

CHAPITRE 3

Généralités sur le plasma, la décharge et le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif

Après une brève introduction sur la définition d'un plasma, nous nous intéressons à la structure et au mode de fonctionnement d'une décharge capacitive RF, puis nous présentons la pulvérisation cathodique magnétron, en particulier lorsque celle-ci est utilisée en mode réactif.

3.1 Rappels de physique des plasmas

3.1.1. Densité et degré d'ionisation

Un plasma peut être considéré, dans le cas le plus général (plasma chaud ou froid), comme un milieu ionisé comprenant des particules neutres, des ions positifs et négatifs, des particules excitées, des électrons et des photons. Dans le cas des plasmas utilisés pour le dépôt, les particules neutres sont majoritaires et leur **densité**, n_0 , peut être estimée en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$n_0 = \frac{p}{k_B T} \quad (3-1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), p la pression et T la température du gaz. En unités pratiques:

$$n_0(\text{cm}^{-3}) = 7,25 \cdot 10^{16} \cdot \frac{p(\text{Pa})}{T(\text{K})} \quad (3-2)$$

De plus un plasma est **électriquement neutre**, c'est-à-dire que la densité de charges négatives (n_e pour les électrons et n_- pour les ions négatifs) est égale à la densité des ions positifs n_+ :

$$n_+ = n_- + n_e \quad (3-3)$$

Qu'il s'agisse d'un plasma chaud ou froid, il est caractérisé par son **degré d'ionisation**:

$$\alpha = \frac{n_+ + n_-}{n_0 + n_+ + n_-} \quad (3-4)$$

Or, en pratique, la densité des ions négatifs est souvent négligeable devant la densité des ions positifs qui est elle-même petite devant la densité des neutres. Ainsi les équations (3-3) et (3-4) deviennent:

$$n_+ \approx n_e \quad (3-5)$$

et

$$\alpha \approx \frac{n_+}{n_0} \quad (3-6)$$

Typiquement, on dit qu'un gaz est faiblement ionisé lorsque $\alpha \leq 10^{-4}$, ce qui est le cas des plasmas que nous utilisons. Quelques ions et électrons se déplacent alors dans une "mer" de particules neutres et ce sont les collisions binaires entre un électron (ou un ion) et une molécule neutre qui déterminent la dynamique des particules chargées: d'un point de vue cinétique, ce type de plasma relève de l'équation cinétique de Boltzmann.

3.1.2. Température et fonction de distribution en énergie

Les plasmas, à l'exception de rares exemples, ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique de sorte qu'il est abusif de parler de **température**. Pourtant cette notion est encore utilisée pour décrire les fonctions de distribution de chaque classe de particules en les considérant comme maxwelliennes donc isotropes. On définit ainsi une température électronique T_e , une température des ions T_i et une température du gaz (des neutres stables) T_n . Notons que dans les plasmas basse pression où le gaz est à température ambiante ($T_n \approx 300$ K) la température des électrons est typiquement de quelques eV, c'est-à-dire quelques 10000 K. Ainsi en règle générale, on a:

$$T_e > T_i \geq T_n \quad (3-7)$$

La température associée à chaque espèce est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules de cette espèce. Par exemple, pour les électrons on définit une température T_e à partir de la relation:

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (3-8)$$

où $\langle v_e^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne des électrons:

$$\langle v_e^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_e(v) d^3v \quad (3-9)$$

$f_e(v)$ étant la fonction de distribution en vitesse des électrons qui suit une loi de type Maxwell Boltzmann:

$$f_e(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m_e v^2}{2k_B T_e} \right) \quad (3-10)$$

Généralement, il est plus pratique d'utiliser la **fonction de distribution en énergie des électrons** (f_{de}), qui est telle que:

$$f_e(E) dE = 4\pi v^2 f_e(v) dv \quad (3-11)$$

Nous obtenons alors:

$$f_e(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T_e)^{-3/2} \sqrt{E} \exp \left(\frac{-E}{2k_B T_e} \right) \quad (3-12)$$

Nous verrons par la suite que la connaissance de cette fonction est primordiale pour tout "physicien des plasmas" car elle définit la cinétique des électrons et permet en outre de calculer toutes les constantes de vitesse des processus primaires de collisions électron-molécule. En fait, l'approximation d'une fonction de distribution maxwellienne pour les électrons s'avère parfois très simplificatrice dans certains plasmas à basse pression, notamment dans le cas des plasmas utilisés en pulvérisation cathodique où des électrons secondaires sont émis par la cathode et accélérés dans la gaine. Ainsi on distinguera souvent au moins **deux populations d'électrons**: les uns rapides minoritaires assurant l'ionisation et la dissociation du gaz, les autres lents majoritaires qui proviennent de l'ionisation des atomes et molécules par les électrons rapides.

3.1.3. Potentiel plasma

Lorsqu'il n'est pas perturbé, le plasma peut être considéré comme équipotentiel [Chapman]. On définit alors le **potentiel plasma** comme étant la référence de potentiel pour toute les particules chargées qui se trouvent dans le plasma. Ce potentiel est noté V_p .

3.1.4. Potentiel flottant et longueur de Debye

Tout substrat isolé, plongé dans un plasma, ne peut pas écouler de charges; c'est pourquoi les électrons qui ont une vitesse moyenne beaucoup plus grande que les ions arrivent en premier à la surface du substrat et la charge négativement par rapport au plasma. Le potentiel négatif local qui en résulte perturbe les charges voisines, repoussant les électrons et attirant les ions positifs. Le flux d'électrons arrivant sur le substrat décroît donc jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. Le substrat se fixe alors au **potentiel flottant** V_f négatif qui dépend de la géométrie de la surface considérée (plane, cylindrique, ...). La chute de potentiel entre le plasma et la surface (V_S) se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons, appelée **gaine ionique**. L'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de grandeur de quelques **longueurs de Debye** (λ_D). Ainsi pour des gaines non collisionnelles¹, c'est-à-dire typiquement pour des pressions ≤ 3 Pa, l'expression de l'épaisseur d'une gaine de charge d'espace est donnée par:

$$l_S = \lambda_D \left(\frac{eV_S}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (3-13)$$

avec:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (3-14)$$

et en unités pratiques:

$$\lambda_D (\text{cm}) = 743 \sqrt{\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})}} \quad (3-15)$$

Si l'on place une charge q au sein du plasma, celle-ci s'entoure de charges de signe opposé qui tendent à neutraliser son champ coulombien. Au voisinage de cette charge, la décroissance du potentiel est de la forme:

$$\phi = \phi_0 e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (3-16)$$

Il apparaît alors un **effet d'écrantage** des interactions entre particules chargées pour des distances $x > \lambda_D$. La longueur de Debye est donc la distance caractéristique d'écrantage d'une perturbation électrostatique par un plasma.

Dans le tableau 3-1 nous présentons les grandeurs caractéristiques déduites de mesures de sonde de Langmuir. Parmi les nombreux articles disponibles, nous avons sélectionné ceux dont les conditions expérimentales s'approchent le plus de nos conditions expérimentales.

¹ Une gaine est dite non collisionnelle lorsque la longueur de Debye est très petite devant le libre parcours moyen.

Auteurs	[Löwe]	[Mishra]	[Rossnagel]	[Petrov]
Type de décharge	RF	RF	DC	DC
Pression (Pa)	<i>0,9</i>	<i>0,5</i>	<i>0,63</i>	<i>0,5</i>
Densité des ions positifs et des électrons (cm ⁻³)	<i>4×10¹⁰</i>	<i>2×10¹⁰</i>	<i>2×10¹⁰</i>	<i>6×10¹¹</i>
Degré d'ionisation	1,8×10 ⁻⁴	1,7×10 ⁻⁴	1,3×10 ⁻⁴	6,2×10 ⁻³
Température des électrons (eV)	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>15</i>	<i>4</i>
Longueur de Debye λ _D (μm)	64	100	200	19
Épaisseur de la gaine (mm)	1,2	1,5	2	0,55
Fréquence plasma électronique (GHz)	1,79	1,27	1,27	6,95
Fréquence plasma ionique (MHz)	6,6	4,7	4,7	25,7

Tableau 3-1 Principales caractéristiques des plasmas utilisés en pulvérisation cathodique magnétron. Les chiffres en *italique* correspondent aux valeurs expérimentales mesurées. Les autres valeurs sont déduites des relations (3-2), (3-6), (3-13), (3-15) et (3-17).

3.2 Structure et fonctionnement d'une décharge RF

3.2.1. Classification des domaines de fréquence

Pour amorcer et maintenir un plasma, il faut apporter de l'énergie, qui peut être thermique, électromagnétique ou photonique. Dans le cas de nos expériences, les électrons sont soumis à un champ électrique alternatif, ce qui leur permet de gagner de l'énergie cinétique et d'induire des collisions élastiques et/ou inélastiques avec des atomes et/ou des molécules du gaz. Lors de ces collisions, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle d'excitation ou d'ionisation des atomes ou des molécules. Cette dernière voie engendre la création d'une paire électron/ion. L'équilibre global du plasma en état stationnaire est alors assuré quand le taux de création en volume de particules chargées est égal à celui de leur pertes (recombinaison, attachement, parois, ...).

Actuellement les décharges en mode alternatif sont très largement utilisées car elles peuvent être amorcées plus aisément (*voir § 3.2.3.*) que les décharges continues et permettent de déposer des matériaux isolants sur les électrodes. Suivant la fréquence d'excitation du plasma $f = \frac{\omega}{2\pi}$ et sa valeur par rapport aux fréquences électronique plasma f_{pe} et ionique plasma f_{pi} caractéristiques du plasma, nous obtenons différents types de décharge que nous présentons sur le tableau suivant:

Décharges continues ou DC	$f = 0$	-
Décharges basse fréquence ou BF	$f < f_{pi} < f_{pe}$	$f < 100 \text{ kHz}$
Décharges haute fréquence ou HF radiofréquence ou RF	$f_{pi} < f < f_{pe}$	$1 \text{ MHz} < f < 100 \text{ MHz}$ typiquement $f = 13,56 \text{ MHz}$
Décharges très haute fréquence ou VHF micro-onde ou MW	$f \leq f_{pe}$	$f > 100 \text{ MHz}$ typiquement $f = 2,45 \text{ GHz}$

Tableau 3-2 Présentation des différentes décharges en fonction de la fréquence d'excitation du champ alternatif appliqué.

Les fréquences plasma électronique f_{pe} et ionique f_{pi} sont données par les relations suivantes:

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad \text{et} \quad f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_+}{m_+ \epsilon_0}} \quad (3-17)$$

Dans le cas de notre réacteur, il s'agit d'un plasma RF capacitif créée et entretenu par l'application d'un champ électrique sinusoïdal entre deux plaques parallèles dont l'une est reliée à la masse. La fréquence utilisée, typiquement la plus utilisée dans ce type de décharge, est de 13,56 MHz. A cette fréquence seuls les électrons répondent au champ électrique instantané alors que les ions, à cause de leur inertie élevée, sont soumis à un potentiel moyenné dans le temps.

