Références</i> .....   | 72 |

## **Chapitre III. Le taux d'émission d'électrons secondaires à la cathode**.....74

|  |     |
|--|-----|
| <i>Introduction</i> .....  | 75  |
| <i>III.1.Définition de « gamma »</i> .....   | 76  |
| III.1.1.Gamma ionique.....   | 79  |
| III.1.2.Gamma atomique.....  | 82  |
| III.1.3.Gamma photonique.....  | 83  |
| III.1.4.Gamma électronique.....  | 84  |
| III.1.5.Gamma effectif.....  | 85  |
| III.1.5.1.Étude paramétrique : influence des paramètres alpha et gamma sur la courbe de Paschen..... | 90  |
| III.1.6.Discussion des résultats.....  | 99  |
| <i>III.2.Dispositif expérimental</i> .....   | 100 |
| III.2.1.Mécanique.....   | 100 |
| III.2.2.Vide.....  | 103 |
| III.2.3.Électronique.....  | 105 |

|   |                   |
|---|-------------------|
| III.2.4. Automatisation.....  | 106               |
| III.2.5. Détermination de gamma.....  | 109               |
| <br>  |                   |
| <i>III.3. Résultats.....</i>  | <i>111</i>        |
| III.3.1. Résultats préliminaires.....   | 111               |
| III.3.2. Résultats avec dispositif automatisé permettant un grand nombre de<br>claquages.....               | 114               |
| III.3.2.1. Dérives.....   | 114               |
| III.3.2.2. Influence de alpha.....  | 116               |
| III.3.2.3. Influence du nettoyage par plasma.....   | 118               |
| <br>  |                   |
| <i>Conclusion / Discussion.....</i>   | <i>125</i>        |
| <i>Références.....</i>  | <i>127</i>        |
| <br>  |                   |
| <b><i>Chapitre IV. Validation et application :étude d'un matériau complexe<br/>en couche mince.....</i></b> | <b><i>130</i></b> |
| <br>  |                   |
| <i>Introduction.....</i>  | <i>131</i>        |
| <br>  |                   |
| <i>IV.1. Caractéristiques et fabrication du LiPON.....</i>  | <i>133</i>        |
| IV.1.1. Méthode de dépôt du LiPON.....  | 133               |
| IV.1.1.1. Précurseurs utilisés.....   | 136               |
| IV.1.2. Problématiques induites par le procédé.....   | 138               |
| IV.1.3. Réponse à la problématique.....   | 138               |
| <br>  |                   |
| <i>IV.2. Mise au point de la méthodologie d'analyse.....</i>  | <i>140</i>        |
| IV.2.1. Optimisation des paramètres analytiques.....  | 140               |
| IV.2.1.1. Choix des paramètres pour l'analyse des couches LiPON.....  | 141               |
| IV.2.2. Optimisation avec un dépôt de composition chimique connue.....                                      | 144               |
| IV.2.2.1. Mesures à basse température.....  | 150               |
| IV.2.2.2. Impédance du LiPON.....   | 156               |
| <br>  |                   |
| <i>IV.3. Analyse du LiPON déposées par PECVD.....</i>   | <i>157</i>        |
| <br>  |                   |
| <i>IV.4. Quantification des mesures GD-OES.....</i>   | <i>160</i>        |
| IV.4.1. Étalonnage.....   | 160               |
| IV.4.1.1. Échantillons choisis pour l'étalonnage.....   | 162               |
| IV.4.2. Résultats de quantification.....  | 163               |
| <br>  |                   |
| <i>Conclusions et perspectives.....</i>   | <i>165</i>        |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <i>Références</i> ..... | 167 |
|-------------------------|-----|

## ***Annexe A.I. Techniques d'analyse de surface*.....169**

### *A.I.1. Techniques concurrentes*.....170

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.1.XPS (Spectrométrie de Photo-électrons X) ou ESCA (Spectrométrie d' Electrons pour Analyses Chimiques)..... | 173 |
|--|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| A.I.1.1.1.Principe physique..... | 173 |
|----------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.1.2.Informations fournit par la technique..... | 174 |
|--|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| A.I.1.1.3.Applications..... | 174 |
|-----------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.2.AES (Spectrométrie d'Electrons Auger)..... | 175 |
|--|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| A.I.1.2.1.Principe physique..... | 175 |
|----------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.2.2.Informations fournit par la technique..... | 176 |
|--|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| A.I.1.2.3.Applications..... | 176 |
|-----------------------------|-----|

|   |     |
|---|-----|
| A.I.1.3.RBS (Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford)..... | 177 |
|---|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| A.I.1.3.1.Principe physique..... | 177 |
|----------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.3.2.Informations fournit par la technique..... | 177 |
|--|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| A.I.1.3.3.Applications..... | 178 |
|-----------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.4.SIMS<br>(Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires)..... | 179 |
|--|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| A.I.1.4.1.Principe physique..... | 179 |
|----------------------------------|-----|

|  |     |
|--|-----|
| A.I.1.4.2.Informations fournit par la technique..... | 180 |
|--|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| A.I.1.4.3.Applications..... | 180 |
|-----------------------------|-----|

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <i>Références</i> ..... | 182 |
|-------------------------|-----|

## ***Annexe A.II. La géométrie de la décharge*.....184**

### *A.II.1. Géométrie de la décharge*.....185

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| A.II.1.1.La gaine cathodique..... | 186 |
|-----------------------------------|-----|

|   |     |
|---|-----|
| A.II.1.2.Région luminescente<br>négative..... | 187 |
|---|-----|

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| A.II.1.3.La colonne positive..... | 188 |
|-----------------------------------|-----|

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| A.II.1.4.La gaine anodique..... | 189 |
|---------------------------------|-----|



|  |     |
|--|-----|
| <i>Références</i> .....  | 191 |
| <b><i>Annexe A.III</i></b> .....   | 193 |
| <i>Matériaux utilisées pour la détermination de l'impédance en DC-GDOES et en RF-GDOES</i> ..... | 193 |
| <br>   |     |
| <b><i>Conclusion générale</i></b> .....  | 198 |
| <br>   |     |
| <b><i>Liste des publications</i></b> .....   | 201 |

# *Introduction générale*

La spectroscopie à décharge luminescente est une technique d'analyse des matériaux solides, conducteurs ou isolants. Elle permet la détermination de la composition élémentaire d'un matériau en fonction de la profondeur, depuis les premières couches atomiques jusqu'à une profondeur de 150  $\mu\text{m}$ . Son principe de fonctionnement est très simple. Le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'une décharge électrique. Grâce à l'érosion cathodique, la matière – venant de l'échantillon – est transférée dans la partie lumineuse de la décharge, où elle sera excitée et ionisée. La détection de l'émission des photons caractéristiques - par spectroscopie d'émission optique (OES) - ou des ions formés - par spectroscopie de masse (MS) - permet la détermination de la composition élémentaire.

Si on devait mettre en avant le point fort principal de cette technique, ce serait certainement sa rapidité et sa facilité d'emploi, ce qui induit un faible coût d'analyse. En effet, la mesure ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Celui-ci est simplement « plaqué » sur la source sans qu'un vide poussé ne soit nécessaire (un vide primaire suffit). La durée d'une analyse est de l'ordre de quelques minutes l'érosion cathodique étant très rapide, de l'ordre de  $100 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La décharge luminescente a trouvé sa place dans un grand nombre de laboratoires industriels et de centres de recherche, tant pour le contrôle de qualité que pour l'étude des matériaux massifs ou en couches minces.

On peut dès lors se poser la question de ce qui reste encore à chercher et trouver dans une telle décharge électrique déjà si utilisée.

L'objectif de l'analyse par décharge luminescente est la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon. Le moyen est l'observation du spectre d'émission de la décharge utilisant l'échantillon en tant que cathode. Il est donc crucial de vérifier que ce spectre observé dépend essentiellement de la composition élémentaire de la cathode et que d'autres caractéristiques de la cathode et de la décharge électrique n'ont pas d'influence significative ou incontrôlable sur le résultat de la mesure du spectre. Il apparaît en fait que la situation n'est pas aussi simple qu'indiqué au début de cette introduction, car le spectre observé dépend d'une multitude de paramètres.

Nous pouvons notamment citer :

- *l'alimentation électrique* :
  - tension ;
  - courant ;
  - fréquence ;
- *le gaz plasmagène* :
  - composition ;
  - pression ;
  - température ;
- *la cathode* :
  - vitesse d'érosion ;
  - taux d'émission d'électrons secondaires ;
  - réflectivité ;
  - résistance électrique.

Une grande partie de ces paramètres, comme la tension ou encore la nature du gaz plasmagène, peuvent être contrôlés et stabilisés par des méthodes standards. L'influence de la cathode sur le résultat est plus difficilement contrôlable car elle est l'objet même de l'analyse.

Il existe alors plusieurs approches permettant de vérifier la cohérence du résultat d'analyse. La première consiste à se focaliser sur une application donnée et à multiplier les tests dans ce domaine d'application. Cette approche est bien adaptée aux besoins industriels lors de l'analyse d'un même type de matériau. Par exemple, un grand nombre d'études a été réalisée en spectrométrie par décharge lumineuse pour l'analyse de tôles d'acier zinguées, utilisées dans la fabrication de voitures et dans les bâtiments, (norme ISO 16962).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons pris l'option d'étudier une caractéristique particulière de la cathode, le **taux d'émission d'électrons secondaires** et d'établir son impact sur le résultat d'analyse. Cette propriété caractéristique d'un matériau est particulièrement importante en ce

qu'elle influence fortement le résultat analytique. Ce paramètre intervient directement dans l'établissement de la décharge, que l'échantillon soit conducteur ou non-conducteur. Enfin, malgré des nombreuses études sur ce sujet, ce paramètre est mal connu et sa mesure apparaît difficile pour de nombreux matériaux.

L'étude, dont les résultats sont exposés dans ce manuscrit, a été initiée dans le cadre du projet européen, GLADNET<sup>1</sup>. Le travail expérimental a été effectué au laboratoire fédéral pour la recherche et technologie des matériaux, EMPA, (Thun, Suisse) , à la Haute École Spécialisée Bernoise BFH (Bienne, Suisse ) , au centre universitaire Jean François Champollion (Albi, France), et au sein des groupes GREPHE et MPP du laboratoire LaPlaCe (Toulouse, France).

Le présent manuscrit est construit de la manière suivante.

Dans le *premier chapitre*, les objectifs de la thèse et son contexte seront exposés. La décharge luminescente en tant que technique d'analyse sera introduite et l'approche de quantification des résultats sera brièvement exposée. Dans cette partie, une attention particulière sera portée sur le rôle du taux d'émission d'électrons secondaires.

Dans le *deuxième chapitre*, le lien entre le taux d'émission d'électrons secondaires et l'impédance d'une source du type « Grimm » sera étudié.

Dans le *troisième chapitre* , les expériences portant sur la mesure du taux d'émission d'électrons secondaires « effectif » seront présentées et les résultats seront analysés.

Dans le *quatrième et dernier chapitre* une application de la décharge luminescente à l'analyse des couches minces, réalisée en support du développement d'un nouveau procédé d'élaboration, sera présentée et l'apport de cette technique sera discuté. Ce chapitre ouvrira, en outre, la voie à des études futures concernant l'utilisation de la décharge luminescente en soutien du développement de nouveaux procédés de dépôt de couches minces.

Dans les annexes, des informations concernant le contexte « *analyse de surface* » dans le cadre d'une décharge électrique seront exposées et des informations détaillées sur les matériaux utilisés aux cours des travaux réalisés seront données.

---

I      FP6. MRTN-CT-035459.

# Chapitre I

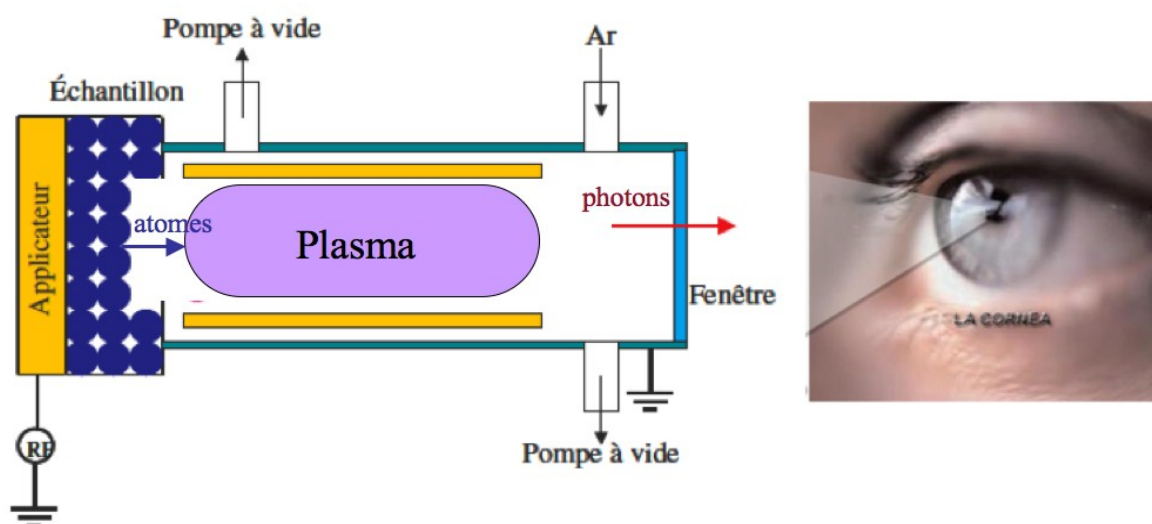
## La GD-OES comme technique d'analyse

### *Table des matières*

|   |    |
|---|----|
| <i>Introduction</i> .....   | 5  |
| <i>I.1. Présentation de la technique d'analyse</i> .....                                | 7  |
| I.1.1. Points forts de la GD-OES.....   | 9  |
| I.1.2. Limitations de la GD-OES.....  | 11 |
| I.1.3. Importance de la GD-OES.....   | 12 |
| I.1.4. Brève histoire de la GD-OES.....   | 12 |
| I.1.5. Marché de la GD-OES et domaines d'applications.....                              | 13 |
| <i>I.2. Principe de fonctionnement de la GD-OES</i> .....                               | 15 |
| I.2.1. Régime de fonctionnement de la décharge en GD-OES.....                           | 17 |
| I.2.2. La source.....   | 20 |
| I.2.2.1. Sources DC et RF.....  | 21 |
| I.2.3. Pulvérisation cathodique.....  | 23 |
| I.2.4. Grandeurs externes.....  | 25 |
| <i>I.3. Couplage source/spectromètres</i> .....   | 26 |
| I.3.1. Couplage avec le(s) Spectromètre(s) Optique(s).....                              | 26 |
| I.3.2. Couplage avec le Spectromètre de Masse (MS).....                                 | 28 |
| <i>I.4. Quantification des Résultats</i> .....  | 29 |
| I.4.1. Influence de la Tension, du Courant et de la Pression sur la quantification..... | 32 |
| I.4.2. Le taux d'émission d'électrons secondaires.....                                  | 34 |
| <i>Conclusion</i> .....   | 37 |
| <i>Références</i> .....   | 38 |

## Introduction

Dans ce premier chapitre, nous introduirons la GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) - en français la SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente) - qui est une technique d'analyse spectrochimique utilisant une décharge lumineuse couplée à un spectromètre optique. En particulier, nous décrirons ses caractéristiques, ses avantages et limitations et son importance pour le développement et la caractérisation de nouveaux matériaux.



*Figure.I. 1. Principe simplifié du fonctionnement de la GD-OES.*

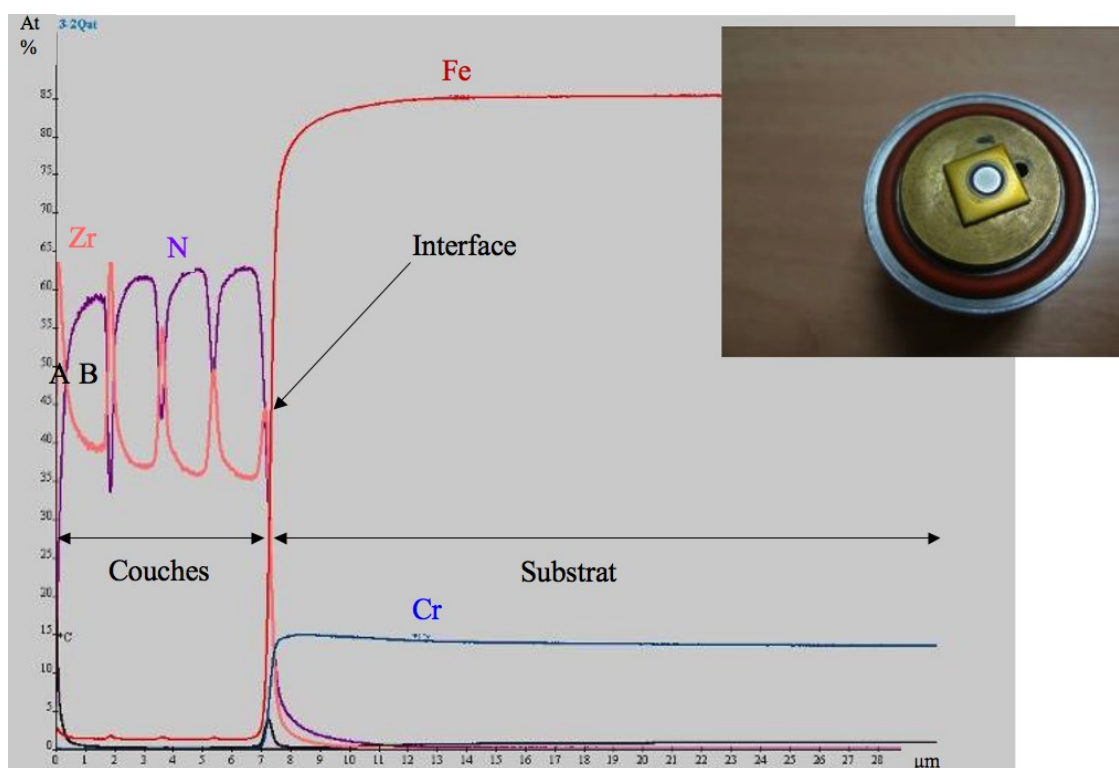
Le principe de fonctionnement simplifié est montré sur la *figure.I.1*. Une décharge électrique est initiée dans la source par l'application d'une tension DC ou RF. La pulvérisation cathodique permet le transfert des atomes de la surface de l'échantillon vers le plasma où ils seront excités par collisions. Les photons caractéristiques émis lors de leur des-excitation seront détectés et analysés par un spectromètre symbolisé ici par un œil.

Les principes physiques et les paramètres de fonctionnement seront décrits. Une présentation détaillée de la source dans les modes de fonctionnement DC (courant continu) et RF (radio fréquence) sera faite, ce qui permettra de rendre compte de l'utilisation de la technique aussi bien pour les conducteurs que pour les non-conducteurs. De plus nous indiquerons que la source à décharge lumineuse peut être couplée soit avec des spectromètres optiques (OE) soit avec des spectromètres de masse (MS); la source étant à la fois une source de photons et une source d'ions.

Enfin, la GD-OES est une technique qui permet d'obtenir assez simplement la quantification des éléments. Le processus de quantification se base sur des concepts très simples, mais requiert cependant la prise en compte de l'influence de plusieurs paramètres liés entre eux comme la tension, le courant, la pression, la puissance et le taux d'émission secondaire. Nous montrerons qu'une optimisation de la quantification passe par une meilleure compréhension de ces interactions.

## I.1. Présentation de la technique d'analyse

La GD-OES est une technique de spectrométrie d'émission multi-élémentaire permettant la caractérisation des surfaces et interfaces des matériaux solides conducteurs et non-conducteurs. La GD-OES donne la composition élémentaire des matériaux à cœur (analyse « bulk ») ou en fonction de la profondeur (profils de composition - « depth profiles »), *Figure.I. 2.*



**Figure.I. 2.** Analyse en profondeur d'un système multi-couches de  $Zr_n N_m$  sur acier au Cr. La suite des couches est A-B-A-B-A-B-A-B-A, avec A :  $Zr_2N$ ,  $0.25\mu m$  et B :  $Zr_2N_3$ ,  $1.5\mu m$ .

La technique utilise une décharge lumineuse à basse pression qui permet à la fois de pulvériser une zone représentative de l'échantillon à analyser (généralement plat) et de générer une lumière caractéristique. Le matériau pulvérisé diffuse dans la « lueur négative » où il sera excité par collision avec les espèces énergétiques présentes dans cette zone du plasma de



décharge. La lumière émise par les atomes pulvérisés et excités est analysée en temps réel par des spectromètres optiques qui donnent donc une information temporelle liée aux couches traversées.

Cette technique est capable de répondre à de nombreuses questions analytiques telles que:

- Quels sont les éléments présents dans l'échantillon ? (analyse qualitative) ;
- Quelle est la concentration de chaque élément (en % massique ou atomique) en fonction de la profondeur (nm) ? (information fournie après étalonnage<sup>1</sup>) ;
- Est-ce-que la distribution des éléments est homogène en fonction de la profondeur ?;
- Est ce que la surface sur l'échantillon a été modifiée par un traitement de surface ou par corrosion ? ;
- Quelle est l'épaisseur des couches traversées ? ;
- Est-ce-que l'interface entre deux couches successives présente une contamination ? ;
- Est-ce-que l'échantillon est oxydé ? ;
- Y a-t-il une diffusion inter-couche, et quels éléments sont concernés ?

L'analyse des matériaux homogènes (analyse volumique ou « bulk ») est certainement possible par GD-OES mais d'autres techniques telle l'étincelle<sup>2</sup> (« Spark Emission ») ou la Spectrométrie de Fluorescence X (« XRF ») sont souvent plus simples à utiliser pour cette application.

De même la GD-OES n'est pas la seule technique d'analyse de surface et des profils en profondeur - on peut nommer SIMS<sup>I</sup>, XPS<sup>II</sup>, AES,<sup>III</sup> RBS<sup>IV</sup> - (*voir Annexe A.I.: «Techniques concurrentes »*) -, mais elle compte parmi les plus rapides et les moins coûteuses.

Elle est enfin la seule technique capable d'offrir à la fois :

- une analyse à cœur: détermination de la composition moyenne d'une partie représentative de l'échantillon solide ;

---

I Secondary Ions Mass Spectroscopy / Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires.

II X-ray Photoelectron Spectroscopy / Spectroscopie de Photo-électrons X.

III Auger Electron Spectroscopy / Spectroscopie d'Electrons Auger.

IV Rutherford Backscattering Spectroscopy / Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford.

- une analyse en profondeur: détermination la composition en fonction de la profondeur d'un échantillon solide.

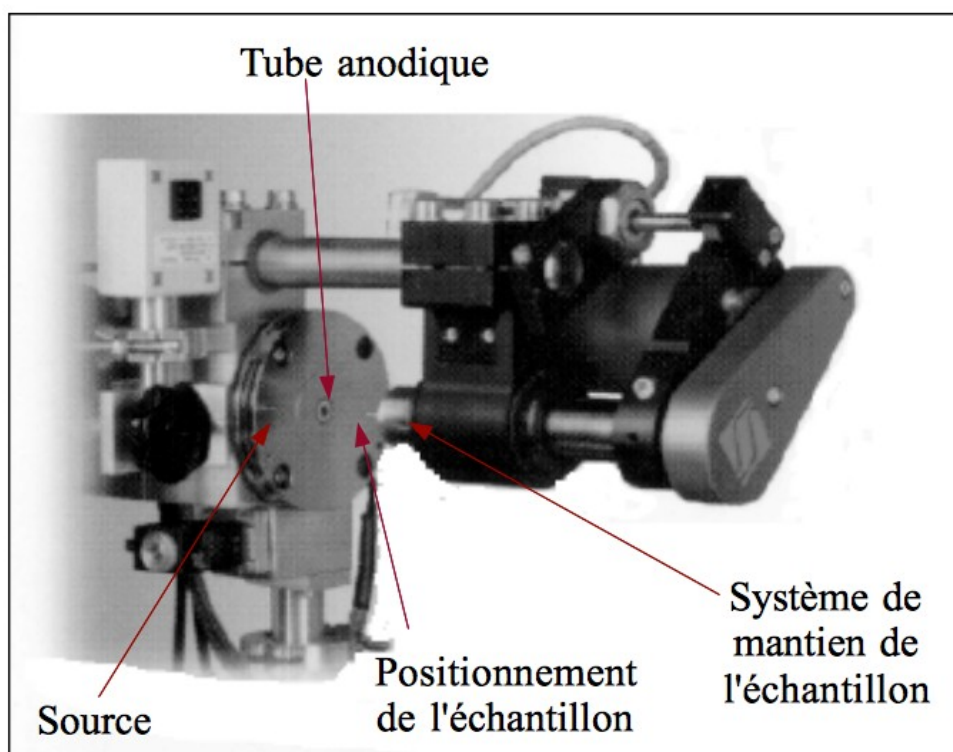
### I.1.1. Points forts de la GD-OES

La GD-OES, comme toutes les techniques d'analyse a des spécificités qui, en fonction des applications, peuvent être considérées comme des points forts ou des limitations. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les caractéristiques de la spectroscopie à décharge lumineuse.

La technique permet la détection simultanée de l'ensemble des éléments chimiques y compris les éléments gazeux (H, N, O, Cl, C). La sensibilité de mesure dépend des éléments et est généralement au mieux de l'ordre de la partie par million (ppm) et la résolution en profondeur au mieux de l'ordre du nanomètre, pour les couches minces (et typiquement de l'ordre de 5% de la profondeur analysée<sup>3</sup>).

Elle permet l'analyse directe d'une large gamme de matériaux solides, conducteurs et non-conducteurs. Elle permet d'obtenir des résultats quantitatifs et présente peu d'effets de matrice par rapport aux techniques alternatives (étincelle en « bulk », SIMS en surface). La réponse fournie par les techniques (SIMS et étincelle) est en effet très sensible au matériau analysé. Le facteur de sensibilité, c'est à dire le lien entre nombre de ions (SIMS) ou photons (étincelle) et la concentration d'un élément dans la matrice (type de matériau), dépend fortement de celle ci<sup>2,4</sup>.

Pour les conducteurs, la vitesse d'érosion est élevée (~  $\mu\text{m}/\text{min}$ ); en conséquence, la durée des analyses est courte – ce qui est un avantage pour le contrôle de qualité des matériaux durant leur élaboration. L'instrument donne un résultat complet avec un temps de réponse très court (de l'ordre de quelques minutes à quelques secondes en fonction de l'épaisseur totale du matériau).



*Figure.I. 3. Chambre de mesure et système de maintien.  
(Spectruma Analytik GmbH).*

L'échantillon à analyser ne nécessite pas de préparation particulière, il est tout simplement plaqué contre la chambre de mesure ce qui rend le montage facile et rapide (*Figure.I. 3*).

L'instrument travaille dans des conditions de vide primaire ( $200 \div 1000 \text{ Pa}$ )<sup>5</sup> et ne requiert donc pas l'utilisation de technologies sophistiquées nécessaires pour atteindre l'ultra-vide.

L'appareil a en outre un coût d'achat modeste par rapport à des techniques de surface classiques (SIMS ou XPS) et un coût d'entretien réduit (consommation d'argon très faible par rapport à la technique ICP par exemple).

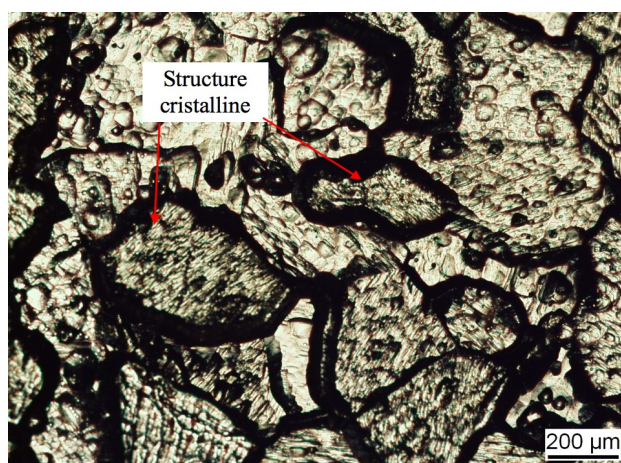
## I.1.2. Limitations de la GD-OES

Certains inconvénients sont inhérents à la technique de spectrométrie optique. Pendant l'analyse par GD-OES, les raies d'émission de l'argon peuvent par exemple interférer avec des raies d'analyse – nécessitant d'utiliser un système de haute résolution.

D'autres limitations sont liées aux contraintes géométriques et mécaniques du montage. La résolution latérale est gouvernée par la taille du tube anodique. En effet le diamètre de celui-ci variant généralement entre 2 et 8 millimètres, la taille de l'échantillon doit donc être supérieure à 2 millimètres. La technique ne présente donc pas de vraie résolution latérale.

La géométrie de l'échantillon peut être aussi une contrainte, dans le sens où seuls des échantillons plans peuvent facilement être analysés – l'échantillon étant une des électrodes de la source plasma et devant fermer la chambre de décharge, sa planéité est requise pour obtenir un vide satisfaisant et garantir une distance correcte entre l'échantillon/cathode et l'anode nécessaire à l'obtention d'une décharge lumineuse.

La structure du matériau à analyser joue aussi un rôle, notamment en terme de résolution en profondeur. Celle ci peut être moins bonne sur un matériau cristallin que sur un matériau amorphe du fait de l'érosion préférentielle du plasma comme montré en *figure.I.4* :



*Figure.I. 4. Image optique du cratère d'un échantillon d'acier après pulvérisation: la structure cristalline apparaît.*

Un autre paramètre important à considérer est la rugosité de surface de l'échantillon; si l'échantillon est très rugueux, on ne peut pas obtenir un vide suffisant (dans ce cas la source ne démarre pas) ou des fuites se produisent et le gaz plasma (en général de l'Ar) devient en quelque sorte un mélange Ar/air et les résultats analytiques en sont négativement influencés<sup>6</sup>. Enfin, la rugosité de la surface érodée affecte la résolution en profondeur : les signaux étant moyennés sur toute la zone érodée ; toute rugosité se traduit par une dégradation de la résolution en profondeur.

### **I.1.3. Importance de la GD-OES**

Le développement de nouveaux matériaux est un champ en évolution rapide; en particulier la compréhension et le contrôle de la relation entre structure, composition chimique et propriétés des surfaces solides est un sujet d'étude récurrent. Pour beaucoup d'applications, il est essentiel de connaître la composition chimique d'un matériau, soit surfacique, soit volumique. Pendant l'élaboration d'un matériau, ce dernier peut subir différents traitements comme par exemple le laminage, la lubrification, l'application d'une couche de protection (phosphatation, passivation, nickelage, chromage, zingage, galvanisation...), l'application de couches polymères (cataphorèse, vernis, peintures...), les traitements thermiques (cémentation, nitruration, recuit...)<sup>7</sup>, qui doivent lui conférer ses propriétés. La technique GD-OES rentre parfaitement dans ce contexte et apparaît aujourd'hui absolument nécessaire en tant qu'outil de caractérisation des surfaces durant les phases d'élaboration et de mise en production.

### **I.1.4. Brève histoire de la GD-OES**

Le développement et l'application de dispositifs utilisant la décharge lumineuse pour des analyses chimiques a commencé dans les années 1940<sup>8</sup>. Depuis la fin des années '60 et le début des '70, la décharge lumineuse devient une des principales sources d'intérêt dans de nombreux laboratoires de chimie analytique. Le travail de recherche a été dirigé à la fois vers le développement instrumental de la source à décharge lumineuse et vers l'étude fondamentale des caractéristiques physiques de la décharge lumineuse utilisée à des fins analytiques.

En 1967, Walter Grimm a annoncé dans la revue allemande *Naturwissenschaften*<sup>9,10</sup> la conception et les premiers résultats de sa nouvelle source analytique<sup>11</sup>. Il a proposé une configuration particulière des électrodes d'une décharge luminescente et il a connecté sa « lampe » à un spectromètre d'émission optique (OES) obtenant ainsi une autre source lumineuse à comparer avec la source standard à étincelles<sup>2</sup> utilisée alors - notamment pour l'analyse élémentaire « bulk » des alliages de cuivre.

Plus tard, en 1981 Raoul Berneron<sup>12</sup>, avec son groupe de chercheurs à l'IRSID en France, a utilisé ce nouveaux couplage (source-spectromètre) pour l'examen de plaques en acier galvanisé et de couches « passivées » sur acier et il a montré la possibilité d'analyse élémentaire en profondeur de couches minces et épaisses par GD-OES.

Les méthodes de quantification ont été mise au point par Takadoum<sup>13</sup> et Bengtson<sup>14</sup> vers la fin des années 80. À la même époque R. Passetemps<sup>15</sup> a proposé d'alimenter la GDOES par une excitation RF permettant l'analyse des non-conducteurs.

C'est depuis cette époque que la Spectrométrie à Décharge Luminescente a vraiment trouvé une place reconnue. Divers acronymes sont employés pour la caractériser, mélangeant les langues GDOES, GDOS, GDS, GDAES, GDL, SDL, etc. ce qui rend parfois complexe la recherche bibliographique.

### **I.1.5. Marché de la GD-OES et domaines d'applications**

Le marché de la GD-OES a nettement évolué depuis l'introduction de la source de Grimm. Initialement développée pour l'analyse de matériaux cuivreux, elle a rapidement trouvé des utilisateurs dans l'industrie des métaux nobles<sup>16, 17</sup>. Pour cette application, les faibles effets de matrices sont particulièrement intéressants. Il faut se rappeler, dans ce contexte, que la GD-OES est une technique d'analyse comparative, nécessitant une calibration avec des matériaux de référence. Les faibles effets de matrice, permettent l'analyse d'un matériau (métaux nobles dans cette application) sans que l'instrument soit nécessairement calibré avec le même type de matériaux. On comprend bien l'intérêt du fait du prix et de la rareté des métaux nobles.

Avec le développement de l'analyse de surface, ce sont tout d'abord les fabricants et utilisateurs d'aciers revêtus qui se sont intéressés à la technique (la première norme ISO porte sur l'analyse

de revêtements de Zn sur aciers). Après l'introduction de la technique dans l'industrie des semi-conducteurs, l'ensemble des « fabricants ou utilisateurs de couches minces » prend conscience de l'intérêt de la technique et un très vaste champ d'applications nouvelles s'est créé.

Les applications sont maintenant diverses avec l'explosion de nouveaux matériaux dans tous les secteurs de la métallurgie (traitements thermiques, galvanisation, nanoparticules enfouies dans des couches protectrices...), de l'automobile (peintures, batteries, dépôt sur pare-brise, etc.), de l'aéronautique, de la microélectronique, des micro-accumulateurs, des cellules photovoltaïques, etc.<sup>18, 19, 20, 21</sup>.

En pourcentage des publications parues jusqu'en 1997, les applications les plus représentées sont<sup>11</sup>: PVD/CVD (17%); couches d'alliages sur acier (16%); surfaces sur acier (14%); oxydation / passivation / corrosion (14%); analyse « bulk » ou élémentaire (11%); poudres (10%); implantation des ions (7%); autres (semi-conducteurs, verres, couches en céramique, couches minces) (6%); polymères / aciers peints (5%). Depuis quelques années les applications liées aux énergies nouvelles (cellules photovoltaïques, couches minces, batteries au lithium,...) représentent plus de 30% du marché et plus de cinquante appareils par/an sont vendus dans des applications couches minces et surface pour un prix de vente moyen de 130 ÷ 170 k€<sup>22</sup>.

Dans le *Chapitre IV*, consacré à la validation de la procédure, nous caractériserons des couches minces de LiPON (de type  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ ) utilisées en tant que membranes échangeuses d'ions dans les micro batteries et qui rentrent donc tout à fait dans les applications émergentes.

On peut aussi faire une distinction entre les différents types des clients:

- laboratoires universitaires, instituts de science des matériaux;
- laboratoires industriels;
- lignes de production industrielle.

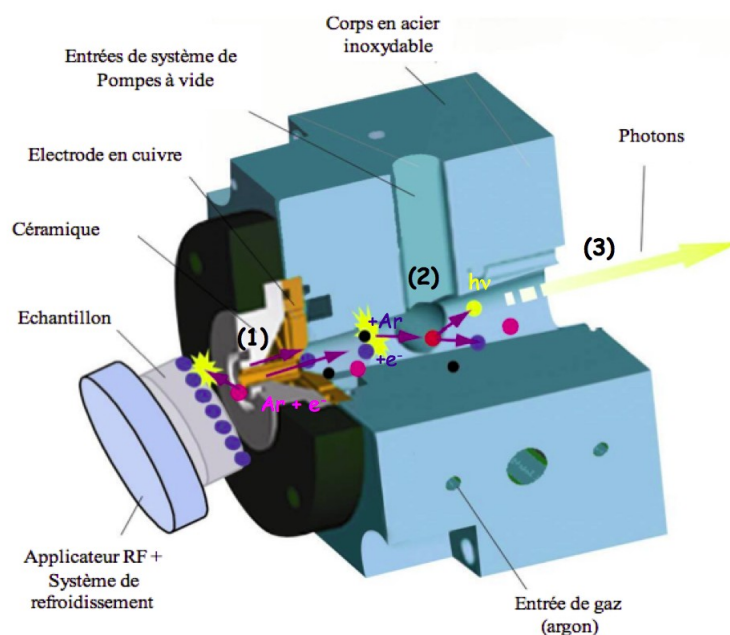
Le nombre des fabricants est modeste pour la GD-OES: Horiba Jobin Yvon (France), SPECTRUMA Analytik GmbH<sup>23</sup> (Germany), Leco Inc. (USA)<sup>24</sup>.

La GD peut aussi être couplée à un spectromètre de masse. Dans ce cas les fabricants sont: Thermo-Fisher Scientific<sup>25</sup>, USA (le centre d'excellence est à Brême en Allemagne), Horiba Jobin Yvon<sup>26</sup>, France et Nu Instruments Ltd, UK<sup>27</sup>.

## I.2. Principe de fonctionnement de la GD-OES

Dans ce paragraphe, les différents processus ayant lieu dans la « lampe » GD sont décrits plus en détail.

La *figure.I.5* illustre de façon très schématique la source et les trois phénomènes dynamiquement liés qui ont lieu :



**Figure.I. 5.** Coupe 3-D de la source GD-OES (Horiba Jobin Yvon):  
processus et zones significatives.  
Dimensions du corps de la source : 65mm ; 85 mm ; 85 mm.

- (1) Pulvérisation de la cathode (matériau à analyser) par bombardement ionique: après avoir positionné l'échantillon et fait le vide, l'argon est introduit dans la chambre et le plasma initié. Les ions du plasma sont accélérés vers la cathode et ils ont assez d'énergie pour pulvériser le matériau cathode/échantillon. Un cratère est créé à la surface de l'échantillon en regard du tube anodique (GD-OES: technique d'analyse destructive). (Voir zone (1) , *Figure.I. 5*).
- (2) Excitation dans le plasma: les espèces pulvérisées pénètrent dans le plasma où elles sont excitées par collisions – le plasma est un milieu complexe avec également des atomes de



gaz, des ions, des électrons et des métastables énergétiques d'Ar. (Voir zone (2), *Figure.I. 5*).

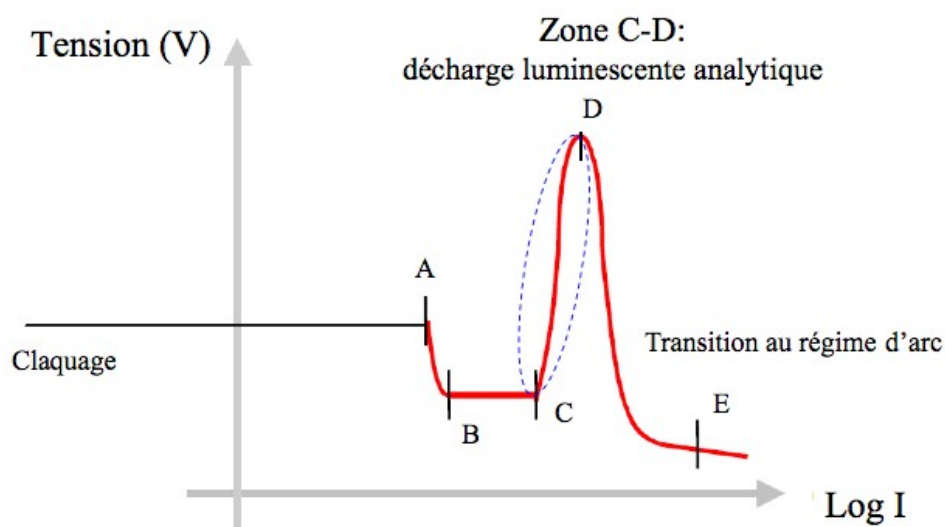
- (3) Déexcitation radiative: les espèces excitées émettent de la lumière, c'est-à-dire des photons caractéristiques du matériau. La lumière est recueillie par le spectromètre optique.

En réalité le plasma est confiné à l'intérieur du tube anodique.(Voir zone (2), *Figure.I. 5*).

La détection finale des photons est réalisée dans la zone (3).

## I.2.1. Régime de fonctionnement de la décharge en GD-OES

Nous allons présenter maintenant la caractéristique tension-courant typique des décharges électriques continues dans les gaz (*Graphique.I. 1*). Les valeurs exactes dépendent du matériau de la cathode, du type de gaz, de la pression du gaz, etc.



**Graphique.I. 1.** Caractéristique tension-courant d'une décharge électrique. Le domaine qui précède le point A correspond au régime de décharge de Townsend. Les régions A-B, B-C, C-D correspondent aux décharges lumineuses dites subnormale, normale et anormale. Cette dernière est utilisée pour la décharge lumineuse analytique.

On considère une configuration typique d'une décharge lumineuse de laboratoire : deux électrodes planes et parallèles, séparées d'une distance  $d$ , sont placés dans un réacteur avec du gaz (en général de l'argon ou autres gaz nobles) à basse pression et ils sont connectés à un générateur de tension continue. Lorsque la tension augmente au-dessus d'une valeur seuil, la cellule commence à émettre de la lumière : un plasma est créé et en conséquence un courant circule entre les électrodes. Une fois établi et dans la condition d'équilibre, le plasma est entretenu par le processus d'émission d'électrons secondaires qui sera décrite plus loin.

La tension appliquée varie d'une centaine de Volts à quelques kV et les densités de courant peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Les grandeurs dépendent fortement de la pression et de la distance entre électrodes<sup>28</sup>.

Dans la courbe caractéristique montrée dans ce *graphique.I.1*, nous nous focaliserons sur la région CD nommée « décharge luminescente anormale » qui est la zone de fonctionnement classique de la GD-OES analytique.

Le lien entre la tension et le courant de décharge a une forme caractéristique (montrée sur le *graphique.I.1*), pour une décharge entre deux électrodes planes et parallèles et pour un produit pression-distance inter-électrodes fixe. Le *graphique.I.1* ne fait pas apparaître de valeurs pour le courant et la tension. En effet les valeurs exactes dépendent de la configuration géométriques (taille et distance) des électrodes, du type de matériau qui les compose, du type gaz et de sa pression. La forme générale s'applique à l'ensemble des décharges électriques entre deux électrodes, en particulier à basse pression et basses fréquences d'excitation.

Nous allons interpréter cette forme caractéristique de gauche à droite, c'est à dire en « augmentant le courant » de décharge.

A gauche du point « A », la décharge n'est pas initiée dans le mode auto-entretenu. Des très faibles courants peuvent éventuellement circuler entre les électrodes, mais ces courants ont besoin d'un apport de porteurs de charges extérieurs, par exemple par l'illumination des électrodes avec des rayons UV, libérant des photo-électrons de la surface.

Le point « A » correspond au point de « claquage » ; ici la tension (champ électrique entre les électrodes) est suffisamment grande pour permettre l'initiation d'une décharge auto-entretenu, (voire *Chapitre III*). Des porteurs de charges, créés spontanément par des processus externes (rayons cosmiques, par exemple) seront suffisamment accélérés pour déclencher un processus d'ionisation en avalanche. Ce processus de création de porteurs de charges par ionisation en avalanche permet une augmentation très rapide du courant électrique entre les électrodes, si le courant n'est pas limité, par exemple par une « résistance de ballast » en série avec la décharge.

À partir de ce point, la pente de la courbe est négative, c'est-à-dire que une augmentation du courant permet le maintien de la décharge à une tension plus faible. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence des porteurs de charges libres (il y a un courant électrique circulant dans le gaz) dans l'espace inter-électrodes. La présence des porteurs de charge et leurs

distribution spatiale, modifient la distribution du champ électrique entre les électrodes, de façon à « optimiser » le processus d'ionisation. La décharge peut être maintenue à une tension plus faible. Une décharge opérant sous ces conditions est appelée : décharge sub-normale.

Ce processus d'optimisation est terminé au point « B ». À partir de ce point (tension-courant), une augmentation du courant électrique nécessite un élargissement de la décharge. Elle couvrira une partie de plus en plus grande des électrodes. Cette extension latérale de la décharge ne nécessite pas une augmentation de la tension significative, car la densité de courant reste constante. La pente de la courbe est donc nulle. Ce mode de fonctionnement, entre « B » et « C » est appelé décharge normale.

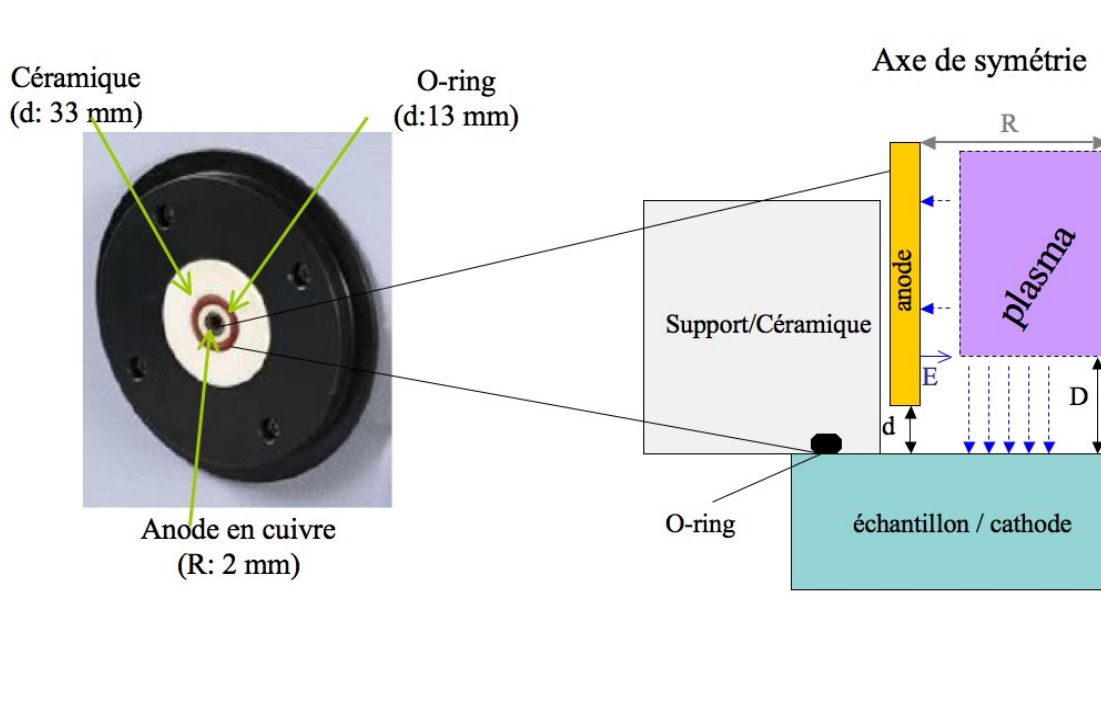
À partir du point « C », toute la surface de la cathode est entièrement couverte par le plasma. Il est donc nécessaire d'augmenter la densité de courant pour augmenter le courant. Une augmentation du courant nécessite une augmentation de la tension. Ce régime, appelé décharge anormale, permet à la fois de contrôler la pulvérisation qui, étant homogène, permet d'obtenir des cratères plats et l'intensité d'émission permettant d'obtenir des mesures quantitatives. La pente positive est maintenue jusqu'au point « D ». Cette pente de la courbe caractéristique sera étudiée avec plus de détails dans le *Chapitre II*.

Le point « D » représente la transition de la décharge luminescente vers l'arc électrique. La densité de courant et le dépôt de puissance associé sont assez grands pour entraîner un échauffement de la cathode. Une source supplémentaire de porteur de charge se crée. La cathode émet des électrons thermiques permettant l'augmentation de la densité du courant. La pente de la courbe devient de nouveau négative, et le courant augmente rapidement, si il n'est pas limité par une résistance de ballast ou par la source de courant/tension. En augmentant le courant, la décharge/arc nécessite une tension de maintien de plus en plus faible car l'apport d'électrons thermique devient plus important.

Pour la GD-OES, en tant que technique d'analyse, la transition décharge-arc a une influence perturbatrice, car elle introduit des instabilités, lors de l'utilisation de la source à fort courant, ce qui peut être intéressant pour l'augmentation de la sensibilité de la technique.

## I.2.2. La source

Dans la configuration de la source « Grimm<sup>9,10</sup> », l'anode est formée par un tube généralement en cuivre (*Figure.I. 6*) et la cathode est constituée par l'échantillon. La surface de celle-ci (plane le plus souvent) est placée en regard de l'anode à environ  $150\ \mu\text{m}$  de distance. Cette distance ( $d$ ) est inférieure à l'épaisseur de la gaine ( $D$ ), qui sépare le plasma de la cathode (voir *Annexe A.II*). Dans ces conditions le plasma est confiné à l'intérieur du tube anodique<sup>15</sup>, (*Figure.I. 6*). Si, par contre, on augmente la pression suffisamment, la taille de la gaine  $D$  diminue jusqu'à devenir plus petite que la distance  $d$  entre le tube anodique et l'échantillon. Le plasma peut s'étendre à l'extérieur du tube anodique et provoquer une pulvérisation plus large que le diamètre de l'anode (et mal contrôlée).



**Figure.I. 6.** *À gauche:* vue frontale de la source avec ses dimensions; *à droite:* vue en coupe de la source :  $d$  (distance anode-cathode)  $\sim 150\ \mu\text{m}$ ,  $D$  (épaisseur de la gaine)  $\sim 200\ \mu\text{m}$  avec  $d < D$ ; , champ électrique et  $R$ , rayon du tube anodique.

L'homogénéité du plasma est une caractéristique très importante à l'intérieur de la source car elle a une influence directe sur la forme de la base du cratère qui doit être le plus possible plan et

homogène (voir *Chapitre IV*).

L'anode a un diamètre intérieur compris entre 2 et 8 mm, les échantillons ont le plus souvent des tailles comprises entre 10 mm<sup>2</sup> et 100 cm<sup>2</sup> et un volume maximum d'environ 200 cm<sup>3</sup>, seulement limité par le chassies de l'instrument. Un flux continu de gaz (souvent de l'argon) est appliqué et régulé à la pression typique des plasmas utilisées en GD-OES (voir *Paragraphe I.2.4*).

La configuration géométrique spéciale de la source limite le plasma dans le tube anodique et explique la plupart des caractéristiques de l'instrument comme :

- le montage par l'extérieur de l'échantillon ;
- la pulvérisation rapide (mais dépendante du matériau – qui constitue une des électrodes du plasma) ;
- la forme du cratère et donc la résolution en profondeur ;
- la séparation de la zone de pulvérisation et de la zone d'émission – ionisation à la base de la quantification.

La géométrie des sources actuelles n'a pas beaucoup changé depuis l'idée originelle de Grimm (voir *Paragraphe I.1.4*).

### **I.2.2.1. Sources DC et RF**

Des alimentations DC et/ou RF peuvent être utilisées pour alimenter le plasma. L'anode, qui se trouve dans la source, est reliée à la masse et la tension DC ou RF est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un « *applicateur* » métallique (voir *Figure.I. 5*).

Les sources DC ont été historiquement les premières utilisées uniquement pour l'analyse des matériaux conducteurs. Les valeurs de la tension appliquée varient typiquement entre 400 ÷ 1200 V et le courant produit est compris entre 20 ÷ 120 mA<sup>29</sup>.

Plus récemment les sources RF (qui peuvent être utilisées tant pour l'analyse des matériaux conducteurs que pour les non-conducteurs) se sont développées et sont maintenant majoritairement utilisées notamment pour l'analyse des couches très minces. La plupart des

sources RF fonctionnent à 13.56 MHz (fréquence réservée pour les applications « industrielles »).

Sur un cycle RF, la tension change alternativement d'une valeur positive à une valeur négative. Ceci a pour effet d'empêcher l'accumulation des charges. Ainsi les deux électrodes sont à la fois anode et cathode sur un cycle (74 nsec).

Cependant, dans notre configuration expérimentale, les deux électrodes ne sont pas planes et parallèles et de plus elles n'ont pas les mêmes surfaces en regard. Vu du plasma, une des électrodes est en fait la zone de l'échantillon qui fait face à l'anode et l'autre est la paroi interne de l'anode (cylindre creux), ainsi les deux électrodes sont asymétriques. Le courant, (densité de courant \* aire de l'électrode), devant être identique sur les deux électrodes, la densité de courant est donc plus élevée sur la petite électrode (l'échantillon) et le champ électrique en regard est plus élevé<sup>28</sup>.

