

## Etude des spectres d'émission d'ions d'argon lors de déposition sur couches minces dans un pulvérisateur cathodique magnétron

Mohammed AZZAOUÏ\* et Fethi KHELFAOUI  
*Laboratoire LRPPS, Département de Physique,  
 Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière,  
 Université Kasdi Merbah Ouargla, Ouargla 30000, Algérie*  
 \* Email : [mohazzaoui@gmail.com](mailto:mohazzaoui@gmail.com)

**Résumé :** Cette étude est consacrée à l'étude de la spectroscopie de plasmas de décharge lors de déposition sur couches minces par une pulvérisation cathodique magnétron RF. La chambre de pulvérisation contient une cible en Nylon 6,6 (Good fellow). L'étude concerne les transitions électroniques d'atomes et d'ions d'argon, des molécules d'azote et d'ions d'azote dans des plasmas et la détermination de la température électronique et de la densité électronique de ce plasma. Les caractérisations de plasma montrent que le plasma de décharge est hors équilibre thermodynamique local. Les résultats de notre calcul sont en adéquation avec les résultats expérimentaux de J. Kousal et al. (2009) [1].

**Mots clés :** profil de raie, spectroscopie des plasmas, équilibre thermodynamique, plasma de décharge, déposition, couche mince.

**Abstract:** This study is devoted to the study of spectroscopy in discharge plasmas during deposition of thin films by RF magnetron sputtering. The chamber sputtering contains a target of Nylon 6.6 (Good Fellow). The study relates to electronic transitions of atoms and ions of argon, nitrogen molecules and nitrogen ions in plasma and determination of electron temperature and electron density of the plasma. The characterization of plasma indicates that the plasma discharge is not at local thermodynamic equilibrium. The results of our calculations are consistent with the experimental results of J. Kousal and al. (2009) [1].

**Key words:** Line shape, plasma spectroscopy, thermodynamic equilibrium, discharge plasma, deposition, thin film.

### 1. Introduction

La technique de pulvérisation magnétron est largement utilisée pour le dépôt de couches minces. Elle offre de nombreux avantages tels que : un grand choix de composition des films déposés, une basse température de dépôt permettant l'utilisation d'une grande variété de substrats et une grande vitesse de dépôt [2]. En décharge Radiofréquence avec couplage capacitif, le profil de densité ionique est typiquement constant lors d'un cycle RF, les ions ne peuvent pas répondre à l'oscillation rapide de champ électrique [3]. Une des classifications possibles des divers milieux plasmas repose sur leur degré d'équilibre. On trouve ainsi les plasmas en équilibre thermodynamique complet ou total (ETC ou ETT), en équilibre thermodynamique local (ETL), en équilibre thermodynamique local partiel (ETLP), et enfin les plasmas en déséquilibre ou hors équilibre [4].

Les niveaux d'énergie voisins du niveau fondamental ont des durées de vie radiatives tellement courts comparés au temps entre deux collisions électron-neutre qu'ils se dépeuplent de façon radiative plutôt que par collision électronique, échappant ainsi à la cinétique des électrons (loi de Saha et loi de Boltzmann). Les niveaux supérieurs, ceux situés sous le premier niveau d'ionisation, parce qu'ils subissent un plus grand nombre de collisions que les états inférieurs sont en équilibre collisionnels avec les électrons ; et la loi de Boltzmann, dans laquelle on pose  $T_{exc} = T_e$ , permet de déterminer leur densité de population. La densité des atomes étant plus grande dans le milieu, alors que la température du gaz, notée  $T_g$ , est telle que  $T_g \ll T_e$  [5].

Lorsque la densité est trop faible (en particulier la densité électronique), le nombre de collisions par unité de temps n'est plus suffisant pour assurer la microréversibilité de deux niveaux. L'équilibre de Boltzmann n'est alors réalisé que pour les états les plus excités (proche de la limite

d'ionisation) [6]. Dans de nombreux cas, l'ionisation est due à un champ électrique extérieur. Le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique. Il atteindra souvent un état stationnaire qu'on pourra caractériser par les paramètres  $\alpha$ ,  $n$ ,  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_0$  [7]. Dans un plasma hors-équilibre thermodynamique, l'énergie cinétique moyenne des électrons est beaucoup plus élevée que celles des ions ou des neutres ( $T_e \gg T_i, T_g$ ) [8].