3.2.2. Potentiel d'amorçage et potentiel de maintien d'une décharge

Pour créer une décharge, il faut lui appliquer un champ électrique suffisamment important. Le **potentiel d'amorçage** (ou potentiel disruptif ou encore en anglais potentiel de "Breakdown" V_b) est la tension minimale en-dessous de laquelle la décharge ne s'allume pas. "L'allumage" du plasma correspond à l'apparition d'un courant électrique dans le gaz. Ce potentiel dépend de la nature des gaz (\propto potentiel d'ionisation) et du produit $p \times d$ (pression \times distance interélectrodes), c'est-à-dire du nombre de libres parcours moyens compris dans la distance d . Plus la séparation entre les électrodes est grande, moins le champ électrique pour amorcer la décharge doit être important, puisque la probabilité de perte d'un électron sur les parois devient plus faible et la probabilité d'ionisation d'un atome ou d'une molécule par un électron augmente. Dans le cas des décharges continues, la courbe dite de **Paschen** caractérise pour chaque gaz, le potentiel d'amorçage en fonction du produit $p \times d$. Pour les décharges RF, des courbes semblables peuvent être utilisées. Nous verrons dans le paragraphe suivant que certains phénomènes propres aux décharges RF peuvent intervenir sur les conditions

d'amorçage d'une telle décharge. Les courbes de Paschen se caractérisent toutes par l'existence d'un minimum appelé minimum de Paschen. Physiquement, ce minimum est lié au fait que, à gauche du minimum, la raréfaction du gaz entraîne celle du nombre de collisions, si bien qu'il faut compenser par une augmentation du champ électrique et donc de la probabilité d'ionisation. À droite du minimum, c'est la baisse d'énergie moyenne entre deux chocs qu'il faut compenser par une élévation du champ électrique.

Après amorçage, pour entretenir la décharge, il faut lui appliquer une tension minimale V_m appelée **potentiel de maintien** dont la valeur est inférieure au potentiel d'amorçage (voir figure 3-1). Ceci est dû au fait que la distribution du champ électrique à travers l'espace n'est pas la même en présence et en absence d'une décharge. Dans ce dernier cas, la chute de potentiel à travers l'espace interélectrodes est linéaire, tandis qu'en présence d'un plasma, un champ plus important se développe à travers la gaine. En revanche, le champ reste relativement faible dans la région plasma (voir figure 3-2). Il y a donc d'autres sources d'ionisation telle que l'émission d'électrons secondaires au niveau des électrodes, qui entraîne un processus d'avalanche par multiplication électronique.

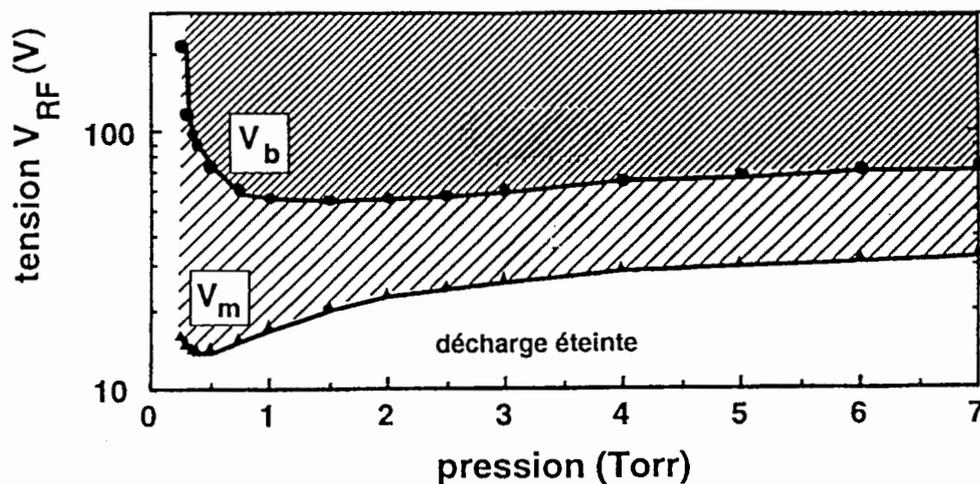


Figure 3-1: Forme typique du potentiel d'amorçage V_b et du potentiel de maintien V_m pour une décharge d'hélium à 13,56 MHz et 500 K [Böhm].

3.2.3. Modes de fonctionnement d'une décharge RF magnétron

On pourrait s'attendre à ce qu'il faille appliquer des tensions crête au moins égale au potentiel d'amorçage V_b de la loi de Paschen pour pouvoir amorcer une décharge

radiofréquence. En fait, **l'amorçage et l'entretien d'une décharge RF** nécessite des potentiels moins élevés.

Plusieurs phénomènes absents dans les décharges continues y concourent:

a. Le chauffage en volume des électrons (régime α)

Le champ électrique du plasma chauffe les électrons en leur imposant un mouvement oscillatoire dont la fréquence est déterminée par celle de l'onde électromagnétique. L'énergie moyenne (u_c) gagnée alors par les électrons au cours d'un cycle RF s'exprime par la relation suivante:

$$u_c = \frac{e}{m_e} \frac{E_{\text{eff}}^2}{v_c^2 + \omega^2} \quad (3-18)$$

où v_c est la fréquence de collision électrons-neutres, ω la fréquence angulaire du champ électrique et E_{eff} est la valeur du champ électrique du plasma $E_p (= E_p/\sqrt{2})$.

La puissance absorbée par l'électron entre deux collisions est égale à:

$$v_c u_c \quad (3-19)$$

Les relations (3-18) et (3-19) montrent que la puissance transférée, pour une fréquence ω donnée, est maximale pour les électrons dont la fréquence des collisions v_c est égale à ω . En effet la condition $v_c = \omega$ correspond au maximum du rapport $v_c / (v_c^2 + \omega^2)$.

Généralement la puissance absorbée par un électron entre deux collisions est faible. Toutefois, un électron pourra atteindre la valeur de l'énergie seuil d'ionisation E_i du gaz de décharge si l'on admet que l'électron puisse accumuler cette énergie au fur et à mesure des collisions. Le transfert de son énergie au gaz de décharge se fait ensuite sous forme d'excitation et d'ionisation.

b. Le chauffage par les gaines (régime γ)

De récents travaux expérimentaux et théoriques [Lieberman] montrent que, dans les décharges RF, l'interaction des électrons avec les gaines oscillantes des électrodes constitue un mécanisme fondamental de gain et de perte d'énergie des électrons. Autrement dit, la dynamique des gaines est un aspect très important des décharges RF capacitives. Le chauffage par les gaines comprend d'une part, comme dans les décharges continues, le processus d'émission d'électrons secondaires, et d'autre part, des mécanismes spécifiques aux décharges RF qui sont induits par l'oscillation des gaines. Nous présentons ici deux de ces mécanismes qui sont l'effet "multipactor" et l'effet de "surf".

l'effet "multipactor":

A la multiplication électronique par avalanche en régime prédisruptif, peut se rajouter l'émission secondaire d'électrons due au **bombardement électronique** des deux électrodes. Dans les décharges continues, les électrons émis par le bombardement électronique de l'anode ne peuvent la quitter à cause de la chute du champ anodique qui s'y oppose. De plus, les électrons issus du plasma ne peuvent franchir la barrière de potentiel créée par la tension négative continue appliquée sur la cathode. En revanche en mode RF, les électrons secondaires, émis par l'anode pendant la demi-période positive (*voir figure 3-2(a)*), vont pouvoir bombarder la cathode et, la quitter pendant la demi-période suivante où le potentiel s'inverse (*b*). Ceci donne lieu à un processus cumulatif, d'où le nom de "multipactor".

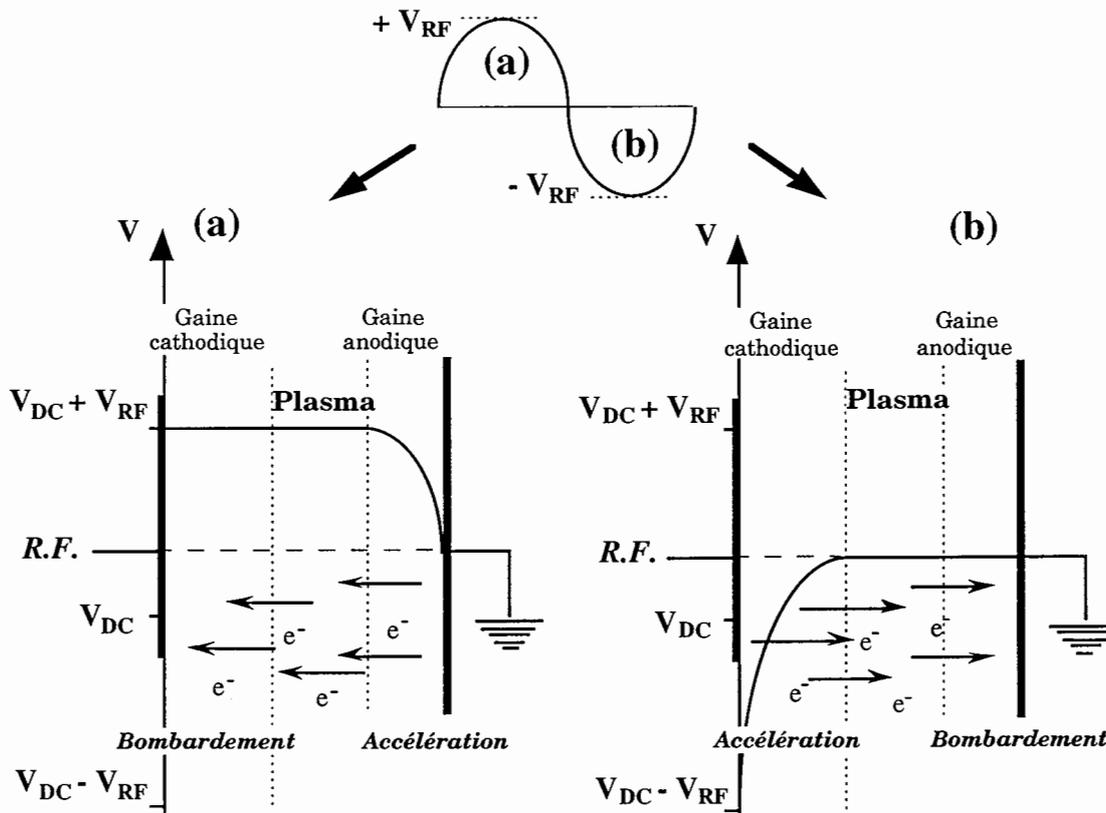


Figure 3-2: Illustration de l'effet "multipactor".

l'effet de "surf":

Dans une décharge RF auto-entretenu ou autonome, les chutes de potentiel dans les gaines et donc leurs épaisseurs (*voir relation 3-13*) varient à la fréquence d'excitation. Les électrons qui arrivent du plasma vers la lisière de la gaine "voient" celle-ci se déplacer comme une "vague". Certains d'entre eux vont être portés par cette vague ("surf" ou "wave riding"

[Kushner]) et être renvoyés dans le plasma quand la gaine se dilate en acquérant de l'énergie cinétique prise à la vague. Ils deviennent alors des agents d'ionisation très efficaces.

3.2.4. Tension d'autopolarisation

Quand la puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage, une **tension continue d'autopolarisation** V_{DC} apparaît sur l'électrode RF. Cette tension dépend du rapport des aires de la surface RF (S_{RF}) et de la surface à la masse (S_M qui tient compte de l'électrode à la masse et de toutes les autres surfaces autour du plasma et reliées à la masse). L'apparition d'une telle tension continue polarisée négativement peut s'expliquer de la façon suivante:

lors de la demi-période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que pendant la demi-période négative peu d'ions sont attirés; ceci est dûe à la grande différence de mobilité induite notamment par la différence d'inertie entre les ions et les électrons [Maissel] (*voir également § 3.2.1.*). Puisque aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface de l'électrode doit se porter à un potentiel moyen négatif par rapport au plasma. Ce potentiel moyen ou potentiel d'autopolarisation V_{DC} s'ajuste de façon à égaliser les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'autopolarisation V_{DC} , les électrons plus mobiles peuvent suivre le signal instantané qui correspond à la superposition de V_{DC} et du signal alternatif: $V = V_{DC} + V_{RF} \sin \omega t$. D'autre part, on démontre que lorsque l'on polarise une électrode à un potentiel variable $V_S = V + V_P$ (V_P potentiel plasma), alors la densité de courant électronique traversant cette électrode peut être déterminée à partir de la statistique de Maxwell Boltzmann:

$$j_e = -en_{e0} \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{eV_S}{k_B T_e} \right) \quad (3-20)$$

où n_{e0} est la densité électronique dans le volume du plasma où celui-ci est équipotentiel.