En outre l'inertie des ions du plasma étant bien plus grande que celle des électrons, ces derniers sont capables de suivre les variations du champ électrique alternatif malgré la fréquence élevée alors que les ions sont quasi-statiques. Ainsi une charge d'espace négative se crée (due à l'accumulation des électrons) proche de la surface de plus petite dimension. La différence de masse entre les deux porteurs de charge et l'asymétrie des deux électrodes induisent une tension d'auto-polarisation : la plus petite électrode est en moyenne sur un cycle RF à un potentiel négative par rapport à l'autre électrode, souvent référencé à la masse. De ce fait seul l'échantillon/cathode sera pulvérisé<sup>19,30</sup>.

Cette tension d'auto-polarisation dans les sources RF, est en général plus faible que la tension continue dans les sources DC.

Les plus récentes recherches et développements sur les sources de la GD-OES portent sur l'introduction d'alimentations radiofréquences pulsées qui permettent notamment l'amélioration des analyses des matériaux fragiles ou sensibles à la chaleur.

### I.2.3. Pulvérisation cathodique

Le bombardement de la surface de l'échantillon par les ions entraîne la pulvérisation du matériau. Les particules érodées migrent dans la zone de décharge luminescente où se produisent les phénomènes d'excitation.

Les ions du plasma sont accélérés par le champ électrique dans l'espace sombre cathodique et leur maximum d'énergie dépend de leur propre charge et de la tension d'auto-polarisation ou plus précisément de la différence de potentiel entre la leur négative (voir *Annexe A.II.*) et la surface de l'échantillon ( $\sim 1 \text{ keV}$ )<sup>19</sup>. La pression de travail est de l'ordre de 500 Pa. Les gaines sont donc collisionnelles et de ce fait les ions subiront des collisions avec les atomes neutres d'argon, pendant leur parcours vers la cathode, perdant et transférant ainsi une partie de leur énergie cinétique.

À l'issue de ces mécanismes en cascade, on peut estimer que l'énergie moyenne des ions argon qui atteignent la cathode est d'environ 100 eV<sup>31</sup>. Dans les techniques de pulvérisation il y a une corrélation entre l'énergie des ions qui bombardent la surface de l'échantillon et la résolution en profondeur qui peut être atteinte<sup>32</sup> ; ce qui explique la bonne résolution atteignable par la GD-OES. Un bombardement de la surface avec des ions très énergétique, réduit la résolution en profondeur, par ce que celle ci peuvent pénétrer plus profondément dans l'échantillon.

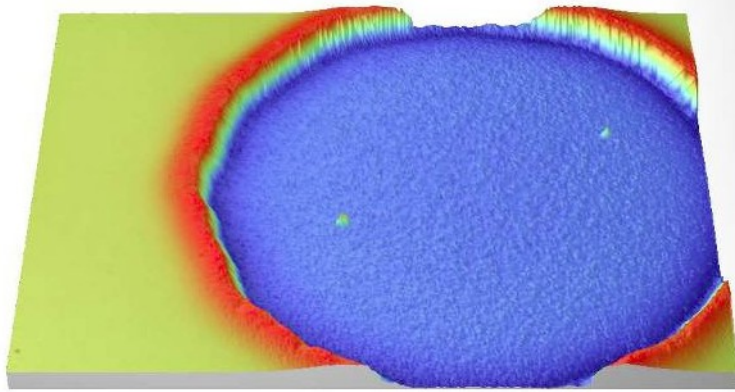
L'effet de « knock-on » est le résultat du bombardement du solide par les ions qui peuvent déplacer les atomes de la surface vers l'intérieur du solide (modifiant la composition initiale) Ces atomes « déplacés » seront érodés plus tard et donc détectés comme appartenant à des couches inférieures; ce qui dégrade la résolution en profondeur. L'effet est plus important si les ions ont une grande profondeur de pénétration, donc une plus grande énergie.

Pour des énergies moyennes d'ions de 200 eV, la plupart des ions vont déposer leur énergie à l'intérieur du premier nanomètre du solide (3 couches atomiques au maximum sont concernées). Pour des énergies de 1000 eV (typiquement l'énergie maximale en GD), les ions d'argon perdront leur énergie dans les deux premiers nm<sup>19</sup>.

En SIMS dynamique, l'énergie des ions est typiquement de 4 keV et la profondeur de pénétration est déjà de 6 nm. C'est une des raisons pour lesquelles des sources SIMS, utilisant des clusters de gaz ou des sources multiatomiques ( $C_{60}$  etc.), apparaissent notamment pour l'analyse de



polymères où les dommages causés aux matériaux doivent être minimisés. La *figure.I.7* montre l'allure typique d'un cratère d'érosion après pulvérisation mesuré par profilométrie optique.



*Figure.I. 7: Vue 3D d'un cratère suite à pulvérisation.  
Le diamètre du cratère est de 4mm.*

On note bien que le fond du cratère est plan sur l'ensemble de sa surface, sauf au bord où l'érosion est plus profonde. La forme des cratères sera discutée avec plus des détails dans le *Chapitre IV*.

## I.2.4. Grandeurs externes

Le *tableau.I.1* suivant résume les valeurs typiques pour les grandeurs externes de la décharge utilisée en GD-OES (décharge anormale).

| <b>Grandeur</b>            | <b>Gamme</b>                | <b>Valeur typique</b>  |
|----------------------------|-----------------------------|--|
| <i>Diamètre de l'anode</i> | 1 ÷ 8 mm                    | 4  |
| <i>Puissance imposée</i>   | 5 ÷ 100 W                   | <i>anode 2 mm : 6 W<br/>anode 4mm: 16 W<br/>anode 8 mm: 50 W</i> |
| <i>Tension</i>             | 600 ÷ 1200 V                | 800 V  |
| <i>Pression</i>            | 2 ÷ 10 hPa (1.5 ÷ 7.5 Torr) | 7 hPa (5.2 Torr)   |
| <i>Courant</i>             | 5 ÷ 80 mA                   | 2 mm : 7mA<br>4mm : 20 mA<br>8 mm : 60 mA                        |
| <i>Fréquence RF</i>        | 8 ÷ 13.56 MHz               | 13.56 MHz  |
| <i>Impédance</i>           | -                           | 20 KOhm  |

**Tableau.I. 1.**

Les paramètres de fonctionnement ont un effet direct sur le taux de pulvérisation et sur la forme du cratère qui peut varier de concave à plan ou convexe<sup>33</sup>. Ils doivent donc être adaptés au mieux au matériau à analyser (voir *Chapitre IV*).

## I.3. Couplage source/spectromètres

Comme les acronymes GD-OES ou GD-MS l'indiquent, une source à décharge luminescente peut être couplée avec des spectromètres qui peuvent être des spectromètres optique (OE) ou des spectromètres de masse (MS).

### I.3.1. Couplage avec le(s) Spectromètre(s) Optique(s)

La GD-OES couple une source à décharge luminescente avec un spectromètre optique.

La lumière émise par le plasma est généralement focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. Les spectromètres peuvent être de plusieurs types (polychromateur, monochromateur ou combinaison des deux).

Si l'instrument contient seulement un spectromètre, il s'agit le plus souvent d'un polychromateur avec un nombre de canaux fixes, un pour chaque longueur d'onde caractéristique d'un élément d'intérêt. Afin de permettre la détection de l'émission caractéristique de la plupart des atomes du tableau périodique, les spectromètres doivent couvrir la gamme spectrale de 110 ÷ 800 nm.

Le polychromateur est dans la configuration de Paschen-Runge; il est constitué d'un réseau concave de diffraction, d'une fente d'entrée, d'une série de fentes de sortie et de photomultiplicateurs (PM). L'ensemble est positionné sur le cercle de Rowland.

Le polychromateur, avec ses photomultiplicateurs, est très bien adapté lorsque des profils en profondeur (notamment de couches minces) sont requis ; comme le taux de pulvérisation de la GD est extrêmement rapide, les signaux optiques changent vite avec le temps nécessitant des détecteurs pouvant suivre adéquatement ces variations temporelles. Néanmoins, le polychromateur avec PM peut être utilisé également pour des analyses « bulk ».

Les polychromateurs, en général, comptent entre 20 et 60 canaux<sup>11</sup> dédiés aux éléments les plus importants. La longueur focale des polychromateurs est typiquement de 0.5m, 0.75m ou 1m.

Si on est intéressé par d'autres éléments, on peut par exemple ajouter un deuxième spectromètre : un « monochromateur » (souvent en configuration Czerny-Turner) flexible et accordable sur une

large gamme des longueurs d'ondes mais capable de mesurer une seule longueur d'onde à la fois. Les monochromateurs classiquement utilisent une focale de 0.64 m ou 1 m.

D'autres spectromètres, en GD-OES, utilisent des détecteurs « arrays » à la place des PM. Ces détecteurs, type CCD par exemple, ont l'avantage d'être moins coûteux qu'un ensemble de PM. Ils permettent aussi la mesure et le traitement de larges bandes spectrales, ce qui peut faciliter le traitement des interférences spectrales. En revanche, leur temps de réponse relativement lent, ne permet pas l'analyse des couches minces.

### I.3.2. Couplage avec le Spectromètre de Masse (MS)

Un GD-MS associe une source à décharge lumineuse avec un spectromètre de masse; il détecte non plus les photons mais les ions du plasma.

Tous les types de spectromètres de masse ont été couplés avec la GD. Le couplage GD-quadrupôle n'a pas convaincu le marché, car la résolution de masse inhérente à la technique du quadrupôle est limitée, induisant des interférences iso-massiques importantes entre les espèces atomique et moléculaire présentes dans la décharges<sup>34</sup>.

Le couplage GD - Temps de Vol (ToF) a fait l'objet du projet européen EMDPA<sup>35</sup>. La société Horiba-Jobin-Yvon se prépare actuellement à mettre un tel instrument sur le marché. L'intérêt principal d'un tel couplage est lié à la nature simultanée de la détection de masse par ToF<sup>1</sup>, ce qui permet l'analyse des couches minces. Un autre objectif de ce couplage est de rendre l'analyse moléculaire accessible à la technique GD.

Le couplage GD – avec un spectromètre masse à haute résolution du type secteur magnétique est le plus répandu. Il permet non-seulement l'analyse des isotopes, mais offre surtout des limites de détection 100 ÷ 1000 fois inférieures aux systèmes à couplage optique. Ce type d'instrument est surtout utilisé pour l'analyse de matériaux ultra-purs. La nature séquentielle de cet analyseur de masse limite l'analyse des structures multicouches aux couches relativement épaisses (1  $\mu\text{m}$ ).

Les processus de transfert des ions du plasma vers le spectromètre en MS sont complexes, les trajectoires des ions sont fortement influencées par les champs électriques qui règnent dans les gaines de la décharge et donc l'obtention de conditions d'extraction reproductibles est un challenge.

---

I **ToF** : Time of Flight: spectromètre de masse basé sur la mesure du temps de vol des ions avec une énergie cinétique donnée.

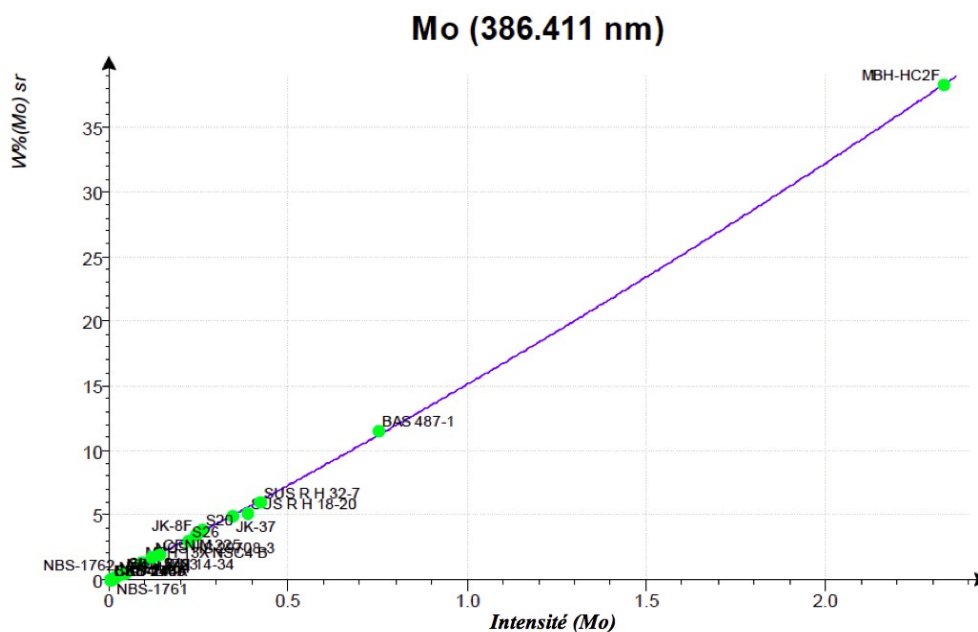
## I.4. Quantification des Résultats

La GD-OES est une technique comparative qui requiert un étalonnage lorsque l'on veut obtenir des informations quantitatives sur les résultats obtenus. La calibration se base sur des concepts très simples<sup>19, 36</sup> : on détermine l'intensité lumineuse observée ( $I$ ) par le spectromètre, pour une série d'échantillons de composition ( $c$ ) connue, généralement des matériaux de référence certifiés (CRM). À partir de ces données on établit une fonction inversible (*Equation.I. 1*) décrivant le lien entre la composition élémentaire ( $c$ ) des échantillons et l'intensité lumineuse ( $I$ ):

$$I = f(c)$$

*Equation.I. 1.*

L'inverse de cette fonction permet alors de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon inconnu à partir des intensités lumineuse mesurées. Le *graphique I.2* montre la relation entre la teneur massique de Mo dans une matrice de fer et l'intensité lumineuse émise lors de la mesure par cet élément.

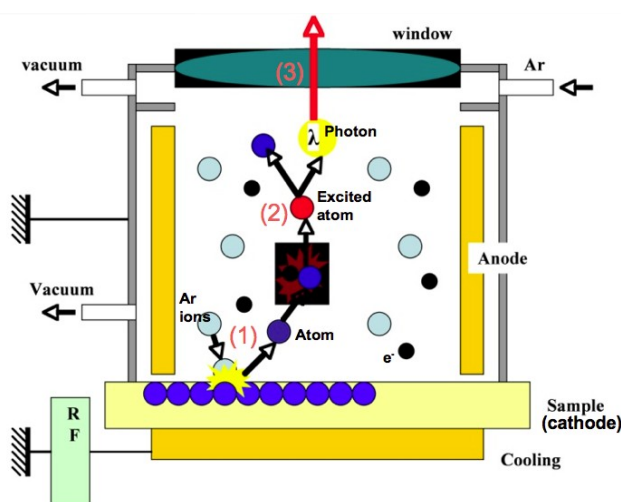


*Graphique.I. 2. Courbe de calibration du molybdène dans la matrice fer.*

Pour mieux comprendre, à la fois la simplicité de l'étalonnage de cette technique et ses problématiques, il convient de revenir sur la mesure de l'intensité lumineuse<sup>1</sup>.

Le spectromètre détecte la lumière émise par le plasma: « il regarde le plasma et non l'échantillon à analyser ». L'intensité observée, pour une raie d'émission atomique choisie, est alors une fonction de la densité de ces atomes dans le plasma, et non dans l'échantillon.

A ce stade, il faut se rappeler la séparation spatiale des deux phénomènes corrélés dans la source GD: la pulvérisation à la surface de l'échantillon et l'excitation dans la lueur négative, (*Figure.I. 8*).



**Figure.I. 8.** Schéma du principe de séparation spatiale de la pulvérisation et de l'excitation en GD-OES.

- (1) Pulvérisation par bombardement ionique;
- (2) Excitation dans le plasma;
- (3) Désexcitation radiative.

Les atomes pulvérisés (1) de la surface de l'échantillon migrent à travers la gaine vers la lueur négative. Ils seront fortement dilués dans une atmosphère d'argon. L'excitation a lieu en phase gazeuse (2). Elle est suivie d'une désexcitation radiative (3) qui est détectée par le spectromètre.

Pour rester très simple, on peut dire que les atomes ont « oublié d'où ils viennent » (de quel matériau ou de quelle couche du matériau) et se comportent comme des atomes isolés entourés d'argon. La lueur négative est donc un plasma d'argon contenant des traces de divers atomes.

<sup>1</sup> Dans la suite du texte nous faisons abstraction des questions liées au système optique utilisé. En particulier nous ne traitons pas des interférences spectrales, ni de l'influence du fond spectral sur les intensités mesurées.

Nous pouvons donc établir le lien entre l'intensité observée ( $I$ ) et la densité des atomes dans le plasma ( $c_{plasma}$ ), ( *Equation.I. 2*):

$$I = f(c_{plasma}) \quad \text{Equation.I. 2}$$

La vitesse d'érosion permet quant à elle d'établir un lien entre la composition élémentaire de l'échantillon ( $c_{ech}$ ) et la densité des atomes (hors argon) dans la lueur négative. Les atomes exposés au bombardement des ions et des neutres rapides sont transférés couche par couche de la surface de l'échantillon vers le plasma. On peut donc établir la relation suivante:

$$c_{plasma} \propto (c_{ech} \cdot v_{pulv}) \quad \text{Equation.I. 3}$$

Ainsi, l'intensité totale mesurée peut être exprimée comme une fonction de la concentration de l'échantillon multipliée par la vitesse de pulvérisation ( $v_{pulv}$ ) (voir *Equation.I. 4*) :

$$I = f(c_{ech} \cdot v_{pulv}) \quad \text{Equation.I. 4}$$

La linéarité du lien entre l'intensité lumineuse et la concentration corrigée par la vitesse d'érosion permet de définir un paramètre appelé taux d'émission.

Il est défini comme la lumière émise par unité de masse pulvérisée d'un élément :

$$R_{ij} = \frac{I_{ij}}{(c_i \cdot q)} \quad \text{Equation.I. 5}$$

où (dans le cas d'un échantillon multicouches):

$I_{ij}$  : l'intensité d'émission de la ligne spectrale  $j$  d'un élément  $i$  ;

$c_i$  : la concentration de l'élément  $i$  ;

$q$  : taux de pulvérisation ,

$R_{ij}$  : le taux d'émission de la ligne spectrale  $j$  de l'élément  $i$ .

Le taux d'émission (de photons  $R_{ij}$ ) est différent pour chaque ligne spectrale ou transition entre deux états quantiques de l'atome. Il est directement lié à la probabilité qu'un atome pulvérisé soit



excité dans « l'état de départ » de la transition radiative. L'intensité, la concentration et la vitesse d'érosion, varient au cours de l'érosion d'un système multicouches.

Cette probabilité d'excitation dans la décharge dépend de la probabilité qu'un atome susceptible d'être excité rencontre une « espèce » capable de fournir l'énergie nécessaire. Elle dépend alors à la fois des distributions spatiales des atomes (à exciter) et des espèces actives de la décharge. Les espèces actives responsables de l'excitation dans la décharge sont principalement les électrons énergétiques, les ions et les métastables de l'argon (gaz plasmagène). Si nous considérons les électrons comme « apporteurs primaires » d'énergie dans la décharge, notre « taux d'émission de photons » va alors dépendre sensiblement de la fonctions de distribution en énergie des électrons (FDEE) et de ses variations spatiales<sup>36</sup>.

Idéalement il serait souhaitable que  $R_{ij}$  soit constant, c'est à dire indépendant du matériaux analysé. C'est approximativement le cas si le plasma « ne change pas trop ».

C'est exactement ici que le doute commence, car le matériau à analyser est utilisé en tant que cathode et influence forcément la décharge. Pour donner une image très simplifiée : les atomes ont, peut-être, oublié d'où ils venaient, mais le plasma lui « voit » bien qui est la cathode.

Dans le paragraphe suivant nous allons décrire l'influence des paramètres externes (tension, courant, pression, puissance, impédance) sur le taux d'émission (photonique), car le matériau de la cathode influence les caractéristiques électrique de la décharge.

### **I.4.1. Influence de la Tension, du Courant et de la Pression sur la quantification**

Payling<sup>37, 38, 39, 40</sup> a déterminé la dépendance du taux d'émission spectrale «  $R$  » en fonction des paramètres externes que sont, la tension, le courant et la pression, et ce, pour plusieurs raies spectrales. Lors de cette étude il a mesuré «  $R$  » pour différents types d'échantillons (Aluminium, Laiton, Acier) en variant les paramètres externes<sup>41</sup>. Sur la base d'une régression non-linéaire, il a donc établi la fonction empirique du taux d'émission «  $R$  » suivante:

$$R = k \cdot i_g^a \cdot (V_g - V_0)^b \cdot P_g \exp(-cP_g)$$

*Equation.I. 6*

avec,

$R$  : taux d'émission spectrale ;

$k$  : constante ;

$i_g$  : courant de décharge ;

$V_g$  : tension de décharge ;

$V_0$  : tension de seuil ;

$a, b, c$  : constantes;

$P$  : pression.

Le «  $R$  » augmente avec le courant car le coefficient «  $a$  » est positif ( $a = 0.9$ ). Le taux d'émission baisse avec la tension pour l'ensemble des raies spectrales étudiées, car le coefficient «  $b$  » est négatif ( $b = -0.5$ ). La pression semble avoir une influence variable sur  $R$  selon l'élément observé car la valeur du coefficient «  $c$  » est positive ou négative en fonction de la raie spectrale étudiée. Par exemple, pour l'aluminium (raie spectrale à 396 nm),  $R$  augmente avec la pression alors que pour le fer (raie spectrale à 372 nm),  $R$  décroît.

Ces résultats ont été confirmés qualitativement par Bengtson<sup>42</sup> qui montre aussi que la source RF ne se comporte pas très différemment de la source DC.

De ces résultats on peut déduire que  $R$  est faiblement dépendant de la puissance. En effet, lorsque la puissance augmente, tension et courant augmentent compensant leurs influences sur le taux d'émission<sup>36</sup>.

En revanche l'impédance a une forte influence sur le taux d'émission «  $R$  ». Dans le cas d'une variation d'impédance de la décharge, le rapport  $V/I$  change, et les influences de  $V$  et  $I$  sur le taux d'émission «  $R$  » ne se compensent plus.

Une variation de l'impédance au cours de l'analyse, peut être provoquée par une variation de la composition de la cathode (suite à l'érosion d'une couche) et/ou par une variation de la densité d'atome du gaz plasmagène dans la zone de décharge.

Dans le cas de la GD-OES, une voie qui permet de corriger la variation de l'impédance due à la modification de la cathode est de modifier la pression du gaz plasmagène (voir *Chapitre II*).

## I.4.2. Le taux d'émission d'électrons secondaires

Comme déjà évoqué, en GD-OES, l'échantillon est un des électrodes de la décharge luminescente: il influence donc celle-ci via notamment le mécanisme d'émission secondaire.

L'émission des électrons secondaires est le phénomène qui se produit à la surface de l'électrode soumis au « bombardement » de particules comme ions, photons, métastables<sup>43</sup>. Il consiste en l'émission des électrons de l'électrode, sous l'effet de l'impact des particules. Ce mécanisme est responsable de l'entretien de la décharge en DC, car les électrons libérés de l'électrode seront accélérés vers le plasma et compenseront la perte des porteurs de charge. Ces pertes sont causées par le flux d'ions vers la cathode et d'autre processus de diffusion de porteur de charge vers les parois et, bien sûr, par la recombinaison des charges positives et négatives dans le plasma.

En RF, ils existent différents processus supplémentaires pour entretenir la décharge, et compenser la perte des porteurs de charge. Toutefois dans le cas de la RF-GDOES analytique, qui travaille à haute tension et haute tension d'auto-polarisation, l'émission d'électrons secondaires reste le principal mécanisme qui entretient la décharge.

Le coefficient d'émission d'électrons secondaires,  $\gamma$ , décrit le nombre d'électrons secondaires émis par la cathode lorsqu'elle subit l'impact des particules incidentes créées dans la décharge. Ce coefficient est un paramètre qui influence la décharge et il joue un rôle important dans la modélisation des décharges électriques. Les électrons sont libérés de la surface de la cathode par l'impact des ions, atomes et photons, néanmoins, lors de la modélisation d'une décharge électrique le coefficient gamma est aussi souvent utilisé sous la définition suivante<sup>44</sup> :

$$\gamma = \frac{j^-}{j^+}$$

*Equation.I. 7*

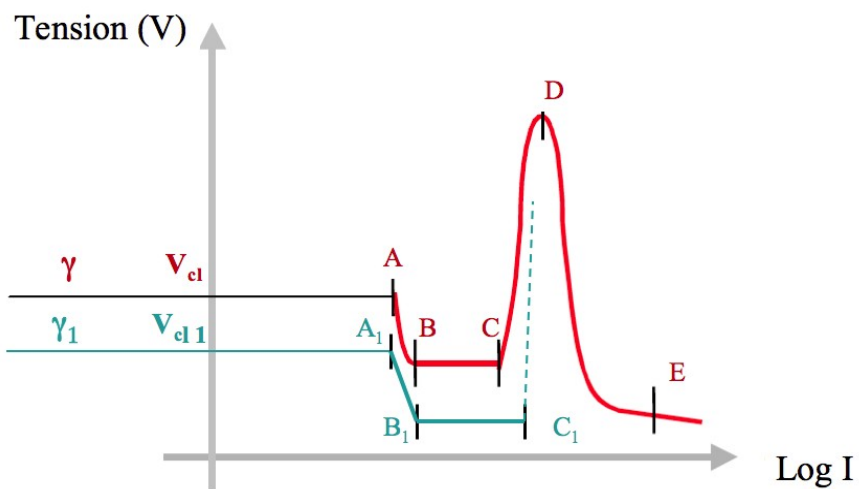
où  $j^-$  et  $j^+$  sont respectivement la densité de courant électronique et ionique à la cathode. Ce taux d'émission d'électrons secondaire définit le nombre d'électrons libérés par la cathode par ion incident. Ces électrons seront accélérés à travers la gaine vers le plasma, ou ils perdent leur énergie par collisions, en partie ionisantes. Le courant d'ions arrivant sur la cathode représente une perte de porteurs de charge, l'émission d'électrons par la cathode est une source de porteurs de charge. Le fonctionnement de la décharge, dans son état stable, est basé sur l'équilibre entre

perte et création de porteurs de charges.

Nous allons voir que ce paramètre « gamma » est très important et il sera discuté plus en détail dans le *Chapitre III*. L'influence du gamma sur l'impédance d'une source GD sera discuté avec plus de détails dans le *Chapitre II*.

Nous avons vu que l'impédance, influencée aussi par gamma, a un effet important sur le taux d'émission de photons «  $R_{ij}$  ». Avoir des informations sur le  $\gamma$  du matériau analysé est donc crucial pour la compréhension et la validation de la procédure de quantification.

Afin de souligner l'importance du gamma sur la décharge, il est intéressant de décrire son impact qualitatif sur la caractéristique tension-courant d'une décharge « type » telle que décrite dans le *graphique.I.1*. Cette « courbe », dépend du coefficient d'émission d'électrons secondaire,  $\gamma$ , du matériau utilisé pour les électrodes, et plus particulièrement de celui de la cathode.



**Graphique.I. 3.** Influence du gamma sur la courbe caractéristique (V-I) d'une décharge plan-plan avec  $\gamma_1 > \gamma$ .

Si on remplace les électrodes utilisés pour l'établissement du *graphique.I.1* par un matériau/électrode avec un taux d'émission d'électrons secondaires  $\gamma_1$  plus fort que  $\gamma$ , en laissant l'ensemble des autres paramètres (pression, distance et taille des électrodes) inchangés, la courbe V-I montre des variations caractéristiques (*Graphique.I.3*).

La tension de claquage (point A dans le *graphique.I.3– courbe rouge*) sera plus basse. La tension de maintien de la décharge normale, entre les points B et C, sera aussi plus faible. La densité de courant, par contre pourra être plus forte dans le régime de décharge normale, car l'augmentation du gamma permet de générer plus facilement un courant donné. Le point C, qui correspond au passage du mode normal au mode anormal sera alors déplacé vers un point correspondant à un courant plus fort (densité de courant plus forte et même surface). Par la suite, dans le mode anormale, la tension augmentera jusqu'à la limite de l'apparition de l'arcage. La variation de ce point (D) n'est pas facilement prévisible, car elle fait intervenir la caractéristique thermique du matériau ; l'apparition des arcs étant liée à l'émission d'électrons thermiques à la cathode.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit la spectroscopie à décharge lumineuse à des fins analytiques.

Nous avons vu brièvement que le concept de « taux d'émission (de photons) constant » est la base de la quantification des intensités lumineuses mesurées.

L'idée de base :

- la probabilité d'excitation d'un atome pulvérisé est indépendante du matériau pulvérisé, mais dépend seulement des paramètres de contrôle externes du plasma: tension, courant, pression.

Malgré son succès, cette approche de quantification, très empirique, manque d'un fondement théorique.

Le matériau de la cathode influence notamment la caractéristique électrique de la décharge, à travers, au moins, le taux d'émission d'électrons secondaires. Mais d'autres propriétés de la cathode, comme ses propriétés thermiques ou l'énergie d'ionisation des ses composants majeurs, peuvent aussi influencer les propriétés de la décharge et par conséquent le taux d'émission de photons. N'oublions pas que la réflectivité de la surface de la cathode peut avoir une influence sur l'intensité mesurée, sans avoir une influence sur la décharge elle-même.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur la caractéristique électrique de la décharge dans une source de Grimm. L'objectif de cette étude est d'établir l'influence d'une propriété caractéristique de l'échantillon, le taux d'émission d'électrons secondaires, sur la décharge. Nous allons étudier si le simple fait de fixer les paramètres électriques externes convient et suffit, pour compenser l'influence du matériau de la cathode sur la décharge, ou, si l'influence du matériau de la cathode est plus subtile et non-liée aux propriétés du matériau.

Un autre objectif est de créer une base d'informations expérimentales, servant de support pour une étude ultérieure par simulation, car les valeurs de  $\gamma$  vérifiées par l'expérience sont rares.

## Références

- 1 GD Training Course Program, 31/03 – 4/04/2008, Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, FRANCE.
- 2 K Slickers, « *Automatic Atomic-Emission- Spectroscopy* », Brühlsche Universitätsdruckerei, Giessen, (1993).
- 3 Th. Nelis et J. Pallosi, « *Glow Discharge as a Tool for Surface and Interfaces Analysis* », Applied Spectroscopy Reviews, **41**, 227-258, (2006).
- 4 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal Techniques* », John Wiley & Sons, (2009).
- 5 Th. Nelis et R. Payling, « *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* », RCS Analytical Spectroscopy Monographs, ch. 3, (2003).
- 6 S. Weyler et A. Bengtson, « *The hydrogen effect as a function of discharge parameters – investigations of the variation of the emission yield in glow discharge plasmas* », Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **25**, 849-855, (2010).
- 7 F. Canpont, *Thèse de doctorat* : « *Développement de la spectrométrie à décharge lumineuse radiofréquence : application à l'étude de matériaux conducteurs et isolants* », Université Claude Bernard Lyon I, (1993).
- 8 J.R. McNally, G.R. Harrison et E. Rowe, « *A hollow cathode source applicable to spectrographic analysis for the halogens and gases* », J. Opt. Soc. Am., **37**, 93, (1947).
- 9 W. Grimm, « *Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse* », Naturwiss, **54**, 586, (1967).
- 10 W. Grimm, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Issue 7, **23**, 443-454, ISSN 0584-8547, DOI: 10.1016/0584-8547(68)80023-0, (1968).
- 11 R. Payling, D. Jones, A. Bengtson et al., « *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* », John Wiley & Sons: ch.1, (1997).
- 12 R. Berneron, J.C. Charbonnier, « *Surface analysis by glow discharge* ». Surf. Interf. Anal., (3), **3**, 134–141, (1981).
- 13 J. Takadoumet al., « *Comparative study of ion implantation profiles in metals.* », Surf. Interf. Anal., **6** (4), 174-183, (1984).
- 14 A. Bengtson; « *Quantitative depth profile analysis by glow discharge.* », Spectrochim. Acta Part B, **49**, 411-429, (1994).

- 
- 15 M. Chevrier, R. Passetemps, « *Procédé et dispositif d'analyse de surfaces non-conductrices* », European Patent No. 0 296 920 A1, (1988).
  - 16 P. Pille et al., « *A study of internal standardization in the analysis of fine gold with the glow-discharge source* »; *Analytica Chimica Acta*, **104**, 11-19, (1979).
  - 17 O. Senofonte et S. Caroli, « *Determination of gold in precious alloys by glow discharge atomic emission spectroscopy* »; *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 869-872, (2000).
  - 18 I.S. Molchan et al., « *The concept of plasma cleaning in glow discharge spectrometry* », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **24**, 701-848, (2009).
  - 19 Th. Nelis et J. Pallosi, « *Glow Discharge as a Tool for Surface and Interfaces Analysis* », *Applied Spectroscopy Reviews*, **41**, 227-258, (2006).
  - 20 J. Pisonero et al., « *Radiofrequency glow-discharge devices for direct solid analysis* », *Anal Bioanal Chem*, **379**, 17-29, (2004).
  - 21 Ph. Belenguer et al., « *Pulsed glow discharges for analytical applications* », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **64**, 623-641, (2009).
  - 22 Communication privée avec P. Chapon de la société «HJY» (Horiba Jobin Yvon), (Mars 2011).
  - 23 <http://www.spectrums.de/>.
  - 24 <http://www.leco.com/>.
  - 25 [http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF\\_25212.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_25212.pdf).
  - 26 <http://www.horiba.com/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/glow-discharge/>.
  - 27 <http://www.nu-ins.com/>
  - 28 B. Chapman, « *Glow Discharge Processes* », John Wiley & Sons, (1980).
  - 29 <http://www.glow-discharge.com/>
  - 30 M. R. Winchester, R. Payling « *Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review* », *Spectrochimica Acta Part B*, **59**, 607–666, (2004).
  - 31 J.W. Coburn et E. Kay, « *Positive-ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering* », *J. Appl. Phys.*, **43**, 4965–4971, (1972).
  - 32 S. Hofmann, « *Sputter depth profile analysis of interfaces* », *Rep. Prog. Phys.*; **61**, 827-888, (1998).
  - 33 A. Quentmeier « *Evolution of Crater Shape* » dans R. Payling, D. Jones, A. Bengston. Edt. «*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*», John Wiley & Sons: ch.1, 300-308, (1997).



- 
- 34 C.R. Shick Jr, P.A. DePalma Jr, R.K. Marcus, « *Radio frequency glow discharge mass spectrometry for the characterization of bulk polymers* », *Anal. Chem.* , **68**, 2113–2121 (1996).
  - 35 EMDPA (Elemental and Molecular Depthprofile Analyses) FP6 STREP-NMP n° 032202. <http://www.empda.eu>.
  - 36 A. Bengtson et Th. Nelis « *The concept of constant emission yield in GDOES* » *Anal. and Bioanal. Chem.*; **385**, 568-585, (2006).
  - 37 R. Payling et D.G. Jones, « *Fundamental Parameters in Quantative Depth Profiling and Bulk Analysis with Glow Discharge Spectrometry* », *Surface and Interface Analysis*, **20**, 787-795, (1993).
  - 38 R. Payling, D.G. Jones et S.A. Gower, « *Quantitative Analysis with d.c.- and r.f.-Glow Discharge Spectrometry* », *Surface and Interface Analysis*, **20**, 959-966, (1993).
  - 39 R. Payling et al., « *Theory of relative sputtering rates in GDOES* », *Surface and Interface Analysis*, **35**, 334-339, (2003).
  - 40 R. Payling et al., « *New aspects of quantification in r.f.-GDOES* », *Surface and Interface Analysis*, **35**, (2003).
  - 41 R. Payling, « *In Search of the Ultimate Experiment for Quantitative Depth Profile Analysis in Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy; Part II: Generalized Method* », *Surface and Interface Analysis*, **23**, 12-21, (1995).
  - 42 A. Bengtson et S. Hånström, « *Emission yield for CDP parameters* », *J Anal Atom Spectrom.*, **13**; 437–441, (1998).
  - 43 A. V. Phelps et Z. Lj Petrovic, « *Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons* », *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, R21-R44, (1999).
  - 44 Z. Donkó, « *Apparent secondary-electron emission coefficient and the voltage-current characteristics of argon glow discharges* », *Physical Review E.*, **64**, 026401-1 - 026401-9, (2001).



# Chapitre II

## Impédance de la source

### *Table de matières*

|  |    |
|--|----|
| <i>Introduction</i> .....  | 43 |
| <i>II.1. Méthodologie de la mesure</i> .....                       | 45 |
| II.1.1. Procédure en mode DC.....                                  | 47 |
| II.1.2. Procédure en mode RF.....                                  | 48 |
| II.1.2.1. Mesure de la tension.....                                | 48 |
| II.1.2.2. Mesure de la puissance perdue.....                       | 50 |
| II.1.2.3. Mesure de la puissance injectée dans le plasma.....      | 52 |
| <i>II.2. Lien entre gamma et le couplage de la puissance</i> ..... | 53 |
| II.2.1. Couplage en mode DC.....                                   | 53 |
| II.2.2. Couplage en mode RF.....                                   | 60 |
| <i>II.3. Variation de l'impédance avec la pression</i> .....       | 66 |
| <i>Conclusion</i> .....  | 70 |
| <i>Références</i> .....  | 72 |

## Introduction

Dans le chapitre précédent (*Chapitre I*) nous avons introduit la GD-OES en tant que technique d'analyse élémentaire. La GD-OES est capable de fournir des profils de concentrations élémentaires en fonction de la profondeur pour des échantillons multicouches.

Cette capacité dépend pour une bonne part des faibles effets matriciels de la technique GD-OES qui permettent d'établir des courbes d'étalonnage applicables en pratique à l'ensemble des couches constituant le système multicouches à analyser et donc, plus généralement, applicables à des matériaux de natures diverses.

Néanmoins, « faible effet matriciel » ne veut pas dire qu'il n'y ait pour autant pas d'influence du matériau à analyser et constituant la cathode sur le résultat fourni. En effet, le matériau de la cathode, à travers son taux d'émission d'électrons secondaires  $\gamma$ , a une influence forte sur les caractéristiques électriques de la décharge et par conséquent sur les résultats analytiques. Une solution empirique souvent retenue pour éliminer cette influence du matériau consiste à faire varier la pression du gaz plasmagène durant la décharge de manière à maintenir constant les paramètres (V, I) et donc compenser l'influence du matériau...

Cette méthode de correction, malgré son application généralisée, n'a pas de fondement théorique et son utilisation est donc de ce fait « dangereuse ». Nous nous proposons dans le chapitre suivant (*Chapitre III*) d'étudier le lien entre le matériau et les caractéristiques électriques de la décharge luminescente en utilisant une source de type Grimm dans les conditions typiques pour l'application à l'analyse élémentaire.

La simulation numérique des décharges luminescentes requiert que soit donné le taux d'émission d'électrons secondaires de la cathode en tant que paramètre d'entrée. Toutefois ce taux n'est pas seulement mal connu pour une grande partie des matériaux, mais il dépend aussi fortement des conditions opératoires.

Un des objectifs de l'étude menée pendant cette thèse et présentée dans ce chapitre est de voir si l'observation des caractéristiques électriques d'une décharge peut être utilisée pour établir une classification des matériaux en fonction de leur gamma « apparent », c'est à dire un gamma incluant en situation l'ensemble des phénomènes conduisant à l'émission des électrons à la

cathode.

Dans ce chapitre, nous allons donc explorer le lien entre l'impédance de la source GD et le coefficient d'émission d'électrons secondaires du matériau analysé. Nous décrivons la procédure expérimentale utilisée et nous justifierons l'approche originale que nous avons choisie pour exprimer la caractéristique électrique de la décharge, à savoir étudier les courbes ( $V^2 = f(P_p)$ ) - carré de la tension en fonction de la puissance injectée dans le plasma – au lieu des courbes  $V = f(I)$  - qui sont présentées habituellement.

Cette dépendance ( $V^2 = f(P_p)$ ) a été mesurée pour différentes pressions et différents matériaux aussi bien en mode DC qu'en RF<sup>1</sup>. Ensuite, nous montrerons les variations de l'impédance effective en fonction de la pression (toujours en mode DC et RF) pour différents matériaux et nous proposerons une interprétation de ces résultats, en établissant en particulier les liens existant entre les différents paramètres externes ( $V$ ,  $I$ , pression, puissance) et le gamma.

## II.1.Méthodologie de la mesure

Nous avons mesuré l'évolution de la tension de décharge en fonction de la puissance fournie au plasma «  $P_p$  » à différentes pressions d'argon dans le réacteur. Ces mesures ont été effectuées pour un ensemble de matériaux conducteurs. Les matériaux ont été choisis de telle sorte qu'ils représentent une large gamme du coefficient d'émission d'électrons secondaires  $\gamma$ .

Cette expérience a été effectuée dans les deux modes d'excitation de la décharge: DC et RF.

Le spectromètre commercial rf-GD-OES « JY RF-5000 » (Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, France) au laboratoire «EMPA» (Thun, Suisse) a été utilisé pour cette série d'expériences. Le diamètre intérieur de l'«anode» était de 4mm. La puissance électrique, en DC comme en RF, est fournie directement à l'échantillon (« la cathode »)<sup>1</sup>.

Nous avons choisi une gamme de pressions de travail allant de 200 Pa à 1000 Pa, car cette gamme couvre les pressions standards utilisées lors de l'analyse par GD. La puissance électrique est calculée en utilisant l'équation.II.1:

$$P = V \cdot I$$

**Equation.II. 1.**

où  $P$  est la puissance électrique,  $V$  la différence de potentiel et  $I$  le courant électrique. On peut associer l'équation.II.1 avec la loi d'Ohm ( $V = R \cdot I$ ) pour obtenir:

$$V^2 = R \cdot P$$

**Equation.II. 2.**

Si la résistance du plasma était constante, cette équation (associant  $V^2$  et  $P$ ) décrirait simplement une droite passant par l'origine ( $y = mx$ ) où  $R$  serait la pente de cette droite. Ceci n'est pas le cas pour une décharge luminescente<sup>1</sup> car il faut une tension minimale de maintien de décharge. En dessous de cette tension le gaz n'est pas ionisé et aucun courant ne circule.

Le choix original de présenter les résultats de mesure sous la forme de  $V^2 = f(P_p)$  au lieu de  $V = f(I)$  est motivé par plusieurs raisons:

- dans le cas de la décharge RF, le courant de décharge n'est pas seulement difficile à mesurer, en particulier dans un instrument commercial dédié à l'analyse, car le signal

---

I <sup>1</sup> En mode RF, nous appelons cathode, l'électrode qui est en moyenne à un potentiel négatif.

utile est noyé dans un fort courant de déplacement lié à la nature capacitive de la décharge RF ;

- il est aussi fortement anharmonique et présente plusieurs composantes telles que :
  - le courant de déplacement dû à la variation spatiale de la gaine,
  - le courant ionique,
  - le courant électronique.
- Les courbes V-I sont en général fortement non linéaires. Il est alors difficile d'en extraire un paramètre permettant la comparaison entre différents matériaux. Il s'avère en revanche que les courbes  $V^2 = f(P_p)$  sont plus facilement paramétrables et par conséquent plus facile à comparer entre elles.
- L'expression de résultats de mesure sous la forme de  $V^2 = f(P_p)$  permet d'interpréter les résultats en termes de « facilité d'injection » de la puissance dans la décharge.
- Définir « un courant » RF comparable au courant d'une décharge DC.

A chaque matériau correspond une courbe  $V^2 = f(P_p)$  particulière. Cette courbe dépend aussi de la pression de gaz plasmagène. Pour comparer les différentes courbes obtenues entre elles, nous avons défini une « *Impédance Effective* »:

$$Z_{eff} = \frac{d(V^2)}{dP_p} \qquad \text{Equation.II. 3.}$$

Comme mentionné au début du paragraphe, les graphiques des courbes  $V^2 = f(P_p)$  ont été réalisés pour des matériaux « presque purs » ayant des valeurs de  $\gamma$  très différentes.

Le *tableau.II.1*, donne, une estimation du taux d'émission d'électrons secondaires pour différents matériaux purs. Cette estimation est basée sur une formule empirique<sup>2</sup> liant  $\gamma$  au travail de sortie des électrons «  $\Phi$  » et à l'énergie d'ionisation «  $E_i$  » des ions bombardant la surface, (*Equation.II. 4*) :

$$\gamma = 0.032 \cdot (0.78 \cdot E_i - 2 \cdot \Phi) \qquad \text{Equation.II. 4.}$$

Les matériaux indiqués en rouge sont ceux utilisés dans ce travail de thèse pour les mesures d'impédance.

| <i>Éléments</i> | $\gamma$     |
|-----------------|--------------|
| Au              | 0.067        |
| <b>Co</b>       | <b>0.073</b> |
| Si              | 0.083        |
| <b>Cu</b>       | <b>0.096</b> |
| Cr              | 0.105        |
| Fe              | 0.105        |
| Ti              | 0.116        |
| <b>Al</b>       | <b>0.119</b> |
| Ag              | 0.12         |
| <b>Zr</b>       | <b>0.134</b> |
| <b>Mg</b>       | <b>0.159</b> |

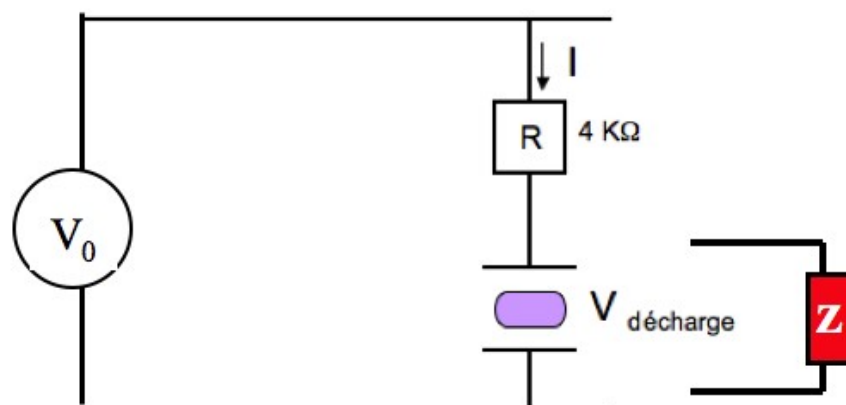
**Tableau.II. 1.** Taux d'émission d'électrons secondaires,  $\gamma$ , pour différents matériaux purs<sup>3</sup>. Estimation basée sur l'équation.II.4. Le travail de sortie  $\Phi^A$  et l'énergie d'ionisation  $E_i$  de l'argon 15.7 eV.

Les compositions élémentaires des échantillons utilisés (qui diffèrent légèrement de matériaux purs) sont présentées en *Annexe.A.III*.

### II.1.1. Procédure en mode DC

Le générateur de tension continue (« Fug Elektronik GmbH », type: MCP 700-1250), utilisé pour l'expérience, peut délivrer une tension ( $V_0$ ) maximale de 1250 V et un courant ( $I$ ) maximal de 500 mA. Un ballast de 4 kOhms ( $R$  voir *Figure.II.1*) a été mis en série avec la décharge pour protéger le générateur.





*Figure.II. 1. Schéma du dispositif expérimental pour le mode DC.*

La tension continue DC, varie entre 0 V et 1000 V. Le courant maximum utilisé est de 70 mA. Dans le cas d'une décharge DC, la puissance électrique délivrée au plasma,  $P_p$ , est donnée par :

$$P_p = V_p \cdot I = (V_0 - R \cdot I) \cdot I \quad \text{Equation.II. 5.}$$

La puissance délivrée au plasma est donc dans la gamme de 0 ÷ 70W.

## II.1.2. Procédure en mode RF

### II.1.2.1. Mesure de la tension

Le générateur de puissance RF utilisé pour cette expérience (Hilight, Advanced Energy) peut délivrer une puissance maximale de 300 W. Un système d'adaptation automatique d'impédance (Advanced Energy-montage en « L »)<sup>5</sup> est utilisé pour adapter l'impédance du réacteur à l'impédance de sortie du générateur. Le mode d'excitation par radiofréquence ne permet pas d'accéder facilement aux paramètres externes de la décharge (courant, tension). Le courant de décharge est difficilement accessible<sup>6</sup>, car il est superposé à un fort courant de déplacement dû à la capacité de la source.

La tension appliquée à la cathode est accessible à la mesure directe. Elle présente deux composantes, une continue «  $V_{dc}$  » et une alternative «  $V_{rf} \sin(\omega t)$  » respectivement (*Equation.II.6*).

$$V = -V_{dc} + V_{rf} \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Equation.II. 6.}$$

avec  $\omega$  fréquence d'excitation. La composante continue,  $V_{dc}$ , est constante entre la sortie du système d'adaptation d'impédance et l'échantillon. L'endroit de la prise de mesure n'a pas d'influence sur le résultat de la mesure. Dans le dispositif expérimental utilisé, la sonde mesurant le  $V_{dc}$  est intégrée dans le système d'adaptation d'impédance (Model VM700A-JY, Advanced Energy, USA), à l'intérieur du blindage (cage de Faraday) de celui-ci. Elle ne perturbe pas le bon fonctionnement du système. La sonde emploie un diviseur de tension classique, associant en série une inductance et une résistance.

La composante alternative  $V_{rf}$  varie le long de la ligne d'alimentation. Elle est notamment différente à la sortie du système d'adaptation d'impédance et sur l'échantillon. Elle doit donc, pour être représentative, être mesurée au plus près de la cathode, ce qui peut perturber facilement le couplage de la puissance dans le plasma, car cette partie de la ligne d'alimentation comporte le plus souvent des composants mobiles (de manière à permettre l'analyse d'échantillons de tailles et formes variées).

Pour les applications analytiques toutefois, la décharge est utilisée en mode anormal. Dans ces conditions la tension d'auto-polarisation est seulement légèrement plus faible que l'amplitude de la composante oscillatoire de la tension alternative<sup>7,8</sup>. La valeur efficace de la tension d'alimentation de la décharge (*Equation.II. 7*) est, dans ces conditions, proportionnelle à la tension d'auto-polarisation :

$$V_{eff} = \sqrt{V_{dc}^2 + 1/2 \cdot V_{rf}^2} \approx \sqrt{3/2} \cdot V_{dc} \quad \text{Equation.II. 7.}$$

Nous avons donc choisi la tension d'auto-polarisation de la décharge RF comme équivalent de la tension de décharge, à la fois pour des raisons de facilité de mesure dans un instrument dédié à l'analyse et parce qu'elle détermine l'énergie moyenne des ions bombardant la surface de l'échantillon.

II.1.2.2. Mesure de la puissance perdue

Nous avons déterminé la puissance dissipée dans le plasma,  $P_p$ , par différence entre la puissance délivrée par le générateur,  $P_G$ , et la puissance dissipée dans le système d'adaptation d'impédance (Equation.II. 8)  $P_L$  :

$$P_p = P_G - P_L$$

Equation.II. 8.

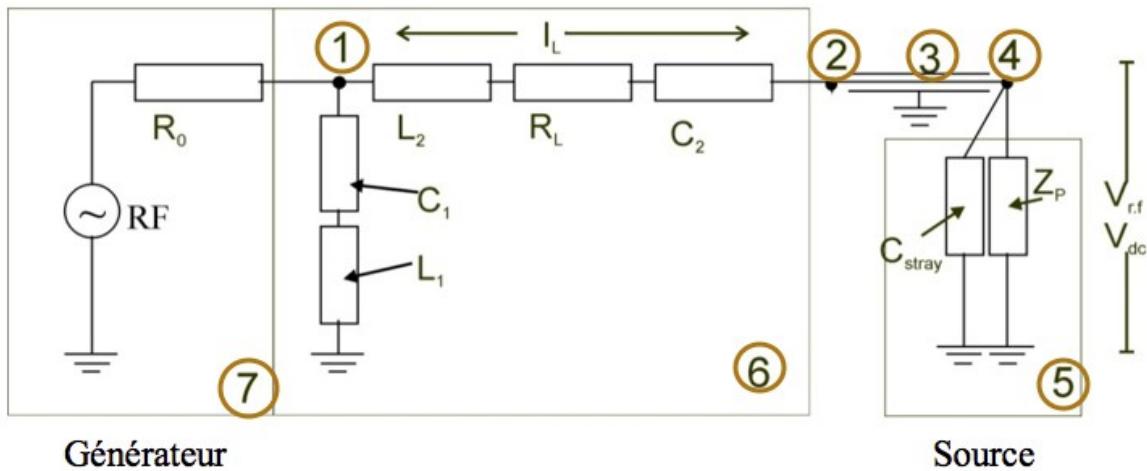
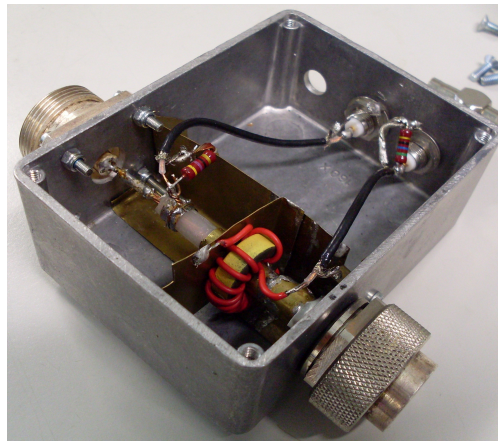


Figure.II. 2. Schéma du système d'adaptation d'impédance.

L'inductance de la bobine d'induction est représentée par  $L_2$  et sa résistance par  $R_L$ .