Dans ce travail on s'intéresse aux spectres expérimentaux de J. Kousal et al. (2009) [1]. Une cible de Nylon, 6,6 ayant une épaisseur de 3 mm et un diamètre 80 mm, a été pulvérisée par un pulvérisateur cathodique magnétron RF 13,56 MHz à une puissance constante de 60 W dans des mélanges gazeux d'argon et d'azote (Ar+5%N<sub>2</sub>). La pression totale et le débit du mélange gazeux ont été maintenus à 2 Pa et 5 sccm respectivement.

## 2. Méthode de diagnostic

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est une technique de diagnostic non destructif. La technique analytique est très utile pour déterminer la composition en éléments d'un échantillon [7]. Dans cette étude nous présentons une description pour l'application de la méthode au calcul d'une raie spectrale. La lumière émise par le plasma est très riche d'informations et peut être analysée par SEO. Cette technique, non intrusive permet de déterminer des grandeurs caractéristiques des plasmas.

Nous calculons les profils de raies spectrales en tenant compte des différents types d'élargissement (naturel, Doppler, Stark électronique, Stark ionique, Zeeman, instrumental). Le calcul est basé aussi sur les lois statistiques d'équilibre (neutralité électrique, Maxwell-Boltzmann, Saha-Eggert, gaz parfait).

### Méthode du rapport d'intensités relatives de deux raies

Cette méthode consiste à faire le rapport des intensités entre deux transitions radiatives dont les niveaux d'énergies de départ vérifient les conditions d'équilibre thermodynamique local pour une température donnée.

### Méthode du diagramme de Boltzmann

La température d'excitation  $T_{exc}$  est évaluée à partir de la mesure de l'intensité d'une raie spectrale d'émission optique  $I_{if}$  relative de la transition de niveau  $i$  à niveau  $f$ . En supposant que la population des niveaux atomiques vérifie la distribution de Boltzmann.

$$\ln \left( \frac{I_{if} \lambda}{g_i A_{if}} \right) = 1.4388 \times \frac{E_i [cm^{-1}]}{T_{exc} [K]} + const. \quad (1)$$

La méthode graphique de Boltzmann est basée sur l'équation (1) pour présenter le logarithme naturel de  $I_{if}$  en fonction de l'énergie  $E_i$ . Dans cette méthode, chaque point de données correspondant à chaque raie d'émission d'une longueur d'onde spécifique. La température d'excitation  $T_{exc}$  est évaluée à partir de l'inverse de la pente du diagramme de Boltzmann.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Les principales transitions radiatives

Nous nous sommes intéressés aux transitions radiatives entre niveaux électroniques de l'atome d'argon neutre ArI et entre les niveaux électroniques de l'argon ionisé ArII.

Pour l'argon neutre (ArI): les transitions sont entre les deux configurations excitées suivantes :

La première configuration est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s$  (en abrégé  $3p^5 4s$ ) et le deuxième est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 5p$  (en abrégé  $3p^5 5p$ ).