Ainsi en intégrant l'expression (3-20) sur une période, on obtient le flux moyen des électrons sur l'électrode:

$$\phi_e = -en_{e0} \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \left(\exp \left(\frac{e(V_P + V_{DC})}{k_B T_e} \right) \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp \left(\frac{eV_{RF} \sin \omega t}{k_B T_e} \right) d(\omega t) \right) \quad (3-21)$$

L'intégrale intervenant dans cette expression correspond à la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro notée: $I_0(eV_{RF}/k_B T_e)$. Ainsi l'égalité des courants électronique et ionique² permet de déterminer le potentiel d'autopolarisation:

$$V_{DC} = V_f - \frac{k_B T_e}{e} \times I_0\left(\frac{eV_{RF}}{k_B T_e}\right) \quad (3-22)$$

Lorsque $eV_{RF}/k_B T_e \gg 1$, ce qui est souvent le cas, la fonction de Bessel peut se simplifier et le potentiel d'autopolarisation prend la forme suivante:

$$V_{DC} = V_f - V_{RF} + \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e}\right) \quad (3-23)$$

Ainsi la tension d'autopolarisation qui se développe sur l'électrode est du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal alternatif (avec $V_{RF} \gg V_f$).

3.2.5. Régions de gaines électrostatiques

Le plasma est supposé être globalement neutre. S'il existe une perturbation électrique (charge superficielle), les électrons et les ions du plasma cherchent à y faire écran pour maintenir cet équilibre. Ils se répartissent donc de façon à créer une région de charge d'espace égale et de signe opposé, nommée **région de gaine électrostatique**. Les gaines peuvent être de type ionique ou électronique.

Soient $V_{S,1}$ et $V_{S,2}$ les chutes de potentiel moyennées dans le temps à travers les gaines [Andries] respectivement devant l'électrode RF et l'électrode à la masse, d'après la "**loi des aires**":

$$\frac{V_{S,1}}{V_{S,2}} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{n \geq 1} \quad \text{avec } 1 \leq n \leq 4 \quad (3-24)$$

$$\begin{aligned} V_{S,1} &= \frac{1}{2}(V_{RF} - V_{DC}) \\ V_{S,2} &= V_P = \frac{1}{2}(V_{RF} + V_{DC}) \end{aligned} \quad (3-25)$$

² La densité de courant ionique sur l'électrode est donnée par la loi de Bohm: $j_i = 0,6en_+ \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_+}}$

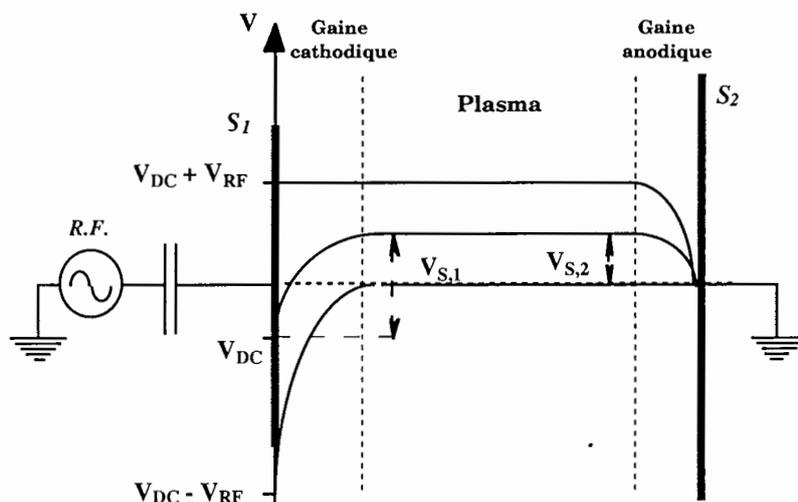
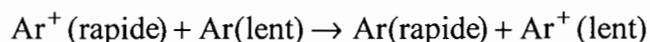


Figure 3-3 Représentation schématique de la distribution spatio-temporelle du potentiel électrique à travers les gaines dans une décharge RF [Böhm].

La relation (3-24) exprime que **le potentiel de gaine est le plus élevé sur l'électrode de plus petite dimension**. Cette propriété est largement exploitée dans le cas de la pulvérisation cathodique. Effectivement dans le cas de notre réacteur (*voir figure 3-3*), les gaines sont ioniques puisque $V_{DC} < 0$, provenant du fait que $S_1 < S_2$. Les espèces chargées positivement présentes dans le plasma sont alors accélérées dans la gaine cathodique, vers l'électrode RF qui se trouve à un potentiel négatif V_{DC} . C'est ainsi qu'il est possible de créer le phénomène de **bombardement ionique** dont nous tirons profit en pulvérisation cathodique en plaçant le matériau à déposer sur l'électrode RF polarisée négativement.

Remarquons que si la gaine ionique est non collisionnelle, ce qui est le cas (*voir § 3.1.4*), les ions créés dans le plasma peuvent en principe arriver sur la surface avec une énergie cinétique égale à $eV_{S,1}$. Pour cela, il faut en effet que la pression soit suffisamment basse pour minimiser l'effet des collisions d'échange (ou de transfert) de charge:



Ce processus ne modifie pas le courant ionique vers la paroi, en revanche il affecte le spectre de distribution en énergie des ions.

3.2.6 Les décharges magnétron

a. Généralités

Depuis une quinzaine d'années, l'utilisation des procédés de dépôt par pulvérisation magnétron s'est largement répandue dans les secteurs de la recherche et de l'industrie [Vossen]. Le magnétron permet de combiner plusieurs avantages dont celui de travailler avec des vitesses de dépôt élevées, comparables dans certains cas à l'évaporation par faisceau d'électrons [Schiller], sur de grandes surfaces de substrat. Il permet de déposer à des températures relativement faibles [Van Vorous]. Si les lignes de champ magnétique piègent efficacement les électrons de grande énergie, le bombardement de ces derniers sur le substrat est éliminé. En conséquence, la cause principale d'échauffement des substrats rencontrée dans le cas des systèmes diodes (décharge sans champ magnétique) disparaît.

b. Configuration

Des aimants permanents sont placés dans la cathode, sous la cible, pour assurer un champ magnétique de quelques centaines de gauss en surface (effet magnétron). Le champ magnétique B_0 est statique et parallèle à la surface du matériau cible. L'action combinée du champ électrique E et du champ magnétique B_0 permet de confiner les électrons de la décharge dans un voisinage proche de la cathode en leur imposant un déplacement d'ensemble dans la direction $E \wedge B_0$. Ceci se traduit par un mouvement de dérive au voisinage de la surface de la cathode et surtout par un mouvement hélicoïdal le long des lignes de champ magnétique.

Ainsi un électron qui entre dans la zone magnétique, peut être indéfiniment piégé s'il ne subit aucune collision avec les autres espèces du plasma. Les collisions sont le seul mécanisme qui permet aux électrons de diffuser à travers les lignes de champ magnétique. Le confinement des électrons près de la cible permet d'augmenter l'efficacité d'ionisation des électrons rapides, et d'augmenter de ce fait le nombre d'ions présents à proximité de la cible. Ceci entraîne une augmentation du courant ionique arrivant sur la cathode, un accroissement du rendement de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt.

En outre, l'augmentation de l'efficacité d'ionisation des électrons induite par l'utilisation d'un champ magnétique permet de maintenir la décharge luminescente à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique.

3.3 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans l'utilisation des plasmas froids comme procédé de base pour le dépôt de matériaux, on distingue souvent:

- ♦ Les procédés PVD ("Physical Vapour Deposition") basés notamment sur le bombardement ionique qui utilisent les **propriétés physiques du plasma**. Il s'agit entre autres de la pulvérisation cathodique, de la pulvérisation par faisceau d'ions et du dépôt assisté par faisceau laser.

- ♦ Les procédés CVD ("Chemical Vapour Deposition") basés sur la production d'espèces réactives et dont certains sont assistés par un plasma. Ces derniers qui reposent sur la **chimie du plasma** sont souvent appelés PECVD ("Plasma Enhanced" CVD).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une technique de dépôt "mixte", qui combine à la fois le bombardement ionique (*voir* § 3.2.5) et la chimie du plasma: la **pulvérisation cathodique réactive**. Il s'agit d'une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer le film, en l'occurrence l'oxygène, entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. En ce qui concerne notre étude, son intérêt est évident: il est possible de choisir l'isotope d'oxygène (16 ou 18) que l'on veut incorporer dans la couche pendant le dépôt (*voir introduction*), à condition bien entendu d'utiliser une cible métallique.

Dans cette partie, nous présentons d'abord brièvement les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron, après quoi nous insisterons sur son utilisation particulière en mode réactif.

3.3.1. Interaction ion-surface

Tel qu'il a été vu au paragraphe précédent, les ions créés au sein du plasma ont une **agitation thermique** de seulement quelques eV. En revanche lorsqu'ils pénètrent dans la gaine cathodique, ils sont accélérés à des énergies de l'ordre de la centaine d'eV. Ainsi, ils arrivent sur la cathode avec une énergie suffisante pour interagir non seulement avec la surface du matériau, mais aussi avec son volume et engendrer ainsi un grand nombre d'interactions secondaires. Dans ce paragraphe, on s'intéressera au devenir de l'ion incident: ralentissement, incorporation, réflexion et aux effets induits: émission secondaire et pulvérisation.

a. Neutralisation

Tout d'abord, un ion positif (les seuls à pouvoir traverser les gaines de charge d'espace) va se **neutraliser** avant d'atteindre la surface par trois types de mécanismes [Hägstrum]:

- ♦ processus Auger
- ♦ processus d'échange résonnant entre l'ion et la surface
- ♦ émission de photons

En fait, le temps de séjour de l'ion à proximité de la surface étant très bref, le mécanisme d'émission de photons (durée 10^{-8} sec) est très peu probable. La neutralisation de l'ion incident fait essentiellement intervenir les processus Auger et résonant avec **émission d'un électron secondaire**. Ainsi, une fois neutralisé, l'interaction de l'ion avec le solide est identique à celle d'un neutre rapide. Notons que l'interaction d'un **neutre excité métastable** (les seuls ayant une durée de vie suffisante pour venir interagir avec la surface) fait aussi intervenir des processus Auger et des processus résonants avec émission d'un électron secondaire.

b. Ralentissement

Un ion ou un neutre rapide peut être ralenti selon trois types de processus dont l'importance dépend de l'énergie d'impact et de la nature chimique de l'ion:

- ♦ collision directe entre le neutre rapide et les *noyaux* du solide avec mise en mouvement des atomes du solide (transfert de quantité de mouvement),
- ♦ couplage avec le nuage *électronique* des atomes du solide,
- ♦ *échange* de charge entre la particule en mouvement et le solide.