1) Entrée du système d'adaptation d'impédance (6) ; 2) sortie du système d'adaptation d'impédance automatique; 3) câble co-axial d'alimentation RF du réacteur (5) ;  $Z_p$ : impédance du plasma;  $C_{stray}$ : capacité du réacteur ;  $L_1, L_2$ : bobines inductives;  $C_1, C_2$ : condensateurs variables à vide ;  $R_L$ : résistance effective de la bobine  $L_2$ ;  $R_0$ : impédance intérieure du générateur de puissance RF (7) ;  $V_{rf}$  et  $V_{dc}$ : différence de potentiel mesuré entre l'échantillon (4) et la terre ;  $I_L$ : courant dans l'inductance  $L_2$  entre les points 1 et 2.

La puissance dissipée,  $P_L$ , dans le système d'adaptation d'impédance est estimée à partir de la mesure du courant à travers sa bobine d'induction ( $L_2$  dans la figure.II.2)<sup>5,9</sup> à l'aide d'une sonde de courant (Figure.II.3), située à la sortie du système d'adaptation d'impédance (point 2 sur Figure.II. 2). Elle permet de mesurer en fait une tension ( $V_L$ ) proportionnelle au courant ( $I_L$ ) telle que  $I_L = \alpha \cdot V_L$  qui peut être mesurée par un voltmètre. Avec  $\alpha$ , coefficient de proportionnalité.

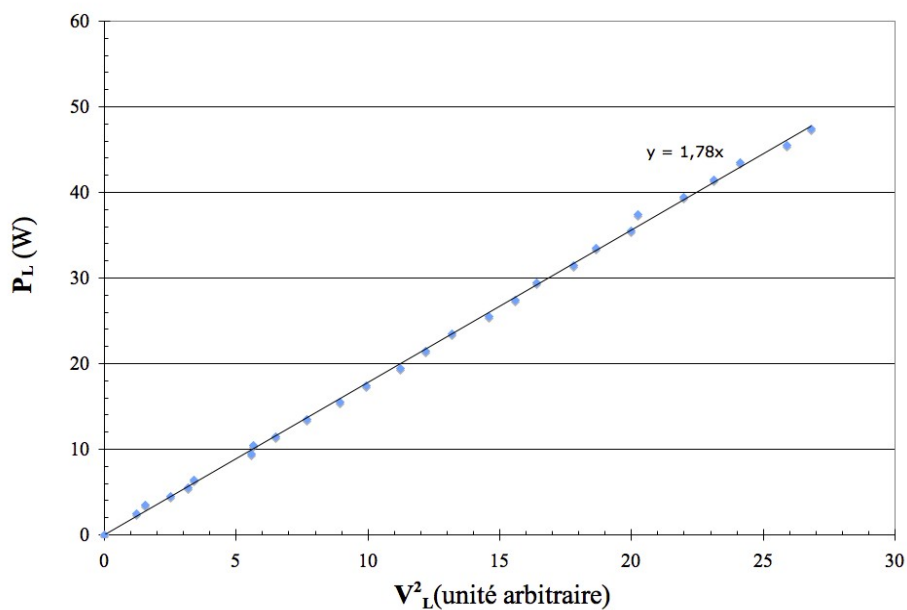


*Figure.II. 3. Sonde de courant.*

$P_L$  est proportionnelle au carré du courant (Equation.II. 9), si on admet que la résistance  $R_L$  de la bobine inductive  $L_2$  représente la contribution majeure à la consommation de puissance.

$$P_L = R_L \cdot I^2 = R_L \cdot (\alpha \cdot V_L)^2 = K_L \cdot V_L^2 \quad \text{Equation.II. 9.}$$

Le coefficient de proportionnalité  $K_L$  est calculé à partir d'une calibration. Pour cela, la puissance RF est injectée dans le réacteur à très basse pression (100 Pa d'air). Dans ces conditions aucune décharge ne peut être initiée dans le réacteur et la puissance émise par le générateur est nécessairement égale à la puissance consommée par le circuit d'alimentation. Ainsi on trace «  $P_L$  » en fonction de «  $V_L$  », (Figure.II. 4). La valeur de  $P_L$  qui est, dans ce cas particulier, égale à la puissance du générateur «  $P_G$  » est lue directement via l'interface de celui-ci, la valeur de  $V_L$  provient de la sonde de courant.



**Figure.II. 4.** Courbe de détermination du coefficient  $K_L$ .

Ainsi la *figure.II.4* démontre clairement la relation linéaire qui existe entre  $P_L$  et  $V_L^2$ .

La fonction d'étalonnage est donnée par l'équation suivante:

$$P_L = 1.78 \cdot V_L^2$$

**Equation.II. 10.**

### II.1.2.3. Mesure de la puissance injectée dans le plasma

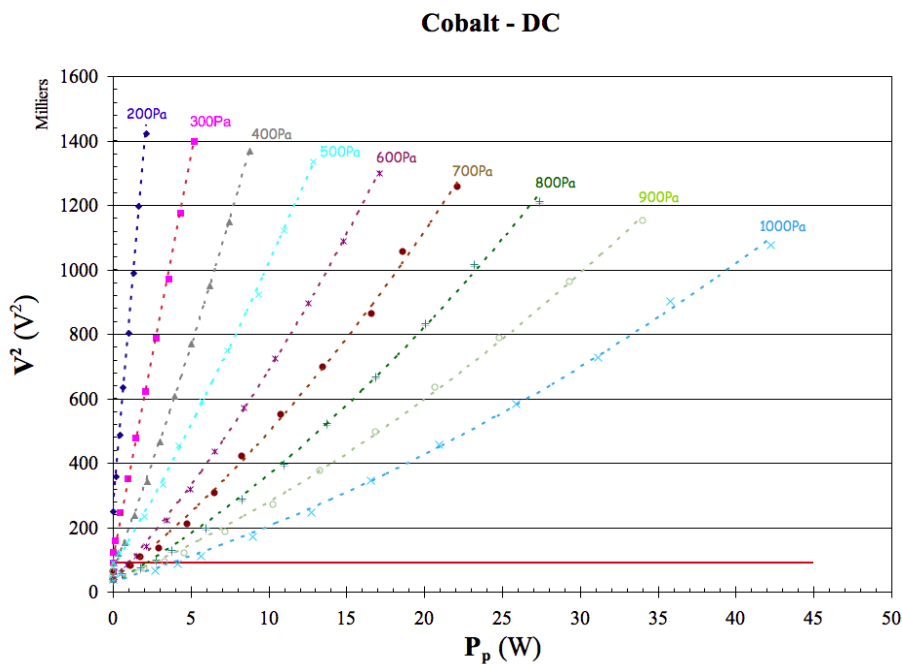
Après avoir déterminé le coefficient  $K_L$ , nous nous replaçons dans les conditions normales d'utilisation de la GD-OES. La sonde de courant permet de déterminer la puissance « perdue » dans le circuit d'alimentation RF, et la puissance dissipée dans le plasma peut être déterminé par simple différence à partir de la puissance fournie par le générateur – selon l'*équation.II.8*.

## II.2.Lien entre gamma et le couplage de la puissance

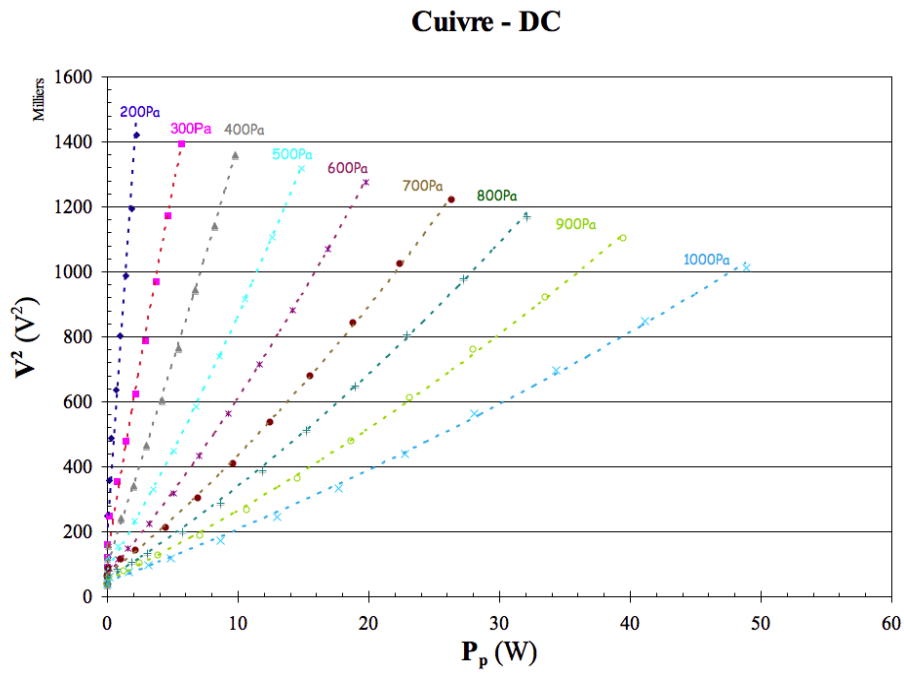
Dans le paragraphe suivant nous allons étudier l'influence du matériau de la cathode sur le couplage de la puissance dans le plasma. Nous allons notamment étudier la dépendance du carré de la tension et de la puissance du plasma, c'est à dire les courbes  $V^2 = f(P_p)$ . Ces courbes seront établies pour différentes pressions et différents matériaux : le cobalt, le cuivre, le zirconium l'aluminium et le magnésium.

### II.2.1. Couplage en mode DC

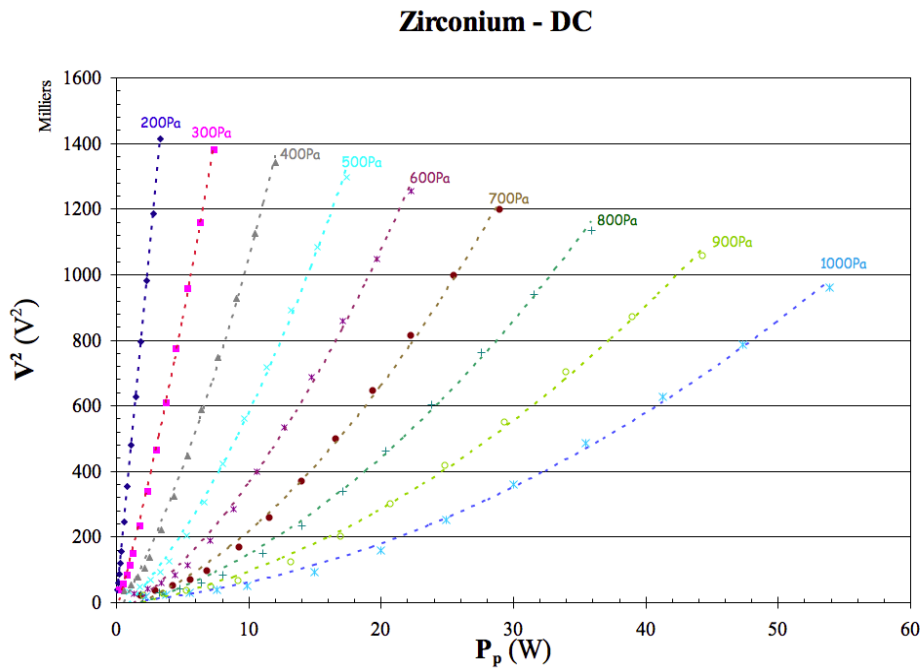
Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus en mode DC. La procédure expérimentale à été décrite plus haut dans le *paragraphe.II.1.1.*



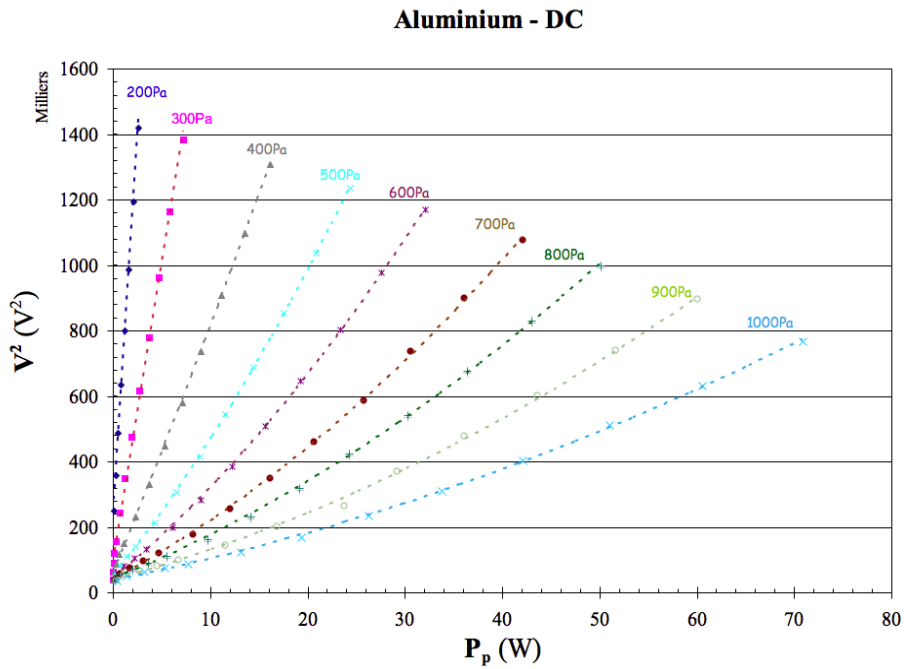
*Graphique.II. 1. Variation du carré de la tension de décharge en fonction de la puissance pour le cobalt en mode DC.*



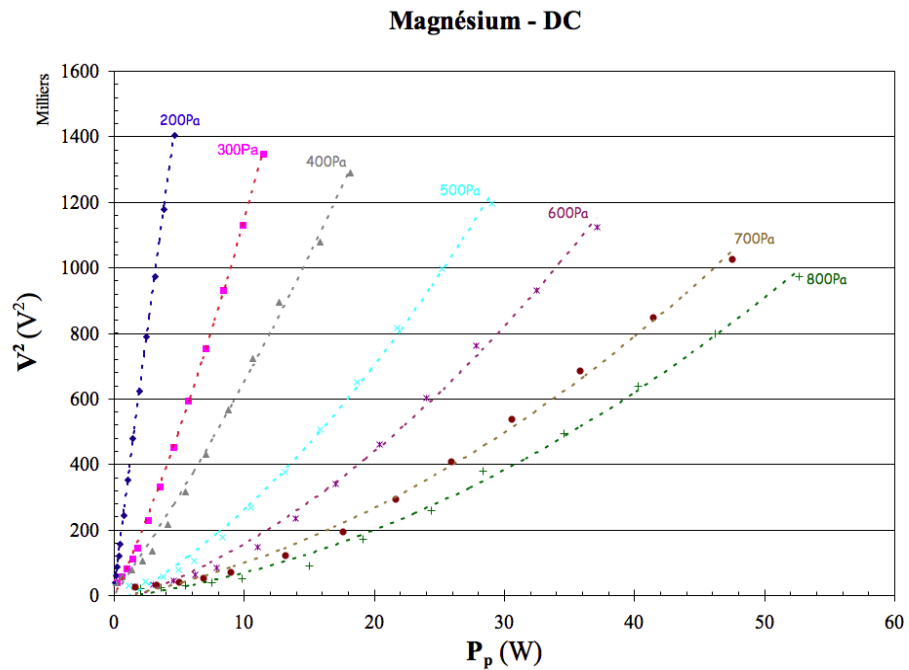
*Graphique.II. 2. Variation du carré de la tension de décharge en fonction de la puissance pour le cuivre en mode DC.*



*Graphique.II. 3. Variation du carré de la tension de décharge en fonction de la puissance pour le zirconium en mode DC.*



*Graphique.II. 4. Variation du carré de la tension de décharge en fonction de la puissance pour l'aluminium en mode DC.*



*Graphique.II. 5. Variation du carré de la tension de décharge en fonction de la puissance pour le magnésium en mode DC.*



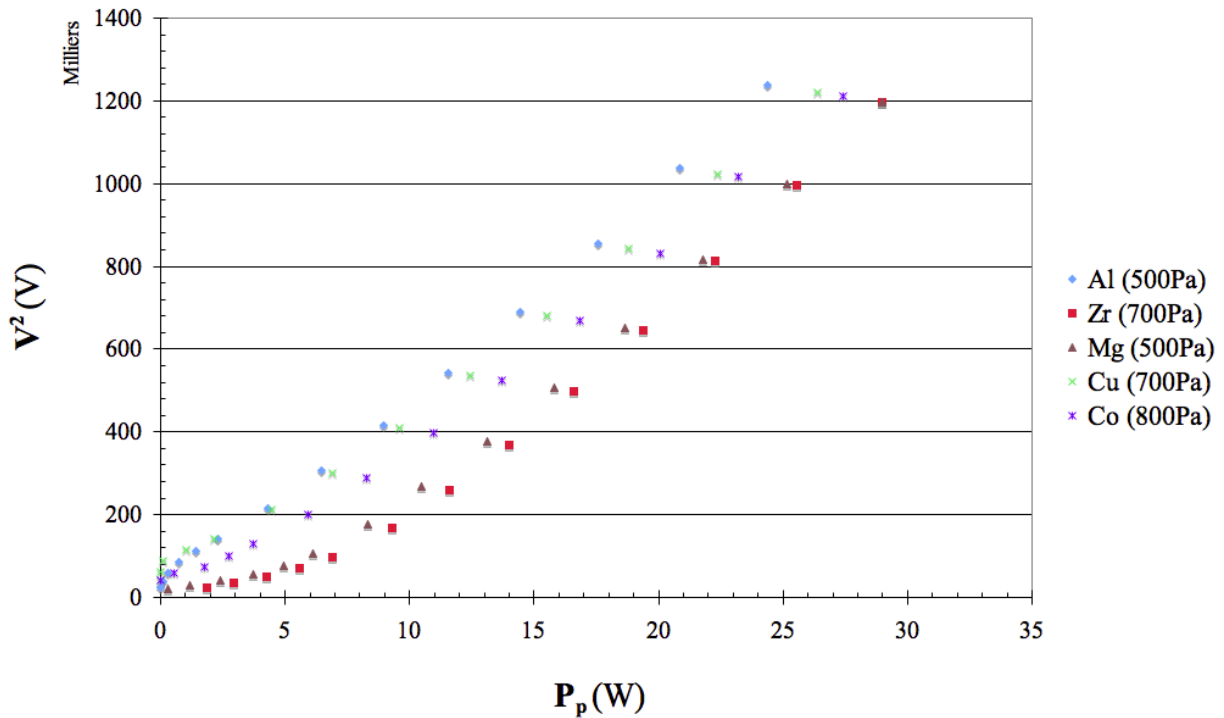
Les graphiques II.1-5 montrent l'évolution du carré de la tension en fonction de la puissance délivrée au plasma à différentes pressions et pour différents matériaux (II.1 : cobalt, II.2 : cuivre, II.3 : zirconium, II.4 : aluminium, II.5 : magnésium).

Pour tous les matériaux, on observe une augmentation quasi-linéaire du carré de la tension avec la puissance pour les faibles pressions. À de plus fortes pressions, l'augmentation du carré de la tension est faible à basse puissance et devient importante à de plus fortes puissances. Ce phénomène de courbure est plus important pour les matériaux à fort gamma (théorique). Il correspond à une augmentation de l'impédance effective pour les forts courants, ce qui peut-être expliqué par un échauffement du gaz plasmagène.

Plus difficile à voir sur les graphiques est l'augmentation de la tension minimale nécessaire pour le maintien d'une décharge, à la fois par rapport à une baisse de gamma et une baisse de la pression. Ces tensions minimales sont résumées dans le tableau II.2.

| <i>Matériau</i> | $V_{min} (V)$ |
|-----------------|---------------|
| Co              | 250           |
| Cu              | 300           |
| Al              | 200           |
| Zr              | 170           |
| Mg              | 160           |

**Tableau.II. 2.** Valeurs de la tension minimale pour l'entretien de la décharge en DC à 600 Pa.



**Graphique.II. 6.** Comparaisons de courbes  $V^2 = f(P_p)$  pour différents matériaux à  $Z_{eff}$  constant en mode DC.

En plus de la faible tension minimale d'entretien de la décharge, les matériaux Mg et Zr se distinguent par un autre phénomène observable à basse puissance. Au voisinage de la limite d'entretien de la décharge, la tension monte très lentement avec la puissance. En d'autres termes, une faible augmentation de la tension entraîne une forte augmentation du courant de décharge. Ce phénomène, typique d'une décharge normale, est plus prononcé à forte pression.

Le graphique.II.6 montre la superposition des courbes  $V^2 = f(P_p)$  pour différents matériaux et différentes pressions. Pour chaque matériau, la courbe ( $V^2 = f(P_p)$  à pression constante) donnant un  $Z_{eff}$ , d'environ 46 k $\Omega$ , a été choisie. Ainsi on peut apprécier l'effet de la compensation de l'influence du matériau sur  $Z_{eff}$  par une variation de la pression. Pour les matériaux à faible gamma (Co et Cu), la pression nécessaire est haute : 800 Pa et 700 Pa respectivement ; pour les matériaux à fort gamma (Mg et Al), la pression est faible (500 Pa). Le zirconium, qui, sur la base de l'estimation du taux d'émission d'électrons secondaires à partir du travail de sortie, présente un fort gamma, ne suit pas la règle. La pression nécessaire est de

700 Pa, comme pour le cuivre.

Les pressions nécessaires pour obtenir une impédance effective de 46 kΩ sont résumées dans le *tableau.II.3*.

| <i>Matériau</i> | <i>Gamma</i> | <i>Pression (Pa)<br/>pour <math>Z_{eff} = 46k\Omega</math></i> |
|-----------------|--------------|--|
| <i>Co</i>       | 0.073        | 800  |
| <i>Cu</i>       | 0.096        | 700  |
| <i>Al</i>       | 0.119        | 500  |
| <i>Zr</i>       | 0.134        | 700  |
| <i>Mg</i>       | 0.159        | 500  |

*Tableau.II. 3. Valeurs des pressions pour le même  $Z_{eff}$ . (46 kΩ) en mode DC.*

On observe néanmoins, que les courbes  $V^2 = f(P_p)$ , à pente constante pour les différents matériaux, sont décalées. Plus particulièrement pour les deux matériaux à fort gamma, Mg et Zr, la tension monte très lentement si on injecte des faibles puissances. C'est seulement à partir d'une puissance d'environ 7W que la courbe prend une allure quasi-linéaire.

À faible puissance, le Zr se comporte de façon similaire au Mg, un autre matériau à fort taux d'émission secondaire. En augmentant la puissance de la décharge, par contre, la tension monte rapidement avec le courant ce qui est le comportement observé pour les matériaux à faible gamma.

L'impédance,  $Z = V/I$ , n'est pas seulement une fonction de la pression mais aussi de la puissance appliquée. Afin d'analyser l'influence du matériau sur cette impédance nous avons déterminé, pour les différents matériaux, les pressions nécessaires pour obtenir une tension au carré de  $8 \cdot 10^5 V^2$  (900 V) avec une puissance de 15W. Ce point se situe au milieu du domaine de travail utilisé pour l'analyse en GD (régime abnormal).

| <i>Matériau</i> | <i>Gamma</i> | <i>Pression (Pa)</i> |
|-----------------|--------------|----------------------|
| <i>Co</i>       | 0.073        | 710                  |
| <i>Cu</i>       | 0.096        | 660                  |
| <i>Al</i>       | 0.119        | 480                  |
| <i>Mg</i>       | 0.159        | 440                  |
| <i>Zr</i>       | 0.134        | 580                  |

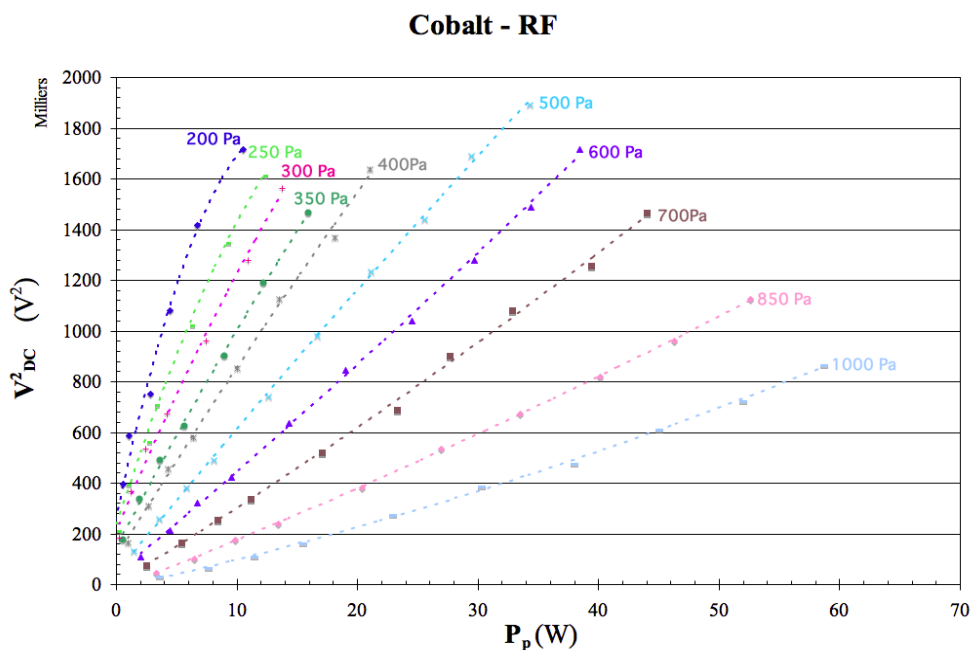
**Tableau.II.4.** Valeurs des pressions pour impédance constante ;  $8 \cdot 10^5 V^2$  avec une puissance de 15 W en mode DC.

Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le *tableau.II.4*. Les valeurs de pressions ont été obtenues par interpolation entre les valeurs de pression utilisées lors des mesures, présentées dans les *graphiques.II.1* à *II.5*. On note, pour les matériaux Co, Cu, Al et Mg, qu'une augmentation du coefficient d'émission d'électrons secondaires entraîne une baisse de la pression nécessaire pour obtenir une tension de 900 V avec une puissance injectée de 15 W. La pression relevée pour le Zirconium (580 Pa) se situe entre les pressions relevées pour l'Al (480 Pa) et le cuivre (660 Pa), en désaccord avec la tendance générale.

## II.2.2. Couplage en mode RF

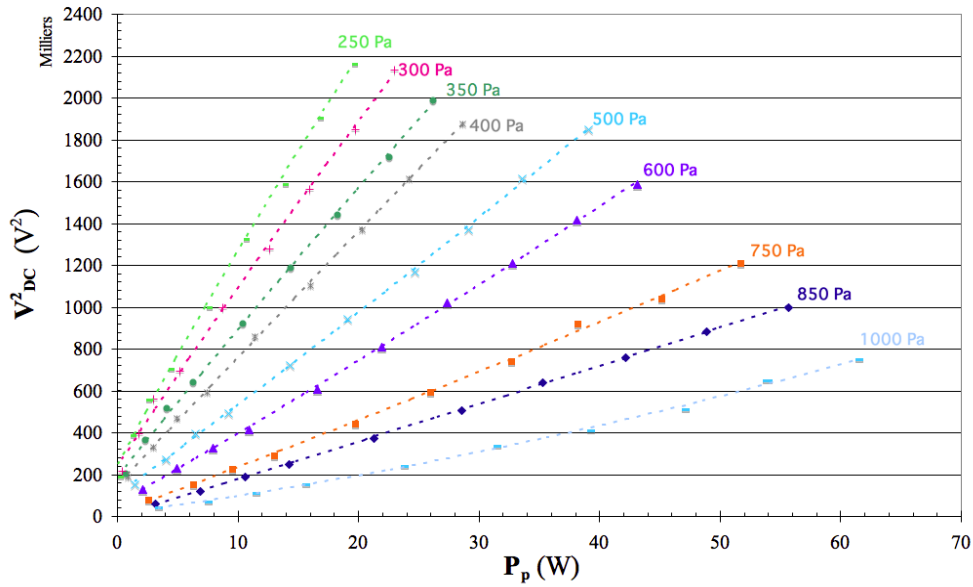
Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter le résultats expérimentaux obtenus en mode radio fréquence. La procédure expérimentale a été décrite plus haut dans le *paragraphe.II.1.2.*

Les graphiques suivants montrent les courbes  $V^2 = f(P_p)$ , en mode RF, obtenues respectivement pour le cobalt, le cuivre, le zirconium l'aluminium et le magnésium.



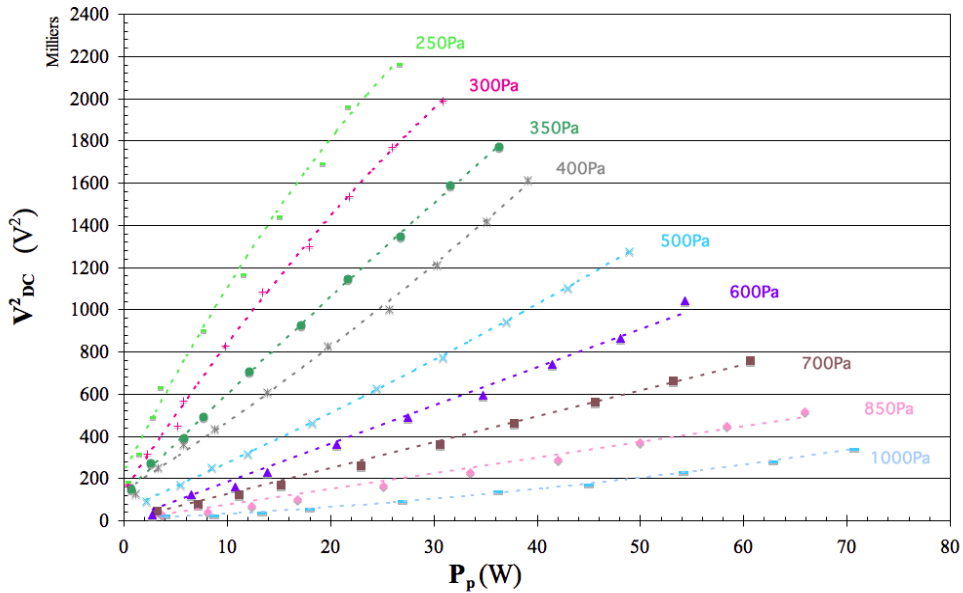
**Graphique.II. 7.** Variation du carré de la  $V_{DC}$  en fonction de la puissance pour le cobalt en mode RF.

Cuivre - RF



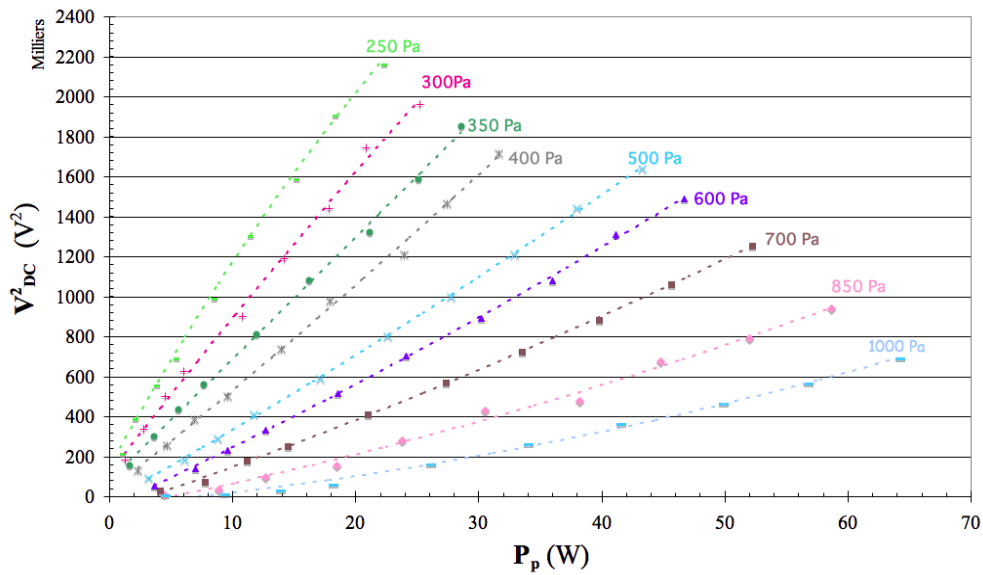
Graphique.II. 8. Variation du carré de la  $V_{DC}$  en fonction de la puissance pour le cuivre en mode RF.

Aluminium - RF



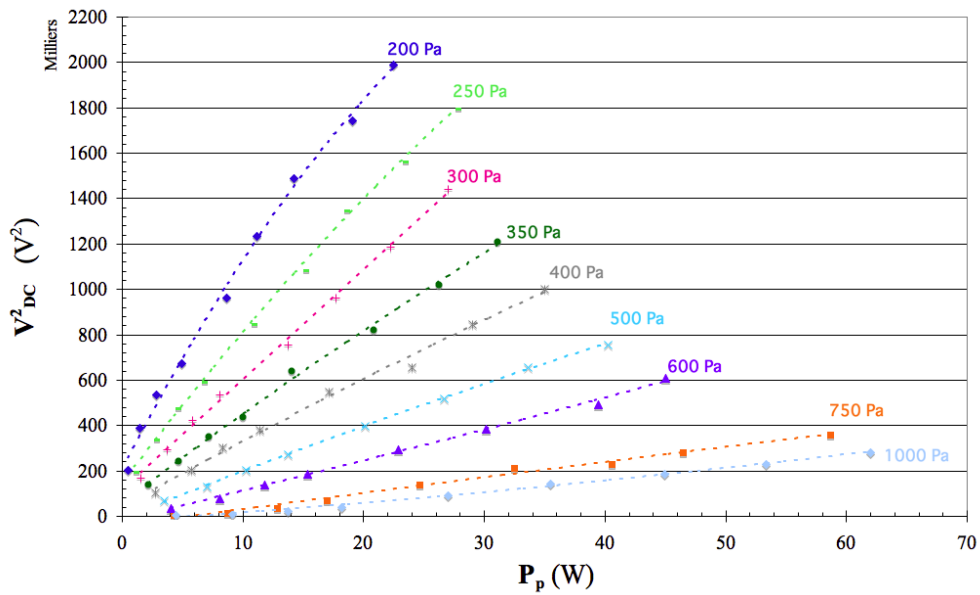
Graphique.II. 9. Variation du carré de la  $V_{DC}$  en fonction de la puissance pour l'aluminium en mode RF.

Zirconium - RF



Graphique.II. 10. Variation du carré de la  $V_{DC}$  en fonction de la puissance pour le zirconium en mode RF.

Magnésium - RF



Graphique.II. 11. Variation du carré de la  $V_{DC}$  en fonction de la puissance pour le magnésium en mode RF.

Les *graphiques II.7-11* montrent la variation du carré de la tension d'auto-polarisation par rapport à la puissance RF consommée dans la décharge pour différentes pressions 200 Pa ÷ 1000 Pa et différents matériaux (Co, Cu, Al, Zr, Mg). Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme  $V_{DC}^2 = f(P_p)$ .

Pour l'ensemble des résultats on peut constater que le carré de la tension  $V_{DC}$  augmente, pour une pression donnée, d'une façon linéaire avec la puissance, au moins en première approximation.

Pour les faibles pressions, on observe néanmoins une baisse de la pente aux fortes puissances, ce phénomène indique un meilleur couplage de la puissance dans le plasma.

Pour les pressions plus fortes, on observe une tendance opposée. L'augmentation de l'impédance (pente de la courbe) avec l'augmentation du courant (pression et puissance) peut être expliquée par un échauffement du gaz plasmagène<sup>10</sup>.

Pour les pressions typiquement utilisées lors de l'analyse de matériaux (400 Pa ÷ 700 Pa), la tendance est très proche de la linéarité.

D'après l'approche simpliste d'une impédance constante, les courbes observées devraient suivre la forme  $V_{DC}^2 = Z_{eff} \cdot P_p$  et passer par l'origine ( $V_{DC} = 0$  V pour  $P_p = 0$  W).

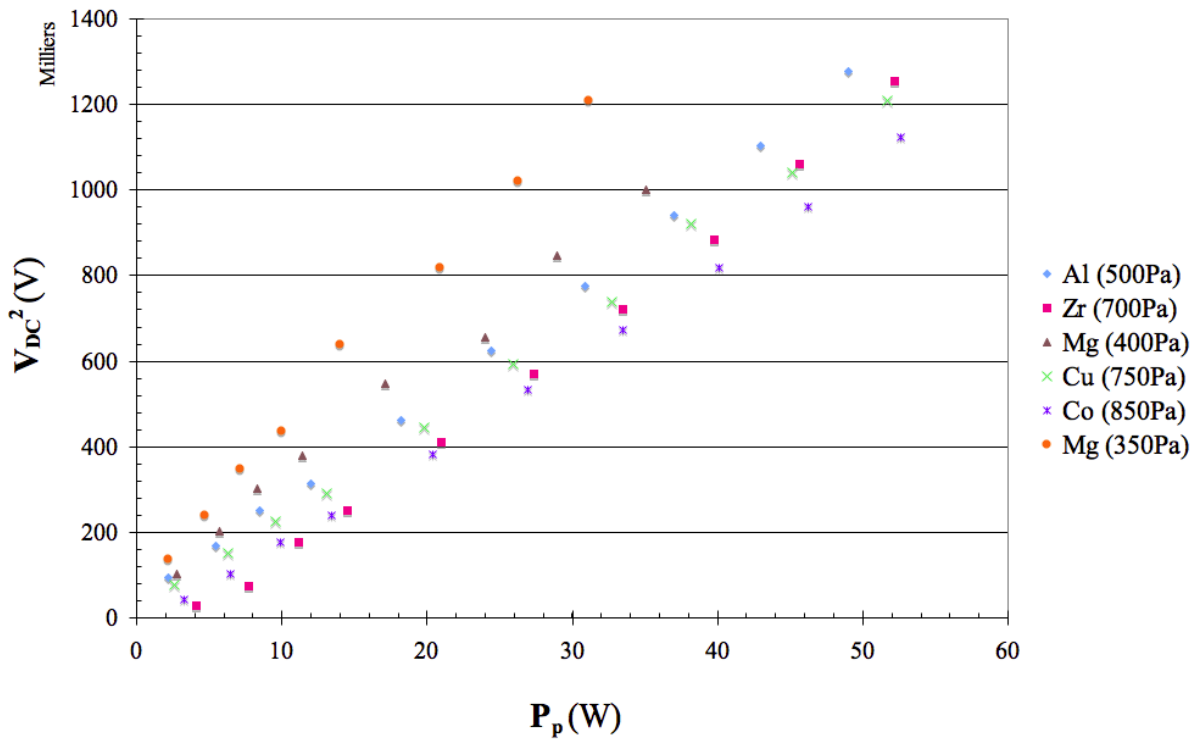
La tension d'auto-polarisation est bien sûr égale à zéro si aucune puissance électrique n'est délivrée à la décharge. Néanmoins, l'extrapolation des courbes vers  $P = 0$  W ne fournit pas le même résultat.

Pour les faibles pressions, les courbes interceptent l'axe Y ( $P = 0$  W) à des tensions supérieures à zéro. Il est alors impossible de générer une décharge sans une tension d'auto-polarisation mesurable.

Pour les fortes pressions, la situation est opposée. Les courbes interceptent l'axe X ( $V_{DC} = 0$  V) pour des puissances supérieures à zéro Watt. Cette observation peut-être expliquée par la transition alpha-gamma de la décharge. Pour les faibles puissances (tensions), la décharge radio-fréquence peut-être maintenue dans le mode « alpha » dans lequel l'émission d'électrons secondaires ne joue pas de rôle dans l'entretien de la décharge<sup>11</sup>. Une autre explication possible de ce phénomène est liée à l'origine de la tension d'auto-polarisation, en particulier la différence de tailles des deux électrodes. Si la surface des deux électrodes en regard du plasma est



identique, la tension d'auto-polarisation tend vers une valeur nulle.



**Graphique.II. 12.** Comparaison de courbes  $V_{DC}^2 = f(P_p)$  pour différent matériaux à  $Z_{eff}$  constant ( $25k\Omega$ ) en mode RF.

La superposition des courbe  $V^2 = f(P_p)$  pour les différents matériaux à différentes pressions, mais à une impédance effective constante d'environ  $25\text{ k}\Omega$ , (*graphique.II. 12*) met en évidence une une bonne linéarité des courbes.

Les pressions nécessaires pour obtenir cette impédance de  $25\text{ k}\Omega$  sont bien corrélées avec les estimations de gamma, sauf pour le zirconium, qui se situe de nouveau, comme dans le cas de l'excitation par DC entre l'aluminium et le cuivre (*Tableau.II.5*).

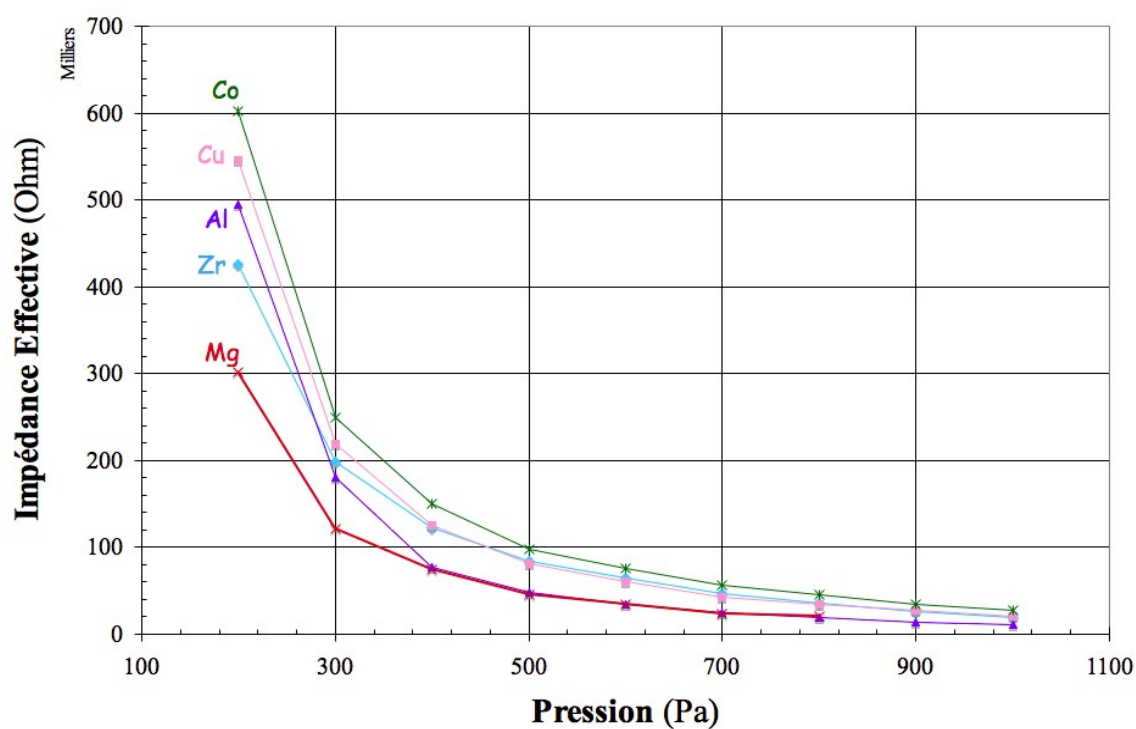
| <i>Matériau</i> | <i>Gamma</i> | <i>Pression (Pa)<br/>pour <math>Z_{eff} = 25k\Omega</math></i> |
|-----------------|--------------|--|
| <i>Co</i>       | 0.073        | 850  |
| <i>Cu</i>       | 0.096        | 750  |
| <i>Al</i>       | 0.119        | 500  |
| <i>Zr</i>       | 0.134        | 700  |
| <i>Mg</i>       | 0.159        | 400  |

*Tableau.II. 5. Valeurs des pressions pour le même  $Z_{eff}$  (de 25 K $\Omega$ ) pour les différents matériaux en mode RF.*

## II.3. Variation de l'impédance avec la pression

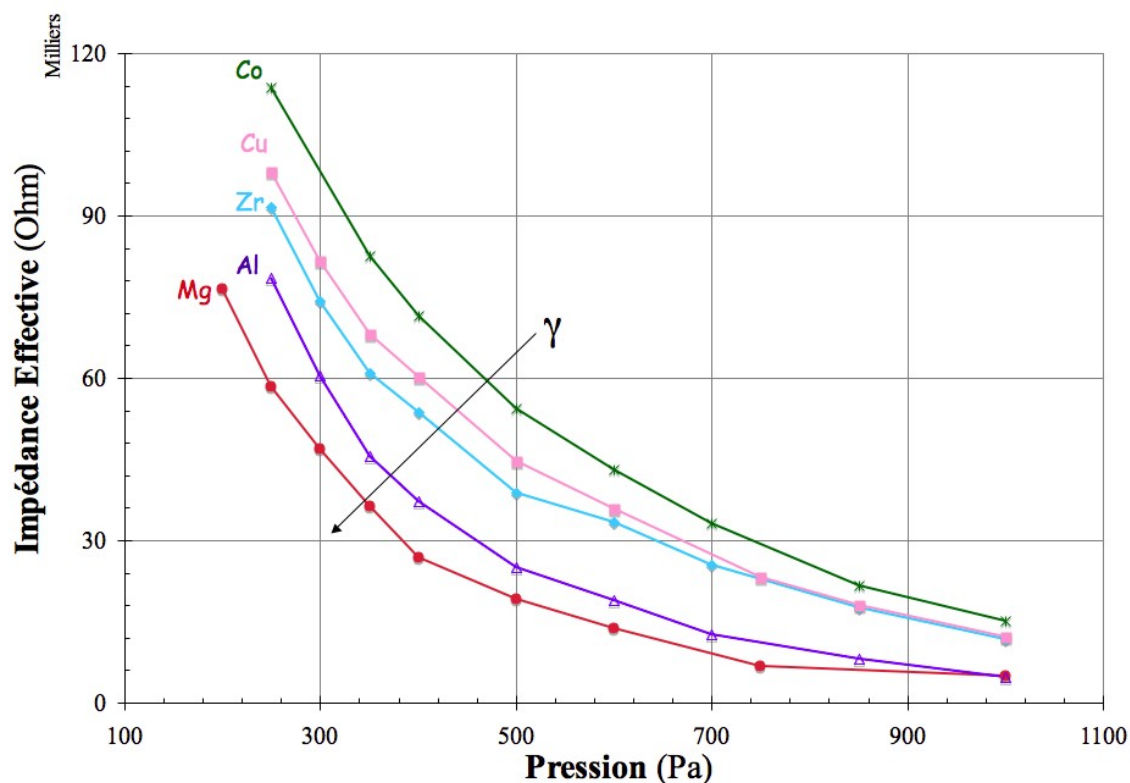
Les deux graphiques suivants (*Graphique.II. 13* pour DC et *Graphique.II. 14* pour RF) résument la variation de l'impédance effective avec la pression d'argon dans le réacteur. Pour déterminer l'impédance effective  $Z_{eff}$ , nous avons déterminé les pentes moyennes des courbes  $V^2 = f(P_p)$  pour les différents matériaux et pressions.

Dans le cas de l'excitation DC, seulement les tensions supérieures à 300 V ont été prises en compte, ce qui exclut le domaine de la décharge normale. Les tensions typiquement appliquées pour l'analyse se situent entre 500 V et 900 V, la gamme de tension étudiée couvre donc les conditions d'analyse.



*Graphique.II. 13. Courbes d'impédance en fonction de la pression en mode DC.*

Dans le cas de l'excitation par radio fréquence (*Graphique.II.14*), l'ensemble des points de mesure a été pris en compte pour le calcul de l'impédance effective.



*Graphique.II. 14. Courbes d'impédance en fonction de la pression en mode RF.*

Pour les deux modes d'excitation, la tendance générale est simple et la même pour tous les matériaux. L'impédance effective monte rapidement pour les faibles pressions. Une augmentation de la pression entraîne une baisse de l'impédance, qui semble approcher une valeur limite, aux « hautes pressions ».

La corrélation entre l'impédance effective et le gamma est assez « nette » dans le cas de l'excitation par radio-fréquence ; elle l'est moins dans le cas de l'excitation par tension continue.

Pour la décharge excitée par radio fréquence, l'impédance est basse pour les matériaux à faible gamma et élevée pour les matériaux à fort taux d'émission secondaire. Ce constat est vrai pour les matériaux (Co, Cu, Al, Mg). Toutefois si une règle générale pouvait s'appliquer, l'impédance

de la décharge avec une électrode de zirconium devrait être plus petite que celle de l'aluminium et non, plus grande, comme observée.

En mode d'excitation par tension continue la situation est plus complexe. Une baisse de l'impédance effective liée à une augmentation du gamma est observable seulement en tant que tendance générale, mais non dans les détails. Les courbes  $Z_{\text{eff}} = f(p)$  de l'aluminium et du magnésium, par exemple, se superposent à partir de 400 Pa. La courbe obtenue pour le Zirconium croise la courbe d'aluminium entre 200 et 300 Pa pour rejoindre celle du cuivre, un matériau avec un faible gamma.

Dans le mode DC, la comparaison des impédances  $Z = V/I$  semble fournir un meilleur lien avec le taux d'émission d'électrons secondaires (*Tableau.II.4*). Pour une puissance donnée, une augmentation du gamma nécessite une baisse de la pression nécessaire pour maintenir une impédance constante. Seul le zirconium fait défaut à cette règle. Comme pour le mode d'excitation radio-fréquence, il se comporte comme un matériau avec un faible gamma situé vers 0.1 et non 0.14 comme le donne l'estimation basée sur le travail de sortie. La faible tension minimale requise pour le maintien de la décharge l'apparente, par contre, à un matériau à fort gamma comme le magnésium.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine des différences notables entre les résultats obtenus avec les décharges continue et radio-fréquence. Premièrement, la définition de la tension utilisée est différente dans les deux cas, ce qui induit une plus forte non-linéarité des courbes  $V^2 = f(P_p)$  dans le cas de l'excitation par tension continue. Le  $Z_{\text{eff}}$  n'est donc pas si bien défini dans ce mode d'excitation. Une autre explication est liée à la reproductibilité de la décharge DC pour les matériaux comme le Mg et à un degré moindre le zirconium. Ces deux matériaux ont la réputation d'être « difficiles » pour l'analyse par DC-GDOES<sup>12</sup>.

L'étude de la variation de l'impédance de la décharge, en mode DC et RF, montre toutefois clairement un lien entre le taux d'émission et l'impédance, mais ce lien n'est pas établi d'une manière systématique. Le cas du zirconium montre clairement soit qu'il existe d'autres paramètres déterminants pour l'impédance de la décharge soit, que le taux d'émission d'électrons secondaires « apparent » du zirconium est très différent de l'estimation basée sur le travail de sortie et il est différent en outre pour les différents régimes de décharge, normale et anormale.

La particularité du zirconium est probablement liée à sa faible conductivité thermique, en

comparaison avec les autres matériaux utilisés pendant cette étude (voir tableau.II.6).

| <i>Matériau</i> | <i>Conductivité thermique<br/>à 373 K·(W·cm<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).</i> |
|-----------------|---|
| <i>Co</i>       | 0.89  |
| <i>Cu</i>       | 3.95  |
| <i>Al</i>       | 2.4   |
| <i>Mg</i>       | 1.54  |
| <i>Zr</i>       | 0.22  |

**Tableau.II. 6.**  
*Conductivité thermique des éléments<sup>13</sup>.*

La faible conductivité thermique de la cathode, entraîne son échauffement lors du bombardement ionique. Le bombardement chauffe le côté décharge de l'échantillon. Le refroidissement par la face arrière, intégré dans l'applicateur de puissance RF, ne peut pas maintenir une température constante et indépendante de la puissance déposée côté décharge.

Ainsi, la température du gaz plasmagène augmente au contact de la cathode, ce qui entraîne une baisse de la densité atomique dans la région de la décharge. Cette raréfaction entraîne à son tour une augmentation de l'impédance. Cette interprétation est en accord avec l'observation d'une faible tension de maintien minimale observée pour le Zr, indiquant, à basse température, un plus fort gamma que ce que pourrait « laisser supposer » la valeur mesurée, élevée, de l'impédance de la décharge.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le lien entre les caractéristiques électriques d'une décharge luminescente dans une source de « Grimm » et le taux d'émission d'électrons secondaires du matériau utilisé en tant que cathode. Cette étude a été faite dans les 2 modes d'excitation en courant continu et en radio-fréquence.

Les détails des résultats diffèrent entre les deux modes d'excitation même si les tendances générales sont identiques.

Les caractéristiques électriques d'une décharge RF peuvent être représentées avantageusement par un lien quasi-linéaire entre le carré de la tension d'auto-polarisation et la puissance injectée dans le plasma. Ceci permet de résumer la dépendance complexe entre tension et courant de décharge par une impédance. Cette dernière dépend d'une façon relativement simple de la pression du gaz :

$$Z_{eff} = C p^a \quad \text{Equation.II. 11.}$$

où le coefficient «  $a$  » a une valeur proche de -2, respectant ainsi la loi de similitude  $I/p^2 = f(v)^{14}$ .

La déviation observée du comportement du zirconium en regard des autres éléments étudiés s'explique par la faible conductivité thermique de ce métal, qui induit une augmentation de la température du gaz plasmagène et une diminution de la densité d'atomes d'argon dans la zone de décharge. Ce phénomène peut expliquer l'augmentation de l'impédance effective pour ce matériau.

Les résultats obtenus en décharge DC confirment pour l'essentiel les mesures obtenues en RF, mais avec quelques écarts et moins de facilité. La forte non-linéarité des courbe  $V^2 = f(P_p)$  et le problème de reproductibilité de décharge pour les matériaux à fort gamma rendent l'exploitation des courbes plus difficile. Néanmoins, l'essentiel des résultats, notamment le lien entre gamma et l'impédance, ainsi que la déviation du zirconium à la règle générale, sont confirmés.