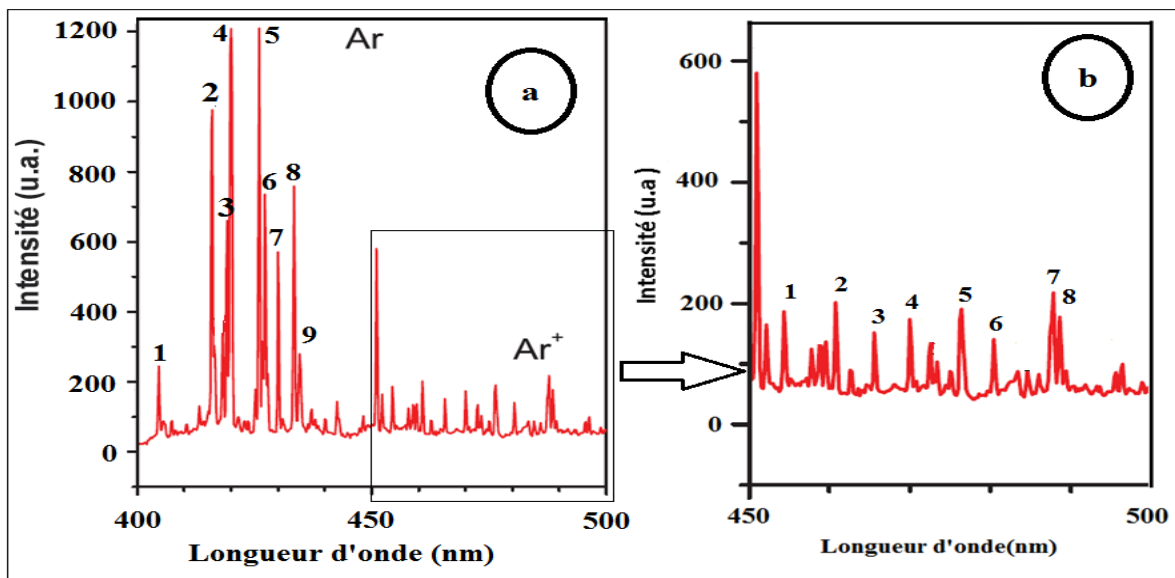
Pour l'argon ionisé une fois (ArII): les transitions entre les deux configurations excitées suivantes :

La première configuration est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s$  (en abrégé  $3p^4 4s$ ) et le deuxième est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4p$  (en abrégé  $3p^4 4p$ ).

Nous avons choisi les raies les plus intenses, dans le domaine spectral 400-500 nm du spectre expérimental, pour caractériser la présence de chaque espèce dans le plasma de décharge étudié.

La différence dans les intensités des raies d'émission nous a permis d'effectuer une décomposition du spectre dans le domaine spectral 400-500 nm en deux intervalles :

- (a) : l'intervalle de 400 nm à 450 nm
- (b) : l'intervalle de 450 nm à 500 nm



**Figure 1 : Spectre d'émission d'un plasma (Ar+5%N<sub>2</sub>) dans un pulvérisateur cathodique magnétron RF au domaine spectral 400-500 nm. (Paramètres de la décharge: Q<sub>Ar/N<sub>2</sub></sub>=5 sccm, P= 60 W, p=2 Pa) [1].**

Un certain nombre de raies de l'argon neutre ArI et d'ion d'argon ArII ont été identifiées dans le plasma. L'ensemble des données spectroscopiques des raies spectrales les plus intenses des atomes et des ions d'argon dans le spectre expérimental enregistré sont regroupées dans les deux tableaux 1 et 2.

**Tableau 1 : Correspondance entre les longueurs d'onde des transitions radiatives de ArI établies du site web NIST [9] et les espèces prévisionnelles du spectre expérimental**

N	espèce	λ (nm)	E <sub>i</sub> (eV)	E <sub>j</sub> (eV)	Terme 'i'	Terme 'j'	ΔS	ΔL	ΔJ	remarque	
1(a)	ArI	404.5965	11.62	14.69	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	1	0	0	ΔS≠ 0 interdite(*)	Ar <sup>+</sup>
2(a)	ArI	415.8591	11.55	14.53	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	0	0	0	/	/
3(a)	ArI	419.0713	11.55	14.51	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>3</sup> D <sub>2</sub>	0	1	0	/	/
4(a)	ArI	419.8317	11.62	14.58	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	0	0	1	/	/
5(a)	ArI	425.9362	11.83	14.74	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	1	1	/	/
6(a)	ArI	427.2169	11.62	14.52	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	0	0	0	/	/
7(a)	ArI	430.0101	11.62	14.51	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> D <sub>2</sub>	0	1	1	/	/
8(a)	ArI	433.3561	11.83	14.69	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	0	1	1	/	/
9(a)	ArI	434.5168	11.83	14.68	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> S <sub>1</sub>	1	1	0	ΔS≠0 interdite(*)	H <sub>γ</sub> ou Ar <sup>+</sup>

(\*) Interdite selon les règles des sélections dans l'approximation dipolaire électrique.