On représente souvent ce ralentissement par l'expression suivante du **pouvoir d'arrêt**:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{échange}} \quad (3-26)$$

En fait, on peut démontrer que, dans la gamme d'énergie accessible dans les plasmas (≈ 100 eV), le ralentissement relève presque exclusivement du **pouvoir d'arrêt nucléaire**.

c. Incorporation et réflexion

A la suite de collisions binaires ou multiples, une fraction des ions incidents peut subir une **réflexion** ou une **rétrodiffusion** en tant que neutre. Dans le chapitre 2 nous avons montré que ce phénomène de rétrodiffusion peut être utilisé pour analyser un matériau et en déduire sa composition chimique. Cette méthode de caractérisation est dénommée "Rétrodiffusion coulombienne" ou "RBS" pour **Rutherford Backscattering Spectroscopy**. Pour des énergies d'impact élevées ($> 10^4$ eV), le coefficient de réflexion devient quasiment nul, ce qui pourrait signifier que tous les atomes restent incorporés ou implantés à l'équilibre. En fait, il faut également tenir compte de la pulvérisation.

Le cas des ions réactifs atomiques ou moléculaires est un peu plus complexe car les interactions électroniques avec les atomes de la cible pour former des liaisons favorisent leur **condensation** à basse énergie au détriment de la rétrodiffusion. De plus un ion moléculaire se dissociera aisément, comme le montre la figure 3-4 pour l'ion N_2^+ . Concernant l'oxygène, ce point est très important et sera discuté au chapitre suivant, car la dissociation de l'oxygène moléculaire près de la cathode peut jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes d'oxydation de cette dernière. Effectivement, le coefficient de collage de l'atome d'oxygène étant très supérieur à celui de l'oxygène moléculaire [Smith], une dissociation élevée peut signifier une oxydation importante.

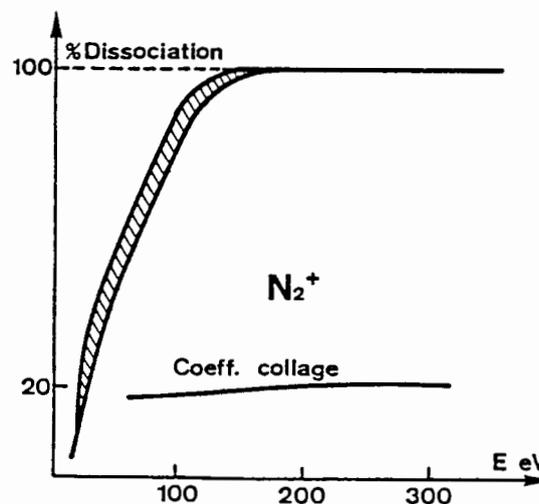


Figure 3-4: Exemple d'interaction d'un ion moléculaire avec une surface.

d. Pulvérisation

La **pulvérisation** ou émission d'atomes neutres de la cible est un effet induit par le ralentissement de l'ion incident qui dissipe son énergie par collisions avec les atomes de la

cible. Elle résulte du transfert de la quantité de mouvement entre l'ion incident et les atomes de la cible. Trois régimes de collisions illustrés par la figure ci-dessous sont susceptibles d'intervenir:

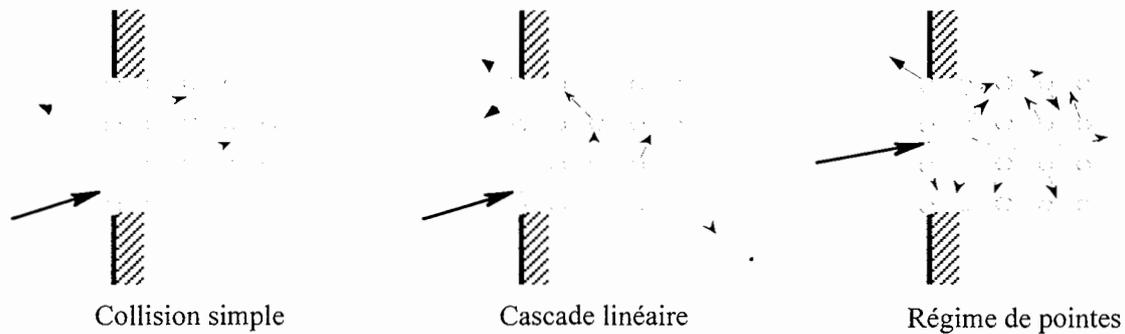


Figure 3-5: Modèles de collisions intervenant dans la pulvérisation physique.

Le régime de cascade de collisions a fait l'objet de développements mathématiques [Sigmund] permettant de calculer le taux de pulvérisation ou nombre d'atomes pulvérisés par ion incident³:

$$S_{\text{at/ion}} = 3.56 \delta \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{s_n(\epsilon)}{U_0} (\cos\theta)^{-g} \quad (3-27)$$

- avec:
- δ : grandeur sans dimension dépendant de M_2/M_1 ,
 - U_0 : énergie de liaison (en eV) d'un atome à la surface, équivalente à l'énergie de sublimation pour les métaux,
 - θ : angle entre la trajectoire de l'ion et la surface,
 - g : exposant dont la valeur est égale à $5/3$ pour $0.1 < M_2/M_1 < 3$ et tend vers 1 pour $M_2/M_1 \approx 10$,
 - $s_n(\epsilon)$: pouvoir d'arrêt réduit,

où ϵ représente l'énergie réduite de la particule:

$$\epsilon = \frac{0,885 a_0}{Z_1 Z_2 e^2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad \text{avec } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \quad (3-28)$$

³ Les indices 1 et 2 s'appliquent respectivement à l'ion incident et à l'atome de la cible.

Elements	*Pb _s	*Ti _s	*Zr _s	*PbO _s	**TiO _{2a}	*ZrO _{2s}	**O _{2a}
U ₀ (eV à 25°C)	2	4,9	6,5	2,85	10,3	7,8	2,6
δ	0,45	0,28	0,35	0,47	0,33	0,38	0,24

Tableau 3-3: Energie de liaison d'un atome à la surface d'une cible élémentaire. *s* pour approximer U₀ à l'énergie de *sublimation* et *a* à l'énergie d'*atomisation*. δ est caculé avec M₁ = 40 g.cm⁻³ (argon)

Type de liaison	Pb-O	Ti-O	Zr-O
Energie de liaison (eV)	3,97	6,98	8,06

Tableau 3-4: Energie de liaison de l'oxygène avec différents éléments présents dans la cible [Pedley].

Dans la gamme d'énergie des plasmas que nous utilisons (< 1 keV) l'expression (3-27) du rendement de pulvérisation se simplifie en une fonction dépendant linéairement de l'énergie des ions incidents:

$$S_{\text{at/ion}} = \frac{3 \delta}{\pi^2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (3-29)$$

Sur la figure 3-6 nous avons tracé la courbe du rendement de pulvérisation déduite de cette expression théorique (γ est le facteur cinématique de collisions égal au rapport $4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$) et des valeurs des tableaux précédents (tableaux 3-3 et 3-4) correspondantes aux éléments susceptibles d'être pulvérisés lors du dépôt.

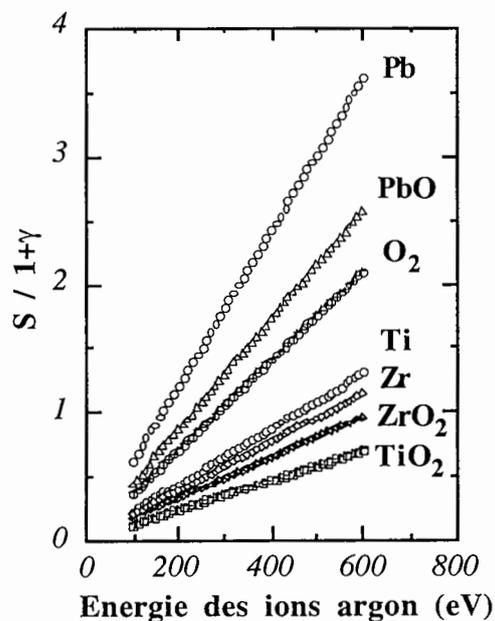


Figure 3-6: Rendement de pulvérisation suivant la nature des espèces pulvérisées pour des ions d'argon d'énergie comprise entre 100 et 600 eV.

L'expression (3-29) permet également de définir le seuil de pulvérisation qui correspond à l'énergie minimale qu'il faut communiquer aux particules bombardant la cible pour la pulvériser:

$$E_{\text{seuil}} = U_0 \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \quad (3-30)$$

Soit, en posant $X = M_2 / M_1$, on obtient la relation suivante:

$$\frac{E_{\text{seuil}}}{U_0} = \frac{1 + 2X + X^2}{4X} \quad (3-31)$$

Cette fonction est représentée en figure 3-7. Cependant la théorie linéaire des cascades de collisions n'est pas entièrement adaptée aux ions lents près du seuil de pulvérisation. Dans cette gamme d'énergie, la pulvérisation est conçue comme un échange "boules de billard" au cours duquel l'énergie acquise par un atome de la surface excède celle avec laquelle il est lié au solide. Différentes analyses complémentaires [Henschke], [Landberg], [Carter] ont permis de traiter semi-quantitativement ce phénomène notamment en ce qui concerne l'énergie seuil de pulvérisation. Ces résultats sont représentés sur la figure 3-8 où l'énergie seuil de pulvérisation est normalisée à U_0 et où ils sont comparés aux résultats issus de la théorie linéaire de Sigmund. Cette courbe est d'une grande importance pour la physique des interactions plasma-surface car elle montre que les ions doivent posséder une énergie de 10 à 100 eV pour engendrer un phénomène de pulvérisation et c'est précisément dans cette gamme d'énergie que l'énergie des ions peut être exploitée pour "assister" un dépôt ou une gravure.

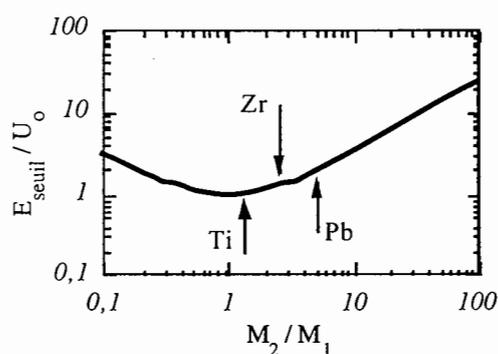


Figure 3-7: Variation de l'énergie seuil de pulvérisation normalisée à l'énergie de liaison calculé avec la relation (3-31) qui correspond à la théorie linéaire de Sigmund.

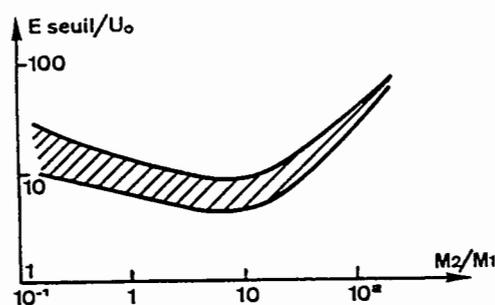


Figure 3-8: Variation de l'énergie seuil de pulvérisation normalisée à l'énergie de liaison en prenant compte l'interaction de la surface avec les ions lents rencontrés dans les plasmas.