Même si les courbes du «  $Z_{eff}$  » sont plus difficiles à exploiter dans le cas de la décharge DC, l'impédance ( $V^2/P_p$ ) est clairement corrélée avec le taux d'émission d'électrons secondaires.

En résumé, nous pouvons alors dire que le gamma est la propriété du matériau qui détermine la

caractéristique électrique de la décharge, au moins pour les faibles densités de puissance. La conductivité thermique semble être un facteur important pour de plus fortes puissances.

Dans le prochaine chapitre nous allons décrire les mesures expérimentales du coefficient d'émission d'électrons secondaires « effectif » en utilisant une approche électrique basée sur la courbe de Paschen.



## Références

- 1 M. Bouchacourt et F. Schwoeherer, « *dc Operation* », 63-69; dans « *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* » Eds: R. Payling, D.Jones, A.Bengtson et al., J.Wiley & Sons Ltd, (1997).
- 2 R.A. Baragiola, E.V. Alonso, J. Ferron et A. Oliva-Florio; « *Ion-induced electron emission from clean metals* » Surf. Sci., **90**, 240-255, (1979).
- 3 A. Bengtson et Th. Nelis, « *The concept of constant emission yield in GDOES* », Anal. Bioanal. Chem., **385**, 568-585, (2006).
- 4 CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton ,12-84 to 12-87, (1990)
- 5 Th. Nelis et al., « *A simple method for measuring plasma power in rf-GDOES instruments* », Anal. Bioanal. Chem. **389**, 763-767, (2007).
- 6 L. Therese, Thèse de doctorat: « *Plasma radiofréquence pour l'analyse des matériaux. Etude expérimentale, analytique et numérique* », Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2005).
- 7 V. Efimova, V. Hoffman, J. Eckert, « *Electrical properties of the  $\mu$ s pulsed glow discharge in a Grimm-type source: comparison of dc and rf modes* » Journal of Analytical Atomic Spectrometry ; **26**, 784-791, (2011).
- 8 Th. Nelis et al. « *Characterisation of a pulsed rf-glow discharge in view of its use in OES* », Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **21**, 112-125, (2006).
- 9 R. Payling et al., « *Modelling the RF source in GDOES* », J. Anal. At. Spectrom., **18**, 656-664, (2003).
- 10 A. Bogaerts,et al., « *Fundamental studies on a planarcathode direct current glow discharge. Part II: numerical modeling and comparison with laser scattering experiments* », Spectrochim. Acta B; **59**, 449-460, (2004).
- 11 Ph. Belenguer et J.P. Bœuf, « *Transition between different regimes of rf-glow discharge* », Phys. Rev. A, **41.8**, 4447-4459, (1990).
- 12 Th. Nelis, Communication privée, Août 2010.
- 13 R.C. Weast, M.J.Astle; « *Handbook of Chemistry and Physics* », CRC Press, Baco Raton, FL, 63 édition, E11, (1982).

- 14 V. Hoffmann et al., « *Measurement of voltage and current in continuous and pulsed rf and dc glow discharges* », J. Phys. : Conf. Ser., 133, 012017 doi: 10.1088/1742-6596/133/1/012017, (2008).

# Chapitre III

## Le taux d'émission d'électrons secondaires à la cathode

### *Table de matières*

|   |     |
|---|-----|
| <i>Introduction</i> .....   | 75  |
| <i>III.1. Définition de « gamma »</i> .....   | 76  |
| III.1.1. Gamma ionique.....   | 79  |
| III.1.2. Gamma atomique.....  | 82  |
| III.1.3. Gamma photonique.....  | 83  |
| III.1.4. Gamma électronique.....  | 84  |
| III.1.5. Gamma effectif.....  | 85  |
| III.1.5.1. Étude paramétrique : influence des paramètres alpha et gamma sur la courbe de Paschen..... | 90  |
| III.1.6. Discussion des résultats.....  | 99  |
| <i>III.2. Dispositif expérimental</i> .....   | 100 |
| III.2.1. Mécanique.....   | 100 |
| III.2.2. Vide.....  | 103 |
| III.2.3. Électronique.....  | 105 |
| III.2.4. Automatisation.....  | 106 |
| III.2.5. Détermination de gamma.....  | 109 |
| <i>III.3. Résultats</i> .....   | 111 |
| III.3.1. Résultats préliminaires .....  | 111 |
| III.3.2. Résultats avec dispositif automatisé permettant un grand nombre de claquages.....            | 114 |
| III.3.2.1. Dérives.....   | 114 |
| III.3.2.2. Influence de alpha.....  | 116 |
| III.3.2.3. Influence du nettoyage par plasma.....   | 118 |
| <i>Conclusion / Discussion</i> .....  | 125 |
| <i>Références</i> .....   | 127 |

## Introduction

Le phénomène d'émission d'électrons secondaires se produit à la surface d'un matériau exposé au bombardement de particules comme des ions, des photons et des atomes. En effet, sous l'impact d'une particule énergétique, l'électron d'un solide peut acquérir suffisamment d'énergie pour quitter le réseau d'atomes de ce solide. Ce mécanisme est seul responsable de l'entretien de la décharge en DC. Pour la décharge RF, il existe d'autres processus supplémentaires pour l'entretien de la décharge<sup>1</sup>.

Dans le *Chapitre II*, nous avons montré que l'impédance de la source dépend principalement de la densité du gaz porteur (elle même fonction de la pression et de la température) et du taux d'émission d'électrons secondaires. L'impédance de la décharge dépend également bien évidemment de la géométrie du réacteur, mais cela est une constante dans la source d'un spectromètre GD-OES. La variation de l'impédance de la décharge au cours de l'érosion d'un système multicouches a une influence sur l'émission de photons par le plasma, c'est-à-dire sur la quantification des résultats obtenus par GD-OES.

En dehors de l'application analytique GD-OES, le paramètre gamma est aussi un paramètre d'entrée pour la simulation numérique des décharges électriques. Les résultats de ce type de simulations dépendent fortement de la valeur choisie pour gamma. Pour autant, les valeurs exactes de ce paramètre et sa dépendance des « conditions aux limites » ne sont pas bien connues pour une grande partie des matériaux servant d'électrodes dans les décharges électriques.

Dans ce *Chapitre III*, nous allons, dans un premier temps, décrire les différentes définitions du gamma. Par la suite nous nous concentrerons sur la détermination expérimentale d'un gamma effectif et donnerons, vers la fin du chapitre, une interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1. Définition de « gamma »

Le coefficient d'émission d'électrons secondaires,  $\gamma$ , est défini comme le nombre d'électrons secondaires émis par la cathode lorsqu'elle subit l'impact des particules incidentes :

$$\gamma = \frac{j_e}{j_x}$$

*Equation.III. 1*

où «  $j_x$  » est le flux de particules entrantes, bombardant la surface, de l'espèce «  $x$  » et «  $j_e$  » le flux d'électrons sortants.

Lorsqu'une particule frappe une surface, un des résultats possibles de cette interaction est qu'un électron soit éjecté ; le nombre d'électrons éjectés par particule incidente est nommé coefficient d'émission d'électrons secondaires ou «  $\gamma$  ». L'émission d'électrons secondaires est due au bombardement de la part des électrons («  $\gamma_e$  »), des ions («  $\gamma_i$  »), des neutres («  $\gamma_n$  ») à l'état fondamental ou métastable et des photons («  $\gamma_{ph}$  »). Chaque processus est dépendant de l'énergie de la particule incidente<sup>2</sup>.

Une autre grandeur - gamma effectif - est aussi utilisée pour décrire l'émission des électrons secondaires d'une surface d'une électrode de décharge. Ici un ensemble de particules différentes bombarde simultanément la surface. Étant donné que, en général, on ne connaît pas les flux de chacun des types de particules bombardant la surface de l'électrode, on détermine le rapport entre flux des ions bombardant la surface et le flux des électrons secondaires qui sont créés par ce bombardement d'ions, de photons, d'atomes et d'électrons :

$$\gamma_{eff} = \frac{j_e}{j_i}$$

*Equation.III. 2*

où «  $j_i$  » est le flux des ions entrants et «  $j_e$  » le flux de l'ensemble des électrons sortants.

Cette grandeur peut être déterminée par la limite de la condition de l'auto-entretien de la décharge. Pour une décharge homogène entre deux électrodes planes et parallèles, le courant de décharge est régi par l'équation suivante<sup>3</sup> :

$$i = \frac{i_0 \cdot \exp(\alpha d)}{1 - \gamma \cdot [\exp(\alpha d) - 1]} \quad \text{Equation.III. 3}$$

avec:

$i$  : courant total ;

$i_0$  : courant électronique ;

$\alpha$  : premier coefficient d'ionisation de Townsend ;

$d$  : distance entre les électrodes planes et parallèles ;

$\gamma$  : coefficient d'émission d'électrons secondaires pour la cathode ;

La condition de limite d'auto-entretien, c'est à dire le claquage, est donnée par:

$$1 - \gamma \cdot [\exp(\alpha d) - 1] = 0 \quad \text{Equation.III. 4}$$

Ceci représente la condition d'auto-entretien dans un champ homogène ; d'où la définition du gamma effectif :

$$\gamma_{eff} = \frac{1}{\exp(\alpha d) - 1} \quad \text{Equation.III. 5}$$

Cette grandeur dépend du champ réduit E/p.

Pour la détermination des gammas « individuels » (ionique, photonique...), on emploie des techniques de faisceaux. Ces techniques consistent à bombarder les surfaces métalliques avec un faisceau de particules mono-énergétiques (électrons, ions, photons, neutres, métastables) afin de déterminer le gamma relatif à chaque type de particule de manière indépendante.

L'énergie des particules incidentes et l'état de surface sont des paramètres qui font varier fortement le processus d'émission secondaire.

L'émission d'électrons secondaires due aux collisions des faisceaux d'ions, d'atomes neutres et de métastables d'argon avec des surfaces métalliques a été étudié pour les surfaces dites « propres » (ou « clean ») et « sales » (ou « dirty »)<sup>4</sup>. Les surfaces métalliques dites « sales » sont, par exemple, celles qui sont exposées à l'oxygène, à la vapeur d'eau, à l'air ou d'autres

agents contaminants. Une surface métallique plongée dans une atmosphère d'argon, ne peut pas non plus être considérée comme propre car l'interaction entre les atomes du gaz et les atomes de la surface du solide influence ou modifie « l'état de surface ».

Pour les mêmes conditions de décharge, une surface « propre » n'a pas le même gamma qu'une surface « sale ».

Le nettoyage des électrodes, pour obtenir une surface « propre », peut être fait par deux techniques principales :

- PULVERISATION par les particules lourdes<sup>5</sup> ; cette méthode permet à la fois de nettoyer la surface et de déposer une couche mince métallique sur les parois du tube piégeant les impuretés issues du gaz. Ce type de nettoyage est plus efficace s'il est suivi d'une évacuation complète du système.
- « FLASHING », méthode qui consiste à chauffer les électrodes à haute température ( $\sim 2000$  K) sous un vide poussé<sup>4</sup>.

Dans tous les cas, après ces traitements, la surface doit être exposée seulement au « vide » pour être considéré comme propre, autrement comme nous l'avons déjà dit, même l'interaction avec un gaz neutre ou noble, a une influence sur l'« état de la surface ».

### III.1.1. Gamma ionique

Le coefficient d'électrons secondaires ioniques «  $\gamma_i$  » est dû au bombardement de la part d'ions.

Hagstrum<sup>6</sup>, en 1954, a présenté une interprétation théorique du taux d'émission d'électrons secondaires qui est devenue une référence depuis<sup>7</sup>. Il a lié le gamma à l'émission d'électrons Auger. L'équation.III.6 est basée sur son approche. Selon les études menées par Hagstrum<sup>8</sup>, le gamma ionique est très dépendant des conditions de la surface, de l'orientation des faces cristallines, de l'exposition et donc de l'absorption des gaz.

Les métaux purs ont des valeurs de «  $\gamma_i$  » inférieurs à l'unité, de l'ordre de 0.1. Les isolants présentent des valeurs plus grandes, mais les résultats expérimentaux sont rares du fait de la difficulté de la mesure. La formation d'une charge de surface perturbe à la fois le faisceau ionique et l'éjection des électrons. Les taux d'émission d'électrons augmentent avec l'énergie cinétique des ions incidents pour des énergies supérieures à 1 keV. En dessous de cette valeur, il semble rester constant et être indépendant de l'énergie cinétique, en tout cas pour les surfaces « propres ». Les valeurs expérimentales sont généralement plus nombreuses et fiables à énergie cinétique élevée.

Dans les conditions typiques de la décharge luminescente l'énergie des ions bombardant la surface de la cathode est de l'ordre de 50 eV avec un maximum de 1000 eV pour ceux qui ont traversé la gaine sans collisions. Pour ces énergies, le gamma est alors de l'ordre de 0.1 ; les valeurs sont plus faibles pour les métaux dits sales<sup>4</sup>.

Oechsner<sup>9</sup>, en 1978, avec un faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> d'énergie ~ 1 keV a mesuré le  $\gamma_i$  pour surfaces « propres » polycristallines de 11 métaux. Les surfaces ont été nettoyées par pulvérisation à 5 mA · cm<sup>-2</sup> et il a trouvé une corrélation périodique du gamma ionique avec le numéro atomique du métal. Dans ce travail il montre aussi une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issues d'un modèle simplifié de l'émission d'électrons secondaire ( *Equation.III. 6*).



| <i>Cible</i> | $\Phi$ (eV) | $E_f$ (eV) | $\gamma_{calc}$ | $\gamma_{exp}$ |
|--------------|-------------|------------|-----------------|----------------|
| <i>Ti</i>    | 3.9         | 6.5        | 0.14            | 0.14           |
| <i>Ni</i>    | 4.8         | 8          | 0.08            | 0.08           |
| <i>Cu</i>    | 4.5         | 8.7        | 0.08            | 0.08           |
| <i>Zr</i>    | 4           | 5.3        | 0.17            | 0.14           |
| <i>Nb</i>    | 4.4         | 5.3        | 0.14            | 0.14           |
| <i>Mo</i>    | 4.2         | 7.3        | 0.11            | 0.12           |
| <i>Pd</i>    | 5.1         | 5.7        | 0.09            | 0.08           |
| <i>Ag</i>    | 4.4         | 7.2        | 0.11            | 0.09           |
| <i>Ta</i>    | 4.2         | 7.7        | 0.11            | 0.18           |
| <i>Au</i>    | 5           | 9.1        | 0.06            | 0.06           |

**Tableau.III.1.** Comparaison des taux d'émission d'électrons secondaires expérimentaux et calculés à partir de l'équation.III.6.

$\Phi$  (eV) : fonction de travail de sortie et  $E_f$  : énergie de Fermi.  
Valeurs reprises de la publication de Oechsner 1978<sup>9</sup>.

$$\gamma = \frac{0.2}{\epsilon_F} \cdot (0.8 E_i - 2\Phi)$$

**Equation.III. 6**

Böhm et Perrin<sup>10</sup>, en 1993 ont mesuré  $\gamma_i$  pour différents matériaux tels que: Al, acier inox, Cu, Si amorphe. Ainsi pour le cuivre (préalablement nettoyé par une décharge Ar-H<sub>2</sub>) par exemple soumis à un plasma d'argon, mettent ils en évidence que le coefficient d'émission d'électrons secondaires dû aux différentes contributions d'ions, neutres, métastables et photons incidents sur les surfaces des électrodes diffère nettement du gamma ionique « pur ». Il apparaît qu'il importe notamment pour notre travail de considérer ces contributions comme un phénomène global. Le coefficient gamma « effectif », ainsi déterminé, peut être dix fois plus grand que le gamma purement ionique.

En ce qui concerne les surfaces « sales », Parker<sup>11</sup>, en 1954, a observé un changement important

de  $\gamma_i$  (diminution) des surfaces de Pt et de Ta dû à l'exposition à l'oxygène. L'effet est particulièrement important pour les ions à faibles énergies cinétiques.

En résumé, les valeurs de gammas obtenues à partir d'expériences à faisceaux sont caractérisées par :

- a) une énergie d'ions fixe ;
- b) une énergie des ions élevée ( $> 1 \text{ KeV}$ ) ;
- c) une interprétation relativement facile, car ne prenant en compte qu'un type de gamma, ionique (pour les ions) atomique (pour les atomes) ou encore photonique etc,...

Le gamma ionique est dominant pour le type de décharge que nous utilisons en GD-OES. Mais, les valeurs issues des expériences à faisceaux ne sont pas applicables directement parce que l'énergie moyennes des ions reste faible et la cathode n'est pas dans le vide mais exposée à l'argon ce qui peut changer le gamma.

Les variations de «  $\gamma_i$  » avec l'état de surface sont assez importantes durant le processus de pulvérisation. Une cible de métal exposée à l'atmosphère ou à l'air est contaminée par exemple par la formation d'une couche d'oxyde; lors de la pulvérisation, il y a donc une période où le taux d'émission d'électrons secondaires change continuellement lorsque les couches superficielles du substrat sont éliminées.

### III.1.2. Gamma atomique

Dans la gaine aux électrodes, les ions énergétiques entrent souvent en collision avec les neutres, leur transférant une partie de l'énergie cinétique. Ces collisions peuvent être des collisions élastiques ou non-élastiques, avec un transfert de charge. Les atomes rapides, ainsi formés, peuvent également causer l'émission d'électrons secondaires. Le taux d'émission dû aux atomes neutres est, en général, plus faible que celui des ions à énergies cinétiques comparables et surtout à faible énergie cinétique  $< 1\text{KeV}$ . Pour ces énergies, le gamma ionique tend vers une valeur stable alors que le gamma des neutres tend vers zéro pour les très basses énergies des atomes incidents.

Medved et al.<sup>12</sup>, en 1963, ont mesuré le taux d'électrons secondaires ( $\gamma_n$ ) d'un Molybdène polycristallin « propre » induit par des atomes neutres d'argon ( $Ar^0$ ) dans la gamme d'énergie de  $500 \div 2500$  eV. Les valeurs de  $\gamma_n$  ont été comparées avec les valeurs de gamma dû aux ions argon,  $\gamma_i$ . Ils montrent que les taux d'augmentation de  $\gamma_i$  et  $\gamma_n$  avec l'énergie ne sont pas égaux dans la région d'éjection cinétique. Le rapport  $(d\gamma_i/dE)/(d\gamma_n/dE)$  est de 1.5, c'est-à-dire que le gamma augmente plus rapidement avec l'énergie pour les ions que pour les neutres.

D'après les études faites par Medved et al., l'émission secondaire due aux neutres est, en vérité, peu importante dans les processus de décharges luminescentes où les énergies des neutres sont de quelques centaines d'eV.

### III.1.3. Gamma photonique

La photoémission est le processus qui se produit lors de l'éjection d'électrons due au bombardement par des photons. Le coefficient d'émission d'électrons secondaires «  $\gamma_{ph}$  » est défini comme le nombre d'électrons secondaires par photon incident.

Pour les métaux purs, «  $\gamma_{ph}$  » dépend aussi de la fonction de travail de sortie  $\Phi$  du métal.

Les gammas «  $\gamma_{ph}$  », pour la plupart des métaux purs, sont de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  électrons par photon dans le visible et l'UV proche car le photon est souvent réfléchi sauf à longueurs d'ondes courtes où une augmentation du «  $\gamma_{ph}$  » est observée.

La photoémission des électrons à la surface des électrodes devient importante pour les grandes valeurs du produit pression-distance, mais son impact exact sur l'ensemble des électrons émis par les électrodes dépend de la configuration géométrique des électrodes<sup>2</sup>.

Le gamma photonique dépend également fortement de l'état de surface des électrodes et en particulier des atomes adsorbés, comme l'indique l'utilisation des électrons secondaires lors de l'analyse des surfaces par XPS. (voir *Annexe A.I*)

En résumé, les effets de l'émission photoélectrique et de la photo-ionisation en décharge lumineuse sont très complexes et difficiles à simuler en détail, car le spectre fréquentiel des photons émis par le plasma est très riche et les interactions entre les photons et les parois entourant le plasma sont très dépendantes de l'état de surface de celles-ci. De plus, dans le cas de la cathode, l'état de surface peut varier au cours du temps à cause de l'érosion cathodique.

### III.1.4. Gamma électronique

L'émission d'électrons secondaires due à l'impact d'un faisceau d'électrons primaires est le phénomène qui est décrit par le gamma électronique ou «  $\gamma_e$  ». Les processus de bombardement d'électrons sont importants à l'anode et aux parois, mais il n'y a pas de bombardement électronique à la cathode. Le «  $\gamma_e$  » dépend de l'énergie de l'électron incident ( $\sim 1$  keV) et sa valeur est typiquement l'unité pour des métaux propres<sup>2</sup>, mais il varie fortement aussi en présence des contaminations et il est plus élevé pour des matériaux non-conducteurs.

Ce processus a été étudié de près du fait de son importance dans les tubes cathodiques et les multiplicateurs d'électrons et dans les techniques d'analyse de surface comme l'AES (Spectrométrie des électrons Auger), (*Annexe A.I*), et le MEB (Microscope Electronique à Balayage).

Lors d'une analyse d'un échantillon par MEB et par AES, le gamma électronique est un paramètre qui joue un rôle important avec la différence qu'en AES, les électrons ne sont pas utilisés que pour l'imagerie mais aussi pour l'identification chimique des atomes de la surface<sup>13</sup>.

Dans le cas du MEB, l'échantillon, balayé par une sonde électronique, est le siège de divers phénomènes, notamment l'émission d'électrons secondaires. Le faisceau d'électrons primaires est produit par un canon à électrons avec une tension d'accélération négative de quelques dizaines de kilovolts (20 ÷ 40kV). Les électrons secondaires ainsi émis ont une énergie faible ( $\sim 50$  eV)<sup>14</sup>. Ils proviennent d'une couche superficielle de quelque dizaines d'angströms d'épaisseur<sup>15</sup> et ils permettent la formation d'images donnant des informations sur la topographie de la surface dans les microscopes à balayage courants.

Dans les processus de décharge luminescente, le bombardement d'électrons s'effectue à des valeurs d'énergie basse<sup>2</sup>. Les énergies cinétiques des électrons primaires sont très différentes des énergies des électrons dans le plasma ( $E < 1$ keV). L'émission des électrons secondaires induit par le bombardement de la surface par des électrons primaires, ne joue donc pas un rôle majeur pour notre étude, malgré son importance technologique.

### III.1.5. Gamma effectif

Le gamma effectif a été introduit plus haut dans le texte. Il rassemble les effets dus aux flux d'ions, d'atomes et de photons sur l'électrode. Ce gamma s'applique en principe aux électrodes d'une décharge. L'énergie des particules arrivant sur l'électrode n'a pas une valeur déterminée, mais elle est décrite par une « large » fonction de distribution autour d'une valeur moyenne. Pour cette raison on classe les expériences qui visent à la détermination du gamma effectif d'un matériau comme « Swarm Experiments », pour indiquer que les particules incidentes sur la cathode ont un mouvement d'ensemble mais pas de vitesse et direction de mouvement unique.

Notre dispositif expérimental décrit plus loin qui s'appuie sur des mesures de claquage est typiquement un « swarm experiment ». Les expériences à faisceaux, discutées plus haut, utilisent un faisceau d'ions ou d'atomes ayant une énergie et une direction bien déterminées.

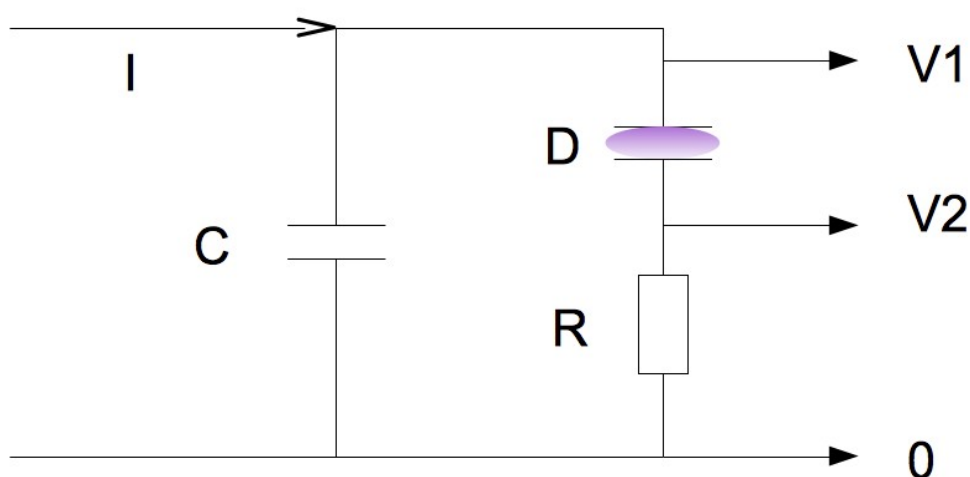
Dans leur revue, Phelps et Petrovic<sup>4</sup> ont révisé et analysé les données qui ont permis de calculer le «  $\gamma_{eff}$  » à partir des mesures du courant de décharge et de la tension de claquage. À partir de cette analyse, ils ont pu établir que, à fort champ réduit (E/p), le gamma ionique est la composante majeure du gamma effectif. De plus, pour un faible E/p le flux de photons énergétiques aux électrodes a une forte influence sur l'émission des électrons secondaires.

Étant donné que Phelps et Petrovic ont présenté, en 1999, une revue<sup>4</sup> très complète des expériences « swarm » antérieures à 1998, nous allons présenter dans la suite quelques travaux concernant le gamma effectif publiés depuis cette date.

Donkó, en 1998<sup>16</sup>, a utilisé, pour son étude des courbes de Paschen, deux électrodes planes et parallèles de 3 cm de diamètre espacées entre elles de 1 cm sous argon. Le dispositif expérimental permettait de travailler en flux ( $\ll 1\text{scm}$ ) pour maintenir la propreté de la chambre de mesure pendant l'expérience, mais il a observé qu'au final la valeur de la vitesse du flux de gaz n'avait pas ou peu d'influence significative sur la tension de claquage.

L'expérience décrite par Donkó est intéressante car la valeur de la tension correspondant à la limite d'auto-entretien de la décharge est déterminée en baissant le courant jusqu'à sa disparition,

au lieu de déterminer la tension de claquage (*Figure.III.1*). La chambre, contenant les deux électrodes (*D*), a été connectée à un circuit électrique extérieur composé d'une capacité « *C* » et une résistance. « *R* » Un générateur de courant (*I*) charge la capacité jusqu'à la détection d'un courant de décharge ( $V2 = R \cdot I$ ). Le générateur est arrêté et, à partir de là, la capacité est déchargée à travers la résistance « *R* » par le courant de décharge. La tension de claquage « *V1* » ( $I = 0 A$ ) peut être lue aux bornes de la capacité.



*Figure.III. 1. Dispositif expérimental schématique de Donkó.*

Avant de réaliser les mesures de tensions de claquage, la chambre a été nettoyée avec un plasma continu pendant 1-2 minutes à une pression de 0.5 mbar et un courant de 1 mA. Pour chaque valeur de pression, la tension de claquage a été mesurée 10 ÷ 15, fois puis moyennée. La valeur minimum de la tension de claquage apparaît reproductible d'un jour à l'autre avec une incertitude de 5%. Le minimum de la courbe de Paschen est située à une pression d'environ 1.5 Torr·cm et une tension de 260 V.

Lisovsky<sup>17</sup>, en 2000, a étudié le comportement et l'applicabilité du phénomène du claquage dans l'argon, l'azote, l'air et l'oxygène dans un champ électrique uniforme et continu. Ceci a été fait à différentes distances inter-électrodes ( $d$ ), à différents rayons de surfaces des électrodes ( $R$ ) et pour différents matériaux constituant la cathode.

Avant l'expérience, les surfaces des électrodes ont été nettoyées avec une décharge lumineuse

d'Ar à une  $p = 0.5$  Torr et un courant de décharge de  $I_{DC} = 20 \div 50$  mA pendant une durée de 10 minutes. Dans ces conditions, le flux d'ions est capable d'enlever les impuretés qui sont restées après l'usinage et le polissage, tout en prenant garde que le courant de décharge ne provoque pas de pulvérisation de la surface. La précision de la mesure de la tension de claquage est de  $\pm 2V$ .

Il a été trouvé qu'en augmentant  $d$  ou en diminuant  $R$  à pression constante, les courbes de Paschen se déplacent vers des valeurs de «  $p \cdot d$  » et des tensions de claquage ( $V_{cl}$ ) plus élevées. De plus, le rapport entre le champ électrique et la pression du gaz au minimum des courbes de claquages reste constant et indépendant de la distance entre les électrodes et du rayon des électrodes,  $(E/p)_{\min} \approx 200 \text{ V} \cdot (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}$ . Il a obtenu une loi empirique pour la tension de claquage dans les décharges DC à basses pressions :

$$V_{cl} = f\left(p \cdot d, \frac{d}{R}\right)$$

La tension de claquage n'est pas seulement une fonction du produit pression distance  $p \cdot d$ , mais dépend aussi de la configuration géométrique des électrodes, notamment du rapport entre distance et rayon  $\frac{d}{R}$ .

Un choix approprié des axes permet de superposer des courbes de Paschen établies à différentes distances et avec des électrode de tailles différentes, par exemple, si l'abscisse est :

$$(p \cdot d)^* = \frac{p \cdot d}{\left(1 + \left(\frac{d}{R}\right)^{2a}\right)} \quad \text{Equation.III. 7}$$

et l'ordonnée est :

$$(V_{cl})^* = \frac{V_{cl}}{\left(1 + \left(\frac{d}{R}\right)^{2a}\right)} \quad \text{Equation.III. 8}$$

où pour l'Ar le paramètre «  $a$  » est de l'ordre de 0.16.

Avec cette correction d'axes, les courbes de claquages mesurées à différents rapport  $d/R$  coïncident avec une précision de 5 V. En 2010, Lisovskiyy<sup>18</sup> a re-mesuré la tension de claquage pour différents  $R$  et différentes valeurs de distances inter-électrodes. La loi de Paschen



conventionnelle a été montré valable pour  $\frac{d}{R} \leq 1$ . Pour  $d=R$  la correction est de 10 %. Pour

notre dispositif expérimental, décrit en détail plus loin, la condition  $\frac{d}{R} \leq 1$  est respectée.

Lors d'une étude utilisant différents matériaux - argent, cuivre et fer - recouverts de suie, pour la cathode, Lisovskiyy a également montré que dans ces conditions le minimum de la courbe de Paschen se déplaçait sur une droite, avec un champ réduit au minimum de  $200 \text{ V} \cdot (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Hassouba<sup>19</sup>, en 2002, a mesuré les tensions de claquage sous argon et hélium, en utilisant trois matériaux différents pour la cathode - aluminium, argent et magnésium – et pour des produits pression-distance compris entre 0.2 et 4 Torr·cm. Dans le dispositif expérimental utilisé la distance entre les électrodes est plus petite que leurs rayons  $d \ll R$ .

Le minimum de la courbe de Paschen pour l'argon se situe à  $(p \cdot d)_{min} = 0.6 \text{ Torr cm}$ , indépendamment du matériau et de la tension de claquage au minimum. Les tensions au minimum croissent dans l'ordre pour Al (182 V), Mg (192 V), Ag (213 V). Ces tensions sont comparées au travail de sortie des électrons, mais aucune référence n'est donnée pour ces valeurs.

Des résultats similaires ont été publiés par le même groupe dans la contribution de Garamoon<sup>20</sup>, en 2003. Dans ce cas, la distance inter-électrodes était variable et les travaux ont confirmé la dépendance de la courbe de Paschen à cette distance<sup>17, 21</sup>.

Auday<sup>21</sup> en 1998 a mesuré les courbes de Paschen pour différents gaz nobles (néon, argon, krypton et xénon) dans une configuration d'électrodes planes et parallèles en cuivre de 5 cm de diamètre alimentées avec une tension continue entre 0 et 1kV. La distance inter-électrode variait dans une gamme de 2 mm à 1 cm. Il a montré un bon accord entre les résultats obtenus et ceux relevés dans la littérature, en particulier pour des valeurs relativement hautes du champ électrique réduit. Par la suite le même groupe a publié une étude<sup>22</sup> sur le taux d'émission secondaire du MgO, un matériau important pour les écrans plasma.

Guillot<sup>23</sup> et Thérèse<sup>24</sup>, en 2003, ont déterminé les courbes de Paschen dans l'argon pour des matériaux de référence utilisés pour l'étalonnage de la GD-OES. Les matériaux étudiés étaient le cuivre, le nickel, le fer et le titane. Avant chaque série de mesures, une décharge préliminaire a

été initiée pour nettoyer la surface des électrodes. Les auteurs ont proposé un classement des matériaux en fonction de leur gamma pour un faible  $E/n$ . Ainsi dans la partie droite de la courbe Paschen ils montrent que:  $V_{cl}(cuivre) < V_{cl}(nickel) < V_{cl}(fer) < V_{cl}(titane)$ .

En revanche, pour de faibles valeurs du produit  $p \cdot d$ , (partie gauche de la courbe de Paschen), il est difficile de distinguer les différents matériaux.

La tension au minimum est essentiellement la même (210 V) pour le Ti, le Fe et le Ni ; seulement le Cu montre une  $V_{min}$  plus élevée (230 V). Le produit pression-distance au minimum semble montrer une tendance inverse. Le minimum de Paschen du Ti semble se trouver à plus fort  $p \cdot d$  (1.5 Torr·cm) que celui du cuivre (1 Torr·cm), mais le nombre de mesures réalisées autour du minimum ne permet pas d'établir une tendance bien déterminée.

Auday<sup>21</sup>, Guillot<sup>23</sup> et Thérèse<sup>24</sup> ont employé le même dispositif expérimental, à quelques modifications près. Ce système a été le point de départ pour de notre étude.

### III.1.5.1. Étude paramétrique : influence des paramètres alpha et gamma sur la courbe de Paschen.

L'étude bibliographique précédente nous a montré qu'il existe de nombreux travaux expérimentaux concernant la courbe de Paschen et la détermination d'un gamma effectif. Les résultats publiés ne sont en revanche pas toujours facilement comparables entre eux. Dans la suite de ce paragraphe nous présenterons une étude paramétrique de la courbe de Paschen, qui devrait nous permettre de dégager des critères pour l'analyse de la cohérence des résultats obtenus.

La condition au claquage peut être exprimé par l'équation suivante (*Equation.III.9*) :

$$1 = \gamma(e^{\alpha d} - 1) \quad \text{Equation.III. 9}$$

ou encore (*Equation.III.10*) :

$$\alpha d = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad \text{Equation.III. 10}$$

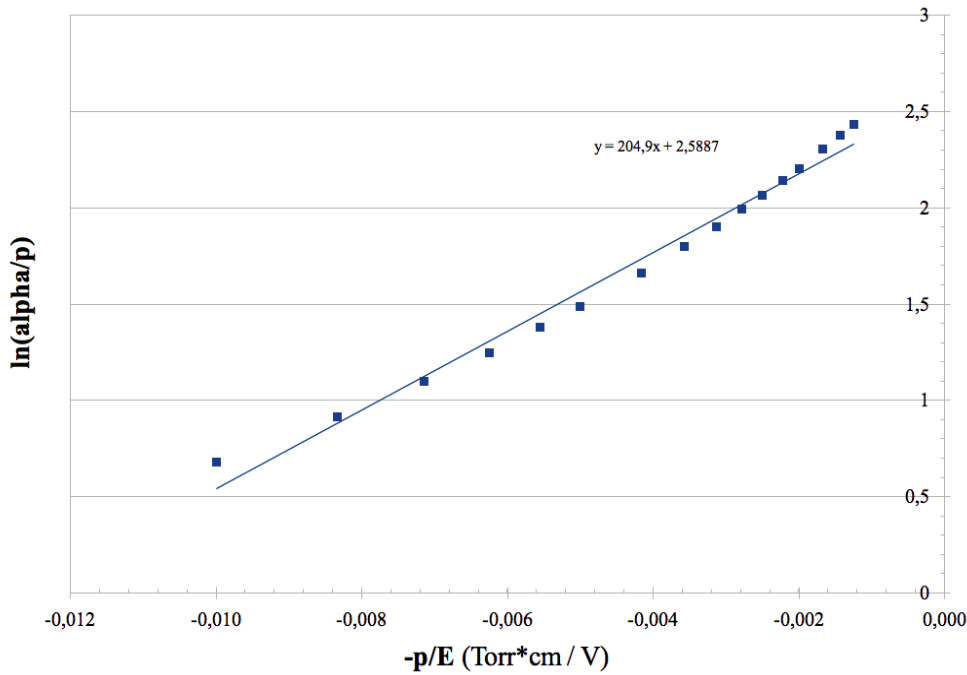
Le premier coefficient de Townsend, *alpha*, peut être exprimé en première approximation sous la forme suivante<sup>26</sup> :

$$\alpha = p A_i \exp\left(\frac{-B_i p}{E}\right) = p A_i \exp\left(\frac{-B_i p d}{V}\right) \quad \text{Equation.III. 11}$$

où  $A_i$  et  $B_i$  sont des constantes. Leurs valeurs dépendent du gaz. Pour l'argon, on peut utiliser les valeurs suivantes<sup>25, 26</sup>:

- $A_i = 13.6 \text{ (Torr cm)}^{-1}$
- $B_i = 235 \text{ V} \cdot \text{(Torr} \cdot \text{cm)}^{-1}$

mais le choix de meilleures valeurs dépend de la gamme du champ réduit que l'on veut traiter avec la plus faible erreur. Pour la discussion suivante, les valeurs exactes de  $A_i$  et  $B_i$  ne sont pas très importantes. Nous utiliserons dans la suite l'indice «  $i$  » pour les grandeurs dépendantes de la nature du gaz, et «  $j$  » pour les grandeurs dépendantes de la nature de l'électrode.



**Graphique.III. 1.**  $\ln(\alpha/p)$  en fonction de  $-p/E$  dans la gamme de  $100-1000 \text{ V}\cdot(\text{Torr}\cdot\text{cm})^{-1}$ . Les points correspondent aux mesures et le trait continu à un régression linéaire.

Le graphique.III.1 montre la variation de  $\alpha/p$  avec le champ réduit. La représentation de  $\ln(\alpha/p) = f(-1 / (E/p))$  a été choisie pour permettre une comparaison plus aisée avec l'approximation par la fonction exponentielle de l'équation.III.11. À partir de la droite de régression nous trouvons  $A_i = \lg(2.5) = 12 \text{ Torr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $B_i = 205 \text{ V}\cdot\text{Torr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . L'accord entre les valeurs expérimentales et l'approximation n'est pas parfait, et les grandeurs exactes de  $A_i$  et  $B_i$  dépendent de la façon dont ils ont été déterminés. Dans la suite, nous allons adopter les valeurs proposées par Lieberman<sup>26</sup>.

En associant les équations.III.10 et III.11, nous pouvons écrire dans la condition de claquage (Equation.III.12) :

$$\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) = p d A_i \exp\left(\frac{-B_i p d}{V_{cl}}\right) \tag{Equation.III. 12}$$

Dans un champ électrique homogène avec :

$$V = E \cdot d \quad \text{Equation.III. 13}$$

Nous pouvons transformer l'équation.III.12 en expression de la tension de claquage en fonction des coefficients caractéristique du gaz et du produit pression-distance «  $p \cdot d$  » :

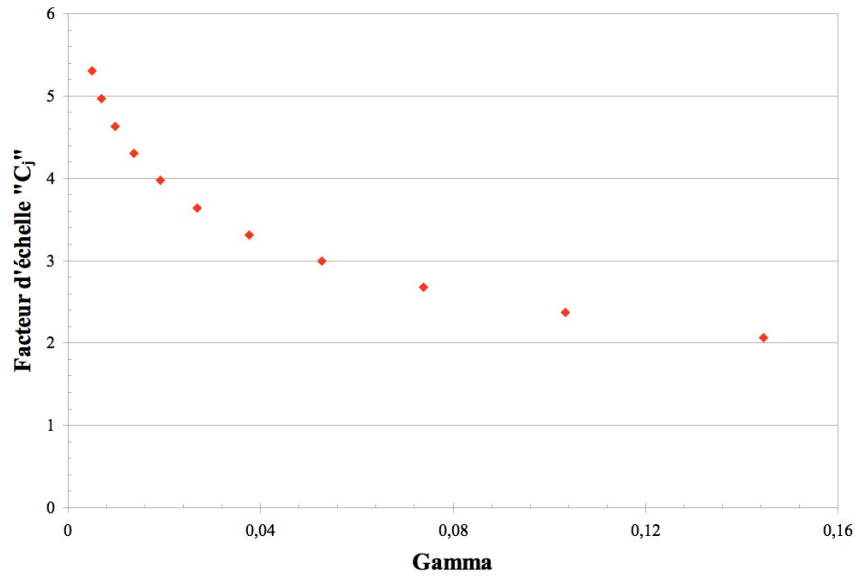
$$V_{cl} = \frac{B_i p d}{\ln(p d A_i) - \ln\left(\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)\right)} \quad \text{Equation.III. 14}$$

Afin de mieux appréhender la forme générale et les points caractéristiques de cette fonction nous pouvons définir les variables  $C_j$  et  $x_j$  :

$$C_j = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad \text{Equation.III. 15}$$

$$x_j = \frac{p d}{C_j} \quad \text{Equation.III. 16}$$

La variable  $C_j$ , fonction seulement de gamma est une caractéristique du matériau,  $x_j$  peut être interprété comme le produit pression-distance, modifié par la constante  $C_j$ .



**Graphique.III. 2.** Facteur d'échelle  $C_j$  en fonction de gamma.

Le *graphique.III.2* montre la variation du facteur d'échelle  $C_j$ , avec gamma.

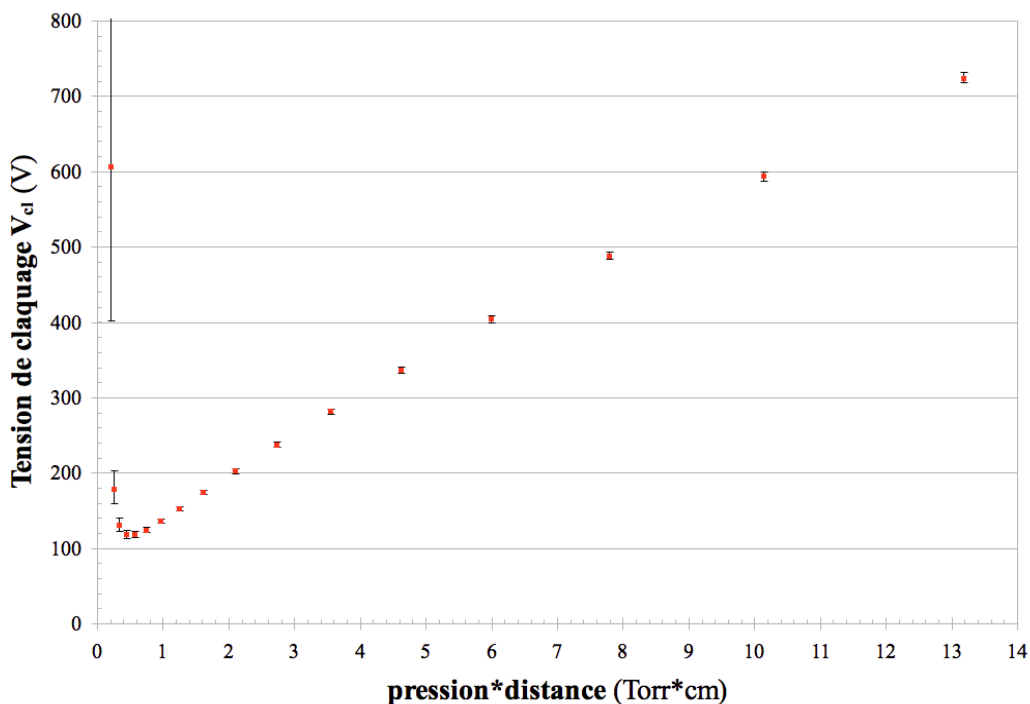
La courbe de Paschen prend alors la forme relativement simple de :

$$V_{cl} = C_j B_i \frac{x_j}{\ln(A_i x_j)} = Const \cdot \frac{A_i x_j}{\ln(A_i x_j)} \quad \text{Equation.III. 17}$$

Cette fonction présente une singularité pour  $A_i x_j = 1$  qui définit le produit pression-distance pour lequel la tension de claquage, deviendrait infinie. Pour les grandes valeurs de  $A_i x_j$  elle monte d'une façon presque linéaire, et entre les deux extrêmes elle présente un minimum.

Utilisant les valeurs données plus haut pour  $A_i$  et  $B_i$ , et en choisissant un gamma de 0.09 la courbe de Paschen prend l'allure présentée dans le *graphique.III.3*.

La présentation graphique montre clairement l'augmentation presque linéaire de la tension de claquage dans la branche droite (faible  $E/p$  et  $p \cdot d$  élevé). Le minimum est situé vers 0.6 Torr·cm. La branche gauche est caractérisée par une augmentation rapide de la tension de claquage pour les faibles valeurs du produit  $p \cdot d$ . Les barres d'incertitude indiquent la variation de la tension de claquage pour une variation de gamma de 10 % (gamma : 0.08 / 0.1).



**Graphique.III. 3.** Courbe de Paschen « idéalisée » dans l'argon;  
 $A_i = 13.6 \text{ (Torr}\cdot\text{cm)}^{-1}$ ,  $B_i = 235 \text{ V}\cdot\text{Torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et pour  $\gamma=0.09$ .

Une courbe de Paschen expérimentale va dévier de cette forme idéalisée pour différentes raisons :

- l'approximation du premier coefficient de Townsend n'est pas valable pour toute l'étendue des valeurs du champ réduit  $E/p$  ;
- le deuxième coefficient de Townsend,  $\gamma$ , n'est pas une constante, mais varie avec le champ réduit :
  - en général, il augmente pour les fortes valeurs du champ réduit<sup>4</sup> parce-que l'énergie cinétique des ions commence à influencer sur le  $\gamma$  ;
  - pour de très faibles champs réduits, la composante photonique du  $\gamma$  effectif devient importante. L'effet photoélectrique augmente le nombre d'électrons éjectés de la surface ;

- ces variations de gamma avec le champ réduit ont tendance à « ouvrir » la courbe, les pentes des deux côtés du minimum baissent (en valeur absolue) et, ce fait, la singularité est évitée.

Le coefficient d'ionisation *alpha* est une propriété du gaz dans lequel on fait l'étude de claquage. Ce coefficient dépend de la nature du gaz, en particulier une pollution de l'argon par de l'air peut, en principe, modifier ce coefficient.

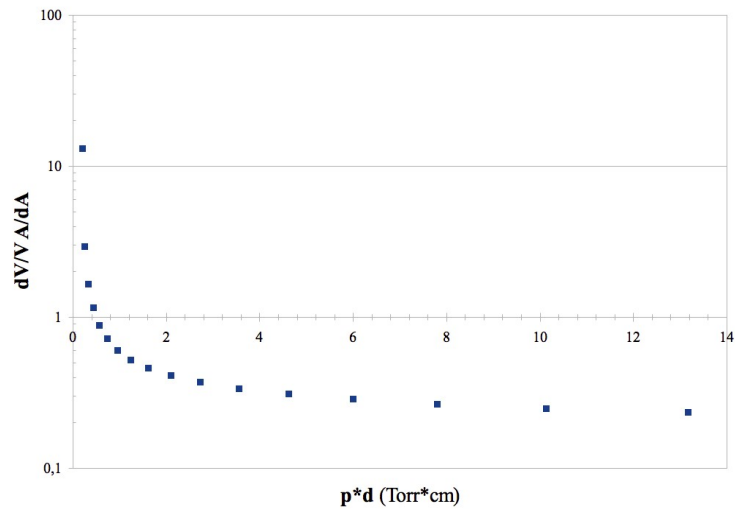
Afin d'évaluer l'influence d'une petite variation de alpha sur la courbe de Paschen, il convient de calculer la dérivée de la tension de claquage par rapport au coefficient  $A_i$ . Pour cette étude la variation de  $A_i$  peut représenter une variation de alpha car il est proportionnel à  $A_i$ .

$$\frac{d V_{cl}}{d A_i} = -C_j B_i \frac{x_j}{(\ln(A_i x_j))^2} \frac{1}{A_i} = \frac{-V_{cl}}{A \ln(A_i x_j)} = \frac{-(V_{cl})^2}{A_i B_i C_j x_j} \quad \text{Equation.III. 18}$$

De cette équation on peut déduire les variations relatives de la tension de claquage (équation. III.18) pour une variation relative du coefficient alpha (ou  $A_i$ ).

$$\frac{d V_{cl}}{V_{cl}} = \frac{-V_{cl}}{B_i C_j x_j} \cdot \frac{d A_i}{A_i} \quad \text{Equation.III. 19}$$





**Graphique.III. 4.** Rapport entre variation relative de la tension de claquage et variation relative alpha en fonction du produit pression-distance.

Le *graphique.III.4* montre la variation relative de la tension de claquage pour une variation relative d'alpha en fonction du produit  $p \cdot d$ . Pour une grande partie de la courbe de Paschen (droite du minimum) une variation d'alpha de, par exemple 10 %, changera la tension de claquage de moins de 10%. Seulement à proximité de la singularité, la tension de claquage est très sensible aux variations éventuelles du premier coefficient d'ionisation.

Une étude de la variation de la tension de claquage due à une variation de gamma montre une situation similaire. Dans sa branche gauche, la courbe de Paschen est très sensible aux variations de gamma (*Graphique.III.4*).

Dans la branche droite, une variation de gamma de 10% induit un changement de la tension de claquage de 5 V. Ou, exprimé à l'envers, il faut déterminer la tension de claquage avec une incertitude de moins de 5 V, si on souhaite une détermination du gamma avec une incertitude de 10 % ou mieux.

Un autre point d'intérêt particulier est le minimum de la courbe de Paschen. Autour du minimum de la courbe de Paschen, le champ réduit varie peu. Il est alors possible de trouver une approximation du paramètre alpha par l'*équation.III.11* applicable pour ce domaine.

Le minimum de la courbe de Paschen est défini par l'équation III.20:

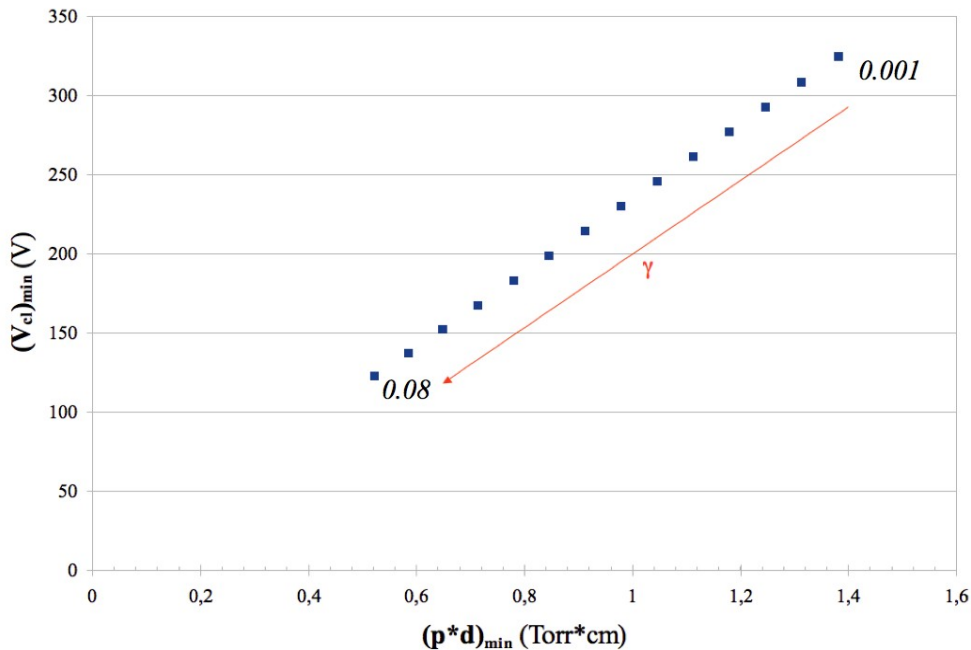
$$0 = \frac{dV_{cl}}{d(p \cdot d)} = B_i \left( \frac{1}{\ln(A_i x_j)} - \frac{1}{(\ln(A_i x_j))^2} \right) \quad \text{Equation.III. 20}$$

Le produit pression-distance au minimum est alors donné par l'équation.III.21 :

$$(p \cdot d)_{min} = \frac{e}{A_i} \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad \text{Equation.III. 21}$$

En utilisant la valeur min du produit  $p \cdot d$  dans l'équation.III.14, qui exprime la tension de claquage en fonction du produit  $p \cdot d$ , on peut déterminer la tension de claquage au minimum de la courbe de Paschen.

$$V_{cl}(p \cdot d)_{min} = \frac{B_i e}{A_i} \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) = B_i \cdot (p \cdot d)_{min} \quad \text{Equation.III. 22}$$



**Graphique.III. 5.** Variation de la position du minimum de la courbe de Paschen avec gamma. Gamma varie de 0.001 à 0.08.

Le graphique précédent (III.5) montre la position du minimum de la courbe de Paschen pour

différentes valeurs de gamma ( $0.001 \div 0.08$ ). Les faibles valeurs de gamma correspondent aux tensions de claquage élevées et un « grand » produit pression-distance.