**Tableau 2 : Tableau 1 : Correspondance entre les longueurs d'onde des transitions radiatives de ArII établies du site web NIST [9] et les espèces prévisionnelles du spectre expérimental**

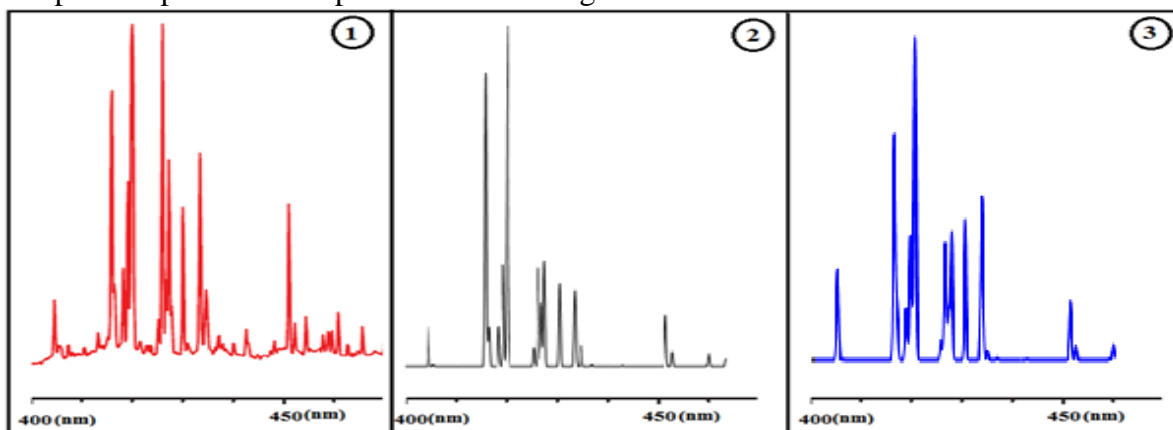
N	espèce	$\lambda$ (nm)	$E_i$ (eV)	$E_j$ (eV)	Terme 'i'	Terme 'j'	$ \Delta S $	$ \Delta L $	$ \Delta J $
1(b)	Ar <sup>+</sup>	454,505	17.14	19.87	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	0	0	0
2(b)	Ar <sup>+</sup>	460,957	18.45	21.14	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	0	1	1
3(b)	Ar <sup>+</sup>	465,790	17.14	19.80	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	0	0	1
4(b)	/	469,732	/	/	/	/	/	/	/
5(b)	Ar <sup>+</sup>	476,486	16.64	19.22	<sup>4</sup> P <sub>5/2</sub>	<sup>4</sup> P <sub>5/2</sub>	0	0	0
6 (b)	Ar <sup>+</sup>	480,602	16.75	19.31	<sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>	0	0	0
7 (b)	Ar <sup>+</sup>	487,986	17.27	19.80	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	0	0	0

### 3.2. Les spectres théoriques et le spectre expérimental :

A partir de résultats du programme de calcul, nous avons tracé le spectre théorique en considérant que l'élargissement de chaque raie est 0.2nm. Les figures suivantes représentent [10] :

- 1) le spectre expérimental ;
- 2) le spectre calculé si on considère les différents niveaux d'énergie ayant la même population d'électrons (également peuplé selon la dégénérescence de chaque niveau) ;
- 3) le spectre calculé si on considère que la loi de Boltzmann est vérifiée et que le plasma est à l'équilibre thermodynamique locale partielle.

Les profils produits sont présentés dans la figure 2.



**Figure 2 : Spectre expérimental (1), Spectre théorique pour des niveaux d'énergie également peuplés (2), Spectre théorique pour des niveaux d'énergie peuplé suivant Boltzmann.**

Nous avons tracé les différents profils de raie, en variant la température d'excitation et la température d'ionisation et en fixant d'autres paramètres (pression, température ambiante...).

Les spectres calculés, pour différentes températures d'excitation et d'ionisation en tenant compte des conditions dans lesquelles l'acquisition des spectres expérimentaux a été faite, ont permis de déterminer ces températures.

On suppose que le plasma est dans le cas de l'équilibre thermodynamique local partiel.