3.3.2 Contrôle de la stœchiométrie du film mince

L'analyse de nouveaux matériaux multiatomiques en films minces pour des applications très diverses passe inmanquablement par l'utilisation de **cibles multicomposants**. De plus, la composition physico-chimique étant souvent étroitement liée aux propriétés physiques du matériau (*voir § ferroélectriques*), il est impératif de comprendre, afin de mieux les contrôler, les facteurs qui peuvent intervenir de façon déterminante sur la composition du film mince. En fait, "l'écart" ou "le non transfert" entre la composition de la cible et du film mince peut intervenir à différentes étapes du processus de dépôt:

- ♦ au cours de la **pulvérisation** de la cible où certaines espèces atomiques ou moléculaires sont préférentiellement éjectées en fonction de leur énergie de liaison, de leur masse, de l'énergie et de la masse des ions incidents, de la pression, ...

- ♦ au cours du **transport au sein du plasma** où les espèces pulvérisées peuvent interagir avec les espèces créées dans le plasma.

D'abord en induisant des collisions élastiques ou inélastiques, ce qui peut provoquer des déviations de leurs trajectoires et donc affecter leurs distributions spatiales et énergétiques. Les espèces dont la masse est plus faible sont davantage déviées et il est permis de penser que des paramètres tels que la distance interélectrodes ou la pression qui modifient le nombre moyen de collisions entre la cible et le substrat (*voir relations (3-32) et (3-33)*) peuvent modifier de façon notable la trajectoire de certaines particules plus légères.

Si la pression est suffisamment élevée, des réactions chimiques peuvent également avoir lieu au sein du plasma (recombinaison en volume) et permettre à certaines espèces métalliques éjectées de la cible de s'oxyder au cours de leur passage dans le plasma, notamment si la présence d'oxygène atomique y est importante. Ceci reste néanmoins peu probable dans les conditions de décharge que nous utilisons: la pression y est effectivement très basse et la quantité d'oxygène introduite très faible. D'autre part, la recombinaison en volume implique des processus de collision à trois corps: le rôle du troisième pouvant être joué par l'argon [Minea]. En revanche, il est plus probable que certaines molécules oxydées soient dissociées par impact électronique, surtout près de la cathode où la densité électronique y est importante à cause du confinement induit par l'effet magnétron. Pour répondre de façon satisfaisante à toutes ces interrogations il est nécessaire de connaître les fonctions de distribution en énergie des différentes particules et espèces chimiques concernées, ainsi que les sections efficaces associées aux différentes réactions. Nous verrons par exemple que dans des conditions de décharge comparables aux nôtres, les fonctions de distribution en énergie des électrons peuvent être déduites à partir de modèles numériques [Trennepohl].

- ♦ lors de la **condensation** sur le substrat. Un atome arrivant à la surface du substrat migre pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre, jusqu'à ce qu'il s'associe à un autre atome migrant pour former une paire stable, sous peine

d'évaporation (voir figure 3-9). Le **coefficient de collage** est la proportion d'atomes incidents qui sont adsorbés. Généralement, les coefficients de collage de chacun des éléments d'une cible multiatomique sont différents, ce qui peut affecter la composition stœchiométrique du film déposé et donc représenter un facteur supplémentaire de "non transfert" de la composition de la cible vers le film mince. En règle générale, le coefficient de collage d'un atome métallique sur une surface métallique est nettement plus important que celui attribué au même atome sous forme oxydé.

A cela s'ajoute le fait que des réactions d'oxydation peuvent également avoir lieu au niveau du substrat et naturellement se pose la question suivante: **à quel moment se font ces réactions chimiques qui permettent à l'oxygène de s'incorporer dans le film? Est-ce au niveau de la cible, pendant le transport des espèces pulvérisées dans le plasma ou à la surface du substrat pendant la phase de croissance?** Afin d'amener certains éléments de réponses à cette question fondamentale, il est impératif de bien comprendre la cinétique des différents mécanismes physiques et chimiques propres à la pulvérisation réactive.

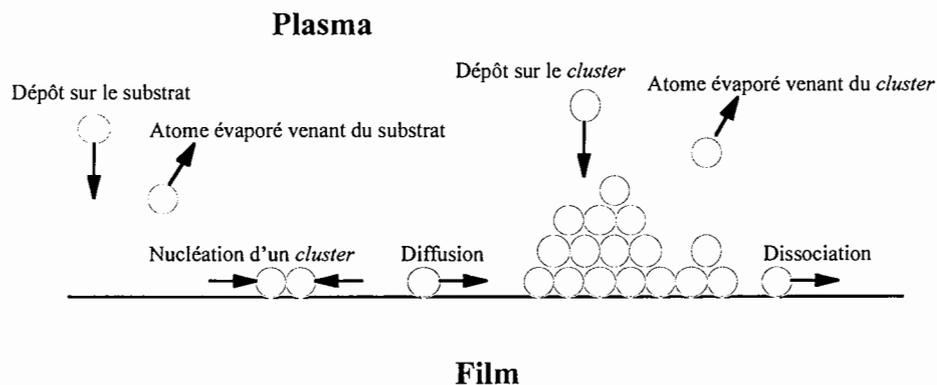


Figure 3-9: Représentation schématique des processus de nucléation lors du dépôt d'un film mince.

a. Pulvérisation des composés

La présence de plusieurs espèces atomiques au sein d'un solide complique singulièrement le problème théorique de la pulvérisation au point que celui-ci n'a pas encore été résolu de manière satisfaisante. La notion de pouvoir d'arrêt, définie pour un solide monoatomique, subsiste pour un composé, mais le problème se pose de répartir l'énergie déposée à la surface entre les différents constituants [Blaise]. Effectivement, on constate que la masse des éléments est un facteur discriminatif de la distribution de l'énergie transmise. De

plus, les énergies de surface ou de liaison peuvent être très différentes d'un élément à l'autre, de même qu'entre un atome et une molécule. Ainsi la figure 3-6 montre bien que pour une même énergie, le plomb, par exemple, a un rendement de pulvérisation nettement supérieur au titane et au zirconium et d'après la relation (3-29) on s'attend à une éjection préférentielle des atomes ou molécules les moins liés en surface. En règle générale, la composition des produits de pulvérisation est différente de la composition moyenne des premières couches atomiques du solide bombardé, ce qui entraîne la constitution d'une couche superficielle de composition appauvrie en matériau à haut rendement de pulvérisation. Ceci a pour conséquence de diminuer la proportion d'atomes à rendement élevé dans le flux pulvérisé et donc de rétablir la composition du matériau initial dans la couche. Ainsi l'appauvrissement en surface de l'espèce à haut rendement de pulvérisation peut être neutralisé et, un état stationnaire peut être atteint pour lequel la composition du flux de particules pulvérisées est un reflet de l'alliage massif. Nous verrons par la suite (*voir chapitre 4*) que la formation et la stabilité de cette couche "altérée" peut représenter un facteur déterminant dans le contrôle de la composition du film mince.

Deux facteurs peuvent intervenir sur les conditions de stabilisation de cette couche altérée:

- ♦ la **déplétion** d'un élément à la surface de la cible (le plomb par exemple) peut provoquer l'apparition d'un gradient de concentration et favoriser ainsi le phénomène de diffusion. En revanche la diffusion est fortement minimisée si l'on maintient la cible refroidie, ce qui est notre cas.

- ♦ si l'un des éléments a une **pression de vapeur** relativement faible à la température de la cible, il risque de s'évaporer de la cible. Ceci est le cas du plomb ainsi que de l'oxyde de plomb, ce qui impliquera l'utilisation de cibles surstoechiométriques en plomb pour le dépôt de PZT. Remarquons effectivement qu'une pression de vapeur de l'ordre de 10^{-4} pascal correspondrait à une vitesse d'évaporation d'une monocouche par seconde soit 10^{15} at.cm⁻².sec⁻¹ pour un atome de 3 Å de diamètre [Chapman].

Ainsi, la principale difficulté dans l'utilisation d'une **cible multiatomique** est la pulvérisation non stoechiométrique des différents éléments. En 1974, N. Andersen et P. Sigmund [Andersen] étudièrent le rendement de pulvérisation des cibles alliées à deux composants répartis de façon homogène en appliquant le régime de cascade linéaire. Sans rentrer dans les détails et sans écrire d'équations, retenons simplement que ce modèle semi-empirique prévoit:

- ♦ une tendance à être pulvérisé préférentiellement pour le composant le plus léger, de même que pour le moins lié énergétiquement

- ♦ une influence de la différence de masse moins prononcée que la différence des énergies de liaison sur cet effet de non stœchiométrie.

b. Transport au sein du plasma

Nature des espèces pulvérisées

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique réactive, c'est-à-dire que l'oxygène destiné à être incorporé dans le film mince a été rajouté à l'argon dans la phase gazeuse. La cible utilisée étant purement métallique et l'oxygène très réactif, une couche d'oxyde va se créer à la surface de la cible. Par la suite nous verrons que de nombreux paramètres expérimentaux interviennent sur la formation de cette couche oxydée qui résulte d'une compétition entre la pulvérisation et l'oxydation au niveau de la cathode. Il s'agit donc d'un phénomène dynamique qui entraîne une **régénération** continue de cette couche oxydée. La pulvérisation de la cible concerne donc des espèces métalliques (plomb, zirconium et titane) constituant la cible "originale", des oxydes métalliques provenant de la couche oxydée superficiellement ainsi que de l'oxygène sous forme atomique ou moléculaire.

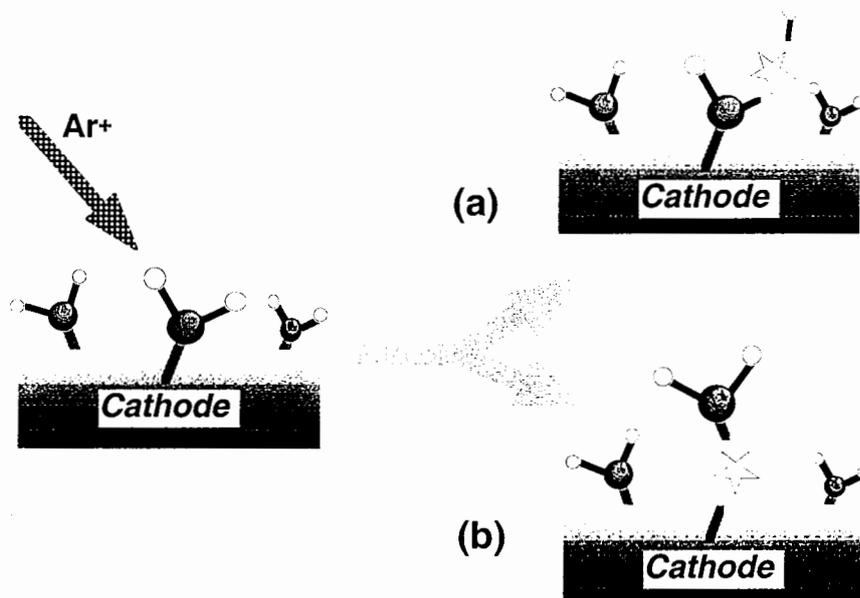


Figure 3-10: Mécanismes de pulvérisation des composés d'oxyde à la surface de la cible.

(a) Cassure de la liaison M-O et éjection d'un atome d'oxygène.

(b) Cassure de la liaison entre l'oxyde métallique et la surface de la cible et donc éjection de la molécule M-O_x.

La pulvérisation des composés chimiques est plus complexe que celle des matériaux simples. Le transfert d'énergie par collisions successives depuis l'impact initial jusqu'à

l'éjection de l'atome est un processus très violent et les énergies mises en jeu sont certainement supérieures aux énergies de liaisons de surface, qui sont de l'ordre de quelques eV (voir tableaux 3-3 et 3-4). Ainsi, bien qu'il soit difficile d'énoncer une règle générale, il semblerait que dans la plupart des cas, le composé chimique soit pulvérisé sous forme atomique et restitué sur le substrat par suite de recombinaisons intervenant au cours du transfert, ou sur le substrat.