On note que les positions des minima se situent sur une droite, dont la pente est égale au coefficient  $B_i$ . Une baisse de gamma entraîne simultanément une augmentation de la tension de claquage et une augmentation du produit  $p \cdot d$  au minimum. Une variation du premier coefficient d'ionisation alpha a le même effet qu'une variation de gamma.

### III.1.6. Discussion des résultats

L'étude paramétrique de la courbe de Paschen dans l'argon nous permet de dégager un critère de cohérence pour les résultats expérimentaux.

Indépendamment des valeurs exactes  $A_i$  et  $B_i$ , les minima des courbes de Paschen obtenus pour des matériaux à différents gamma doivent se situer sur une droite. Une faible variation de alpha, déplace les minima sur la même droite. La pente de cette droite correspond au paramètre «  $B_i$  », qui prend le sens d'un champ réduit au minimum de la courbe de Paschen. Elle est de l'ordre de  $200 \text{ V} \cdot (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Les courbes de Paschen expérimentales qui ne respectent pas ce critère posent un problème de cohérence :

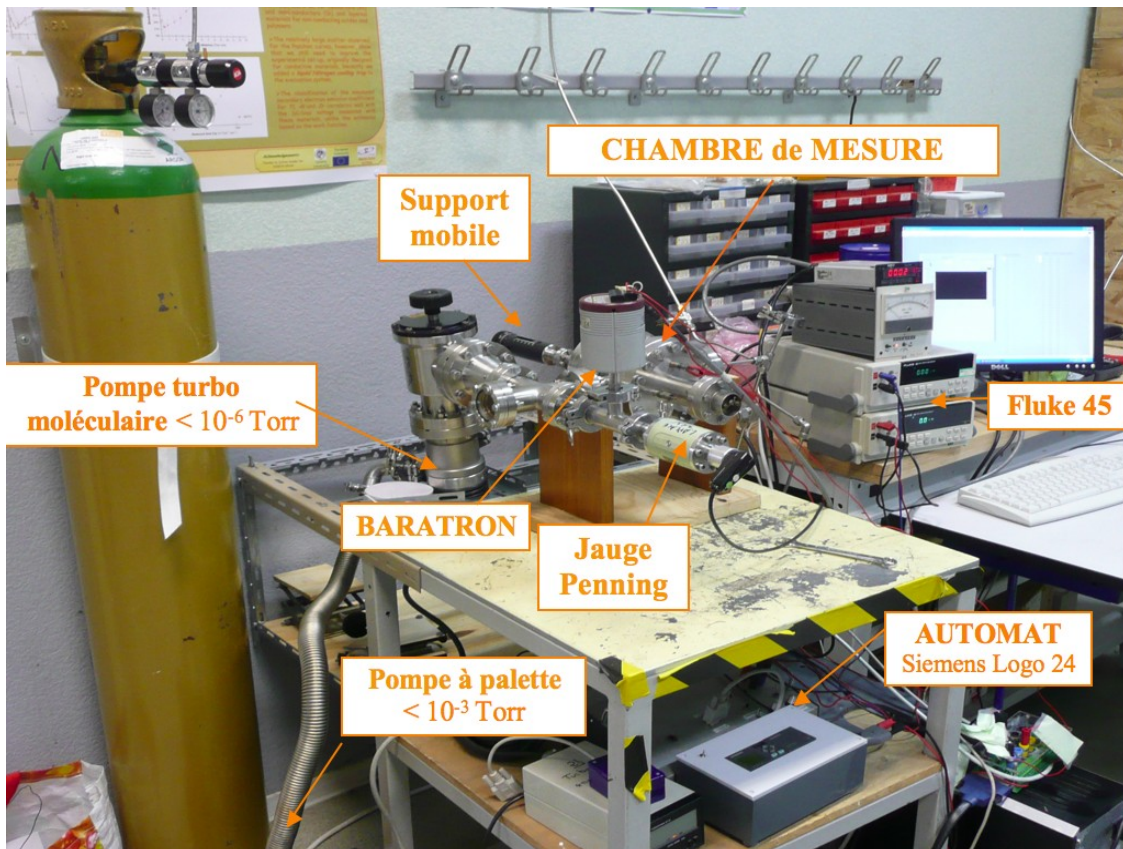
- soit le gamma effectif varie très fortement pour de faibles variations du champ réduit ;
- soit les tensions de claquage n'ont pas été obtenues dans des conditions de reproductibilité satisfaisantes. Ce manque de reproductibilité peut être lié à la composition du gaz (alpha) ou à la surface des électrodes (gamma).

Les résultats expérimentaux présentés lors de l'introduction du gamma effectif (*paragraphe III.1.5.*) ne respectent pas tous ce critère. En revanche, les travaux de Lisovskiy<sup>17,18</sup> montrent que ce critère peut être respecté par des données expérimentales. Le champ réduit  $E/p$  déduit des minima des courbes de Paschen est bien de l'ordre de  $200 \text{ V} \cdot (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}$  comme le montre notre étude.

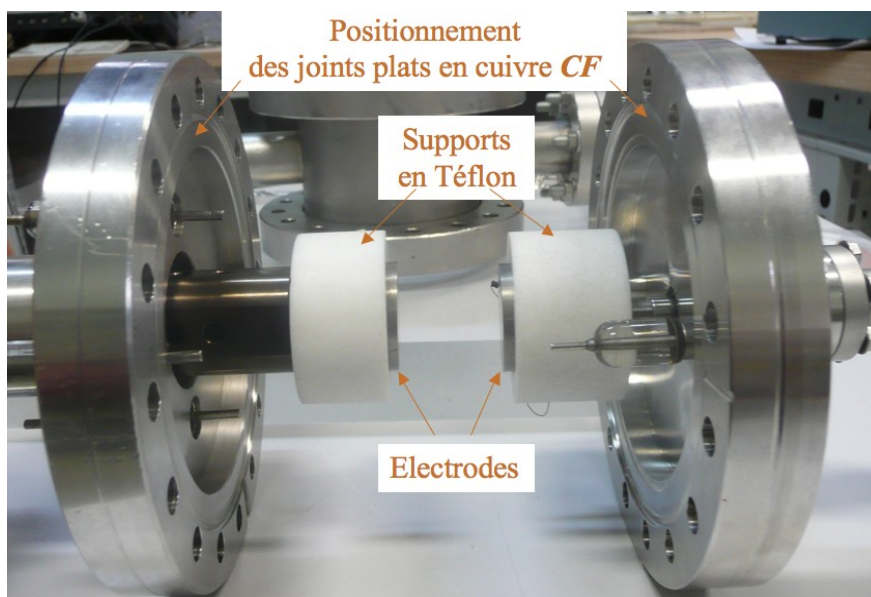
## III.2. Dispositif expérimental

### III.2.1. Mécanique

Le dispositif expérimental (*Figure.III. 2*) que nous avons utilisé et amélioré, permet de mesurer la tension de claquage,  $V_{cl}$ , dans n'importe quel gaz et pour une géométrie d'électrodes planes et parallèles (*Figure.III. 3*).



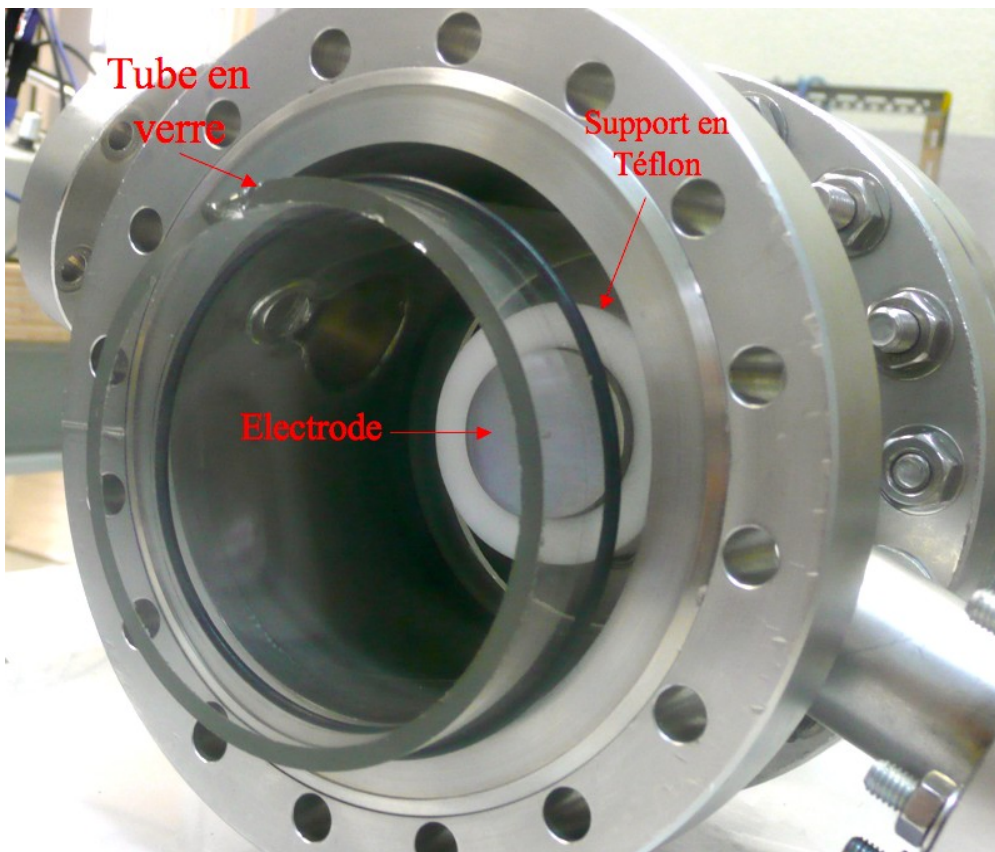
*Figure.III. 2. Vue d'ensemble du dispositif expérimental.*



*Figure.III. 3. Chambre de mesure démontée avec les électrodes.*

Il est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable (volume =  $1050 \text{ cm}^3$ ) qui contient deux électrodes planes et parallèles fixées sur des supports en Téflon<sup>®</sup>. Ces supports ont été usinés pour différentes tailles et formes d'échantillons. Ils isolent les électrodes de l'enceinte métallique et permettent d'éviter des claquages parasites entre les parois de la chambre et les électrodes. Pour isoler encore davantage, l'ensemble échantillons et supports est placé dans un tube en verre (*Figure.III. 4*), qui permet d'éviter des claquages parasites entre les électrodes et l'enceinte métallique.

La distance inter-électrodes «  $d$  » est de  $3 \text{ mm}$  (maintenue constante pour l'ensemble des mesures). Un support mobile (possédant un mouvement de translation linéaire de  $0.1 \text{ mm}$  par tour) sert à ajuster la distance inter-électrodes. Ce support a été entièrement reconstruit afin d'obtenir un meilleur parallélisme des électrodes et d'éviter aussi leurs mouvements incontrôlés.



*Figure.III. 4.*

Les électrodes sont cylindriques et le rayon de la surface circulaire, utilisé pour l'expérience, est supérieur à 1 cm. Avec un rapport  $d/R < 1$ , les courbes Paschen peuvent être établies avec leur facteur de correction<sup>17, 18</sup>. La surface des électrodes a été polie avec du papier abrasif (jusqu'à une taille de grains P320) puis rincée à l'alcool et séchée avec de l'air comprimé avant leur introduction dans l'enceinte.



### III.2.2. Vide

Le *vide* est réalisé à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à palette (Dual Stage Rotary Vane Vacuum Pump 2004A- ALCATEL) et à huile (Adixen A120) permettant d'atteindre environ  $10^{-3}$  Torr et d'une pompe turbo moléculaire à vide poussé sans huile (vitesse de rotation 27000 trs/min) permettant de générer des conditions de vide secondaire (jusqu'à  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr).

Selon la « *Norme NF X10-500* » (Nov.1975) et la « *SFV* » (Société Française du Vide)<sup>27</sup> le vide commence qu'un système est en dessous de la pression atmosphérique, mais différents domaines de vide sont distingués comme le montre le *tableau.III.2*:

| <i>Gamme de pressions</i>   | <i>Désignation en français</i> | <i>Désignation en anglais</i> |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1000 ÷ 1 mbar               | Vide grossier                  | Low or Rough Vacuum           |
| 1 ÷ $10^{-3}$ mbar          | Vide moyen                     | Medium or Fine Vacuum         |
| $10^{-3}$ ÷ $10^{-7}$ mbar  | Vide poussé                    | High Vacuum                   |
| $10^{-7}$ ÷ $10^{-12}$ mbar | Ultravide                      | Ultra-High Vacuum             |
| $< 10^{-12}$ mbar           | Vide extrême                   | Extreme Vacuum                |

*Tableau.III. 2: Classification du vide.*

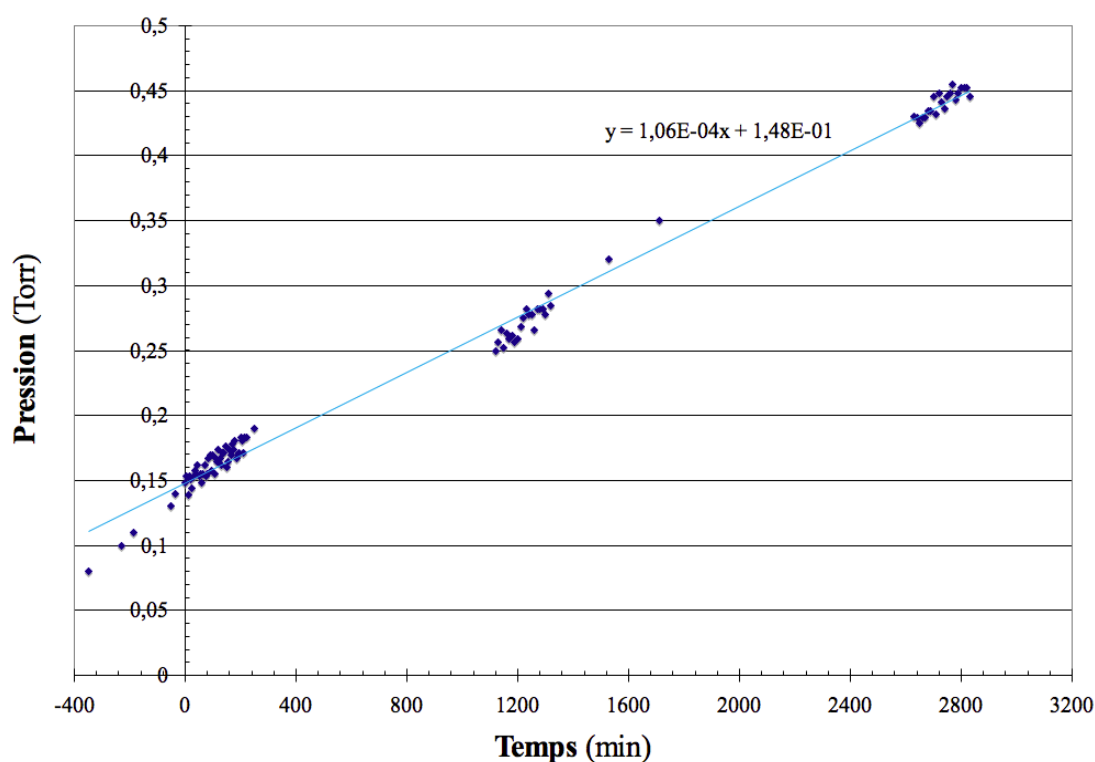
La qualité du vide poussé est contrôlée avec une jauge Penning ( $10^{-7}$  Torr) et la pression dans l'enceinte est détectée par un manomètre capacitif BARATRON® (Type 623) relié à l'ordinateur via une carte d'acquisition NI PCI 6221.

Le vide est réalisé dans la chambre de mesure, qui est ensuite isolée du groupe de pompage par une vanne « équerre » de marque VAT et de l'arrivée d'argon par une vanne d'arrêt à membrane inox de type HP, SWAGELOCK®.



La majorité des pièces du montage vide, sont connectées entre elles par des joints plats en cuivre CF de différentes tailles (16, 36, 63, 100), sauf pour les sondes de pression qui utilisent des anneaux de centrage avec joint Viton® KF.

L'enceinte de mesure est remplie avec de l'argon pur (*Ar 6.0 Scientifique* avec un degré de pureté  $\geq 99.9999$  %) à des pressions allant de 0.66 à 40 Torrs, ce qui correspond à un produit pression distance compris entre 0.2 et 12 Torr·cm, pour une distance inter-électrode de 0.3 cm.



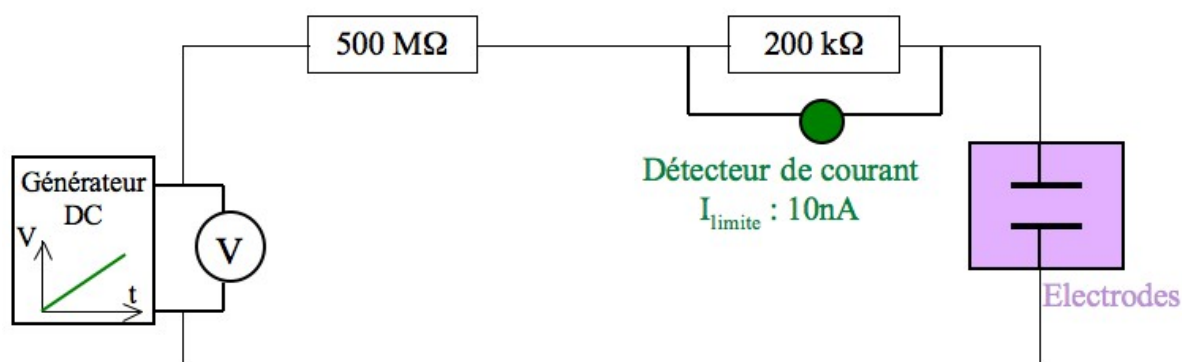
Graphique III-6.  
Rapport-gratuit.com  
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES 

Afin de piéger les éventuelles impuretés résiduelles, nous utilisons deux pièges à froid (azote liquide, 77K): un dans la ligne d'évacuation pour éviter la rétro-diffusion de l'huile de la pompe dans la chambre à vide et, un second pour « pré-nettoyer » l'argon introduit dans le système.

Les expériences ont été faites soit en mode statique soit avec un flux continu d'argon. Le taux de fuite déterminée par la montée de la pression (*Graphique.III.6*) dans l'enceinte est estimé à  $10^{-4}$  sccm.

### III.2.3. Électronique

Les électrodes sont connectées par un circuit électrique (*Figure.III.5*) à un générateur de tension continue. Ce générateur génère une rampe de tension avec une pente de 200V/min. La tension maximale que le générateur peut délivrer est de 1000 V. Il est capable de générer des rampes des tensions positives et négatives. Ce générateur, spécialement conçu pour cette expérience<sup>21</sup>, détecte aussi de faibles courants de l'ordre du nA. À l'apparition d'un courant (valeur seuil  $\approx 10\text{nA}$ ) il interrompt la rampe de tension et remet la tension de sortie à zéro. Avec une vitesse d'augmentation de 200 V/min, une tension de claquage de 400 V est alors atteinte après deux minutes.



*Figure.III. 5. Schéma du circuit électrique.*

Le circuit électrique, liant les électrodes au générateur, est composé des deux résistances: une, de forte valeur ( $500\text{M}\Omega$ ), pour limiter le courant, l'autre ( $200\text{ K}\Omega$ ) pour permettre sa mesure et « détecter » son apparition.à l'aide d'un détecteur de courant intégré. Pour mesurer la tension délivrée par l'alimentation et pour contrôler la détection de courant qui circule dans le circuit, nous avons utilisé deux multimètres « Fluke 45 ».

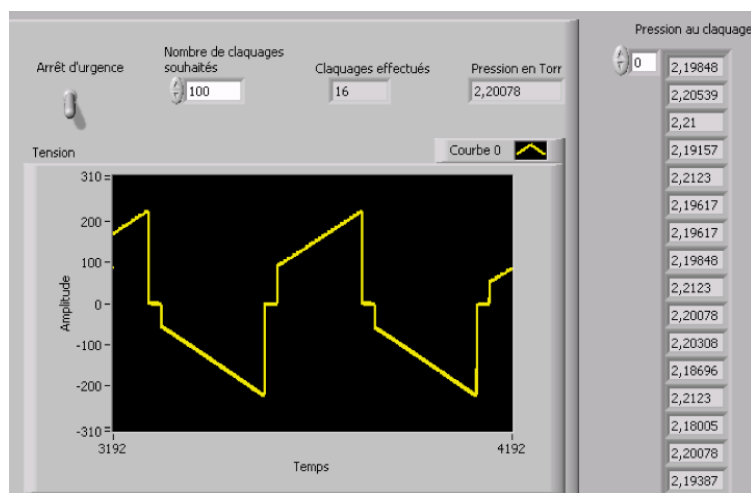
### III.2.4. Automatisation

Utilisant le travail fait dans le cadre d'un projet de fin d'étude<sup>28</sup>, nous avons associé un automate (SIEMENS LOGO! Power 6EP 1331-1SH02), (*Figure.III. 2*) au générateur de tension afin d'automatiser les mesures, ce qui permet d'obtenir une bonne statistique sur la tension de claquage dans un temps raisonnable (entre 2 ÷ 3 heures), de vérifier la reproductibilité du système et d'éviter les erreurs de calcul et de lecture. Comme le processus de claquage dans un gaz est de nature aléatoire, en augmentant de la sorte le nombre des mesures nous espérons ainsi réduire l'incertitude sur la tension de claquage moyenne.

L'automate contrôle l'alimentation de tension qui génère des rampes de tension à la fois en positif et en négatif; la tension démarre à 0 Volt et augmente linéairement avec le temps jusqu'à ce que le claquage soit atteint (1 ÷ 2 min). Le fait que le générateur de tension produise des rampes à pente douce, évite la perturbation des mesures par des charges résiduelles sur les électrodes. En alternant la polarité, on peut mesurer le claquage sur les deux électrodes qui sont normalement constituées du même matériau.

Une interface Labview « *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench* », (*Figure.III.6*), version 7.1 a été créée afin d'enregistrer l'évolution de la tension fournie par le générateur, le courant et la pression dans la chambre de décharge avec une fréquence d'acquisition de 5 Hz ou 5 mesures par seconde.

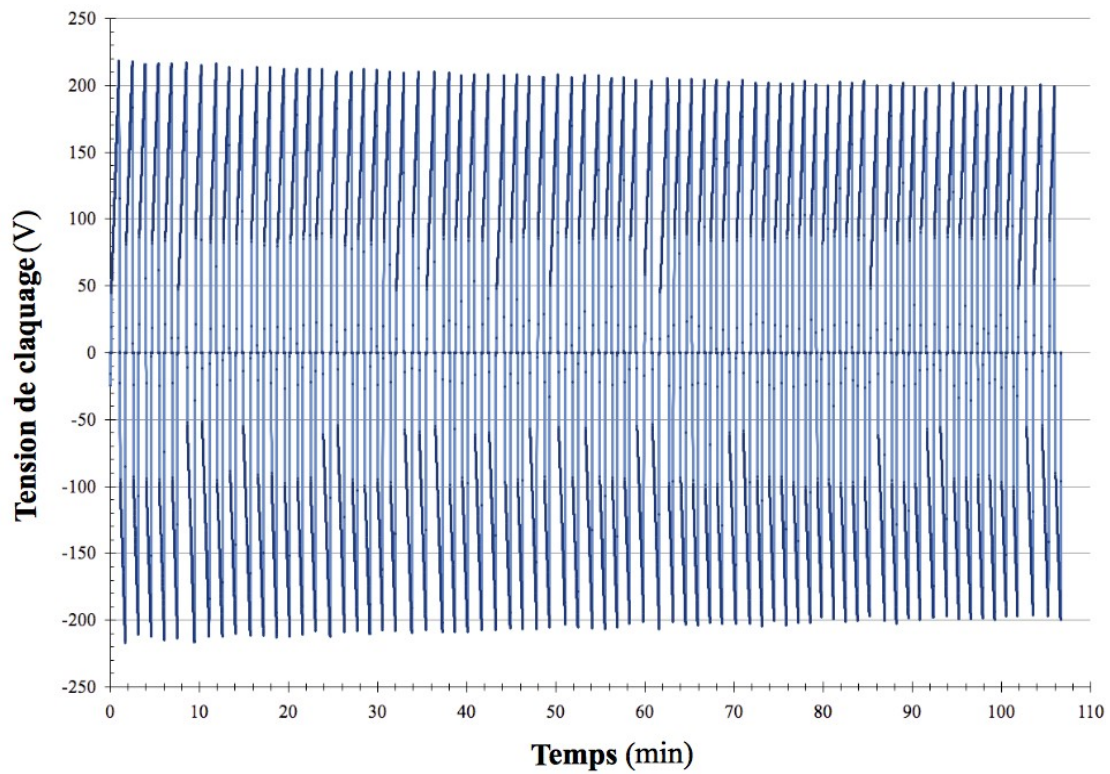
Le logiciel commande l'automate à travers une carte Ni DAC 621 (National Instruments Inc, USA) et l'automate commande directement le générateur de rampe de tension. Lorsque le générateur génère une rampe de tension, les valeurs de la tension lues sur le voltmètre Fluke 45 sont transmises en « temps réel » à l'ordinateur via un port série. Quand le générateur de rampe détecte un courant, la génération de rampe est interrompue et la tension revient automatiquement à zéro. Le logiciel « Interface Graphique » détecte ce passage à 0, génère une commande de rampe de sens inverse à l'automate et enregistre la pression dans l'enceinte lue par la jauge Baratron au moment du claquage. La liaison entre la jauge Baratron<sup>®</sup> et l'ordinateur est aussi réalisée via la carte Ni DAC 621.



*Figure.III. 6. Interface graphique (Labview 7.1).*

La figure.III.6 montre un exemple de séquence de mesure. L'automate impose un temps d'attente entre deux rampes de 8 secondes. Le logiciel permet de saisir le nombre de claquages souhaités. À la fin d'un cycle de mesure, les résultats sont enregistrés dans un fichier texte exploitable par un tableau.

Une interface Excel a été réalisée en Visual Basic pour extraire les tensions des claquages de l'ensemble des données acquises. Par la suite, la moyenne, la déviation standard (incertitude de « type A » basée sur une évaluation statistique de  $N$  mesures faites dans des conditions de reproductibilité) et les valeurs extrêmes sont déterminées. L'ensemble des résultats est présenté sous forme de tableau ou de graphique.



*Graphique.III. 7. Evolution temporelle de la tension de claquage.*

La mesure d'un grand nombre de claquage nous a permis aussi pour la première fois, de vérifier la stabilité et reproductibilité de l'instrument (voir *Graphique.III. 7*).

### III.2.5. Détermination de gamma

La méthode repose sur la mesure de la tension de claquage grâce au dispositif expérimental décrit précédemment.

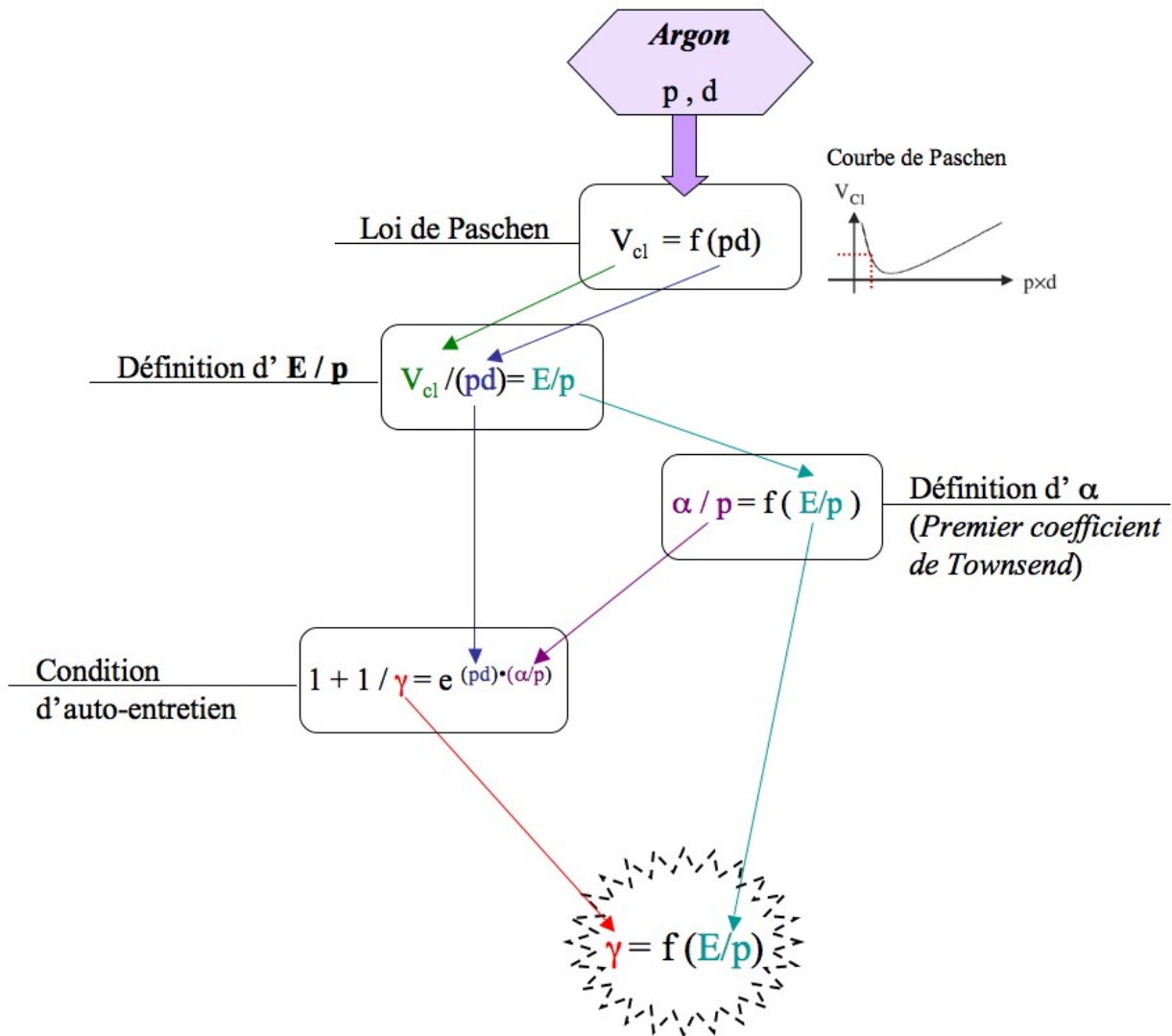


Figure.III. 7. Schéma des étapes pour le calcul de  $\gamma$ .

Dans la configuration d'une enceinte remplie d'argon comme dans notre cas, à une pression  $p$  et deux électrodes planes et parallèles séparées d'une distance  $d$ , nous avons mesuré la valeur de la tension dès qu'un courant non négligeable est détecté dans le circuit (tension de claquage)<sup>29</sup>.

À partir de cette dernière, nous obtenons la valeur du champ électrique réduit,  $E/p$ , auquel correspond la valeur du premier coefficient d'ionisation de Townsend,  $\alpha$ . Il est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  car il représente le nombre d'évènements d'ionisation engendré par un électron sur un centimètre de parcours dans un champ électrique homogène<sup>3</sup> et il ne dépend pas du matériau constituant l'électrode, mais du gaz. Alpha est calculé déterminé avec un polynôme de degré 5 obtenue à partir des résultats expérimentaux de Kruithof<sup>30</sup> par régression linéaire. Finalement gamma peut être calculé en fonction d' $E/p$  dans la condition d'auto-entretien comme schématisé en *figure.III.7*.

La détermination de gamma à partir de la tension de claquage est effectuée via le programme sous Excel, décrit plus haut.

## **III.3. Résultats**

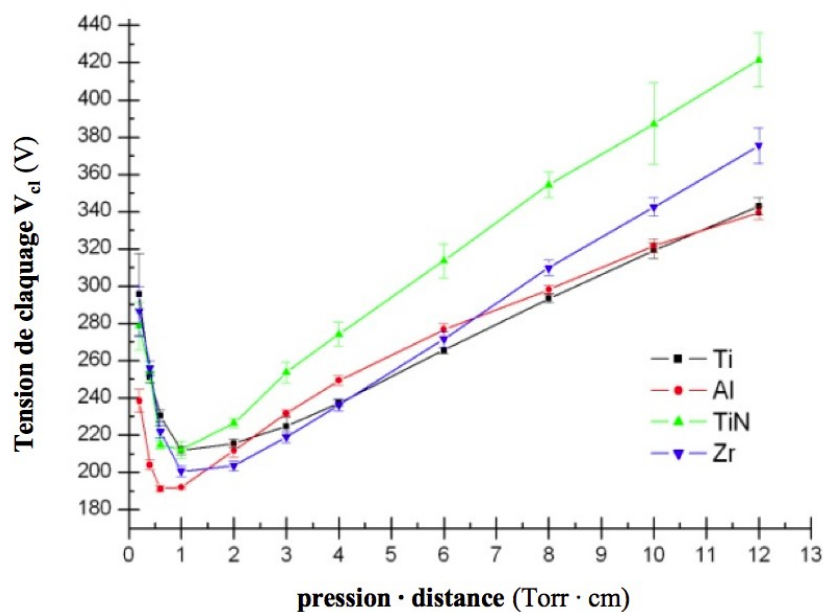
Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus lors des expériences. Dans un premier temps, nous allons montrer les premiers résultats obtenus avec le système manuel. À ce moment là le dispositif expérimental correspondait encore à celui décrit dans les publications citées plus haut<sup>23, 24</sup>. Par la suite, nous présenterons les résultats obtenus avec le système amélioré et automatisé.

### **III.3.1. Résultats préliminaires**

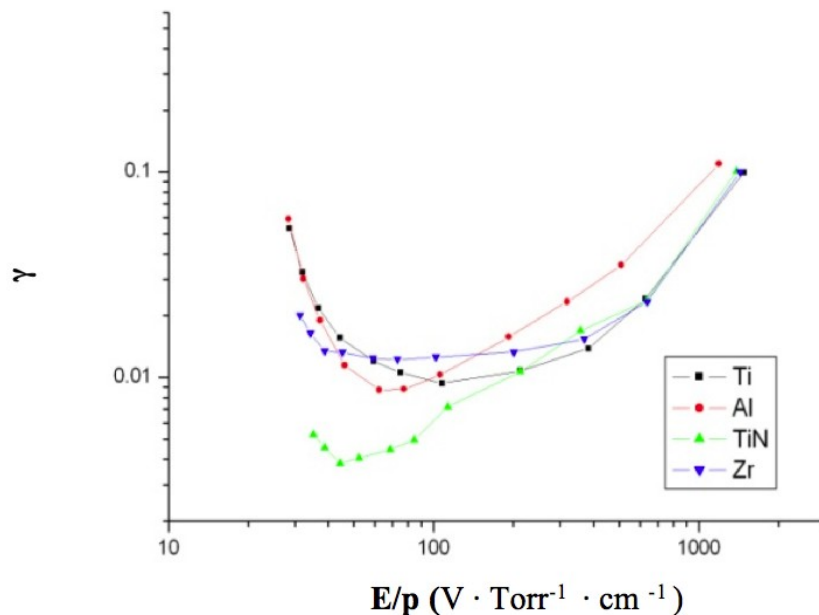
Comme indiqué, les premières expériences ont été effectuées avec un dispositif expérimental manuel. Le générateur était déclenché par l'opérateur à chaque mesure ; l'opérateur devait l'allumer manuellement pour que la rampe soit générée, attendre que le claquage se produise, lire et noter le résultat, attendre que la tension redescende à 0, puis relancer de nouveau le générateur pour une rampe en sens inverse et ainsi de suite. Ces procédés ne permettaient pas l'acquisition d'un grand nombre des mesures.

Outre l'absence d'automatisation, le système de remplissage était différent et ne permettait pas de travailler avec un flux d'argon. Chaque série de mesures commençait donc par un cycle de remplissage et d'évacuation de l'enceinte. Par la suite la surface des échantillons était nettoyée à l'aide d'une décharge. Après le nettoyage par plasma, la chambre était à nouveau évacuée et remplie d'argon à la pression souhaitée.





Graphique.III. 8. Courbes de Paschen mesurées dans l'ancien dispositif expérimental pour des matériaux conducteurs.



Graphique.III. 9. Courbes de gamma en fonction du champ électrique réduit pour des matériaux conducteurs.

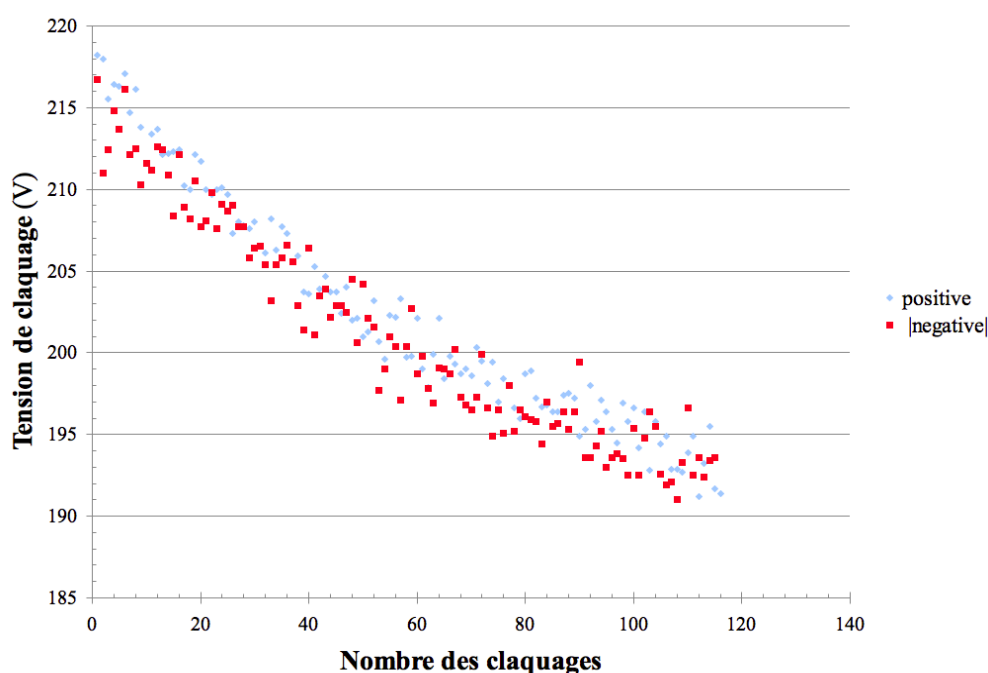
Nous avons testé de cette manière plusieurs matériaux, les résultats sont comparable aux résultats des expériences antérieures (*Graphique.III. 8* et *Graphique.III. 9*). Mais les courbes ne respectaient pas les critères de cohérence définis plus haut et la reproductibilité était insuffisante pour déterminer les gamma effectif avec une précision suffisamment correcte pour voir la différence entre des matériaux avec un gamma proche.

### III.3.2. Résultats avec dispositif automatisé permettant un grand nombre de claquages

Une fois automatisé et amélioré le dispositif expérimental a permis d'acquérir un grand nombre de mesures.

#### III.3.2.1. Dérives

Nous avons tout d'abord observé une lente, mais considérable dérive de la tension de claquage avec le temps. La reproductibilité à court terme de la tension de claquage est conforme aux attentes d'un processus aléatoire, mais la reproductibilité à long terme est faible. Le *graphique.III.10* - un résultat typique - montre l'évolution de la tension de claquage pour un cycle de mesure d'environ 3 heures et 240 claquages. Le matériau utilisé comme électrodes est de l'aluminium et le produit pression-distance est de 0.4.



*Graphique.III. 10. Evolution temporelle de la tension de claquage (240 cycles,  $p \cdot d = 0,4$  Torr-cm).*

Afin de comprendre ce problème de dérive et d'en rechercher la solution, une centaine de cycles ont été enregistrés dans des conditions diverses. Nous n'allons pas présenter ici l'ensemble des résultats ici, mais plutôt donner un « résumé » d'errance.

L'intégralité de cette recherche a été faite avec les électrodes en aluminium. La tension de claquage peut varier de plus de 40 Volt pour un cycle de mesures de plusieurs heures. Pour les grands produits pression-distance, c'est à dire dans la partie droite de la courbe de Paschen, les valeurs de la tension de claquage semblent augmenter avec le temps. Pour les faibles valeurs de  $p \cdot d$ ,  $V_{cl}$  diminue avec le temps. Pour les valeurs proches du minimum de la courbe de Paschen,  $V_{cl}$  reste plus stable. Les variations ne peuvent pas être expliquées par une variation de la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Si on « pulvérise » l'échantillon avant chaque cycle de mesure, il n'apparaît pas d'influence significative sur la dérive.

Si on utilise un flux d'argon de 1 sccm au lieu de travailler dans un système fermé (mode statique), la dérive diminue significativement pour les hautes valeurs de  $p \cdot d$ , mais pour les basses valeurs de  $p \cdot d$  l'effet positif du flux d'argon est plus faible (ou n'est pas aussi remarquable).

Avant le montage final, la chambre de mesure a été contrôlée et son étanchéité vérifiée en utilisant un détecteur d'hélium (« He-leak detector », Alcatel) au laboratoire de Toulouse. Au cours des tests, l'étanchéité du dispositif expérimental a été amélioré en collaboration avec Mr. A. Boulanger du laboratoire LaPlaCe.

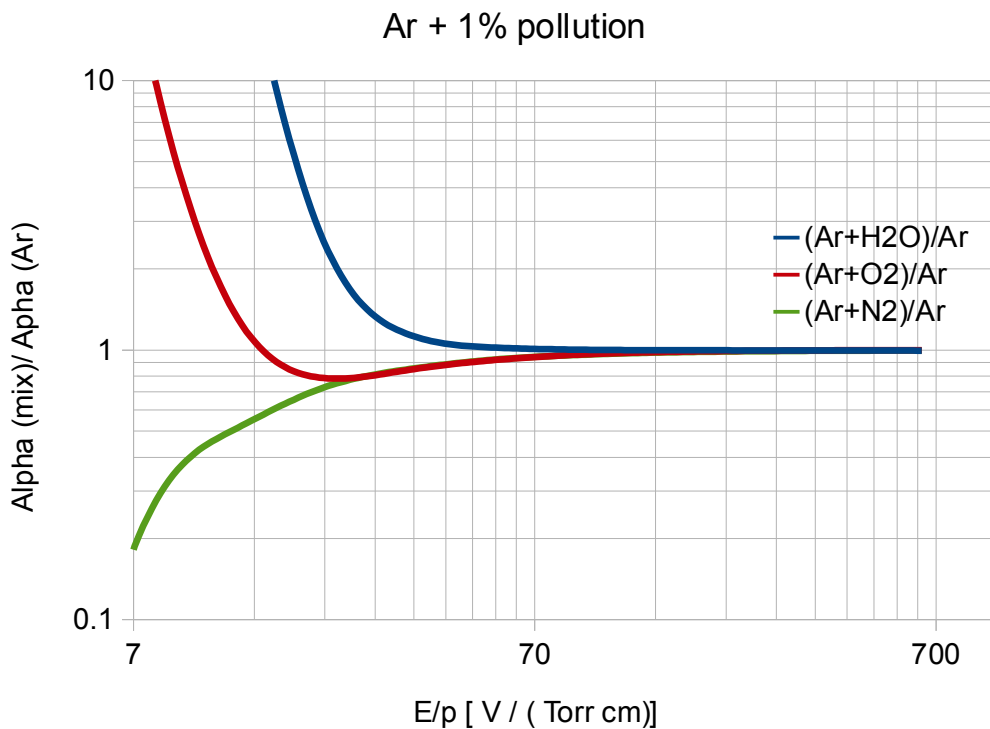
Tous les joints à vide (brides CF) ont montré des signes de vieillissement et ils ont été remplacés ou leur « couteaux » ont été ré-usinés. Les vannes ont été remplacées.

Suite à ces améliorations, aucune fuite n'était repérable, et la chambre entière a été évacuée jusqu'à la limite de pression atteignable par la pompe à vide turbo-moléculaire  $< 10^{-6}$  mbar.

Des tests supplémentaires sur la chambre à vide ont montré que la pression dans la chambre à vide augmente lentement une fois déconnecté le système de pompage (*paragraphe.III.2.2.*). Ce « taux de fuite » a été estimé à moins de  $10^{-4}$  sccm. Il ne peut pas être établi si cette fuite apparente est due au « dégazage » ou à la porosité liée au vieillissement des matériaux utilisés pour la chambre à vide.

### III.3.2.2. Influence de alpha

Les dérives de la tension de claquage peuvent avoir différentes origines. Une possibilité à considérer est la modification du premier coefficient d'ionisation de Townsend « *alpha* » par l'ajout des composants de l'air à l'atmosphère d'argon dans l'enceinte. À l'aide du programme Bolsig<sup>+</sup><sup>31</sup> du LaPlaCe (qui permet d'obtenir les coefficients de transport ainsi que les taux de collisions à partir des section efficaces de collision) avons calculé les coefficients alpha pour l'argon pur et des mélanges d'argon et 1% oxygène, azote ou vapeur d'eau. Le calcul a été fait dans la gamme des champs réduits observés lors de notre expérience ( $700 \div 7 \text{ Volt} \cdot \text{Torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Le résultat est présenté dans le *graphique.III.11*.

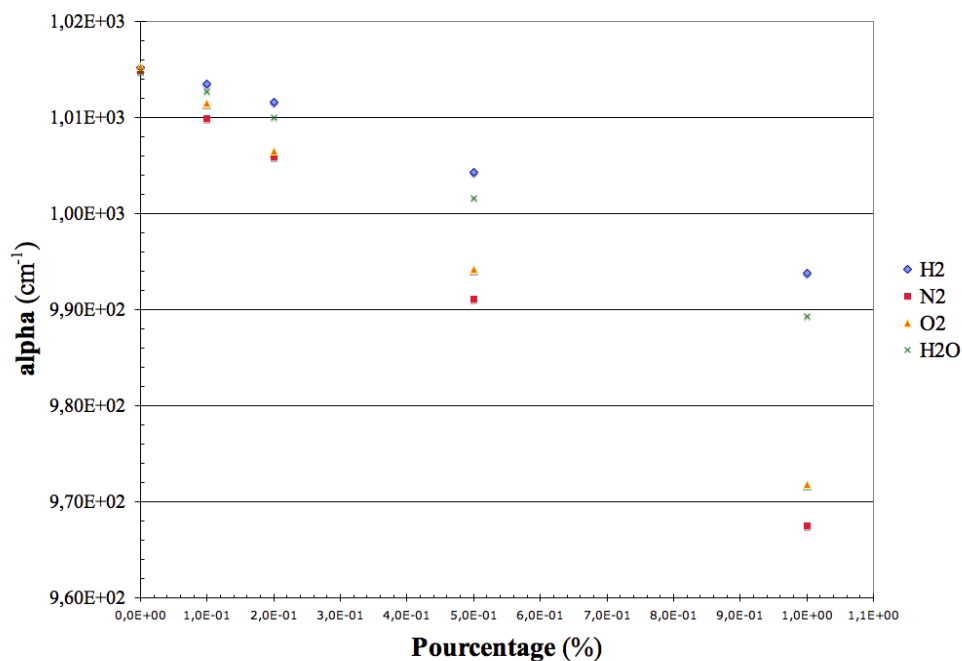


**Graphique.III. 11.** Rapport alpha d'un mélange de gaz (99% Ar 1% H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) sur alpha de l'argon pur. Valeurs extraites de résultats obtenus par Bolsig +.

L'influence sur alpha des « molécules polluantes » est significative, seulement pour de très faibles champs réduits, et donc vers la droite de la courbe de Paschen. L'azote, composant majeur de l'air contribue à diminuer la valeur de alpha ; l'eau, une molécule qui peut « coller »

facilement aux parois d'une chambre à vide induit une augmentation de alpha. L'oxygène a une influence variable selon le champ réduit.

Ces résultats ont ensuite été confirmés par (*Graphique.III. 12*) des calculs effectués au RISSP (Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hongrie).



**Graphique.III. 12.** Simulation Monte Carlo en utilisant le champ électrique réduit  $E/n = 127 \text{ Td}$  (ou  $E/p = 41 \text{ V}\cdot\text{Torr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et à  $p = 20 \text{ Torr}$ .

Un petit ajout de composants majeurs de l'air (< 1%) dans l'argon n'a pas une influence très importante sur le premier coefficient de Townsend, alpha, sauf dans le cas de très faibles champs réduits où l'ajout d'une petite quantité d'air aura une forte influence sur le premier coefficient d'ionisation, alpha, et par conséquent sur les courbe de Paschen.

### **III.3.2.3. Influence du nettoyage par plasma**

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe ont été obtenus suite à une « dernière » vérification de l'étanchéité du dispositif expérimental. Comme mentionné plus haut, les tests d'étanchéité effectués avec le détecteur d'hélium au LaPlaCe n'ont détecté aucune fuite. Néanmoins, la pression dans l'enceinte évacuée et fermée augment lentement avec le temps à un taux de 1 Torr / mois ce qui est faible mais non nul.

Afin de limiter l'influence d'une éventuelle entrée d'air ou du dégazage, les expériences suivantes ont été réalisées avec un flux d'argon de plusieurs scm (standart cubic centimeter). Avec ce flux relativement élevé, il est nécessaire de refroidir la pompe turbo-moléculaire avec un ventilateur. Pour fixer le flux d'argon de façon reproductible, sans débitmètre, nous avons complètement ouvert la vanne de sortie et ajusté le flux à l'aide de la vanne d'entrée pour établir une pression stable dans l'enceinte de 3 Torr.

Pour stabiliser la pression à l'intérieur de l'enceinte à des pressions supérieures de 3 Torr, nous avons fermé partiellement la vanne de sortie en maintenant un flux d'argon stable.

Pour les valeurs de pression inférieures à 3 Torr, il était nécessaire de baisser le flux d'argon par la vanne d'entrée en maintenant la vanne de sortie ouverte. Pour ces pressions, < 3 Torr, le flux d'argon n'est alors pas fixé.

Les surfaces des électrodes ont été nettoyées par plasma avant chaque série de mesures des tensions de claquage. Pour mettre ces cycles de nettoyage en œuvre, nous avons initié une décharge électrique entre les deux électrodes. L'amplitude de la tension alternative (10 kHz) d'excitation était modulée (180 V ÷ 210 V) au cours d'un cycle de nettoyage, afin de maintenir un courant constant, suffisamment grand pour couvrir les deux électrodes. La durée du traitement étant fixée à 90 s au cours d'un cycle de nettoyage, il était nécessaire d'augmenter la tension pour maintenir un courant stable. Ceci pouvait induire des variations de conditions et probablement une modification de l'état de surface des électrodes.

Pour les électrodes en nickel, la pression était de 4.5 Torr : valeur proche du minimum de la courbe de Paschen.

Pour les électrodes en titane il était nécessaire de « nettoyer » à une pression plus élevée de

7 ÷ 10 Torr, pour éviter les décharges parasites dans l'enceinte et assurer la localisation de la décharge entre les deux électrodes.

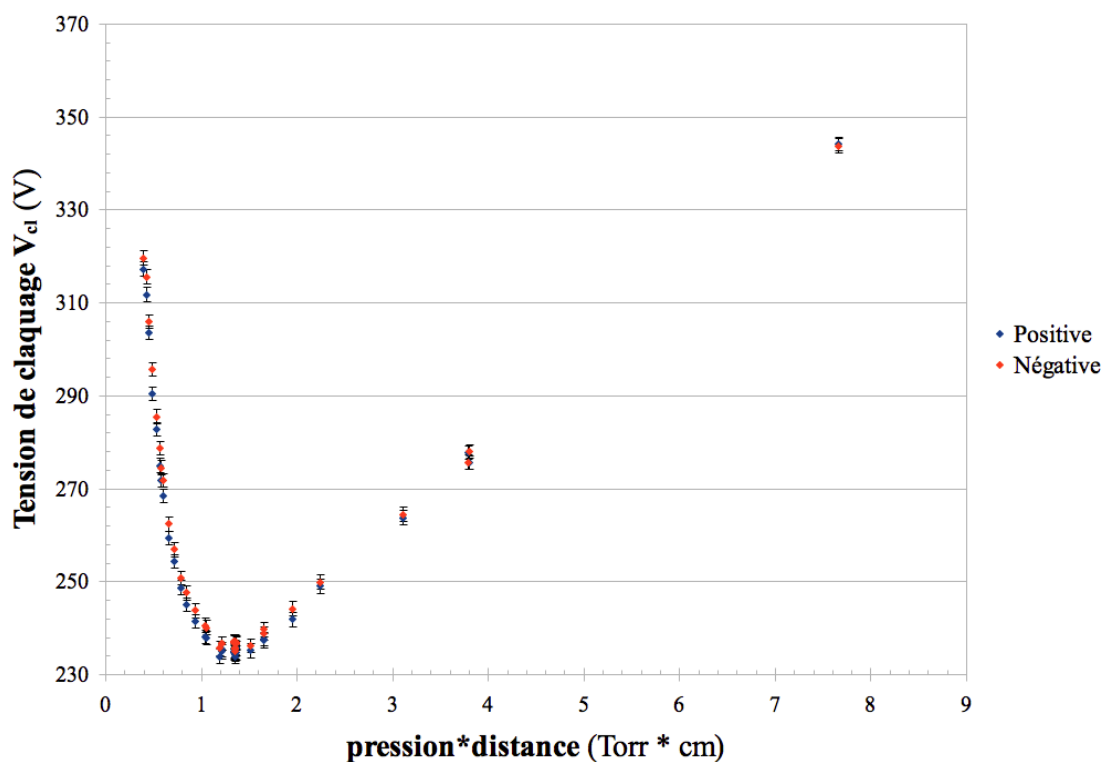
Le temps entre la fin du nettoyage et le début d'une série de mesures de tension de claquage était de 30 secondes.