Dans le cas d'utilisation des raies de l'Ar I (5p-4s) et de l'Ar II (4p-4s), les différents élargissements (naturel, Doppler, Stark électronique, Stark ionique, Zeeman) ne sont pas utiles pour l'analyse, pour les conditions considérées. L'élargissement expérimental est dominant. Les spectres théoriques calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. Les résultats trouvés montrent que le plasma est hors équilibre thermodynamique et il est caractérisé par une température d'ionisation  $T_{ion} \sim 5000K$  et une température d'excitation  $T_{exc} = 3.1eV = 35000K$ . La température

d'excitation est égale la température électronique. L'utilisation du diagramme de Boltzmann a permis la détermination de température d'excitation des ions d'argon. Si on considère que l'équilibre thermodynamique local partiel est vérifié, on a  $T_{exc}=4010K$  pour les transitions radiatives correspondant au niveau inférieur d'énergie  $E_i=17,27eV$  et  $T_{exc}=3645K$  pour les transitions radiatives correspondant au niveau inférieur d'énergie  $E_i=17,14eV$ . Cette méthode ne permet pas de déterminer la température d'excitation de l'atome neutre d'argon parce que les différents points ne présentent pas une ligne droite. La loi d'équilibre thermodynamique locale partielle n'est pas vérifiée. La densité des ions positifs est égale à la densité électronique  $n_{ion} = n_e \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

#### 4. Conclusions

Les spectres calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux d'un plasma de décharge provoquée dans l'Argon pur avec une pression de 2 Pa, une puissance RF de 60W. L'élargissement expérimental est dominant.

L'utilisation des rapports d'intensités de raies et du diagramme de Boltzmann permettent de relever différents paramètres. Les résultats trouvés montrent que le plasma est hors équilibre thermodynamique et il est caractérisé par une température d'ionisation  $T_{ion} \sim 5000K$  et une température d'excitation ou température électronique  $T_{exc} = 3.1eV = 35000K$ . La densité des ions positif est égale à la densité électronique  $n_{ion} = n_e \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Les plasmas sont des milieux très complexes : il faut calculer les effets de beaucoup d'autres processus atomiques, ioniques et moléculaires. D'autres études plus globales permettront de décrire de façon plus exacte les proportions des espèces présentes et la simulation des spectres d'émission correspondants.

#### Références :

- [1] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, O. Polonskyi, H. Biederman et D. Slavínská ; 'In Situ Diagnostics of RF Magnetron Sputtering of Nylon'; Plasma Processes and Polymers, Vol. **6**, n° S1, pp S803–S807, 2009.
- [2] F. Henry, A. Batan et F. Reniers ; 'Comparison between a DC reactive magnetron sputtering discharge in an Ar/NH<sub>3</sub> and Ar/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture'; International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC19) ; 27 - 31 July 2009, Bochum, Germany.
- [3] V. Georgieva et A. Bogaerts ; 'Negative ion behavior in single-and dual-frequency plasma etching reactors: Particle-in-cell/Monte Carlo collision study'; Physical Review E, Vol. **73**, no 3, p. 036402, 2006.
- [4] A. Deneuille, J. C. Bruyère, A. Mini, H. Hamdi et H. Kahil ; 'Cellules solaires: quelques aspects des structures «Schottky» à base de silicium amorphe hydrogéné'; Revue de Physique Appliquée, Vol. **15**, n° 2, pp 233–240, 1980.
- [5] M. Moisan et Jacques Pelletier ; Physique des plasmas collisionnels ; EDP sciences, 2006.
- [6] B. Held ; Physique des plasmas froids ; Masson, 1994.
- [7] J. Michel Hollas ; Spectroscopie ; Dunod, 1998.
- [8] M. Razafinimanana, A. Gleizes et S. Vacquie ; 'Mesure de la densité électronique et écarts à l'équilibre de composition dans les arcs de SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>'; Revue de Physique Appliquée, Vol. **23**, n° 7, pp 1325–1331, 1988.
- [9] « Nist atomic spectra database », site web : <http://physics.nist.gov/asd3>; consulté le 05-07-2011.
- [10] M. Azzaoui ; 'Etude de spectroscopie atomique et moléculaire dans un pulvérisateur cathodique magnétron'; Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013.