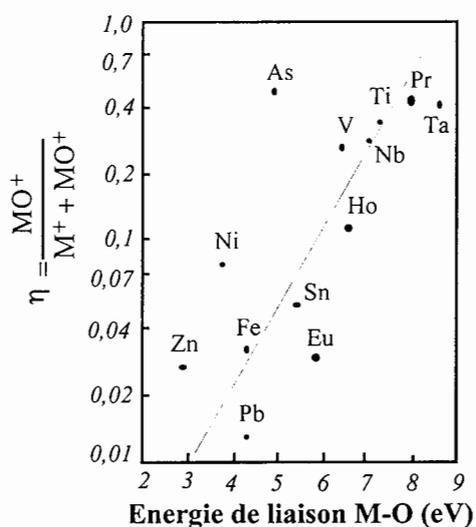


Figure 3-11: Dépendance du rapport η en fonction de l'énergie de liaison M-O pour une pression d'argon de 8 Pa, une puissance RF de 100 W à 13,56 MHz et pour une surface de cible de 20 cm² [Coburn1].

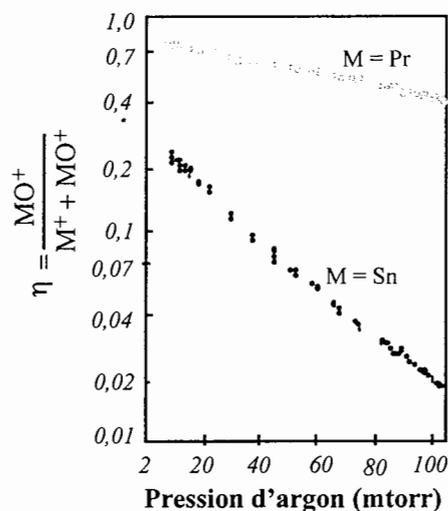


Figure 3-12: Dépendance du rapport η en fonction de la pression d'argon pour les mêmes conditions que la figure 3-11 [Coburn1].

Quelques éléments de réponse à cette question ont été apportés par une étude menée par Coburn *et al.* [Coburn1] sur la nature des espèces neutres pulvérisées en mode RF à partir de diverses cibles d'oxydes. La technique employée consiste à ioniser les particules éjectées dans la décharge luminescente et à les détecter grâce à un spectromètre de masse quadrupolaire. Ainsi ils ont pu comparer de façon relative, la quantité d'ions métalliques de type M^+ arrivant à la surface du substrat à celle des ions d'oxydes métalliques de type MO^+ . Les résultats sont présentés sous la forme d'un rapport $\eta = MO^+ / (M^+ + MO^+)$ fortement influencé par l'énergie de liaison M-O tel que le montre la figure 3-11. Effectivement lorsque le couple Métal-Oxygène est fortement lié, il est naturel qu'il soit difficile de le dissocier. Mais ce résultat n'est pas forcément évident car, tel qu'il a été dit précédemment, on aurait pu s'attendre à ce que tous les éléments soient éjectés sous forme atomique étant donnée l'énergie à laquelle les ions arrivent (≈ 100 eV) sur la cible. En outre, ce résultat semble montrer que M

et O sont plus liés entre eux que ne l'est la molécule MO avec la surface de la cible, ce qui est le cas pour le plomb et le zirconium (voir tableaux 3-3 et 3-4). La figure 3-12 montre également que ce rapport η décroît de manière significative lorsque la pression d'argon augmente dans la décharge. Ceci pourrait signifier que la dissociation des molécules MO peut avoir lieu au sein du plasma car l'augmentation de la pression correspond à une augmentation du nombre de collisions et donc de la probabilité de dissociation. En fait les auteurs ont montré que la section efficace des collisions MO^+-Ar est plus importante que celle des collisions M^+-Ar ce qui conduit à une atténuation sélective des espèces MO^+ lorsque la pression augmente. Notons que ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales quelques peu différentes des nôtres puisque dans leur cas il s'agit de la pulvérisation en argon *pur* d'une cible *composée*.

Composé		Remarques	Structure	Point de fusion
Pb ₂ O		<i>instable</i>	Cu ₂ O	
PbO	α β	<i>rouge</i> <i>jaune</i>	SnO <i>orthorombique</i>	885 °C
Pb ₃ O ₄		PbO _{1.33-1.57}	<i>tétragonal</i>	550 °C (T° dissociation)
Pb ₂ O ₃	α β	<i>instable ?</i>	<i>monoclinique</i> <i>orthorombique</i>	
PbO ₂		PbO _{1.87-2.0}	<i>rutile</i>	315 °C (T° dissociation)
TiO	α β	TiO _{0.95-1.25} TiO _{0.8-1.23}	NaCl NaCl	900 °C 1750 °C
Ti ₂ O ₃	α β		Cr ₂ O ₃	200 °C 1800 °C
Ti ₃ O ₅	α β		<i>orthorombique</i>	177 °C
Ti ₅ O ₉ <i>rutile</i> <i>anatase</i> <i>brookite</i>		TiO _{1.91-2.0} <i>instable</i>	<i>triclinique</i> <i>tétragonal: C4</i> <i>tétragonal</i> <i>orthorhombique</i>	1920 °C
ZrO ₂	α β	ZrO _{1.83-2.0}	<i>monoclinique: C43</i> <i>tétragonal</i>	1170 °C 2700 °C

Tableau 3-6: Données structurales et thermiques des oxydes métalliques susceptibles d'être éjectés de la cible.

Dans un article paru en 1988, Sreenivas et al. [Sreenivas] ont réalisé des couches minces de PZT par pulvérisation réactive (100% d'O₂) d'une *cible à quartiers*. Ils attribuent la faible valeur du rapport η associé au plomb (0,013) à une forte dissociation de la molécule PbO lors de son transport entre la cible et le substrat. En se référant à la figure 3-11, on peut également penser que la faible valeur du rapport η associé au plomb est due au fait que l'oxygène lié au plomb est préférentiellement pulvérisé par rapport à l'oxyde de plomb lui-même. Ainsi le plomb arrive dans le plasma uniquement sous forme atomique. Ceci étant, il faut noter que le plomb existe sous de nombreuses formes oxydées (*voir tableau 3-6*), ce qui n'est pas pris en compte dans le travail de Coburn.

Energie des espèces pulvérisées

Le modèle de Sigmund prévoit une distribution énergétique du type de celle représentée sur la figure 3-13 où le maximum se situe aux environs de $U_0/2$. Remarquons qu'expérimentalement ce maximum dépend faiblement de l'énergie des ions incidents et que cette distribution est telle que 90% des particules éjectées ont une énergie comprise entre 1 et 20 eV pour la grande majorité des matériaux. De plus, selon un modèle de Meyer [Meyer], les particules éjectées de la cible ont tendance à se thermaliser très rapidement avec la distance parcourue et ceci dès les plus basses pressions. Ainsi, la grande majorité des atomes pulvérisés au niveau de la cible parviennent sur le substrat avec une énergie proche de **l'énergie thermique** ($\approx 0,1$ eV) et quelques-uns plus énergétiques permettent de pulvériser les atomes faiblement liés du film en formation, permettant ainsi l'élaboration de films plus compacts et moins contaminés [Cattan].

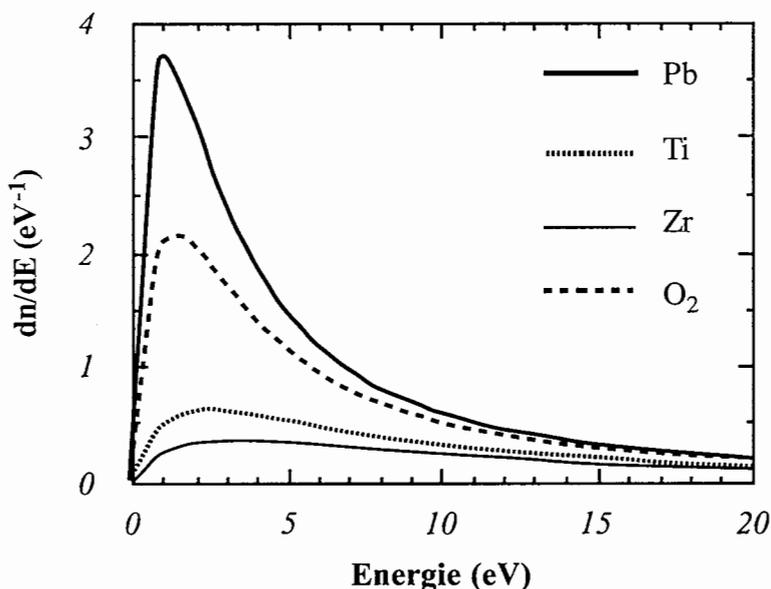


Figure 3-13: Distribution énergétique des atomes de plomb, de titane et de zirconium et de O₂ pulvérisés par des ions d'argon de 100 eV.

Libre parcours moyen et thermalisation

Avant de parvenir jusqu'au substrat, les particules éjectées de la cible vont être transportées dans le plasma composé essentiellement d'atomes neutres d'argon. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, elles vont induire un certain nombre plus ou moins important de collisions qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une **thermalisation** des atomes pulvérisés (*voir figure 3-15*) en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée grâce au **libre parcours moyen** d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives. Ainsi, d'après la théorie cinétique des gaz [McDaniel], le libre parcours moyen d'un atome de masse M_s qui traverse un gaz constitué d'atomes de masse M_g est donnée par la relation suivante:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{2}\pi N_s \sigma_s^2 + \pi N_g \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (3-32)$$

où N_s et N_g sont respectivement les densités des atomes pulvérisés et des atomes du gaz et, σ_s et σ_g les diamètres atomiques correspondants. Même pour des vitesses de pulvérisation très importantes, N_s << N_g [Westwood] et l'équation (3-32) devient:

$$\lambda^{-1} = 8,34 \cdot 10^{14} p \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (3-33)$$

où p est la pression du gaz. La figure 3-14 représente λ = f(p) calculé avec les données suivantes:

Elément	Pb	Ti	Zr	O	Ar
Diamètre atomique (Å)	3,5	2,94	3,2	1,46	1,96

Tableau 3-7: Diamètre atomique des éléments susceptibles d'être pulvérisés et de l'argon.

Lorsque la distance interélectrodes est inférieure au libre parcours moyen pour une pression donnée, les particules considérées ne subissent pas, en moyenne, de collision(s). Dans ce cas leur transport au sein du plasma se fait selon un **régime balistique**. Lorsque la particule éjectée de la cible subit des collisions notamment avec les atomes neutres d'argon, elle

perd de l'énergie cinétique et se "relaxe". Au delà d'un certain nombre de collisions, cette particule se thermalise, c'est-à-dire que son énergie devient comparable à l'énergie thermique des atomes du gaz, soit 0,04 eV (300 K). Dans ces conditions, les particules ont perdu leur direction initiale et leur transport vers le substrat s'effectue selon un **régime diffusif**.