Au cours des mesures, nous avons constaté que le nettoyage des électrodes, par une décharge modérée, a une forte influence sur les résultats obtenus.

Les tensions de claquage au minimum de la courbe de Paschen peuvent avoir une amplitude de 10 à 40 V, en fonction du temps écoulé depuis la « dernière » décharge. Elles sont plus élevées juste après le nettoyage et baissent continuellement sur plusieurs heures et jours. Dans le même temps, le minimum semble se déplacer vers des valeurs de  $p \cdot d$  plus hautes<sup>17</sup>, bien qu'il soit difficile de déterminer le minimum avec précision pour un système en variation continue. Cette variation simultanée de la tension et du produit  $p \cdot d$  au minimum indique qu'il s'agit d'un effet lié au claquage et non d'une simple erreur de mesure.

En travaillant avec un débit de gaz de quelque « sccm », en respectant la procédure de nettoyage et en se limitant aux 16 premiers claquages observés après nettoyage, nous avons obtenu des courbes de Paschen reproductibles. Un tel résultat est, par exemple montré ci-dessous avec deux échantillons identiques de nickel pur (*Graphique.III. 13*).

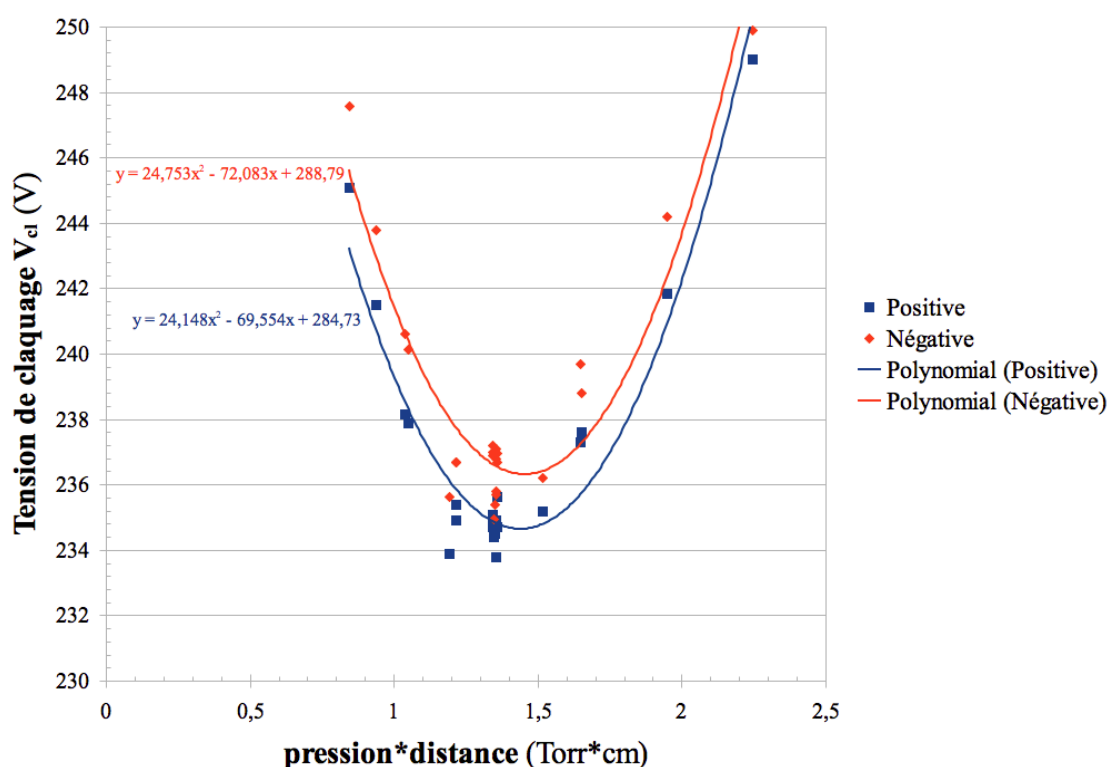




Graphique.III. 13. Courbe de Paschen du nickel en argon.

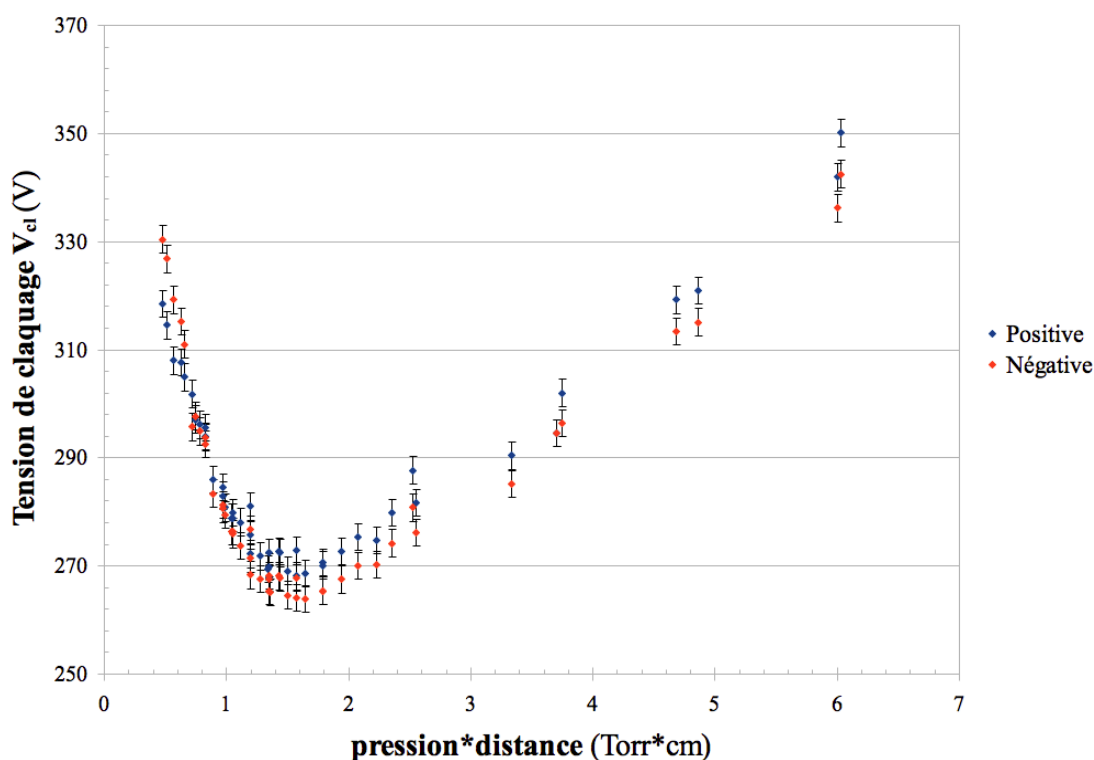
Le minimum de la courbe se situe à 235 V pour  $p \cdot d = 1.4$  Torr·cm (Graphique.III. 14).

L'estimation de l'incertitude, basée sur 12 répétitions d'une série de 16 mesures est de 0.5 V.



**Graphique.III. 14.** Zoom sur le minimum de la courbe de Paschen du nickel en argon. Les positions de minima sont  $p \cdot d_{\min} = 1.44 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ ;  $V_{\min} = 234.6 \text{ V}$  pour l'électrode « positive » et  $p \cdot d_{\min} = 1.46 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ ;  $V_{\min} = 236.4 \text{ V}$  pour l'électrode « négative ».

La tension de claquage sur l'électrode « négative » est systématiquement plus élevée, en particulier dans la branche gauche de la courbe de Paschen. Cette différence n'est pas liée à un effet d'appareillage, car elle ne dépend pas de la polarité (sens du branchement de la tension) utilisée. Pour les électrodes en titane les conditions de reproductibilité étaient plus difficiles à obtenir. Comme pour le nickel, le nettoyage par plasma conduit à une augmentation de la tension de claquage pour l'ensemble de la courbe de Paschen.



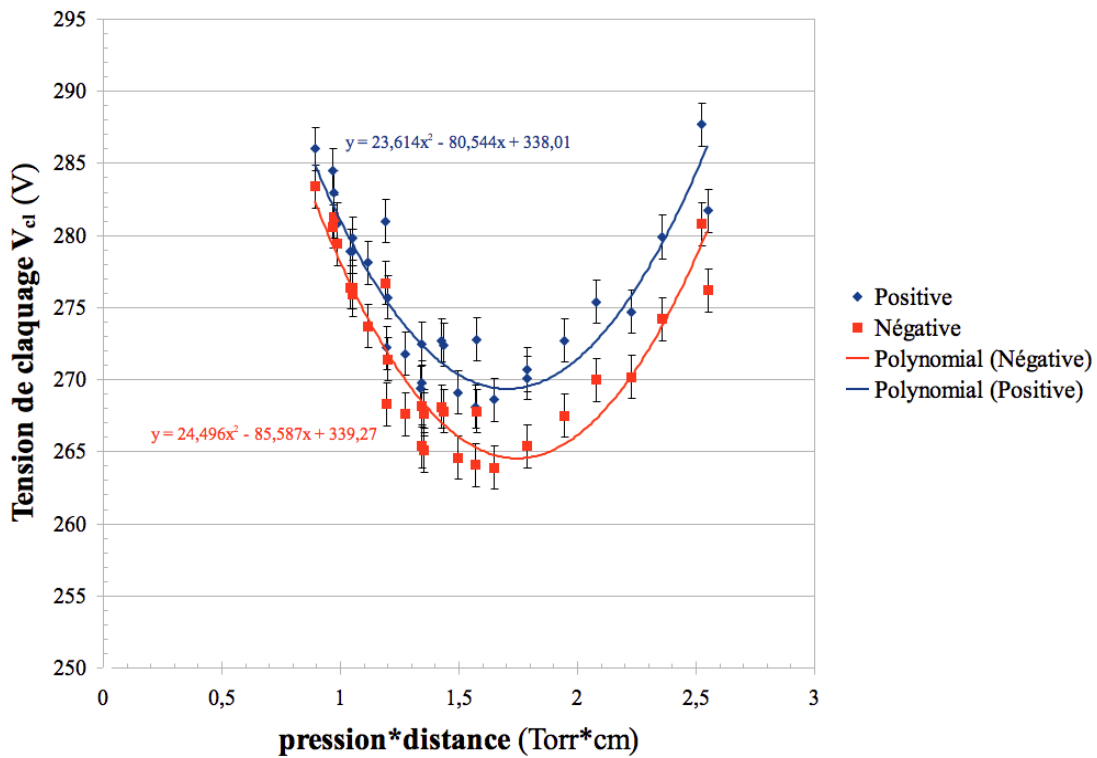
*Graphique.III. 15. Courbe de Paschen du titane en argon.*

Lors du nettoyage par plasma, la tension d'entretien augmente au cours du nettoyage. Une paire d'électrodes, qui n'a pas été exposée à un plasma pendant plusieurs heures (une nuit) nécessite un traitement prolongé de plusieurs minutes avant d'obtenir un couple tension-courant reproductible. Afin d'éviter les éventuels problèmes thermiques dus à un échauffement des électrodes lors de ce traitement prolongé, nous avons attendu de nouveau 30 minutes avant de commencer un cycle normal de traitement des électrodes par plasma.

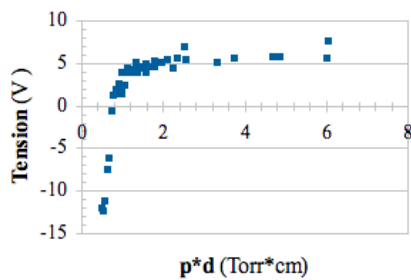
Néanmoins, l'effet du nettoyage par plasma sur la reproductibilité de la tension de claquage, est moins prononcé pour les électrodes en titane que pour celles en nickel. L'estimation de l'incertitude de mesure reste de 2 V, basée sur une série de 6 mesures.

Pour les électrodes de titane, traitées par plasma avant les essais de claquage, nous trouvons une tension de claquage au minimum de 263 V pour un produit pression-distance de 1.65 Torr·cm (*Graphique.III. 15*). Une comparaison avec les valeurs obtenues pour le nickel montre que le

minimum de la courbe de Paschen bouge dans le sens attendu pour une courbe de Paschen.



**Graphique.III. 16.** Zoom sur le minimum de la courbe de Paschen du titane en argon. Les positions des minima sont : 1.7 Torr·cm; 268.2 V pour l'électrode « positive » et 1.74 Torr·cm , 263.8 V pour l'électrode négative.



**Graphique.III. 17.** Différence des valeurs de tensions de claquages mesurés sur l'électrode positive et sur l'électrode négative en fonction de « p·d ». pour des électrodes en Ti.

Un phénomène intéressant, observable pour les courbes de Paschen obtenues avec les électrodes de titane, est le croisement des courbes correspondant aux deux électrodes dans la branche gauche de la courbe de Paschen. En effet, pour les valeurs de « p·d » supérieures à 0.8 Torr·cm, la tension de claquage mesurée sur l'électrode « positive » est supérieure à celle mesurée sur l'autre électrode. Pour un produit pression-distance inférieur à 0.8 Torr·cm, c'est l'électrode négative qui montre les tensions de claquages supérieure. Le graphique.III.17 montre la différence des

valeurs de tensions de claquages mesurés sur l'électrode positive et sur l'électrode négative. Ce croisement des courbes est parfaitement reproductible et ne dépend ni du traitement préliminaire des électrodes, ni de la polarité du branchement électrique. Ce type de croisement a déjà été observé pour des matériaux d'électrodes différents. En dehors de son intérêt anecdotique ce croisement et sa reproductibilité indiquent clairement qu'un classement des matériaux en fonction de leur « gamma » n'est pas possible pour l'ensemble des valeur E/p.

Un matériau peut donc très bien présenter un gamma faible pour un champ réduit et fort pour d'autres champs réduits.

## Conclusion / Discussion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'étude réalisée sur la mesure du coefficient d'électrons secondaires effectif. Ce gamma effectif est déterminé à partir des courbes de Paschen, il inclut diverses composantes ionique, atomique et photonique. Le calcul de gamma effectif et sa dépendance au champ réduit «  $E/p$  » à partir de la courbe de Paschen nécessite la connaissance du premier coefficient d'ionisation de Townsend «  $\alpha$  ».

Des imperfections du dispositif expérimental nous ont amené à faire une étude approfondie de ce procédé de mesure et discuter la validité des résultats obtenus. En effet, nous avons observé une dérive dans le temps des tensions de claquage mesurées. Ces dérivés étaient initialement assez aléatoires, mais suite à de multiples petites améliorations du dispositif expérimental, notamment son étanchéité, nous avons pu lier ces variations à une modification de la surface des électrodes.

L'influence d'une éventuelle modification du premier coefficient d'ionisation au cours du temps, due à une pollution de l'argon, est peu probable pour plusieurs raisons.

- Grâce à des simulations du coefficient «  $\alpha$  » nous avons établi que l'ajout d'une quantité même non négligeable des composants de l'air (< 1%) dans l'argon n'a pas une influence suffisamment grande sur alpha pour pouvoir expliquer la dérive des tensions de claquage.
- La dérive est aussi observable quand l'enceinte est alimentée par un flux d'argon, ce qui assure, à priori, une composition constante du gaz dans l'enceinte.

Une étude paramétrique de la courbe de Paschen, en particulier la dépendance de sa forme en fonction des coefficients alpha et gamma nous a permis d'établir un critère qui permet la validation d'une courbe de Paschen, autour de son minimum. Le minima des courbes de Paschen obtenues pour différents matériaux doivent se situer sur une droite.

Finalement, nous avons réussi à établir des courbes de Paschen reproductibles et cohérentes suivant le critère indiqué plus haut, pour les électrodes en nickel et titane. Mais la forme exacte de ses courbes dépend très sensiblement du traitement par plasma des électrodes avant les essais. Notamment, le temps écoulé depuis le traitement a une forte influence sur les tensions de

claquage.

Le dispositif expérimental amélioré et automatisé a montré que, le coefficient d'émission d'électrons secondaires « *effectif* », est très dépendant de l'état de surface. Il l'est, en fait, beaucoup plus que prévu et que mentionné dans la littérature. Il est donc extrêmement important de bien caractériser l'état chimique et mécanique de la surface des électrodes, lorsqu'on essaie de déterminer le coefficient d'émission d'électrons secondaires.

Nous pourrions alors calculer les courbes de gamma en fonction du champ réduit ; mais nous pourrions aussi calculer plusieurs courbes de gamma pour le même matériaux sur le même échantillon. Seules, la durée d'exposition au plasma et l'attente depuis le nettoyage plasma aurait changée. Mais ces valeurs de gamma n'auront aucun intérêt car nous ne connaissons pas l'état de surface du matériau :

- comment-a-t-il varié depuis le dernier traitement par plasma ?

Nous avons alors décidé de ne pas déterminer ces « gammas ». L'étude des courbes de Paschen publiés dans la littérature, a montré qu'un certain nombre d'entre elles ne semble pas satisfaire le critère de cohérence établi.

## **Références**



- 1 Ph. Belenguer, J.P. Boeuf; « *Transition between different regimes of rf glow discharges*»; Phys Rev. A; 41.8, 4447-4459, (1990).
- 2 B. Chapman, « *Glow Discharge Processes* », John Wiley & Sons, ch. 4, (1980).
- 3 Yuri P. Raizer, « *Gas Discharge Physics* », Springer-Verlag, Inc., (1991).
- 4 A. V. Phelps et Z. Lj Petrovic, « *Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons* », Plasma Sources Sci. Technol., **8**, R21-R44, (1999).
- 5 I. S. Molchan et al., « *The concept of plasma cleaning in glow discharge spectroscopy* », J. Anal. At. Spectrom., **24**, 734-741, (2009).
- 6 H. D. Hagstrum, « *Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions* », Phys. Rev. **96**, 336-365, (1954).
- 7 B. Eismann, Thèse de doctorat, « *Etude numérique et théorique des phénomènes liés aux hautes pressions dans les microdécharges* », Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2010).
- 8 H. D. Hagstrum, « *Metastable Ions of the Noble Gases* », Phys. Rev. **104**, 309-316, (1956).
- 9 H. Oechsner, « *Electron yields from clean polycrystalline metal surfaces by noble-gas-ion bombardment at energies around 1 keV* », Phys. Rev. B, **17**, 1052-1056, (1978).
- 10 C. Böhm et J. Perrin, « *Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges* », Review of Scientific Instruments, **64**, 31-44, (1993).
- 11 H. J. Parker, Jr., « *Electron Ejection by Slow Positive Ions Incident on Flashed and Gas-Covered Metallic Surfaces* », Phys. Rev., **93**, 1148-1156, (1954).
- 12 D.B. Medved et al., « *Potential and Kinetic Electron Ejection from Molybdenum by Argon Ions and Neutral Atoms* », Phys. Rev., **129**, 2086-2087, (1963).
- 13 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis. The Principal Techniques* », John Wiley & Sons: ch 2, (2009).
- 14 J. Michler et al., « *Materials Characterization in the Scanning Electron Microscope* », GLADNET training course, Thun, 2009.
- 15 J. -P. Eberhart, « *Analyse structurale et chimique des matériaux* », Dunot : ch. 20, (1989).
- 16 Communication privée avec Z. Donkó, RISSP, Budapest (HU), 13 Mai 2011.
- 17 A. V. Lisovskiy et al., « *Low-pressure gas breakdown in uniform dc electric field* », J. Phys.D : Appl. Phys., **33**, 2722-2730, (2000).

- 
- 18 A. V. Lisovski et al., « *DC Breakdown of Low Pressure Gas in Long Tubes* », Physics Letters A, **375**, 1986-1989, (2010).
  - 19 M. A. Hassouba et al., « *Measurements of the breakdown potentials for different cathode materials in the Townsend discharge* », Fizika A, **11**, 81-90, (2002).
  - 20 A. A. Garamoon et al., « *Electrical characteristics of a DC glow discharge* », Plasma Sources Sci. Technol., **12**, 417-420, (2003).
  - 21 G Auday et al., « *Experimental study of the effective secondary emission coefficient for rare gases and copper electrodes* », Journal of Applied Physics, **83**, 5917-5921, (1998).
  - 22 G. Auday et al., « *Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels* », Journal of Applied Physics, **88**, 4871-4874, (2000).
  - 23 Ph. Guillot et al., « *Secondary electron emission coefficient of standard samples for GDOES* », Surf. Interface Anal., **35**, 590-592, (2003).
  - 24 L. Thérèse, Thèse de doctorat: « *Plasma radiofréquence pour l'analyse des matériaux. Etude expérimentale, analytique et numérique* », Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2005).
  - 25 Dr. Patrick D. Pedrow, Associate Professor, School of Electrical Engineering and Computer Science Washington State University : [http://www.eecs.wsu.edu/~pedrow/HV\\_Engineering/](http://www.eecs.wsu.edu/~pedrow/HV_Engineering/).
  - 26 M.A. Liebermann et A.J.Lichtenberg, « *Principles of Plasma Discharge and Materials processing* », John Wiley and Sons, Inc. (1994).
  - 27 <http://www.vide.org/pagestechniques/pagestechniques.html>.
  - 28 R. L'Exact, Rapport de stage, Licence professionnelle Conduite et gestion de projet industriel en PME, Université JFC, Albi, (2008/2009).
  - 29 H. Capdeville, Thèse de doctorat: « *Mesures et modélisation des décharges luminescentes à basses pressions : comportement électrique et pulvérisation des électrodes* », Université d'Orleans, (2001).
  - 30 A.A. Kruithof, « *Townsend's Ionization Coefficients for Neon, Argon, Krypton and Xenon* », Physica, **VII**, 519-540, (1940).
  - 31 <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>.

# Chapitre IV

## Validation et application : étude d'un matériau complexe en couche mince

### *Table des matières*

|  |     |
|--|-----|
| <i>Introduction</i> .....  | 131 |
| <i>IV.1. Caractéristiques et fabrication du LiPON</i> .....            | 133 |
| IV.1.1. Méthode de dépôt du LiPON.....                                 | 133 |
| IV.1.1.1. Précurseurs utilisés.....                                    | 136 |
| IV.1.2. Problématiques induites par le procédé.....                    | 138 |
| IV.1.3. Réponse à la problématique.....                                | 138 |
| <i>IV.2. Mise au point de la méthodologie d'analyse</i> .....          | 140 |
| IV.2.1. Optimisation des paramètres analytiques.....                   | 140 |
| IV.2.1.1. Choix des paramètres pour l'analyse des couches LiPON.....   | 141 |
| IV.2.2. Optimisation avec un dépôt de composition chimique connue..... | 144 |
| IV.2.2.1. Mesures à basse température.....                             | 150 |
| IV.2.2.2. Impédance du LiPON.....                                      | 156 |
| <i>IV.3. Analyse du LiPON déposées par PECVD</i> .....                 | 157 |
| <i>IV.4. Quantification des mesures GD-OES</i> .....                   | 160 |
| IV.4.1. Étalonnage.....  | 160 |
| IV.4.1.1. Échantillons choisis pour l'étalonnage.....                  | 162 |
| IV.4.2. Résultats de quantification.....                               | 163 |
| <i>Conclusions et perspectives</i> .....                               | 165 |
| <i>Références</i> .....  | 167 |

## Introduction

Ce chapitre présente une application de la technique GD-OES à l'étude de la composition de couches minces de matériaux à base de lithium. Ces matériaux font actuellement l'objet de recherches pour la fabrication d'électrolytes solides entrant dans la fabrication de micro-cellules de stockage d'énergie.

Nous utiliserons nos recherches sur l'impédance du plasma et son lien avec gamma (*paragraphe.IV.2.1.*) pour proposer une quantification appropriée de ces matériaux complexes.

Ces travaux se situent dans le cadre du projet de recherche national français de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) « ELOGE 3D » coordonné par le CEA (*Commissariat à l'Energie Atomique*) de Grenoble. L'apport de la GD-OES apparaît ici évident pour sa capacité à délivrer des analyses de manière rapide et à faibles coûts, en comparaison de la technique XPS par exemple (*Annexe A.I*), jusque-là utilisée par l'équipe du groupe MPP (Matériaux et Procédés Plasmas) au sein du laboratoire LaPlaCe (Toulouse) qui est partenaire du projet.

La procédure que nous avons choisie a consisté :

- tout d'abord à optimiser :
  - la reproductibilité ;
  - la résolution en profondeur ;
  - et la sensibilité de l'analyse par GD-OES pour ce type de matériau ;
- avant d'établir et de valider les étalonnages.

Dans une première partie, nous décrirons la composition du LiPON, comment il est élaboré dans le monde et en particulier au laboratoire LaPlaCe au sein de l'équipe MPP avec le réacteur PMM-RCER (Plasma Multipolaire Micro-onde à Résonance Cyclotronique Électronique Répartie).

Dans la deuxième partie, nous présenterons les résultats des mesures GD-OES d'une couche LiPON de composition chimique bien connue et la comparerons aux analyses ToF-SIMS faites par un partenaire du projet.

Ensuite, nous donnerons 2 exemples d'analyses qualitatives et quantitatives des échantillons produits avec le réacteur PMM-RCER.

## IV.1.      **Caractéristiques et fabrication du LiPON**

Le LiPON est un électrolyte solide composé de lithium (*Li*), de phosphore (*P*), d'oxygène (*O*) et d'azote (*N*), il est utilisé dans la production des couches minces pour micro-accumulateurs « état solide » à forte densité de puissance.

La stœchiométrie attendue, dans le cas idéal, est de: 37.5%<sup>1</sup> de lithium, 12.5% de phosphore, 50% d'oxygène et une faible quantité d'azote. Une des caractéristiques principales suivies dans le cadre de ce projet est la faible conductivité électronique et la forte conductivité ionique du matériau. La conductivité ionique dépend de la teneur en azote.

Plusieurs techniques de dépôts ont été mises en œuvre pour élaborer le LiPON comme la PVD (Physical Vapor Deposition), la CVD (Chemical Vapor Deposition); la société « Excellatron » (USA) a par exemple développé un procédé pour la fabrication d'un tel électrolyte par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)<sup>1</sup>, qui est une technique plus rapide que les procédés de pulvérisation conventionnels.

Le groupe MPP du Laplace met au point un dépôt de de type LiPON sur substrat de silicium par Plasma Micro-Ondes, (voir *paragraphe.IV.1.1.*).

Cette technique permet d'obtenir des plasmas à très basses pressions (de l'ordre du millitorr) avec une forte densité ionique. L'avantage des procédés à très basse pression est un Libre Parcours Moyen des espèces réactives très élevé (de l'ordre de la dizaine de centimètres). Dans ces conditions, l'essentiel des réactions se produit à la surface du substrat, ce qui est favorable à l'élaboration de couches minces sur les surfaces 3D<sup>2</sup>.

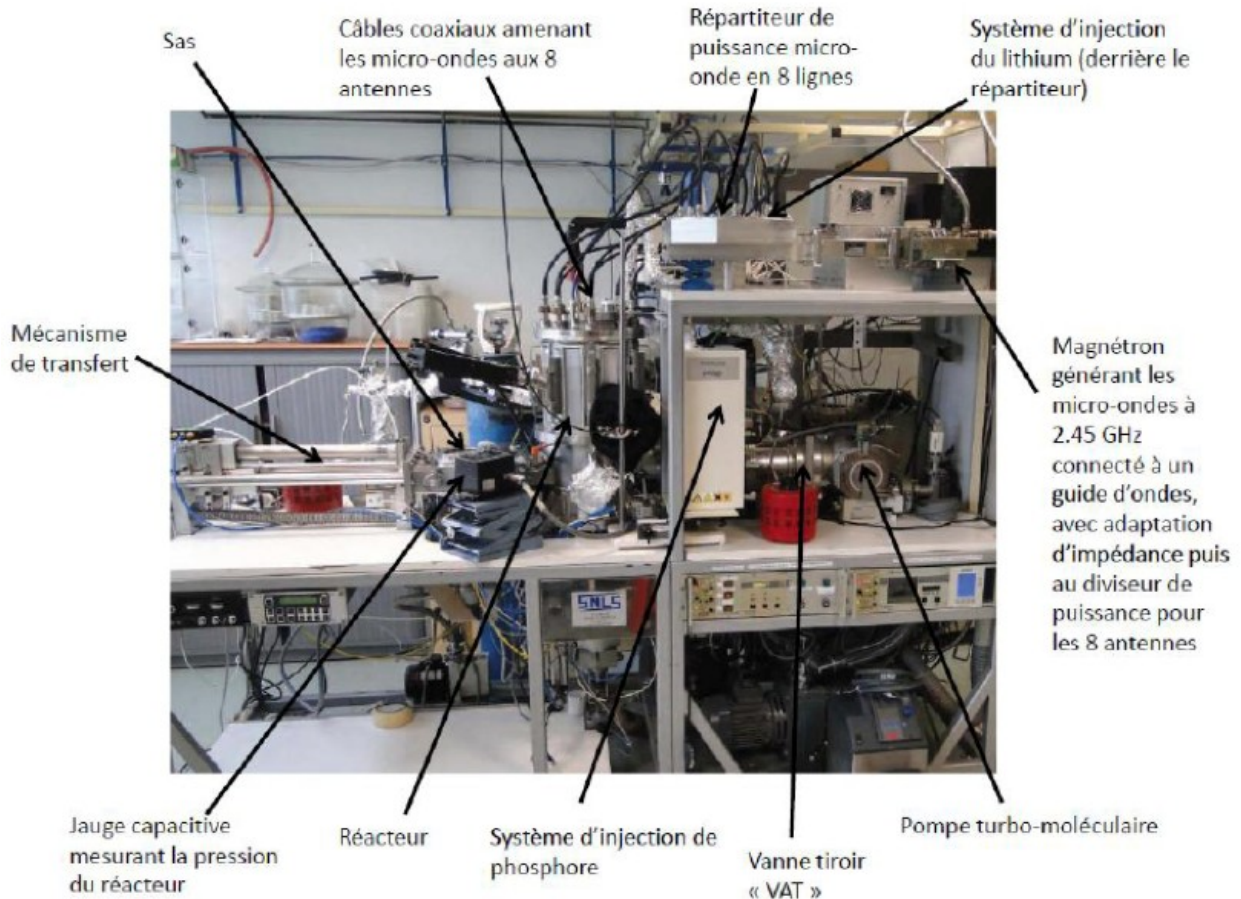
### **IV.1.1. Méthode de dépôt du LiPON**

Le dispositif de dépôt, au laboratoire LaPlaCe, est un réacteur PMM-RCER qui fonctionne à basse pression (0.5 ÷ 3 mTorr) et est capable de générer de fortes densités électroniques<sup>3</sup> (jusqu'à 10<sup>11</sup> ÷ 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>).

---

I Valeurs fournies en pourcentages atomiques.

Il permet de réaliser des dépôts dans la décharge ou bien en post-décharge. Cette technique de dépôt (ECR-PECVD) présente l'avantage d'un contrôle de l'énergie des ions bombardant la surface de dépôt indépendant de la puissance injectée pour générer le plasma (au contraire des techniques de dépôt plasma de type Radio Fréquence PECVD).



**Figure.IV. 1.** Dispositif expérimental de dépôt de « LiPON » / Réacteur PMM-RECR.  
*À gauche* : chambre de transfert des échantillons vers le réacteur (Sas).  
*À droite* : Injection des précurseurs, groupe de pompe et contrôle d'écoulement.

Le réacteur Plasma Multipolaire Micro-onde est équipé de huit antennes internes qui injectent l'énergie micro-onde à 2.45 GHz et huit aimants externes répartis sur le pourtour du cylindre métallique composant l'enceinte (Figure.IV. 1).

Ce dispositif permet d'obtenir le phénomène de Résonance Cyclotronique Electronique (RCE)

dans la zone où le champ magnétique a une valeur de 875 Gauss qui est la valeur pour laquelle la fréquence de giration des électrons autour des lignes de champs magnétiques est égale à celle du champ électromagnétique micro-onde ( *Equation.IV. 1* ) :

$$\omega = \frac{q \cdot B}{m}$$

*Equation.IV. 1*

avec:

$\omega$  : fréquence micro-onde (2.45 GHz),

$q$  : la charge de l'électron,

$B$  : 875 Gauss,

$m$ : masse de l'électron.

Ainsi dans cette zone les électrons « voient » un champ électrique continu. Ils sont donc continûment accélérés et acquièrent ainsi beaucoup d'énergie (plusieurs dizaines d'eV). Ils sont ensuite confinés par effet de miroir magnétique dans les zones appelées « festons ». Ces grandes énergies accumulées leur permettent ensuite de dissocier par collisions les précurseurs injectés dans le plasma. Les nouvelles espèces issues de la dissociation diffusent ensuite vers le centre et les parois du réacteur pour réagir avec les surfaces et réaliser (suivant la nature des précurseurs) un dépôt ou une gravure, etc.



#### IV.1.1.1. Précurseurs utilisés

La réalisation des couches de type LiPON nécessite l'utilisation de quatre précurseurs différents :

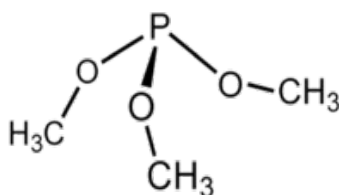
1. un précurseur d'oxygène ;
2. un précurseur d'azote ;
3. un précurseur de phosphore ;
4. un précurseur de lithium.

L'oxygène est déjà à l'état gazeux. Il permettra en phase plasma de graver la composante carbonée du dépôt, car les oxydes de carbone, (CO, CO<sub>2</sub>) sont sous forme gazeuse à température ambiante.

Les deux derniers se présentent sous forme liquide à température ambiante.

La fabrication du LiPON, par PMM-RCER, exige l'injection des précurseurs en phase gazeuse. Les précurseurs du phosphore et du lithium, présents en phase liquide, doivent être évaporés avant l'injection.

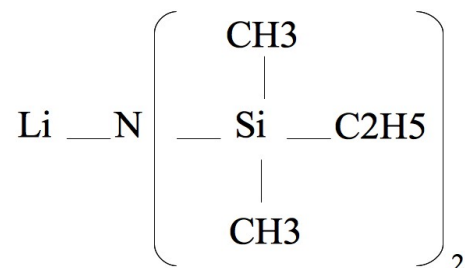
Le choix du précurseur de phosphore s'est porté sur le triméthyle-phosphite P-(O-CH<sub>3</sub>) ou TMP car il a une pression de vapeur élevée<sup>4</sup>. Il est donc plus facile à évaporer et à injecter dans le système. En *figure.IV.2*, une représentation graphique de la molécule, en formule topologique<sup>5</sup>.



*Figure.IV. 2. Formule du TMP (NIST).*

Le précurseur du lithium est une amine de lithium: le Lithium Bis-Ethyl-diméthyl-syllilamide (LiBedSA) de formule Li-N-(Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ce composé est présent sous forme liquide à température ambiante. Un système d'injection innovant a été mis au point au laboratoire

LaPlaCe afin d'injecter correctement le précurseur de lithium qui présente une très faible tension de vapeur même à température élevée (530 Pa à 130°C).



**Figure.IV. 3.** Formule du LiBedSA.

La *figure.IV.3* montre la représentation graphique 2D de la formule du Bis-ethyl-dimethyl-sylilamide.

Le LiBedSA et l'ensemble de la canalisation doivent être chauffés à 150° C pour obtenir une pression partielle suffisamment élevée de ce précurseur pour le dépôt du lithium.

Le *tableau.IV.1* récapitule les conditions standards de dépôt des couches de LiPON sur substrat de silicium dans le réacteur PMM-RECR.

| <b>Conditions standards du dépôt</b>   |   |
|--|---|
| Pression limite du système   | 1 · 10 <sup>-6</sup> Torr                             |
| Pression du réacteur pendant le dépôt<br>(mesuré par jauge capacitive MKS)   | 2 · 10 <sup>-3</sup> Torr                             |
| Fréquence de la pompe<br>turbo-moléculaire   | 825 Hz  |
| Débit de O <sub>2</sub>  | 3 sccm  |
| Débit de N <sub>2</sub>  | 1.5 sccm  |
| Débit de Triméthyle Phosphite  | 1 sccm  |
| Débit de Li-N-(Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>(ici le débit ne peut être mesuré, seules<br>les pressions partielles sont mesurables) | <i>Pression partielle :</i><br>0.2mTorr à<br>0.5mTorr |

Tableau.IV. 1.

### IV.1.2. Problématiques induites par le procédé

Afin de produire un dépôt de  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$  et pour contrôler la stœchiométrie, il faut comprendre l'influence des paramètres d'élaboration qui sont le débit des gaz, la puissance microonde, la pression...

La proportion de phosphore doit être inférieure à celle du lithium. Cependant, la pression de vapeur (500 Pa à 133°C) du précurseur du Li dans la source liquide est faible en comparaison avec la pression partielle de ce produit requise dans la réacteur pour le procédé. Ceci pose un problème de transfert de matière de la source vers le réacteur qui ne permet pas d'atteindre les proportions stœchiométriques optimales du dépôt à savoir  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

D'autre part, il ne suffit pas de contrôler le mélange gazeux, il faut aussi contrôler sa répartition dans le réacteur car celle-ci a une influence sur l'homogénéité du dépôt.

La puissance injectée est aussi un facteur influençant l'élaboration de la couche.

Un grand nombre de mesures analytiques est, donc, nécessaire pour assurer un bon contrôle du procédé de déposition.

### IV.1.3. Réponse à la problématique

La capacité de la technique GD-OES à déterminer rapidement la composition élémentaire d'une couche déposée est donc très intéressante pour le contrôle et l'optimisation de ce procédé complexe. En effet, la GD-OES permettra de :

- faire des mesures sur des échantillons de compositions différentes ;
- vérifier la reproductibilité des dépôts ;
- vérifier la résolution en profondeur ;
- apporter des réponses rapides permettant l'étude et le rôle des paramètres d'élaboration.

Dans le même temps, la capacité de la GD-OES à réaliser rapidement un grand nombre de

mesures permettra de vérifier sa fiabilité, sa reproductibilité et de valider sur des témoins de référence l'exactitude des mesures quantitatives.

Remarque : vu la composition élémentaire des précurseurs on doit s'attendre à ce qu'en plus des éléments majeurs (Li, P, O, N) des éléments tels que C, Si et H soient incorporés dans le dépôt.

## IV.2. Mise au point de la méthodologie d'analyse

### IV.2.1. Optimisation des paramètres analytiques

L'optimisation de la source et des paramètres analytiques est une partie importante du travail préliminaire pour effectuer des analyses GD-OES fiables et précises. Comme nous l'avons décrit aux *Chapitres I et II*, les différents paramètres de décharge (tension, courant, pression et puissance) ont une influence directe sur les résultats analytiques<sup>6</sup>, mais ils ne peuvent pas être fixés de façon indépendante.

Les critères d'évaluation d'une analyse « valable » par décharge lumineuse sont:

- la reproductibilité des signaux pour les éléments majeurs et mineurs;
- la sensibilité, liés au taux d'émission photonique discuté au *Chapitre I*;
- la résolution en profondeur.

La forme du cratère est un facteur essentiel pour la résolution en profondeur d'une analyse de surface par GD-OES. Une bonne résolution en profondeur requiert que la base du cratère soit plate ou légèrement concave sur les bords<sup>6</sup>.

En général et pour fixer les idées :

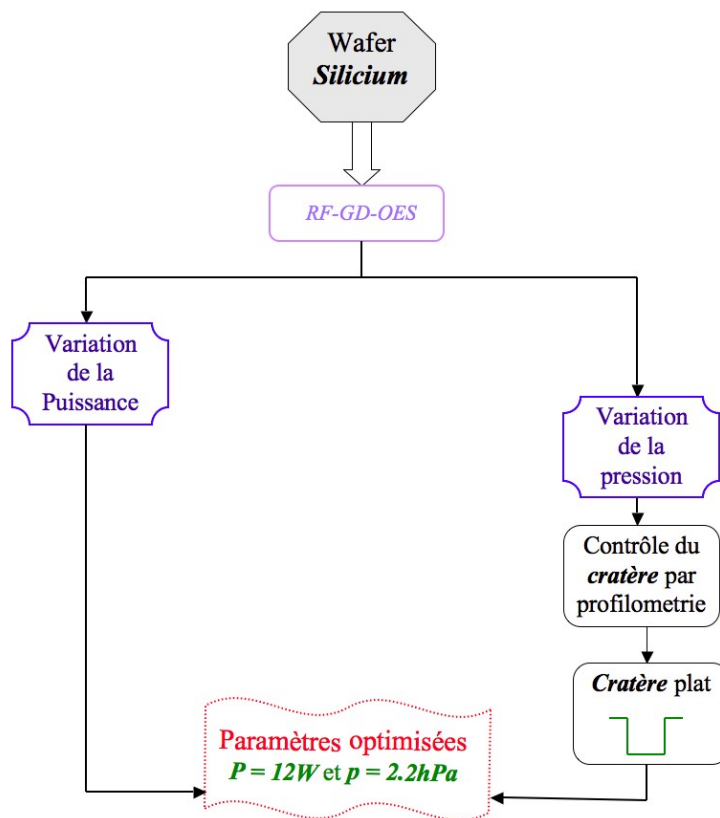
- à pression élevée (tension faible et courant fort ou impédance faible), un cratère convexe se forme. La pulvérisation est plus efficace au centre du cratère qu'aux bords ;
- à faible pression, un cratère concave se forme, c'est-à-dire que la pulvérisation est plus forte près des bords du cratère qu'en son centre.

Afin d'obtenir une base du cratère plane, il est nécessaire d'ajuster les paramètres de fonctionnement de la décharge. Pour cette étude le substrat silicium a été utilisé car sa structure monocristalline permet l'étude du cratère sans perturbation induite par la granularité d'un solide polycristallin. Après cette première optimisation de la forme du cratère, les conditions peuvent encore être affinées et adaptées au matériau analysé, par optimisation de la résolution en profondeur à l'interface.

La limite de la résolution en profondeur dépend beaucoup de la nature de l'échantillon, de sa rugosité et de la structure cristalline des couches<sup>7</sup>.

La sensibilité augmente en général avec la puissance et elle augmente avec des courants de décharges élevés. En revanche, la reproductibilité est en général meilleure aux faibles puissances, car les effets thermiques sont moindres .

Au final le protocole suivant (*figure.IV.4*) a été adopté :



*Figure.IV. 4.*

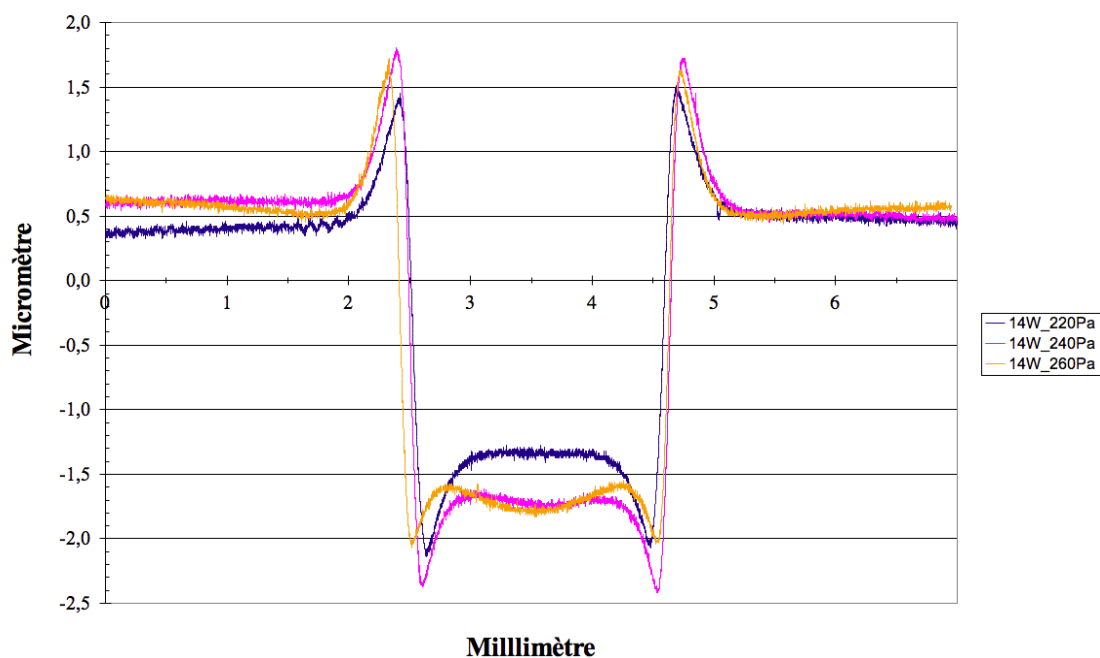
#### **IV.2.1.1. Choix des paramètres pour l'analyse des couches LiPON**

Comme nous venons de le préciser dans le protocole, le substrat de Si est mesuré par RF-GD-OES. Les mesures des profils ont été réalisées en utilisant le profilomètre mécanique « *Form Talysurf Intra* » de « *Taylor Hobson* » qui a une résolution en profondeur de 16 nm (dans

une gamme de 1mm) ou de 3 nm (dans une gamme de 0.2 mm), une résolution latérale de 0.5  $\mu\text{m}$  et un indenter conique à pointe sphérique diamant de 2  $\mu\text{m}$  de rayon.

Le *Graphique IV.1* montre l'évolution de la forme du cratère qui devient convexe en augmentant la pression. La comparaison entre les différentes allures des cratères (*Graphique.IV.1* et *Graphique.IV.13*) nous a amené à choisir les conditions suivantes :

- puissance = 12W ;
- pression = 220Pa.

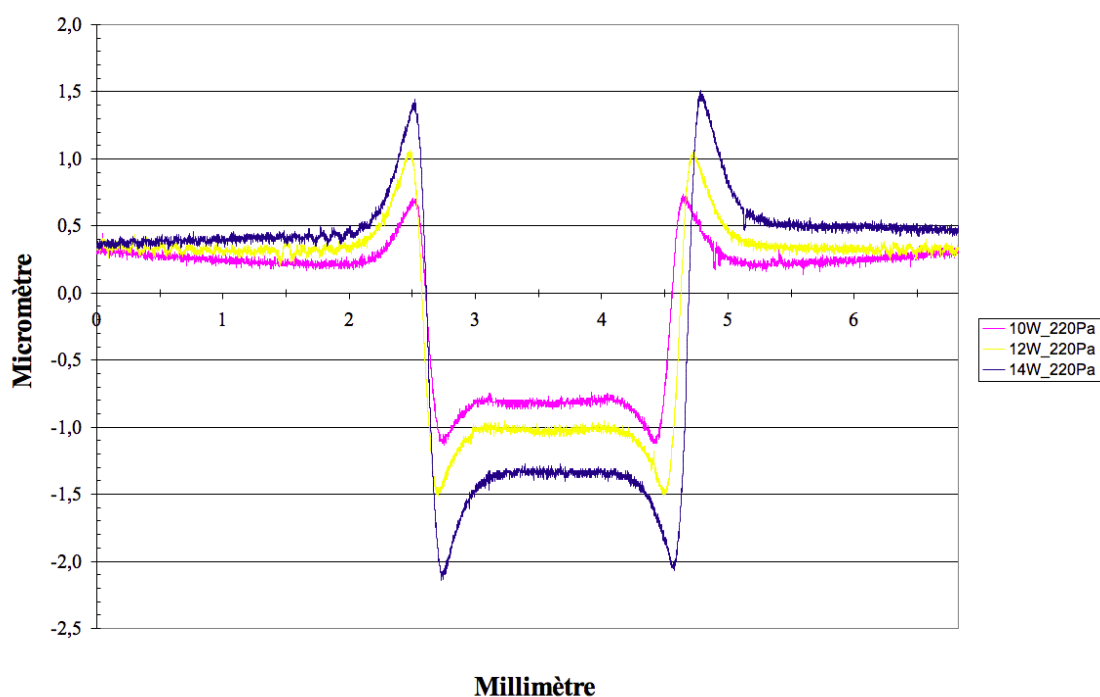


***Graphique.IV. 1. Evolution de la forme du cratère à puissance fixe et pression variable.***

Le *graphique.IV.1* montre la forme du cratère pour différentes pressions et une puissance injectée de 14 W. La pression a une influence sur la planéité du fond de cratère. La partie centrale du cratère devient plane pour une pression de 220 Pa. À plus haute pression, l'érosion est plus importante au centre du cratère. Les « dents » au bord du cratère sont dues à un phénomène de re-dépôt.

La forme du cratère semble avoir une faible influence sur la résolution en profondeur finale, car le système optique récolte, préférentiellement, les photons venant du centre de la décharge. Le tube anodique jouant le rôle d'un diaphragme, les atomes érodés au bord du cratère, proche du tube anodique ont une forte chance de se déposer sur le parois de celui-ci.

Le *graphique.IV. 2* montre l'influence de la puissance sur la forme du cratère. Non seulement la vitesse d'érosion diminue quand la puissance diminue, mais on observe aussi que la « hauteur » des « dents » est réduite (ce n'est pas un artefact). Le centre du cratère reste plan dans la gamme des puissances choisies mais une plus forte érosion (très faible cependant) au centre est observable à 10 W. Cette érosion préférentielle au centre du tube anodique indique une transition vers une décharge normale.



**Graphique.IV. 2.** Evolution de la forme du cratère à pression fixe et puissance variable.



## IV.2.2. Optimisation avec un dépôt de composition chimique connue

Après l'optimisation des paramètres d'excitation externes nous avons testé un système de multicouches comprenant un dépôt de LiPON pris en « sandwich » entre deux couches de titane, sur un substrat de silicium. L'échantillon porte le nom de « BAT 870 ».

Sa structure exacte est la suivante : Si (750 $\mu$ m) / SiO<sub>2</sub>(100nm)/ SiN(150nm) / Ti (250nm) / LiPON (500nm) / Ti (100nm).

Le « BAT870 » a été réalisé au laboratoire Liten du CEA (Grenoble) par une technique PVD; la couche LiPON est déposée par pulvérisation cathodique d'une cible de composition proche du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dopée en bore sous azote à pression partielle.

L'analyse de l'échantillon par XPS par le laboratoire Biophy Research<sup>II</sup> a fourni la composition suivante (*Tableau.IV.2*):

|                         |                          |                         |                           |           |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| <b>BAT 870</b>          | <b>Li</b>                | <b>P</b>                | <b>O</b>                  | <b>N</b>  |
| Analyse XPS (At%)       | 38.7 ± 1.4               | 13.6 ± 0.4              | 44.1 ± 0.6                | 3.4 ± 0.2 |
| Rapport Stœchiométrique | <b>Li/P</b><br>2.8 ± 0.2 | <b>O/P</b><br>3.2 ± 0.1 | <b>N/P</b><br>0.25 ± 0.01 |           |

*Tableau.IV. 2. Valeurs des concentrations de chaque élément mesurées par XPS et rapports stœchiométriques de l'échantillon « BAT870 ».*

Les incertitudes de mesures fournies par Biophy sont basées sur des incertitudes d'appareillage. Aucun calcul sur la répétabilité des mesures ni donc sur l'homogénéité du dépôt n'a été effectuée, car les mesure XPS sont longues et laborieuses.

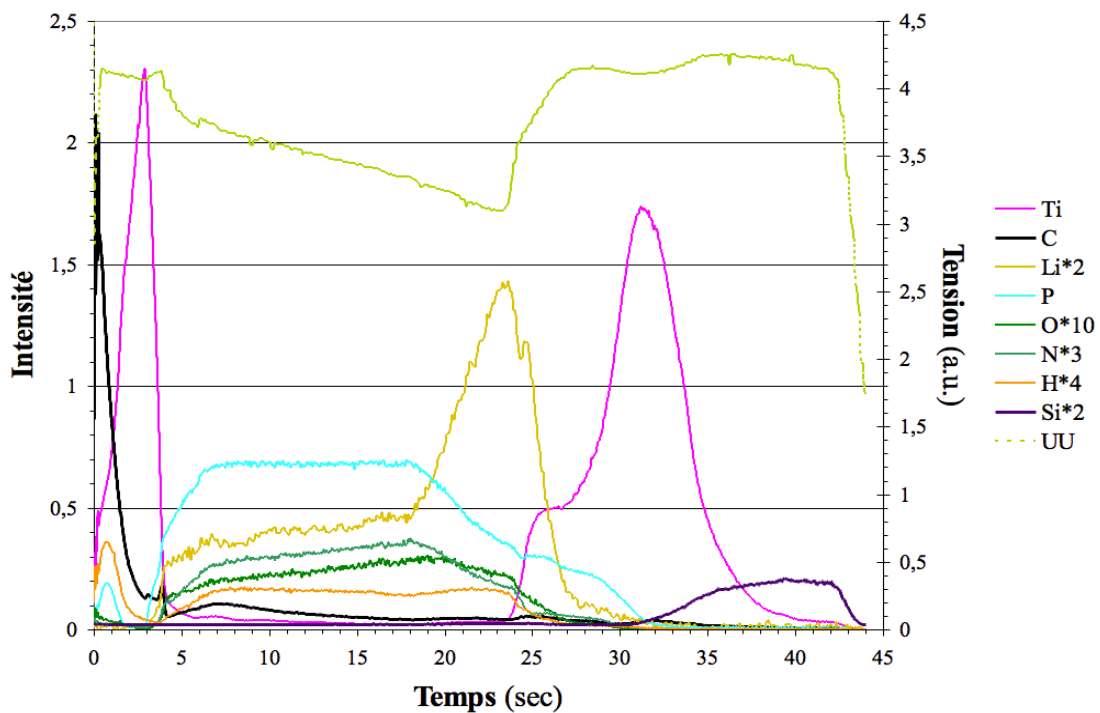
Afin de vérifier l'influence du spectromètre utilisé pour l'analyse par GD-OES, l'échantillon a été analysé sur deux spectromètres de type différent :

II Biophy Research, Actipole St. Charles – 131 Av. de l'Etoile F13719 FUVEAU, France.