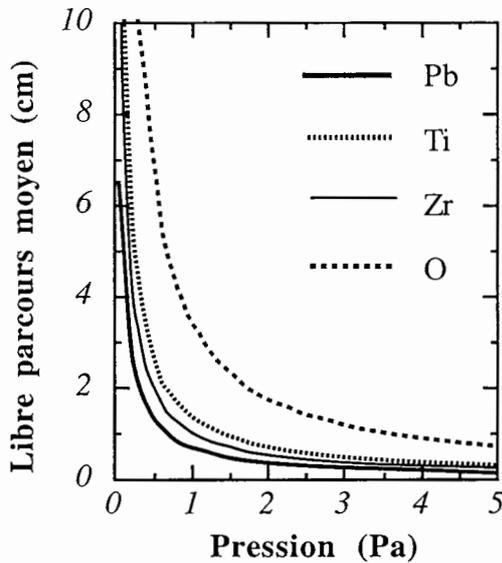


Figure 3-14: Libre parcours moyen en fonction de la pression

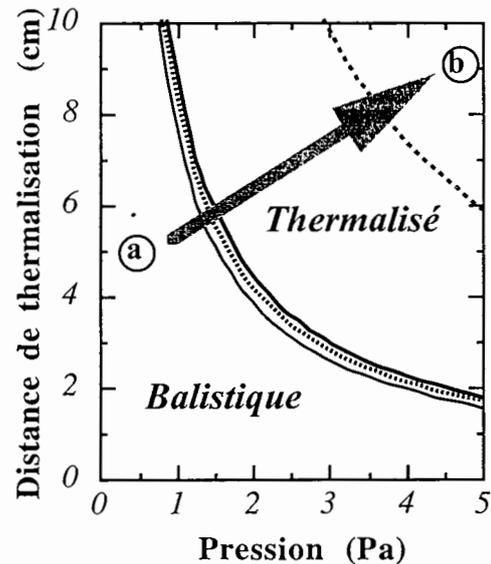


Figure 3-15: Distance de thermalisation en fonction de la pression

Le nombre moyen de collisions n_C pour thermaliser un atome est donné par la relation suivante [Meyer]:

$$n_C = \frac{\ln\left(\frac{E_{nc}}{E_p}\right)}{\ln(F_m)} \quad (3-34)$$

où E_{nc} est l'énergie après n_C collisions, E_p est l'énergie initiale de la particule et F_m le facteur de perte d'énergie lors d'une collision. En prenant une énergie E_p égale à 3 eV (énergie moyenne des espèces pulvérisées de la cible) et les valeurs du tableau 3-8, il est possible de calculer la distance de thermalisation en fonction de la pression telle que nous l'avons représentée figure 3-15. Il est intéressant de remarquer que le réacteur utilisé dans ce travail pour déposer les films minces de PZT, permet de balayer, du moins en théorie, une large gamme de valeurs du couple pression-distance. Ceci nous permet ainsi d'accéder à différentes zones allant d'un régime purement balistique (a) à un régime thermalisé (b), en passant par des zones

intermédiaires où toutes les espèces ne se sont pas totalement thermalisées (notamment l'oxygène et des oxydes tels que Pb_3O_4 [Sreenivas]).

Elément	<i>Pb</i>	<i>Ti</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>
F_m	0,73	0,5	0,57	0,6
n_c	13,7	6,2	7,7	8,5

Tableau 3-8: Valeurs moyennes du facteur de perte d'énergie lors d'une collision entre un atome d'argon et différents atomes pulvérisés calculées à partir d'un modèle du type sphères dures [Caluyo], et nombre moyen de collisions pour thermaliser un atome déduit de la relation (3-34).

3.3.3 Interaction neutres thermiques - surface

Dans le paragraphe qui précède nous avons vu que même pour des pressions relativement faibles (< 5 Pa), les espèces éjectées de la cible sont fortement ralenties lors de leur passage au sein du plasma pour arriver au niveau du substrat avec une **énergie moyenne inférieure à 1 eV**. Elles vont alors interagir avec la surface du substrat et les parois du réacteur selon des processus élémentaires et collectifs qui peuvent être abordés à l'échelle des liaisons interatomiques. Ainsi dans ce paragraphe nous aborderons et définirons brièvement les concepts de potentiel d'interaction, de taux de couverture et de coefficient de collage issus de la physique des surfaces, qui nous permettront par la suite de mieux comprendre certains phénomènes propres à la pulvérisation réactive.

a. Potentiel d'interaction

Le **potentiel d'interaction** d'une molécule inerte (gaz rare) peut être représenté en première approximation comme la somme des potentiels d'interactions de la molécule avec chacun des atomes du solide. Cette interaction élémentaire met en oeuvre deux types de force:

- ♦ une force attractive appelée généralement force de Van der Waals,
- ♦ une force de répulsion d'origine quantique à courte distance (interaction des fonctions d'onde).

Elle est assez bien exprimée par le potentiel de Lennard-Jones représenté sur la figure 3-16. La molécule est dans un état d'équilibre appelé **adsorption** quand elle se trouve dans le puits de potentiel à la distance $z_0 = r_0 / 1,16$ où r_0 est une distance caractéristique entre la molécule incidente et l'atome du solide.

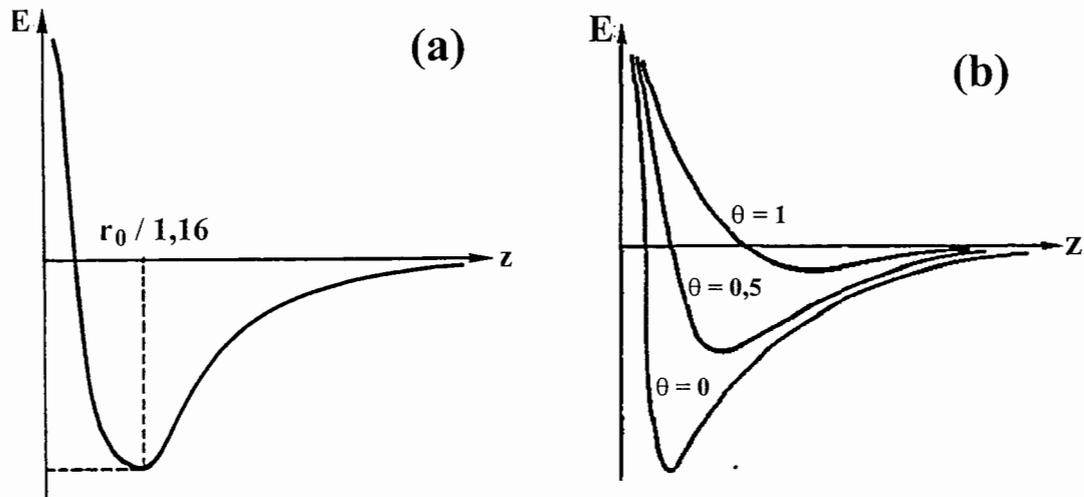


Figure 3-16: (a) Potentiel d'interaction molécule/surface calculé à partir du potentiel de Lennard-Jones
 (b) Evolution du potentiel en fonction du taux de couverture θ d'espèces adsorbées.

b. Physisorption et chimisorption

Dans le cas où l'atome (ou la molécule) n'est pas chimiquement inerte, il (ou elle) peut former des **liaisons covalentes** avec des atomes de la surface et à l'interaction de Van der Waals se superpose une interaction plus forte conduisant à la formation de liaisons covalentes avec la surface. Prenons par exemple le cas d'une molécule diatomique A_2 . Le potentiel d'interaction pour l'adsorption de A_2 correspond à une interaction faible qu'on appelle **physisorption** par opposition au puits de potentiel profond pour l'adsorption dissociative des atomes A qu'on appelle aussi **chimisorption**. Du point de vue cinétique ces deux types d'interaction correspondent à des temps très différents. A partir de considérations thermodynamiques, Frenkel [Frenkel] a démontré que le **temps de séjour** d'une molécule sur une surface est donnée par la relation suivante:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_d}{k_B T_S}} \quad (3-35)$$

où E_d est l'énergie de désorption, T_S la température du substrat et τ_0 un temps caractéristique de vibration des phonons du matériau qui est de l'ordre de 10^{-13} sec.

Pour des temps de séjour dépassant 10^4 - 10^5 sec, on peut admettre que l'adsorption est permanente et on utilisera alors la notion de **collage**, rapport du flux de particules adsorbées de façon quasi-permanente au flux de particules incidentes sur la surface.

Pour finir, remarquons que ce coefficient de collage dépend également du puits de potentiel par l'intermédiaire du **taux de couverture**. Effectivement si un atome est déjà adsorbé, l'atome suivant ne verra pas le même potentiel. Le potentiel de surface est donc affecté par le taux de couverture θ de la surface comme le montre la figure 3-16 (b). Ce résultat est très important car il permet de comprendre comment la réactivité chimique d'une molécule peut être fortement modifiée par l'état de surface d'un matériau. Ainsi nous verrons par la suite que lorsque la cible métallique n'est pas oxydée ($\theta = 0$) et qu'elle présente donc un grand nombre de **sites vacants** disponibles, l'oxygène va immédiatement réagir avec la surface. En revanche, lorsque la cible est oxydée sur toute sa surface ($\theta = 1$), il y a saturation des sites d'adsorption ce qui correspond à un puits de potentiel peu profond.

3.4 Le dépôt par pulvérisation réactive

3.4.1 Introduction

La **pulvérisation réactive** au sens large est définie comme la pulvérisation d'une cible métallique, alliée ou composée (céramique) dans un environnement réactif (souvent un mélange d'un gaz rare et d'un gaz réactif - O_2 ou N_2) afin de déposer un film mince dont la composition est une combinaison stoechiométrique des particules pulvérisées et des espèces réactives injectées dans le plasma. Elle a permis d'élaborer un grand nombre de matériaux en film mince qui offrent une large gamme d'applications. Parmi ces matériaux on trouve le TiN souvent utilisé comme barrière de diffusion, le SiO_2 pour les revêtements diélectriques, les cellules solaires en Si-H, les matériaux supraconducteurs à haute température critique, etc ...

La pulvérisation réactive est surtout utilisée car d'un point de vue pratique elle présente un certain nombre d'avantages par rapport à la pulvérisation non réactive.

En premier lieu, elle permet une plus grande **flexibilité** dans le choix des cibles.

Toujours d'un point de vue pratique, une cible métallique est moins **fragile** qu'une cible céramique. Effectivement la pulvérisation est un procédé très inefficace, et une grande partie de la puissance incidente est perdue par effet Joule ce qui a pour conséquence un échauffement de la cible pouvant atteindre des températures locales de l'ordre de $400^\circ C$. Il est donc nécessaire d'utiliser un système de refroidissement de la cible. Cependant, après utilisation, nous avons remarqué que ce refroidissement devait être maintenu plus longtemps pour une cible céramique que pour une cible métallique sous peine de cassure prématurée.

Ensuite l'utilisation de la pulvérisation réactive d'une cible composée permet souvent de compenser une **déficienc e de l'élément réactif** dans le film mince [Wehner], [Jankowski]. Effectivement de par sa forte réactivité chimique, le rôle de l'oxygène est triple: rétablir la

composition superficielle de la cible, favoriser les réactions au cours du transfert et enfin restaurer la composition de la couche sur le substrat [Stirling]. Cependant dans les gammes de pression utilisées en pulvérisation magnétron (< 5 Pa), les sections efficaces des réactions de formation d'oxyde sont négligeables et les collisions atomiques voir multi-atomiques pouvant former des oxydes du type M_yO_x ont peu de chances de se réaliser dans la phase gazeuse [Maniv1] (*voir aussi § 3.3.2*). **Ainsi les réactions responsables de l'incorporation de l'oxygène dans le matériau se font essentiellement au niveau de la cible et des parois du réacteur (comprenant le substrat).**

Nous verrons dans les paragraphes qui suivent que toute la difficulté de l'utilisation de la pulvérisation réactive réside dans le **contrôle** (reproductibilité et stabilisation) de cette oxydation superficielle qui est en compétition cinétique avec le mécanisme de pulvérisation cathodique.