- « *Spectruma, GDA 750* », à la BFH, « Berner Fachhochschule » à Bienne en Suisse, avec un diamètre d'anode de 2.5 millimètres ;
- « Horiba Jobin Yvon, *JY 5000 RF* » à « EMPA » (Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology, Thun, CH) avec un diamètre d'anode de 2 millimètres.

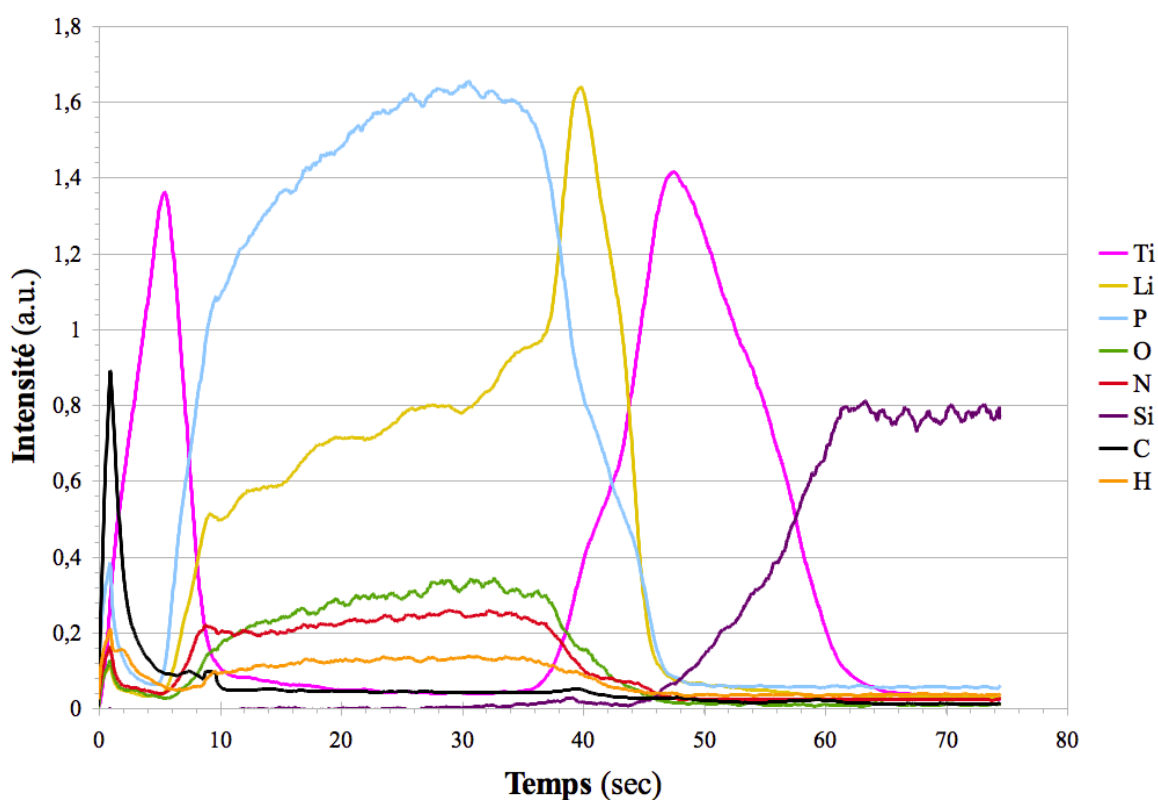
Dans le deux cas, le système multicouches a été analysé en mode d'excitation radio fréquence.

Les résultats des analyses sont présentés sur le *graphique.IV.3* pour l'analyse par GDA 750 et sur le *graphique.IV.4* pour l'analyse par *JY 5000 RF*. La différence de pression d'argon employée s'explique par les différents modes de mesure dans les deux instruments commerciaux. La puissance RF délivrée par générateur était de 12 W pour l'analyse par GDA 750. Le spectromètre *JY 5000 RF* permet une injection de la puissance en mode pulsée (diminution de la vitesse d'érosion). Pour cette analyse, une puissance de 50 W avec un rapport cyclique de 0.125 % a été utilisée. Comme mentionné précédemment, le diamètre du tube anodique des deux sources est légèrement différent: 2 mm pour le *JY 5000 RF* et 2.5 mm pour le *GDA 750*.



**Graphique.IV. 3.** Analyse qualitative à température ambiante en RF (BFH); conditions de travail: 12W, 220Pa et diamètre de l'anode : 2,5mm.

Comme on peut voir dans le *graphique.IV.3*, la tension d'alimentation RF (UU) varie au cours de l'analyse. Lors de l'érosion des couches métalliques du Ti, elle a une valeur d'environ 800 V (la tension sur le graphique est en unités arbitraires et son symbole est UU). La tension atteint 620 V à la fin de la couche LiPON, pour remonter à 800 V lors de l'érosion de la deuxième couche de titane. Cette variation de la tension et, par conséquent, de l'impédance ( $Z = P/ V^2$ ) indique une forte variation du taux d'émission d'électrons secondaires. Gamma est relativement fort pour la couche LiPON, typique pour un oxyde.

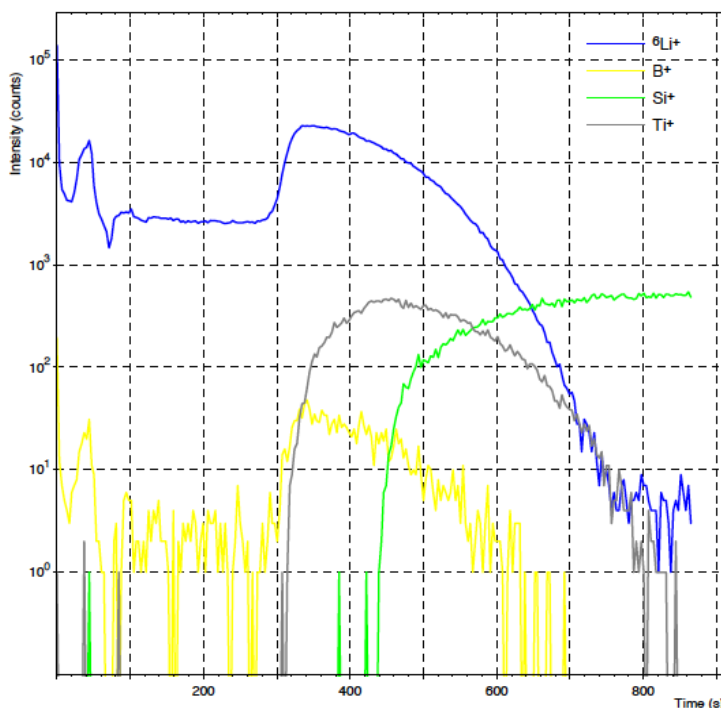


**Graphique.IV. 4.** Analyse qualitative à température ambiante en RF pulsée (EMPA); conditions de travail: 50W, 460Pa, rapport cyclique: 1kHz, fréquence: 0.125Hz et diamètre de l'anode : 2mm.

Malgré les différences dans le mode opératoire, le résultat d'analyse est sensiblement le même dans les deux cas. Le dépôt de LiPON est clairement visible entre les deux couches de titane. L'ensemble des éléments constituant le dépôt LiPON est visible. En revanche, le dépôt de LiPON ne semble pas homogène. Les résultats des deux instruments en RF continue (*GDA 750*), (*Graphique.IV. 3*), et en RF pulsée (*JY 5000 RF*), (*Graphique.IV. 4*), montrent un pic (ou accumulation) du lithium au fond de la couche LiPON.

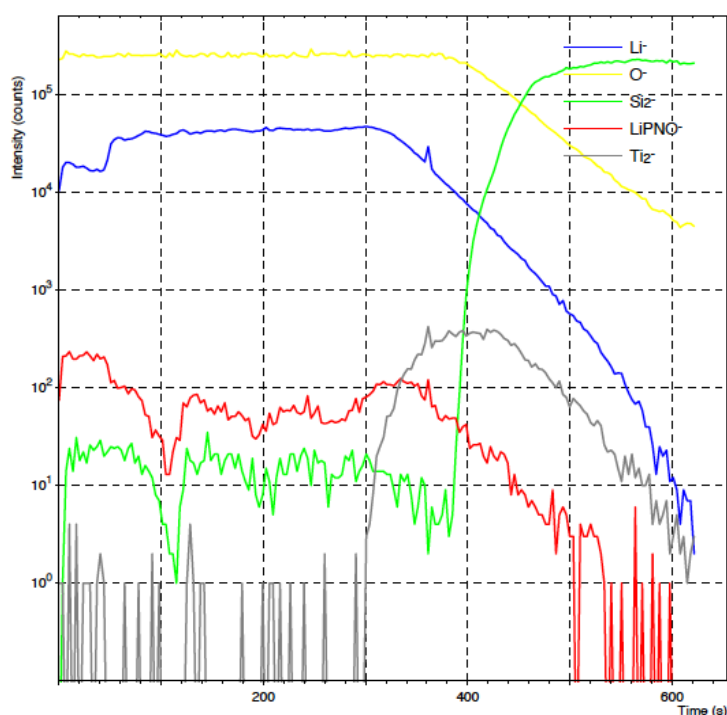
L'analyse du même dépôt, par analyse ToF-SIMS, sans couche extérieur de Ti, montre sensiblement le même résultat.

*Graphique.IV.5* et le *Graphique.IV.6* montrent les analyses à température ambiante respectivement des ions positifs et négatifs pour l'échantillon « BAT 870 »:



***Graphique.IV. 5:*** *Analyse ToF-SIMS du « BAT870 », à Température Ambiante, (ions positifs).*

Les profils des ions positifs (lithium et bore) montrent, comme dans le cas de la GD-OES, un enrichissement vers la fin du dépôt.



**Graphique.IV. 6:** Analyse ToF-SIMS du « BAT870 », à Température Ambiante, (ions négatifs).

L'analyse du même échantillon, mais en observant les ions secondaires négatifs (Graphique.IV. 6), montre un résultat différent. Les ions négatifs, liés au lithium,  $\text{Li}^-$  ne montrent pas d'accumulation vers la fin du dépôt.

L'augmentation du signal, observé par ToF-SIMS en mode ions positifs, n'est donc peut être pas liée à une inhomogénéité du dépôt, mais au mode d'analyse et est peut être un artefact lié à la tension d'extraction des ions.

Cet artefact peut être expliqué comme un effet de la mobilité et/ou de la migration des ions lithium, ce qui semble normal pour des couches censées avoir une bonne conductivité ionique.

Les ions migrent sous l'effet du bombardement par le faisceau d'ions primaires (2 kV) et/ou par la tension d'extraction des ions secondaires ( $\pm 2\text{kV}$ ), dans le cas du ToF-SIMS.

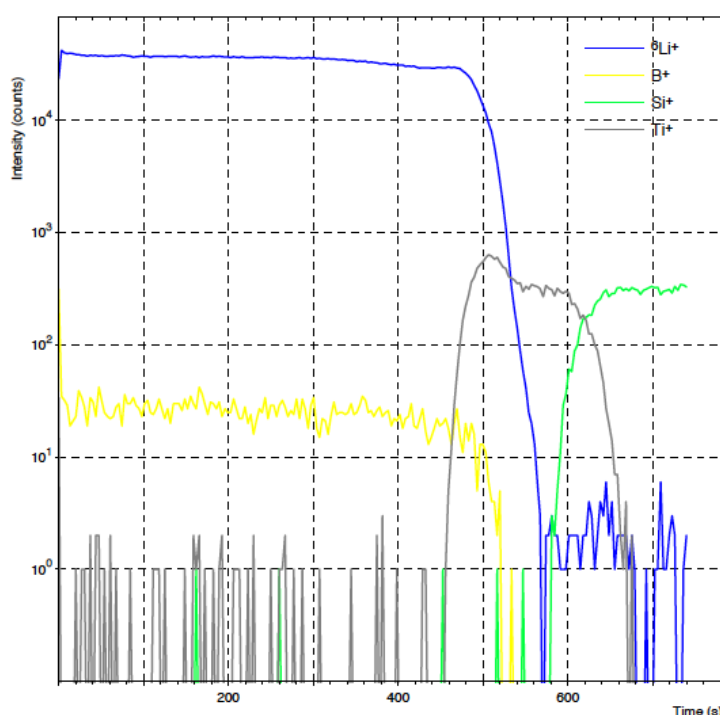
Dans le cas de la GD les origines sont similaires: le bombardement par ions positifs et la présence de la tension d'auto-polarisation.

### IV.2.2.1. Mesures à basse température

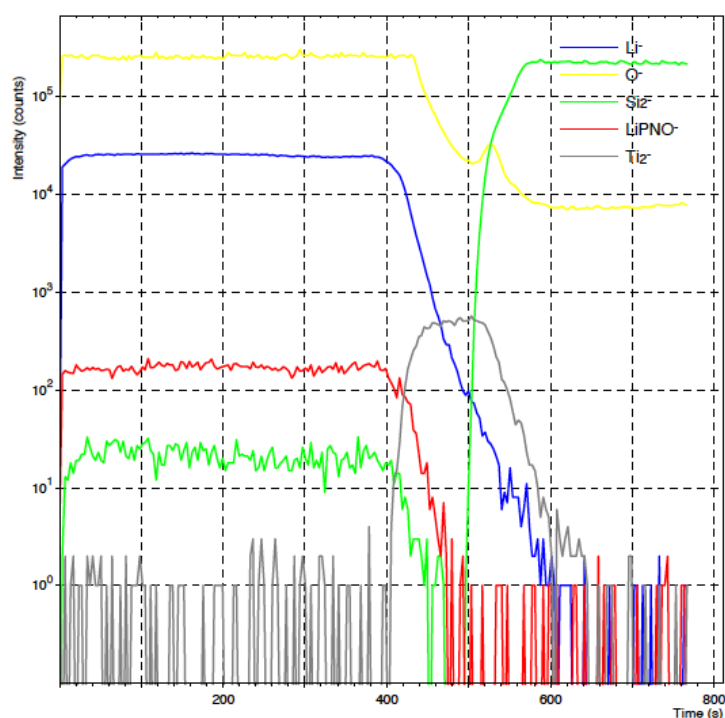
Afin de s'affranchir de cet artefact, une solution est de bloquer la diffusion par un effet cryogénique. Il s'agit donc de refroidir les échantillons en leur imposant une contrainte thermique:

- pour le ToF-SIMS, un « doigt » froid refroidi à l'azote liquide plaqué contre l'échantillon;
- pour le GD-OES, un adaptateur cryogénique (réservoir) plaqué contre l'échantillon (*Figure.IV.5*).

Le *Graphique.IV.7* et le *Graphique.IV.8* montrent les analyses ToF-SIMS à température cryogénique.



**Graphique.IV. 7.** Analyse ToF-SIMS du « BAT870 », à Température Cryogénique, (ions positifs).

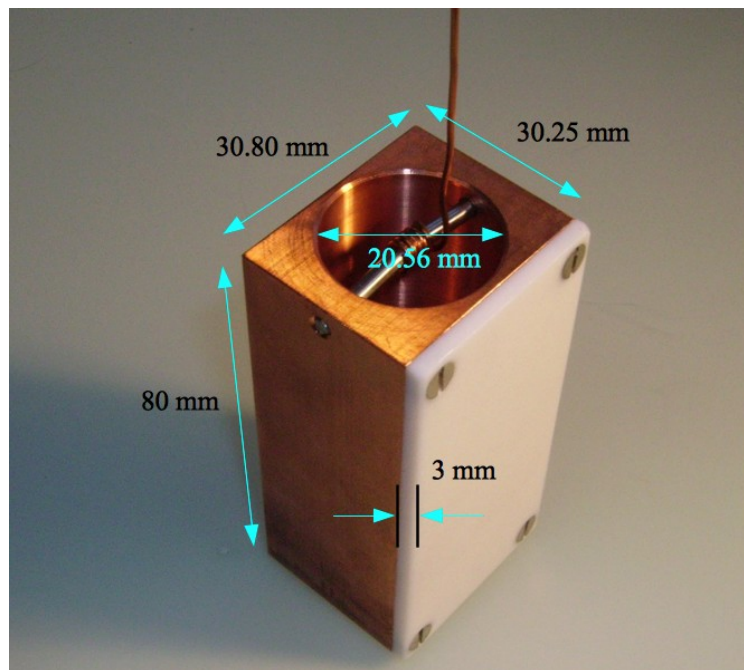


**Graphique.IV. 8.** Analyse ToF-SIMS du « BAT870 », à Température Cryogénique, (ions négatifs).

À température cryogénique de l'azote liquide ( $\sim -150^{\circ}\text{C}$ ), les analyses effectuées par « Biophy Research » montrent que les profils de la couche LiPON ne présentent pas d'instabilité tant pour les ions positifs que négatifs. On obtient donc une bonne résolution en profondeur et la température choisie semble suffisamment basse pour bloquer ou ralentir la diffusion des ions lithium durant la mesure.

À cette température la mobilité des ions est suffisamment réduite pour permettre une analyse correcte sans perturbation du profil par la migration induite.



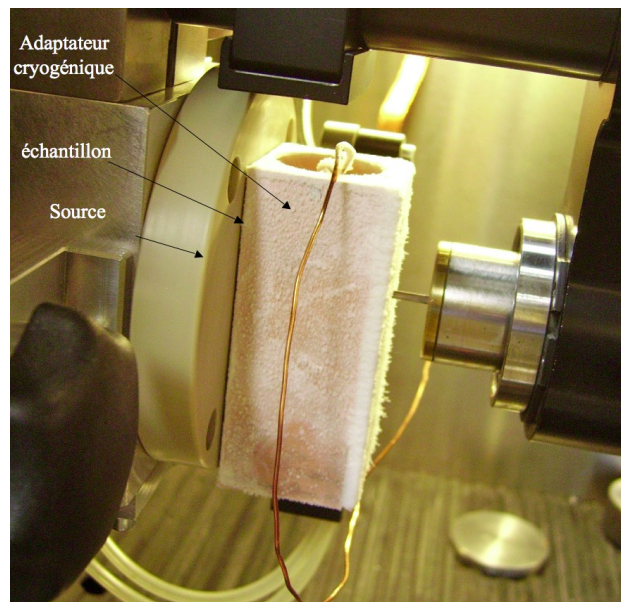


**Figure.IV. 5.**  
*Photo de l'adaptateur cryogénique en cuivre.*

Afin de permettre de même une analyse par GD non perturbée par la migration des ions, nous avons donc conçu et fait usiner un bloc en cuivre dont on peut voir les dimensions en *figure.IV.5*. Le choix du cuivre est lié au fait qu'il est un bon conducteur thermique. Le bloc est isolé du châssis de l'instrument par une plaque de Teflon®. Comme l'image le montre, le bloc est creux et peut être rempli facilement d'azote liquide pour le refroidir. Il est en plus équipé d'une sonde de température (thermocouple type K, nickel-platine) afin de mesurer la température juste à côté de l'échantillon.

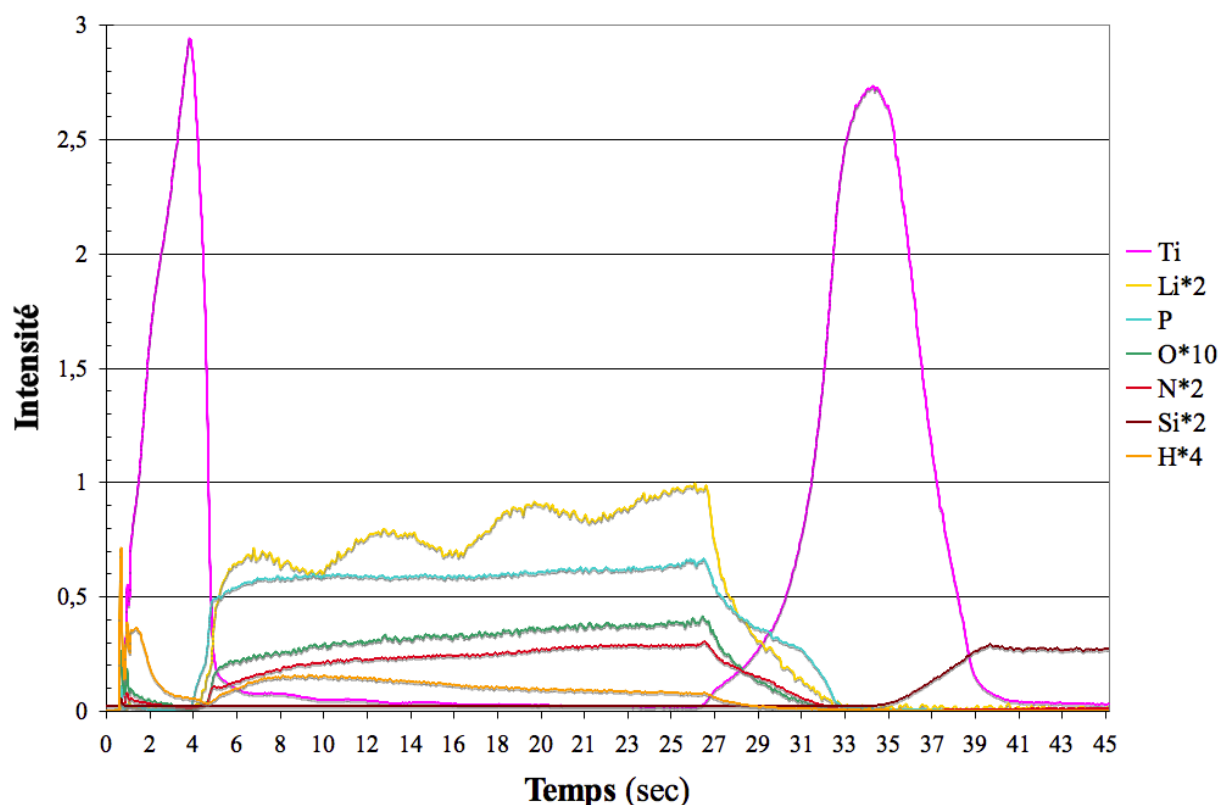
Lors de l'analyse, l'adaptateur cryogénique est placé à l'arrière de l'échantillon et rempli d'azote liquide. On attend environ une minute afin de refroidir l'échantillon en dessous de  $-50^{\circ}\text{C}$  et on lance la mesure.

La *figure.IV.6* montre le montage à l'intérieur de la GD-OES.



**Figure.IV. 6.** Montage de l'adaptateur cryogénique dans la chambre de mesure.

Le *Graphique.IV. 9*, montre le résultat de l'analyse qualitative du « BAT870 » à température cryogénique en utilisant le dispositif décrit *figure.IV. 6* sur le système GD-OES Spectruma de la BFH.

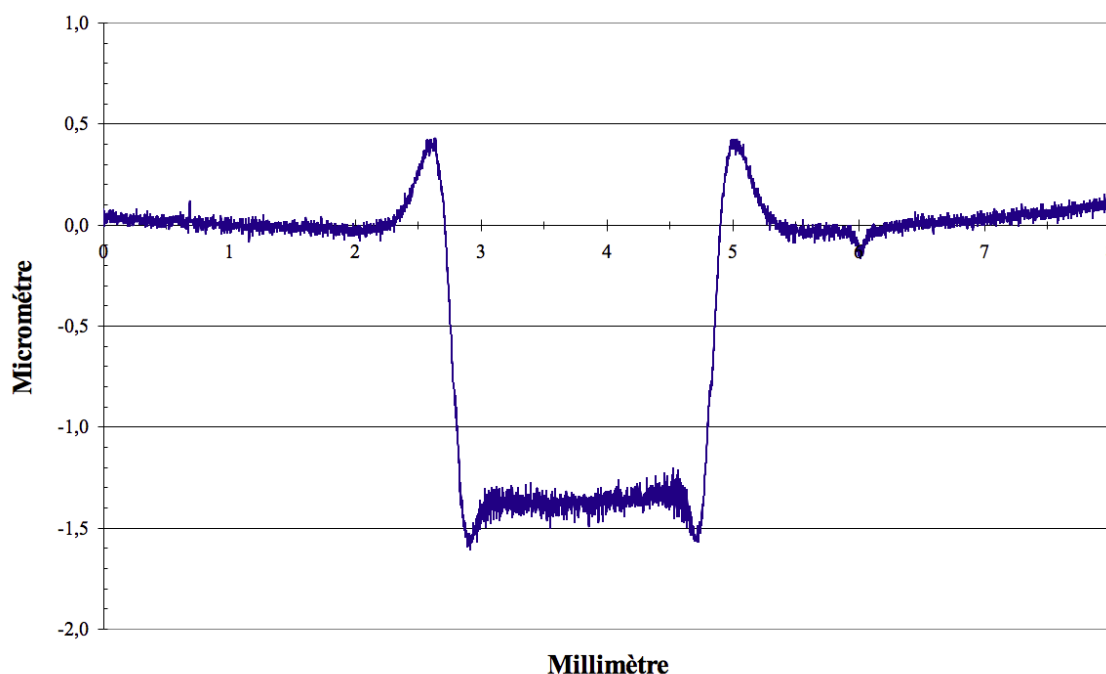


**Graphique.IV. 9.** Analyse qualitative à température cryogénique en RF;  
Conditions de travail: 12W, 220Pa et taille de l'anode de 2mm.

A partir de ce graphique, on voit bien la couche de LiPON entre 5 et 27 secondes. Les profils d'intensité des éléments du LiPON suivent la même forme générale; la couche semble homogène. Les ondulations du profil du Li dans la couche LiPON sont dues à un effet d'interférence optique<sup>8,9</sup> entre photons réfléchis à la surface de la couche de LiPON et à l'interface entre le LiPON et le titane<sup>10</sup>. Le fait de baisser fortement la température a permis de réduire la mobilité des ions lithium à tel point qu'ils ne migrent plus, sous l'effet du champ électrique, vers le substrat.

La résolution en profondeur des analyses ToF-SIMS était détériorée par la rugosité du fond de cratère lors de l'analyse à température ambiante. Une telle influence de la température sur l'érosion n'a pas été constatée pour les analyses par GD (*Graphique.IV.10*).

En fait, en GD-OES, nous n'avons pas observé de différence de rugosité. La forme du cratère a toujours eu sensiblement le même aspect, que soit à température ambiante ou à température cryogénique.



**Graphique.IV. 10.** *Profil du cratère de l'échantillon « BAT870 » à température ambiante. Conditions de travail: 14W, 220Pa et diamètre de l'anode: 2.5mm*

Une superposition des intensités lumineuses, enregistrées lors des analyses successives, montre une bonne reproductibilité. Les écarts types calculés à partir des intensités intégrales des  $N$  mesures, sont dans l'ordre de grandeur du pour-cent, comparable aux estimations des incertitudes instrumentales de l'XPS. Dans le cas de l'analyse par GD-OES, les incertitudes reflètent aussi l'homogénéité du dépôt, car les analyses ont été effectuées à différentes positions sur

l'échantillon.

Une comparaison des résultats obtenus avec des échantillons refroidis par rapport aux mesures faites à température ambiante montre une augmentation de l'écart type des éléments constituant de l'air. Cette dégradation de la reproductibilité est probablement due à un problème d'étanchéité de la source avec un joint torique refroidi.

Nous allons donc nous focaliser sur les analyses à température ambiante, en indiquant les différences par rapport aux analyses à basse température. Nous recherchons en parallèle un joint torique compatible avec les basses températures pour les mesures dédiées au support analytique.

#### **IV.2.2.2. Impédance du LiPON**

Le *graphique.IV.3* montre aussi l'évolution de la tension d'excitation RF au cours de l'érosion du système multicouches. L'analyse a été faite avec une pression fixe et une puissance délivrée par le générateur fixe. Dans ces conditions une baisse de la tension d'excitation correspond à une baisse de l'impédance. On peut noter clairement sur le *graphique.IV.3*, que la tension est plus basse lors de l'érosion du dépôt de LiPON que lors de l'érosion du titane ou encore du substrat de Si. Ceci indique que l'impédance de la source avec une cathode en LiPON est relativement faible et le taux d'émission d'électrons secondaires de ce matériau, doit donc être fort (en comparaison avec le Ti et le Si).

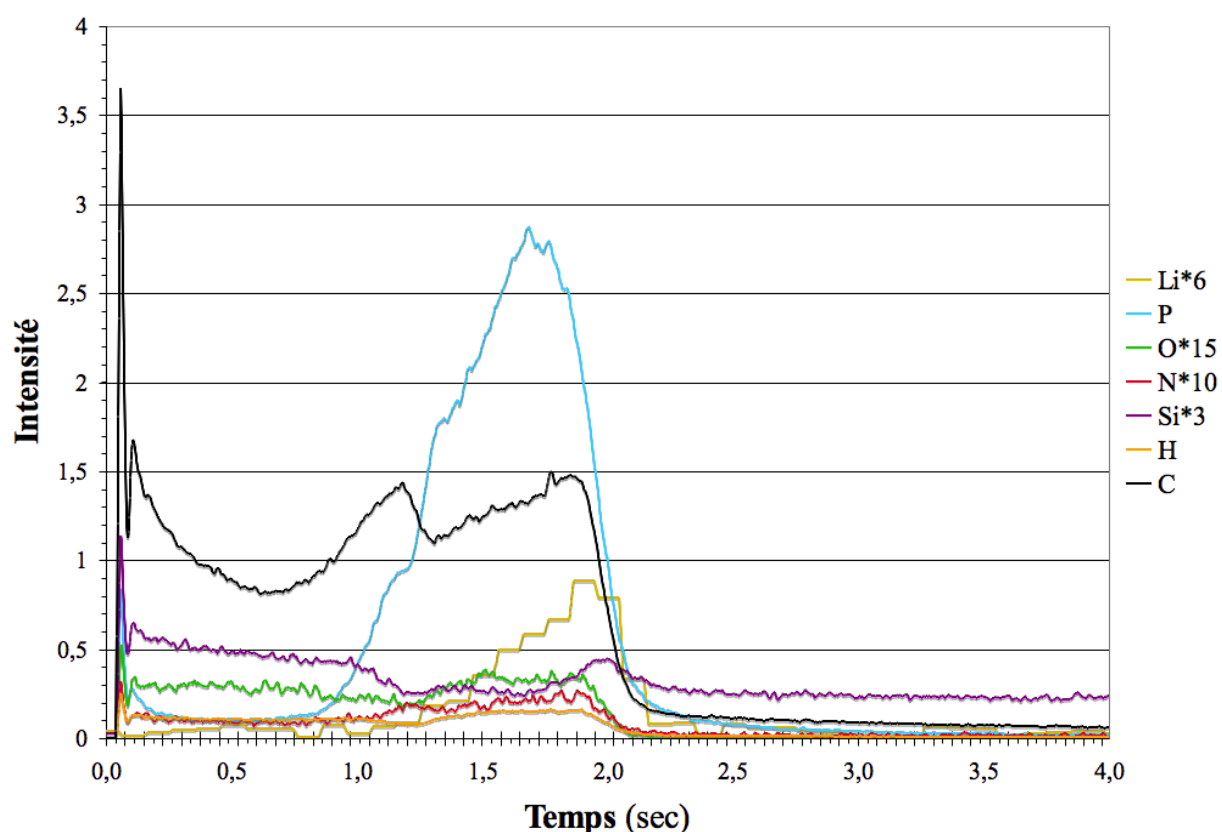
### IV.3. Analyse du LiPON déposées par PECVD

Le groupe MPP, au sein du laboratoire Laplace, a élaboré par le procédé RCER-PECVD des couches de LiPON de différentes épaisseurs (18nm ÷ 130nm) sur un substrat de silicium.

Les analyses présentées par la suite ont été réalisées à température ambiante, car la migration des ions Li conduit seulement à un léger décalage du pic de Li observé, juste avant le substrat.

Le *graphique.IV.11* montre l'analyse réalisée à température ambiante de l'échantillon (de la série « S8 ») « B3 » avec une couche de LiPON d'épaisseur 130 nm.

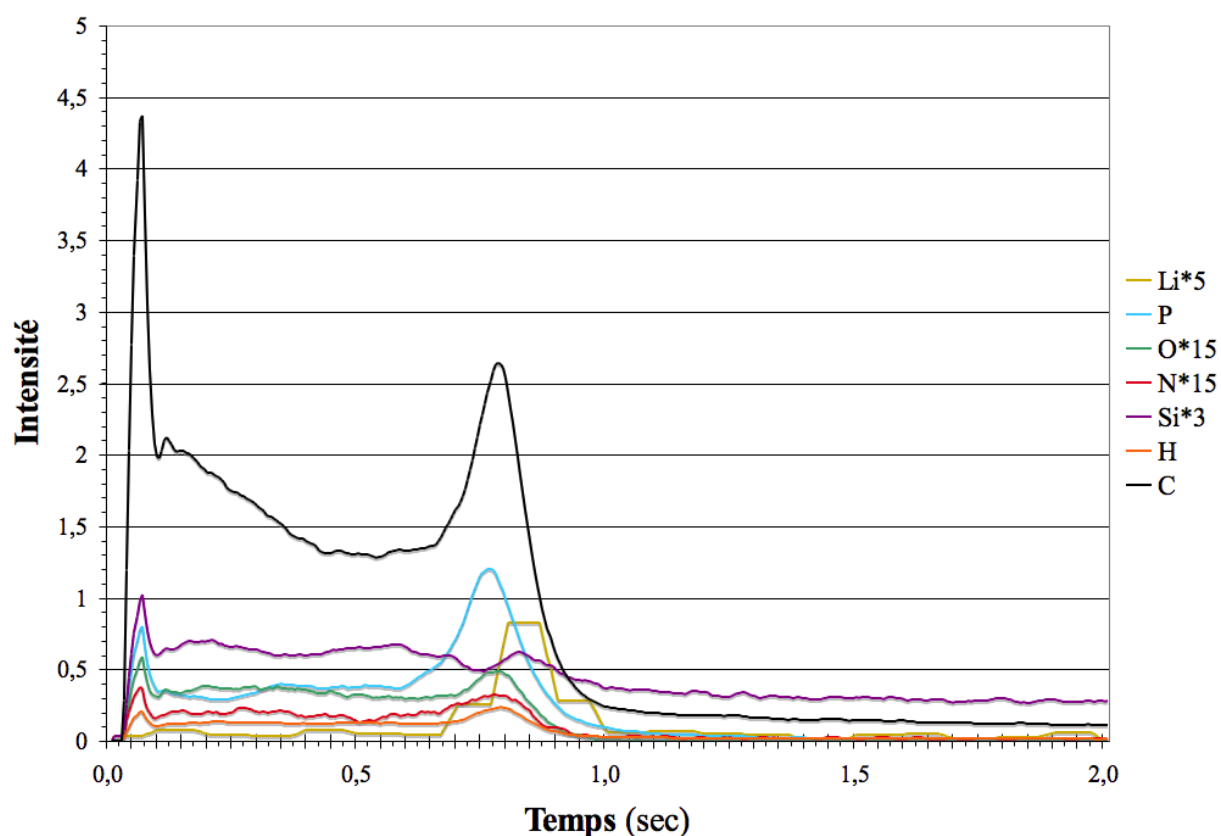
Entre 0 et 2.1 secondes, on distingue bien le dépôt. Après trois secondes d'érosion le substrat est atteint. Dans le dépôt on distingue deux phases. Lors des premières seconde d'érosion, le spectromètre détecte principalement les éléments C, Si, et O. Le carbone et le silicium sont des constituants des précurseurs, l'oxygène est ajouté sous forme de gaz lors du dépôt. C'est seulement après l'érosion de cette couche externe que les éléments P et Li sont détectés. Nous pouvons alors conclure que, Lithium et Phosphore sont déposés seulement pendant la première phase du dépôt. Une comparaison des intensités relatives de Li/P entre le « BAT 870 » et le dépôt par PMM-RCER indique que la quantité de lithium semble trop faible. Ensuite seuls les éléments non-désirés sont déposés. Il faut aussi noter que les éléments Si et C semblent être intégrés dans le dépôt dès les premiers instants.



**Graphique.IV. 11.** Analyse qualitative de l'échantillon série « S8 » B3 à température ambiante.

La baisse du signal de silicium après l'érosion du dépôt, lors de l'érosion du support en silicium pur peut paraître étonnante. Elle est explicable simplement car liée à la faible vitesse d'érosion du silicium monocristallin, ce qui permet de transférer seulement une petite quantité de Si dans le plasma par unité de temps, conduisant ainsi à une baisse du signal observé.

Le *Graphique.IV.12* présente l'analyse qualitative de l'échantillon « B6 » de la même série « S8 ». Cette fois l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 38 nm.



**Graphique.IV. 12.** Analyse qualitative de l'échantillon série « S8 », B6 à température ambiante.

L'analyse de l'échantillon « S8 » B6 est semblable à celle du « S8 » B3. Le dépôt étant plus mince, la durée totale de l'érosion est plus faible. La quantité de carbone intégré dans la couche semble être encore plus forte. Le léger décalage du pic de Li par rapport au P et O correspond à l'artefact signalé dû à la mobilité des ions (il disparaît lors de l'analyse à basse température - non montrée ici). Ce décalage est néanmoins intéressant, car il indique que la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  dans ce dépôt qui est loin d'un LiPON stœchiométrique, n'est pas nulle.

Nous avons mesuré plusieurs fois ce même échantillon de cette série, mais il a été difficile de retrouver des résultats identiques dû soit à un problème d'homogénéité de la couche LiPON, soit à un problème de mesure.



## IV.4. Quantification des mesures GD-OES

### IV.4.1. Étalonnage

Comme expliqué dans le *Chapitre I*, l'obtention d'une quantification de chaque élément exprimé en pourcentage massique nécessite un étalonnage de la GD-OES en tant que technique comparative.

La procédure de quantification complète de la GD-OES, nécessite « un certain » temps. Afin de pouvoir comparer les différents dépôts de LiPON entre eux, nous avons effectué une quantification simplifiée, en faisant plusieurs approximations.

- Les concentrations des éléments à déterminer sont élevées. Les intensités sont donc bien au-dessus du fond spectral faible en GD-OES. Nous avons donc négligé le fond spectral.
- Nous avons fait l'approximation d'une réponse linéaire de la GD, négligeant ainsi les éventuels effets d'auto-absorption. Cette approximation est classique.
- Nous avons enfin négligé l'influence de la densité massique des différentes couches.

Ces approximations sont justifiées dans la mesure où nous cherchons surtout à déterminer la composition du dépôt LiPON. À ce stade de l'étude nous ne cherchons pas – encore- à déterminer la composition des interfaces avec précision.

Pour la « quantification simplifiée », nous avons donc considéré que l'intensité «  $I_j$  » enregistrée pour l'élément «  $j$  » est proportionnelle ( $K_j =$  constante de proportionnalité) à la quantité érodée «  $c_j \cdot q$  » :

$$I_j = K_j \cdot c_j \cdot q \quad \text{Equation.IV. 2}$$

Pour un échantillon multicouche, tel que le « BAT 870 » nous pouvons alors écrire :

$$\int c_j dx = K_j \int I_j dt \quad \text{Equation.IV. 3}$$

avec «  $c_j$  » : concentration de l'élément «  $j$  », «  $K_j$  » : constante de proportionnalité et «  $I_j$  » :

intensité de l'élément «  $j$  ».

L'intégrale de droite est donnée par la composition des couches du système de référence. Par exemple, pour le Ti dans le « BAT 870 » cette intégrale vaut alors  $(100 \text{ nm} + 250 \text{ nm}) \cdot 100 \%$ , car cet échantillon possède deux couches de titane (100 %) d'une épaisseur de 100 nm et 250 nm, respectivement.

Pour calculer la concentration (en pour cent) d'un échantillon inconnu, il faut alors appliquer la formule suivante :

$$c_j = \frac{K_j \cdot I_j}{\sum_j K_j \cdot I_j} \cdot 100 \quad \text{Equation.IV. 4}$$

et la profondeur érodée «  $dx$  » par intervalle de temps «  $dt$  » est égale :

$$dx = \sum_j (K_j \cdot I_j) dt / 100 \quad \text{Equation.IV. 5}$$

Cette approche simple permet d' « afficher » les résultats sous la forme de profils de concentration et comparer les différents dépôt entre eux.

### IV.4.1.1. Échantillons choisis pour l'étalonnage

Nous avons préparé une liste d'échantillons qui peuvent être utilisés pour l'étalonnage. Elle comprend des matériaux multicouches connus et des matériaux de référence CRM's (Certified Reference Materials)<sup>III</sup> avec des concentrations basses et hautes pour les éléments d'intérêt majeur (Li, P, O, N, Si, C, Ti, Co) ou ceux qui ont besoin d'être contrôlés (C, Si, H,...). Toutefois pour ce travail l'hydrogène restera « qualitatif » car il n'est pas facile de le quantifier et les CRM manquent ; (voir *tableau.IV.3*).

| <i>Nom</i> | <i>Composition</i>                        | <i>Source</i> | <i>Caractérisé par</i> |
|------------|---|---------------|------------------------|
| BAT 870    | LiPON                                     | CEA           | BioPhy                 |
| BAT 1270   | LiPON                                     | CEA           | BioPhy                 |
| LiCO       | LiCo <sub>2</sub>                         | CEA           | BioPhy                 |
| Aluminium  | Al (Li 3%)                                | HJY           | SUS                    |
| AS121      | Al pure                                   | EMPA          | Alu Suisse             |
| CuP        | Cu (P 9%)                                 | BFH           | Spectruma              |
| Wafer      | Silicium pur                              | BFH           | Spectruma              |
| CE 650     | Al(38%),Ti (22%),<br>O <sub>2</sub> (34%) | BFH           | KIMAB                  |
| JK 37      | Inox (7% N)                               | BFH           | KIMAB                  |
| BS4001     | Ti pure                                   | EMPA          | CRM                    |

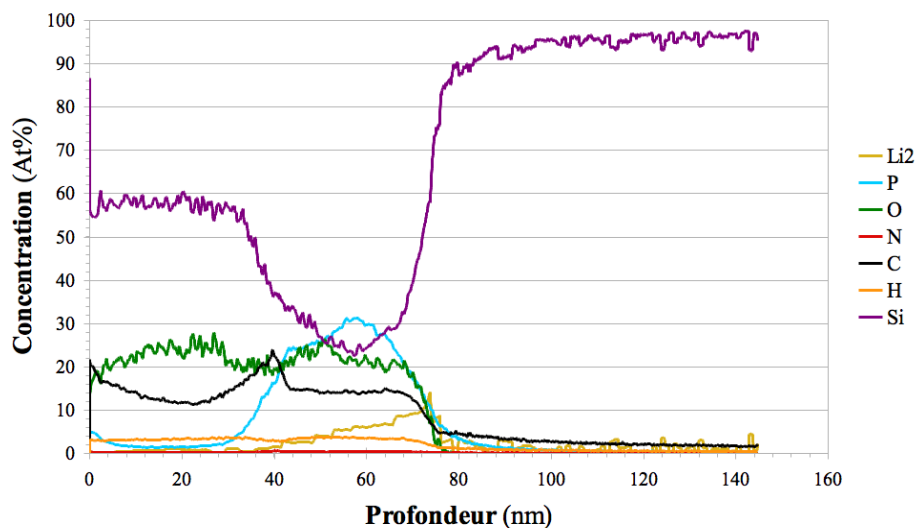
*Tableau.IV. 3.*

---

III Voir *Annexe A.III*.

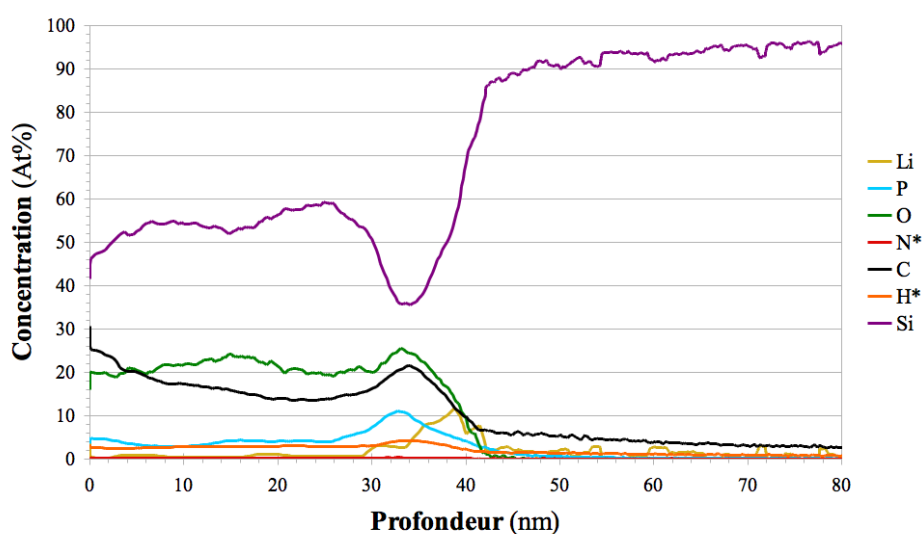
## IV.4.2. Résultats de quantification

Le *graphique* suivant (IV.13) montre la composition élémentaire de l'échantillon « B3 » de la série « S8 ».



*Graphique.IV. 13.*

et le *graphique.IV.14* le résultat de la quantification simplifiée du « B6 » de la même série.



*Graphique.IV. 14.*

Les deux exemples de résultats quantifiés confirment la première analyse faite pour les résultats qualitatifs. Le dépôt montre deux zones: le phosphore et le lithium sont déposés seulement au début du procédé. Les derniers 20 nm se composent essentiellement de silicium et de carbone. La forte teneur en carbone indique que la quantité d'oxygène apporté dans le mélange gazeux n'est pas suffisamment élevée pour permettre une gravure complète des éléments carbonés.

Sans donner trop d'importance à la valeur exacte de l'épaisseur du dépôt, nous constatons que le rapport d'épaisseur est de 2 (mesure GD-OES sur *graphique.IV.13 et .14*) au lieu de 3.4 comme prévue sur la base de la détermination par profilomètre mécanique à stylet.

## Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, a été présentée la procédure mise en œuvre pour caractériser analytiquement les dépôts de LiPON en tant que matériau organo-métallique de nouvelle génération utilisé pour la fabrication de micro-batteries « tout-solide ».

Le procédé permettant de produire de dépôts de  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$  en utilisant le dispositif expérimental de dépôt de couches minces PMM - RCER, au LaPlaCe, a été décrit.

À ce stade, les analyses GD-OES sont très utiles pour déterminer rapidement la composition élémentaire d'une couche déposée et, par conséquent, optimiser le procédé.

Dans un premier temps, nous avons mis à point les paramètres de fonctionnement de la source GD-OES - tension, courant, pression et puissance – afin d'obtenir la reproductibilité de signaux, la sensibilité et la résolution en profondeur. Après un étude approfondi de la forme du cratère en fonction des paramètres pression et puissance, nous avons défini les conditions de mesure (pression = 220 Pa et puissance = 12W).

Un système multicouches, comprenant un dépôt de LiPON de composition chimique connue, « BAT 870 », a été analysé qualitativement par ToF-SIMS et par GD-OES. Les analyses ont été réalisées avec deux spectromètres de type différent qui ont montré des résultats similaires. Ainsi une accumulation du lithium au fond de la couche LiPON a été mise en évidence. L'analyse ToF-SIMS montre sensiblement le même résultat notamment dans le cas de l'analyse des ions positifs.

Dans le but s'affranchir de cet artefact, nous avons décidé de bloquer la diffusion des ions Li en refroidissant l'échantillon à température cryogénique (azote liquide). Ceci a été possible grâce à un adaptateur creux en cuivre placé à l'arrière de l'échantillon. Ainsi, nous avons obtenu des profils d'intensité des éléments du LiPON qui suivent la même allure générale et sans artefact tant en GD-OES qu'en ToF-SIMS (avec « doigt froid »).

À partir de l'analyse à température ambiante du « BAT 870 », nous avons déduit que la couche de LiPON a une impédance faible et donc un  $\gamma$  élevé.

Les couches « LiPON », de différentes épaisseurs, fabriquées par technique RCER-PECVD, ont

été analysées qualitativement et quantitativement. L'analyse qualitative à température ambiante fait bien apparaître la nature des dépôts.

En ce qui concerne la quantification des ces dépôts, nous avons effectué un étalonnage avec des échantillons constitués des matériaux multicouches connus et de matériaux de référence présentant des concentrations faibles ou élevées des éléments d'intérêt majeur. En général, la procédure de quantification complète de la GD-OES requiert du temps, mais nous avons effectué une quantification simplifiée avec un certain nombre d'approximations. Les deux résultats, montrés dans ce chapitre, confirment les résultats qualitatifs.

Ainsi, après un étude approfondi du calcul de gamma, il est apparu que ce paramètre est très difficile à mesurer. Même si la technique GD-OES est rapide et relativement simple, une mise en place d'une quantification complète reste difficile pour des matériaux complexes comme le LiPON.

## Références

- 1 Ji-Guang Zhang, Lamartine Meda, Eleston Maxie, *Exclatron Solid State*, LLC, Atlanta GA (US), Patent US 6,886,240 B2, May 3, (2005).
- 2 I. Savin, Thèse de doctorat: « *Dépôt organosilicic par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats micro structurés* », Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2008).
- 3 A. Zenasni, Thèse de doctorat: « *Couches à faibles permittivités diélectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciés. Identification et étude des paramètres contrôlant la permittivité* », Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2003).
- 4 V. K. Nidamarthy et al., « *Vapor pressure of trimethyl phosphite and triethylamine* », J. Chem. Eng. Data, **27**, 369-370, (1982).
- 5 <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121459>.
- 6 Th. Nelis et R. Payling, « *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* », RCS Analytical Spectroscopy Monographs, ch. 3, (2003).
- 7 N. Trigoulet, et al., « *Surface topography effects on glow discharge depth profiling analysis* », Surf. Interface Anal., **42**, 328-333, (2010).
- 8 V. Hoffmann, et al., « *Interference Phenomena at Transparent Layers in Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* », Applied Spectroscopy, **53**, 987-990, (1999).
- 9 S. W. Schmitt et al., « *Chemical and optical characterisation of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry* », J. anal. At. Spectrom., **26**, 822-827, (2011).
- 10 Nobory, Y. Rigaku, Inc., Japanese patent. No. JP6043100, (1994).





# Annexe A.I

## *Table des matières*

|  |            |
|--|------------|
| <i>A.I.1. Techniques concurrentes.....</i>   | <i>170</i> |
| A.I.1.1. XPS (Spectrométrie de Photo-électrons X) ou ESCA (Spectrométrie d'Electrons pour Analyses Chimiques)..... | 173        |
| A.I.1.1.1. Principe physique.....  | 173        |
| A.I.1.1.2. Informations fournies par la technique.....   | 174        |
| A.I.1.1.3. Applications.....   | 174        |
| A.I.1.2. AES (Spectrométrie d'Electrons Auger).....  | 175        |
| A.I.1.2.1. Principe physique.....  | 175        |
| A.I.1.2.2. Informations fournies par la technique.....   | 176        |
| A.I.1.2.3. Applications.....   | 176        |
| A.I.1.3. RBS (Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford).....   | 177        |
| A.I.1.3.1. Principe physique.....  | 177        |
| A.I.1.3.2. Informations fournies par la technique.....   | 177        |
| A.I.1.3.3. Applications.....   | 178        |
| A.I.1.4. SIMS<br>(Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires).....  | 179        |
| A.I.1.4.1. Principe physique.....  | 179        |
| A.I.1.4.2. Informations fournies par la technique.....   | 180        |
| A.I.1.4.3. Applications.....   | 180        |
| <i>Références.....</i>   | <i>182</i> |

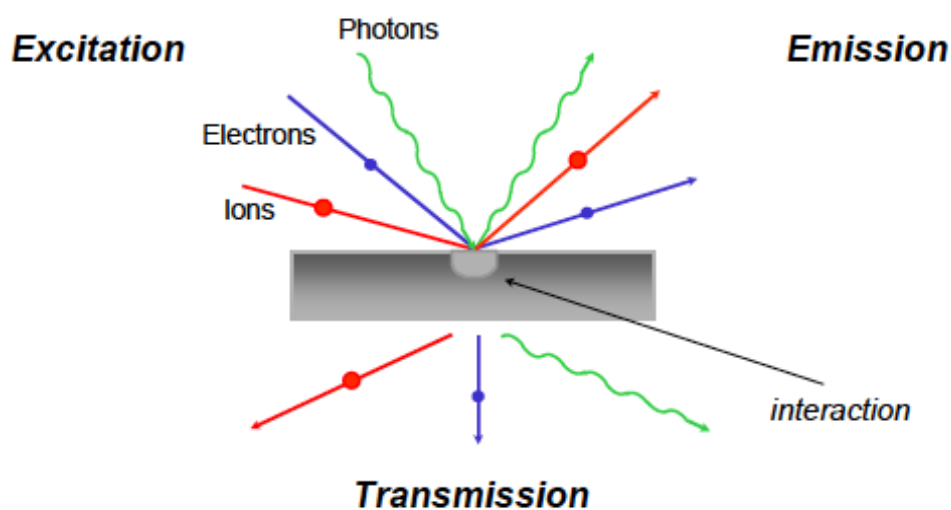
## A.I.1. Techniques concurrentes

La spectroscopie à décharge luminescente (GD-OES) est une technique d'analyse élémentaire pour les solides, conducteurs et isolants. Elle permet la mesure de la composition élémentaire d'un échantillon en fonction de la profondeur, de 1 nm à 100 µm. Cette capacité lui permet aussi de déterminer la composition en volume (« *bulk* ») d'un échantillon homogène. Pour cette application la GD-OES se trouve en concurrence directe avec les techniques d'analyse très bien implantées : l'analyse par étincelle pour les conducteurs et la XRF pour les non-conducteurs. Pour cette application les deux techniques sont devenues « les références », non parce qu'elles sont nécessairement plus performantes que la GD-OES en terme de résultats analytiques (exactitude, limite de détection), mais parce-que ces deux techniques sont plus faciles à mettre en œuvre, car elles ne nécessitent pas l'emploi des techniques de vide. Elles sont alors moins chères.