3.4.2 La transition entre la phase oxydée et la phase métallique

Lorsque des espèces réactives sont introduites dans le réacteur, il se produit un **phénomène d'hystérésis** caractéristique de la pulvérisation réactive. Il résulte de la contribution de plusieurs paramètres physiques qui vont affecter l'état d'oxydation superficielle d'abord de la cible puis ensuite des parois du réacteur. Certains de ces paramètres sont en **compétition**, c'est-à-dire que l'effet de l'un peut être compensé par l'effet de l'autre. Il se crée alors un **équilibre dynamique** qui selon les conditions expérimentales peut faire basculer le système cathode-plasma-parois entre deux états physiques différents. La pulvérisation réactive est donc un procédé non-linéaire qui crée des effets d'hystérésis causant ainsi des instabilités. Expliquons ce qui se passe:

- ♦ avant même que la décharge ne soit amorcée, l'introduction d'oxygène sous forme gazeuse dans l'enceinte entraîne l'oxydation superficielle de la cathode, simplement par impact thermique de l'oxygène. Une couche d'oxyde se forme alors à sa surface, ainsi que sur toute la surface des parois de l'enceinte. De même, lorsque la décharge est amorcée, d'autres espèces réactives - telles que l'oxygène atomique par exemple - vont être créées et vont renforcer ce phénomène d'*oxydation* superficielle.

- ♦ En même temps, l'allumage du plasma induit des ions qui viennent *pulvériser* la surface de la cible. Ceux-ci arrachent des espèces métalliques, des oxydes métalliques mais aussi des atomes d'oxygène qui laissent des sites vacants pouvant être occupés à nouveau par d'autres atomes d'oxygène (et uniquement par eux).

- ♦ Les acteurs responsables de cet équilibre dynamique sont alors sur la scène ! D'un côté, l'oxydation qui va dépendre principalement du *flux* incident de molécules et

d'atomes d'oxygène qui arrivent sur la surface de la cathode (mais aussi des parois du réacteur). De l'autre, la pulvérisation physique qui dépend surtout du *flux* incident et de l'énergie des ions d'argon qui parviennent à la cathode.

- ♦ Si le débit d'oxygène est important ou si le flux d'ions d'argon parvenant à la surface de la cible est faible, l'oxydation "prend le dessus" sur la pulvérisation, c'est-à-dire que chaque atome d'oxygène éjecté est immédiatement remplacé par un autre atome d'oxygène et la cible est totalement oxydée. Remarquons que les potentiels d'interaction à la surface des parois sont alors très faibles puisque, dans ces conditions, le taux de recouvrement est très proche de l'unité (*voir figure 3-16(b)*). En d'autres termes l'oxygène qui arrive à la surface a une faible probabilité d'être adsorbé puisque peu de sites sont disponibles. Certaines molécules d'oxygène sont alors physisorbées et ont donc un temps de séjour très court: l'oxygène est rejeté vers le plasma. Le système plasma - cathode se trouve alors dans la **phase oxydée**.

- ♦ Lorsque le débit d'oxygène décroît, le flux incident d'atomes et de molécules d'oxygène arrivant sur la cathode est réduit. En dessous d'une certaine valeur critique, la vitesse de création des sites d'oxygène devient supérieure à la vitesse de remplissage de ces derniers. A la surface de la cathode apparaissent alors des atomes métalliques qui sont pulvérisés et éjectés vers les parois de l'enceinte et le substrat: le taux de recouvrement chute brusquement et l'oxygène se retrouve pompé par *effet getter* non seulement par la cible mais également par les parois de l'enceinte. La cible bascule alors dans la **phase métallique**.

3.4.3 Le cycle d'hystérésis

Les deux régimes présentés ci-dessus correspondent à deux états du système cathode - plasma qui apparaissent sous forme d'un cycle d'hystérésis lorsque la pression totale dans l'enceinte est représentée en fonction du débit d'oxygène. La figure 3-17 représente cette courbe dans le cas d'une cible d'aluminium pulvérisée dans un plasma d'argon et d'oxygène [Maniv1]. La pression partielle d'argon est maintenue constante à une pression notée p_{Ar} . La droite en pointillé épais représente la croissance linéaire de p qui devrait avoir lieu si on augmentait le débit d'argon sans création de décharge. Elle suit une loi du type $Q = S \times p$, où Q est le débit total du gaz et S la vitesse de pompage.

Le cycle d'hystérésis représente deux états stables du système avec des transitions très rapides entre les deux états. Dans la phase métallique la pression totale reste quasiment constante lorsque l'on augmente la pression partielle d'oxygène. Autrement dit l'oxygène qui est progressivement introduit dans l'enceinte disparaît aussitôt. En fait, il est consommé par la surface de toutes les parois de l'enceinte. Dans la phase oxydée, on observe une croissance linéaire de la pression avec le débit d'oxygène. Notons que la forme du cycle d'hystérésis dépend fortement de la vitesse de pompage. Il diminue de taille lorsque le débit total

(Argon+oxygène) augmente et a tendance à disparaître complètement pour des vitesses de pompage très importantes [Okamoto], [Kadlec], [Danroc].

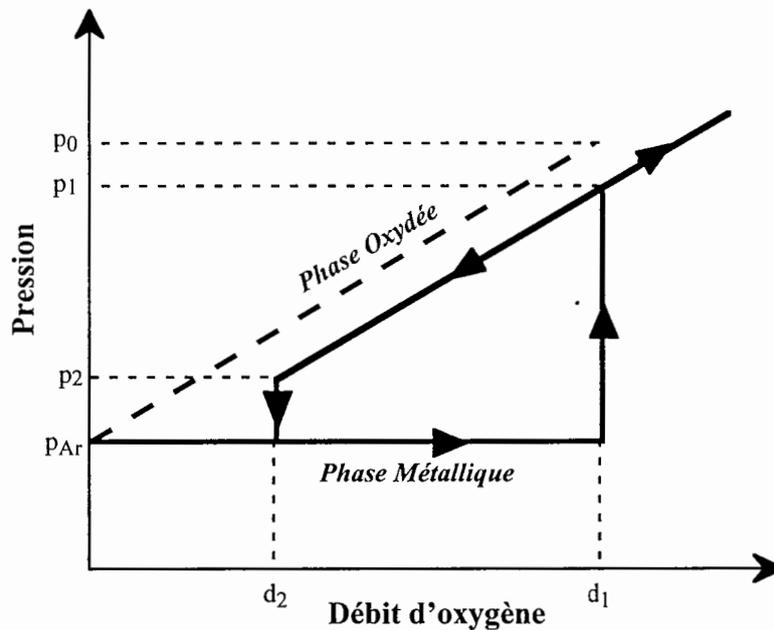


Figure 3-17: Variation de la pression totale en fonction du débit d'oxygène. Pulvérisation en mode DC d'une cible d'aluminium [Maniv1].

Les premiers articles traitant de ce phénomène apparaissent en 1970 [Stirling1,2,3] et tentent surtout de le modéliser d'un point de vue cinétique mais n'apportent pas vraiment d'informations sur la corrélation entre ces deux états et les propriétés physiques du film mince. C'est seulement un peu plus tard dans les années 80 que des chercheurs utilisant la pulvérisation réactive et voulant augmenter la vitesse de dépôt amènent quelques éléments de réponses à ces questions. On parle alors de "High-rate reactive processing" [Thornton]. Le principe est de placer le substrat dans une petite enceinte dans laquelle est directement introduit l'oxygène. Celui-ci se trouve donc en quantité importante au voisinage du substrat et, surtout, ne va pas oxyder la cible. Les espèces métalliques sont directement éjectées de la cathode qui est dans le régime métallique et permet ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt d'un rapport 10 [Jones1,2].

D'autres auteurs utilisant des dispositifs expérimentaux plus simples tentent d'appliquer le même principe mais sont inexorablement confrontés au problème de la transition entre les deux phases. Cette transition a effectivement une fâcheuse tendance à basculer de façon très

abrupte et le **contrôle de sa stabilité est très difficile**. Or dans de nombreux cas la composition souhaitée pour le film mince est obtenue à la limite de cette transition [Howson].

Dans la plupart des cas, la pulvérisation dans le régime métallique est plus rapide que dans le régime oxydé. Principalement deux raisons y concourent:

- ♦ Le taux de pulvérisation des espèces métalliques (pulvérisées essentiellement sous forme atomique), pour une tension d'autopolarisation donnée, est nettement plus important que celui des espèces moléculaires oxydées.

- ♦ Le coefficient d'émission secondaire d'une cible oxydée est généralement plus grand que celui d'une cible métallique [Bumble]. Les électrons secondaires émis par la cible ayant une forte contribution dans la création d'ions dans le plasma, le courant ionique arrivant sur la cible devient plus important dans le régime oxydé que dans le régime métallique. Ainsi à puissance constante, une augmentation de la densité du plasma au voisinage de la cathode se traduit par une chute de la tension d'autopolarisation. De nombreux auteurs ont modélisé [Shinoki], [Affinito] et mesuré cette transition [Maniv1].

3.4.4 Modèles numériques

La première tentative de modélisation de ce phénomène propre à la pulvérisation réactive est proposé par Heller [Heller]. Dans ce modèle il considère que la formation de l'épaisseur d'oxyde à la surface de la cathode résulte d'un équilibre entre la vitesse de pulvérisation et la vitesse d'oxydation de la cible. Or ce modèle repose sur l'hypothèse que ces deux vitesses sont indépendantes, ce qui n'est généralement pas le cas. Gorantchev *et al.* [Gorantchev] y introduit alors la notion du taux de recouvrement partiel, θ . Il postule que θ dépend à la fois du débit de gaz et de la puissance de pulvérisation. Cependant, cette dépendance est encore plus complexe car le coefficient de collage du gaz réactif peut varier rapidement avec θ . Plus récemment Berg *et al.* [Berg1,2,3] ont développé des modèles "fluides" qui prennent en compte la consommation de l'oxygène à la fois par l'effet getter (de la cible et des parois de l'enceinte) et par l'aspiration due au pompage. Ils parviennent ainsi à modéliser l'effet d'hystérésis qui résulte d'un système de 8 équations couplées entre elles. Nous verrons par la suite que les prévisions qui découlent de leurs modèles sont tout à fait cohérentes avec certaines de nos observations expérimentales. Cependant tous ces modèles numériques ne tiennent pas compte de l'influence du plasma et des nombreuses réactions qui y ont lieu. Tout récemment, Trennepohl *et al.* [Trennepohl] ont développé un modèle qui résoud l'équation de Boltzmann pour les électrons dans la zone magnétique de la décharge ainsi que les équations cinétiques pour les états énergétiques de l'argon et de l'oxygène (atomique et moléculaire).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord rappelé les notions de base de la physique des plasmas, et présenté la structure et le fonctionnement d'une décharge RF magnétron. Ces notions sont indispensables pour interpréter le comportement des raies d'émission qui sera étudié au chapitre 4.

Nous avons ensuite présenté les principes de la pulvérisation cathodique en évoquant les problèmes liés au contrôle de la composition des films minces déposés, en particulier à partir d'une cible composée.

Enfin nous abordons les processus réactionnels spécifiques à la pulvérisation en mode réactif et définissons le phénomène de transition entre la phase oxydée et le phase métallique.

L'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants s'appuiera sur les notions introduites dans ce chapitre.