Le « zoo » des techniques d'analyse des surfaces et interfaces est très bien garni. Il existe une multitude de techniques ; chacune a ses avantages et ses limites et apporte des informations différentes ou complémentaires. Il est alors difficile de les comparer entre elles, en prenant en compte toutes les critères. Afin de mettre la GD-OES dans le contexte des « techniques d'analyse des surfaces et interfaces », nous allons proposer dans un premier temps une classification de ces techniques en fonction de la manière dont elles interagissent avec la « matière à analyser », car dans tous le cas, pour faire une analyse il faut « intervenir » sur l'échantillon.

L'interaction avec l'échantillon peut être découpée en deux phases : l'excitation et la réponse. En laissant de côté les techniques permettant la caractérisation de la topologie de la surface, nous pouvons classer cette « excitation » et « réponse » en trois catégories, par :

- ✦ atome (neutre ou ionisé) ;
- ✦ électron ;
- ✦ photon.



*Figure.A.I.1. Classification des interactions.*

La *Figure.A.I.1* montre les différents types d'interactions possibles. Si on envoie un faisceau d'électrons sur un échantillon et, on détecte l'électron sortant, on peut, par exemple, mettre en œuvre les différents types des microscopes électroniques à balayage, classique ou en transmission, ou encore réaliser un spectromètre à électrons Auger. Avec un faisceau d'ions on peut fabriquer un SIMS en observant les ions éjectés de la surface de l'échantillon, ou un RBS en observant les ions rétro-diffusés. Toutes les combinaisons sont permises et beaucoup sont réalisées dans des instruments commerciaux.

| <i>Réponse</i>    | <i>Photon</i>         | <i>Atome</i>                         | <i>Électron</i> |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|
| <i>Excitation</i> |                       |                                      |                 |
| <i>Photon</i>     | Ellipsométrie<br>FTIR | LA-MS                                | XPS             |
| <i>Atome</i>      | GDOES                 | SIMS/ SNMS<br>RBS<br>GD-MS<br>GD-OES | « gamma »       |
| <i>Électron</i>   | EDX                   |                                      | MEB<br>Auger    |

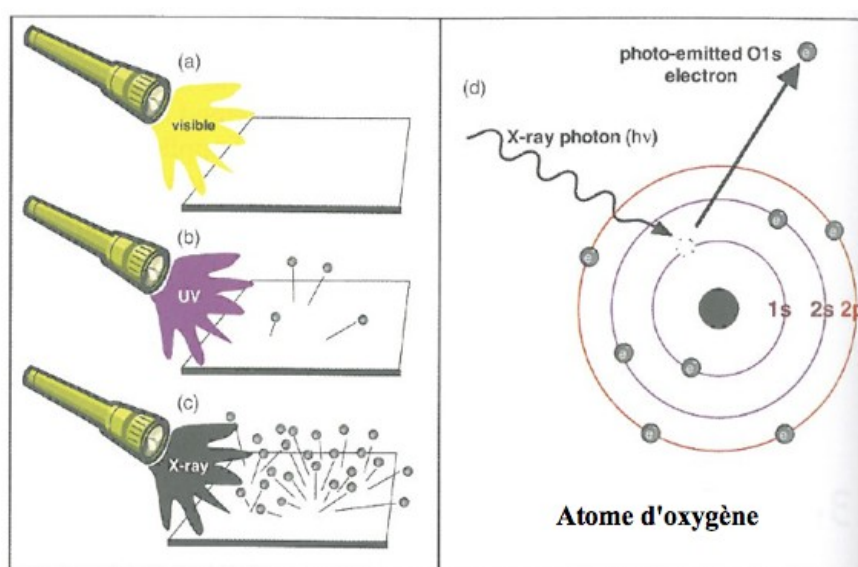
*Tableau.A.I. 1. Techniques d'analyse et les interactions avec les surfaces à analyser.*

La classification de la GD-OES selon ces critères est ambiguë, car la réaction primaire de l'échantillon au bombardement par un flux d'ions est l'éjection d'atomes. Ce n'est que dans la lueur négative de la décharge que ces atomes sont « incités » à émettre les photons qui seront détectés par le spectromètre optique. Dans ce sens, la GD-OES est très proche de la technique SNMS « Secondary Neutral Mass Spectroscopy ».

Dans la suite nous allons restreindre la présentation des techniques ayant un lien direct avec la GD-OES et avec les travaux présentés dans ce manuscrit.

### A.I.1.1. XPS (Spectrométrie de Photo-électrons X) ou ESCA (Spectrométrie d'Electrons pour Analyses Chimiques)

L'ESCA est une technique d'analyse chimique de surface largement employée. Elle utilise la spectroscopie d'électrons éjectés de la surface d'un solide suite à irradiation avec les rayons X.



**Figure.A.I 2:** (a-c) Une surface irradiée par une source de photons d'énergie suffisamment élevée émettra des électrons. Si la source de lumière est dans la gamme d'énergie des rayons X, alors on parle d'XPS. (d) Le rayon-X,  $h\nu$ , interagit avec l'électron du niveau « core » en lui transmettant l'énergie nécessaire pour sortir de l'atome.

#### A.I.1.1.1. Principe physique

L'échantillon ou la surface à analyser sont irradiés par les rayons X, avec une énergie comprise entre 120 eV et 120 keV. Les atomes irradiés émettent des photo-électrons après un transfert direct de l'énergie du photon aux électrons de l'intérieur du cortège électronique. Seulement les électrons libérés près de la surface peuvent sortir du solide, les autres seront capturés par le réseau d'atomes. Une fois sortis du solide, ils peuvent être séparés selon leur énergie et comptés. Un spectre d'énergie des photo-électrons est établi. L'énergie des photo-

électrons est liée au milieu atomique et moléculaire d'où ils proviennent ; le nombre d'électrons émis est associé à la concentration de l'atome émetteur dans l'échantillon.

Même si les rayons X peuvent pénétrer profondément dans le solide, le spectre des photo-électrons fournit des informations sur l'extrême surface seulement.

L'échantillon, afin d'être analysé, est mis sous vide ( $\sim 10^{-10}$  mbar), donc ce sont des conditions d'ultra vide et la durée totale d'une analyse est d'environ quelques heures et en conséquence la technique est « lente » par rapport à la GD.

### **A.I.1.1.2. Informations fournies par la technique.**

Une analyse de surface effectuée par ESCA fournit des informations qualitatives et quantitatives de tous les éléments présents dans un échantillon, sauf hydrogène et hélium. La technique a une limite de détection du 0.1 %. Elle fournit des informations sur les éléments présents et sur leurs liaisons.

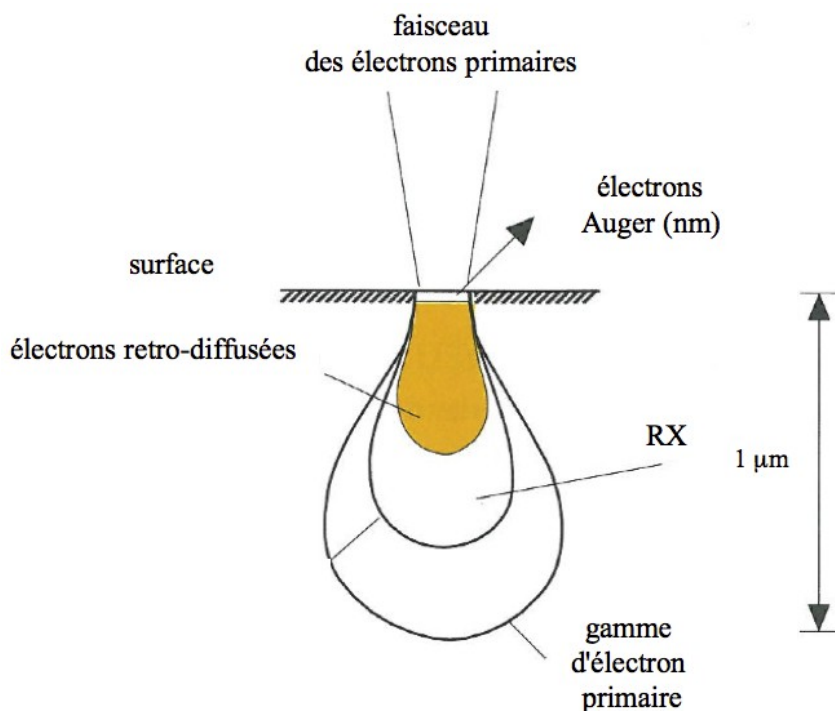
En principe, l'ESCA est une technique non-destructive en profondeur jusqu'à 10nm. Mais le couplage de la technique avec l'érosion par un faisceau d'ions, pour obtenir les informations sur les couches d'atomes enfouis, rend la technique destructrice.

### **A.I.1.1.3. Applications**

Cette méthode permet surtout d'obtenir des informations très détaillées sur la chimie, la structure électronique, l'organisation et la morphologie d'une surface, donc l'ESCA peut être considéré comme un des plus puissants instruments d'analyse disponibles<sup>1</sup>.

### A.I.1.2. AES (Spectrométrie d'Electrons Auger)

La Spectrométrie d'Electrons Auger est une des plus importantes et plus anciennes techniques d'analyse chimique des surfaces pour des échantillons conducteurs (métaux et alliages). L'AES est très similaire à l' XPS, sauf que la surface, dans ce cas, est bombardée par un faisceau d'électrons ( $\sim$  keV).



*Figure.A.I 3. Distribution (schématique) des électrons primaires, rétro-diffusés et Auger avec les rayons X<sup>6</sup>.*

#### A.I.1.2.1. Principe physique

La technique est basée sur l'excitation des atomes par un faisceau d'électrons primaires avec des énergies typiques comprises entre 3 et 30 keV. L'énergie des électrons est suffisamment grande pour éjecter des électrons des basses couches électroniques. Le processus de relaxation conduit, entre autres, à l'éjection d'un électron Auger. Les électrons Auger font partie des électrons secondaires. Leur énergie caractéristique permet d'identifier les éléments émetteurs<sup>2</sup>.



La possibilité de focaliser et balayer le faisceau d'électrons primaires, jusqu'à une dimension de l'ordre de la dizaine de nanomètre, permet une grande résolution latérale.

L'instrument travaille dans l'ultravide, c'est à dire à une pression entre  $10^{-9}$  et  $10^{-8}$  mbar.

### **A.I.1.2.2. Informations fournies par la technique.**

L'AES peut détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. La technique est quantitative. Le nombre d'électrons Auger caractéristiques permet la quantification et le limite de détection est environ de 0.1 ÷ 1% d'une mono-couche ce qui correspond à  $10^{12}$  ÷  $10^{13}$  particules/cm<sup>2</sup>. Les électrons Auger donnent essentiellement des informations sur la composition élémentaire des 2 ÷ 10 premières couches atomiques. La résolution latéral de l'AES est déterminée par la mise au point du faisceau d'électrons primaires et la diffusion des électrons dans la matrice analysée<sup>3</sup>. Elle peut atteindre 20nm.

La spectroscopie Auger, étant sensible à l'extrême surface, nécessite le couplage avec une érosion par faisceau d'ions pour obtenir des informations sur les couches enfouis. L'impact des ions peut altérer la composition des couches analysées.

### **A.I.1.2.3. Applications**

Malgré le fait que la pulvérisation (ion beam sputtering) peut changer la composition de la couche analysée, le profil en profondeur (pulvérisé) est une des plus importantes applications de l'AES, car elle nous donne accès aux interfaces internes et permet d'identifier la composition relative qui change avec la profondeur. Les applications de l'AES couvrent une large gamme de champs de la science des matériaux, de la physique, de la nanotechnologie, de la préparation des couches minces des surfaces et couches minces dans la microélectronique, semi- et supra conducteurs,...

### **A.I.1.3. RBS (Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford)**

La Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford est une technique de diffusion des ions qui est utilisée pour l'analyse de la composition des couches minces aussi bien conductrices que non-conductrices. L'analyse des spectres d'énergie des ions rétrodiffusés fournit des informations détaillées concernant les masses atomiques à la surface et leur disposition géométrique<sup>4</sup>. La particularité de la RBS, du point de vue de l'analyste, est sa capacité de fournir des profils de concentration élémentaire en profondeur, sans référence<sup>5</sup>. Il s'agit d'une méthode primaire.

#### **A.I.1.3.1. Principe physique**

Un faisceau d'ions est dirigé vers une surface solide, une partie des projectiles primaires est rétrodiffusée après des collisions élastiques avec les atomes de l'échantillon. L'interaction entre l'ion et l'atome de la cible est décrit en utilisant le potentiel de Coulomb (ou l'approche coulombienne). L'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau-cible. En appliquant la « cinétique de base » on peut extraire de la distribution angulaire et énergétique le profil de composition élémentaire en profondeur.

L'énergie des ions primaires varie entre 100 keV (pour l'H<sup>+</sup>) à plusieurs MeV (pour l'He<sup>+</sup> et ions plus lourds).

#### **A.I.1.3.2. Informations fournies par la technique**

Puisque la section efficace ou probabilité de la rétrodiffusion est connue pour chaque élément, il est possible de quantifier les résultats et donc les profils en profondeur à partir des spectres RBS (sans utilisation de matériaux standards de référence). La caractéristique remarquable de la RBS est qu'elle produit des analyses quantitatives absolues de la composition élémentaire. En revanche, avec la diffusion des ions, on peut détecter seulement les atomes individuels on n'obtient pas d'information sur la structure moléculaire. La technique est appropriée à l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds dans une matrice légère. Elle ne permet pas de détecter les

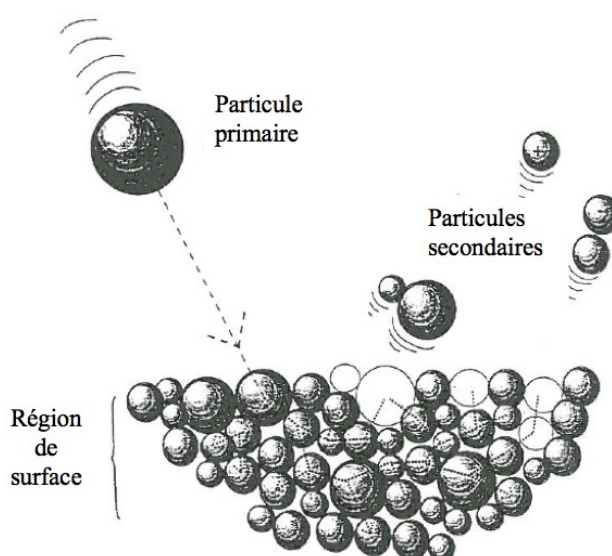
éléments comme l'hydrogène et l'hélium. La résolution en profondeur de la RBS est de l'ordre de 100 nm. C'est une technique non-destructive. Une analyse RBS est relativement rapide (quelques minutes pour obtenir les résultats), mais elle nécessite un environnement de vide poussé ou dans l'ultravide.

### **A.I.1.3.3. Applications**

Cette technique nous donne donc, l'analyse quantitative des couches minces, des structures cristallines.

### A.I.1.4. SIMS (Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une puissante technique spectroscopique de masse des particules ionisées ou nommés ions secondaires; elle fournit un spectre de masse et permet une analyse chimique détaillée d'une surface ou d'un solide conducteur et non-conducteur<sup>6</sup>.



**Figure.A.I.4.**  
*Représentation schématique  
des processus en SIMS<sup>4</sup>.*

#### A.I.1.4.1. Principe physique

La SIMS détecte les ions secondaires qui sont émis lorsqu'une surface, typiquement solide, est bombardée par un faisceau primaire d'ions. Le faisceau primaire est constitué par des ions atomique comme  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , Normalement l'énergie typique du faisceau primaire se trouve dans la gamme entre 1 ÷ 50 keV et cette énergie est transférée aux atomes du solide par un processus de collisions du type boule de billard (*Figure.A.I.4*). Les particules émises ou « secondaires » seront des électrons, des espèces neutres, atomes ou faisceaux des molécules ou

des ions. La plus grande partie des espèces émises sont neutres, mais le SIMS utilise les ions secondaires. La proportion des ions secondaire éjectés de la surface, dépend fortement de la composition élémentaire- et de la structure, de celle ci. Ce phénomène rend le résultat d'une analyse SIMS difficilement quantifiable.

#### **A.I.1.4.2. Informations fournies par la technique**

La technique se place dans la catégorie des méthodes d'analyse destructive qui permet d'analyser la composition élémentaire du matériau en fonction de la profondeur, donc elle nous fournit des analyses qualitatives et quantitatives. Tous les éléments sont détectés dans des conditions d'ultra- vide ( $\sim 10^{-10}$  mbar) pour une durée de quelques heures.

#### **A.I.1.4.3. Applications**

La SIMS trouve un vaste domaine d'applications dans l'industrie des semi-conducteurs où la technique a eu la capacité unique d'identifier chimiquement les niveaux ultra-bas des porteurs de charge dans les matériaux semi conducteurs et de caractériser la structure de la couche des dispositifs. Elle est aussi employée pour l'analyse des verres, céramiques, métaux, plastiques, composés pharmaceutiques, et des bio-matériaux<sup>3</sup>.

| <i>Paramètres</i>                 | <i>Techniques</i>          |  |   |                                    |                                   |
|-----------------------------------|----------------------------|--|---|------------------------------------|-----------------------------------|
|                                   | <i>XPS</i>                 | <i>AES</i>   | <i>RBS</i>                                | <i>SIMS</i>                        | <i>GD-OES</i>                     |
| <i>Particules émises</i>          | e <sup>-</sup>             | e <sup>-</sup>                                       | ions                                      | ions                               | hv                                |
| <i>Analyse des conducteurs</i>    | oui                        | oui  | oui                                       | oui                                | oui                               |
| <i>Analyse de non-conducteurs</i> | oui                        | non  | oui                                       | oui                                | oui                               |
| <i>Profondeur d'interaction</i>   | 1 nm                       | 1nm  | 1÷1000 nm                                 | 5nm?                               | 5nm                               |
| <i>Analyse quantitative</i>       | oui                        | oui  | oui                                       | oui                                | oui                               |
| <i>Analyse destructive</i>        | oui + pulvérisation        | oui + pulvérisation                                  | non                                       | oui                                | oui                               |
| <i>Analyse non-destructive</i>    | oui (< 5nm)                | no   | oui                                       | non                                | non                               |
| <i>Éléments détectés</i>          | tous sauf H, He            | tous sauf H, He                                      | tous sauf H, He                           | tous                               | tous                              |
| <i>Isotopes détectés</i>          | non                        | non  | oui                                       | oui                                | non                               |
| <i>Etat chimique</i>              | oui                        | oui  | non                                       | oui                                | non                               |
| <i>Limite de détection</i>        | 0.10%                      | 0.10%  | 0.10%                                     | 10 <sup>-3</sup> -10ppm            | 1ppm                              |
| <i>Résolution latérale</i>        | 5µm÷10nm                   | 15nm÷10µm  | 1mm                                       | 100nm                              | 10mm                              |
| <i>Imagerie</i>                   | limité                     | oui  | non                                       | oui                                | non                               |
| <i>Temps d'analyse</i>            | heures                     | 5 ÷ 25 min   | minutes                                   | heures                             | sec÷minutes                       |
| <i>Vide (mbar)</i>                | 10 <sup>-10</sup>          | 10 <sup>-9</sup>                                     | 10 <sup>-6</sup>                          | 10 <sup>-10</sup>                  | 10 <sup>-2</sup>                  |
| <i>Principal utilisation</i>      | analyse de l'état chimique | analyse élémentaire de surface et des couches minces | analyse de couches minces non-destructive | profils de dopage dans le Silicium | analyse rapide des couches minces |

**Tableau.A.I.2.** Résumé et comparaison des principales techniques d'analyses de surface <sup>3,7,8</sup>.

## Références

---

- 1 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal techniques* », John Wiley & Sons: ch 3, (2009).
- 2 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal techniques* », John Wiley & Sons: ch 2, (2009).
- 3 S. Hofmann, « *Surface and Interface Analysis of Coatings and Thin Films* », ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA, 669-678, (1994).
- 4 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal techniques* », John Wiley & Sons: ch 6, (2009).
- 5 [http://www.eaglabs.com/techniques/analytical\\_techniques/](http://www.eaglabs.com/techniques/analytical_techniques/)
- 6 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal techniques* », John Wiley & Sons: ch 4, (2009).
- 7 R. Escobar et al., « *Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES* », Anal Bioanal Chem, **396**, 2725-2740, (2010).
- 8 John C. Vickerman et Ian S. Gilmore, « *Surface Analysis: The Principal techniques* », John Wiley & Sons, (2009).





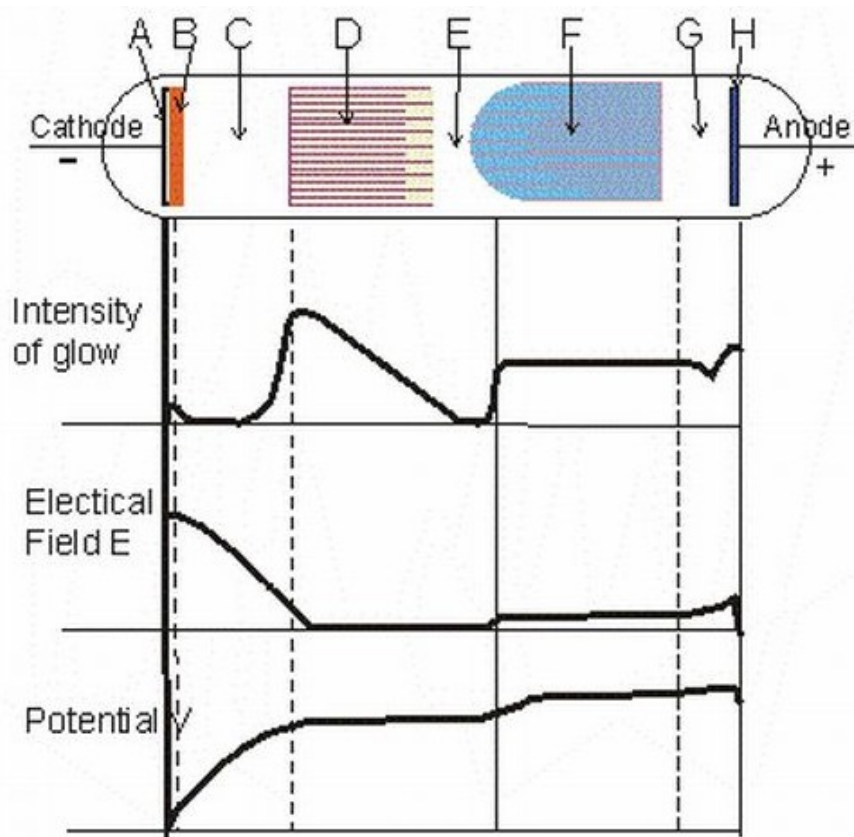
# Annexe A.II

## *Table de matières*

|   |     |
|---|-----|
| <i>A.II.1. Géométrie de la décharge</i> ..... | 185 |
| A.II.1.1. La gaine cathodique.....            | 187 |
| A.II.1.2. Région luminescente négative.....   | 188 |
| A.II.1.3. La colonne positive.....            | 189 |
| A.II.1.4. La gaine anodique.....              | 190 |
| <i>Références</i> .....                       | 192 |

## A.II.1. Géométrie de la décharge

Décrire la géométrie d'une décharge électrique « générale » ne fait pas vraiment sens car elle dépend grandement de la façon dont la puissance électrique est déposée dans le système que l'on souhaite exciter. Le couplage peut se faire à travers des électrodes, il s'agit alors d'un couplage capacitif ou, sans électrodes, par induction.



*Figure.A.II. 1. Géométrie de la décharge DC entre deux électrodes planes et parallèles.*

La configuration capacitive la plus simple est la configuration plan-plan, qui consiste en deux électrodes planes et parallèles<sup>1</sup>. Nous allons décrire sommairement la géométrie d'une décharge entre deux électrodes planes et parallèles. Dans le cas de la GD-OES en effet, nous avons une décharge entre deux électrodes donc un couplage capacitif. Et même si les deux électrodes de la « source de Grimm » sont dissymétriques (une électrode plane, la cathode et une électrode tubulaire (l'anode), l'essentiel de la structure d'une décharge plan plan se retrouve dans la source de Grimm.

Le plasma formé dans une décharge DC classique à basse pression dans le régime de décharge luminescente normal ou abnormal, n'est pas homogène et on distingue une série de structures entre les deux électrodes avec différentes propriétés<sup>2</sup>. Ces structures ont été déjà observées dans le passé par M. Faraday (1830). La *figure.A.II.1.* montre le schéma du plasma GD, ses régions caractéristiques et la répartition longitudinale de l'intensité lumineuse, du champ électrique et du potentiel électrique.

On peut regrouper la multitudes de structures en 4 groupes :

1. la gaine cathodique (A-C) ;
2. la lueur négative (D-E) ;
3. la colonne positive (E-F) ;
4. la gaine anodique (G-H).

### **A.II.1.1. La gaine cathodique**

La zone proche de la cathode - la gaine cathodique - est constituée par les zones A (espace sombre d'Aston), B (région luminescente cathodique) et C (espace sombre de la cathode (région de Crookes, Hittorf) indiquées dans la *figure.A.II.1.*

La distance entre la cathode et le début de la lueur négative est l'épaisseur de gaine. Sur cette distance se concentre la plus grande partie de la chute de tension totale entre les électrodes. C'est-à-dire que dans cet espace entre cathode et lueur négative, le champ électrique est particulièrement fort. Les électrons sont accélérés vers la lueur négative où il produisent des collisions ionisantes et excitent les atomes. Les ions positifs sont accélérés dans l'autre sens vers la cathode. Leur bombardement sur cette cathode produit les électrons secondaires et l'érosion de la surface de la cathode.

Dans ce champ électrique fort, la densité de charge est faible. Cette zone, séparant la cathode du plasma de la lueur négative est sombre.

Dans le mode normal d'une décharge, la densité de courant vers la cathode reste

approximativement constante et une augmentation du courant est lié à un accroissement de la surface du plasma en contact avec la cathode. Pour une décharge dans l'air, à 1 Torr de pression, on aura une densité de courant de  $0.3 \text{ mA/cm}^2$ , une épaisseur de la gaine cathodique d'environ  $0.5 \text{ cm}$  et une valeur de la chute de tension comprise entre  $100$  et  $300\text{V}^3$ .

À l'intérieur de la gaine on peut observer encore deux structures supplémentaires :

1. l'espace sombre d'Aston, juste à droite de la cathode. Dans cette région mince règne un fort champ électrique. La densité nette de charge est négative, il y a un excès d'électrons lents. Ce sont des électrons qui viennent d'être émis par la cathode et seront accélérés dans le champ électrique. Dans cette région, la densité et l'énergie des électrons est encore faible, donc le gaz ne sera pas excité par les collisions et son aspect est sombre ;
2. la région luminescente cathodique. Cette région présente une densité d'ions relativement haute et son épaisseur axiale dépend du type de gaz et de la pression. L'excitation du gaz et l'émission de la lumière est une conséquence des collisions entre atomes et ions, ce ne sont pas les collisions avec les électrons, encore trop rares ici, qui sont à l'origine de l'émission.

La zone lumineuse cathodique dans certains cas est très proche de la cathode et elle cache l'espace sombre d'Aston.

### **A.II.1.2. Région luminescente négative**

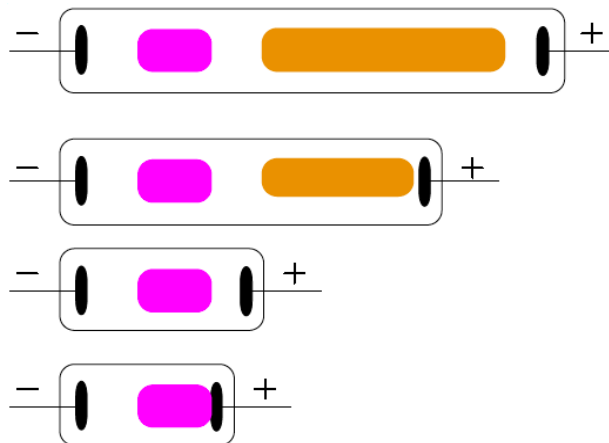
La région de la lueur négative est située juste à droite (sur la *figure.A.II.1*) de l'espace sombre de la cathode; c'est la région la plus brillante de la décharge. Cette zone se caractérise par une forte densité de charge et un champ électrique quasi nul. La densité de charges positives et négatives est équilibrée dans cette région. Le maximum d'intensité lumineuse émise se situe à l'interface avec la zone sombre de la cathode.

Les électrons sont les transporteurs de presque la totalité du courant dans la région luminescente négative. Après leur accélération dans le champ électrique de la gaine, les électrons en entrant dans la zone luminescente négative, produisent une ionisation et excitation des atomes. La grande luminosité de cette région en est la conséquence. Au fur et à mesure que les électrons

seront ralentis, l'espace sombre de Faraday commence car ils ne disposent plus de l'énergie suffisante pour produire une excitation des atomes. La densité d'électrons dans la région luminescente négative est de  $10^{16} \text{ n}_e / \text{m}^3$ . Si la zone luminescente négative est assez large, les électrons, à la fin de cette région, seront thermalisés et ils obéiront à une distribution de Maxwell.

### A.II.1.3. La colonne positive

À la fin de la lueur négative, les électrons ont perdus leur énergie cinétique acquise dans la gaine. La colonne positive fait le lien électrique entre la lueur négative et la l'anode. Ici, le champ électrique est très faible mais existant :  $-1 \text{ V/cm}$ . Il accélère les électrons juste assez pour compenser la perte de leur vitesse par les collisions et donc pour produire un courant vers l'anode. La densité d'électrons est typiquement de l'ordre de  $10^{15} \div 10^{16} (\text{n}_e / \text{m}^3)$ , avec une température électronique comprise entre 1 et 2 eV. Au fur et à mesure qu'on augmente la longueur du tube sous pression constante, la longueur de la structure cathodique reste fixe, mais la colonne positive s'allonge<sup>3</sup>, (*Figure.A.II. 2*). La colonne positive comme la lueur négative est électriquement neutre, les densités de charges positives et négatives sont égales.



*Figure.A.II. 2. Schéma qui montre élargissement de la colonne positive sous pression constante.*

Dans la source de Grimm, les deux électrodes sont suffisamment proches, une colonne positive faisant le lien électrique entre la lueur négative et l'anode, n'est pas nécessaire.

### **A.II.1.4. La gaine anodique**

La gaine anodique est l'équivalent de la gaine cathodique. Comme pour la gaine cathodique, la densité des porteurs de charge est de nouveau relativement faible, mais la chute de tension à travers la gaine est plus faible que pour la gaine cathodique. Grâce à leur haute mobilité un champ intense n'est pas nécessaire pour assurer le courant d'électrons vers l'anode.

Les différentes régions dans la décharge luminescente ont été décrites dans le cas d'une décharge normale. Toutefois, la GD (Décharge Luminescente) au centre de ce manuscrit et employée pour l'analyse de matériaux, est une décharge anormale. Une décharge anormale est caractérisée par une forte densité de courant sur la cathode. Ici, toute la surface de la cathode participe au phénomène de décharge. Une augmentation du courant ne peut plus être obtenue par une augmentation de la surface cathodique, mais par une augmentation de la densité de courant. L'augmentation du courant est alors accompagnée d'une augmentation de la tension. La structure géométrique de la décharge luminescente anormale ressemble beaucoup à la décharge luminescente normale et, par conséquent, les caractéristiques décrites plus haut sont encore applicables. Dans certaines conditions opératoires de la décharge anormale, les structures proches de la cathode se fondent l'une à l'autre, en conférant à la décharge un aspect uniforme.

La transition de la décharge anormale vers l'arc se fait quand l'augmentation de la densité du courant, et avec cela la densité de puissance déposée sur la surface de la cathode entraîne un échauffement de celle-ci suffisamment grand pour déclencher l'émission d'électrons thermiques. Cette source supplémentaire de porteurs de charges permet de réduire l'impédance de la décharge et la tension peut chuter brusquement en augmentant le courant.

Nous avons vu plus haut que l'on peut écarter les électrodes d'une décharge luminescente DC entre deux électrodes planes et parallèles sans trop la perturber. La conséquence majeure de cette augmentation de la distance inter-électrodes est l'allongement de la colonne positive (*figure. A.II.2*) accompagné d'une légère augmentation de la tension inter-électrodes.

À l'opposé, la réduction de l'espace inter-électrodes, n'est pas toujours possible. Si on réduit la distance inter-électrodes en dessous de l'épaisseur de la gaine, le produit distance-pression sera trop faible pour initier une décharge à cette tension. La multiplication des électrons sur la courte distance ne sera pas assez importante pour obtenir une décharge auto-entretenue. Cette configuration est appelée une décharge obstruée. Dans la source de Grimm, cette situation existe entre la face avant du tube anodique et la cathode. La décharge est initiée seulement à l'intérieur du tube et non dans l'espace entre tube anodique et cathode.

## Références

---

- 1 [http://www.glow-discharge.com/Index.php?Physical\\_background:Glow\\_Discharges](http://www.glow-discharge.com/Index.php?Physical_background:Glow_Discharges).
- 2 A. Martin, «Desarrollo y Caracterizacion de instrumentacion basada en descargas luminiscentes con deteccion por espectrometria optica y de masas para el analisis de materiales», Université d' Oviedo, (2008).
- 3 K. Kutasi, «Hidegkatodos Köfénykisülések Alapjelenségeinek Hibrid Modellézése», MTA Szilárfestfizikai és Optikai Kutatointéret, Budapest (2003).





## Annexe A.III

### Matériaux utilisées pour la détermination de l'impédance en DC-GDOES et en RF-GDOES

Les échantillons utilisées pour la mesure de l'impédance sont usinées et mesurés par différentes sociétés et différents méthodes afin de déterminer la composition des éléments.

Chaque échantillon d'étalonnage est nommé avec les acronymes des matériaux certifiées, la société de fabrication et le numéro de l'échantillon.

- **Cobalt**: CRM<sup>1</sup> MBH<sup>2</sup> 12671D.
- **Cuivre**: CRM BCS<sup>3</sup> 197F.
- **Zirconium**: Zr plate, 99.5% (metals basis). EWG-Nr.:231-176-9; EWG-Kennzeichnung. Produit par «Alfa», A Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe.
- **Aluminium**: CRM AS<sup>4</sup> 10/02.
- **Magnésium**: SUS<sup>5</sup> R Mg 11-1.

Dans les pages qui suivent, il y a les certificats qui montrent la composition en masse % ou en ppm (part par million) de chaque élément dans les matériaux / échantillons.

---

1 CRM : Certified Reference Material.  
2 MBH : MBH Analytical Ltd.  
3 BCS : British Chemical Standards.  
4 AS : Schweizerische Aluminium AG.  
5 SUS : Setting Up Samples.

321-325

**MBH ANALYTICAL LTD.**

HOLLAND HOUSE · QUEENS ROAD · BARNET · HERTS EN5 4DJ · ENGLAND Tel: 01-441 2024

**CERTIFIED REFERENCE MATERIALS**

**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

MATERIAL: COBALT BASE

| Standards Reference | Si   | Mn   | Ni   | Cr    | W     | Nb   | Cu    | Fe   | Pb    | Sn    | Ta    | Co     |     |  |     |
|---------------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-----|--|-----|
| 4 ✓ 12667 F         | 0.63 | 0.54 | 0.63 | 20.80 | 10.34 | 1.44 | 0.10  | 1.24 | 0.003 | 0.098 | 0.12  | 641059 | 200 |  | 321 |
| 5 ✓ 12669 E         | 0.64 | 0.63 | 0.58 | 22.32 | 10.50 | 2.11 | ...   | 1.43 | ...   | ...   | ...   | 641796 | 201 |  | 322 |
| 7 ✓ 12670 E         | 0.67 | 0.52 | 0.48 | 19.28 | 11.1  | 2.48 | 0.07  | 1.15 | 0.012 | 0.05  | 0.105 | ...    | ... |  | 324 |
| 8 ✓ 12671 D         | 0.50 | 0.62 | 0.70 | 20.40 | 12.20 | 1.94 | ...   | 1.78 | ...   | ...   | ...   | 641866 | 203 |  | 325 |
| 8 ✓ 12672 E         | 0.54 | 0.55 | 0.60 | 21.30 | 10.04 | 2.02 | ...   | 1.42 | 0.028 | 0.01  | 0.05  | 63442  | 204 |  | 325 |
| 12667 G             | 0.66 | 0.49 | 0.60 | 21.04 | 10.5  | 1.45 | 0.106 | 1.19 | 0.006 | 0.09  | 0.13  | ...    | ... |  | 323 |
| 6 ✓ 12670 F         | 0.70 | 0.55 | 0.46 | 19.52 | 10.80 | 2.53 | 0.05  | 0.91 | 0.024 | 0.049 | 0.09  | 641367 | 202 |  | 323 |

MANUFACTURED BY: WILLAN METALS, ROTHERHAM  
 ANALYSED BY: WILLAN METALS, ROTHERHAM

C 0.28  
 Si 0.51  
 Mn 0.63  
 Cr 28.15  
 Ni 0.07  
 Mo 5.12  
 Fe 0.56  
 Co 0.14  
 Cr 9

**MBH**

735

## British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-74)

P. D. RIDSDALE, B.Sc., A.I.M., (*Managing*)

B. BAGSHAW, A.Met., F.I.M., M.Inst.F.

C. GILDON, F.C.A.

## Certificate

B.C.S. No. 197f

## HIGH-PURITY COPPER

|                    |                         |           |
|--------------------|-------------------------|-----------|
| COPPER .. .. .     |                         | 99.95%    |
| OXYGEN .. .. .     |                         | 0.027%    |
| SILVER* .. .. .    |                         | 8 p.p.m.  |
| IRON* .. .. .      |                         | 2 p.p.m.  |
| NICKEL* .. .. .    |                         | 2 p.p.m.  |
| CARBON .. .. .     | less than               | 15 p.p.m. |
| PHOSPHORUS .. .. . | less than               | 10 p.p.m. |
| LEAD* .. .. .      | less than               | 1 p.p.m.  |
| ARSENIC* .. .. .   | not detected, less than | 10 p.p.m. |
| SILICON* .. .. .   | not detected, less than | 10 p.p.m. |
| TELLURIUM* .. .. . | not detected, less than | 10 p.p.m. |
| ZINC* .. .. .      | not detected, less than | 10 p.p.m. |
| ALUMINIUM* .. .. . | not detected, less than | 5 p.p.m.  |
| MANGANESE* .. .. . | not detected, less than | 5 p.p.m.  |
| TIN* .. .. .       | not detected, less than | 5 p.p.m.  |
| ANTIMONY* .. .. .  | not detected, less than | 2 p.p.m.  |
| BISMUTH* .. .. .   | not detected, less than | 1 p.p.m.  |
| CADMIUM* .. .. .   | not detected, less than | 1 p.p.m.  |
| COBALT* .. .. .    | not detected, less than | 1 p.p.m.  |

MELTING OR FREEZING POINT (in reducing atmosphere) 1083°C

\*Spectrographic Analyses

NEWHAM HALL  
MIDDLESBROUGH  
ENGLAND

For BUREAU OF ANALYSED SAMPLES, LTD.

P. D. RIDSDALE,  
Managing Director,  
November, 1974

67-70  
92-96

ANALYSENZERTIFIKAT SPEKTROCHEMISCHE AL-EICHPROBEN

Schweizerische Aluminium AG

Abt. FCAL

CH-8212Neuhausen

Tel. (053) 2 02 21 tlx: 896035 alufch

Empfänger : GRUPPE FÜR RÜSTUNGSDIENSTE

T H U N

Nr. : 866/85 Vis. : H. Vogel

Blatt 4 von 5 Datum : 30.10.85

| Code       | Si %  | Fe %  | Cu %  | Mn %   | Mg %  | Cr %   | Ni %   | Zn %   | Ag % | B %   | Be ppm | Bi %   | Ca ppm | Cd %   |
|------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 67 733/01  | .25   | .28   | 1.50  | .40    | 2.57  | .14    | .      | 5.2    | .    | .     | .      | .      | .      | .      |
| 68 734/01  | .27   | .37   | 2.0   | .59    | 2.95  | .18    | .      | 6.1    | .    | .     | .      | .      | .      | .      |
| 69 735/01  | .34   | .39   | 2.54  | .20    | 3.34  | .35    | .      | 7.0    | .    | .     | .      | .      | .      | .      |
| 70 736/01  | .19   | .14   | 1.57  | .10    | 2.57  | .18    | .      | 7.9    | .    | .     | .      | .      | .      | .      |
| 72 AS10/02 | .0010 | .0005 | .0002 | <.0001 | .0003 | <.0001 | <.0001 | <.0001 | .    | .0002 | < 1.   | <.0001 | < 1.   | <.0002 |
| 73 AS20/01 | .22   | .30   | 4.55  | .73    | 1.60  | .10    | .050   | .17    | .    | .     | .      | .      | 25.    | .      |
| 74 AS40/01 | 12.2  | .70   | 1.0   | .25    | 1.10  | <.001  | 2.50   | .21    | .    | .     | .      | .      | .      | .      |
| 75 AS50/01 | .22   | .35   | .084  | .85    | 4.50  | .10    | .030   | .10    | .    | .     | 50.    | .017   | .      | .      |
| 76 AS60/01 | .65   | .25   | .035  | .040   | .80   | .026   | .010   | .025   | .    | .     | .      | .005   | .      | .      |

| Code    | Co %   | Ga %   | Li ppm | Na ppm | P ppm | Pb %  | Sb %   | Sn %   | Sr % | V %    | Zr %   | Ti %   |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|------|--------|--------|--------|
| 733/01  | .      | .      | .      | .      | .     | .     | .      | .      | .    | .      | .      | .025   |
| 734/01  | .      | .      | .      | .      | .     | .     | .      | .      | .    | .      | .      | .032   |
| 735/01  | .      | .      | .      | .      | .     | .     | .      | .      | .    | .      | .      | .20    |
| 736/01  | .      | .      | .      | .      | .     | .     | .      | .      | .    | .      | .      | .10    |
| AS10/02 | <.0001 | <.0001 | <.5    | < 1.   | 5.    | .0002 | <.0001 | <.0003 | .    | <.0001 | <.0002 | <.0001 |
| AS20/01 | .      | .      | 6.     | 11.    | .     | .01   | .      | .      | .    | .027   | .      | .06    |
| AS40/01 | .      | .      | .      | < 1.   | .     | .     | .      | .      | .    | .      | .      | .106   |
| AS50/01 | .      | .      | 6.     | 11.    | .     | .01   | .      | .      | .    | .026   | .      | .040   |
| AS60/01 | .      | .      | .      | .      | .     | .006  | .      | .      | .    | .017   | .      | .022   |

126

# SUS Setting - Up - Samples

---

Richtanalyse der Rekalibrationsprobe R Mg 11 / 1, Reinmagnesium, Mg - Basis  
Probengröße ca. 50 mm Dmr. x 40 mm Höhe

Zusammensetzung :  
Angaben in %

|                |        |
|----------------|--------|
| Magnesium..... | 99,9   |
| Aluminium      |        |
| Silizium.....  | <0,01  |
| Eisen.....     | <0,003 |
| Kupfer.....    | <0,002 |
| Mangan.....    | <0,01  |
| Zink           |        |
| Nickel.....    | <0,001 |

Oberhausen im August 1994

# *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail était d'aider à la compréhension de la procédure de quantification des résultats d'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse, afin de valider l'approche empirique. Une des propriétés du matériau à analyser, le taux d'émission d'électrons secondaires, a une forte influence sur la décharge et par conséquent sur le résultat d'analyse. Ainsi dans le cadre de la thèse nous avons focalisé notre étude sur ce paramètre gamma et son influence sur la décharge.

Ces travaux se sont déroulés en trois phases. Dans un premier temps, nous avons déterminé le lien entre l'impédance d'une source « Grimm » et la puissance, la pression et le taux d'émission secondaire d'électrons pour un ensemble de matériaux ayant des « gamma » très différents. Nous avons constaté, sans surprise, que l'impédance de la source dépendait de ces trois grandeurs. L'impédance varie fortement avec la pression et gamma. Sa variabilité avec la puissance injectée est plus faible.

En comparant les « impédances effectives » déduites des pentes des courbes  $V^2 = f(P [W])$  et en choisissant la tension d'auto-polarisation de la décharge RF comme paramètre de contrôle, nous avons pu éliminer l'influence de la puissance injectée, ce qui nous a permis d'établir un lien direct entre l'impédance effective et la pression d'argon dans la source. L'influence du matériau, en particulier du « gamma », sur ce lien, résulte d'un décalage des courbes  $V^2 = f(P [W])$  sans changement de leurs formes générales.

Pour une pression donnée, l'impédance (*effective*) augmente si le gamma baisse. Le comportement particulier du zirconium par rapport à d'autres matériaux étudiés peut s'expliquer par sa faible conductivité thermique qui conduit à un échauffement du gaz et donc une baisse de la densité à pression constante.

Ce résultat montre que l'approche, mise en avant par les utilisateurs de la GD-OES, qui consiste à compenser les variations de l'impédance dues à un changement du gamma de la cathode, par une variation simultanée de la pression, a un sens au-delà du simple constat : « les résultats sont en effet meilleurs ».

Dans une deuxième phase, nous avons étudié le « gamma effectif » déduit des courbes de Paschen. Aidé par une étude paramétrique de la courbe de Paschen, nous avons pu dégager des

critères de cohérence pour les courbes de Paschen expérimentales.

Revenant à l'étude bibliographique, nous avons constaté que de nombreux résultats publiés concernant la tension de claquage présentaient des ressemblances avec les courbes de Paschen, mais ne satisfaisaient pas le critère de cohérence. Des paramètres non contrôlés ont, de toute évidence, perturbé les mesures. Nous avons aussi trouvé des résultats cohérents selon notre critère, ce qui montre qu'il peut être satisfait.

L'automatisation du dispositif expérimental nous a permis de faire une étude approfondie de la « variabilité » de la tension de claquage. En effet, nous avons constaté que la tension de claquage, mesurée dans des conditions apparemment stables, montrait une « dérive » importante. À travers les méandres d'une amélioration itérative du dispositif expérimental et une multitude de tests, nous avons trouvé des conditions expérimentales, permettant la mesure de courbes de Paschen cohérentes. Cependant le résultat dépend très sensiblement de la préparation de la surface des électrodes. Un « nettoyage » par plasma, suivi d'un temps d'attente permet de modifier la tension de claquage de 25%. Cette variation est très probablement liée à l'adsorption d'atomes sur la surface des électrodes. Il en ressort qu'une exploitation des courbes de Paschen, pour la détermination d'un « gamma effectif », n'a donc que peu d'intérêt si l'état chimique de la surface des électrodes n'est pas connu en détail.

La dernière partie des travaux exposés dans ce manuscrit concerne l'utilisation de la GD-OES à l'analyse de couches minces complexes. Ces travaux ont été effectués dans le cadre de la collaboration entre la BFH (Haute École Spécialisée Bernoise, en Suisse) et le LaPlaCe à Toulouse et ont permis de valider la capacité de la GD-OES à assister le développement de nouvelles procédures de dépôt. Les résultats de ces travaux montrent non seulement l'intérêt d'une telle collaboration, mais ouvrent la porte vers de futures études concernant l'analyse quantitative de couches minces de composition complexe réalisées dans un réacteur de dépôt en cours d'optimisation.

Ces travaux devront inclure et étendre nos résultats concernant l'influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur les caractéristiques d'une décharge luminescente. En particulier ces travaux doivent être étendus vers les matériaux non-conducteurs. En vue de la difficulté dans l'interprétation des courbes de Paschen, une étude approfondie de l'impédance de la source employant des matériaux non-conducteur (LiPON) en tant que cathode semble plus prometteur. Lors de cette étude, une attention particulière doit être portée sur la définition des paramètres électriques (tension RF, auto-polarisation, efficace). Le potentiel influençant les



caractéristiques de la décharge est celui à la surface de la cathode. Le potentiel mesurable dans un instrument, dédié à l'analyse des matériaux, est celui à l'arrière de l'échantillon coté applicateur. Pour les matériaux non-conducteur, ces deux potentiel, à l'avant et à l'arrière de l'échantillon, ne sont pas égaux.

Finalement, il nous semble important que ces travaux expérimentaux soient accompagnés d'une étude paramétrique par simulation. La variation des grandeurs caractéristiques de la lueur négative (EEDF, gaine cathodique) avec une variation simultanée de la pression et de gamma peut être étudiée par simulation. Ces résultats donneront des informations importantes pour la validation de la procédure de quantification, car le taux d'émission de photon, important pour la quantification, dépend in-fini de ces caractéristiques du plasma.

# *Liste des publications*

## ***Conférences internationales :***

1. E.Barisone, Ph.Belenguer, Ph.Guillot, J. Michler, Th. Nelis, L. Therese, « *Experimental Determination of Effective Secondary Electron Emission Yields of Conductive and Non-Conductive materials* ». Conference: « 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized gases: ESCAMPIG 2008 », Granada, (Espagne), 15-19 Juillet 2008. Poster, participation active.
2. E.Barisone, Ph.Belenguer, Ph.Guillot, J.Michler, Th.Nelis, L.Therese, « *Role of effective secondary electron emission yields for rf-GDOES* ». Conference: « Colloquium Spectroscopicum Internationale, CSI XXXV », Budapest, (Hungary) ; 30/08 – 3/09/2009. Poster, participation active.
3. E.Barisone, L.Therese, A.Zahri, P.Belenguer, Th.Nelis, « *Impact of the cathode material on the analytical glow discharge* ». Conference: « 37th IEEE International conference on Plasma Science, ICOPS 2010 », Norfolk, Virginia, (USA), 20-24 Juin 2010. Présentation orale, participation active.
4. E.Barisone, Ph.Belenguer, Th.Nelis, A.Zahri, Ph.Guillot, L.Thérèse ; « *Linking the effective secondary electron emission coefficient yields to the analytical characteristics of rf-GDOES* ». Conference: « Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2010 », Fort Myers, Florida, 4-9 Janvier 2010. Poster.
5. E. Barisone et al., « *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: GD-OES rapid analytical assistance for plasma film deposition* », Conference: « 18th International Colloquium on Plasma Processes », Nantes, France, 4-8 Juillet 2011. Poster.

## ***International Workshops:***

1. M.Aeberhard, E.Barisone, Th.Nelis ; « *Different ways to improve the cleanliness of the sputter source in GD-OES systems* ». Conference: « Deutsche GD-Anwender Treffen », Berlin, (Allemagne), 16-17 Avril 2008. Poster.
2. E.Barisone, « *Experimental Determination of Effective Secondary Electron Emission Yields of Conductive and Non-Conductive* ».Conference: « 2nd year meeting of EC STREP EMDPA », Albi, (FRANCE), 24-26 Septembre 2008. Présentation orale, participation active.
3. M.Aeberhard, E.Barisone, Th.Nelis, « *Different ways to improve the cleanliness of the sputter source in GD-OES systems* ». Conference: « 4th international GD-Day » à Horiba Jobin Yvon, Lonjumeau, (France), 29 Septembre 2008. Poster.
4. E.Barisone, Ph.Belenguer, Th.Nelis, Ph.Guillot, L.Thérèse ;« *Measurement of Secondary Emission Coefficients for various materials and their analytical impact for Glow Discharge Spectrometry (GDS) analysis* ». Conference: « 4th international GD-Day » à Horiba Jobin Yvon, Lonjumeau, (France), 29 September 2008. Poster.
5. Elisa Barisone; « *Impact of the Cathode Material on the Analytical Glow Discharge* ». Conference: « International Glow Discharge Spectroscopy Symposium, IGDSS 2010 », Albi, (France), 22-27 Aout 2010. Présentation orale, participation active.

## *Réunions Nationales:*

1. E.Barisone, « *Le coefficient d'émission d'électrons secondaires et l'impédance d'une décharge luminescente radiofréquence pour l'analyse de matériaux* ». Conference: « Journée recherche des doctorants et post-doctorants du CUFR JF Champollion », Rodez, (France), 25 Février 2010. Présentation orale: participation active.
2. E.Barisone et al., « *Role of effective secondary electron emission yields for rf-GDOES*», présenté à la journée AERES des laboratoires « LaPlaCe», Toulouse, (France), 17 Novembre 2009. Poster, participation active.
3. E.Barisone et al., « *Le coefficient d'émission d'électrons secondaires et l'impédance d'une décharge luminescente rf pour l'analyse de matériaux* », présenté à la journée de l'ECOLE Doctorale, Toulouse, (France), 11 Mars 2010. Poster, participation active.